ガス中微量水分の高精度計測のための
計量標準に関する研究

２０１７年　３月

天野　みなみ

ガス中微量水分の高精度計測のための
計量標準に関する研究

天野　みなみ

システム情報工学研究科

筑波大学

２０１７年　３月

概　要

ガス中に含まれる水分濃度が物質量分率で 1 μmol/mol(ppm)以下という極めて低い領域の湿度を、一般に微量水分と呼ぶ。半導体デバイスの製造工程では様々な種類の超高純度材料ガスが使用されており、これらのガス中に不純物として含まれる水分は、その濃度が物質量分率で nmol/mol(ppb)～ppm という微量なレベルであっても、製品の性能や歩留まりに悪影響を与えることが知られている。このため半導体製造工場には、材料ガス中の水分を測定・管理する目的で多数の微量水分計が導入されている。信頼性の高い計測結果を得るためには、適切な計測器を選定し、それを標準に基づいて定期的に校正したり性能試験を行ったりすることが不可欠である。窒素については 2007 年に微量水分の一次標準が確立されたが、産業界における微量水分計測が劇的に改善されたわけではなく、性能の十分でない計測器が今なお数多く用いられているのが現状である。また、窒素以外のガス種については微量水分標準が開発されておらず、計測の信頼性が確保できない状態が長く続いてきた。

そこで本研究では、 (1)既存の窒素中微量水分の一次標準に関する調査研究、(2)多種ガス中微量水分の一次標準開発、(3)窒素中微量水分の二次標準の開発、を通して、ガス中微量水分の標準供給体系をより幅広く実用的なものにすることを目指す。本論文の構成を以下に示す。

序章では研究背景として、ガス中微量水分の計測法や標準の実現法を紹介するとともに、国内外における標準供給体系についても述べる。第 2 章では、既存の窒素中微量水分の一次標準、およびそれを実現するための微量水分発生装置に関する調査研究を行い、これにより得られた知見をまとめる。第 3 章～第 5 章では、多種類のガスに対する微量水分の一次標準の新規開発について記述する。まず第 3 章で多種ガス用微量水分発生装置の開発について述べ、続く第 4 章で、本装置の性能評価の結果を示す。第 5 章では、アルゴン中微量水分の一次標準の確立について述べるとともに、これに基づく市販微量水分計の性能試験結果についても議論する。また第 6 章では、簡易型微量水分発生装置の開発とそれを用いた微量水分の二次標準の実現について述べる。最後に第 7 章において、各章の内容をまとめ、本論文を総括する。

目 次

第 1 章　序論 1

1.1　微量水分とは 1

1.2　産業界における微量水分計測の現状 1

1.3　微量水分標準とは 3

1.4　一次標準と二次標準 4

1.5　微量水分標準に関する研究の世界的枠組み 5

1.6　微量水分の一次標準の実現法 7

1.6.1　霜点発生法 7

1.6.2　二圧力法 8

1.6.3　拡散管法 8

1.6.4　パーミエーションチューブ法 9

1.6.5　クーロメトリック法 11

1.6.6　希釈との組み合わせ 12

1.7　微量水分の計測法 13

1.7.1　CRDS 微量水分計 13

1.7.2　鏡面冷却式露点計 16

1.7.3　静電容量式水分センサ 16

1.7.4　ボール SAW センサ 18

1.8　本論文の意義と概要 19

第 2 章　既存窒素中微量水分発生装置の特徴と課題 21

2.1　本章の目的 21

2.2　装置の概要 21

2.3　拡散セルからの水分蒸発速度 23

2.3.1　理論値の計算 23

2.3.2　磁気吊下天秤による測定 28

2.4　乾燥ガスの流量測定/制御 29

2.5　吸着/脱離水分および乾燥ガス中残留水分の評価 31
2.6　標準値と不確かさ 32
2.7　国際比較 33
2.8　市販微量水分計の性能試験 33
2.9　標準供給体系 35
2.10 ガス種の展開 37
2.11 本章のまとめ 38

第 3 章　微量水分の一次標準発生装置の新規開発 41

3.1　本章の目的 41
3.2　対象とするガス種と標準供給範囲 41
3.3　装置の概要 42
3.4　乾燥ガスの準備 45
3.5　発生槽および磁気吊下天秤の開発 46
3.6　2 段階希釈装置の開発 48
　3.6.1　2 段階希釈の難しさ 48
　3.6.2　流量測定/制御装置 52
　3.6.3　排気後のガス流量の測定方法 55
3.7　本章のまとめ 55

第 4 章　新規発生装置の水分発生能力の評価 57

4.1　本章の目的 57
4.2　発生槽の評価 57
　4.2.1　水分蒸発速度の測定結果 57
　4.2.2　水分蒸発速度の不確かさ 60
4.3　2 段階希釈装置の評価 62
　4.3.1　希釈用ガス流量の測定結果と不確かさ 62
　4.3.2　排気後のガス流量の測定結果と不確かさ 64
4.4　吸着/脱離水分および乾燥ガス中残留水分の評価 66

4.5　不確かさの評価表 68
4.6　妥当性評価 68
4.7　窒素中微量水分の一次標準供給範囲拡張 70
4.8　本章のまとめ 71

第 5 章　多種ガス中微量水分の一次標準の開発 73

5.1　本章の目的 73
5.2　アルゴン中微量水分の一次標準の開発 73
　5.2.1　発生水分濃度範囲 73
　5.2.2　不確かさの評価表 74
5.3　混入窒素の影響 76
5.4　CRDS 微量水分計の性能評価 80
　5.4.1　CRDS 微量水分計によるアルゴン中微量水分測定 80
　5.4.2　指示値の変動の要因に関する考察 81
　5.4.3　指示値の安定性の改善 84
5.5　本章のまとめ 87

第 6 章　微量水分の二次標準の開発 89

6.1　本章の目的 89
6.2　装置の概要 90
6.3　水分発生能力の評価 93
　6.3.1　発生水分濃度範囲 93
　6.3.2　発生槽出口の音速ノズルの効果 95
　6.3.3　発生水分濃度の切替速度 96
　6.3.4　発生水分濃度の安定性 97
　6.3.5　市販微量水分計の高効率な性能試験 98
6.4　二次標準の発生技術の実用例 98
6.5　本章のまとめ 99

第 7 章　結論 101

参考文献 105

本論文に関する著者の論文目録 111

謝辞 113

第 1 章
序 論

1.1　微量水分とは[1, 2]

湿度とは、気体中に含まれる水蒸気量の尺度を意味する広い概念を持った用語である。湿度の表現方法には、日常生活でよく用いられる相対湿度の他に、露点(氷点下で結露する場合には霜点と呼ばれる)や物質量分率等がある。湿度の計測・標準分野では、露点/霜点もしくは物質量分率が用いられることが多い。

湿度は、居住環境・研究活動・気象観測・産業界の各種製造分野において、温度と並び最も身近で重要な計測対象の 1 つである。しかしその身近さに反して湿度の計測は容易ではなく、室内の相対湿度のような単純に思われる測定においても、複数台の湿度計の指示値がそれぞれ異なる値を指示しどれを信頼すれば良いのか判断しかねる、といったことがしばしば生じる。特に難しいのが、「微量水分」と呼ばれる領域の湿度測定である。厳密な定義はないが、ガス中に含まれる水の物質量分率 1 μmol/mol(ppm)以下(霜点換算で−75　℃以下)の湿度を、一般に微量水分と呼ぶ。トライボロジーや表面科学等の研究分野、半導体をはじめとする産業界の各種製造現場において、ガス中微量水分の計測は極めて需要が高い。しかし、(1)測定対象とする水分量が非常に少ないこと、(2)水は目に見えない水蒸気の状態で至るところに存在すること、(3)水は物質表面への吸着性が高いこと、などから、ガス中微量水分の計測は大変難しく、信頼性の高い計測を求めて、計測器メーカー・ユーザー両者が長年試行錯誤を繰り返してきた。1.2 節では産業界における微量水分計測の現状について述べる。

1.2　産業界における微量水分計測の現状

水はその遍在性・吸着性ゆえに、各種製造工程に不純物として容易に浸入し、製品の性能に悪影響を与えることが知られている。例えば半導体デバイスの製造過程では、50 種類以上もの材料ガスが使用されており[3]、これらのガス中に不純物として含まれる微量な水分がデバイスの性能や歩留りに悪影響を与える。

窒化ガリウム系発光ダイオードの製造では、材料ガスとして用いられるアンモニア中に物質量分率で 1 ppm の微量な水分が残留することにより、発光効率の著しい低下が見られたという報告がある[4]。また、有機金属気相成長法(MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)によるヒ化ガリウムのエピタキシャル成長では、使用されるアルシンガス中に含まれる約 200 nmol/mol(ppb)の水分により半導体発光素子の光学性能の劣化が引き起こされるという報告もある[5]。フレキシブル有機 EL デバイスや有機太陽電池の封止膜として用いられる高分子膜の製造でも、微量水分測定が重要な課題である[6]。これらの高分子膜はハイバリアフィルムと呼ばれ、デバイスへの水の浸入を防ぎ製品の寿命を長くするためには、フィルムの水分透過率が 10^{-4} g/(m^2・d)以下という非常に低いものでなければならないと言われている。ハイバリアフィルムのバリア性評価のためには、透過してくる極微量な水分を高感度で測定できる計測器が必要となる。

逆に、適度な微量水分添加が好影響を与える例もある。例えばカーボンナノチューブの合成では、加熱炉内の雰囲気に ppm レベルの微量な水分を添加することで、触媒の活性が向上し、従来法に比べ数百倍もの成長効率が得られている[7]。この合成方法はスーパーグロース法と呼ばれ、2015 年にはこれを用いたカーボンナノチューブの量産工場が稼働を開始した。

このように、様々な製造・研究分野において、ppm もしくは ppb 以下の水分測定が可能な信頼性の高い計測器が求められている。しかし、これ程少ない水分を高感度に検出できる原理に基づく計測器は、まだ十分開発されていないのが現状である。新規計測器の開発や既に市販されている計測器の信頼性確保のためには、これらを校正するための基準となる「標準」が不可欠である。この課題に対し、著者の所属する産業技術総合研究所計量標準総合センター(NMIJ：National Metrology Institute of Japan)では、2007 年に、窒素中微量水分の一次標準を確立した[8]。これにより、標準に基づく計測器の校正・性能試験をが可能となり、その結果、微量水分の計測が予想以上に難しく、性能の十分でない計測器が産業界で多数使用されていることが明らかとなってきた。一部には高性能な水分計も存在するが、現状ではサイズや価格に課題があることから国内での普及台数は十分ではない。

1.3　微量水分標準とは

図 1.1 に示すように、微量水分標準は一定濃度の微量な水蒸気を含むガスを発生させる装置(微量水分発生装置)を整備することで実現される。ガス分析の分野で一般に用いられている標準ガスは高圧容器に充填して供給されるが、湿度標準の場合は容器内面への水分吸着の影響により充填時と使用時で水分濃度が変化することが懸念されるため、上記のように発生装置を使った方法が採られる。発生装置から出てくるガスに含まれる水蒸気の濃度(標準値)およびその不確かさを、国際単位系(SI)にトレーサブルな方法で決定する。このガスそのものが微量水分標準となる。計測器の校正を行う際には、発生装置の下流に校正対象となる計測器(被校正器物)を接続して水分濃度測定を行い、標準値とこの計測器の指示値を比較する。微量水分領域特有の難しさとしては、非常に少ない量の水蒸気を発生させなければならないこと、乾燥ガスを準備する必要があること、吸着/脱離水分の影響をなるべく低減するような配管材料を使用しなければならないことなどがある。微量水分の発生方式には、霜点発生法や拡散管法など複数あり、これらについては 1.6 節で詳しく述べる。

これまで湿度の一次標準は、図 1.2 に示すように、物質量分率 1 ppm(霜点で約 -75 ℃に相当)以下の微量水分領域をカバーする「窒素中微量水分発生装置」に加え、霜点-70 ℃～-10 ℃(物質量分率換算で約 1 ppm～2.5 ppm)をカバーする「低湿度発生装置」、霜点-10 ℃～露点+95 ℃(物質量分率換算で約 0.3 %～84 %)をカバーする「高湿度発生装置」の 3 台の発生装置を用いて供給されてきた。1 ppm～2.5 ppm のガス中水分計測は、リチウムイオン電池製造やグローブボッ

図 1.1　微量水分標準の実現法

図 1.2　湿度の一次標準

クス内の湿度管理などで高い需要があるが、この濃度範囲については一次標準が整備されていないのが課題となっていた。本論文では、4.7 章においてこの範囲の標準の開発について述べる。

1.4　一次標準と二次標準

標準には一次標準と二次標準がある。計量関連の国際文書の作成を目的として創設された合同委員会 JCGM(Joint Committee for Guides in Metrology)により、VIM(International Vocabulary of Metrology)[9]という計量標準関係の用語集が発行されている。これによると一次標準と二次標準はそれぞれ、

一次標準(Primary measurement standard)

: Measurement standard established using a primary reference measurement procedure, or created as an artifact, chosen by convention

二次標準(Secondary measurement standard)

: Measurement standard established through calibration with respect to a primary measurement standard for a quantity of the same kind

と定義されている。一次標準の定義中にある”a primary reference measurement procedure”はさらに、

Primary reference measurement procedure

: Reference measurement procedure used to obtain a measurement result without relation to a measurement standard for a quantity of the same kind

と定義されている。すなわち、湿度の一次標準は、湿度以外の量への SI トレーサビリティを確保し、これらの値の組立量として計算により標準値を決定する必要がある。現状各国の計量標準研究機関で採用されている微量水分の一次標準の実現法としては、霜点発生法・拡散管法・パーミエーションチューブ法・

クーロメトリック法がある。それぞれの方法の特徴については 1.6 節で述べる。本論文の第 2 章～第 6 章は一次標準の開発に関する記述である。

一方、二次標準では、何らかの方法で発生させた湿度を、一次標準で校正された湿度計により測定し、この測定結果を標準値とする。安定的な水分発生が可能な装置と校正済みの参照用湿度計があれば良いため、一次標準と比べ装置構成がシンプルで取り扱いが容易であり、市販計測器の簡便な性能評価等に適している。本論文の第 6 章で述べる簡易型微量水分発生装置は、二次標準に位置づけられる。

