

解説

新しいキログラム定義を支える表面分析 — 高純度濃縮 Si 単結晶球体表面の XPS 分析によるアプローチ —

張 ルウルウ^{1,*}

¹ (国) 産業技術総合研究所 〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1

* lulu.zhang@aist.go.jp

(2020年5月8日受理; 2020年9月15日掲載決定)

2019年5月20日(世界計量記念日)にキログラム定義が人工物の分銅「国際キログラム原器」から基礎物理定数の「プランク定数」へ、約130年ぶりに改定された。(国)産業技術総合研究所は、高純度濃縮²⁸Si単結晶球体を用いてX線結晶密度法によりプランク定数を世界最高レベルの精度で測定し、キログラムの定義改定に大きく貢献した。プランク定数の精密測定にはSi単結晶球体の高精度な表面層評価が必要不可欠である。我々はX線光電子分光法を用いSi球体表面に存在する自然酸化膜と炭素汚染層の組成及び膜厚を計測評価し、プランク定数のSi球体表面層による不確かさを低減することに成功した。本稿は、新しいキログラム定義を支えるX線光電子分光法による高精度な²⁸Si単結晶球体の表面層膜厚計測について解説する。

Surface Analysis of a ²⁸Si-enriched Sphere for a New Kilogram Definition

Lulu Zhang^{1,*}

¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

* lulu.zhang@aist.go.jp

(Received: May 8, 2020; Accepted: September 15, 2020)

The new definition of the International System of Units (SI) of the kilogram based on a fixed numerical value of the Planck constant, one of the fundamental physical constants, came into force on May 20, 2019. AIST has measured the Planck constant with world's highest level of precision and contributed substantially to the new definition of the kilogram by X-ray crystal density (XRCD) method with ²⁸Si-enriched spheres. In an accurate determination of the Planck constant by the XRCD method, the surface characterization of the Si sphere is indispensable. We measured the composition and the thicknesses of the oxide and carbonaceous layer existing on the Si sphere surface by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and succeeded in reducing the uncertainty caused by the surface layer in the determination of the Planck constant. This paper describes an accurate thickness measurement of the surface layer on a ²⁸Si-enriched sphere using XPS.

1. キログラム定義の変遷

質量単位キログラム (kg) は我々日常生活の中で最も身近に存在する計量単位の一つである。2019年5月20日(世界計量記念日)より、キログラム定

義は人工物の分銅「国際キログラム原器」から基礎物理定数の「プランク定数」へ、約130年ぶりに改定され、人類の計量歴史に新しいページが開かれた [1, 2].

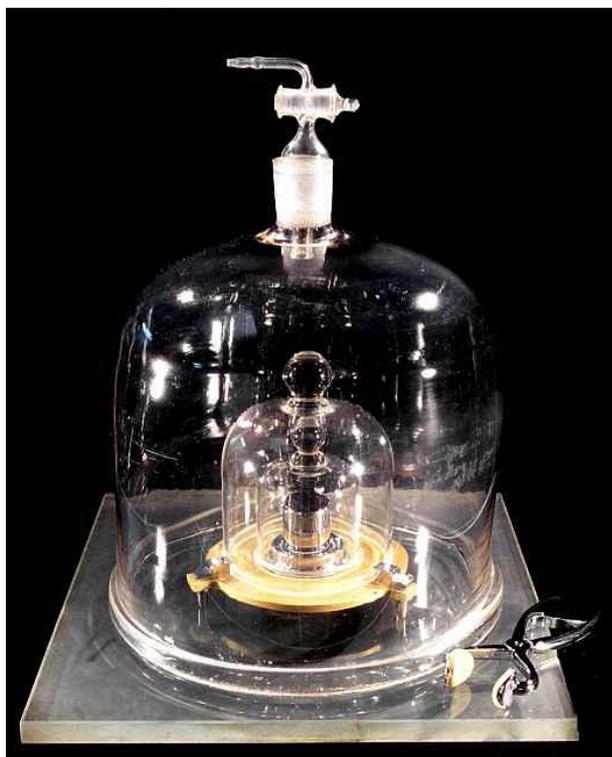


Fig.1: International Prototype of the Kilogram (IPK) kept at the Bureau International des Poids et Mesures (International Bureau of Weights and Measures: BIPM). (color online)

キログラム定義の起源は 18 世紀末のフランスに遡る[3]. 1790 年, フランス革命の最中, フランス学士院の特別委員会で, 1 立方デシメートル (1 リットル) の蒸留水の質量を基準とする提案が可決された. 1799 年には, 「確定キログラム原器 (kilogramme des Archives)」として純白金製で同じ質量の分銅が作られた. その後, 1875 年にメートル条約が締結され, できるだけ厳密に既存の原器の値を再現するために, 新しい原器を作製することが提案された. そして, 1889年に開催された第1回国際度量衡総会 (メートル条約に基づき, 世界で通用する国際単位系 SI を維持するために, 加盟国の参加によって開催される総会議) において, キログラムは新しい国際キログラム原器 (International Prototype of the Kilogram: IPK, Figure 1) の質量とすることが定義された. 国際キログラム原器は, 質量が確定キログラム原器とほぼ等しく, 白金よりも硬く摩耗に強い白金イリジウム合金で作製された.

以来約 130 年の歳月が経ち, 国際単位系 SI の七つの基本単位が幾度も定義改定される中で, キログラムを除く他六つの単位は普遍的な物理量で定義され, キログラムは人工物により定義される最後の単

位となった. 国際キログラム原器は, 人工物であるが故に, 表面吸着物などの影響により百年間にわたる長期安定性が約 $50 \mu\text{g}$ (ほぼ指紋 1 個の皮脂量に相当する) であると推定されていた[4]. これは 1 kg に対して相対的に 5×10^{-8} の変動幅に相当し, ナノテクノロジーやバイオテクノロジー等の分野においては無視できない大きさとなりつつあった. そのため, 1999 年の第 21 回国際度量衡総会では, 各国の研究機関に対し, キログラムを人工物によらず定義する方法を研究するよう要請された. これを受けて 2011 年には, 第 24 回国際度量衡総会において, 将来, 国際キログラム原器を廃止し, プランク定数を基準とする定義に移行する方針が決議された[5]. プランク定数は, 量子論における最も重要な物理定数の一つであり, 原子の質量と関連付けられるため, キログラムを表現することができる[6]. そして, 2018 年の第 26 回国際度量衡総会において, 定義変更の決議案が議決・承認され, 新しい定義は 2019 年 5 月 20 日に施行されることになった[7]. これにより, キログラムはプランク定数を基準に改定され, 七つの基本単位すべてが人工物に頼らない, 理想的な単位系が完成した[8].

