

# 水に代わる密度標準の確立

## —— シリコン単結晶を頂点とする密度のトレーサビリティ体系 ——

藤井 賢一

物質の密度、あるいは、体積や内容積、濃度といった物理量を計測するための基準として従来は水が広く用いられていた。密度だけでなく比熱や表面張力など他の物性の基準としても水が用いられることが多い。しかし、水の密度はその同位体組成に依存して変化したり、溶解ガスの影響を受けるため、1970年代からはシリコン単結晶など密度の安定な固体材料を基準として密度を計測することが検討されるようになり、特に最近では計測のトレーサビリティを確保し、製品の信頼性を向上させるために、より高精度な密度計測技術が産業界からも求められるようになってきた。このような背景から産総研では密度標準物質としてシリコン単結晶を用い、従来よりも高精度な密度標準体系を整備した。密度の基準を液体から固体にシフトすることは、単なる精度向上にとどまらず、薄膜のための新たな材料評価技術や次世代の計量標準技術の開発を促すものである。

### 1 はじめに

水は密度の基準として古くから用いられてきた。現在、質量の基準として用いられている国際キログラム原器も元々は18世紀末に製作されたメートル原器に基づいて測られた1リットルの水の質量を基準として決められたものである<sup>[1]</sup>。国際単位系(SI)<sup>[2]</sup>において密度の単位( $\text{kg/m}^3$ )はSI基本単位である質量の単位キログラム(kg)と長さの単位メートル(m)から構成されるSI組立単位で表される。国際単位系の定義に従って密度を計測するためには質量と長さの標準(standard)があれば十分であり、新たに密度の標準を設定する必要はないように思われるかもしれない。しかし、密度という物理量を測るために質量と長さの絶対測定から始めることは大掛かりな計測設備を要するため極めて困難であり、それよりもむしろ密度の絶対値があらかじめ計測された物質の密度を基準として未知の物質の密度を相対測定する方がはるかに容易である。このため誰もが入手でき、かつ、密度の再現性が高い物質について、あらかじめ密度の絶対値を計測しておき、この物質の密度を基準として未知の物質の密度を相対測定する方法が一般に用いられる。このとき密度の基準となる物質のことを密度標準物質と呼ぶ<sup>[3][4]</sup>。

水は最も早くから用いられてきた密度標準物質であり、他の物質の密度や体積、内容積を求めるために広く用いられてきた。その密度は1890年代から1910年にかけて国際度量衡局(BIPM)<sup>[5]</sup>で最初に絶対測定されたが、この測定は同位体(isotope)が発見される以前に行われたため、水の同位体組成の不確かさに起因する問題が残されていた。このため同位体組成が明確な水の密度の絶対値を $1 \times 10^{-6}$ よりも小さい相対合成標準不確かさで再測定することが国際純正応用科学連合(IUPAC)をはじめとするいくつかの

国際機関から勧告され、これをうけてオーストラリア連邦科学産業研究機構(CSIRO)<sup>[6]</sup>と我が国の産総研計量標準総合センター(NMIJ、当時は工業技術院計量研究所)<sup>[7]</sup>では標準平均海水(standard mean ocean water: SMOW)<sup>[8]</sup>に等しい同位体組成を有する化学的に純粋な水の密度の絶対測定を1990年代に行った。オーストラリアと我が国において独立した絶対測定結果が得られたが、両者の値には不確かさを上回る $2.1 \times 10^{-6}$ の相対的な隔りがあったため、国際度量衡委員会(CIPM)質量関連量諮問委員会(CCM)の密度作業部会(WGD)において両者のデータは解析され、4℃、101.325 kPaにおけるSMOWの密度を $999.9749(8) \text{ kg/m}^3$ とする0~40℃の範囲の推奨値が決められた<sup>[9]</sup>。括弧内の数値は最後の桁の拡張不確かさ( $k=2$ )を表す。この値は現在、国際推奨値として広く用いられている。しかし、水の密度は溶解ガスの影響や同位体組成の変動によっても変化するため、正しい値を得るためには実際の使用状況に応じた幾つかの補正が必要になる。

水の他に水銀も密度の基準として用いられてきた。水銀の密度は、圧力標準の設定を目的として1957年および1961年に英国物理研究所(NPL)<sup>[10][11]</sup>で絶対測定された。これらの測定の平均値を現在の温度目盛であるITS-90に換算すると、20.000℃、101.325 kPaにおける密度は $13\,545.854(3) \text{ kg/m}^3$ である<sup>[12]</sup>。測定の相対合成標準不確かさは $0.2 \times 10^{-6}$ であると報告されているが、同位体組成の違い等により、原産地の異なる水銀試料の密度は最大で $1.7 \times 10^{-6}$ の相対偏差がある。このため、値付けされていない水銀の密度の相対合成標準不確かさは $1 \times 10^{-6}$ よりも大きいと考えられている<sup>[13]</sup>。水銀の密度の不確かさは、圧力標準<sup>[14]</sup>の設定に大きな影響を与えるだけではなく、球形共振

器による一般気体定数 $R$ の絶対測定<sup>[15]</sup>や、液体電位計によるジョセフソン定数 $K_J=2e/h$ （ここで $e$ は電荷素量を、 $h$ はプランク定数を表す）の絶対測定<sup>[16]</sup>における主な不確かさの要因となっている。

このように、従来から用いられている液体の密度標準には測定結果の不整合や同位体組成の不確かさに起因する問題が残されているため、これらのデータから $1 \times 10^{-6}$ よりも小さい相対不確かさの密度標準体系を構築することは極めて困難である。その一方で、計量標準の分野においても国際相互承認（MRA）を加速し、計測におけるトレーサビリティを明確にすることが求められるようになり、特にSI単位の定義にトレーサブルなかたちで密度を計測することが求められるようになってきた。また、振動式密度計などに代表される高感度な密度センサーが産業界でも広く用いられるようになり、計量法で行っている浮ひょうの基準器検査制度や検定制度だけでは十分な精度の密度標準を供給することが困難になってきた。特に醸造産業ではアルコール表を使って密度測定から酒類のアルコール濃度を決定しているため、自動計測化に対応でき、かつ、高精度な測定が可能な振動式密度計の導入が検討されるようになり、計量法に基づく校正事業者登録制度（JCSS）によるトレーサビリティ体系の構築が求められるようになってきた。

近年は産業界からだけではなく、SI単位の定義の改良や基礎物理定数の決定など科学技術的視点からもより高精度な密度標準が求められている。特に人工原器に頼る唯一のSI基本単位であるキログラムを再定義するための実験的研究がNMIJや海外の計量標準研究機関で行われている<sup>[17]</sup>。シリコン単結晶の密度、格子定数、モル質量などの絶対測定からアボガドロ定数を決定するX線結晶密度（XRCD）法では、同位体濃縮されたシリコン単結晶の密度を $1 \times 10^{-8}$ の相対標準不確かさで絶対測定することが求められている<sup>[18]</sup>。

このような背景から産総研では2001年までにシリコン単結晶を頂点とする密度のトレーサビリティ体系を構築し、従来の計量法では対応できなかった固体密度の標準供給を開始した。現在までに浮ひょう、密度標準液、振動式密度、固体材料、薄膜、PVT性質等に対応した密度校正技術を開発し、SI単位の定義にトレーサブルな密度標準を産業界やユーザーに提供することに貢献している。

