

# ガス中微量水分測定信頼性の飛躍的向上

## — 計量トレーサビリティの確立と計測器の性能評価 —

阿部 恒

産総研で確立した微量水分の国家標準をもとにして、ガス中の微量水分測定の信頼性が近年になって飛躍的に向上した。その結果、従来の微量水分測定法の問題点が明らかになった。本稿では、微量水分測定の信頼性向上を目標に産総研が策定したシナリオ、世界的にも独自の方法による我が国の微量水分国家標準の開発、国家標準を産業現場につなぐ計量トレーサビリティ体系の整備、そして国家標準との比較測定によって明らかとなってきた市販計測器の課題を述べる。微量水分測定の信頼性の飛躍的向上により、産業現場で使われる高純度ガスの適確な評価が可能になった。

キーワード：微量水分、一次標準、湿度、トレーサビリティ、信頼性

### A marked improvement in the reliability of the measurement of trace moisture in gases

– Establishment of metrological traceability and a performance evaluation of trace moisture analyzers –

Hisashi Abe

The reliability of the measurement of trace moisture in a gas was improved markedly owing to the establishment of a trace moisture standard at AIST. As a result, problems with conventional methods for measuring trace moisture in gases were revealed. This article presents the scenario which we adopted to improve the reliability of measurement of the trace moisture, the development of a national trace moisture standard, the provision of a metrological system traceable to a national standard for industrial measurements, and problems revealed of trace moisture analyzers available commercially through comparisons with the national standard. This improvement makes it possible to evaluate properly the quality of high purity gases used in industry.

Keywords: Trace moisture, primary measurement standard, humidity, metrological traceability, reliability

#### 1 はじめに

水は人類にとって欠かすことのできない大切な物質であるが、その一方で、高真空または高純度ガスを必要とする科学実験や製造プロセスなどでは、残留不純物としてよく問題にされる物質でもある。これは水が大気中に大量に存在し、多くの物質表面に対して高い吸着性を示すからである。すなわち、外部から浸入する可能性が常にある物質であり、一度内部へ入り込めば、すぐにどこかへ吸着する性質があるため、水は除去しづらい極めてやっかいな不純物と考えられている。したがって、いかなる科学実験や製造プロセスにおいても、要求される条件が、より高真空へ、より高純度へと進めば、いずれどこかで残留水分の影響を考慮する必要性が生じる。実際、半導体製造分野では、デバイスの急速な高集積化・微細化に伴って、製造過程で使用される材料ガスの高純度化が進み、近年、材料ガス中の残留水分の微量レベルでの制御が重要な課題となっ

ている。例えば、ウエハ表面の汚染防止用に使われる高純度窒素ガスの場合、物質質量分率（モル分率）で数 nmol/mol (ppb) 以下（大気圧下での霜点<sup>用語1</sup>が-100℃以下に相当）の残留水分制御が必要とされている<sup>[1]</sup>。また、窒化ガリウム（GaN）系の発光ダイオードでは、材料ガス中の1 μmol/mol (ppm) 以下のごく微量な残留水分（霜点が-75℃以下に相当）によって、発光効率の著しい低下が見られた報告がある<sup>[2]</sup>。こういった微量レベルでの水分制御や残留水分の影響の正しい理解には、信頼性の高い水分測定が不可欠となる。

図1は我が国において、現在までに国家標準が確立されている湿度領域を示している。ガス中の水分量（湿度）を測定する計測器はそれぞれの領域ごとに様々な種類<sup>[3]</sup>のものが販売されており、多くの製造現場等で使用されている。しかし、1 μmol/mol (ppm) 以下の微量水分領域になると、それらの計測器を同じ計測現場で使用しても、機器ごとに

産業技術総合研究所 計測標準研究部門 〒305-8563 つくば市梅園 1-1-1 中央第3  
National Metrology Institute of Japan, AIST Tsukuba Central 3, 1-1-1 Umezono, Tsukuba 305-8563, Japan E-mail: abe.h@aist.go.jp

Original manuscript received May 13, 2009, Revisions received June 25, 2009, Accepted July 6, 2009

指示が大きく異なることが多々ある。このような問題が生じた場合、通常は国家標準に基づいて計測器の校正を行うことで解決を図るが、微量水分領域においては、ガス中水分量の国家標準が最近まで無く、校正を行うこと自体が困難であった。それでも必要が生じた場合は、ユーザーや計測器メーカーがそれぞれ何かしらの方法を用いて計測器の校正を試みてきた。しかし、それでも依然として計測器の指示の不一致がよく見られており、微量水分領域での水分測定信頼性は決して高いものとは言えなかった。

この問題に対応するため、産業技術総合研究所(産総研)では微量水分の国家標準(微量水分標準)の確立を行った。ここでは国際単位系へのトレーサビリティが直接確保された一次標準<sup>用語2</sup>と呼ばれる計量学的に最も質が高い標準を開発した。それから微量水分標準の供給(校正サービス)体系の整備を進めた(図2参照)。また、微量水分標準の開発過程において、キャビティリングダウンレーザー分光法(CRDS)と呼ばれる原理に基づく新しい微量水分計が優れた微量水分測定能力をもつことが分かってきた。このように、微量水分の国家標準が確立され、国際単位系へのトレーサビリティが確保された校正サービス体系が整い、高性能な計測器が市場で入手可能になったことから、近年、微量水分測定信頼性が飛躍的に向上した。その一方で、従来の微量水分計測法の問題点が少しずつ明らかになってきている。

本稿では、微量水分測定信頼性向上を目標として産総研が策定したシナリオ、それに沿った研究活動、研究成

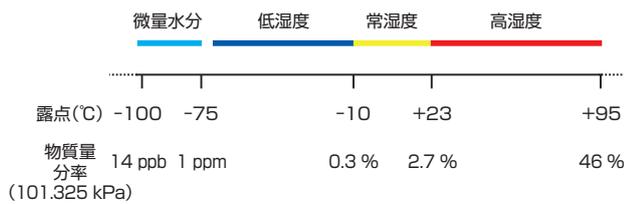


図1 ガス中水分(湿度)の標準供給の現状  
霜点-75℃～-70℃の範囲は現在校正サービス準備中

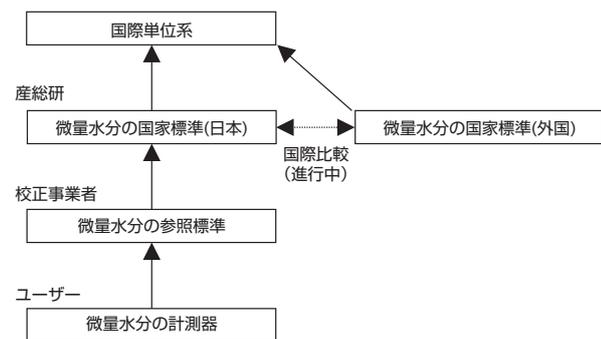


図2 微量水分測定のためのトレーサビリティ体系

果によって生じた微量水分測定信頼性に関する近年の状況変化について紹介する。

## 2 微量水分測定信頼性向上のためのシナリオと目標

産業現場等で微量水分測定が高い信頼性で行われるためには、①微量水分計の目盛りの基礎となる微量水分の国家標準の確立、②計測器の校正サービス体系の整備、③校正対象となる高性能な計測器が必要である。これらの関係を図3に示す。①～③を実現のため解決すべき各課題を、図中左から2列目に示してあり①～③と矢印で結んでいる。これらの課題は、国立標準研究機関、校正事業者、計測器メーカーによる解決が期待されるもので、それぞれが主に取り組むべき課題と考えられるものを矢印でつないでいる。①～③に注目すると、②については国際単位系へのトレーサビリティが確保された校正サービス体系の整備が重要であり、また③については国家標準に基づく実験での性能実証が極めて有効なため、この3つの中では①が最優先事項と考えた。さらに、①は国立標準研究機関が取り組むべき課題であったため、産総研は2001年にガス(窒素)中の微量水分標準の確立を目標とした研究に着手した。微量水分の発生下限の目標は大気圧下での霜点-100℃に相当する14 nmol/mol (ppb)とし、上限は現行の低湿度標準の供給範囲の下限を考慮して-75℃に相当する1 μmol/mol (ppm)とした。測定の不確かさは霜点-100℃付近で0.5℃に相当する、相対標準不確かさ11%とした。これは英国物理学研究所(NPL)が当時目標としていた霜点-95℃での標準不確かさ0.5℃<sup>[4]</sup>をしのぐものとして設定した。②については、標準整備後のしばらくは産総研の国家標準器を使った依頼試験による校正サービスを個別ユーザーに対応し、それと並行して校正事業者を募ることとした。③については、国家標準確立後に、従来から使われていた計測器の評価を国家標準に基づいて行い、性能が高い機種を見出すことを当初考えた。以下このシナリオに沿って行った研究活動について述べる。

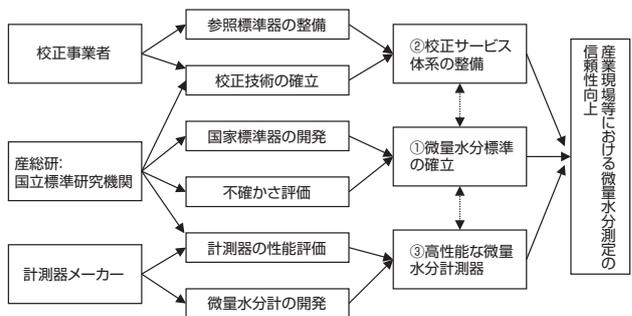


図3 微量水分測定信頼性向上のための要素技術と統合のシナリオ

### 3 微量水分の国家標準の確立

微量水分の国家標準は、標準値の分かった一定の水分を含むガスを発生させる装置（微量水分発生装置）と、その標準値の不確かさ評価を行うことで実現される。国家標準を確立するとき、一般に、自国の国家標準器を外国の国家標準器で校正してもらうことで最終的に国際単位系にトレーサブルにする場合があり、開発途上国はこの方法をとることが多い。一方多くの先進国では、一次標準と呼ばれる自ら国際単位系に直接トレーサブルな標準を開発する。技術力、経費、国内産業のレベル等を総合的に勘案してどちらにするかを定めるが、我が国の場合高度な半導体産業やプロセス産業を有することから、産総研としては自ら一次標準を開発することとした。