1.5　微量水分標準に関する研究の世界的枠組み[10–13]

単位の確立と国際的な普及を目的とし、1875 年パリにおいてメートル法が調印された。メートル条約は、「メートル法を国際的に確立し、維持するために、国際的な度量衡標準の維持供給機関として。国際度量衡局を設立し、維持することを取り決めた多国間条約」[10]である。メートル条約に基づき、国際度量衡総会(CGPM：Conference Generale des Poids et Mesures)・国際度量衡委員会(CIPM：Comite International des Poids et Mesures)・国際度量衡局(BIPM：Bureau International des Poids et Mesures)が創設されている。CGPM はメートル条約に基づく組織の最高機関であり、加盟国の代表者らによりほぼ 4 年に 1 回開催され、主に国際単位系(SI：International System of Units)の確立・定義を行っている。SI はメートル・キログラム・秒・アンペア・ケルビン・モル・カンデラの 7 つの基本単位と、それらから成る組立単位により構成されており、国際文書[14]としてまとめられている。BIPM は計量の世界的統一を確保・促進し、SI の一貫性を供給することで、科学や産業、国際貿易、クオリティ・オブ・ライフ、地球環境に貢献することを指命とし、CGPM および CIPM の事務局としての役割の他に、フランスの国立計量研究機関としての役割も担っている。CGPM と BIPM の間に設置されているのが CIPM である。CIPM は異なる代表加盟国からの 18 名の委員で構成されており、CGPM により決議された事項を BIPM に執行させるとともに、BIPM から上がってきた報告書を CGPM に呈示する。また CIPM は 10 の諮問委員会(CC：Consultative Committee)の運営も行っている。長さは CCL(Consultative Committee for Length)、時間・周波数は CCTF(Consultative Committee for Time and Frequency)など量によって属する CC が決まっており、湿度の場合は温度と同じ CCT(Consultative

Committee for Thermometry)のグループに属している。

このような体制により、メートル条約を中心とした計量に関する国際的な枠組みが構築されている。メートル条約締結当初 17 か国であった加盟国は 58 か国(2016 年 8 月時点)まで増加した[11]。各加盟国は NMI(National Metrology Institute)と呼ばれる計量標準研究機関を所有している。例として、先述の BIPM、日本の NMIJ の他に、アメリカの NIST(National Institute of Standards and Technology)、イギリスの NPL(National Physical Laboratory)、ドイツの PTB(Physikalisch-Technische Bundesanstalt)、台湾の工業技術研究院(ITRI : Industrial Technology Institute)などが挙げられる。NMI は地域毎に 6 つの地域計量組織(RMO : Regional Metrology Organization)に分けられている。NMIJ はアジア・太平洋地域の RMO である APMP(Asia Pacific Metrology Programme)に所属している。

各国の NMI では、様々な量について国家計量標準の確立・維持が行われている。確立された計量標準やそれに基づく計測器の校正結果が国際的に同等であることを認証するための枠組みとして、CIPM 相互認証協定(CIPM MRA : Mutual Recognition Arrangement)がある。全ての加盟国で相互認証を行うことは困難であるため、通常はまず RMO 内で国際比較やレビューを行い、妥当性の確認を行う。その後、各 RMO を連携する委員会でさらに妥当性確認が行われた後、国際的に承認される。承認された計量標準については Calibration and Measurement Capabilities(CMCs)として BIPM Key Copmarison Database (KCDB)というデータベースに掲載され、ウェブ上で公表される。これにより、ある国の標準に基づく計測器の校正結果を他国でも同等の価値があるものとして証明することができ、国際的な取引等を円滑に進めることが可能となる。

詳細は第 2 章で述べるが、窒素中微量水分の日本の国家標準(一次標準)は 2007 年に確立された。2007 年から 2010 年にかけて国際比較が行われ、NIST・NPL・PTB とともに国際比較に参加した。この結果については 2.7 節で示す。また 2014 年には、物質量分率で 12 ppb～1400 ppb の範囲について窒素中微量水分標準が KCDB に登録された。

1.6　微量水分の一次標準の実現法

1.3 節でも述べたように、微量水分の標準は、値の分かった一定濃度の水分を含むガスを発生させる装置(微量水分発生装置)を整備することで実現される。本節では計量標準研究機関で用いられている微量水分の発生法を紹介する[15,16]。

1.6.1　霜点発生法[17]

霜点発生法の概略を図 1.3 に示す。霜点発生法では、飽和槽内で温度一定の氷を生成し、この氷の上を熱交換器したガスを通過させることにより、氷の蒸気でガスを飽和させる。このとき飽和が完全に実現していれば、氷の温度と等しい霜点のガスを発生させることができる。霜点発生法は、霜点約−70 ℃以上の領域では高い信頼性と実績を持つ発生方式で、各国の計量標準研究機関で採用されてきた。しかし霜点−75 ℃以下の微量水分領域になると氷からの水分蒸発量が極めて少なくなるため、完全な飽和の実現やその確認が難しいことが課題である。

NPL の温度湿度研究グループでは、飽和槽の構造や冷媒として用いるアルコールの循環方法を工夫することにより、霜点発生法に基づいて霜点−90 ℃までの微量水分の一次標準を確立した[18, 19]。霜点−90 ℃における拡張不確かさ(k=2)は 0.4 ℃、不確かさの最大要因は装置内面への吸着/脱離水分と報告されている。

低い霜点を発生させるには、霜点発生法に二圧力法を組み合わせるのが有効

図 1.3　霜点発生法

である。次の 1.6.2 では二圧力法について説明する。

1.6.2　二圧力法[17]

図 1.4 に二圧力法の原理を示す。左側が霜点発生法に基づく飽和槽、右側が試験槽となっている。二圧力法では、まず圧力 P_1 に加圧した飽和槽内にガスを導入し、温度 T の氷の蒸気で飽和させる。飽和槽でガスが完全に飽和しているとすれば、発生ガス中の水の蒸気圧と飽和槽内に張った氷の飽和蒸気圧が等しいはずである。このため、飽和槽で発生する水の物質量分率 x_w は飽和槽内の全圧 P_1 と温度 T における氷の飽和蒸気圧 $e_s(T)$を用いて

$$x_w = \frac{e_s(T)}{P_1} \tag{1.1}$$

と書ける。このガスを試験槽に導き全圧を P_2 まで減圧させると水蒸気圧が P_2/P_1 倍まで低下する。これにより霜点の低いガスを発生させることができる。

NIST では二圧力法により微量水分の一次標準を実現している[20 21]。飽和槽内は 300 kPa まで加圧可能となっている。飽和槽は断熱容器と真空チャンバーに入れられており、これによって発生槽の温度を安定化させている。この発生装置による到達湿度は霜点−105 ℃、拡張不確かさ(k=2)は 0.013 ℃と報告されている。

1.6.3　拡散管法[8, 15, 16]

拡散管法の原理を図 1.5 に示す。拡散管法は、フィックの拡散の法則に基づく

図 1.4　二圧力法

図 1.5　拡散管法

微量水分の発生方式である。温度・圧力を適当に制御された発生槽の中に、細長い管(拡散管)のついた水溜め(拡散セル)を入れておき、ここからの水分蒸発を利用する。発生させた水蒸気を、流量制御された乾燥ガスと混合させることで、任意の濃度の水分を含むガスを得ることができる。発生ガス中の水の物質量分率は、水分蒸発速度と乾燥ガス流量から決定される。水分蒸発速度は、フィックの拡散の法則を用いて理論的に計算(詳細は 2.2 節) することが可能であるが、標準値を決定する際には天秤などを用いて実際に水分蒸発速度を測定し、この値を用いる。

拡散管法は気体の拡散現象を利用した発生法であるため、原理が簡明であり、霜点発生法で問題となる飽和の実現とその確認が不要であるという利点がある。一方で、極めて小さな水分蒸発速度を精度良く測定したり、非常に乾燥したガスを準備したりすることが必要であり、これらが課題となる。NMIJ における拡散管法を用いた微量水分の一次標準の実現方法については第 2 章で詳しく述べる。

1.6.4　パーミエーションチューブ法

拡散管法と類似した発生方式として、図 1.6 に示すパーミエーションチューブ法がある。この方法は、パーミエーションチューブと呼ばれる高分子素材のチューブの中に試料を密閉し、これが壁面を通って外へ透過してくるのを利用している。ホルムアルデヒドやアンモニアなどの標準ガスの発生にしばしば用いられるが、チューブ内に水を入れることで微量水分発生にも適用することができる。チューブ内の水は、(1)チューブ内壁への溶解、(2)壁中での拡散、(3)チューブ外壁からの脱離、という 3 段階を経て外へ流出する。このうち(1)と(3)のプ

図 1.6　パーミエーションチューブ法

ロセスはヘンリーの法則に、(2)のプロセスはフィックの拡散の法則に従う。発生する水蒸気量 q は式(1.2)で与えられる[22]。

$$q = 2\pi r_{\mathrm{p}} L_{\mathrm{p}} \cdot p_0 \exp\left(\frac{\Delta E_{\mathrm{p}}}{RT}\right) \cdot \frac{P_{\mathrm{in}} - P_{\mathrm{out}}}{d_{\mathrm{p}}} \tag{1.2}$$

r_{p}、L_{p}、d_{p} はそれぞれパーミエーションチューブの半径、長さ、壁の厚さ、ΔE_{p} は浸透の活性化エネルギー、R は気体定数、T は温度、P_{in} と P_{out} はそれぞれパーミエーションチューブの内外の水蒸気圧を表し、p_0 は浸透してくる分子(この場合は水蒸気)に固有の定数である。パラメータとして含まれる P_{out} や$\mathrm{D}E_{\mathrm{p}}$ の決定が困難なので、パーミエーションチューブ法で標準ガスを発生させる場合、水分透過速度は式(1.2)による理論値ではなく天秤などによる測定値を使用する。式(1.2)からも分かるように、パーミエーションチューブ法では、表面積とチューブの厚さにより水分透過速度を制御することができる。透過してきた水分を流量制御された乾燥ガスと混合させることで、微量水分を発生させる。拡散管法と似た方式であるが、拡散管法による水分発生では発生槽内の温度と圧力を制御する必要があるのに対し、パーミエーションチューブ法では水分発生量は温度のみに依存するため、測定条件の管理が容易なのが利点である[23]。ただし 1.6.3 で述べた拡散管法と異なり、理論値と測定値の比較ができないという短所がある。

NPL には 1.3.1 で述べた温度湿度研究グループの他に化学分析グループがあり、このグループではパーミエーションチューブ法に希釈を組み合わせた微量水分発生装置を開発している[24, 25]。磁気吊下天秤(2.3.2 で原理を説明する)を用

いたチューブの質量測定の結果から、水分透過率は約 147.8 mg/h、繰り返し性は 0.1 %より良好であったと報告されている。チューブを透過してきた水分は、乾燥ガスで目的の濃度まで希釈される。希釈部分は、7 つの音速ノズル(2.4 節で述べる)から構成されている。このうち 5 つは発生槽内を流れるガス流量制御に用いられ、残りの 2 つはバイパスとして用いられている。発生槽用の 5 つの音速ノズルはそれぞれサイズが異なっており、これらのノズルの開閉の組み合わせによって発生槽に流す乾燥ガスの流量(Q_W)を 31 通り(2^5=32 通りから全閉を除く)に変化させることができる。またバイパス用の 2 つの音速ノズルの開閉により希釈用乾燥ガス流量(Q_B)を 1.5 L/min または 3 L/min に切り替えている。希釈率 D は

$$D = \frac{Q_W}{Q_W + Q_B} \tag{1.3}$$

で定義され、合計で 62 通りの希釈率が得られる。本装置で発生可能な水分濃度範囲は 50 ppb～2 ppm であり、標準値 50 ppb での標準不確かさは 1.24 ppb と報告されている。

1.6.5　クーロメトリック法[26]

クーロメトリック法は、ドイツの PTB が開発したユニークな微量水分の発生方式である。発生原理を図 1.7 に示す。まず、水の電気分解を行い水素と酸素を発生させる。ファラデーの電気分解の法則により、電気分解では各電極で発生する物質の量は流した電解電流に比例する。このため、電流値を測定すること

図 1.7　クーロメトリック法

で、得られる水素と酸素の物質量を算出することができる。クーロメトリック法では、電気分解で得られた水素と酸素を、触媒を用いて再結合させ、水を生成する。このとき両者が完全に結合しているとすれば、生成した水の物質量は最初に電気分解された水の物質量に等しいため、電解電流から算出することができる。ガスの質量に対する水の質量の混合比 r_{w} は、式(1.4)で求められる。

$$r_{\mathrm{w}} = \frac{M_{\mathrm{w}}}{M_{\mathrm{g}}} \cdot \frac{I}{zF} / \frac{V}{V_0} = \frac{M_{\mathrm{w}}}{M_{\mathrm{g}}} \cdot \frac{IV_0}{zFV} \tag{1.4}$$

ここで、z は水 1 分子を電気分解する際に移動する電子の数を表し、本反応においては z=2 として計算できる。また、M_{w} は水の分子量、M_{g} はガスの分子量、F はファラデー定数、I は電解電流、V_0 は理想気体 1 mol の体積、V は乾燥ガスの標準状態における流量を表す。ガス中の水の物質量分率 x_{w} は、混合比 r_{w} を用いて次式で計算される。

$$x_{\mathrm{w}} = \frac{r_{\mathrm{w}}}{\dfrac{M_{\mathrm{w}}}{M_{\mathrm{g}}} + r_{\mathrm{w}}} \tag{1.5}$$

クーロメトリック法の利点としては、ファラデーの法則に基づいて発生水分量の絶対値が決定できること、霜点発生法と比較し装置の構造がシンプルであることなどが挙げられる。しかし、水素と酸素を触媒システムで再化合させる前にガスを乾燥させ残留水分を十分に除去しておく必要があり、これが課題となる。