## 2 新たな密度標準体系の必要性

### 2.1 社会的ニーズ

石油化学産業、アルコール産業、醸造産業、食品産業などでは製造工程や品質管理のために液体の密度が計測される。特にアルコール濃度の正確な計測は酒類の製造管

理、成分表示、流通そして公平な酒税の賦課に不可欠なものである。計量法では経済活動やサービス等において特に重要な計測器を特定計量器に指定し、計測器の構造と仕様に対して型式承認実験を実施することを定めてきた。液体の密度計測については特定計量器として検定された密度浮ひょう、比重浮ひょう、酒精度浮ひょうなどが供給されてきた。浮ひょうは「浮きばかり」とも呼ばれる密度の計量器であり、アルコール濃度と密度との関係を表すアルコール表<sup>[19]</sup>を使って酒精度浮ひょうの目盛が校正される。浮ひょうの目盛は従来は水の密度を基準として校正されていたが、その構造上、液体試料の表面張力の影響を受けやすく、浮ひょうによる密度測定の相対不確かさは最も小さい場合でも約 $1 \times 10^{-4}$ である。これに基づくアルコール濃度測定の不確かさは約0.1%であった。また、浮ひょうの目盛は測定者が肉眼で読み取る必要があり、安価ではあるが計測の自動化に対応しにくいという側面もある。

一方、国税庁による酒税の賦課において最も広く用いられている計測方法は酒精度浮ひょうによるアルコール濃度計測である。国税庁所定分析法では計量法に基づいて検定された酒精度浮ひょうが用いられている。これは賦課の際に用いられるデータには公平性が求められるが、第三者認証の得られたアルコール濃度計測器としては計量法で検定された酒精度浮ひょうのみしか当時は供給されていなかったためである。

このような状況のなかで、醸造産業では品質管理の高度化、自動化などに対応できるより高精度な密度計測器への需要が高まっていた。製造工程を緻密に管理するためにはアルコール濃度を0.05%程度の精度で計測したいという要望が産業界からあり、そのためには少なくとも0.005%の精度で国家計量標準にトレーサブルな密度標準を供給することが必要だった。

振動式密度計は極めて分解能の高い密度計測器であり、最も安定なものでは $10^{-6} \sim 10^{-7}$ の再現性で液体の密度を計測することができる。この問題を検討し始めた当時から醸造産業では既に振動式密度計が試験的に導入されていたが、その正確さを保証するためには密度標準液と呼ばれるあらかじめ密度が校正された標準液体で密度と振動数との関係を校正しておくことが不可欠である。そのためには第三者認証の得られた密度標準液を約0.001%の相対不確かさで供給することが必要であるが、我が国ではトレーサブルな密度標準液の供給体制が整備されていなかった。

### 2.2 科学的ニーズ

真空中の光の速さ $c$ 、プランク定数 $h$ 、電気素量 $e$ 、アボガドロ定数 $N_A$ などは自然現象を記述する際に現れる基本的な物理定数であり、これらの基礎物理定数を国際単位系

に準拠したかたちで決定できれば、これらを組み合わせてさまざまな基礎物理定数を誘導することができる。基礎物理定数の値は学術的にも重要であり、波及効果も大きいので、国際学術連合会議（ICSU）科学技術データ委員会（CODATA）に設置された基礎物理定数作業部会では基礎物理定数間の関係に一貫性が保証されるような調整を行い推奨値としてまとめている<sup>[20]</sup>。

アボガドロ定数は、基礎物理定数の調整だけでなく、物質の単位モル（mol）を定義する上でも重要である。さらに、アボガドロ定数を十分に小さな不確かさで決定することができれば、国際単位系において人工物によって定義されている唯一のSI基本単位であるキログラムを、原子の質量あるいは基礎物理定数を基準として再定義することが可能となる<sup>[21] [22]</sup>。このためメートル条約に基づいて組織された国際度量衡総会（CGPM）からは世界の計量標準研究機関が協力して国際キログラム原器の質量安定性を評価し、基礎物理定数を用いてキログラムをはじめとする幾つかのSI基本単位を再定義するための実験的研究を行うことなどが勧告されてきた。

シリコン単結晶の密度を小さい不確かさで計測する技術は、X線結晶密度法（x-ray crystal density method: XRCD法）からアボガドロ定数を決定するうえで重要な役割を担っている。XRCD法において、アボガドロ定数 $N_A$ はシリコン単結晶の密度 $\rho$ 、モル質量 $M$ 、格子定数 $a$ のそれぞれを絶対測定することにより $N_A=8M/(\rho a^3)$ として求められる。2005年にNMIJ、ドイツ物理工学研究所（PTB）、欧州Joint Research Center標準物質計測研究所（IRMM）は協力して自然同位体比のシリコン結晶からアボガドロ定数を測定し、XRCD法としては最も精度の高い $3 \times 10^{-7}$ の相対標準不確かさを達成した<sup>[23]</sup>。2004年に国際度量衡委員会（CIPM）によって組織されたアボガドロ国際プロジェクト運営委員会（IAC）ではNMIJを含む世界の8研究機関の協力の下で、シリコン同位体 $^{28}\text{Si}$ を高濃縮した単結晶を作製し、アボガドロ定数の精度を $2 \times 10^{-8}$ まで向上させ、キログラム再定義を実現するための研究が行われている。この目標を達成するためにはシリコン単結晶の密度を $1 \times 10^{-8}$ の相対不確かさで決定することが必要とされている。

シリコン単結晶から求められるアボガドロ定数は、交流ジョセフソン効果と量子ホール効果で用いられている理論の検証にも用いられている<sup>[20]</sup>。交流ジョセフソン効果における直流電圧は $U=nf/K_J$ （ $n$ は整数、 $f$ はジョセフソン接合素子に照射するマイクロ波の周波数、ジョセフソン定数 $K_J=2e/h$ ）、量子ホール効果における電気抵抗は $R=R_K/i$ （ $i$ は整数、フォン・クリッツィング定数 $R_K=h/e^2$ ）で表され、これらは電気標準を確立する上での重要な基礎理論となっ

ているが、これらの電圧と電気抵抗が厳密に $2e/h$ あるいは $h/e^2$ を単位として量子化されているのかどうかを理論的に証明することはできないので、これらの効果を用いない実験から求めた $h$ や $e$ などの値との比較・検討から、実験の不確かさの範囲内で理論を検証する作業が行われている。CODATA基礎物理定数作業部会では交流ジョセフソン効果と量子ホール効果に頼らずに $h$ や $e$ を求めることができるデータとして、X線結晶密度法から求めたアボガドロ定数の値などを用いている。これらの検証により今のところジョセフソン効果と量子ホール効果は約 $10^{-7}$ 程度の不確かさで正しいことが確かめられている<sup>[20]</sup>。

## 2.3 目標達成のためのシナリオ

社会的ニーズと科学的ニーズの両者を満足しながら目標を達成するためには、研究開発の方針を明確にしておくことが重要である。これらを以下にまとめた。

- (1) SI基本単位の定義にトレーサブルな方法で密度の特定標準器（国の最上位の計量標準）を設定できること
- (2) 密度の特定標準器が社会的ニーズだけではなく将来の科学的ニーズにも対応できる性能をもつものであること
- (3) ユーザーが用いる浮ひょう、密度標準液、振動式密度計などの計量器を切れ目のない連鎖によって校正し、密度の特定標準器へと結びつけることが可能であること
- (4) 校正事業者登録制度（JCSS）を活用し、ISO/IEC 17025規格に適合した登録校正事業者がユーザーへと密度の校正サービスを行うことができる体系であること
- (5) 登録校正事業者が保有する最上位の標準器は十分に安定であり、産総研が保有する特定標準器による頻繁な校正を要しないものであること