その上でさらに重要な決定は、微量水分発生装置の発生方式の選択を行うことであった。ここで産総研は、他国の標準研究機関とは異なる非常にユニークな選択を行った。その理由は、我々がユニークな方式の具体的構想をもっていたこと、ユニークな方式がうまくいけば世界最高精度を達成することも不可能ではないこと、また世界的に見て異なる複数の方式で国家標準を維持したほうが、1種類の方式で統一するよりも、標準の信頼性を高められることである。

#### 3.1 発生方式の選択

微量水分の発生にはいくつかの方法があるが、産総研は拡散管法と呼ばれる方式を採用した。図4は、拡散管方式微量水分発生装置<sup>[5]</sup>の概念図を示している。ステンレス等の金属を材料とした、水溜めと拡散管からなる拡散管セルを、温度・圧力が制御された発生槽内に入れる。セルの水溜め内部には水が入れてあり、中の温度に応じた圧力の水蒸気が発生している。水蒸気は拡散管の中を通り発生槽内へと移動する。これを流量制御された乾燥ガスと混合することで、微量水分を発生させる。ガス中の水の物質分率は、単位時間に蒸発した水分の質量測定（水分蒸

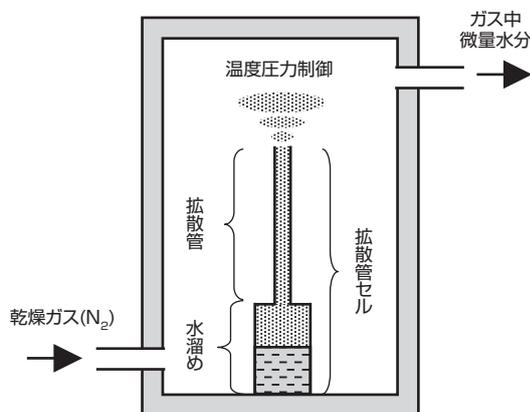


図4 拡散管方式微量水分発生装置の概念図

表1 拡散管法と霜点発生法の比較

発生方式	拡散管法	霜点発生法
飽和の実現と確認	必要なし	必要
蒸気圧式と水蒸気増加補正係数	必要なし	必要
微小な質量変化の測定	必要	必要なし
ゼロガス	必要	必要なし
一次標準としての実績	なし	あり

発速度の測定)と単位時間に流れた乾燥ガスの質量測定(質量流量の測定)から決定する。

一方、産総研以外の他国の標準研究機関の多くは、低湿度・微量水分発生装置の中核に霜点発生法と呼ばれる方式を採用している。図5に霜点発生装置の概念図を示す。温度一定の水の水蒸気で飽和している飽和槽内にガスを流し、水蒸気とガスとを混合することで湿潤ガスを発生させる。飽和が完全となり平衡状態が実現していれば、水の温度と等しい霜点の湿潤ガスが発生する。低温の水(-75℃以下)を使えば微量水分の発生も可能である。発生ガス中の水の物質分率は、水の温度測定と発生槽内の圧力測定、それに水の蒸気圧式と水蒸気増加補正係数<sup>用語3 [6][7]</sup>を使って決定する。簡単な原理だが、湿度の発生法としては信頼性が高い方法である。

表1にこれら2つの方式の長所・短所の比較を示す。拡散管法の長所として、霜点発生法で必要とされる飽和の実現・確認が不要というのがある。霜点発生法では飽和槽での完全な飽和が前提となるが、低温領域へ行くほど、氷からの蒸発水分量が少なくなることや、蒸気圧が温度変化に敏感になることから、外乱の影響を受けやすくなり、平衡状態の実現が困難になる。さらに、飽和が実現されていたとしても、その確認を行うことは容易ではなく、そ

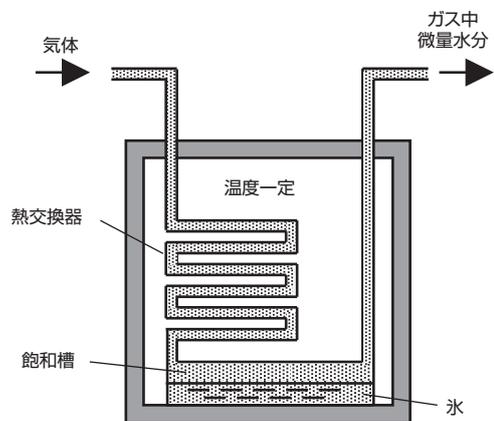


図5 霜点発生装置の概念図

の結果不確かさを大きく取らざるを得なくなる。拡散管法ではこれらの問題を回避できる。次に、発生ガス中の水の物質質量分率の決定に関しては、霜点発生法は水の蒸気圧式と水蒸気増加補正係数が必要になるが、拡散管法は水分蒸発速度と乾燥ガスの質量流量の測定だけから決定できるので、国際単位系へのトレーサビリティが明確でより直接的な方法と言える。水の蒸気圧式としてよく使われている Sonntag の式<sup>[7][8]</sup>は-100℃までしか有効ではないため、霜点発生法では-100℃以下の領域は Sonntag の式を使う限り水の物質質量分率の決定ができない。さらに水蒸気増加補正係数については-35℃以下では実験の報告がなく、この温度以下の領域では信頼性が低いとの指摘がある<sup>[9]</sup>。拡散管法では、蒸気圧式や水蒸気増加補正係数を必要としないので、これらは全く問題にならない。

一方、拡散管法の短所としては、水分蒸発速度測定の必要性が挙げられる。拡散管方式による 14 nmol/mol (ppb) の微量水分発生では、水分蒸発速度は約 14 μg/h (≈780 nmol/h) と極めて小さな値となるので (乾燥ガスを窒素とし、0℃・101.325 kPa 換算での流量 20 L/min の場合)、これをいかに不確かさを小さく測定できるかが鍵となる。他に、ゼロガスの問題がある。拡散管法では乾燥ガスの中に水分が残留していると、それが不確かさとなるため、これを限りなくゼロに近づけたゼロガスと呼ばれる乾燥ガスを準備する必要がある。さらに、拡散管法は今まで微量水分の一次標準として確立された実績がなかった。すなわち、標準確立に必要な知識・経験・技術の蓄積が乏しく、装置設計や不確かさ評価法の開発を、ほとんどゼロに近い状態から始める必要がある。

以上の拡散管法、霜点発生法それぞれの長所・短所を十分に踏まえた上で、既に述べたように、産総研は拡散管法を選択した。この理由として第一に、霜点発生法における飽和の実現・確認の問題を重要視したことが挙げられる。産総研 (当時：工業技術院 計量研究所) では 1999 年頃から微量水分標準の開発の検討を始めたが、この頃他国の研究機関では、既に霜点発生法を中核とした微量水分標準の開発が進められていた。しかし、霜点-100℃付近の微量水分発生で不確かさ評価の報告まで行われた研究例は、筆者の知る限りその当時まだ無く、その主な理由を-100℃付近での飽和の実現と確認の困難さにあると考えていた。第二に、今後の微量水分計測の方向性があった。国際半導体技術ロードマップ 2000 年度版<sup>[10]</sup>では、要求される水分制御が当時既に霜点-100℃以下となっており、今後さらに低いレベルでの制御が必要になると報告されていた。この領域を霜点発生法で対応した場合、蒸気圧式や水分増加補正係数の信頼性が問題になると考えた。

第三に、磁気吊下天秤と呼ばれる新しい天秤の存在が挙げられる<sup>[11]</sup>。磁気吊下天秤は 1990 年代の前半に機能性・利便性の高い製品が市販されるようになり、90 年代の半ばから後半にかけて、これを使った研究報告が多くなされるようになった。そして 2000 年頃にはその性能の高さが実証されてきていたので、拡散管法で問題となる水分蒸発速度測定は、磁気吊下天秤を導入することで解決できると考えていた。最後に、計量学 (メトロロジー) を専門とするものとして、拡散管法の国際単位系へのトレーサビリティの明確さが実に魅力的であったことも理由として挙げておく。

### 3.2 一次標準器の開発

拡散管方式微量水分発生装置で発生するガス中の微量水分の物質質量分率は次式で与えられる：

$$x_w = \frac{N + N_b + Fx_b}{N + N_b + F} \approx \frac{N}{F} + \frac{N_b}{F} + x_b \quad (1)$$

ここで、

$x_w$ : 発生させたガス中微量水分の物質質量分率 [mol/mol]

$N$ : 単位時間あたりに拡散管から蒸発発生する水分の物質質量 [mol/h]

$N_b$ : 吸着・脱離により単位時間あたりに移動する水分の物質質量 [mol/h]

$F$ : 単位時間あたりの乾燥ガスの流量 [mol/h]

$x_b$ : 乾燥ガス (ゼロガス) 中に含まれている残留水分の物質質量分率 [mol/mol]