PTB ではクーロメトリック法に基づく発生装置を開発し、物質量分率で 93.92 ppb までの微量水分標準を確立した。拡張不確かさ(k=2)は 0.79 ppb と報告されている。主な不確かさの要因は、乾燥ガス中の残留水分と流量測定となっている。

1.6.6　希釈との組み合わせ

ダイナミックレンジを拡張したり、発生水分濃度を素早く変化させたりするために、1.6.1～1.6.4 で述べた各々の発生方式に、希釈が組み合わせて用いられることが多い。図 1.8 に概要を示す。乾燥ガスを準備したり、流量比を正確に測定したりすることが必要である。微量水分を発生させるのに多段の希釈が必要な場合は、希釈の回数が増えるたびに流量測定の不確かさが増大する課題がある。多段希釈の難しさについては 3.6 節で詳しく述べる。

図 1.8　希釈法

1.7　微量水分の計測法

本節ではガス中微量水分計測で一般に用いられる計測器の原理や特徴について紹介する[3, 15, 16]。

1.7.1　CRDS 微量水分計[27-32]

CRDS 微量水分計は、レーザ吸収分光法の 1 つであるキャビティリングダウン分光法(CRDS : Cavity Ring-down Spectroscopy)に基づく微量水分計である。レーザ吸収分光法では、基底状態にある分子が特定の波長のレーザを吸収して励起状態に遷移するのを利用し、レーザの強度の減衰から測定対象試料の数密度を求める。試料の入った長さ d のサンプルセルを準備し、ここに強度 I_0 のレーザを照射すると、サンプルセルを通過した後のレーザ強度 I は、ランベルト・ベールの法則により、

$$I = I_0 \exp(-\sigma d n) \tag{1.6}$$

と書ける。ここでσは試料の吸収断面積、n は試料の数密度である。数密度は単位体積あたりに含まれる分子数を意味する。吸収断面積は、分子上の仮想的な有効断面積であり、これが大きいほどその分子による光の吸収の度合いが大きくなる。σと吸収係数αには

$$\alpha = \sigma n \tag{1.7}$$

の関係がある。微量水分測定では、サンプルセル内のごく僅かな水分子によるレーザの吸収を検出しなければならないため、式(1.6)における d を大きくする

必要がある。CRDS 微量水分計では、反射率 99.99 %以上という非常に反射率の高い 2 枚のミラーで光学キャビティを構成し、レーザをミラー間で何度も往復させることで長い有効光路長を確保している。ミラーの反射率を R、キャビティ長を L とすると、有効光路長 d_{eff} は

$$d_{\mathrm{eff}} = \frac{L}{1-R} \tag{1.8}$$

となり、例えば L=0.5 m、R=0.9999 の場合、有効光路長は 5 km にも達する。CRDS 自体は 1988 年に開発された古い技術であるが[27]、上記のような反射率の高いミラーが入手可能となったことにより近年になって飛躍的に高感度化され、微量水分測定への応用が可能となった。なお CRDS (Cavity Ring-down Spectroscopy)という名は、レーザ強度の減衰が鐘の音が小さくなる様子(ring-down)に似ていることに因んで付けられた。

微量水分の測定には､比較的強い水の吸収がある波長 1.4 μm 帯の連続波(CW)発振の半導体レーザがよく用いられる。CRDS 微量水分計の概略図を図 1.9 に示す。プローブレーザを片方のミラーを透過させて光学キャビティ内に照射し、キャビティ内に光パワーが十分蓄えられたところでレーザ光を遮断する。キャビティ内に閉じ込められた光はミラー間での反射を繰り返しながら、ミラーでの反射損失や散乱損失、キャビティ内の水分による吸収により、次第に減衰していく。この間、レーザ光はもう片方のミラーを通って僅かに外に漏れ出す。この光強度信号を検出器で検出し、デジタルオシロスコープを用いて記録すれば、レーザ強度の減衰を時間の関数として観測することができる。

c を光速とすると、時間 t の間にレーザはミラー間を ct/L 回反射し、反射の度に強度が減衰していく。I_0 を注入したレーザ光の強度とすると、キャビティ内に

図 1.9　CRDS 微量水分計

水が存在しない場合、レーザ光強度はほぼ反射のみで減衰し、漏れ出てくるレーザ光強度の時間変化 $I(t)$は

$$I(t) = I_0 \exp\left\{-(1-R)\frac{ct}{L}\right\} \tag{1.9}$$

と表せる[28]。一方、キャビティ内に水が存在する場合は、式(1.6)に示したように水分子による吸収の影響が加わるので、レーザ光強度はより早く減衰し、

$$I(t) = I_0 \exp\left[-\left\{(1-R)\frac{ct}{L} + \sigma nct\right\}\right] \tag{1.10}$$

となる。CRDS では、光の強度が 1/e 倍になるまでの時間をリングダウンタイムと呼ぶ。キャビティ内に水が存在しない場合と存在する場合のリングダウンタイムをそれぞれτ_0、τとすると、

$$\exp\left\{-(1-R)\frac{c\tau_0}{L}\right\} = \frac{1}{e} \tag{1.11}$$

$$\exp\left[-\left\{(1-R)\frac{c\tau}{L} + \sigma nc\tau\right\}\right] = \frac{1}{e} \tag{1.12}$$

と書けるので、τ_0 とτはそれぞれ次式で表せる。

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)} \tag{1.13}$$

$$\tau = \frac{L}{c\{(1-R) + \sigma nL\}} \tag{1.14}$$

式(1.13)と式(1.14)より、

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \sigma nc \tag{1.15}$$

よって測定気体中の水の数密度 n は式(1.16)により得られる。

$$n = \frac{1}{\sigma c}\left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0}\right) \tag{1.16}$$

すなわち、σが既知の吸収線を選べば、τと τ_0 の測定から n を決定できる。

CRDS 微量水分計の利点として、測定原理が物理的に明確に説明できること、

キャビティ内のレーザ光強度の減衰時間の測定から水分濃度を決定しているためキャビティ外の雰囲気水分の影響を受けないこと、長光路化により高感度な水分測定が可能であることが挙れる。現状市販されている微量水分計の中では最も有力と考えられる[33]装置の 1 つであるが、現状では高額であることやサイズがやや大きいことが課題となり、国内での使用台数は 200 台あまりにとどまっている。

1.7.2　鏡面冷却式露点計[1, 3]

鏡面冷却式露点計の概略を図 1.10 に示す。直径数 mm 程の小さな鏡の表面を冷却しながら測定対象となるガスを流すと、鏡面の温度とガスの露点/霜点が等しくなったところで鏡面に結露/結霜が生じる。この時の温度を測定対象ガスの露点/霜点として決定するのが鏡面冷却式露点計の原理である。光源からの直接光と、鏡面の露/霜による光散乱で光量が減少した反射光との比較を行い、鏡面の霜量が一定となるように鏡面温度を制御することで、平衡状態を実現している。鏡面冷却式露点計は露点−75 ℃以上の湿度領域では非常に信頼性が高く、国際比較でも仲介器として使用されている。しかし微量水分領域では、鏡面での結霜量がごくわずかであるため平衡状態を実現するのが難しく、応答に時間がかかることが課題である。

1.7.3　静電容量式水分センサ[1, 3]

図 1.11　酸化アルミ静電容量式水分センサ

静電容量式水分センサは、コンデンサの電極間に誘電体として吸湿性の材料を置き、これに対象ガス中の水分を吸着させることで生じる誘電率の変化を、静電容量の変化として測定することで水分量を求める装置である。誘電体としては、酸化アルミニウムがよく使用されてきた。酸化アルミニウム型静電容量式センサ(図 1.11)は、アルミニウム基板の片面に多孔質の酸化物の層が形成されており、その表面に非常に薄い金が蒸着されている。アルミニウム基板と金の蒸着膜がコンデンサの電極の役割を果たす。酸化アルミニウムは多孔質材料であり、センサに測定対象ガスを流すと、水蒸気が金の蒸着膜を透過し、酸化アルミニウムの細孔壁に吸着し、平衡状態となる。これにより変化した静電容量の変化から水分量を算出している。測定には標準ガスを用いた検量線の作成が不可欠となる。小型・低価格であるため、工場のラインに多数導入したり実験系に組み込んで簡易に水分濃度を測定したりするには非常に便利であり、現状では国内外で最も普及している微量水分計である。

しかし 2.8 節で後述するように、ppb の濃度領域では、応答性が遅い・ドリフ

図 1.10　鏡面冷却式露点計

トが生じるなど、信頼性が十分でないものが多いことに注意する必要がある。また酸化アルミニウムセンサで測定可能なガスは、不活性ガス・水素・二酸化炭素・一酸化窒素・フロンなどであり、アンモニア、塩素、塩化水素等の反応性ガスには適当できないとされる[3]。グローブボックス内の水分測定にもしばしば用いられるが、グローブボックス内には有機溶剤が存在することが多く、これらの物質が誤って吸着すると正常な挙動が得られなくなる場合もある。

近年は、誘電体として、酸化アルミニウムの代わりに高分子材料を用いたものや、センサ部に熱サイクルをかけることでドリフトの問題を改善したものなどが開発されており、性能は徐々に向上している。

1.7.4　ボール SAW センサ

ボール SAW センサ[34]の原理を図 1.12 に示す。本センサは、球の表面を赤道に沿って伝播する SAW(表面弾性波)が、「音源の長さが波長と球の直径の幾何平均に等しい」[35]条件下では集束・発散することなく同じ幅を維持したコリメートビームになる現象を利用している。直径 1 mm 程度の小さな球上にコリメート条件を満たす SAW を発生させる。SAW の軌道上に水分子を選択的に取り込む性質を持つ非晶質シリカの感応薄膜を成膜しておくと、SAW は球上を何度も周回するうちに、膜上の水分の影響を受け徐々に伝播速度が低下していく。ボール SAW センサでは、水分の有無による伝播時間の差を測定することで水分濃度を決定している。SAW の周回回数は数百回にも達し、周回の度に伝播時間の遅延が蓄積していくので、微量な水分でも感度良く測定することが可能である。使用される球が非常に小さいため、小型で応答性の高いセンサとして普及することが期待される。文献[36]によれば、水分濃度 14 ppb 以下の窒素(ドライ)と水分濃度約 1 ppm の窒素(ウェット)を発生させ、これらを切り替えてボール SAW センサに導入したところ、ドライ→ウェットへの 10 %→90 %応答時間は約 15 s となり、濃度変化に対する素早い応答が確認されている。また、水分の検出限界は 10 ppb と報告されている。

1.8　本論文の意義と概要

本章では研究背景として、ガス中微量水分の計測法や標準の実現法を紹介するとともに、国内外における標準供給体系、産業界における微量水分計測の現状などについて述べた。1.1 節にも記載したように、微量水分の計測は非常に難しい。信頼性の高い計測結果を得るためには、適切な計測器を選定し、それを標準に基づいて定期的に校正・性能試験することが不可欠である。しかし 2007 年までは微量水分領域の湿度の標準がなかったため、各メーカーが独自の手法で検量線を作成しそれに基づいて計測器を開発し、それらの計測器が、研究や製造の現場で多数導入されてきた。詳細は第 2 章で述べるが、窒素中微量水分の一次標準が確立されたことで、これらの計測器の多くは十分な性能を有していないことが明らかとなってきた。微量水分計測の現状の課題として、

(1) 窒素以外のガス種についても、計測器の性能に同等もしくはそれ以上の問題があることが予想されるが、他のガスに対する微量水分標準が未だ開発されて

図 1.12　ボール SAW センサ

いないため適切な評価ができないこと

(2) 2007 年に窒素中微量水分標準が確立された後も、性能の十分でない計測器が販売・使用し続けられており、一部の高性能な計測器があまり普及していないこと

が挙げられる。

課題の(1)に対応するために、窒素だけでなく、酸素・アルゴン・ヘリウムなど他のガス種についても微量水分の一次標準を開発することとした。これに先立ち、既存の窒素中微量水分発生装置に関する調査研究を行った。本論文の第 2 章では、既存装置の概要や課題を中心に、調査により得られた知見をまとめる。第 3 章～第 5 章では、多種ガスに対する微量水分の一次標準の新規開発に関する研究ついて記述する。まず第 3 章で、標準を実現するための「多種ガス用微量水分発生装置」の開発について述べる。第 4 章では、開発した発生装置の性能評価を行い、得られた標準値と不確かさを示す。第 5 章では、開発したアルゴン中微量水分標準に基づく市販 CRDS 微量水分計の性能試験について述べる。

課題の(2)については、確立した標準が未だ計測現場で十分普及していないため、安価・小型でかつ高性能な計測器の研究・開発が進んでいないことや、市販計測器の現状の性能に関する知見が少ないため、どの計測器を選定すれば良いか判断できないユーザーが多いことなどが要因として考えられる。そこで本研究では、一次標準よりも実用的な二次標準の発生装置として、「簡易型微量水分発生装置」を開発した。本装置では微量水分計の性能を効率良く簡便に試験することが可能であるため、既に市販されている計測器の改良や新規原理に基づく高性能な計測器の研究・開発、適切な計測器の選定などに貢献できると考えられる。第 6 章では本装置の開発について述べる。

これらの研究を通して、図 1.13 に示すように、現状の微量水分の標準供給体系をより幅広く実用的なものとし、半導体デバイスをはじめとする様々な研究・製造現場におけるガス中微量水分計測の信頼性向上に貢献する。

図 1.13　目標とする標準供給体系

第 2 章
既存窒素中微量水分発生装置の特徴と課題

2.1　本章の目的

NMIJ では、拡散管法に基づく「窒素中微量水分発生装置」を開発し、これを用いて 2007 年に窒素中微量水分の一次標準(濃度領域: 12 ppb～1.2 ppm)を確立した[8]。2007 年から 2010 年に行われた国際比較：パイロット比較 EURAMET1002 に、米国標準技術研究所(NIST)・英国物理学研究所(NPL)・独国物理工学研究所(PTB)とともに参加し、開発した一次標準がこれらの国の別原理に基づく一次標準と不確かさの範囲内で一致することを確認した。標準が確立されたことにより、市販微量水分計を校正・性能試験することが可能となった。その結果、これら水分計の指示の正確性・応答性・安定性に問題があることが明らかとなってきた。次の研究として、窒素以外のガス種に対する微量水分標準、計測器の性能を簡便に試験することのできる実用的な微量水分標準を開発することが必要である。これらの研究に先立ち、既存の窒素中微量水分発生装置について調査研究を行った。本章では、拡散管法による水分発生の原理や音速ノズル式流量制御装置による高精度流量制御、窒素以外のガス種に適用する際の問題点を中心に、調査した内容をまとめる。