これらの方針のなかで(1)を選択する際に、水の精製方法や純度分析方法、同位体組成測定方法などを規定し、水を密度の特定標準器に指定することも検討した。しかし、最大限の技術的努力を重ねたとしてもその精度は $1 \times 10^{-6}$ を上回することは極めて困難である。一方、アボガドロ定数の測定のために産総研で開発していたシリコン単結晶の密度測定技術は既に $1 \times 10^{-7}$ のレベルに到達していた。このため、シリコン単結晶の密度をトレーサビリティの頂点とする密度標準体系を選択した。(5)は登録校正事業者となる計測器メーカーの負担を考慮した場合に重要なファクターとなる。この点については候補となる校正事業者との打合せを行ったところ、校正装置への最初の設備投資が多少高価であっても、より安定な密度の標準器を保有することによって校正の信頼性を確保し、標準器の頻繁な校正を排除することができる方法のほうが中長期的には運用しやすいとの結論に達した。これらの検討結果に基づいて産総研では新しい密度標準体系の構築に着手した。

### 3 新しい密度標準体系の開発

シリコン単結晶の密度は極めて安定しているので、密度標準物質として用いることが1970年代に米国標準技術研究所 (NIST) で最初に検討された<sup>[24]</sup>。1987年にオーストラリア連邦科学産業研究機構 (CSIRO) においてシリコン単結晶から球体を研磨する技術<sup>[25]</sup>が開発されてからは、その形状と質量の測定から密度を直接決定することが可能となり、密度の不確かさを飛躍的に減少させることが可能になった。従来、シリコン単結晶の密度は、形状測定から体積が正確に決められた鋼球の体積を基準として液体中での浮力測定<sup>[24]</sup>から求められていたが、シリコン単結晶を球体に研磨することにより、浮力測定を介することなく密度の絶対値を直接的に求めることができる。CSIROで単結晶シリコン球体を単に密度標準として使用するだけでなく、アボガドロ定数の決定にも使えるようにするために、研磨の最終段階において機械的除去だけではなく化学的除去方法 (mechano-chemical polishing) を取り入れた研磨方法を開発し、球体表面に結晶欠陥ができるだけ入らないような工夫が加えられた<sup>[26]</sup>。透過型電顕による球体表面付近の断面観察では結晶構造が保たれたまま表面酸化膜に移行していることが確認されている。現在ではこの研磨技術により直径約94 mm、質量約1 kgの球体を真球度 (平均直径からの偏差の最大値) 50 nm、表面粗さ0.1 nmの精度で仕上げることが可能となっている。産総研ではCSIROで研磨技術が開発された当初からシリコン固体密度標準の優れた特徴に着目し、水に代わる新しい密度標準体系の確立に着手した<sup>[27] - [30]</sup>。

#### 3.1 シリコン固体密度標準の特徴

シリコン単結晶は半導体産業における基盤材料であり、現在では高純度、無転位、大寸法の単結晶が容易に入手できる。シリコンには3つの安定同位体<sup>28</sup> Si、<sup>29</sup> Si、<sup>30</sup> Siが存在するので天然同位体組成のばらつきと結晶製造工程における質量分別効果等により個々のシリコン単結晶の密度は約 $1 \times 10^{-5}$ 程度ばらつくが、その平均値は20.000 °C、101.325 kPaにおいて約2329 kg/m<sup>3</sup>である。シリコン単結晶を密度標準として用いた場合の特徴は以下のようにまとめられる。

(1) 完全に近い結晶性を有するので一度測定してしまえばその密度は極めて安定している。

(2) 水や水銀が液体であるのに対し、シリコン単結晶は固体なので、使用中の化学的純度低下や同位体組成の変化による影響がない。

(3) 表面は酸化膜で覆われているが、酸化膜の密度は基盤であるシリコン単結晶の密度に近いので、酸化進行によ

る密度変化は極めて小さい。

特に (2) は水に代わる新たな密度標準体系の開発を促すに至った重要な動機である。シリコン固体密度標準は単に高精度であるだけでなく、校正事業者が行う実際の校正作業や標準器の維持・管理においても、液体の密度標準物質にはない優れた利便性を兼ね備えている。

#### 3.2 密度の絶対測定技術の開発

図1に、シリコン単結晶の密度を絶対測定するために開発したレーザ干渉計を示した<sup>[31]</sup>。日本国キログラム原器にトレーサブルな質量測定を実現するためにシリコン球体の質量が約1 kgとなる大きさを選択した結果、その直径は約94 mmである。真球度が小さい球体の体積は、その直径を多方位から測定して平均直径を求めることにより十分に小さい不確かさで求めることができる。このため真球度が100 nmよりも小さいシリコン球体が密度の特定標準器として用いられている。

SI基本単位であるメートルは、定義された光速と、周波数が校正された光の波長から決められるので、レーザ干渉計の光源周波数は秒の定義にトレーサブルな方法で校正されていなければならない。しかし、長さ測定の度に光周波数を絶対測定することは困難なので、秒の定義にトレーサブルな方法で周波数があらかじめ絶対測定された幾つかの周波数安定化レーザの推奨波長が国際度量衡委員会 (CIPM) によって決められている。シリコン球体の直径測定では、よう素安定化He-Neレーザの推奨波長を基準として校正されたレーザダイオードを光源とすることによりメートルの定義へのトレーサビリティを確保している。

光波による正確な直径測定のためには、球体表面の酸化膜の厚さを評価し、入射光が表面で反射する際の位相変化を評価することが重要である。特にアボガドロ定数などの基礎物理定数を決定してキログラムなどのSI基本単位を再定義するためには、シリコン球体を直径のサブナノメートルの精度で測定することが求められる。シリコン球体の表

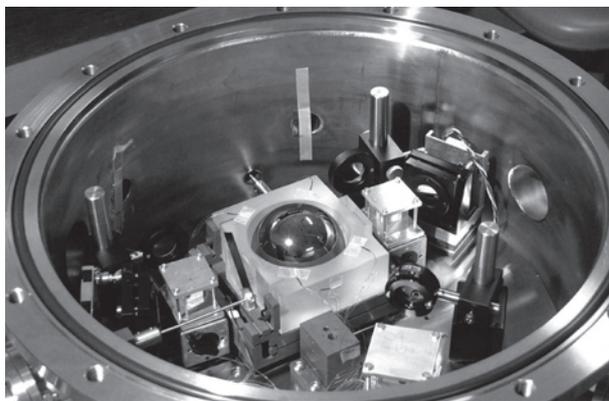


図1 シリコン球体の直径を測るレーザ干渉計

面は通常3~5 nmの酸化膜で覆われているので表面分析技術の導入が必要である。そのために従来はシリコン球体表面のエリプソメトリーを行ってきたが、近年ではX線反射率法（XRR）やX線光電子分光法（XPS）などの表面分析技術を併用し、より正確で信頼性の高い表面計測が行われている。シリコン単結晶にも一定の熱膨張係数があるので、直径測定の際の球体温度を1 mK程度の不確かさで測定することが求められる。そのため最近では真空中における物体の温度をより一定に保つためのアクティブな放射シールドを導入するなどの改良が加えられている。