である。拡散管法による一次標準器の開発方針を (1) 式で簡単に説明すると次のようになる：(1) 式右辺の各物理量の測定方法を確立する。 $x_w \sim 14$  nmol/mol と  $N \sim 780$  nmol/h において、 $x_w \gg x_b$  と  $N \gg N_b$  の条件を満たすように装置を開発し、

$$x_w \approx \frac{N}{F} \quad (2)$$

と表せるようにする。 $N$  と  $F$  を安定化させる (ばらつきを小さくさせる)。 $N$  と  $F$  を不確かさを小さく測定する技術を開発し、(2) 式を使って標準値  $x_w$  を決定できるようにする。

ただし、実際の開発はこの順序では行われていない。また、開発すべき技術項目は大小含めて多数あり、そのうちの 1 つの技術が高まると、他の技術の見直しが必要になるなど、開発は決して一方向に進んだものではなかった。

#### 3.2.1 水分蒸発速度の測定

(2) 式の  $N$  は水分蒸発速度 [g/h] の測定を行い、水の

モル質量 (18.02 g/mol) で割ることによって求まる。水分蒸発速度の測定については、3.1 で述べたように、磁気吊下天秤を使うことを計画した。磁気吊下天秤は、図 6 に示されるように、発生槽内の拡散管セルを、磁力によって外部の電子天秤に吊り下げられる構造をしている。これにより、蒸発によるセルの質量減少速度 (水分蒸発速度) を、水蒸気発生を中断させることなく、連続的に測定することができる。産総研で導入した磁気吊下天秤は、微量水分発生槽の一部にもなるので接ガス面は電解研磨とし、12 g 程度の質量の拡散管セルの質量変化を 1  $\mu\text{g}$  の分解能で測定でき、国際単位系へのトレーサビリティ確保のため外部分銅による校正も可能とするなど、微量水分標準の開発のための特別仕様としている。図 7 (a) は磁気吊下天秤を使った水分蒸発速度の測定例である。5.1  $\mu\text{g}/\text{h}$  の小さな水分蒸発速度でも十分測定が可能であることが分かる。図 7 (b) は、磁気吊下天秤を使わずに測定した例である。これは拡散管セルの質量測定の際に発生槽を大気開放し、発生槽内にあるセルを発生槽外の上方にある電子天秤にワイヤーで吊して測定した。拡散管セルは図 7 (a) の実験と同じものを使っている。実験の詳細については文献<sup>[12]</sup>を参照されたい。この場合でも 6.6  $\mu\text{g}/\text{h}$  の水分蒸発速度が測定されているので、時間が掛かることを認めればこの方法でもいのように思えるかも知れない。実際、このように一度水分蒸発速度を決定しておき、その後はその値を使って、簡易な微量水分標準として拡散管法が利用される場合がある。しかし、理論値との比較から図 7 (b) の実験には問題があったことが分かった。拡散管法では理想的な拡散現象を考えた場合、水分蒸発速度は拡散管の内径、長さ、発生槽内の圧力、セル内の水の温度から計算によって求めることができる。計算方法の詳細は文献に譲るが<sup>[6]</sup>、図 7 (b) の実験の場合、理論値が 4.1  $\mu\text{g}/\text{h}$  となり測定値との間にやや差がある。この差は圧力、温度などの不確かさを考慮しても説明できない。一方、磁気吊下天秤を用いた図 7 (a) の

実験では、理論値が 5.1  $\mu\text{g}/\text{h}$  となり測定値と一致する。これが偶然でないことを確認するため、拡散管の内径、発生槽圧力、発生槽温度を変えた実験を行ったが、磁気吊下天秤を使った測定では、理論値と測定値が不確かさの範囲内で一致することが分かった<sup>[5]</sup>。この結果によって、10  $\mu\text{g}/\text{h}$  レベルの水分蒸発速度を信頼性高く測定するには、磁気吊下天秤の導入が極めて有効であることが実証された。この結果からもう一つ分かったことは、開発した発生装置の水分蒸発は拡散現象でよく説明できると言うことである。これはつまり、温度と圧力の制御だけで (2) 式の  $N$  の安定化が十分可能であることを意味する。これも実験によって確認され、精密な温度・圧力制御によって、相対標準不確かさ 0.6 % 以内での安定性が実現されている<sup>[5]</sup>。 $N$  の測定の技術開発が、 $N$  の安定化の技術開発にもつながったことになる。

### 3.2.2 吸着・脱離水分、ゼロガス中の残留水分の測定

$x_w \sim 14 \text{ nmol/mol}$  (ppb)、 $N \sim 780 \text{ nmol/h}$  でも (1) 式の  $x_w \gg x_b$  と  $N \gg N_b$  の条件を満たす装置を開発するには、 $N_b$  や  $x_b$  の測定が不可欠であり、それには高性能な微量水分計が必要となる。これについては当初、計量研究所で開発した真空紫外蛍光微量水分計 (VUV)<sup>[13]</sup> と 2000 年に導入していた大気圧イオン化質量分析計 (APIMS)<sup>[3]</sup> の使用を考えていた。VUV は真空紫外光を水分子に吸収させ電子励起状態の OH ラジカルを生成させ、その蛍光を観測することで微量水分の検出を行う装置である。APIMS は試料ガスをコロナ放電によって大気圧下でイオン化させ、差動排気を用いてこれを質量分析計に導入し、ガス中の微量物質 (この場合は微量水分) を検出する装置である。VUV および APIMS も微量水分領域で十分な感度があるが、それ自体は目盛りをもっておらず、標準を使って検量線を作成する必要がある。これについては開発中の拡散管方式発生装置で発生させた微量水分を使い、標準添加法で作ることを考えていた。すなわち、(1) 式の  $N_b$  と  $x_b$  が一

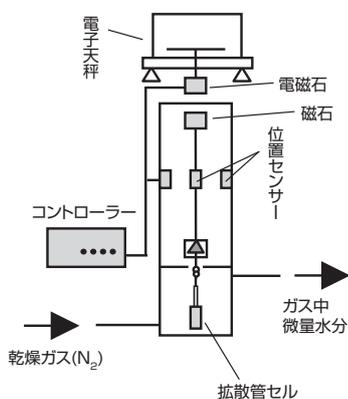


図 6 磁気吊下天秤による拡散管セルの質量減少測定概念図

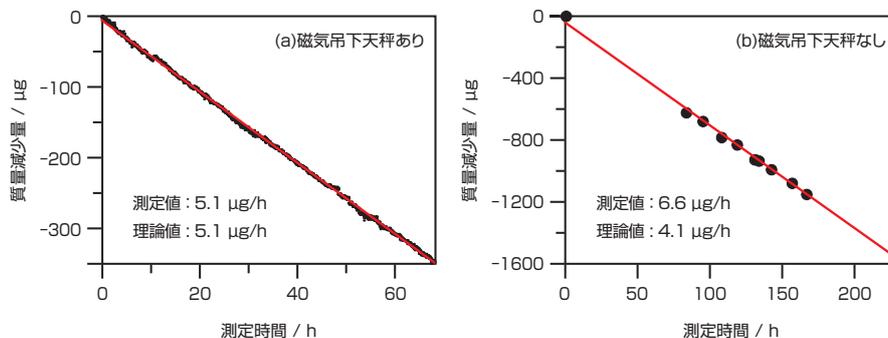


図 7 拡散管セルの質量減少の測定データ

定値をとると仮定し、 $N$ と $F$ の値を変えることで $x_w$ を変化させ、これをVUVまたはAPIMSで測定して指示値を記録し、 $N$ と $F$ の値と指示値の変化量の関係から検量線を作成する方法である。しかし、微量水分領域では、拡散管セルの入れ替え( $N$ を変えるため)後の乾燥パージ(残留水分除去)に長時間を要するため、一連の実験期間内のVUVやAPIMSのベースラインドリフト・感度ドリフトが信号強度に比べて無視できず、また、どの程度の乾燥パージ時間を設ければ入れ替え前の $N_b$ の値と同じと見なせるのか、その後は本当に $N_b$ を常に一定値と見なしてよいのかも不明のため、この方法では信頼性の高い検量線作成が難しいことが研究を進めていくうちに分かってきた。

微量水分領域では吸着・脱離水分とゼロガス中の残留水分による不確かさが全体の中で大きな割合を占めると予想していたので、 $N_b$ と $x_b$ の測定は装置開発をする上で特に重要な項目と考えていたが、これをVUVとAPIMSだけで行うのは問題ではないかと、研究を進めていくうちに次第に考えるようになった。