2.2　装置の概要

窒素中微量水分発生装置の構成[8]を図 2.1 に、写真を図 2.2 に示す。本装置は、拡散管法に基づいて発生させた水分を乾燥窒素と混合させることで、窒素中微量水分を発生させている。乾燥窒素は、液体窒素を蒸発させて生成した窒素ガスをガス精製器により水分除去することで得られる。ガス精製器は SAES Pure Gas 社製の PS4-MT3-N-1 を使用している。乾燥窒素は、目的とする水分濃度に応じて 1 L/min～20 L/min の範囲で流量制御され、このうち 0.1 L/min(固定)を発生槽に、残りをバイパスに流す。発生槽内圧力は約 150 kPa に制御されている。また発生槽内温度は、ペルチェ素子を用いて、12 ppb～240 ppb 発生時

には 25 ℃、70 ppb～1.2 ppm 発生時には 60 ℃に制御されている。発生槽内には拡散セルが設置されており、拡散管の内径と長さはそれぞれ 1 mm、10 cm となっている。1.3.2 節で述べたように、拡散セルからの水分蒸発速度は、拡散係数、発生槽内の温度と圧力、拡散管の内径と長さに応じて変化する。水分蒸発

図 2.1　窒素中微量水分発生装置の構成

図 2.2　装置の写真

速度は、磁気吊下天秤(Rubotherm 社、特注品)を用いた拡散セルの質量測定により決定する。磁気吊下天秤は電子天秤と磁気カップリング部の 2 つの部分から構成されており、永久磁石と電磁石の間に働く磁力によって測定対象となる試料を外部の電子天秤に吊り下げられるような仕組みになっている。微量水分領域では、発生槽を一度大気に開放すると大気中の水分が内面に吸着し、これが計測に無視できない影響を与える。しかし磁気吊下天秤を導入したことで、発生槽を大気に開放しなくても、拡散セルの質量減少として水分蒸発速度を連続的に測定することが可能となった。発生水分濃度(標準値) x_w と不確かさ $u(x_w)$ は、それぞれ式(2.1)と式(2.2)で表せる[37]。ここで N は拡散セルからの水分蒸発速度、F は乾燥窒素流量、N_b は単位時間あたりに配管内面から脱離する水の物質量、x_b は乾燥ガス(ここでは窒素)中の残留水分の物質量分率とし、物理量 X の標準不確かさを $u(X)$で表すこととする。

$$x_w = \frac{N + N_b + Fx_b/(1-x_b)}{N + N_b + F + Fx_b/(1-x_b)} \approx \frac{N}{F} + \frac{N_b}{F} + x_b \tag{2.1}$$

$$u(x_w) = \sqrt{\left(\frac{\partial x_w}{\partial N}\right)^2 u^2(N) + \left(\frac{\partial x_w}{\partial F}\right)^2 u^2(F) + \left(\frac{\partial x_w}{\partial N_b}\right)^2 u^2(N_b) + \left(\frac{\partial x_w}{\partial x_b}\right)^2 u^2(x_b)} \tag{2.2}$$

標準値を小さな不確かさで決定するためには、N、F、N_b、x_b の 4 つの値を精確に測定する必要がある。これらの測定方法と不確かさ評価について、次の 2.3 節～2.5 節で述べる。

2.3　拡散セルからの水分蒸発速度

本節では、拡散セルからの水分蒸発速度の理論値と測定値の求め方について述べる。

2.3.1　理論値の計算

拡散セルからの水分の拡散現象はフィックの法則に基づく。本節では水分蒸発速度の理論値の算出方法について述べる[8, 15, 38]

フィックの法則によれば、拡散による成分モル流束(単位時間あたりに単位面積を通過するある成分の物質量)は、その成分のモル濃度(単位体積あたりの物質

量)勾配に比例する。拡散によって拡散管内を移動する水蒸気のモル流束 J_w は、

$$\boldsymbol{J}_{\mathrm{w}} = -D \cdot c \cdot \nabla x_{\mathrm{w}} \tag{2.3}$$

となる。c は水蒸気のモル濃度と乾燥ガス A のモル濃度の和、x_{w} は水蒸気の物質量分率であり、比例定数 D を拡散係数と呼ぶ。ここでは、水蒸気と乾燥ガス A は理想気体であると見なす。乾燥ガス A と水蒸気の混合ガス中に含まれている水蒸気の物質量分率 x_{w} は、単位時間あたりに水面から蒸発する水の物質量 n_{w} と、単位時間あたりに発生槽に流す乾燥ガス A の物質量 n_{A} を用いて、次式で与えられる。

$$x_{\mathrm{w}} = \frac{n_{\mathrm{w}}}{n_{\mathrm{w}} + n_{\mathrm{A}}} \tag{2.4}$$

拡散管内における乾燥ガス A のモル流束を N_{A} とすると、ある固定軸に関する拡散管内の水蒸気の全モル流束 N_{w} は

$$\boldsymbol{N}_{\mathrm{w}} = \boldsymbol{J}_{\mathrm{w}} + x_{\mathrm{w}}\left(\boldsymbol{N}_{\mathrm{w}} + \boldsymbol{N}_{\mathrm{A}}\right) \tag{2.5}$$

で与えられる。

いま、図2.3のように拡散セルを模式的に表す。拡散管の長さ方向を z 軸とし、水面を $z=z_1$、拡散管の上端を $z=z_2$ とする。拡散管内に乾燥ガス A の流れは存在しないと見なせば、式(2.5)の N_{A} は 0 とおくことができる。式(2.3)と式(2.5)より z 軸方向に移動する水の全モル流束 N_{wz} は次式のように表される。

図 2.3　拡散セルの模式図

$$N_{\mathrm{w}z} = -cD\frac{dx_{\mathrm{w}}}{dz} + x_{\mathrm{w}}N_{\mathrm{w}z} \tag{2.6}$$

式(2.6)より式(2.7)が得られる。

$$N_{\mathrm{w}z} = -\frac{cD}{1-x_{\mathrm{w}}}\cdot\frac{dx_{\mathrm{w}}}{dz} \tag{2.7}$$

拡散管内の任意の位置 z と $z+\Delta z$ を単位時間に通過する水の物質量は等しいので、拡散管の断面積を S とすると、

$$S\cdot N_{\mathrm{w}z}(z+\Delta z) = S\cdot N_{\mathrm{w}z}(z) \tag{2.8}$$

が成り立つ。よって式(2.7)と式(2.8)より、

$$\frac{dN_{\mathrm{w}z}}{dz} = \frac{d}{dz}\left(\frac{cD}{1-x_{\mathrm{w}}}\cdot\frac{dx_{\mathrm{w}}}{dz}\right) = 0 \tag{2.9}$$

となる。c は一定、また拡散係数 D は z には依存しないので、式(2.9)は

$$\frac{1}{1-x_{\mathrm{w}}}\cdot\frac{dx_{\mathrm{w}}}{dz} = C_1 \tag{2.10}$$

と書ける。式(2.10)の両辺を z で積分することにより式(2.11)が、式(2.11)の両辺をさらに z で積分することにより式(2.12)が得られる。

$$\frac{1}{1-x_{\mathrm{w}}}\cdot\frac{dx_{\mathrm{w}}}{dz} = C_1 \tag{2.11}$$

$$-\ln(1-x_{\mathrm{w}}) = C_1 z + C_2 \tag{2.12}$$

積分定数 C_1 と C_2 は、以下の境界条件

$$\begin{cases} z = z_1 \rightarrow x_{\mathrm{w}} = x_{\mathrm{w}1} \\ z = z_2 \rightarrow x_{\mathrm{w}} = x_{\mathrm{w}2} \end{cases} \tag{2.13}$$

を用いて

$$C_1 = \frac{1}{z_1 - z_2}\ln\frac{1-x_{\mathrm{w}2}}{1-x_{\mathrm{w}1}} \tag{2.14}$$

$$C_2 = -\ln\frac{(1-x_{\mathrm{w}2})^{\frac{z_1}{z_1-z_2}}}{(1-x_{\mathrm{w}1})^{\frac{z_2}{z_1-z_2}}} \tag{2.15}$$

となる。式(2.12)、式(2.14)、式(2.15)より、

$$\frac{1-x_{\mathrm{w}}}{1-x_{\mathrm{w1}}}=\left(\frac{1-x_{\mathrm{w2}}}{1-x_{\mathrm{w1}}}\right)^{\frac{z-z_1}{z_2-z_1}} \tag{2.16}$$

が得られる。ここで、乾燥ガス A の物質量分率を x_{A} とすると、

$$x_{\mathrm{w}}+x_{\mathrm{A}}=1 \tag{2.17}$$

より、式(2.16)は次式に書き換えられる。

$$x_{\mathrm{A}}=x_{\mathrm{A1}}\cdot\left(\frac{x_{\mathrm{A2}}}{x_{\mathrm{A1}}}\right)^{\frac{z-z_1}{z_2-z_1}} \tag{2.18}$$

$z=z_i$ (i=1, 2)における乾燥ガス A の物質量分率を $x_{\mathrm{A}i}$ とする。式(2.7)、式(2.17)、式(2.18)より、拡散管内を移動する水の全モル流束 $N_{\mathrm{w}z}$ は、

$$N_{\mathrm{wz}}=-\frac{cD}{x_{\mathrm{A}}}\cdot\frac{d}{dz}\left(1-x_{\mathrm{A}}\right)=\frac{cD}{x_{\mathrm{A}}}\cdot\frac{x_{\mathrm{A1}}}{z_2-z_1}\left(\frac{x_{\mathrm{A2}}}{x_{\mathrm{A1}}}\right)^{\frac{z-z_1}{z_2-z_1}}\ln\left(\frac{x_{\mathrm{A2}}}{x_{\mathrm{A1}}}\right) \tag{2.19}$$

となる。水面から蒸発する水の物質量 $N_{\mathrm{wz}}(z_1)$は、上式で $z=z_1$、$x_{\mathrm{A}}=x_{\mathrm{A1}}$ とすることにより

$$N_{\mathrm{wz}}\left(z_1\right)=\frac{cD}{z_2-z_1}\ln\left(\frac{x_{\mathrm{A2}}}{x_{\mathrm{A1}}}\right) \tag{2.20}$$

で与えられる。式(2.18)に示したように x_{A} は z の関数であるが、ここでは拡散管内すなわち z_1 と z_2 の間における平均値 $x_{\mathrm{A(avg)}}$を使用する。$x_{\mathrm{A(avg)}}$は次式によって求められる。

$$x_{\mathrm{A(avg)}}=\frac{1}{z_2-z_1}\int_{z_1}^{z_2}x_{\mathrm{A}}dz=\frac{x_{\mathrm{A2}}-x_{\mathrm{A1}}}{\ln\left(\frac{x_{\mathrm{A2}}}{x_{\mathrm{A1}}}\right)} \tag{2.21}$$

式(2.20)と式(2.21)から $\ln(x_{\mathrm{A2}}/x_{\mathrm{A1}})$を消去し、さらに式(2.17)を用いて x_{A} を $1-x_{\mathrm{w}}$ に書き換えることにより、次式が得られる。

$$N_{\mathrm{wz}}\left(z_1\right)=\frac{cD}{z_2-z_1}\cdot\frac{x_{\mathrm{w1}}-x_{\mathrm{w2}}}{x_{\mathrm{A(avg)}}} \tag{2.22}$$

理想気体の状態方程式より、拡散管の下部($z=z_1$)と上部($z=z_2$)それぞれにおける水蒸気のモル濃度 $c\cdot x_{\mathrm{w1}}$ と $c\cdot x_{\mathrm{w2}}$ は次のように表される。

$$cx_{\mathrm{w1}} = \frac{e_{\mathrm{w1}}}{RT_{\mathrm{cham}}} \tag{2.23}$$

$$cx_{\mathrm{w2}} = \frac{e_{\mathrm{w2}}}{RT_{\mathrm{cham}}} \tag{2.24}$$

ただし、e_{w1} と e_{w2} はそれぞれ $z=z_1$、$z=z_2$ における水蒸気圧、R は気体定数、T_{cham} は発生槽内の温度とする。また、拡散管の長さを l とすると、

$$l = z_2 - z_1 \tag{2.25}$$

と書ける。したがって、式(2.23)～(2.25)を用いて式(2.22)を書き換え、さらに両辺に拡散管の断面積 S を乗じることにより、単位時間あたりに水面から出ていく水の物質量 n_{w} は、

$$n_{\mathrm{w}} = SN_{\mathrm{wz}}(z_1) = \frac{DS}{lRT \cdot x_{\mathrm{A(avg)}}}(e_{\mathrm{w1}} - e_{\mathrm{w2}}) \tag{2.26}$$

となる。拡散係数 D は、発生槽内の温度 T_{cham}、圧力 P_{cham} およびガス種に依存し、次式で表される[39]。

$$D(T_{\mathrm{cham}}, P_{\mathrm{cham}}) = D(T_0, P_0) \cdot \left(\frac{P_0}{P_{\mathrm{cham}}}\right)\left(\frac{T_{\mathrm{cham}}}{T_0}\right)^{\alpha} \tag{2.27}$$

T_0 と P_0 はそれぞれ標準状態における温度(273.15 K)と圧力(101325 Pa)を表し、指数αは 1.5～2.0 の範囲で実験モデルにより決まる値である。発生槽には乾燥ガスを導入しているため、$z=z_2$ における水蒸気圧は十分小さい。また、$z=z_1$ での水蒸気圧は水の飽和蒸気圧 e_{s} とほぼ等しいと考えれば、次のような近似が成り立つ。

$$e_{\mathrm{w1}} - e_{\mathrm{w2}} \approx e_{\mathrm{w1}} \approx e_{\mathrm{s}} \tag{2.28}$$