シリコン単結晶の密度を絶対測定するための要素技術を表1に列举した。SI単位の定義にトレーサブルな固体密度標準を確立するためには光周波数標準、温度標準、表面分析技術、質量標準など多くの計測標準が必要である。これらの標準を組み合わせる新たな密度標準を構築した。

### 3.3 密度比較測定技術の開発

トレーサブルな浮ひょう、密度標準液、振動式密度計などをユーザーに供給するためには、特定標準器である単結晶シリコン球体の密度を基準として密度を比較計測する技術が必要である。このために産総研では以下に示す液中ひょう量装置、浮ひょう校正装置、磁気式密度計などの開発を行った。

#### 3.3.1 液中ひょう量法による固体材料の密度校正

シリコン球体の密度を基準として固体材料の密度を校正するために開発した液中ひょう量装置の構造を図2に示した<sup>[32]</sup>。作業液体には表面張力が小さく、密度が安定なトリデカン（n-C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>）が用いられている。荷重交換装置を用いて単結晶シリコン球体と測定対象物である固体材料とを交互に液中ひょう量することにより、これらの密度差を  $4 \times 10^{-8}$  の相対標準不確かさで校正することができる。温度分布や液体の自重による密度勾配の影響を補正するために、垂直方向に配置した2個の単結晶シリコン球体の中間に固体材料

表1 シリコン単結晶の密度の絶対測定のために開発した要素技術

要素技術	開発目標	目標達成のために開発した要素技術
光周波数の計測・制御	周波数固定のガスレーザーによる直径のナノメートル計測（広帯域での光周波数制御が実用的に困難だった頃の開発目標）	エタロンの機械的走査（mechanical scanning）による干渉フリンジの変調・解析技術：3 nm の直径測定精度を実現（1994年）
	レーザーダイオードの導入による光源周波数の広帯域制御と直径の完全自動計測化	20 GHz 帯域での光源周波数計測制御
	サブナノメートルの精度での直径測定	位相シフト法（phase shifting method）による直径の完全自動計測：直径測定精度を1 nmに改良（2007年） ダークフリンジ法による干渉フリンジ計測：量子ノイズによる限界まで性能を向上（開発中）
表面分析	シリコン球体表面の酸化膜の厚さの評価	球体表面の分光エリプソメトリー（～1996年） X線反射率法（XRR）とX線光電子分光法（XPS）の併用（2007年）
	温度計測・制御	真空中におけるシリコン球体の温度の精密測定
球体の方位制御	真空中での多方位からの直径測定	真空中における球体の方位自動制御メカニズムの開発とそのコンピュータ制御（1994年）
体積の誘導	不完全な球体の体積の決定	幾何学的考察による体積誘導方法の確立
質量計測	真空中におけるシリコン球体の質量評価	空気浮力精密補正のためのシンカーシステムの導入 シリコン球体表面での吸着係数の評価

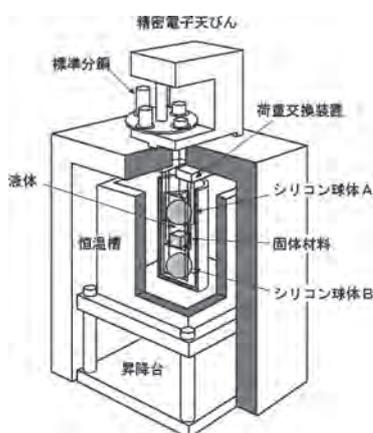


図2 液中ひょう量装置の構造

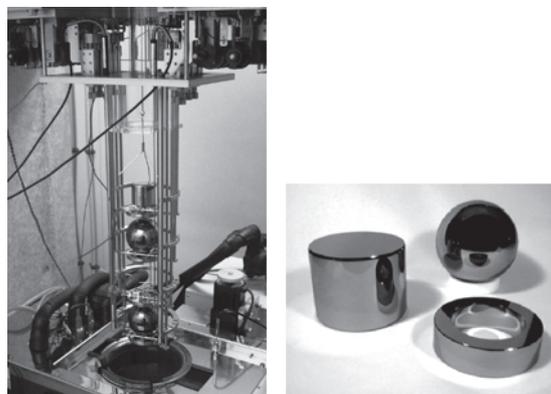


図3 液中ひょう量装置（左）と特定二次標準器として密度校正されたシリコン単結晶（右）。球体の他に円柱、円環など様々な形状のシリコン単結晶が特定二次標準器として用いられている。

が配置されている。この液中ひょう量装置は、JCSSにおいて密度の特定二次標準器として用いられるシリコン単結晶の他に分銅、ガラス、半導体結晶、貴金属など任意の固体材料の密度校正にも用いられている。液中ひょう量装置と密度校正されたシリコン単結晶を図3に示した。

### 3.3.2 衡量法による浮ひょう校正

図4に衡量法による浮ひょうの目盛校正の原理を示した。浮ひょうが作業液体から受ける浮力を電子天びんで測定することにより浮ひょうの棹に付された目盛を校正することができる<sup>[33]</sup>。従来の衡量法においては、水の密度が基準として用いられていたが、水の表面張力は大きく表面の汚染に敏感なため、小さい不確かさで浮ひょうの目盛りを校正することは困難だった。現在では水の代わりにトリデカンが作業液体として用いられている。このため、密度が校正されたシリコン単結晶の円環（特定二次標準器）によってトリデカンの密度を液中ひょう量法で校正する方法が用いられている。この方法により計量法における基準器検査やJCSSにおける浮ひょうの目盛校正が実施されている。

### 3.3.3 磁気浮上式密度計による密度標準液の校正

振動式密度計<sup>[34]</sup>は感度の高い密度測定装置として石油化学業界、アルコール産業、醸造産業、食品産業、医療検査等の多くの分野で用いられている。通常は水と空気のみを密度標準物質として校正されるため、標準物質の密度と異なる領域で用いた場合の不確かさは大きい。このため、密度が約 0.5 g/cm<sup>3</sup>から 2.0 g/cm<sup>3</sup>までの領域において、密度の異なる幾つかの密度標準液を供給することにより、振動式密度計の信頼性とトレーサビリティを確保することができる。

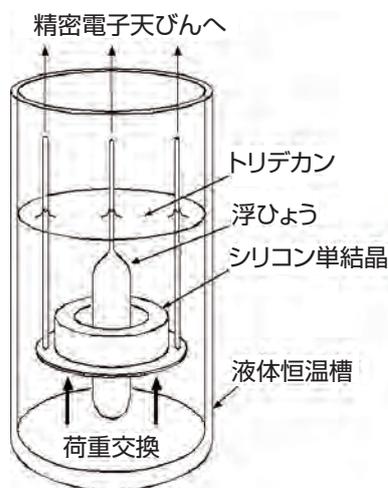


図4 浮ひょうの目盛校正に用いられるシリコン単結晶

図5に密度標準液を校正するために産総研で開発した磁気浮上式密度計を示した<sup>[35]</sup>。この密度計は図2に示した液中ひょう量装置と同じ原理で流体の密度を測定するものであるが、磁気浮上による非接触の懸垂機構を用いているため、メニスカスにおける表面張力の影響を受けることなく、加圧流体や蒸気圧力の高い液体の密度も測定することができる。