ちょうどその頃(2002年頃)、キャビティリングダウンレーザー分光法(CRDS)<sup>[14][17]</sup>と呼ばれる原理に基づく新しい微量水分計が市販されるようになっていた。これは高反射率ミラーで構成された光学キャビティ内にレーザー光を閉じこめ、レーザー光を何度も往復させることで長い実効光路長を得て検出感度を高める方法で、特に近年になって飛躍的に高感度化された吸収分光法である。CRDS微量水分計は水の吸収断面積と測定データから直接 $x_w$ を求めることができるので、検量線を作らなくとも微量水分測定が可能である。この特長はVUVまたはAPIMSに比べて有利であると考えられたため、すぐに装置の性能に関する情報収集と導入の検討を始め、2003年の早い時期に導入を行った。装置の製造元発行の校正証明書によると、米国標準技術研究所(NIST)へのトレーサビリティが確保された参照標準器との比較により、0 nmol/mol (ppb) ~ 1000

nmol/mol (ppb) の範囲で指示の正確性が確認されているとのことであった。こちらでも独自に指示の正確性の確認を行うため、産総研の微量水分発生装置で発生させた値の分かった微量水分(標準値)をCRDS微量水分計で測定し(指示値)、標準値と指示値の比較を行った<sup>[5]</sup>。図8に標準値との指示値の差を相対値で示す。また、CRDS微量水分計の内部機能を使って水の吸収スペクトルを測定し、吸収線の解析からも $x_w$ を求めた(解析値)。図9にスペクトルの測定例を示す。図9の吸収線は全て水の振動回転遷移で、解析には図中で最も強い吸収線( $\nu_1 + \nu_3$ バンドの $2_{02} \leftarrow 3_{03}$ 遷移)を用いた。CRDS微量水分計の指示値もこの吸収線のピーク強度から決定されている。これら独立に得られた3つの $x_w$ は20 nmol/mol (ppb) ~ 600 nmol/mol (ppb) の範囲で11%以内の差で一致し、CRDS微量水分計が $N_b$ や $x_b$ の測定に十分使用できる装置であることが分かった。そして、この装置を使って研究を進めた結果、 $x_b < 0.15$  nmol/mol (ppb) と $N_b < 6$  nmol/hを達成する方法を見だし、 $x_w \gg x_b$ と $N \gg N_b$ の条件を満たす技術が確立された。この研究の過程でCRDS微量水分計が高性能な微量水分計であることも明らかになった。

### 3.2.3 乾燥ガスの流量測定

乾燥ガス(窒素)の流量 $F$ は熱式質量流量計を用いて制御・測定されており、トレーサビリティの確保にはこの流量計を校正することを、そしてその校正には計量法に基づいて登録された校正事業者(JCSS)<sup>[18]</sup>で校正サービスを受けることを当初考えていた。しかし、最も小さい不確かさで校正が可能なJCSS校正事業者に2004年後半に問い合わせたところ、熱式流量計については校正実績がまだ無く、すぐに校正を行うことは難しいとの回答を得た。また当時、熱式流量計の精度保証はフルスケールに対して1%程度が普通であり、設定流量が小さい領域では不確

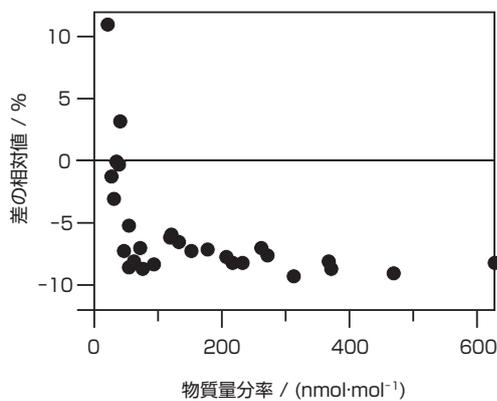


図8 標準値と指示値の差(相対値)  
[(指示値-標準値)÷標準値]×100を示している。

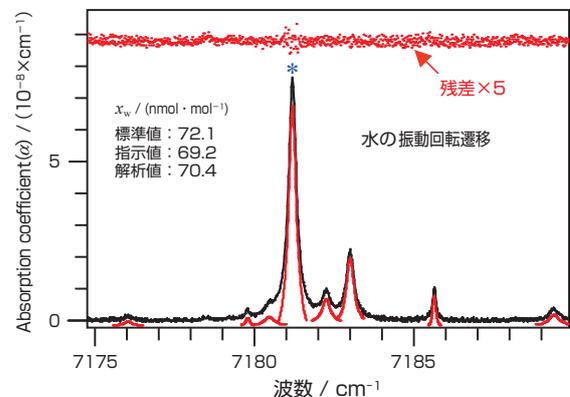


図9 水の近赤外吸収スペクトル  
図中の吸収線は全て水の振動回転遷移に帰属される。水の物質分量率は図中で一番強い $\nu_1 + \nu_3$ バンドの $2_{02} \leftarrow 3_{03}$ 遷移を使って決定している(アスタリスクで示した吸収線)。

かさが急激に増大する。そのため、本研究で必要とされる流量範囲を小さい不確かさで測定するには、複数台の流量計を準備し、その全てに対して校正を行う必要があった。さらに、図8で見られた標準値と指示値の差は、主に流量測定の不確かさからくるものと考えていた。以上の理由により、2005年の前半頃から、別原理のより信頼性の高い流量計の導入を考えるようになった。

気体小流量の測定で、最も信頼性の高い流量計は臨界ノズル（音速ノズル）式質量流量計<sup>[19][20]</sup>と考えられる。市販用の臨界ノズル式流量計については、計量研究所と流量計製造業者の共同研究による開発が行われており<sup>[21]</sup>、2000年頃から販売が開始されていたので、これを2005年に導入し、JCSSを利用して国際単位系へのトレーサビリティの確保も行った。気体の圧力・温度の測定データとノズル形状に関するデータを使って流量を独自に計算し、流量計の指示と比較することで動作原理の確認をした。この流量計を使った実験を行い、流量制御法に改良を加えることで、0.15%以内の標準不確かさで流量制御が可能であることが確認できた<sup>[22]</sup>。図10はこの流量計導入後に行った標準値との微量水分計の指示値の比較実験の結果である。図8と同じように標準値と指示値の差を相対値で示している。図8で最大11%だったものが全て6%以内に収まっており、またその差もほぼ一定となっているのが分かる。この差については、CRDS微量水分計で使われている、水の吸収断面積の温度の影響も含めた不確かさで説明できることが分かっている<sup>[22]</sup>。

### 3.3 不確かさの評価

$x_w$  の標準不確かさ  $u(x_w)$  は、(1)式右辺の物理量の間に関連がないとして、

$$u(x_w) = \sqrt{\left(\frac{u(N)}{F}\right)^2 + \left(\frac{u(N_b)}{F}\right)^2 + \left(\frac{Nu(F)}{F^2}\right)^2 + u^2(x_b)} \quad (3)$$

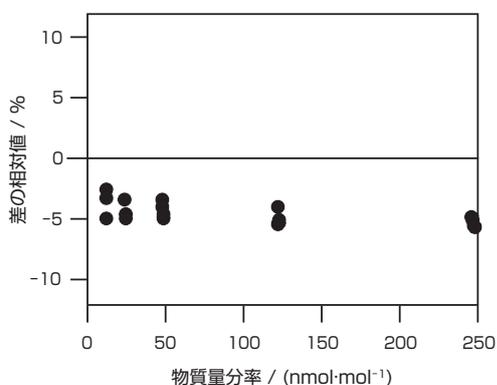


図10 臨界ノズル式流量計導入後の標準値と指示値の差 (相対値)  
 [(指示値-標準値) ÷ 標準値] × 100 を示している。

と表される。ただし、右辺の  $u(A)$  は物理量  $A$  の標準不確かさを表す。  $u(A)$  はさらに、

$$u^2(A) = c_1^2 u^2(a_1) + c_2^2 u^2(a_2) + \dots \quad (4)$$

の形で表される。ただし、 $c_i$  は感度係数で  $u(a_i)$  は物理量  $a_i$  の標準不確かさを表す。 $c_i$  は理論的な考察から決まる場合もあれば、実験的に決める場合もある。また、どのような物理量の不確かさを (4) 式の  $u(a_i)$  として考慮するかも重要である。小さなものは無視してよいが、無視できる大きさかどうかは時間をかけて調べてみるまで分からないことが多々ある。また無視できると思っていたものが、実はそうではなかったというケースもある。一例を挙げると、水分蒸発速度の測定を複数回行うと測定値にばらつきが見られるが、そのばらつきが発生槽の温度と発生槽内の圧力のばらつきでは説明できないことがあった。長期間のデータを集めたところ、室温の変化との間に相関が見られたので、エアコンを使って室温を意図的に大きく変化させる実験を行った。図11に室温と発生槽の温度を示す。室温を変化させても発生槽温度には変化がないように見えるが、この間に磁気吊下天秤で測定した水分蒸発速度は図12(a)に示されたように室温に依存して変化しているのが分かる。これが温度変化による磁気吊下天秤の指示への影響のせいではなく、確かに水分蒸発速度の変化によるものであることは、図12(b)に示されたCRDS微量水分計の測定データを見ると理解できる。すなわち、CRDS微量水分計の測定値も室温に依存して変化している (CRDS微量水分計の測定値の温度の影響は補正してある)。図12(a)と図12(b)の実験からそれぞれ求めた室温変化に対する蒸発水分量変化の感度係数はよく一致した。この現象は、発生槽に流れ込む窒素などを通じて外部から発生槽内へ熱流入が起き、それによってモニター用温度計がある場所の温度 (設定値付近で制御されている)

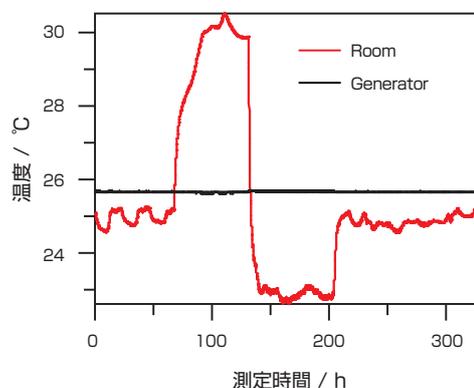


図11 室温変化に対する発生槽の温度変化

と拡散管セル内の水の温度(室温によって変化する)に差が生じて観測されたものと考えられる。これらの詳細については文献<sup>[23]</sup>で議論しているのをご参照されたい。発生槽の温度がよく制御されているように見えたので、拡散管セル内の水の温度も同様に制御されていると思ひ込み、このような不確かさ成分があることに最初は気付かなかったが、以上の実験から、 $u(N)$ に含まれる $u(a_i)$ として室温変動があることが分かり、その感度係数も実験的に求められた。