2. プランク定数の測定

プランク定数を決定するには次の二つの方法がある. 一つは, 質量既知の分銅に作用する重力と釣り合う電磁力の大きさを電氣的に測定して求めるキップルバランス法 (以前「ワットバランス法」とも呼ばれ, 原理発明者キップル (Bryan Kibble 1938~2016) の功績をたたえ, キップルバランス法に名称が変更された.) である[9]. もう一つは, 高純度濃縮 Si 単結晶を用いてアボガドロ定数を測定することにより求める X 線結晶密度法である[10].

国際度量衡総会でプランク定数を基準とする定義に移行する方針が決議される前年の 2010 年, 国際度量衡委員会質量関連量諮問委員会はキログラムの定義改定に勧告を出した[11]. 勧告は, キップルバランス法と X 線結晶密度法を含む少なくとも三つの独立したプランク定数の測定結果において, それぞれの相対標準不確かさが 5×10^{-8} 以下であり, その中の少なくとも一つの相対標準不確かさが 2×10^{-8} 以下でなければならないという内容であった. 複数の異なる方法によりそれぞれ独立した実験で国際キログラム原器の長期安定性の相対値 5×10^{-8} を凌ぐ精度でプランク定数を測定し, 新たな定義の基準となる値を定めることが求められていた.

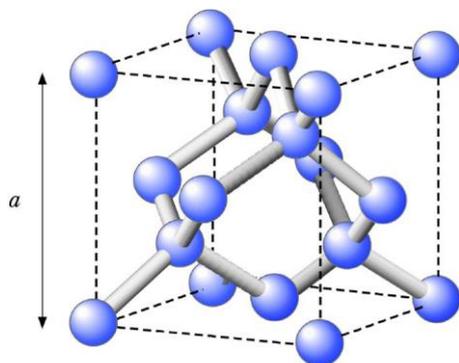


Fig.2: Unit cell of the silicon cubic crystal, with edge lengths equal to the lattice parameter a . (color online)



Fig.3: Isotopically enriched ^{28}Si single crystal produced by International Avogadro Coordination (IAC). (color online)

(国)産業技術総合研究所(以下「産総研」)は、2004年から開始された高純度濃縮 Si 単結晶からプランク定数を決定する国際研究協力「アボガドロ国際プロジェクト」(International Avogadro Coordination: IAC)に参加し、X線結晶密度法によりプランク定数の決定に必要なアボガドロ定数を高精度で測定する研究に積極的に取り組んできた[12-15]。このプロジェクトには、産総研の他に国際度量衡局、イタリア計量研究所、オーストラリア計量研究所、英国物理研究所、米国標準技術研究所、ドイツ物理工学研究所、欧州連合標準物質計測研究所が参加し、それぞれの機関が得意とする分野を担当する国際分業によりプロジェクトが遂行された[16-18]。

Si 単結晶は Figure 2 に示すような一辺の長さが格子定数 a の単位格子から構成されている。平均 8 個の原子が含まれる単位格子の体積は a^3 であるため、微視的な密度が巨視的な密度 $\rho(\text{Si})$ に等しいものと仮定した場合、以下の式が成り立つ。

$$\rho(\text{Si}) = \frac{M(\text{Si})}{(a^3/8) \cdot N_A} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 N_A はアボガドロ定数、 $M(\text{Si})$ はモル質量とする。

式 (1) は次式に書き換えられ、

$$N_A = \frac{8}{a^3} \frac{M(\text{Si})}{\rho(\text{Si})} \dots\dots\dots (2)$$

Si 単結晶試料の体積を V 、質量を m とすると、式 (2) は以下ようになる。

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

つまり、Si 単結晶試料のモル質量、格子定数、体積、質量を正確に求めることが出来れば、アボガドロ定数を高精度に決定することが可能となる。

そして、アボガドロ定数 N_A とプランク定数 h の間には次の厳密な関係式が成立する。

$$h = \frac{cM(e)\alpha^2}{2R_\infty} \frac{1}{N_A} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $M(e)$ 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、 c は真空中の光の速さである。式 (4) 右辺の物理定数群 $\{cM(e)\alpha^2/(2R_\infty)\}$ の不確かさは極めて小さいことから、アボガドロ定数の測定精度を反映したプランク定数を決定することができる。

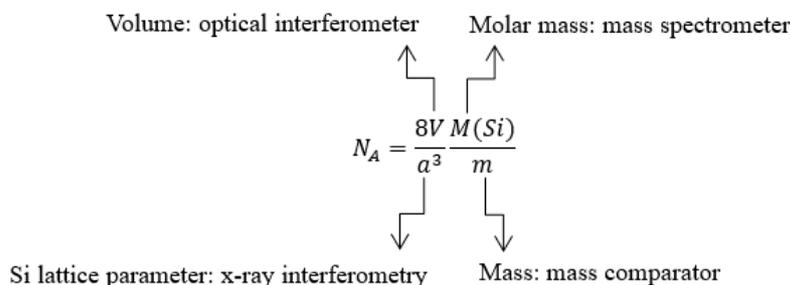


Fig.4: Measurements for the determination of the Avogadro constant with ^{28}Si -enriched sphere. (color online)

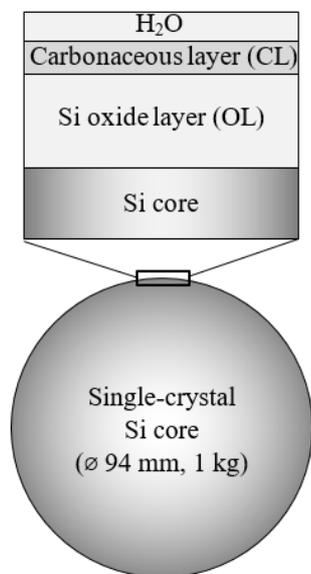


Fig.5: Surface layer model of the ^{28}Si -enriched sphere.

式 (3) に示しているように、アボガドロ定数を求めるためには、Si 単結晶試料のモル質量、格子定数、質量、体積を高精度で計測しなければならない。しかしながら、自然界に存在する Si 単結晶には安定同位体 ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si がそれぞれ約 92%, 5%, 3% の割合であり、この同位体存在比の測定精度に限界があったため、平均モル質量 $M(\text{Si})$ を高精度で決定することができず、国際キログラム原器の質量安定性を超える精度でアボガドロ定数を求めることができていた。この問題を解決するために、アボガドロ国際プロジェクトでは、アボガドロ定数の高精度化を目指して、遠心分離法により ^{28}Si 同位体だけを濃縮 (99.99%) した単結晶を測定試料として作製した[19]。従来 Si 単結晶試料のモル質量計測における相対不確かさが 2.4×10^{-7} である[20]のに対し、濃縮試料を採用することにより相対不確かさを極めて小さい 1.5×10^{-9} にまで抑えることが可能となった[21, 22]。また、同プロジェクトでは、格子定数をイタリアの研究グループが開発した X 線干渉計を用いて高精度に測定した[23, 24]。真球度の高い Si 単結晶球体の体積をレーザー干渉計を用いて様々な方位から高精度に測定した[25]。更に、キログラム原器との比較によって質量を正確に測定することができるために、 ^{28}Si 同位体濃縮 (99.99%) 単結晶球体の質量を約 1 kg に設定した[16]。Figure 3 はアボガドロ国際プロジェクトにおいて作製した ^{28}Si 同位体濃縮単結晶球体である。アボガドロ定数を決定するための一連の測定を Figure 4 にまとめた。