液中ひょう量装置によって密度が校正されたシリコン単結晶をシンカーとして用いることにより、広い温度・圧力範囲においてトレーサブルな密度標準液を供給することができる。この方法で校正された密度標準液の相対標準不確かさは  $7 \times 10^{-6}$  である。産総研での測定結果は、JCSSにおける登録校正事業者の測定結果が正しいことを検証するための技能試験を実施する際の参照値として用いられている。

## 4 校正の不確かさと国際同等性の検証

我が国では3.2節で述べたように固体密度の絶対測定によって単結晶シリコン球体の密度を決定し、これを計量法における密度の特定標準器に指定している。この特定標準器の値と不確かさを表2に示した。これらは2005年までに当所で実施した密度の絶対測定結果に基づくものであり、密度の相対合成標準不確かさは  $1.2 \times 10^{-7}$  である。

我が国の固体密度標準の絶対値とその不確かさの妥当性を検証し、その国際同等性を確認することは、計量標準における国際相互承認 (MRA) を進展させ、我が国の密度計測器の信頼性を示す上で重要な課題である。このため筆者は2000年頃から国際度量衡委員会 (CIPM) 質量関連

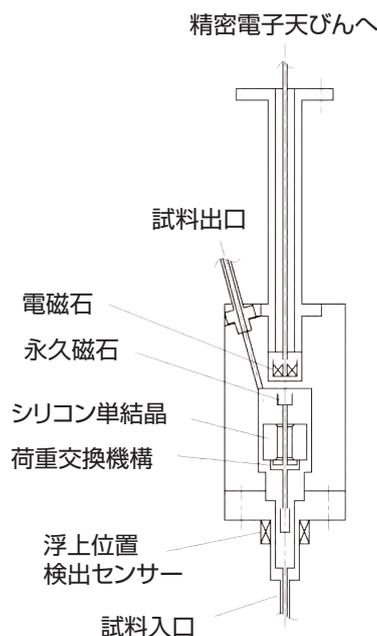


図5 磁気浮上式密度計

量諮問委員会（CCM）の密度作業部会（WGD）で行うべき基幹比較（key comparison）について調べるために、各国の計量標準研究機関へアンケートを配布し、各国で保有している密度標準の現状と密度の校正方法について調査した。その結果、単結晶シリコン球体とそのための光波干渉計を保有し、産総研のように密度の絶対値の基準を保持している計量標準研究機関は極めて少ないが、既に多くの国において水ではなくシリコン単結晶などの固体密度標準に基づいてトレーサビリティの構築を開始していることが判明した。そこで、NMIJが幹事所（pilot laboratory）となり、CIPMが主催する密度の基幹比較を世界で最初に実施した。この基幹比較では各国の密度標準の国際同等性を評価するためにNMIJの単結晶シリコン球体を2001年から2002年にかけて参加国に輸送し、各参加国の液中ひょう量法によってその密度を測定し値を比較した。

NMIJを含む8ヶ国の計量標準研究機関での測定結果を図6に示した。NMIJの値は最も不確かさが小さく、他の参加国の値とも不確かさの範囲内で整合している。これらの値の重み付け平均から求められた参照値（reference value）はSIの定義にトレーサブルな密度の値として最も信頼性が高い。NMIJの値はこの参照値とも良く一致する。これにより我が国における密度の絶対測定技術と比較測定技術の信頼性の高さが検証された。

密度標準液についてもCIPMが主催する密度の基幹比較CCM.D-K2が2005年までに実施された。NMIJの校正結果はこの基幹比較においても国際同等性が検証されている。

### 5 密度のトレーサビリティ体系の確立と社会への貢献

産総研ではJCSSによる密度標準供給を開始するために2000年頃からJCSS認定機関となる製品評価技術基盤機構との打合せを開始し、ISO/IEC 17025規格に基づいて密度の校正事業を実施するのに当たって必要となる技術的要求事項適用指針の策定を開始した。この指針は特定標準器となる単結晶シリコン球体へのトレーサビリティの確保の方法や校正の頻度、浮ひょうや密度標準液、振動式密度計の校正方法などを規定するためのものであり、候補となる複

表2 20 °C、101.325 kPaにおける特定標準器S4、S5の体積、質量、密度の絶対値

物理量	単位	球体 S4	球体 S5	相対合成標準不確かさ $u_{rel}/10^{-6}$
体積	cm <sup>3</sup>	429.601242	429.615387	0.119
質量	g	1000.578619	1000.612019	0.016
密度	kg·m <sup>-3</sup>	2329.08689	2329.08795	0.120

数の校正事業者との共同作業として検討を加えた。策定に当たっては登録校正事業者が構築する校正システムにできるだけ多くの自由度を与えながら、校正の不確かさを正確に評価することができるようにし、将来においても密度の校正事業を多様な形態で発展させることができるように配慮した。密度の校正事業のための最初の技術的適用指針が完成した2001年からは、JCSS登録校正事業者となるための申請が幾つかの校正事業者からあり、産総研関係者は技術アドバイザーとして製品評価技術基盤機構が実施する認定審査に協力した。

密度の絶対測定技術と比較測定技術によって構築したトレーサビリティ体系を図7に示した。密度が絶対測定された単結晶シリコン球体S4、S5をトレーサビリティの頂点（特定標準器）とし、これに連鎖して液中ひょう量法で校正されたシリコン単結晶（図3参照）が登録校正事業者の最上位の標準器（特定二次標準器）として用いられている。JCSSではこの特定二次標準器を基準としてISO/IEC 17025規格に適合した登録校正事業者が浮ひょう、密度標準液、振動式密度計などユーザーの計測器を校正している。

2001年から開始したJCSSによる密度の標準供給件数は順調に増加し、2007年までの実績として年間約6000件の校正証明書がユーザーの密度計測器のために発行されている。特に酒類のアルコール濃度計測に関しては従来は「振動式密度計によるアルコール分の測定」は「国税庁所定分析法とは異なる測定方法で合理的かつ正確であると認め

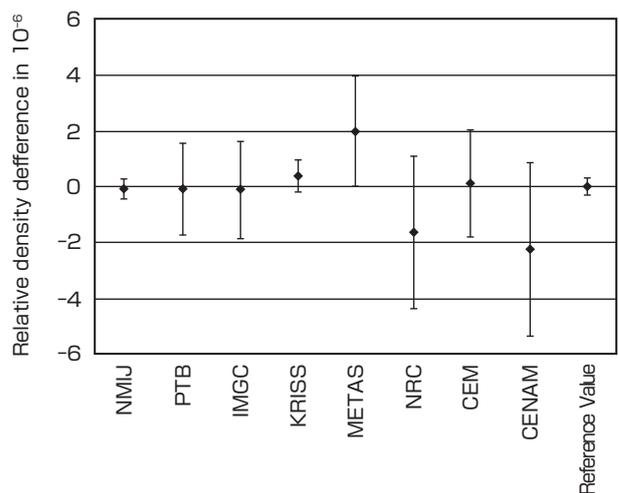


図6 CIPMが主催する密度の基幹比較CCM.D-K1の測定結果。持ち回り標準器として1 kgの単結晶シリコン球体を参加国の計量標準研究機関に輸送し、各参加機関の固体密度標準を基準とした液中ひょう量装置により持ち回り標準器の密度を測定した。エラーバーは拡張不確かさ（ $k=2$ ）を表す。NMIJ：産総研計量標準総合センター。PTB：ドイツ、IMGC：イタリア（現在のINRIM）、KRIS：韓国、METAS：スイス、NRC：カナダ、CEM：スペイン、CENAM：メキシコの計量標準研究機関。Reference value（参照値）はこれら全ての測定結果の重み付け平均値を表す。