また、式(2.21)を式(2.17)を用いて変形すると、

$$x_{\mathrm{A(avg)}} = \frac{x_{\mathrm{w1}} - x_{\mathrm{w2}}}{\ln(1 - x_{\mathrm{w2}}) - \ln(1 - x_{\mathrm{w1}})} \tag{2.29}$$

と表せる。乾燥ガス A に含まれる水分濃度は微量であるので、x_{w2} は十分小さい。また発生槽内の圧力(>100 kPa)に対し、$z=z_1$ における水蒸気圧 $e_{\mathrm{w1}} \fallingdotseq e_{\mathrm{s}}$ も十分小さい(25 ℃における水の飽和蒸気圧が約 3 kPa)ことから、x_{w1} も十分小さいと考えてよい。よって式(2.28)の分母の各項をマクローリン展開し上記近似を用いると、

$$x_{\mathrm{A(avg)}} = \frac{1}{1+\frac{1}{2}\left(x_{\mathrm{w1}}+x_{\mathrm{w2}}\right)+\frac{1}{3}\left(x_{\mathrm{w1}}^2+x_{\mathrm{w1}}x_{\mathrm{w2}}+x_{\mathrm{w2}}^2\right)+\cdots} \approx 1 \tag{2.30}$$

が得られる。式(2.29)、式(2.30)より式(2.26)は

$$n_{\mathrm{w}} = \frac{DSe_{\mathrm{s}}}{lRT} \tag{2.31}$$

と表せる。各パラメータの単位として D [cm^2・s^{-1}]、S [cm^2]、e_{s} [Pa]、l [cm]、R [J・mol^{-1}・K^{-1}]、T [K]を用いると、拡散セルからの水分蒸発速度 n_{w}[mol・s^{-1}]は

$$n_{\mathrm{w}} = 1.03\times\frac{S\cdot e_s\cdot T^{0.81}}{l\cdot P}\times10^{-7} \tag{2.32}$$

となる[40]。$D(T_0,P_0)$とαには、文献[39]で推奨されている値、$D(T_0,P_0)$ =0.2178 [cm^2/s]とα=1.81 を使用した。

ガス中微量水分の一次標準確立の際には、次の 2.3.2 節に記載するように、実際の水分蒸発速度を天秤を用いて測定する。測定結果を式(2.32)で得られる理論値と比較することで、開発した発生槽の妥当性を確認することができる。

2.3.2　磁気吊下天秤による測定

拡散セルからの水分蒸発速度は、磁気吊下天秤という特殊な天秤により拡散セルの質量減少を測定することで決定した[41]。磁気吊下天秤[42]は、電磁石にかける電流を変化させ磁力を制御することで、図 2.4 に示すように OFF、Zero Point (ZP)、Measuring Point (MP)の 3 つのポジションがとれる機構となっている。OFF の状態では、ロードディカップリングという中空円筒状の部品とともに荷重が接地している。ポジションを ZP では、電磁石に電流が流れ、吊下棒のみが磁力で浮遊するが、この状態ではまだロードディカップリングは底面に接地したままで、この下にワイヤーで吊り下げられた荷重も上部の電子天秤からは切り離されている。ポジションを MP に切り替えると、さらに高く浮遊した吊下棒がロードディカップリングを引っ掛けるような形で持ち上げ、荷重が電子天秤にかかる状態になる。天秤のゼロ点は時間とともにドリフトするため、この影響を低減するために、本研究では ZP と MP の間でポジションを交互に切り替えながらそれぞれの質量を測定し、この差が時間変化していく様子を記録した。

図 2.4　磁気吊下天秤のポジション

測定の結果、拡散セルからの水分蒸発速度は約 12 μg/h、測定時間を 100 h としたとき水分蒸発速度の不確かさは 0.081 μg/h となった[41]。磁気吊下天秤を使って測定した水分蒸発速度と式(2.32)から予想される値はよく一致し、開発した装置における水分発生がフィックの法則に基づく拡散現象でよく説明できることが確認された[8]。

2.4　乾燥ガスの流量測定/制御

乾燥ガスの流量は、音速ノズルに基づく流量測定/制御装置(FMCS：Flow Measurement/Control System)を用いて制御・測定した[43]。ここでは、FMCS の原理と流量制御の安定性について述べる。FMCS は図 2.5 に示すように、音速ノズル(ISO9300、トロイダルスロート型音速ノズル[44])・圧力制御装置(PR：Pressure Regulator)・流量測定/制御ユニット(FMCU, Flow Measurement/Control Unit)で構成されている。音速ノズルでは、ノズルの上流側と下流側に十分な圧力差が存在すると、スロート部を流れるガスの流速が音速に固定(チョーク)される。理論的には、上流圧に対し下流圧が 0.53 倍(臨界圧力比)以下であればチョークする。この状態では、ノズルのスロート部を流れるガスの質量流量の理論値 Q_{mTh} は次のように算出される[45.46]。

図 2.5　音速ノズル式流量測定/制御装置（FMCS）

ノズル断面積を A、音速を v_s、ガスの密度をρの積とすると、Q_{mTh} はこれらの積として

$$Q_{mTh} = Av_s\rho \tag{2.33}$$

と表せる。音速は、比熱比γ、スロート部でのガスの温度 T_o、ガス(本章の場合は窒素)の分子量 N_g を用いて

$$v_s = \sqrt{\frac{\gamma RT_o}{N_g}} \tag{2.34}$$

と表せる。また P_o をスロート部でのガスの圧力とすると、ρは気体の状態方程式より

$$\rho = \frac{P_o N_g}{RT_o} \tag{2.35}$$

となる。FMCS では、ノズル上流のよどみ部の温度 T_u と圧力 P_u を測定することで、式(2.36)と式(2.37)によりそれぞれ T_o と P_o を見積もっている。

$$T_o = \frac{2}{\gamma+1}T_u \tag{2.36}$$

$$P_o = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} P_u \tag{2.37}$$

式(2.33)～式(2.37)より Q_{mTh} は

$$Q_{\mathrm{mTh}} = \frac{\pi d^2}{4} P_{\mathrm{u}} \sqrt{\frac{N_{\mathrm{g}}\gamma}{RT_{\mathrm{u}}}\left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \tag{2.38}$$

となる。ここで d はノズル径とする。実際にはレイノルズ数に応じてノズルの有効断面積が変化するため、スロート部を流れるガスの質量流量 Q_{m} は、流出係数 C_{d} を用いて

$$Q_{\mathrm{m}} = C_{\mathrm{d}} Q_{\mathrm{mTh}} = C_{\mathrm{d}} \cdot \frac{\pi d^2}{4} P_{\mathrm{u}} \sqrt{\frac{N_{\mathrm{g}}\gamma}{RT_{\mathrm{u}}}\left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \tag{2.39}$$

と表せる。C_{d} は定数α_{const} とβ_{const}、理論上のレイノルズ数 Re_{Th} を用いて

$$C_{\mathrm{d}} = \alpha_{\mathrm{const}} - \frac{\beta_{\mathrm{const}}}{\sqrt{Re_{\mathrm{Th}}}} \tag{2.40}$$

と書ける。また Re_{Th} は、ガスの粘度をμとすると

$$Re_{\mathrm{Th}} = \frac{4Q_{\mathrm{mTh}}}{\pi d \mu} \tag{2.41}$$

と表せる。α_{const} とβ_{const} は音速ノズルの校正時に決定される。本研究では、$\alpha_{\mathrm{const}} \approx 1$、$|\beta_{\mathrm{const}}| < 10$ である。また、γ とμはともに T_{u} と P_{u} の関数であり、それぞれ

$$\gamma = \gamma(T_{\mathrm{u}}, P_{\mathrm{u}}) \tag{2.42}$$

$$\mu = \mu(T_{\mathrm{u}}, P_{\mathrm{u}}) \tag{2.43}$$

と書ける。通常の音速ノズル式流量計では、P_{u} を制御することでガスの流量を制御している。しかしそれだけでは、室温の変動の影響を受け T_{u} が変化するため流量を一定にすることができない。この問題を解決するために、FMCS では T_{u} と P_{u} の測定値から式(2.39)を用いてガス流量を算出し、これが設定値と等しくなるように、P_{u} にフィードバック制御をかけている。これにより流量の安定性の相対標準不確かさ 0.0023 %以下という高精度な流量制御を実現した[43]。

2.5　吸着/脱離水分および乾燥ガス中残留水分の評価

N_{b} と x_{b} は市販 CRDS 微量水分計(Tiger Optics、MTO-1000-H_2O)を用いて評価した。MTO-1000-H_2O は、プローブレーザとして使用される半導体レーザの

温度を変化させることで周波数を掃引し、各々のレーザ温度におけるリングダウンタイムを記録できる機能を搭載している。この機能を用いて水の吸収スペクトルを取得し、これを解析することで N_b と x_b を求めた。詳細な解析方法は5.3 節で説明する。本研究では N_b と x_b はそれぞれ 0.45 nmol/h、0.36 ppb と評価されている[37]。次の 2.6 節に示すように、標準値 10 ppb における不確かさの最大要因は x_b であり、これは市販 CRDS 微量水分計の感度が不足していることに起因している。現在、x_b の不確かさを低減するために、CRDS 微量水分計の高感度化関する研究を進めている[47, 48]。

2.6　標準値と不確かさ

2.2 節～2.5 節に述べた方法で、発生させた窒素中微量水分の標準値と不確かさを求めた。標準の開発においては、不確かさの主成分とその評価結果、および拡張不確かさを示した「不確かさの評価表(バジェット表)」を作成することが必要である。拡張不確かさは、95 %の信頼の水準を意味する k(包含係数)=2 で表すのが一般的である。

既存窒素中微量水分標準の不確かさの評価表を表 2.1 に示す[37]。標準値 12 ppb における相対拡張不確かさ(k=2)は約 6.2 %となり、不確かさの最大要因は乾燥ガス中の残留水分 x_b であった。2.5 節で述べたように x_b の評価には市販 CRDS 微量水分計を使用しており、これの感度が x_b の不確かさを制限している。より高感度な市販あるいは自作 CRDS 微量水分計を用いることで不確かさを低

表 2.1　不確かさの評価表

標準値 [ppb]	12	20	50	100	510	1000
不確かさ成分						
水分蒸発速度N [ppb]	0.095	0.158	0.394	0.214	1.093	2.142
流量Q [ppb]	0.019	0.032	0.079	0.158	0.806	1.581
吸着/脱離水分N_b [ppb]	0.008	0.014	0.034	0.012	0.061	0.120
乾燥ガス中の残留水分x_b [ppb]	0.360	0.360	0.360	0.360	0.360	0.360
合成標準不確かさ $u(x_w)$ [ppb]	0.373	0.395	0.541	0.448	1.406	2.689
拡張不確かさ(k=2) $U(x_w)$ [ppb]	0.75	0.79	1.1	0.90	2.8	5.4
相対拡張不確かさ(k=2)	6.2 %	3.9 %	2.2 %	0.9 %	0.6 %	0.54 %

減することが可能である。

2.7　国際比較

2007 年から 2010 年にかけ、微量水分領域の湿度標準としては初めてとなる国際比較：パイロット比較 EURAMET1002 が開催された。この国際比較に、米国の NIST、英国の NPL、独国の PTB とともに NMIJ も参加した。各国の一次標準はそれぞれ異なる方式に基づいて実現されている。当時最も信頼性が高いと評価されていた Tiger Optics 社製 CRDS 微量水分計を各国間で回し、各々の発生装置で発生させた窒素中水分濃度を測定した。標準値・不確かさ・CRDS 微量水分計の指示値を比較した結果を図 2.6 に示す[49]。国際比較は NIST から開始し、CRDS 微量水分計のドリフトの影響を確認するため、最後に再び NIST で測定を行った。NIST1 と NIST2 は、それぞれ最初と最後の測定結果を表す。またエラーバーは発生水分濃度の拡張不確かさ(k=2)を表す。この図からも分かるように、NMIJ で開発した一次標準が他国の一次標準と不確かさの範囲内で一致することが確認された。

2.8　市販微量水分計の性能試験

図 2.6　国際比較の結果

窒素中微量水分標準が確立されたことにより、半導体デバイス製造をはじめとする計測現場で用いられている微量水分計の性能を試験することが可能となった。発生装置の最下流に市販微量水分計を接続し、発生させた窒素中微量水分の濃度を測定した。この指示値を式(2.1)で決定した標準値と比較した[33]。鏡面冷却式露点計と従来型酸化アルミ静電容量式センサの試験結果を図 2.7(A 社・B 社製品が鏡面冷却式露点計、C 社・D 社製品が従来型酸化アルミ静電容量式センサ)に示す。鏡面冷却式露点計は ppm レベル以上の水分測定では非常に信頼性の高い計測器として知られているが、これらの図から分かるように 100 ppb 以下の領域では指示の正確性・安定性・応答性に問題が見られた。また従来型酸化アルミ静電容量式センサでは水分濃度を変化させても指示値が殆ど変化せず、指示の正確性・応答性・感度に問題があることが明らかとなった。なお、これらの試験はメーカーの保証している仕様の範囲内で行われており、図

2.7 に示した以外にも複数台の装置について同様の試験を行ったが、結果に大きな違いは見られなかった。一方、図 2.8 に示すように、CRDS 微量水分計については 100 ppb 以下の濃度領域においても高い測定性能を示した[33]。水分濃度変化に対する応答性は良好であり、指示値と標準値もよく一致していることが分かる。

これらの試験結果から、微量水分領域の湿度測定では CRDS 微量水分計が現状最も有力な計測器であると考えられる。しかし先にも述べたように、今のところ高価格である・比較的サイズが大きい等の理由からあまり普及しているとは言えず、低価格で小型な静電容量式水分センサの方が多く使用されている。

また、ここに示したのは窒素中微量水分の測定結果のみであり、他のガス種については標準を開発しこれに基づいて性能試験を行う必要がある。本論文では、5.4 節で CRDS 微量水分計によるアルゴン中微量水分測定について述べる。