Fig.6: XPS equipment for surface analysis of Si sphere. (color online)

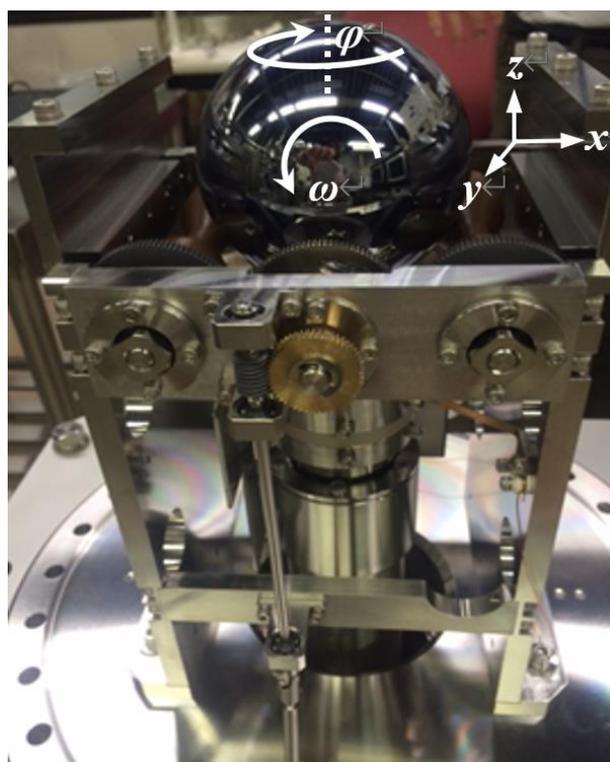


Fig.7: Rotation stage for the Si sphere integrated in the XPS system. (color online)

3. ²⁸Si 同位体濃縮単結晶球体の表面分析

アボガドロ定数を正確に決定するためには、純粋な Si 単結晶 (Si core) の体積と質量を求めなければならない。しかし、Figure 5 の表面層モデルに示しているように、Si 単結晶球体表面には Si 酸化膜 (Oxide layer: OL), 炭素汚染層 (Carbonaceous layer: CL), 及び水分子層が存在しており、その中でも Si 酸化膜が主要部分を占めている[17]。アボガドロ国際プロジェクトでは、当初、分光エリプソメトリー、X 線反射率法、X 線光電子分光法、X 線蛍光分析法など複数の表面分析技術を用いて球体表面層の定量化を試みたが、アボガドロ定数の相対不確かさ 2×10^{-8} 以下という目標値を達成することができず[26]、より高精度な表面分析技術が必要となった。

X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) は、優れた表面分析手法として広く利用されており、Si 酸化膜の膜厚を高精度に定量測定できることが国際度量衡物質諮問委員会により実施された国際比較の結果から明らかになっている[27]。産総研は、2012 年より XPS による Si 単結晶

球体表面層の組成・化学結合状態の分析及び膜厚測定に取り組み、表面分析の精度向上を目指してきた。Figure 6 に産総研の Si 単結晶球体測定のために改造した XPS 装置を示す。本装置の X 線源は単色化した Al K α 線であり、光電子放出角は 30°である。測定時の分析エリアは 0.8 mm ϕ , 分光器の取り込み立体角は $\pm 7^\circ$, エネルギーステップは 0.1 eV であった。また、本装置は、Si 単結晶球体を載せる回転ステージ (Figure 7) を備え、xyz 軸に加え、回転軸の ϕ ω と合わせて五つの自由度により球体全面のマッピング測定が可能である。Si 単結晶球体と接触するローラー材には摩耗を防止するためポリイミドを使用している[28]。なお、測定中の真空度は 5×10^{-7} Pa であった。

3.1 XPS による球体表面酸化膜の膜厚測定

Figure 8 に Si 単結晶球体表面の Si 2p スペクトルを示す。Si 酸化膜の膜厚 d_{OL} は、次式 (5) ~ (9) から求めることができる[29]、

$$d_{OL} = d_{SiO_2} + 0.75d_{Si_2O_3} + 0.5d_{SiO} + 0.25d_{Si_2O} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$d_{SiO_2} = L_{SiO_2} \cos\theta \ln \left[1 + \left(\frac{I_{SiO_2}}{R_{SiO_2}} \right) / \left(\frac{I_{Si_2O_3}}{R_{Si_2O_3}} + \frac{I_{SiO}}{R_{SiO}} + \frac{I_{Si_2O}}{R_{Si_2O}} + I_{Si} \right) \right] \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$d_{Si_2O_3} = L_{Si_2O_3} \cos\theta \ln [1 + I_{Si_2O_3} / (R_{Si_2O_3} I_{Si})] \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$d_{SiO} = L_{SiO} \cos\theta \ln [1 + I_{SiO} / (R_{SiO} I_{Si})] \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$d_{Si_2O} = L_{Si_2O} \cos\theta \ln [1 + I_{Si_2O} / (R_{Si_2O} I_{Si})] \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 d : 膜厚、 L : 有効減衰長さ、 θ : 光電子放出角、 I : 光電子強度、 R : 規格化強度因子 (対象材料のバルク材と薄膜の強度比から求める値) である。下付き文字はそれぞれ Si と SiO₂, 及びその間にある遷移層酸化物を表す。

XPS を用いた ²⁸Si 単結晶球体表面酸化膜の膜厚測定を可能にするには、①SIトレーサビリティの確保、②有効減衰長さ及び規格化強度因子の決定、③単結晶球体の結晶方位による影響という三つの課題を解決しなければならない。以下にそれらの課題及び解決策を解説する。

3.1.1 膜厚の SI トレーサビリティの確保

Si 単結晶球体表面酸化膜の膜厚を求める際、膜厚

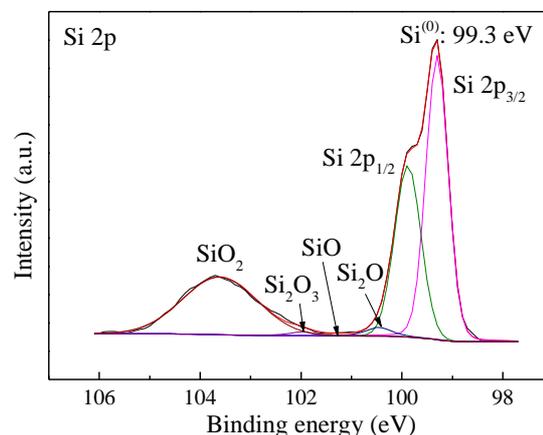


Fig.8: XPS Si 2p core-level spectrum of the ²⁸Si-enriched sphere. (color online)