(3) および(4)式にある他の物理量に関しても同様に実験・考察を行ってこの2つの式を完成させていく作業が不確かさ評価となる。その際、結果を整理し見やすくするために、不確かさの評価をまとめた表を普通作成する。この表が完成すれば、不確かさ評価は完了となる。詳細部分は省略するが、本研究で完成させた不確かさの評価を表2に示す。標準確立における不確かさ評価は、装置開発と同等かそれ以上に難しい作業である。

### 3.4 微量水分標準の確立のまとめ

3.2.1 ~ 3.2.3 で示した研究成果などから最終的に、12 nmol/mol (ppb) ~ 1200 nmol/mol (ppb)(大気圧下での霜点が約-100℃~-75℃に相当)の微量水分発生が可能な微量水分発生装置の開発に成功し、発生範囲に関する目標が達成できた。また不確かさに関しては、12 nmol/mol (ppb)における相対標準不確かさの目標値11%に対して、表2から分かるように3%程度で実現されているので、こちらも目標が達成できた。これらによって微量水分標準が目標どおり確立された。

本研究においては、測定装置の選択が極めて重要であった。磁気吊下天秤、CRDS微量水分計、臨界ノズル式流量計の導入がなければ、微量水分標準の確立は大変厳しかったと考えている。CRDS微量水分計と臨界ノズル式流量計は当初は導入を考慮していなかった装置だが、最初に使用した別の装置の問題点に比較的早い段階で気付くことができ、その後の早い時期に新装置の導入を行えたことが

表2 微量水分発生における不確かさの評価表

標準値	12.00	20.00	50.00	100.00	500.0	1200.0
不確かさ成分						
・水分蒸発速度	0.172	0.286	0.715	0.384	1.918	4.602
・吸着・脱離水分	0.014	0.024	0.059	0.021	0.104	0.249
・乾燥ガス流量	0.024	0.040	0.099	0.198	0.990	2.376
・ゼロガスの残留水分	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300
合成標準不確かさ	0.35	0.42	0.78	0.53	2.2	5.2
相対合成標準不確かさ [%]	2.9	2.1	1.6	0.53	0.44	0.43

\* 単位は全て nmol/mol(相対合成標準不確かさを除く)

開発の成功につながったと考えている。また、本稿では記述を省略したが、装置導入前には製造業者と特別仕様に関する打合せを何度も行い、導入後も必要に応じて装置改造を行うなど、本研究に特化した測定装置作りに注力したことも成功の鍵だったと考えている。

### 4 校正サービス体系の整備

本研究で確立した微量水分標準に基づき、産総研は2007年5月より、12 nmol/mol (ppb) ~ 240 nmol/mol (ppb) (大気圧下での霜点が約-100℃~-85℃の範囲に相当)の範囲で計測器の校正サービスを開始した。2009年5月に校正範囲を拡大し、現在は12 nmol/mol (ppb) ~ 1200 nmol/mol (ppb) (霜点約-100℃~-75℃に相当)の範囲で校正サービスを行っている。また、(財)化学物質評価研究機構は、磁気吊下天秤無しの拡散管方式微量水分発生装置を整備し、CRDS微量水分計を仲介標準器として産総研へのトレーサビリティを確保する方法で、2009年7月より12 nmol/mol (ppb) ~ 1200 nmol/mol (ppb)の範囲で校正サービスを開始した。

### 5 高性能な微量水分計測器

微量水分標準と校正サービスの整備が行われても、高性能な微量水分計測器がなければ信頼性の高い測定を行うことができないため、それを見いだす作業が必要となる。ここでは微量水分標準に基づき市販の微量水分計の一部

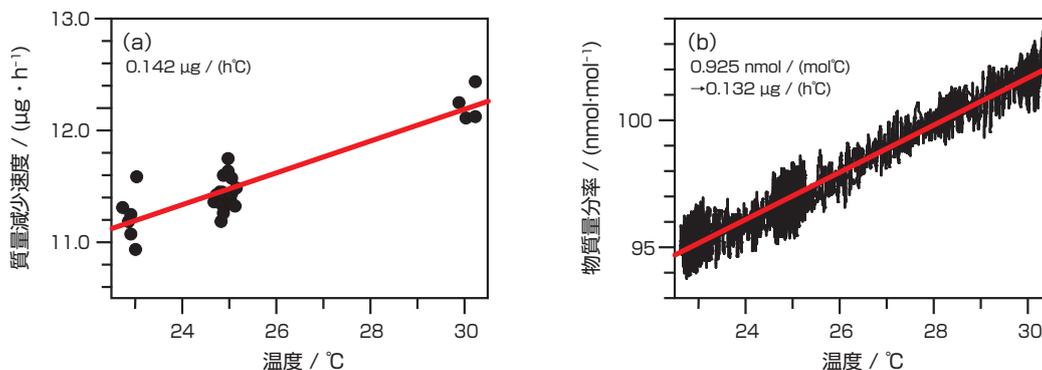


図12 水分蒸発速度の室温依存性  
転載許可を得て文献 [23] から転載

に対して行った、予備的な性能試験について紹介する。

### 5.1 CRDS微量水分計の性能試験

3.2.2で述べたように、標準確立の過程でCRDS微量水分計が高性能であることが明らかになった。図13に発生装置で発生させた微量水分をCRDS微量水分計で測定した例を示す。応答性・安定性よく測定できているのが分かる。これは逆に、産総研の微量水分標準の応答性・安定性のよさの実証にもなっている。CRDS微量水分計は1 nmol/mol (ppb) 程度までの測定が可能で、12 nmol/mol (ppb) ~ 1400 nmol/mol (ppb) の範囲において優れた直線性を示すことも標準との比較で確認された。

### 5.2 他の市販計測器の性能試験

従来から使われていた鏡面冷却式露点計についても、一部の機種について同様の性能試験を行った。試験した鏡面冷却式露点計は2社の製品で、カタログ記載の測定範囲の下限は両製品とも霜点-100℃ (14 nmol/mol (ppb)) 以下となっている。結果を図14に示す。今回の試験では、A社の製品は指示の正確性と安定性に問題が見られ、B社の製品は応答性と正確性に問題が見られた。鏡面冷却式露点計は霜点を直接測定できるので、湿度の計測器としては最も信頼性が高い装置であるが、微量水分領域になると、いかに鏡面冷却式露点計といえども測定が容易ではないことが今回の結果から分かった。

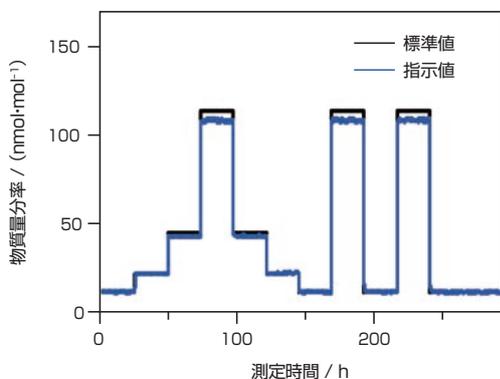
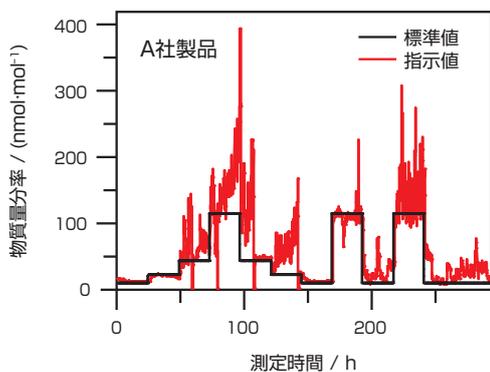


図13 微量水分標準とCRDS水分計の指示との比較



微量水分計として最も普及している従来型の酸化アルミ静電容量式センサーについても、一部の機種について性能試験を行った。試験したのは5社の製品で、カタログ記載の測定範囲の下限は全て霜点-100℃ (14 nmol/mol (ppb)) 以下となっている。センサーへ流すガス流量は0.6 L/min ~ 1.0 L/minとし、センサー部に吸着している不要な水分を除去するため、実験を始める前に12 nmol/mol (ppb) の微量水分を使って1ヶ月間以上のパージ(残留水分除去)を行った。パージ期間を長くしたのは、従来型酸化アルミ静電容量式センサーは乾燥を要する工程などで水分検出用の警報器としてよく使われており、通常センサー部は非常に乾燥した雰囲気内に長い期間置かれているので、それに近い状態で性能を調べるためである。試験は約12 nmol/mol (ppb) ~ 100 nmol/mol (ppb) (霜点約-100℃ ~ -90℃) の範囲で行った。5社のうちの1社の製品は測定レンジ以下とのエラーが表示されて測定できなかった。残りの4社の製品の結果を図15に示す。今回試験を行ったこれらのセンサーには、指示の応答性、正確性、感度に問題があることが分かった。同様の試験がBOC Edwards社とNPLの共同研究によっても行われており、そこでも300 nmol/mol (ppb) → 850 nmol/mol (ppb) の水分濃度変化に対して応答に8時間以上かかる機種があることが報告されていた<sup>[24]</sup>。従来型の酸化アルミ静電容量式センサーは、酸化アルミニウム細孔内での水分の吸着平衡を利用するので、微量水分領域では平衡に達するまでに長い時間を要し、そのため応答が遅くなるものと推測される。したがって、微量水分領域での測定のためには、応答性を高める技術開発が必要と考えられる。

従来は微量水分標準がなく、また微量水分領域で水分濃度を素早く変更させることも難しかったので、微量水分計の性能、特に応答性については高い信頼性で試験する方法がなかったが、微量水分標準の整備と微量水分発生技術の発達から、近年それが技術的に可能になってきている。