図 2.7　市販鏡面冷却式露点計および従来型酸化アルミ静電容量式センサの性能試験結果
(国立研究開発法人産業技術総合研究所(AIST)提供)

図 2.8　市販 CRDS 微量水分計の性能試験結果
(国立研究開発法人産業技術総合研究所(AIST)提供)

2.9　標準供給体系

一次標準が確立されても、産業界で用いられている多数の計測器を 1 台 1 台校正することは現実的ではない。確立した標準を普及させるための仕組みを構築して初めて、個々のユーザーが行う計測の信頼性を確保することが可能となる。このためには、SI を頂点とし、その直下に一次標準(国家標準)、さらにその下に一次標準から値を移された参照標準となる計測器、さらにその参照標準から値を移された計測器･･･と値を移していく作業を繰り返し、最終的にユーザーの計測器につなげる階層構造がとられる。VIM[9]ではこの構造を“calibration hierarchy”と呼んでおり、”sequence of calibrations from a reference to the final measuring system, where the outcome of each calibration depends on the outcome of the previous calibration”と定義している。計測器に値を移す際には、上位の標準が持つ不確かさの上にその計測器の不確かさが加算されるため、下位に行けば行くほど不確かさは増大する。逆に計測器は、より不確かさの小さい参照標準により校正され、それがさらに不確かさの小さい参照標準で校正される･･･という途切れることなくつながった校正の連鎖により、最終的には国家標準を介して SI まで辿り着くことができる。このとき、その計測器は「SI にトレーサブルである」「SI トレーサビリティが確保されている」と言える。VIM によると”metrological traceability”は、”property of a measurement result whereby the result can be related to a reference through a documented

unbroken chain of calibrations, each contributing to the measurement uncertainty”と定義されている[9]。”documented”とあるように、トレーサビリティの確保には不確かさが記載された証明書が必要となる。

日本国内におけるガス中微量水分計測のトレーサビリティ体系を図 2.9 に示す。本章で述べた一次標準を国家標準とし、その下に校正事業者の参照標準が位置づけられている。微量水分の標準供給では、化学物質等に関する試験・評価を専門としガス分析でも高い実績のある化学物質評価研究機構(CERI：Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan)が校正事業を行っている。CERI は簡易な微量水分発生装置(6.4 節で後述)と市販 CRDS 微量水分計を所有している。CRDS 微量水分計を一次標準で定期的に校正することで、これの指示値を参照標準として用いることができる。ユーザー(ガス会社や計測器メーカー等)から持ち込まれた計測器と一次標準で校正済みの CRDS 微量水分計(参照標準)を微量水分発生装置に並列に接続し、両者の指示値を比較することで校正を行っている。ガス会社や計測器メーカー等では、CERI で校正された計測器を社内の標準とし、これに基づいて検量線を作成したり他の計測器の指示値を補正したりしている。

2.10　ガス種の展開

窒素については、日本のみならず、米国・ヨーロッパ諸国をはじめとする複数の国の計量標準研究機関で微量水分標準が既に確立されている。次の試みと

図 2.9　微量水分計測のトレーサビリティ体系

して、窒素以外のガス種についても微量水分標準の開発を行う動きが見られている。例えばヨーロッパ諸国では、天然ガスやバイオガス中の水分計測の需要が高まっており、これらのガスの主成分であるメタンに対する微量水分標準・低湿度標準の開発が進められている。

本研究では、半導体デバイス製造において高純度材料ガス中の残留微量水分の計測に対する需要が高いことに着目し、半導体材料ガスを対象とした微量水分標準の開発を行うこととした。窒素以外のガス種についても 2.8 節に示した結果と同様もしくはそれ以上の問題があると予想されるが、半導体材料ガスには 50 以上もの種類があり[3]、これら全てについて標準を確立していくことは現実的ではない。需要や標準実現法について検討し、効率良く標準整備体系を整備していく必要がある。

実現法の 1 つとして考えられるのが、本章で述べた窒素中微量水分発生装置を他のガス種にそのまま適用する方法である。乾燥窒素の代わりに目的とする種類の乾燥ガスを導入すれば、ガス中微量水分の一次標準を発生させることは可能である。しかし、式(2.32)からも分かるように、拡散管法では水分蒸発速度は水の拡散係数 D に依存する。D はガス種によって異なり、文献[50]によると、窒素中の水の拡散係数が D=0.259 [cm²/s] (308 K)であるのに対し、ヘリウム中の水では D= 1.136 [cm²/s] (352 K)と報告されている。このことは、同じ発生槽内条件で水分発生を行っても、窒素とヘリウムでは約 4 倍も得られる水分蒸発速度が変化することを意味している。目的とする水分蒸発速度を得るためには、式(2.32)の D 以外のパラメータをガス種によって変化させなければならないため、ガス種が変わるたびに拡散セルの再設計や発生槽内条件の再決定を行う必要がある。半導体デバイス製造で用いられるガスには腐食性や反応性のあるものも含まれるため、将来的にこのようなガス種にも対応することを考えた場合、それらを発生槽内に導入すると内面の状態に悪影響を与える可能性もある。

もう 1 つの課題として、ダイナミックレンジが狭いことが挙げられる。本装置では発生槽で発生させた水分を 1 段階で目標水分濃度まで希釈しているが、この方法では最大 200 倍の希釈率しか確保できず、2.2 節で述べたように 1 つの発生槽温度で全濃度領域をカバーすることができない。計測器の校正や性能試験を広濃度範囲について連続的に行うためには、より広い希釈率を確保することが必要である。

これらの理由から、多種類のガスに対応するためには新規に発生装置を開発する必要があると考えられる。第 3 章～第 5 章では、新規発生装置を用いた多

種ガス中微量水分の一次標準の確立について述べる。

2.11　本章のまとめ

第 2 章では、既存の窒素中微量水分発生装置について調査研究を行い、特徴や課題の抽出を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

1. 既存の窒素中微量水分発生装置では、拡散管法で発生させた窒素中水分を乾燥窒素により希釈する方法で、物質量分率で 10 ppb～1 ppm の範囲のガス中微量水分標準を実現している。

2. 既存発生装置では 1 段階で希釈を行っているが、希釈率が約 200 倍までしか確保できない。このため 10 ppb～1 ppm を発生させる途中で発生槽温度を変化させる必要があり、連続的な実験ができないことが課題となっている。

3. 既存発生装置の特長として、希釈用乾燥窒素の流量制御に音速ノズルを原理とする流量測定/制御装置(FMCS)を導入したことが挙げられる。FMCS を用いることで、平均値に対する相対標準偏差 0.0023 %という非常に安定性の高い流量制御が可能となった。

4. 微量水分の一次標準が確立されたことにより、半導体デバイス製造等で使用されている微量水分計には性能が不十分なものが多数存在することが明らかとなってきた。

5. 窒素以外の半導体材料ガスについても微量水分標準を確立し、微量水分計の性能向上に貢献していくことが急務となっているが、既存の発生装置では様々なガス種に対応していくことは困難である。

これらの現状・特徴・課題を踏まえた上で、本研究では、新規に発生装置を開発し、多種類のガスを対象とした微量水分標準を確立することとした。次の第 3 章～第 5 章ではこれについて述べる。

第 3 章
微量水分の一次標準発生装置の新規開発

3.1　本章の目的

第 2 章で述べたように、窒素中微量水分標準が確立されたことにより、ガス中微量水分の計測が予想以上に難しく、市販微量水分計の性能に様々な問題があることが明らかとなってきた。半導体デバイスの製造工程では窒素以外にも多くの種類の材料ガスが使用されており、これらのガス種についても微量な残留水分の計測・管理が必要とされている。第 3 章から第 5 章では、様々なガス種に対する微量水分標準の開発について述べる。

第 1 章でも述べたように、微量水分の一次標準を確立するためには、

1. 値の分かった一定量の微量な水蒸気を含む気体を発生させる装置(微量水分発生装置)の開発
2. 開発した装置の水分発生能力の評価

の 2 つのプロセスが必要である。水分発生能力とは、発生させた水分濃度の値の妥当性・安定性・再現性などを意味し、これらを定量的に評価することは、標準値を決定しその不確かさを評価することと同義である。一次標準の確立では常に不確かさを念頭に置きながら装置を開発・改良していくため、実際にはプロセス 1 と 2 は並行して行われるが、第 3 章ではまずプロセス 1 に相当する微量水分発生装置の新規開発について述べる。

なお、本章の主要部分の一部は著者の公表済み論文[51]を参照している。

3.2　対象とするガス種と標準供給範囲

半導体デバイスの製造工程で使用される材料ガスは、バルクガスと特殊ガスに分類される。バルクガスには窒素・酸素・アルゴン・ヘリウム・水素の 5 種類が含まれ、特に使用量が多いとされている。これらのガスの主な用途[52]と、国際半導体ロードマップ(ITRS)[53]で定められている残留水分の管理レベルを表 3.1 に示す。

表 3.1　半導体デバイス製造で使用されるバルクガス

ガス種	主な用途	残留水分の管理レベル
窒素	• 有毒ガスや可燃性ガス導入のためのキャリア • 製造ラインのパージ	<5 ppb
アルゴン	• スパッタリング • 化学気相成長におけるキャリアガス	<5 ppb
酸素	• シリコンウェハ上へのシリコン酸化膜の形成 • エッチング工程の添加ガス	<10 ppb
ヘリウム	• キャリアガス • ウェハの冷却	<10 ppb

バルクガス以外の材料ガスは特殊ガスに分類される。アンモニア・塩化水素・アルシン・ホスフィンなど様々な種類のガスが用いられており、腐食性や自燃性・毒性を有するものも多い[54]。本研究では、既に標準が確立されている窒素に加え、バルクガスのうち取り扱いが比較的容易なアルゴン・酸素・ヘリウムを対象とし、微量水分の一次標準を開発することとした。

標準供給範囲は、アルゴン・酸素・ヘリウムについては 10 ppb-1 ppm とする。また既に 10 ppb～1 ppm の範囲で標準が確立されている窒素については、上限を 5 ppm まで拡張する。

3.3　装置の概要

本研究で開発した「多種ガス用微量水分発生装置」の概略図を図 3.1 に示す。本装置では、拡散管法により発生させた水分を乾燥ガス(3.4 節で後述)で 2 段階希釈することで、対象とするガス種（ターゲットガス)について目標水分濃度を発生させる。発生槽に直接つながる配管を Q_1 ライン、1 段階目の希釈用の配管を Q_2 ライン、排気用の配管を Q_3 ライン、2 段階目の希釈用の配管を Q_4 ライン、排気後のガスが流れる配管をΔQ ラインとし、それぞれのラインを流れるガス流量を Q_1、Q_2、Q_3、Q_4、ΔQ とする。本論文では、流量は 273.15 K、101325 Pa 下の値で表す。

まず、発生槽で拡散管法により約 100 ppm の窒素中水分(流量 Q_1)を発生させ、これに 1 段階目の希釈として流量 Q_2 の乾燥窒素を混合させる。その後、流量の

図 3.1　装置の概略図

大部分に相当する Q_3 を排気する。残った小流量($\Delta Q=Q_1+Q_2-Q_3$)の微量水分を含む窒素に、2 段階目の希釈として流量 Q_4 の乾燥ターゲットガスを混合させる。Q_4 ラインには、窒素・アルゴン・酸素・ヘリウムの 4 種類の中からダーゲットガスとして 1 種類を選択して流すことができるようになっている。このように、1 段目:乾燥窒素による希釈、2 段目: 乾燥ターゲットガスによる希釈、という 2 段階の希釈を導入することによって、ガス種が変わるたび発生槽部分から開発しなくても、Q_4 ラインを切り替えるだけで容易に様々なガス種に対応することが可能となる。ただし、Q_4 ラインでアルゴン・酸素・ヘリウムを選択した場合には、最終的に発生するガスの中には、$\Delta Q/(\Delta Q+Q_4)$の割合で窒素が混入することとなる。本研究では$\Delta Q \leqq 0.01\times Q_4$ にすることで窒素の混入割合を 1 %未満にしている。CRDS 微量水分計を対象とした校正においては、この割合の窒素がターゲットガスに含まれていても、計測器の指示値に与える影響は十分小さいと考えている。これについては 5.3 節で定量的に議論する。

N を拡散セルからの水分蒸発速度、N_{bi} を発生槽および Q_i ラインの配管内面からの単位時間あたりの脱離水分、x_{bi} を Q_i ラインを流れる乾燥ガス中の残留水分の物質量分率とすると、発生させたガス中の水分濃度 x_w は式(3.1)で表せる。

$$x_w = \frac{\Delta N + N_{b4} + x_{b4}Q_4/(1-x_{b4})}{\Delta Q + Q_4 + \Delta N + N_{b4} + x_{b4}Q_4/(1-x_{b4})} \tag{3.1}$$

ここで、ΔN はΔQ ラインを単位時間あたりに流れるガス中に含まれる水分量とする。ΔN は次式で表せる。

$$\Delta N = \left[N + N_{b1} + N_{b2} + x_{b1}Q_1/(1-x_{b1}) + x_{b2}Q_2/(1-x_{b2})\right]\times\frac{\Delta Q}{Q_1+Q_2} \tag{3.2}$$

本研究では、$x_{b1} \approx x_{b2} \approx 10^{-10}$、$x_{b4} < 10^{-9}$ であり、またガス流量 Q_i とΔQ は水分量

N、N_{bi}、$x_{bi}Q_i$に比べ十分大きいので、式(3.1)は

$$x_w \approx \frac{\Delta Q(N+N_{b1+b2})}{(Q_1+Q_2)(\Delta Q+Q_4)} + \frac{N_{b4}}{\Delta Q+Q_4} + \frac{x_{b4}Q_4}{\Delta Q+Q_4} \tag{3.3}$$