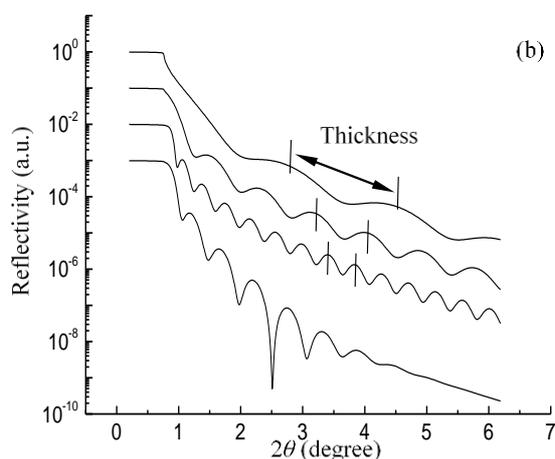
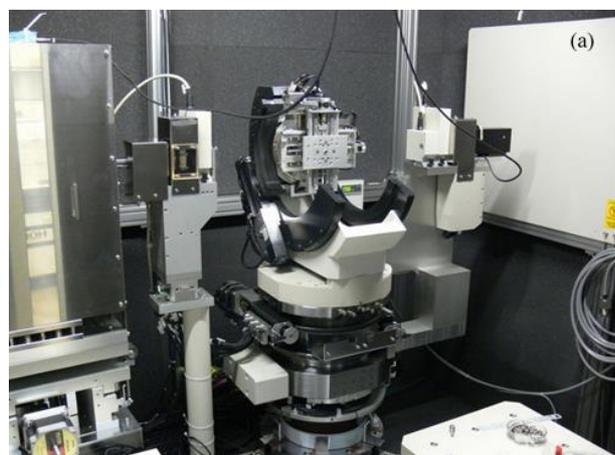


Fig.9: SI-traceable XRR (a) and examples of XRR profile (b). (color online)

値が高い信頼性を得るためには、膜厚の国際単位系 SI へのトレーサビリティ（遡及性）を確保することが望ましい。そのためには、膜厚と同じ長さ単位を持つ有効減衰長さ L (式 (6) を参照) を SI トレーサブル X 線反射率法 (X-ray reflectometry: XRR) でキャリブレーションし、膜厚の高い信頼性を実現した。

XRR では、試料基板表面に X 線を入射し、基板と薄膜との界面や薄膜表面から反射された X 線が干渉することによって、反射率プロファイルに振動パターンが現れる。振動パターンの周期には膜厚の情報を含まれており、密度、粗さ、膜厚等のパラメーターを考慮した数式モデルのプロファイルをこの振動パターンにフィッティングすることにより膜厚を求めることができる[30]。Figure 9 は産総研の SI トレーサブル XRR 装置の写真とプロフィールの例を示す。XRR による「長さ」の単位をもつ膜厚計測に

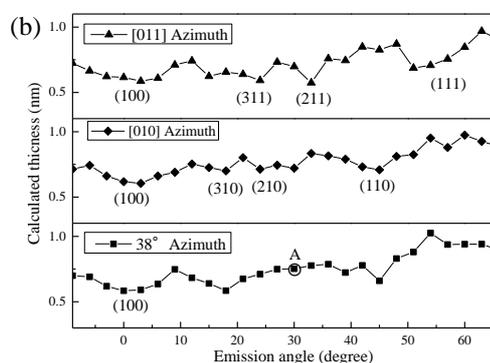
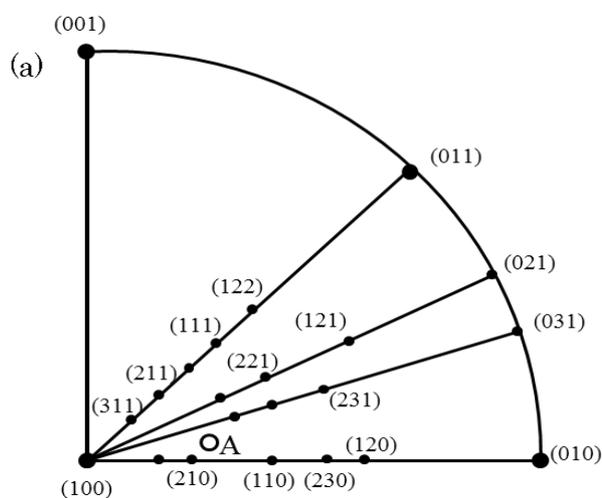


Fig.10: Effects of the crystal orientation of the Si substrate on the determination of the thickness of the SiO₂ layer. (a) Polar plot of Si(100). (b) Thickness of the OL calculated by temporarily using $L_{SiO_2} = 3.485$ nm and $R_{SiO_2} = 0.933$ [27].

において、基準となるのは「X 線波長」とゴニオメータの「走査角度」である。「X 線波長」に対して、シリコン結晶(220)面の格子定数の絶対測定により決めた Cu K α 1 線のエックス線単位 x_u は $1.002\,077\,10 \times 10^{-13}$ m (CODATA Internationally recommended values より)であり、CuK α 1 の波長 $\lambda = 1537.400 \times x_u$ (Cu K α 1)=0.15406 nm は膜厚値を決定する上で十分な有効桁数を有している。また、「走査角度」に対して、角度の特定標準器と同様の仕組みを持つ角度自己校正機能付きのゴニオメータを使用することにより走査角度の SI トレーサビリティを確保している[31]。

3.1.2 有効減衰長さ及び規格化強度因子の決定

SI トレーサブル XRR を用いて有効減衰長さ L をキャリブレーションした。なお、有効減衰長さは、

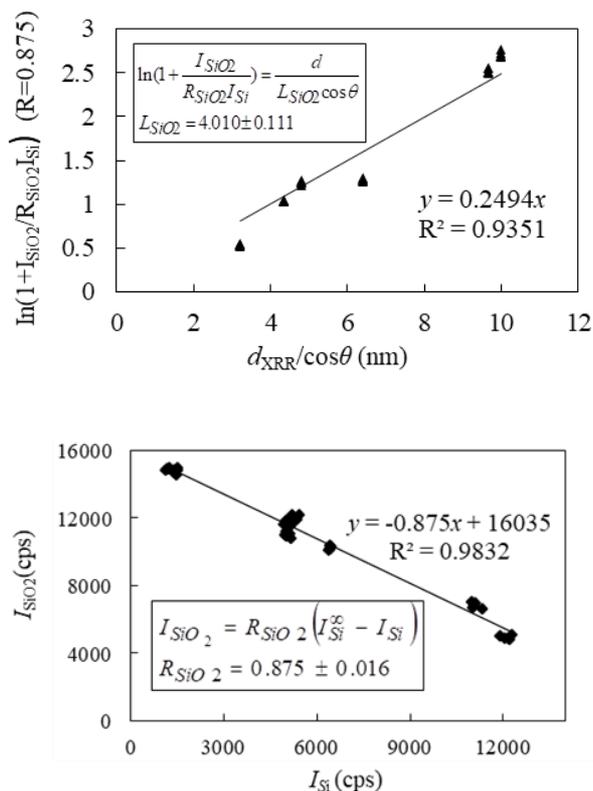


Fig.11: (a) $\ln [1+I_{SiO_2}/(R_{SiO_2} I_{Si})]$ versus $d_{XRR}/\cos\theta$. (b) I_{SiO_2} versus I_{Si} .