られる方法」としてその使用が認められていたものの、その使用にあたっては国税庁への申告が義務付けられていた。また、密度をアルコール濃度に換算するためのアルコール表については、国税庁所定分析法に値が記載されていたが、JCSSに基づいて校正された振動式密度を酒税の分野においても導入するためには産総研が計量法において使用しているアルコール表との整合を図る必要があった。このため、国税庁と連携し、産総研で使用しているアルコール表をホームページ上で公開し、醸造産業の関係者が産総研のアルコール表を参照することができるようにした。これにより、JCSSに基づいて校正された振動式密度計で測定したアルコール濃度が酒税法における賦課の根拠として用いることが可能となった。これによって振動式密度計の普及が進み、2007年からは国税庁による規制が緩和され「振動式密度計によるアルコール濃度の測定」が国税庁所定分析法に取り入れられた。すなわち、JCSSで認定された登録校正事業者が供給する密度標準液で校正された振動式密度計であれば自由に酒類のアルコール分の測定に用いることができるようになったのである。JCSSによって認定された密度計測器は行政においてもその信頼性が認められ、醸造産業などでもその使用が着実に増加しつつある。

## 6 新しい計測評価技術への発展

密度の比較測定技術のなかでJCSSに取り入れられているものについては3.3節で述べたが、産総研ではその他にも新しい密度比較計測技術を開発し、材料の先端的計測評価技術や省エネルギー技術などに貢献するための計測技術開発を行っている。圧力浮遊法<sup>[36]</sup>によるシリコン固体密度比較技術は、元々はアボガドロ定数の高精度化を目標としてシリコン結晶内の微小な密度分布を検出するために開発した計測技術であるが、その相対密度差の測定精度が極めて高く  $10^{-7}$ ~ $10^{-8}$ まで検出することができるので薄膜の密

度計測<sup>[37]</sup>にも応用することが可能である。シリコン基盤上に形成された厚さ10~100 nmの薄膜密度を約 0.1 %の相対不確かさで測定することに成功した。この計測技術を用いて、異なる製法で蒸着した酸化膜の密度を評価し、最も緻密な密度をもつ膜の製造プロセスを特定することが可能となった<sup>[38]</sup>。

更に最近では3.3.3項で述べた磁気浮上式密度計を改良し、試料流体そのものもつ反磁性の影響をほぼ完全にキャンセルすることができる新しいPVT性質（圧力-密度-温度関係）計測技術を開発した<sup>[39]</sup>。この新しい磁気浮上式密度計はシリコン単結晶とは密度の異なるゲルマニウム単結晶もシンカーとして用いたダブルシンカー方式を採用したものであり、作動流体や代替冷媒のPVT性質をより高精度に計測することが可能である。

シリコン固体密度標準を用いたこれらの計測技術の応用例を表3にまとめた。これらはシリコン単結晶の密度を基準とする密度標準体系があつて初めて創出されたものであり、従来の水の密度を基準とする標準体系から開発することは極めて困難であつたと言えよう。

## 7 おわりに

完全に近い結晶性を有するシリコン単結晶は形状安定性、密度安定性など固体密度標準物質としての優れた材料特性を備えている。産総研ではシリコン球体の直径と質量の絶対測定から密度を絶対測定する技術を開発し、密度の比較計測技術との統合によって水に代わる新しい密度標準体系を構築した。これらの密度計測技術は計量法における基準器検査制度や検定制度などに取り入れられただけではなく、JCSSにおける密度のトレーサビリティ体系の構築を実現し、産業界で用いられる密度計測器のトレーサビリティの確保に貢献している。JCSSによって校正される密度計測器の校正件数は着実に増加しつつある。

この固体密度標準体系を新しい材料評価技術や熱物性

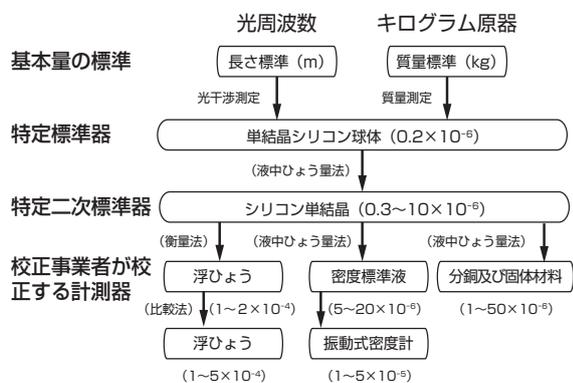


図7 単結晶シリコン球体の密度を頂点とするトレーサビリティ体系。括弧内の数値は95 %の信頼の水準における相対拡張不確かさを表す。

表3 新しい密度比較計測技術の開発と応用

測定方法	特徴	応用例
圧力浮遊法	シリコン単結晶の試料間の微小な密度差を検出	シリコン結晶内の密度分布評価
	相対密度差の測定の不確かさは $10^{-7}$ ~ $10^{-8}$	シリコン結晶内の欠陥評価
	極めて高い精度の温度制御を要する ( $10$ ~ $100$ $\mu$ K)	
薄膜の密度計測		薄膜製造プロセスの評価
		SAWデバイスの密度評価
		フレキシブルプリント基盤の密度評価
磁気浮上法	PVT性質の精密計測	気体、液体の密度計測
	磁化率が未知の流体であってもその反磁性の影響をほぼ完全に相殺させて密度計測を行うことが可能	作動流体、代替冷媒の熱物性評価
	シリコンとゲルマニウムの単結晶からなるダブルシンカー方式を採用	省エネルギー技術開発
		地球環境保全
		炭酸ガス排出抑制

計測技術などと統合させて更に発展させ、デバイスや省エネルギー技術の開発にも積極的に応用できるようにすることが今後の課題である。

## 謝辞

本研究開発を行うにあたり、密度のトレーサビリティ体系構築のために貢献された小野晃産総研副理事長（元計量研究所熱物性部長）、単結晶シリコン球体と液中ひょう量装置の導入に貢献された田中充産総研計測標準研究部門長（元計量研究所熱物性部物性計測研究室長）、計測標準研究部門 物性統計科 流体標準研究室の早稲田篤主任研究員、倉本直樹研究員、粥川洋平研究員をはじめとする関係者の皆様に深く感謝の意を表します。

## 用語説明

用語1： 相対合成標準不確かさ：従来、誤差と呼ばれていた測定の本質を表す概念がISO/IECでは「測定の不確かさの表現に関するガイド (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)」として統一的にまとめられている。ある量 $x$ の測定のばらつきを標準偏差で表したものが標準不確かさ $u(x)$ 、多数の入力パラメータの標準不確かさを誤差の伝播式によって合成した測定結果 $y$ の標準不確かさを合成標準不確かさ $u_c(y)$ 、合成標準不確かさを測定結果の相対量として表したものが相対合成標準不確かさ $u_{c,r}(y) = u_c(y)/y$ である。