と近似できる。ただし $N_{b1+b2} = N_{b1}+N_{b2}$ とする。発生水分濃度の標準不確かさ $u(x_w)$は、ISO 国際文書である「計測における不確かさの表現のガイド」[55]に従い、式(3.4)で与えられる。

$$\begin{aligned} u(x_w) = \Bigg[& \left(\frac{\partial x_w}{\partial N}\right)^2 u^2(N) \\ & + \left(\frac{\partial x_w}{\partial Q_1}\right)^2 u^2(Q_1) + \left(\frac{\partial x_w}{\partial Q_2}\right)^2 u^2(Q_2) + \left(\frac{\partial x_w}{\partial \Delta Q}\right)^2 u^2(\Delta Q) + \left(\frac{\partial x_w}{\partial Q_4}\right)^2 u^2(Q_4) \\ & + \left(\frac{\partial x_w}{\partial N_{b1+b2}}\right)^2 u^2(N_{b1+b2}) + \left(\frac{\partial x_w}{\partial N_{b4}}\right)^2 u^2(N_{b4}) + \left(\frac{\partial x_w}{\partial x_{b4}}\right)^2 u^2(x_{b4}) \Bigg]^{1/2} \end{aligned} \tag{3.4}$$

標準値をできるだけ小さな不確かさで求めるためには、式(3.3)中の各値を精確に測定する必要がある。磁気吊下天秤を用いて N を、FMCS を用いて Q_i を、音速ノズル式流量計を用いてΔQ を、CRDS で得られる水の近赤外スペクトルを用いて N_{b1+b2} と x_{b4} を測定し、不確かさを見積もった。

本研究では、標準値 10 ppb における相対拡張不確かさ(k=2)の目標値を 12 %とした。各不確かさ成分の内訳を表 3.2 に示す。既存窒素中微量水分発生装置[37]では水分蒸発速度の相対標準不確かさが約 0.3 %(発生槽温度 60 ℃の場合)であった。このことから、本研究(水分蒸発速度 400 μg/h～500 μg/h)でも同程度の不確かさが得られると仮定し、標準不確かさ約 1.5 μg/h と見積もった。Q_1(70 mL/min)、Q_2(7000 mL/min)、Q_4(2900 mL/min)については FMCS の校正による不確かさ 0.15 %が主な不確かさ要因になると予想し、それぞれ 0.11 mL/min、11 mL/min、5 mL/min 程度の標準不確かさが得られるものとした。また $\Delta Q(=Q_1+Q_2-Q_3)$については、過去の測定結果(2.4 節)から Q_1、Q_2、Q_3(7050 mL/min)が 0.0023 %の安定性で制御できると仮定し、$\{(70\times0.0023/100)^2+(7000\times0.0023/100)^2+(7050\times0.0023/100)^2\}^{0.5}\fallingdotseq0.23$ [mL/min]より、0.3 mL/min(絶対値 20 mL/min に対する相対標準不確かさ 1.5 %)を不確かさの目標値とした。N_{b1+b2} および N_{b4} は、既存窒素中微量水分発生装置と同程度の不確かさである 0.5 nmol/h をそれぞれ目標値とした。また x_bは、メーカーの保証するガス精製器の水分除去性能が 1 ppb であることから、0 ppb を中心とする矩形分布と仮定し $1/\sqrt{3}\fallingdotseq0.58$ ppb を目標とした。不確かさの決定方法の詳細と実際に得られた

表 3.2　標準値 10 ppb における不確かさの目標値

標準値	10 ppb	
不確かさ成分X	$u(X)$	$\frac{\partial x_w}{\partial X}u(X)$
水分蒸発速度N	1.5 μg/h	0.03 ppb
流量Q_1	0.11 mL/min	0.00015 ppb
流量Q_2	11 mL/min	0.015 ppb
流量Q_4	5 mL/min	0.016 ppb
流量ΔQ	0.3 mL/min	0.16 ppb
吸着/脱離水分N_{b1+b2}	0.5 nmol/h	0.00018 ppb
吸着/脱離水分N_{b4}	0.5 nmol/h	0.064 ppb
乾燥ガス中の残留水分 x_{b4}	0.58 ppb	0.58 ppb
合成標準不確かさ $u(x_w)$	−	0.61 ppb
拡張不確かさ (k=2) $U(x_w)$	−	1.21 ppb
相対拡張不確かさ (k=2)	−	12 %

評価結果については第 4 章で述べる。

また、本研究用に LabVIEW で制御・記録用プログラムを開発した。測定データはこれを用いて約 0.5 分おきに取得した。

3.4　乾燥ガスの準備

本研究では、液体窒素を蒸発させて得られた窒素ガスをガス精製器で水分除去したものを、乾燥ガスとして使用している。精製する前の窒素ガス中水分濃度は約 100 ppb となっており、これをまず第 1 段階として、精製器(SAES Pure Gas. Inc.、Mono Torr、PS4-MT3-N-1)で精製する。水分除去されたガスを配管により 4 方向に分岐し、それぞれを Q_1 ライン、Q_2 ライン、Q_4 ラインに流す。しかし配管を通過する過程で、配管内面に吸着していた水分が脱離し、これが乾燥ガスに添加されて水分濃度が上昇してしまう可能性がある。そこで確実に水分を除去するために、Q_1 ラインに流す乾燥窒素は、発生槽に入る直前で再度別のガス精製器(SAES Pure Gas. Inc、Micro Torr、MC1-203F)を通過させる。

また Q_2 ラインの乾燥窒素は Q_1 ラインと合流する直前に別の精製器（SAES Pure Gas. Inc、Micro Torr、FT400-902)で、Q_4 ラインに流れた乾燥窒素はΔQ ラインと合流する直前で別の精製器(Pure Gas. Inc、Micro Torr、MC200-203F)で、それぞれ再度水分除去を行っている。

Q_4 ラインに導入する乾燥アルゴン・酸素・ヘリウムについては、高圧ガスボンベから採取したガスを精製器で水分除去して使用している。まず第 1 段階として精製器(SAES Pure Gas. Inc、Micro Torr、MC200-203F)で水分除去し、さらに第 2 段階として、ΔQ ラインと合流する直前でもう 1 台の精製器(同上)で水分除去を行っている。

乾燥ガス中の残留水分の評価については 4.3 節で詳しく述べる。

3.5　発生槽および磁気吊下天秤の開発

多種ガス用微量水分発生装置でも、第 2 章で述べた窒素中微量水分発生装置と同様、水分の発生方式として拡散管法を採用した。ただし、窒素中微量水分発生装置では拡散セルからの水分蒸発速度が 12 μg/h だったのに対し、多種ガス用微量水分発生装置では約 400 μg/h～500 μg/h の水分蒸発速度が得られるように拡散セルや発生槽を設計する必要がある。これは、2 段階希釈を行った後も 1 ppm の濃度の水分が得られるよう、あらかじめ発生槽内で高い濃度の水分を発生させておかなければならないためである。

高い水分蒸発速度を得るためには、拡散管の内径を大きく、長さを短くする必要がある。ただし、安定的な拡散層ができるためには内径に対し長さが 10 倍以上必要[17]という制限がある。別の方法として発生槽内の圧力を小さくするという選択肢もあるが、音速ノズルを用いた流量制御ではノズルの上流側と下流側に十分な差圧を確保しなければならないため、本装置の最上流に位置する発生槽内の圧力をあまり小さくすることはできない。また、水分蒸発速度が大きくなると水溜めの中に入れておく水の量が増加し、拡散セルの質量が大きくなるが、磁気吊下天秤の吊り下げ荷重に制限があるためこれに留意して水溜めの大きさを決定する必要がある。

以上のような条件を考慮しつつ、本研究では図 3.2 に示すような拡散セルを設計した。拡散セルはステンレス SUS316 製である。水溜めは内径 15 mm、高さ 40 mm の空洞の円筒である。この水溜めの上部に、Swagelok 社のメールパイプ溶接コネクタ(SS-200-1-2W)を下から 6.7 mm 分切削したものを溶接している。

図 3.2　拡散セル

このコネクタは、外径 3.18 mm(1/8 インチ)のチューブをフェルールで配管するためのものである。外径 3.18 mm(1/8 インチ)、内径 2.2 mm、長さ 40 mm のチューブを拡散管としてこのコネクタに接続した。拡散管の内径と長さはそれぞれ 2.2 mm、50.5 mm である。拡散セルには先端がフック状のワイヤーが付いている。拡散セルの質量は約 38 g である。

発生槽は図 3.3 に示すように、ステンレス SUS316 製、接ガス部を電解研磨処理した 2 重の円筒構造となっており、内側の円筒内に拡散セルが入れられるようになっている。2 つの円筒の間をオイル(Julabo、Thermal H10)が循環することによって発生槽内の温度を一定に制御している。オイルの温度は高温循環器 (Julabo, F32-ME)を用いて 86.3 ℃に制御され、発生槽の周囲には保温のため断熱剤(大科電器株式会社、特注品)が取り付けられている。発生槽には 2 つの円筒を貫通し外につながるトンネルがあり、ここから白金抵抗温度計(ネツシン)を挿入し、発生槽内温度を測定する。発生槽内圧力は、後に述べる圧力制御装置(PR) により約 627 kPa に制御されている。

発生槽は、フランジで磁気吊下天秤(Rubotherm、MSB-XP205-XP)の下部に接続されている。磁気吊下天秤は、磁気カップリング部と電子天秤(メトラー・トレド、XP205、最小表示 0.01 mg)から構成されている。本装置の開発を開始した 2010 年当時、Rubotherm 社では電子天秤部と磁気カップリング部が一体となったビルトインタイプの磁気吊下天秤のみを扱っており、電子天秤部のみ

図 3.3　発生槽および磁気吊下天秤

を単体で使用することはできない仕様となっていた。しかし本研究では、質量測定の SI トレーサビリティを確保するために、電子天秤の上皿に外部分銅を乗せ、外部分銅の公称値と指示値を比較することで内部分銅を校正する必要がある。このため、電子天秤の上皿にアクセスできるような仕様の特注品の磁気吊下天秤を導入した。この磁気吊下天秤を用いて拡散セルの質量測定を行い、拡散セルの質量の時間変化から水分蒸発速度を求めた。水分蒸発速度の測定結果については 4.2 節で議論する。

3.6　2 段階希釈装置の開発

3.6 節では 2 段階希釈を行うための流量制御装置の開発について述べる[51]。

3.6.1　2 段階希釈の難しさ

1.6.6 節で述べたように、ガス中微量水分の発生には各種発生方式に乾燥ガスによる希釈がしばしば組み合わせて用いられる。しかし、一次標準レベルの水分発生には 1 段階の希釈を行うことが殆どで、2 段階以上の希釈が導入された例

はこれまでなかった。これは、希釈回数が増えると非常に高精度な流量制御が要求されるためである。

2 段階希釈の利点は高い希釈率が得られることであるが、そのためには、1 段階目の希釈後に大部分(本装置では Q_3)を排気し、排気後のガス流量(本装置では ΔQ)を 1 段目および 2 段目で導入する乾燥ガス(本装置では Q_2 と Q_4)に比べ十分小さくすることが必要である。また本装置の場合、最終的に発生するターゲットガスの中に$\Delta Q/(\Delta Q+Q_4)$の割合で窒素が混入することになるため、この影響を無視できるレベルまで小さくするためにも、$\Delta Q << Q_4$ になるように制御する必要がある。

ΔQ の制御方法としては、(1)図 3.1 の赤色の矢印で示した部分に流量制御装置を導入し、ΔQ を直接制御する方法、(2)ΔQ は直接制御せず、Q_1～Q_3 を制御することで目的の流量ΔQ を得る方法、の 2 種類が考えられるが、本研究では方法(2)を選択した。方法(1)の方がΔQ の制御は容易であるが、赤色の矢印部分に音速ノズル式流量計を導入しようとすると、ノズルの下流側を 50 kPa 以下に減圧しなければ流れをチョークさせることができない。しかし被校正器物にガスを流すためにはΔQ ラインは最低でも 130 kPa 程度必要であるため、音速ノズル式流量計を導入することは難しい。音速ノズル式流量計ではなく熱式マスフローコントローラ(MFC)を使用すれば圧力の問題は回避できるが、赤色の矢印で示した部分は最大で 100 ppm の水分を含むガスが流れるため、内部に複雑な流路を持つ熱式 MFC を導入する場合、配管内での水分の吸着/脱離の問題が懸念される。これらの理由から、本研究では、(2)の Q_1～Q_3 を制御することで目的の流量ΔQ を得る方法を選択した。

方法(2)で目的のΔQ を得るためには、Q_1～Q_3 を非常に高精度に制御する必要がある。例えば本装置で 10 ppb を発生させる場合、Q_1～Q_3 の流量をそれぞれ 70 mL/min、7000 mL/min、7050 mL/min に制御する必要がある。表 3.2 に示したように、本研究ではΔQ の標準不確かさの目標値を 0.3 mL/min(相対標準不確かさで約 1.5 %)としている。Q_2 と Q_3 の流量はΔQ に比べ約 350 倍も大きいため、これらの流量を 1.5/350≒0.0043 %という非常に高い精度で制御しなければ、このような流量制御は実現できない計算となる。

2.3 節に記載した音速ノズルを原理とする FMCS は現状入手可能な流量制御装置の中で最高精度のものであるが、それでも相対標準不確かさは 0.15 %であり、0.0043 %よりも大きい。仮にこの不確かさを用いてΔQ の不確かさを算出すると、$\{(70\times0.15)^2+(7000\times0.15)^2+(7050\times0.15)^2\}^{0.5}\fallingdotseq14.9$ より、絶対値 20

mL/min に対し拡張不確かさ(k=2)が 29.8 mL/min と非常に大きくなってしまう。このことから、開発当初は 2 段階希釈を一次標準として使用できないことが懸念された。しかし 2.4 節で述べたように、FMCS では相対標準偏差 0.0023 %という極めて安定的な流量制御ができることが既に確認されていた。この先行研究の結果と以下に示す不確かさの計算から、本研究では FMCS を用いた 2 段階希釈が一次標準の実現に使用可能であると予想した。これについて以下で詳しく説明する。