電子が薄膜を通過する際の強度減衰量を表す値であり、膜厚の変化によらず一定の値とする。膜厚が 2.5 nm から 8 nm の Si(100)基板上の熱酸化膜試料を用意し、XPS と Si トレーサブル XRR による測定をそれぞれ行った。なお、Seah らが XPS 測定において Si(100) 基板結晶方位の Si 基板強度 I_{Si} への影響を低減するために提唱した“Reference Geometry”の光電子放出角と方位角はそれぞれ 34° と 22.5° である[32]が、本実験では光電子放出角 θ は約 30° で固定されているため、改めて最適な測定方位角を検討した。Figure 10 に Si(100)基板の極座標及び各方位角における放出角の変化による Si 酸化膜の膜厚変化を示す。分光器の取り込み立体角は比較的大きい $\pm 7^\circ$ を考慮して、光電子放出角 30° の前後 3° と 6° において、膜厚の変化は方位角 38° のところでそれぞれ 1% と 5% 以下であり、膜厚も全ての測定値の平均とほぼ等しい。従って、有効減衰長さ及び規格化強度因子の決定においては光電子放出角 30° 、方位角 38° で XPS 測定を行った。

Figure 11(a) に示したように、XRR で求めた $d_{XRR}/\cos\theta$ と XPS で測定した Si 酸化膜と Si 基板の光電子強度比 $\ln(1+I_{SiO_2}/R_{SiO_2}I_{Si})$ をプロットし、最小二乗法による近似直線の傾きから有効減衰長さ L を求

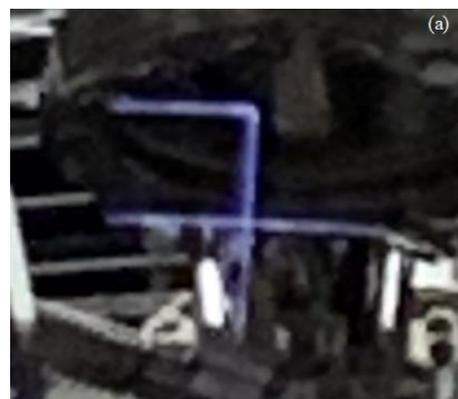


Fig.12: Markings on the ^{28}Si -enriched sphere. (a) on (100) lattice planes, (b) on (010) lattice plane. (color online)

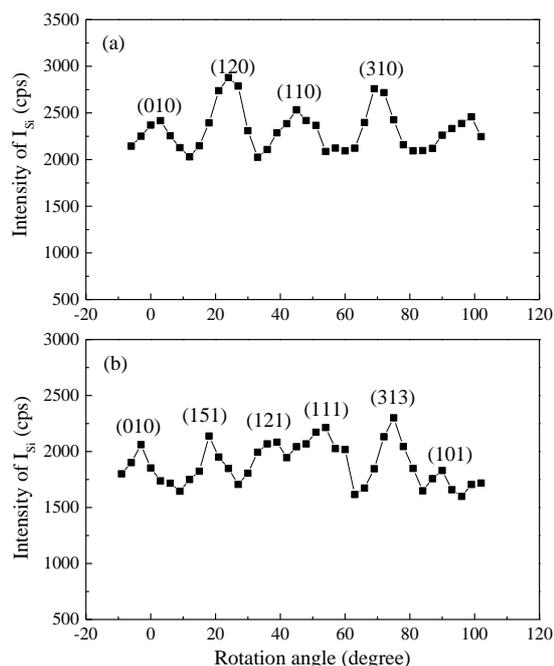


Fig. 13. The changes in I_{Si} along two main crystallographic directions of (a) [001] and (b) $[10\bar{1}]$ azimuth.

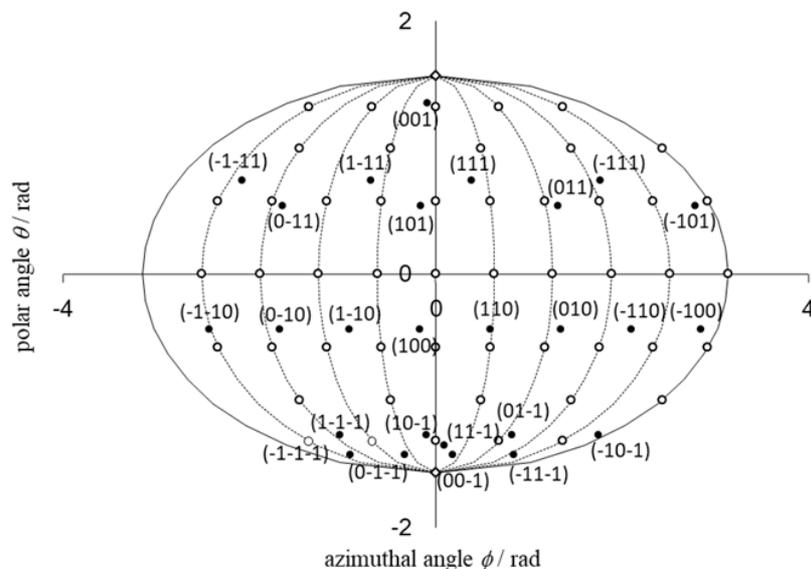


Fig.14. Mollweide map projection of 52 measurement points (open circles) and some crystal planes with low plane index (filled circles) on the ^{28}Si -enriched sphere surface

めることができた。また、Si 酸化膜と Si 基板の光電子強度をプロットし、規格化強度因子 R も決定した (Figure 11(b)を参照)。

3.1.3 結晶方位による影響

前述のように、XPS 測定において、測定される基板の光電子強度は結晶方位に影響され、求められる膜厚値に大きな標準偏差をもたらすことが考えられる[33]。アボガドロ国際プロジェクトが所有する ^{28}Si 同位体濃縮単結晶球体の表面には、超短パルスレーザーで加工した結晶方位を表すマークがあり (Figure 12)，このマークを基準に球面全体の結晶方位を知ることができる。Figure 13 は方位角 $[001]$ と $[10\bar{1}]$ における同単結晶球体からの光電子強度 I_{Si} の回転時の強度変化を示しており、低指数方位での I_{Si} が強いことが分かる。結晶方位の影響による I_{Si} 及び d_{OL} の相対標準偏差は、それぞれ約 14%と 12%であった。Seah らの研究においても、結晶方位の影響による Si 酸化膜の膜厚 d_{OL} の相対標準偏差は最大 20%と報告された[32]。ここでは、主に膜厚評価に大きく影響する低指数方位を注目し、取り込み立体角は $\pm 7^\circ$ のままで測定を行った。