用語2： MRA：Mutual Recognition Arrangementの略。計量標準の分野では世界の地域あるいは国家の間でそれぞれの計量標準研究機関 (NMI: National Metrology Institute) が供給する標準の同等性を国際比較を介して互いに認め、各NMIが発行する校正証明書を互いに承認すること。これにより、あるNMIが校正した計測器を再校正することなく他の国や地域でもそのまま使用することができ、校正のワンストップサービスを実現することができる。TBT協定に基づいて強制規格、任意規格や適合性評価手続きの策定における透明性を確保し、国際規格や国際的ガイドを基礎として国際的な調和を進め、貿易障壁としての基準・認証制度を可能な限り低減することを目指したもの。

用語3： トレーサビリティ：国際標準や国家標準を基準として、比較（校正）の連鎖により、ユーザーレベルの計測器に至る計量管理システムの総称。特にISO/IEC 17025規格においては、国際単位系(SI)の定義に従って実現された量をトレーサビリティの基準にすることが定められている。

用語4： 校正事業者登録制度 (JCSS: Japan Calibration

Service System)：1993年11月より計量法に基づく校正事業者認定制度として発足し、2005年7月より校正事業者登録制度となった。国際標準化機構 (ISO) 及び国際電気標準会議 (IEC) が定めた校正機関に関する基準 (ISO/IEC 17025 規格) の要求事項に適合しているかどうかを審査し、校正事業者を登録する制度。

用語5： ISO/IEC 17025 規格：試験所・校正機関等のサービスの品質管理に関する国際標準文書。産総研計量標準総合センター (NMIJ) の実施する物理標準供給については、同規格に基づいた品質管理及び第三者認証が実施されている。

## キーワード

密度、標準、水、シリコン単結晶、トレーサビリティ、アボガドロ定数

## 参考文献

- [1] K. Fujii: Present state of the solid and liquid density standards, *Metrologia*, 41 (2), S1-S15 (2004).
- [2] 独立行政法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター(訳編者): 国際単位系(SI)国際文書第8版(2006)/日本語版, 日本規格協会(2007).
- [3] 藤井賢一: 密度の計測技術とトレーサビリティ—シリコン単結晶に基づく密度標準体系について—, *熱物性*, 13, 201-210 (1999).
- [4] 藤井賢一: 密度標準と質量の単位をめぐる最近の動き, *計測と制御*, 41 (2), 155-162 (2002).
- [5] C. Guillaume: La Creation du B.I.P.M. et Son Oeuvre, Paris, Gauthier-Villars (1927).
- [6] J. Patterson and E. C. Morris: Measurement of absolute water density, 1 °C to 40 °C, *Metrologia*, 31, 277-288 (1994).
- [7] R. Masui, K. Fujii and M. Takenaka: Determination of the absolute density of water at 16 °C and 0.101 325 MPa, *Metrologia*, 32, 333-362 (1995/96).
- [8] H. Craig: Isotopic variation in meteoric waters, *Science*, 133, 1833-1834 (1961).
- [9] M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto and N. Bignel: Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based of recent experimental reports, *Metrologia*, 38, 301-309 (2001).
- [10] A. H. Cook and N. W. B Stone: Precise measurements of the density of mercury at 20 °C. I. Absolute displacement method, *Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A*, 250, 279-323 (1957).
- [11] A. H. Cook: Precise measurements of the density of mercury at 20 °C. II. Content method, *Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A*, 254, 125-154 (1961).
- [12] K. D. Sommer and J. Poziemski: Density, thermal expansion and compressibility of mercury, *Metrologia*, 30, 665-668 (1993/94).
- [13] J. B. Patterson and D. W. Prowse: Comparative measurement of the density of mercury, *Metrologia*, 21, 107-113 (1985).
- [14] A. Ooiwa, M. Ueki and R. Kaneda: New mercury interferometric baromanometer as the primary pressure standard of Japan, *Metrologia*, 30, 565-570 (1993/94).

- [15] M. R. Moldover, J. P. M. Trusler, T. J. Edwards, J. B. Mehl and R. S. Davis: Measurement of the universal gas constant  $R$  using a spherical acoustic resonator, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 93, 85-144 (1988).
- [16] W. K. Clothier, G. J. Sloggett, H. Bairnsfather, M. F. Curry and D. J. Benjamin: A determination of the Volt, *Metrologia*, 26, 9-46 (1989).
- [17] 藤井賢一: 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の決定をめぐる最近の動き—, *日本物理学会誌*, 57 (4), 239-246 (2002).
- [18] P. Becker, D. Schiel, H.-J. Pohl, A. K. Kaliteevski, O. N. Godisov, M. F. Churbanov, G. G. Devyatikh, A. V. Gusev, A. D. Bulanov, S. A. Adamchik, V. A. Gavva, I. D. Kovalev, N. V. Abrosimov, B. Hallmann-Seiffert, H. Riemann, S. Valkiers, P. Taylor, P. De Bièvre and E. M. Dianov: Large-scale production of highly enriched  $^{28}\text{Si}$  for the precise determination of the Avogadro constant, *Meas. Sci. Technol.*, 17, 1854-1860 (2006).
- [19] アルコール濃度測定《国際アルコール表》: 第4回国際法定計量会議制定, 国際法定計量機関(OIML), *国際勧告 No. 22* (1972).
- [20] P. J. Mohr and B. N. Taylor: CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2002, *Rev. Mod. Phys.*, 77 (1), 1-107 (2005).
- [21] 藤井賢一: 質量標準と基礎物理定数—質量の単位の定義をめぐる最近の動き, *応用物理*, 68, 656-662 (1999).
- [22] P. Becker, P. De Bièvre, 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, 1-14 (2007).
- [23] K. Fujii, M. Tanaka, Y. Nezu, K. Nakayama, H. Fujimoto, P. De Bièvre and S. Valkiers: Determination of the Avogadro constant by accurate measurement of the molar volume on a silicon crystal, *Metrologia*, 36, 455-464 (1999).
- [24] H. A. Bowman, R. M. Schoonover and C. L. Carroll: A density scale based on solid objects, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A*, 78, 13-40 (1974).
- [25] A. J. Leistner and G. Zosi: Polishing a 1-kg silicon sphere for a density standard, *Appl. Opt.*, 26, 600-601 (1987).
- [26] A. J. Leistner and W. J. Giardini: Fabrication and sphericity measurements of single-crystal silicon spheres, *Metrologia*, 31, 231-243 (1994).
- [27] K. Fujii, M. Tanaka, Y. Nezu, K. Nakayama, R. Masui and G. Zosi: Interferometric measurements of the diameters of a single-crystal silicon sphere, *Rev. Sci. Instrum.*, 63, 5320-5325 (1992).
- [28] K. Fujii, M. Tanaka, Y. Nezu, K. Nakayama and R. Masui: Accurate determination of the density of a crystal silicon sphere, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 42, 395-400 (1993).
- [29] K. Fujii, M. Tanaka, Y. Nezu, A. Leistner and W. Giardini: Absolute measurement of the density of silicon crystals in vacuo for a determination of the avogadro constant, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 44, 542-545 (1995).
- [30] K. Fujii, M. Tanaka, Y. Nezu, K. Nakayama, H. Fujimoto, P. De Bièvre, and S. Valkiers: Determination of the Avogadro constant by accurate measurement of the molar volume of a silicon crystal, *Metrologia*, 36, 455-464 (1999).
- [31] 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, 476-480 (2007).
- [32] K. Fujii: Precision density measurements of solid materials by hydrostatic weighing, *Meas. Sci. Technol.*, 17, 2551-2559 (2006).
- [33] 坂本裕子: 浮ひょうと国税庁所定分析法におけるアルコール濃度計測法, *計測標準と計量管理*, 58 (1), 10-14 (2008).
- [34] 尾林正信: 振動式密度計と密度標準液のJCSS校正について, *計測標準と計量管理*, 58 (1), 15-19 (2008).
- [35] N. Kuramoto, K. Fujii and A. Waseda: Accurate density measurements of reference liquids by a magnetic suspension balance, *Metrologia*, 41, S84-S94 (2004).
- [36] A. Waseda and K. Fujii: Density comparison measurements of silicon crystals by a pressure-of-flotation method at NMIJ, *Metrologia*, 41, S62-S67 (2004).
- [37] A. Waseda, K. Fujii and N. Taketoshi: Density measurement of a thin-film by the pressure-of-flotation method, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 54 (2), 882-885 (2005).
- [38] A. Waseda and K. Fujii: Density evaluation of silicon thermal-oxide layers on silicon crystals by the pressure-of-flotation method, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 56, 628-631 (2007).
- [39] Y. Kano, Y. Kayukawa, K. Fujii and H. Sato: A new method for correcting a force transmission error due to magnetic effects in a magnetic levitation densimeter, *Meas. Sci. Technol.*, 18, 659-666 (2007).