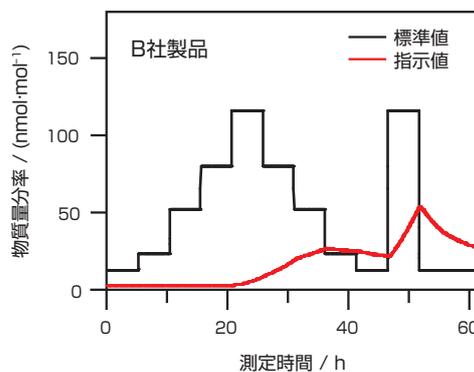


図14 微量水分標準と鏡面冷却式露点計の指示との比較

## 6 今後の展望

国家標準の確立、CRDS 微量水分計の登場、校正サービス体系の整備によって、国際単位系へのトレーサビリティが確保された微量水分計測が可能となった。5章の性能試験の結果を見ると、微量水分測定信頼性が近年になって飛躍的に向上したことが分かる。しかし、そのような測定を行うには現在のところ CRDS 微量水分計の入手が条件となるが、これはまだ高額な装置であるため誰もがこの条件を容易に満たせるとは言い難い。したがって、「信頼性の高い微量水分計測の普及」の観点からは、市販計測器にまだまだ課題が残されている。この問題の解決には低価格で高性能な微量水分計の登場を待つ必要があるが、これについては、吸着平衡を利用するタイプのセンサーについて、応答性を高める研究開発が計測器メーカーで進められており、一部は既に製品化されている。これらのセンサーの高性能化・低価格化が期待される。また、他の微量水分計の開発に関しては、微量水分計測に特化したフーリエ変換赤外分光計 (FTIR) が近年開発・販売されており、CRDS 以外の吸収分光法による微量水分計の登場も今後期待される。一方、従来から使われている微量水分計についても、今回試験した機種は全体のごく一部に過ぎず、まだ試験していない機種の中に高性能な微量水分計が存在する可能性は当然ある。新型装置にせよ従来型装置にせよ、装置の性能を実証するには、装置の性能試験（特に応答性、感度、ドリフトに関する）を、微量水分標準へのトレーサビリティが確保できる方法で行うことが肝要であると筆者は考えている。そして、その結果をユーザーにきちんと

示すことが、信頼性の高い微量水分計測の普及につながっていくと考えられる。

本稿で紹介した内容は全て窒素中の微量水分の計測に関するものだが、半導体製造分野では、窒素以外のガス中の微量水分計測に関する需要が近年急速に高まっている。これについては微量水分標準がまだないので、この問題への対応も今後考えていく必要がある。

日本以外の国でも、近年、微量水分標準の整備が進められているが、これらの標準は現在、各国ごとに個別に開発・管理されている状況にある。各国で維持している国家標準の同等性は国際比較という作業を通して確認されるが、微量水分標準に関しては最近ようやく予備的な国際比較が始まったところである。この国際比較には NMIJ（産総研・計量標準総合センター）、NPL（英国物理学研究所）、NIST（米国標準技術研究所）、PTB（独国物理工学研究所）の4つの標準研究機関が参加しており、現在も進行中である（2009年7月現在）。この結果については、また別途報告したい。国際比較は、産総研の微量水分標準の信頼性をさらに高め、それを他国にも認めてもらう上で極めて重要な作業であるため、今後もこのような活動に積極的に参加していく予定である。

## 謝辞

本研究における、装置開発または不確かさ評価に関してご指導・ご協力をいただいた北野寛湿度標準研究室長、高橋千晴博士（前温度湿度科長）、植木正明主任研究員、中尾晨一博士（前流量標準研究室長）、今江理人時間周波

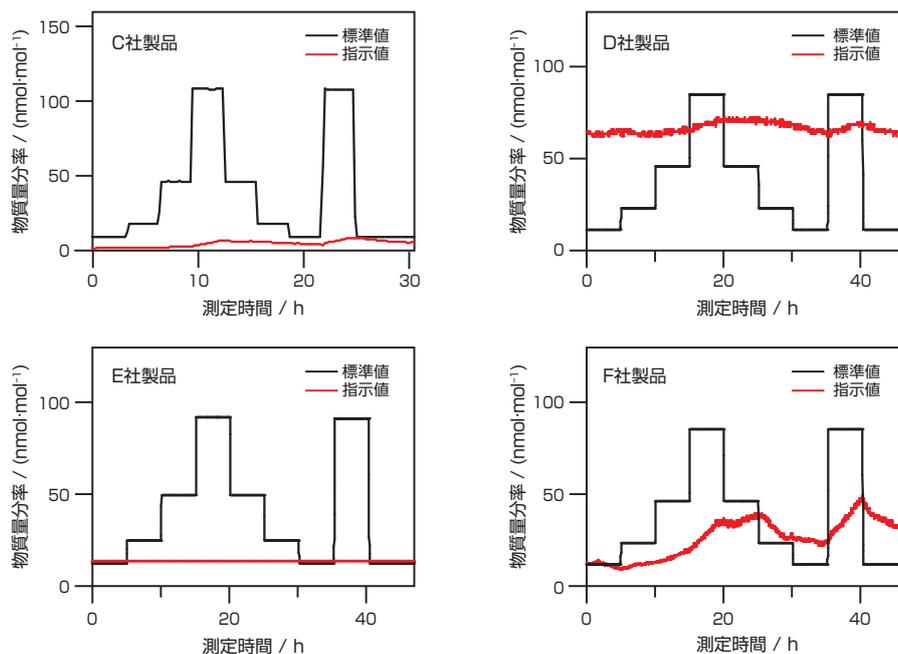


図 15 微量水分標準と従来型酸化アルミ静電容量式センサーの指示との比較

数科長、田中秀幸研究員、倉本直樹研究員、松本信洋研究員と、他の多くのNMIJ研究者に感謝します。装置製作・改造にご協力いただいたRubotherm社、Tiger Optics社、株式会社平井、東亜ディーケーケー株式会社、若葉設計事務所、株式会社堀場エステック、株式会社フジキンの関係者にお礼申し上げます。校正サービス体系の整備にご協力いただいた(財)化学物質評価研究機構の丸山正暁氏に感謝します。従来型微量水分計の性能の問題について意見交換して下さった多くの方々に感謝の意を表します。

### 用語説明

用語1:霜点: 湿潤気体を圧力一定の条件で冷却していき結露が起こる温度を露点という。露点は気体に含まれる水蒸気量が少ないほど低温となる。氷点以下で霜となって現れる場合は霜点(そうてん)とよぶ。

用語2:一次標準: 計量学的に最も高い質を持ち、国際単位系による不確かさの完全な表が与えられ、同一の量の他の標準の参照なしに実現される標準。

用語3:水蒸気増加補正係数: 乾燥空気が存在することによって生じる水蒸気圧の変化を補正する係数。乾燥空気が存在すると、乾燥空気による加圧、水への溶解、水蒸気分子との相互作用によって、水蒸気だけが存在する場合とは異なる水蒸気圧となる。

### 参考文献

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors 2007, <http://strj-jeita.elisasp.net/strj/ITRS07/Roadmap-2007.htm>
- [2] 小林芳彦, 万行大貴, 小野宏之, 池田拓也, 池永正, 松本 功, 杉原健一, 渋谷和信: 有機金属気相成長法によるGa<sub>N</sub>系化合物半導体成長に対するNH<sub>3</sub>ガス中の水分の影響, *太陽日酸技報*, 26, 1-6 (2007). <http://www.tn-sanso.co.jp/jp/rd/report26.html>
- [3] H. H. Funke, B. L. Grissom, C. E. McGrew and M. W. Raynor: Techniques for the measurement of trace moisture in high-purity electronic specialty gases, *Rev. Sci. Instrum.*, 74, 3909-3933 (2003).
- [4] M. Stevens and R. Benyon: Conceptual design of a low-range humidity standard generator, *Papers and Abstracts from the Third International Symposium on Humidity and Moisture*, 1, 103-110 (1998).
- [5] H. Abe and H. Kitano: Development of humidity standard in trace-moisture region: Characteristics of humidity generation of diffusion tube humidity generator, *Sens. Actuators A*, 128, 202-208 (2006).
- [6] L. Greenspan: Functional equations for the enhancement factors for CO<sub>2</sub>-free moist air, *J. Res. Nat. Bur. Stands.*, 80A(Phys. and Chem.), 41-44 (1976).
- [7] 日本工業規格: JIS Z 8806 湿度-測定方法, 日本規格協会 (2001).
- [8] D. Sonntag: Important new values of the physical constants of 1986, vapor pressure formulations based on the ITS-90, and psychrometer formulae, *Z. Meteorol.*, 70, 340-344 (1990).
- [9] S. Boyes and S. Bell: Assessment of fundamental data

used in humidity metrology, *NPL Report*, CMAM 42 (1999).