そこで、 I_{Si} に対する結晶方位の影響を低減し、Si 酸化膜の膜厚を正確に求めるため、 ^{28}Si 同位体濃縮単結晶球体の測定位置を検討した。 I_{Si} が強くなる単結晶球体の低指数方位を避けながら、球体全面において等面積で分布する 52 点を測定した。Figure 14 に球体全面の測定点を表すモルワイデマップを示す。

ここで、白丸は 52 の測定点、黒丸は低指数方位面を表している。測定点を低指数方位から避けることによって、 I_{Si} の相対標準偏差を以前の半分以下となる約 6.2%にまで低減することができた。

3.1.4 ^{28}Si 同位体濃縮単結晶球体表面酸化膜の膜厚測定結果

Table I に XPS による Si 単結晶球体表面酸化膜の膜厚測定結果を示す[28]。平均膜厚 d_{OL} は 1.26 nm で、

TABLE I. Uncertainty budget for the evaluation of the OL thickness on the Si sphere surface by XPS. (Previous value by IAC are surrounded by parentheses.)

Evaluated thickness (nm)		1.26 (0.88)
Uncertainty source		Standard uncertainty in d_{OL} (nm)
d_{SiO_2}		
I_{SiO_2}		0.0570
I_{Si}		0.0404
Angle of emission θ		0.0362
Attenuation lengths L		0.0358
Intensity normalization parameter R		0.0232
$d_{\text{Si}_2\text{O}}$	$I_{\text{Si}_2\text{O}}$	0.0014
d_{SiO}	I_{SiO}	0.0039
$d_{\text{Si}_2\text{O}_3}$	$I_{\text{Si}_2\text{O}_3}$	0.0131
Sphere curvature		0.0044
Combined standard uncertainty (nm)		0.09 (0.12)

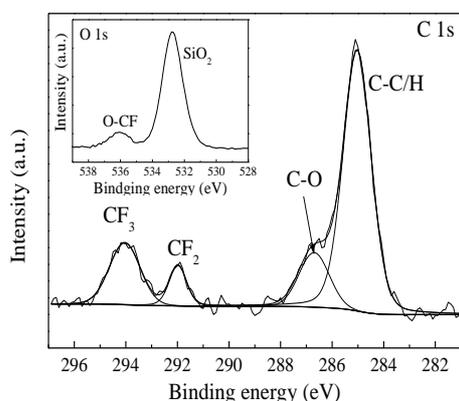


Fig.15. XPS C1s and O1s (inset) core-level spectra of the sphere.

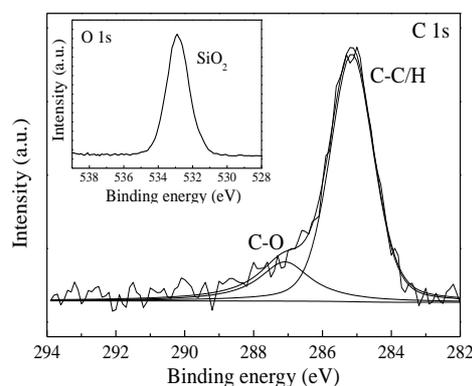


Fig.16. XPS C1s and O1s (inset) core-level spectra of the sphere immediately after cleaning.

不確かさは 0.09 nm であった。なお、不確かさは、式 (6) にある各項の標準偏差を求め、それらの二乗和平方根で算出した。求めた各項目の標準偏差の中で、酸化膜の光電子強度 I_{SiO_2} が最も大きく、これは酸化膜である SiO_2 分布の不均一さに起因するものと考えられる。次いで標準偏差が大きかったのは Si core の光電子強度 I_{Si} であった。測定した平均膜厚 d_{SiO_2} の相対標準偏差は約 8% となり、前述した低指数方位を避けながら測定点の位置を決定したことにより、標準偏差を低減することができたと考えられる。表中括弧内の数字は前回国際アボガドロプロジェクトが発表した値[17]であり、XPS を利用した表

面分析を採用することによって不確かさを低減することができた。

3.2 XPS による球体表面の炭素汚染層の膜厚測定

Figure 15 に XPS による Si 単結晶球体表面の C1s スペクトルを示す。波形分離により 285 eV と 287 eV にそれぞれ C-H と C-O 官能基成分、また高い結合エネルギー側に CF_2 と CF_3 が存在することが分かる。さらに、挿図の O1s スペクトルから主成分の SiO_2 以外に O-CF 結合の存在も明らかである。

式 (10) と (11) を用いて、炭素汚染層の膜厚 d_{CL} を算出した [34]。

$$d_{CL} = L_C(E_{Si}) \times \cos\theta \times \ln \left\{ \frac{I_C/I_{Si}}{A} \times \exp[-d_{SiO_2}/(L_{SiO_2}(E_{Si})\cos\theta)] + 1 \right\} \dots\dots\dots (10)$$

$$A = \frac{\rho_C Q_C(E_C) \lambda_C(E_C) \sigma_C M_{Si}}{\rho_{Si} Q_{Si}(E) \lambda_{Si}(E_{Si}) \sigma_{Si} M_C} \dots\dots\dots (11)$$

ここで、炭素汚染層の膜厚、 I_C/I_{Si} : 炭素汚染層と Si core の光電子強度比、 $L(E)$: 運動エネルギー E における有効減衰長さ、 $Q(E)$: 弾性散乱効果の補正係数、 $\lambda(E)$: 運動エネルギー E における非弾性散乱平均自由行程、 σ : 衝突断面積、 M : 分子量又は原子量、 ρ : 密度である。下付き C, Si, SiO_2 は、それぞれ炭素汚染層, Si core, SiO_2 を表す。なお、 $L(E)$, $Q(E)$, σ , $\lambda(E)$ は、データベースと参加文献からの値を使用した[32, 34, 35, 36]。

過去のアボガドロ国際プロジェクトにおいて、Si 単結晶球体表面にある炭素汚染層は炭化水素であると報告された。本測定では、炭素汚染層には炭化水素の他に C-O 官能基成分も存在することが分かった。洗浄過程における最終工程ではエタノールを使

用するため、C-O 官能基成分はエタノールに由来するものと推測される。また、 CF_2 , CF_3 , O-CF は PFA (perfluoroalkoxy) に由来すると考えられる。従って、炭素汚染層はエタノール残留物、炭化水素、PFA の三つのサブレイヤで構成され、それぞれの密度を 0.79 g/cm³, 0.99 g/cm³, 2.15 g/cm³ と仮定した。