(受付日 2008.6.2, 改訂受理日 2008.7.18)

#### 執筆者略歴

藤井 賢一 (ふじい けんいち)

1982年慶應義塾大学工学部機械工学科卒業、1984年同大学大学院工学研究科機械工学専攻修了。博士(工学)。1984年計量研究所(当時)入所。密度標準と流体の音速の精密測定などに従事。1994年から2年間、米国標準技術研究所(NIST)に客員研究員として滞在し、ワットバランス法によるプランク定数の測定に関する研究を行った。現在、産総研計測標準研究部門物性統計科流体標準研究室長。密度、粘度、屈折率の標準開発やX線結晶密度法によるアボガドロ定数の測定に従事。国際度量衡委員会(CIPM)質量関連量諮問委員会(CCM)密度作業部会(WGD)議長、単位諮問委員会(CCU)委員、CODATA基礎定数作業部会委員。

#### 査読者との議論

##### 議論1 試料の作製と評価の重要性について

質問(村山 宣光)

本研究の成功は、シリコン単結晶の密度の絶対測定のための各種要素技術の開発とともに、高品質なシリコン単結晶球体の作製によるものと考えられます。シリコン単結晶球体の作製および品質評価(純度、結晶欠陥等)について言及されると、さらに本論文の構成学的価値が高まると思います。

回答(藤井 賢一)

シリコン単結晶を真球度の高い1kgの球体に研磨する技術がCSIRO(オーストラリア連邦科学産業研究機構)で開発されたことは、水に代わる新たな密度標準の確立を目指すに至った重要な動機なので、3章冒頭部分にその作製方法と品質評価を加筆しました。また、研磨方法の詳細については参考文献[26]を追加しました。単に密度標準として使用するためであればシリコン結晶の純度や結晶欠陥を

評価することは重要ではなく、その密度安定性を計測で保証できれば十分です。しかし、アボガドロ定数を決める場合には、不純物が密度や格子定数に与える影響を補正し、点欠陥や空孔などの濃度を定量化して、単位格子に含まれる平均原子数を正確に評価することが不可欠となります。通常の機械的除去方法によって球体を研磨すると表面付近に結晶欠陥が混入し、アボガドロ定数を正確に決めることが困難になります。このため、CSIRO では研磨の最終段階で化学的除去方法を取り入れた研磨方法 (mechano-chemical polishing) を採用し、結晶に与えるダメージが最小とするような工夫を加えました。このような研磨を行うことによって、球体としての幾何学的精度だけではなく、結晶としての完全性も保証されるような球体が得られるようになりました。

## 議論2 専門用語について

質問 (村山 宣光、田中 充)

「相対合成標準不確かさ」、「SI 単位の定義にトレーサブルな標準」について、定義や考え方を説明することにより、他分野の読者の理解が深まると思います。

回答 (藤井 賢一)

謝辞の後に「用語説明」を加え、相対合成標準不確かさやトレーサビリティなどについて説明しました。

## 議論3 科学的ニーズについて

質問 (田中 充)

「2.2 科学的ニーズ」基礎物理定数の必要性として記載されているのは必ずしも科学的ニーズを網羅していないので、他の事例も挙げるのが良いと思います。「 $R_k$  (あるいは  $a$ ) を通じた理論の検証」などについても言及すべきではないでしょうか。

回答 (藤井 賢一)

アボガドロ定数を測定する科学的ニーズとして、交流ジョセフソン効果や量子ホール効果などに用いられている理論の検証も挙げられることを 2.2 節に加筆しました。

## 議論4 本格研究を構成する第1種基礎研究として位置づけるべき研究課題について

質問 (田中 充)

単結晶によるアボガドロ定数決定の研究が、出発点として記載されています。むしろ、球の体積測定技術を第1種基礎研究としたほう

がわかりやすいのではないのでしょうか。科学的アウトプットも本格研究の目標に入れているので、単結晶によるアボガドロ定数決定の研究からスタートすると分かりにくいと思います。

回答 (藤井 賢一)

第2種基礎研究のためのシナリオについてですが、球体の体積測定技術を高精度化するための研究を開始した 1984 年頃は、当時の計量研究所で行っていた水の密度の絶対測定のために石英球体の体積測定が必要だったということが挙げられます。しかし、この研究に必要とされる体積測定精度は 7 桁程度であったため、更に高い精度で体積を求める必要性が生じた理由はやはりアボガドロ定数の高精度化にあったと言えるでしょう。密度標準に不可欠な体積測定技術の開発を第1種基礎研究として捉えられることもできますが、体積測定精度を 8 桁まで向上させるに至ったきっかけは 1987 年に CSIRO で開発されたシリコン球研磨技術であり、この開発もやはりアボガドロ定数の高精度化を意図したものであったと理解しています。

## 議論5 社会や産業での製品化研究の記述について

質問 (田中 充)

登録校正事業者への指導、認定審査への貢献、認定技術基準の作成など著者は成果普及活動に大きな貢献がありました。アルコール表などについても、産総研の告示や国税庁の通達の関係などについても述べるべきでしょう。また、CCM 密度作業部会などの国際活動も追記されるほうが良いでしょう。

回答 (藤井 賢一)

4 章では我が国の密度標準の国際的同等性を検証するために筆者らが世界で最初に密度の CIPM 基幹比較を実施し、CIPM の質量関連量諮問委員会 (CCM) 密度作業部会 (WGD) の活動に貢献していることなどを加筆しました。

5 章「密度のトレーサビリティ体系の確立と社会への貢献」の部分ですが、登録校正事業者への技術指導、技術アドバイザーとしての JCSS 認定審査への貢献、JCSS 認定技術基準の作成などにも貢献したことなどを加筆しました。特に、これらについては多くの時間を要した部分であり、トレーサブルな計測を行うに当たってのキーポイントを校正事業の関係者あるいは技術者に正しく理解して頂けるよう度重なる説明と打合せを実施しました。また、校正事業者との交流を通じてユーザーが求めている技術や情報が何なのかを知る機会が得られたことも貴重であり、産総研が社会貢献を果たす上で重要なプロセスであると考えています。