- [10] International Technology Roadmap for Semiconductors 2000 Update, <http://www.itrs.net/Links/2000UpdateFinal/2kUdFinal.html>
- [11] Rubotherm, <http://www.rubotherm.de/>
- [12] H. Abe, H. Kitano and C. Takahashi: Design of the NMIJ diffusion tube humidity generator, *Papers from the 4th International Symposium on Humidity and Moisture*, 33-39 (2002).
- [13] H. Kitano, C. Takahashi and N. Ochi: Moisture measurement in air by vacuum ultraviolet light-excited fluorescence method, *Papers and Abstracts from the Third International Symposium on Humidity and Moisture*, 1, 288-293 (1998).
- [14] A. O' Keefe and D. A. G. Deacon: Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources, *Rev. Sci. Instrum.*, 59, 2544-2551 (1988).
- [15] G. Berden, R. Peeters and G. Meijer: Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 19, 565-607 (2000).
- [16] M. Mazurenka, A. J. Orr-Ewing, R. Peverall and G. A. D. Ritchie: *Annu. Rep. Prog. Chem.*, Sect. C, 101, 100-142 (2005).
- [17] 川崎昌博, 江波進一: キャビティリングダウン分光法による微量物質検出, *レーザー研究*, 34 (4), 289-294 (2006).
- [18] Japan Calibration Service System, <http://www.iajapan.nite.go.jp/jcss/>
- [19] S. Nakao, Y. Yokoi and M. Takamoto: Development of a calibration facility for small mass flow rates of gas and the uncertainty of a sonic venturi transfer standard, *Flow Meas. Instrum.*, 7, 77-83 (1996).
- [20] N. Bignell: Using small sonic nozzles as secondary flow standards, *Flow Meas. Instrum.*, 11, 329-337 (2000).
- [21] M. Hayakawa, Y. Ina, Y. Yokoi, M. Takamoto and S. Nakao: Development of a transfer standard with sonic venturi nozzles for small mass flow rates of gases, *Flow Meas. Instrum.*, 11, 279-283 (2000).
- [22] H. Abe and H. Kitano: Improvement of flow and pressure controls in diffusion-tube humidity generator: Performance evaluation trace-moisture generation using cavity ring-down spectroscopy: *Sens. Actuators A*, 136, 723-729 (2007).
- [23] H. Abe, H. Tanaka and H. Kitano: Uncertainty analysis of evaporation rate in magnetic suspension balance/diffusion-tube humidity generator, *Int. J. Thermophys.*, 29, 1555-1566 (2008).
- [24] S. A. Bell, T. Gardiner, R. M. Gee, M. Stevens, K. Waterfield and A. Woolley: An evaluation of performance of trace moisture measurement method, *Proceedings of 9<sup>th</sup> International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*, 1, 663-668 (2004).

### 執筆者略歴

阿部 恒 (あべ ひさし)

1996年金沢大学大学院自然科学研究科博士課程修了、博士(理学)。工業技術院産業技術融合領域研究所、資源環境技術総合研究所(ポスドク)を経て、2001年産総研入所。計測標準研究部門温度湿度科湿度標準研究室に所属し、微量水分標準の研究に従事。



## 査読者との議論

### 議論1 水の蒸気圧式の信頼性

質問・コメント (小野 晃:産総研)

外国の多くの標準研究所では、Sonntagの水の蒸気圧式を用いて微量水分の国家標準を作っています。そもそも Sonntagの式を導出するときには、国際単位系にトレーサブルな形で微量水分量の絶対測定を行っているはずですが、どのような方法で行っているのでしょうか。また Sonntagの式には不確かさが付いているのでしょうか。

拡散管法を用いた本研究では国際単位系にトレーサブルな形で微量水分量の絶対測定を行っています。この方法を用いて、Sonntagの式の妥当性を検証したり、新たな水の蒸気圧式を不確かさ付きで導出した可能性はありますか。

回答 (阿部 恒)

外国の多くの標準研究所では、霜点発生法に基づいて霜点が一定となるガスを発生させていますので、国際単位系へのトレーサビリティは温度となります。このガス中の水分量を物質質量分率などで表す時やガスの圧力を変化させて霜点を変える際の計算に Sonntagの水の蒸気圧式を使っています。

Sonntagの水の蒸気圧式は1990年の論文[8]で発表されましたが、これはそれ以前にあった Wexlerの水の蒸気圧式 (*J. Res. Nat. Bur. Stands* 1977, vol 81A, page 5-20)を、現在の国際温度目盛りである ITS-90に基づいて再計算したものです。Wexlerの式は1977年当時の国際実用温度目盛りである IPTS-68に基づいて計算されていました。これらの式はともに Clausius-Clapeyronの式を積分することで得られています。計算に必要な気体定数や水蒸気の圧縮係数などは、科学技術データ委員会 (CODATA)の推奨値や過去の文献等で報告された値を使っています。計算の詳細については上記 Wexlerの論文をご参照下さい。

Sonntagの式の不確かさは、 $-100\text{ }^{\circ}\text{C} \sim +0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲において、相対標準不確かさ0.5%未満と報告されています<sup>[9]</sup>。実験データとの比較も行われています<sup>[9]</sup>、微量水分領域(霜点が約 $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下)では一致が良くありません。

Sonntagの式の妥当性の検証については、現在進行中の国際比較を通じて、産総研の拡散管法による実験結果と NPL および NISTの霜点発生法に基づく実験結果を比較することで、ある程度は可能と考えています。これは上で述べたように、霜点発生法に基づく実験結果を比較のため物質質量分率に変換する際に Sonntagの式を使うからです。ここでいう程度と言ったのは、特に検証の必要性が高い微量水分領域では、国際比較における不確かさ(比較を行う2つの標準それぞれが持つ固有の不確かさと比較の際に生じる不確かさの合成)の方が Sonntagの式の不確かさより大きい場合、これだけでは検証が十分とは言えないからです。この国際比較においては、産総研の標準と NPL および NISTの標準との同等性が不確かさの範囲内で確認できなかった場合においてのみ、その原因の1つとして Sonntagの式の妥当性を疑う形になります。

拡散管法を利用した水の蒸気圧式の導出については、拡散管法で発生させたガスの霜点測定を行うことで可能となりますが、霜点測定の精度および拡散管法の現在の不確かさを考慮しますと、残念ながら意義ある結果を得るのは難しいと考えられます。水の温度と蒸気圧の同時測定の実験など、他の方法による導出の方が今のところ可能性としては高いと思っています。

### 議論2 マトリックスガスが窒素以外の場合の校正

質問・コメント (小野 晃)

本研究ではマトリックスガスとして窒素を用いた拡散管法による微量水分標準を確立したと思いますが、マトリックスガスとしてその他の種類で重要なものには何かあるのでしょうか。またその他の種類のマトリックスガスに対してはそれぞれ拡散管法で微量水分標準を確立することが必要になるのでしょうか。1種類のマトリックスガス(例えば窒素)で標準ができれば、他の種類のマトリックスガスに対しては、相

対測定で簡便に標準が設定できるというにはできないでしょうか。

回答 (阿部 恒)

半導体製造分野では、微量水分標準が必要とされている窒素以外の重要なマトリックスガスとして、水素、アルゴン、ヘリウム、酸素、アンモニア等があります。これらのガス種についても拡散管法を利用してそれぞれ微量水分標準を確立して校正サービスを行うことは可能だと思います(ただしアンモニアなど水への溶解度が高いガスは工夫が必要)、開発コストやユーザーの利便性を考えますと、あまり現実的な方法とは思えません。それよりはご質問にもありました相対測定(変換係数)の手法の方が、実現の可能性が高いと考えています。これについては、次の質問の回答の後半をご参照下さい。

### 議論3 キャビティリングダウン分光法の種々のマトリックスガスへの活用

質問・コメント (小野 晃)

拡散管法とキャビティリングダウン分光法とでは測定の絶対値が良く一致しているように見えます。このことは、レーザー光の波長に対して水分子の吸収断面積の絶対値があらかじめ精度良く求まっているということでしょうか。

吸収断面積は温度依存性が大きいように述べられていますが、マトリックスガスの種類の違いによる変化はどのくらいと考えられますか。もしマトリックスガス依存性が小さいとすると、拡散管法でキャビティリングダウン分光装置を一度校正しておけば、それを他の種類のマトリックスガスにもそのまま使えるということになりませんか。

回答 (阿部 恒)

水分濃度決定のためモニターしている水の吸収線の強度については、今までに多くの研究報告がなされていますが、それらの値にはばらつきがあります。例えばある文献で報告された値と、比較のため同じ文献で引用されている別の報告による値とでは6%程度の差があります(*JQSRT* 2005, vol 94, page 51-107)。同様に別の文献では差が最大で20%以上あります(*JQSRT* 2002, vol 75, page 493-505)。したがって、あらかじめ精度よく決まっていたというよりは、標準値との一致が比較的良い値が今回使用した装置では選ばれていたとの印象をもっています。本研究で得られたような結果がフィードバックされていくことで、測定に用いる吸収断面積の不確かさが小さくなり、キャビティリングダウン分光装置を使った微量水分測定の信頼性がさらに高まっていくことを期待しています。

吸収断面積のマトリックスガス依存性は決して小さくはなく、例えば、窒素と酸素とではこの吸収線の場合約2倍も値が異なります。しかし、この関係は温度変化の小さい範囲では常にほぼ一定と見なせますので、これらの間の変換係数を測定温度付近で一度正確に決定しておけば、その後は装置の校正は窒素に対してだけ行い、酸素中の微量水分測定の場合はその変換係数を用いることで測定が可能となります。この方法を使えば、変換係数が小さな不確かさで得られるガスについては、そのガスをマトリックスとした微量水分標準がなくても、測定の信頼性を確保することができます。またユーザーにとっても校正の手間が省け、管理コストも低減できますので、この手法は窒素以外のガス中の微量水分測定に対する有効な方法と考えています。ただし、水の吸収線と同じ周波数領域にマトリックスガスの吸収線が存在する場合( $\text{NH}_3$ など)は、その影響を取り除き水分濃度に関する情報を引き出す解析技術がさらに必要となります。ガスの種類によっては、マトリックスガスの吸収が強すぎるなどの理由で、全く測定できない場合も考えられますので、この方法は全てのガス種について有効とは言えません。変換係数を決めるための実験上の困難さや不確かさなども考慮しながら、どのようなガス種について有効かを検討する必要があります。