式 (10) と式 (11) を用いて炭素汚染層各サブレイヤの膜厚と不確かさを求めた。Table II にその結果を示す。測定した 52 点の平均膜厚 d_{CL} は 1.27 nm であり、炭化水素、エタノール残留物層、PFA 層の厚さはそれぞれ 0.62 nm, 0.45 nm, 0.20 nm であった。化学結合に関する情報が不十分なため、不確かさの最も大きな要因として密度が考えられる。エタノール残留物層、炭化水素、PFA 層の密度標準偏差はそれぞれ ± 0.2 g/cm³, ± 0.2 g/cm³, ± 0.4 g/cm³ と仮定した。次に影響が大きい要因は炭素汚染層の光電子

強度であり、炭素汚染層は Si 単結晶球体表面に不均一に分布していることが考えられる。

PFA 汚染層の存在は予想外であったため、その原因について調べた。洗剤、超純水及びエタノールの順で洗浄した Si 球は、レーザー干渉計の真空チャンバーで体積を測定した後、XPS 超高真空チャンバー内に設置し XPS 測定を行った。測定終了後、球体をチャンバーから取り出し再び洗浄を行い、再度 XPS 測定を実施した。Figure 16 に洗浄後の C1s と O1s スペクトルを示す。CF₂, CF₃, O-CF を示すピークは洗浄によって消失したことが分かる。レーザー干渉計の真空チャンバーにフッ素を含む部品が使用されており、この部品からの汚染物質が球体表面に付着したと考えられる。Table III に洗浄後の炭素汚染層の厚さと不確かさを示す。エタノール残留物層と炭化水素の膜厚合計は 0.72 nm であり、不確かさは 0.08 nm であった。我々は洗浄前後の質量計測も行い、その結果、洗浄前後における質量変化は 20.5 μg、不確かさは 3.9 μg であった[37]。XPS で見積もった炭素汚染層膜厚の変化から質量に換算した結果は質量計測の結果と不確かさ範囲内で一致したことから、これによって XPS 計測の信頼性が証明された。

4. 新しい定義を基準とするキログラムの実現

定義に基づき測定を実施するためには、定義を具現化し、実際の測定基準として使える形にすることを単位の実現 (Realization) と呼ぶ[38]。日本では、

TABLE II. Uncertainty budget for the evaluation of the CL thickness on the Si sphere surface by XPS.

	Ethanol sublayer	Hydrocarbon sublayer	PFA sublayer
Evaluated thickness (nm)	0.62	0.45	0.20
	1.27		
Uncertainty source	Standard uncertainty in d_{CL} (nm)		
Density	0.0718	0.0401	0.0120
I_c	0.0549	0.0325	0.0320
I_{Si}	0.0241	0.0178	0.0083
Angle of emission θ	0.0144	0.0104	0.0046
Attenuation lengths L	0.0153	0.0003	0.0104
d_{SiO_2}	0.0111	0.0083	0.0039
$L_{SiO_2}(E_{Si})$	0.0047	0.0035	0.0016
Sphere curvature	0.0090	0.0065	0.0029
Combined standard uncertainty (nm)	0.097	0.057	0.037
	0.12		

プランク定数を基準に ²⁸Si 同位体濃縮単結晶球体の質量を決定することによりキログラムを実現する。そして、この球体質量を基準として、様々な分銅の質量が測定され、質量標準として日本国内に供給されることになる。

プランク定数を基準に ²⁸Si 同位体濃縮単結晶球体の質量 m は、式 (3) と (4) , 更に球体表面層の影響を考慮して次の式 (12) で求められる。

$$m = \frac{2hR_{\infty}}{c\alpha^2} \frac{M(Si)}{M(e)} \frac{8V_{core}}{a^3} + m_{SL} \dots\dots\dots(12)$$

²⁸Si 同位体濃縮単結晶球体の純粋な Si core 部分の体積 V_{core} , 表面層の質量 m_{SL} , 格子定数 a , モル質量 $M(Si)$ の測定結果をプランク定数 h の定義値と組み合わせて球体質量 m を決定することにより、キログラムを実現できる[39]。これまで国際キログラム原器によりキログラムは定義されてきたが、原器の表面汚染のため定義そのものが変化し厳密に測定できなかった。新しい定義は、普遍的な物理定数であるプランク定数であるため、定義そのものは変わることなく、質量が変化する国際キログラム原器に比べて非常に大きな進歩となった。

5. 最後に

1889 年に国際キログラム原器が質量定義として採用されてから、パリにある国際度量衡局で安定した環境で厳重な管理が施されていた。破損や摩耗を避けるために 30 年に 1 回の割合で各国に配布されたキログラム原器はパリに集められ、国際キログラ

TABLE III. Uncertainty budget for the evaluation of the CL thickness on the Si sphere surface by XPS after cleaning.

	Ethanol sublayer	Hydrocarbon sublayer
Evaluated thickness (nm)	0.45	0.27
	0.72	
Uncertainty source	Standard uncertainty in d_{CL} (nm)	
Density	0.0525	0.0243
I_c	0.0288	0.0308
I_{Si}	0.0211	0.0130
Angle of emission θ	0.0104	0.0062
Attenuation lengths L	0.0109	0.0002
d_{SiO_2}	0.0111	0.0083
$L_{SiO_2}(E_{Si})$	0.0032	0.0020
Sphere curvature	0.0115	0.0069
Combined standard uncertainty (nm)	0.067	0.043
	0.08	

ム原器との校正が行われてきた。このような標準供給体系は当初10万年持つと思われたが、わずか130年の後にキログラム定義は国際キログラム原器から物理定数に改訂された。その理由は明確であり、国際キログラム原器の質量が表面吸着物の影響で変化していたからである。本編で解説したように、新しいキログラム定義において、表面分析は ^{28}Si 同位体濃縮単結晶球体を用いた定義の決定及び実現を支える重要な技術となった。これからも表面分析は計測標準分野での新しい応用展開に繋がることが大いに期待される。