### 議論4 国家計量標準と市販計測器

質問・コメント (小野 晃)

本研究の成果を使うことにより、すでに市販されている微量水分測定器の多くのものでスペックが満たされていないと言うことが明らかになっています。国家計量標準がしかるべく整備されていない場合、大きな社会的損失が起きうるといえる例と思いますが、このことから我々は何のような教訓を得ることができるでしょうか。

回答 (阿部 恒)

従来型の市販計測器の件につきましては、国家標準がまだ整備されていない状況で、計測器メーカー・販売業者が計測現場からのニーズに応えようと活動し、その状態が長年続いて生じた結果と理解しています。標準が整備されていない状況で起きた重大な事例として受け止める必要があり、標準が持つ社会的重要性や社会に与えるインパクトを改めて強く意識する必要があると感じました。他国の微量水分標準の整備状況や、拡散管法による標準実現に不可欠だった CRDS 微量水分計の販売開始時期を考えますと、2001 年以前に微量水分標準を確立することは技術的に困難だったと考えていますが、このような状況でも理想的には、標準整備がまだできない技術的な理由や、標準がない状態で微量水分測定を行った場合の測定結果の信頼性について、ユーザー、計測器メーカー・販売業者、標準研究機関の研究者の間である程度共通の認識が持てていれば良かったかと思われまます。これは微量水分計測に限らず、似たような状況にある他の量の計測についてもあてはまる話です。どうすれば 3 者間で大きく異なる認識を持てるようになるか、特に難しいのはユーザーからの需要に対して、研究者側が技術的に否定的な考え(必ずしも常に正しいとは限りませんが)を持った場合と考えられます。そのような否定的な事柄について発表や議論する機会をどのようにして得れば良いのか? 通常の学会発表や学術論文での発表で、否定的な事柄を主題目として取り上げるのは容易ではありませんし、仮に行ったらしてもユーザーや計測器メーカー・販売業者にまでその情報が伝わる可能性は高くありません。技術的な問題点が明らかになっていけば、研究シナリオの 1 つとしてシンセシオロジーでの発表が今後は可能かも知れませんが、それとて他に成功したシナリオがない限り、非常に難しいかと思われまます。現在産総研計量標準総合センターで行っている計測クラブや研究室見学などの機会を通じて、ユーザーや計測器メーカー・販売業者と意見交換を行い、計測に関する理解を互いにより深め合っていくことが 1 つの解決法と考えられますが、それ以外には今のところ特に有効な方法を思いつきません。本件からどのような教訓が得られるのか、正直なところ、筆者もまだ十分整理できていない状況です。

ただし、微量水分測定が関係した過去の「社会的損失」については次のように考えています。微量水分標準が確立される以前は、微量水分計の測定能力を客観的に調べる方法がなく、そのことがはっきり分かったのも微量水分標準が確立された後のことです。そのような状況を考慮しますと、現在から過去の測定を振り返り、それらによって社会的損失が生じていたと言ってしまうのは、やや厳しい見方に思えます。過去の測定でも当時は特に大きな問題が(少なくとも表面上は)生じていなかったのですから、過去に社会的損失があったというよりは、むしろ産業現場等における微量水分制御にまだ改善の余地あることが最近になって分かったと前向きに捉えるべきではないでしょうか。

#### 議論5 拡散管法の有機標準ガスへの適用可能性

質問・コメント (小野 晃)

本研究では拡散管法を水に適用して微量水分の標準を作ったわけですが、他の有機物質などに適用すれば、それらの物質の濃度値が付いた標準ガスを作ることができるようにも思います。その適用可能性をどのように考えますか。

回答 (阿部 恒)

拡散管法を一次標準法として開発に成功したのは産総研が最初になりますが、元々この方法は有機物質も含めた様々な物質の低濃

度標準ガスを作る手段として古くから利用されてきました (Crit. Rev. Anal. Chem. 2005, vol 35, page 31-55)。実験温度である程度の蒸気圧を持つ物質、マトリックスガスの溶解が問題にならない物質など多少の制限はありますが、基本的には水以外の物質に対しても適用可能です。特に、吸着性の高い物質や不安定で長期の保存が難しい物質の場合、標準ガスを高压容器に充填して供給する方法では、使用時における信頼性の確保が困難なため、拡散管法のように連続的に標準ガスを発生させる方法(動的方法)が有効と考えられます。拡散管法は簡易な標準ガス発生法として、国際規格 (ISO 6145-8) や日本工業規格 (JIS K 0225) でも規定されています。ただし、本研究で明らかにされたように、極めて小さな蒸発速度が必要となる微量な濃度領域においては、磁気吊下天秤を使わずに蒸発速度の測定を行った場合、この方法では信頼性の確保が難しいことに注意しておく必要があります。

#### 議論6 不確かさの目標値の設定

質問・コメント (五十嵐 一男:産総研生産計測技術研究センター)

2 章において、霜点-100 °C 付近で相対標準不確かさの目標値を 11 % (霜点で 0.5 °C に相当) と定めたことと理由として、NPL の当時の目標が霜点-95 °C での標準不確かさが 0.5 °C であったことを参考にしたと述べられています。実際には、多くの不確かさの要因を潰していった結果として 3 % 程度に収める素晴らしい成果に結びついていますが、水蒸気発生方式も異なり、それに伴う種々のプロセスも異なるなかで 11 % に設定したことの妥当性について教えてください。

回答 (阿部 恒)

拡散管法の採用によって、不確かさが霜点発生法に比べて大きくなるようでは、この方法を選択した意味が失われますので、まずは霜点発生法での目標値を参考にしました。また、拡散管法ではゼロガス中の残留水分と吸着・脱離水分が大きな不確かさ要因になると予想していましたが、ゼロガス生成に使う水分除去装置(ガス精製機)の性能は高性能機種の場合、大体どのメーカーの製品カタログでも残留水分が 1 nmol/mol 以下になると記載されていました。吸着・脱離水分による不確かさもおよそこのレベルと仮定しますと、この 2 つを合成した不確かさは  $1.4 \text{ nmol/mol} (\sqrt{1^2 + 1^2} \approx 1.4)$  になり、これは 14 nmol/mol では 10 % に相当します。これ以外の不確かさ成分も当然含まれることを考慮しますと、11 % はそれほど簡単に実現できる数値だとは当時は思っていませんでした。ちなみに、NPL は現在、霜点発生法による標準発生の下限を霜点-90 °C までとしており、霜点-90 °C における標準不確かさを 0.2 °C (約 3.7 %) と報告していますので、NPL が最初に設定した霜点-95 °C での標準不確かさの目標値 0.5 °C は、今となっては少々大き過ぎた感じがあります。

#### 議論7 発生槽内と拡散管セル内の水の温度差の原因

質問・コメント (五十嵐 一男)

3.3 節に不確かさの評価がなされており、発生槽内の温度と拡散管セル内の水の温度との間に相違があったことに起因することが述べられています。温度差が生じる原因として流す窒素ガスの流量に対応した温度制御および拡散管セル材の SUS を用いていることの熱伝導度の低さなどにもあるように思います。もし、そのようなことも検討されたのであれば、より詳細な検討の証左にもなりますので記載いただければと思います。

回答 (阿部 恒)

温度差が生じた原因の推測について本文中に書き加えました。室温変動が測定結果に影響を及ぼす理由を検討することは、不確かさの評価の正しさ、すなわち不確かさの不確かさ(ここでは実験から決定した感度係数の不確かさを意味します)を考える上で重要な問題なのですが、これに関する実験、ご指摘にありました流量依存性を調べる実験などはまだ行っておりませんので、はっきりとした理由はまだ分かりません。しかし、感度係数の不確かさについては、文献 [23]

で行っている議論から、現在の実験条件ではそれほど大きくないと思っています。得られた感度係数が正しいとすると、室温変動による不確かさを他の成分の不確かさに比べて小さくすることは、今のところ難しい問題にはなりませんので、温度差が生じる原因については、現時点ではこれ以上の検証を行っておりません。

#### 議論8 水の純度の影響

質問・コメント (五十嵐 一男)

微量水蒸気を発生させるに当たり、吸着・脱着水分、ゼロガス中の残留水分、ガス流量計の検討など多くの要因が分析をされていますが、基本となる水自体の純度には何も触れられていません。水蒸気圧に影響を与えない程度の純度が確保されていれば問題ないからでしょうか。

回答 (阿部 恒)

水の純度についてはよく質問を受けるのですが、紙面の都合もあり

本文では触れられなかったもので、ここで説明します。本研究では超純水製造装置で高純度化された水を使用しています。ただし、水の純度自体が直接大きな問題になることはありません。これは水分蒸発速度を単位時間あたりの拡散管セルの質量変化として測定しているため、水の中に不純物が含まれていたとしても、拡散管セルの中に留まっている限りは問題にならないからです。水の中にガスが溶解している場合は水と一緒に蒸発するので不確かさ要因の1つとなりますが、上記の超純水製造装置の利用によりそのようなガスも取り除かれていると考えられ、その影響は無視できるレベルと考えています。また、測定は拡散管セルを高純度窒素雰囲気槽の発生槽に入れて十分長い時間(通常10日間以上)が経過してから行いますので、もしガスが残っていた場合でも窒素で十分置換されていると考えられます。最後に水溶液中に溶解している窒素ですが、発生槽内圧力150 kPa、温度25℃の状態では飽和しているとしても、物質質量分率で0.002%以下ですので、これの影響も無視できると考えています。