6. 参考文献

- [1] M. Stock, R. Davis, E. Mirandés and M. Milton, *Metrologia* **56**, 022001 (2017).
- [2] Mise en pratique for the definition of the kilogram in the SI, SI Brochure-9th edition (2019) - Appendix 2, <https://www.bipm.org/utis/en/pdf/si-mep/SI-App2-kilogram.pdf>
- [3] 臼田孝, 新しい1キログラムの測り方; 科学が進めば単位が変わる, 講談社 (2018).
- [4] G. Girard, *Metrologia* **31**, 317 (1994).
- [5] 2011 Resolution 1: on the possible revision of the International System of Units, the SI CR CGPM vol.24532(2011), <http://bipm.org/en/CGPM/db/24/1>
- [6] N. Jones, *Nature* **481**, 14 (2012).
- [7] Resolution 1 of the 26th CGPM (2018), <https://www.bipm.org/en/CGPM/db/26/1/>
- [8] 藤井賢一, 島岡一博, *現代化学* 2019年3月, 29 (2019).
- [9] I. Robinson and S. Schlamminger, *Metrologia*, **53**, A46 (2016).
- [10] K. Fujii, H. Bettin, P. Becker, E. Massa, O. Rienitz, A. Pramann, A. Nicolaus, N. Kuramoto, I. Busch and M. Borys, *Metrologia*, **53**, (2016).
- [11] 2010 Recommendation of the CCM submitted to the CIPM, Recommendation G1, Considerations on a new definition of the kilogram (Sèvres, 26 March 2010), http://bipm.org/utis/common/pdf/CC/CCM/CCM1_2.pdf
- [12] K. Fujii, M. Tanaka, Y. Nezu, K. Nakayama, H. Fujimoto, P. De Bièvre and S. Valkiers, *Metrologia*, **36**, 455 (1999).
- [13] K. Fujii, A. Waseda, N. Kuramoto, S. Mizushima, M. Tanaka, S. Valkiers, P. Taylor, R. Kessel and P. De Bièvre, *IEEE Trans Instrum Meas*, **52**, 646 (2003).
- [14] N. Kuramoto, K. Fujii and K. Yamazawa, *Metrologia*, **48**, S83 (2011).
- [15] N. Kuramoto, Y. Azuma and H. Inaba, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **64**, 1650 (2015).
- [16] B. Andreas et al., *Metrologia*, **48**, S1 (2011).
- [17] Y. Azuma, et al., *Metrologia*, **52**, 360 (2015).
- [18] G. Bartl et al., *Metrologia*, **54**, 693 (2017).
- [19] P. Becker et al., *Meas. Sci. Technol.*, **17**, 1854 (2006).
- [20] S. Valkiers, G. Mana, K. Fujii and P. Beaker, *Metrologia*, **48**, S26 (2011).
- [21] A. Pramann, O. Rienitz, D. Schiel, J. Schlote, B. Güttler and S. Valkiers, *Metrologia*, **48**, S20 (2011).
- [22] T. Narukawa, A. Hioki, N. Kuramoto, K. Fujii, *Metrologia*, **51**, 161 (2014).
- [23] L. Ferroglio, G. Mana and E. Massa, *Opt. Express* **16**, 6877 (2008).
- [24] E. Massa, G. Mana, U. Kuetgens and L. Ferroglio, *Metrologia*, **48**, S37 (2010).
- [25] 倉本直樹, 藤井賢一, *光学*, **39**, 141 (2010).
- [26] I. Busch, Y. Azuma, H. Bettin, L. Cibik, P. Fuchs, K. Fujii, M. Krumrey, U. Kuetgens, N. Kuramoto and S. Mizushima, *Metrologia*, **48**, S62 (2011).
- [27] M. P. Seah, *NPL REPORT AS 27* (2008).
- [28] L. Zhang, N. Kuramoto, A. Kurokawa and K. Fujii, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **66**, 1297 (2017).
- [29] ISO 14701, 2011 (E), "Surface chemical analysis-X-ray photoelectron spectroscopy- Measurement of Silicon oxide thickness," 2011.
- [30] J. M. Baribeau, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1748 (1990).
- [31] T. Watanabe, H. Fujimoto, K. Nakayama, T. Masuda, M. Kajitani, *Proc. SPIE* vol. **5190**, 400 (2003).
- [32] M. P. Seah and S. Spencer, *Surf. Interface Anal.*, **33**, 640 (2002).
- [33] Z. L. Han, S. Hardcastle, G. R. Harp, H. Li, X. D. Wang, J. Zhang and B. P. Tonner, *Surf. Sci.* **258**, 313 (1991).
- [34] M. P. Seah and S. J. Spencer, *J. Vac. Sci. Technol.* **A21** 345, 2003.
- [35] NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database, The National Institute of Standards and Technology, USA.
- [36] M. P. Seah and I. S. Gilmore, *Surf. Interface Anal.*, **31**, 835 (2001).
- [37] S. Mizushima, N. Kuramoto, L. Zhang and K. Fujii, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **66**, 1275 (2017).

- [38] 臼田孝, 計測と制御, **53**, 74 (2014).
[39] N. Kuramoto, L. Zhang, S. Mizushima, K. Fujita, Y. Azuma, A. Kurokawa and K. Fujii, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **66**, 1267 (2017).

査読コメント, 質疑応答

査読者 1 匿名, 査読内容非公開

査読者 2 眞田則明 (アルバック・ファイ)

重要な物理定数である, 「プランク定数」の決定, 日常生活で基本的な単位であるキログラムの定義変更の作業で用いられた, 超高純度シリコン単結晶の表面の影響の評価を XPS でおこない, 標準偏差の低減に貢献した研究成果をていねいに述べるとともに, より正確な評価をおこなうための測定技術のポイントを示しています. 内容が興味深いだけでなく, 表面分析に携わる者にも示唆を与える点が多く, JSA にぜひ掲載したい解説記事です.

JSA 誌に掲載する機会ですので, 以下の点についてぜひご教示いただけますと幸いです.

[査読者 2-1]

シリコン球の結晶方位を示すマーキングは具体的には, どのような方法でつけられたのでしょうか. 物理定数を定めるための影響はなかったのでしょうか.

[著者]

ご査読, そして貴重なご意見, ありがとうございます.

シリコン球の結晶方位を示すマーキングは超短パルスレーザで加工しました. マーキングした後に質量等の計測評価を行い, 物理定数を定めるための影響はなかったと思われま. マーキングを付ける方法を本文に追記いたしました.

[査読者 2-2]

本誌の読者は現場で XPS に携わっている人が多いと思います. この解説で述べられている球状シリコン測定用 XPS は, この目的のために組み立てられた, または改造されたものでしょうか?

[著者]

XPS 装置に関する文章に, 「改造されたもの」と装置の仕様を追記いたしました.

[査読者 2-3]

光電子放出角は「約 30°」とありますが, なぜ「約」

という言葉を使うのでしょうか？

[著者]

光電子放出角の記述について、不確かさの算出に放出角の誤差は $\pm 3^\circ$ と評価したため、「約 30° 」という言葉を使ったが、「約」を削除いたしました。

[査読者 2-4]

装置の真空度はどのくらいでしたでしょうか？
汚染炭素は、真空中で長時間測定する際に、増加したり減少したりしなかったでしょうか？

[著者]

測定中の真空度は 5×10^{-7} Pa でした。XPS 装置に関する文章の最後に、真空度を追記いたしました。また、炭素汚染層は、測定期間中に、はっきりした増減傾向が観測できませんでした。

[査読者 2-5]

測定時の取り込み立体角度をご教示ください。結晶方位による光電子回折の影響を極力避けた、とありますが、光電子回折の影響を定量的に評価することはできるのでしょうか？

[著者]

XPS 装置の文章に、分光器の取り込み立体角に関する説明文を追加いたしました。また、Fig.10 とる Fig.13 に関する文章に、取り込み角に関する説明文を追加いたしました。

また、光電子回折の影響を定量的に評価することができませんでした。本文に記載のように、方位角[001]と[101]における球体からの光電子強度 I_{Si} の変動は、できるだけ低指数方位を避ける場合の測定値の2倍であることがわかりました。