物理量 X の標準不確かさを $u(X)$、拡張不確かさ(k=2)を $U(X)$とし、添え字の rel は相対値を表すこととする。FMCS の相対標準不確かさは 0.15 %なので、$u_{\mathrm{rel}}(Q_i)$=0.0015　(i=1, 2, 3)である。$\Delta Q=Q_1+Q_2-Q_3$ より、ΔQ の不確かさは次式で計算できる。

$$\begin{aligned} u(\Delta Q) &= \sqrt{u^2(Q_1)+u^2(Q_2)+u^2(Q_3)} \\ &= \sqrt{\left\{Q_1\cdot u_{\mathrm{rel}}(Q_1)\right\}^2+\left\{Q_2\cdot u_{\mathrm{rel}}(Q_2)\right\}^2+\left\{Q_3\cdot u_{\mathrm{rel}}(Q_3)\right\}^2} \end{aligned} \tag{3.5}$$

また Q_i (i = 1～3)は、流量設定値 Q^{sp}、Q^{sp} からの絶対値(平均値)のずれ$\delta_{\mathrm{d}}Q_i$、流量変動$\delta_{\mathrm{v}}Q_i$ を用いて、式(3.6)で表せる。

$$Q_i = Q_i^{\mathrm{sp}} + \delta_{\mathrm{d}}Q_{\mathrm{i}} + \delta_{\mathrm{v}}Q_{\mathrm{i}} \tag{3.6}$$

式(3.6)で $u(Q_i^{\mathrm{sp}})$=0 なので、Q_i の標準不確かさは式(3.7)で表せる。

$$u(Q_i) = \sqrt{u^2(\delta_{\mathrm{d}}Q_i)+u^2(\delta_{\mathrm{v}}Q_i)} \tag{3.7}$$

ここで、Q_{i} に対する $u(\delta_{\mathrm{d}}Q_{\mathrm{i}})$と $u(\delta_{\mathrm{v}}Q_{\mathrm{i}})$の相対値をそれぞれ $u_{\mathrm{rel}}(\delta_{\mathrm{d}}Q_{\mathrm{i}})$、$u_{\mathrm{rel}}(\delta_{\mathrm{d}}Q_{\mathrm{i}})$とすると、これらは式(3.8)と式(3.9)で表せる。

$$u_{\mathrm{rel}}(\delta_{\mathrm{d}}Q_i) = \frac{u^2(\delta_{\mathrm{d}}Q_i)}{Q_i} \tag{3.8}$$

$$u_{\mathrm{rel}}(\delta_{\mathrm{v}}Q_i) = \frac{u^2(\delta_{\mathrm{v}}Q_i)}{Q_i} \tag{3.9}$$

式(3.7)～式(3.9)より、Q_{i} の相対標準不確かさは

$$u_{\mathrm{rel}}(Q_i) = \frac{u(Q_i)}{Q_i} = \frac{1}{Q_i}\sqrt{u^2(\delta_{\mathrm{d}}Q_i)+u^2(\delta_{\mathrm{v}}Q_i)} = \sqrt{u_{\mathrm{rel}}^2(\delta_{\mathrm{d}}Q_i)+u_{\mathrm{rel}}^2(\delta_{\mathrm{v}}Q_i)} = 0.15 \tag{3.10}$$

となる。

2.4 節で述べたように、FMCS では相対標準偏差 0.0023 %以下の流量制御が可能であることが分かっているので、$u_{\mathrm{rel}}(\delta_{\mathrm{v}}Q_i)$<0.000023 である。よって式(3.10)は

$$u_{\mathrm{rel}}(Q_i) \approx u_{\mathrm{rel}}(\delta_{\mathrm{d}}Q_i) = 0.15 \tag{3.11}$$

と近似できる。すなわち、FMCS の不確かさ 0.15 %のうち流量変動による不確かさは極めて小さく、大部分は絶対値のずれによる不確かさであると言える。ここで、ΔQ は式(3.12)で表せる。

$$\begin{aligned}\Delta Q &= Q_1 + Q_2 - Q_3 \\ &= (Q_1^{\mathrm{sp}} + Q_2^{\mathrm{sp}} - Q_3^{\mathrm{sp}}) + (\delta_{\mathrm{d}}Q_1 + \delta_{\mathrm{d}}Q_2 - \delta_{\mathrm{d}}Q_3) + (\delta_{\mathrm{v}}Q_1 + \delta_{\mathrm{v}}Q_2 - \delta_{\mathrm{v}}Q_3)\end{aligned} \tag{3.12}$$

式(3.12)より、ΔQ の標準不確かさと相対標準不確かさはそれぞれ式(3.13)と式(3.14)で与えられる。

$$u(\Delta Q) = \sqrt{u^2(\delta_{\mathrm{d}}Q_1) + u^2(\delta_{\mathrm{d}}Q_2) + u^2(\delta_{\mathrm{d}}Q_3) + u^2(\delta_{\mathrm{v}}Q_1) + u^2(\delta_{\mathrm{v}}Q_2) + u^2(\delta_{\mathrm{v}}Q_3)} \tag{3.13}$$

$$\begin{aligned}u_{\mathrm{rel}}(\Delta Q) &= \frac{u(\Delta Q)}{\Delta Q} \\ &= \frac{1}{\Delta Q}\sqrt{\sum_{i=1}^{3} u^2(\delta_{\mathrm{d}}Q_i) + \sum_{i=1}^{3} u^2(\delta_{\mathrm{v}}Q_i)} \\ &= \frac{1}{\Delta Q}\sqrt{\sum_{i=1}^{3} Q_i^2 \left\{\frac{u(\delta_{\mathrm{d}}Q_i)}{Q_i}\right\}^2 + \sum_{i=1}^{3} Q_i^2 \left\{\frac{u(\delta_{\mathrm{v}}Q_i)}{Q_i}\right\}^2} \\ &= \sqrt{\sum_{i=1}^{3}\left(\frac{Q_i}{\Delta Q}\right)^2 u_{\mathrm{rel}}^2(\delta_{\mathrm{d}}Q_i) + \sum_{i=1}^{3}\left(\frac{Q_i}{\Delta Q}\right)^2 u_{\mathrm{rel}}^2(\delta_{\mathrm{v}}Q_i)}\end{aligned} \tag{3.14}$$

式(3.14)の各々の項を

$$u_{\mathrm{rel}}(\Delta Q_{\mathrm{d}}) = \sqrt{\sum_{i=1}^{3}\left(\frac{Q_i}{\Delta Q}\right)^2 u_{\mathrm{rel}}^2(\delta_{\mathrm{d}}Q_i)} \tag{3.15}$$

$$u_{\mathrm{rel}}(\Delta Q_{\mathrm{v}}) = \sqrt{\sum_{i=1}^{3}\left(\frac{Q_i}{\Delta Q}\right)^2 u_{\mathrm{rel}}^2(\delta_{\mathrm{v}}Q_i)} \tag{3.16}$$

とおくと、$u_{\mathrm{rel}}(\Delta Q_{\mathrm{d}})$は$\Delta Q$ の絶対値(平均値)に関する不確かさ(流量変動に寄与しない不確かさ成分)、$u_{\mathrm{rel}}(\Delta Q_{\mathrm{v}})$は$\Delta Q$ の安定性に関する不確かさ(流量変動に寄与する不確かさ成分)と考えられる。Q_1^{sp}：70 mL/min、Q_2^{sp}: 7000 mL/min、Q_3^{sp}:

7050 mL/min に設定した場合、式(3.11)と式(3.15)を用いて算出される $u_{\mathrm{rel}}(\Delta Q_{\mathrm{d}})$ は約 74.5 %と非常に大きな値となり、これを一次標準の不確かさとして使用することはできない。しかし、先述の通り $u_{\mathrm{rel}}(\delta_{\mathrm{v}} Q_i)<0.000023$ なので、式(3.16)で与えられる $u_{\mathrm{rel}}(\Delta Q_{\mathrm{v}})$は約 1.1 %と小さい。このレベルの安定性で$\Delta Q$ が得られるのであれば、一次標準としても十分安定的な水分濃度発生が可能であると考えられる。

このことから本研究では、ΔQ を SI トレーサブルな音速ノズル式流量計で別途測定し、この結果から絶対値と不確かさを決定することとした。上述のように、安定性の不確かさについては 1 %程度と小さいことが予想される。ΔQ の絶対値の不確かさについては使用する音速ノズル式流量計の校正による不確かさで決まり、これも 0.15 %と十分小さい。これにより、目標としているΔQ の標準不確かさ(<1.5 %)が達成可能であると予想した。

以上の考察から、FMCS を用いた 2 段階希釈について以下の結論が得られる。

(1) Q_1～Q_3 は FMCS により制御・測定し、絶対値および変動による不確かさのを決定する。

(2) ΔQ は $Q_1+Q_2-Q_3$ の計算結果を用いず、校正された音速ノズル式流量計で別途測定する。

(3) ΔQ の絶対値は(2)で得られた測定値を使用する。

(4) ΔQ の絶対値に関する不確かさは、(2)の音速ノズル式流量計の校正の不確かさで決まる。

(5) ΔQ の安定性による不確かさは、(2)の測定結果の標準偏差をもとに決定する。

ΔQ の測定方法の詳細は次の 3.6.2 節に記載する。

3.6.2　流量測定/制御装置

図 3.4 に多種ガス用微量水分発生装置の詳細を、図 3.5 に装置の写真を示す。

Q_3 ラインでの排気後、ガスは三方バルブにより配管を分岐することでライン A またはライン B のいずれかに流れる。

通常の水分発生時にはライン A を使用する。Q_1～Q_4 の測定・制御には、それぞれ音速ノズル式流量測定/制御装置(FMCS)1～4 を用いた。既存発生装置と同様、本研究で導入した FMCS も音速ノズル・流量測定/制御ユニット(FMCU)・

図 3.4　多種ガス用微量水分発生装置の構成

圧力制御装置(PR)の 3 つの部分から構成されている。FMCS1(株式会社平井、HNS0023-01、特注品)には 1 個、FMCS2(株式会社平井、HNS0023-02、特注品)には 5 個、FMCS3(株式会社平井、HNS0023-03、特注品)には 3 個の音速ノズルが組み込まれている。それぞれのノズル番号とフルスケールを表 3.3 に示す。

FMCS1 は 50 mL/min～70 mL/min、FMCS2 は 100 mL/min～10000 mL/min、FMCS3 は 50 mL/min～10000 mL/min の範囲で校正されており、校正による相対標準不確かさは全て約 0.15 %となっている。各音速ノズルの下流にはエア駆動ストップバルブが設置されており、これを開閉することで目的の流量に応じて使用するノズルを選択することができる。Q_1 は 70 mL/min(一定)とし、Q_2 と Q_3 はそれぞれ 0 mL/min～7000 mL/min、0 mL/min～7050 mL/min の範囲で変化させる。FMCS4(株式会社平井、センサ部：MRS102、ディスプレイ部：MRD100、特注品)には 4 つの音速ノズルが組み込まれており、それぞれは窒素・

図 3.5　多種ガス用微量水分発生装置の写真

アルゴン・酸素・ヘリウムについて 2000 mL/min～3000 mL/min の範囲で校正され SI トレーサビリティが確保されている。校正の相対標準不確かさは窒素・アルゴン・酸素で 0.15 %以下、ヘリウムで 0.2 %となっている。FMCS1～4 に用いられている音速ノズルのスロート径は 0.039 mm～1.000 mm であり、FMCSi (i=1～4)のノズル上流圧 P_{ui}(i=1～4)は、P_{u1} : 約 450 kPa～680 kPa、P_{u2} : 約 450 kPa～680 kPa、P_{u3} : 約 30 kPa～120 kPa、P_{u4} : 約 450 kPa～680 kPa の範囲で制御可能となっている。FMCS1、2、4 のノズル下流圧は自動圧力制御装置(株式会社平井、210)により約 150 kPa に制御されている。また FMCS3 の下流には小型空冷ドライ真空ポンプ(樫山工業株式会社、NeoDry15E)が接続されており、ノズル下流圧を 6 Pa 以下に減圧している。

ライン A の最下流はステンレス配管により 3 方向に分岐している。1 つには圧力制御装置(PR)が導入されており、ΔQ ラインの圧力を制御し、余分なガスを

表 3.3　音速ノズルのフルスケール

	ノズル番号とフルスケール
FMCS1	1 78 mL/min
FMCS2	1 130 mL/min　2 220 mL/min　3 820 mL/min　4 2200 mL/min　5 8100 mL/min
FMCS3	1 210 mL/min　2 1300 mL/min　3 13800 mL/min

排気する。別の 1 つにはモニタ用の市販 CRDS 微量水分計(窒素中微量水分の一次標準で校正済み)が接続されている。この CRDS 微量水分計を用いて、配管内面での吸着/脱離水分・乾燥ガス中の残留水分の評価、および多種ガス用微量水分発生装置の妥当性確認を行う。残る 1 つには被校正器物(DUT: Device under test)が接続される。DUT に流れるガス流量は熱式 MFC (HORIBA STEC、SEC-Z512MGX)により 0.1 L/min～1 L/min に制御する。

3.6.3 排気後のガス流量の測定方法

ガス流量ΔQの測定には図 3.4 中のライン B を使用した。測定には音速ノズル式流量計(株式会社平井、センサ部：MRS101、ディスプレイ部 MRD100、特注品)を用いる。流量計は窒素に対して 5 mL/min～50 mL/min の範囲で校正され SI トレーサビリティが確保されている。校正の相対標準不確かさは 0.15 %となっている。音速ノズルの上流には圧力制御ユニット(HORIBA STEC、PCU-2100)・ピエゾバルブ(HORIBA STEC、PV-1000)・圧力センサ(Pureron、PC-305A-VR)が導入されており、これらを用いてノズル上流圧を約 150 kPa に制御している。下流圧は小型空冷ドライ真空ポンプ(樫山工業株式会社、NeoDry15E)により 6 kPa 以下に減圧している。

3.7　本章のまとめ

第 3 章では、多種ガス用微量水分発生装置の開発について述べた。約 400 μg/h～500 μg/h の水分蒸発速度が得られるような拡散管法に基づく発生槽の開発、および水分蒸発速度を測定するための磁気吊下天秤の設計を行った。多種ガス用微量水分発生装置では、目標水分濃度を得るために、拡散管法で発生させた水分を乾燥ガスで 2 段階希釈する。このとき 1 段階目：乾燥窒素による希釈、2 段階目：乾燥ターゲットガスによる希釈、という 2 段階の希釈を行うことにより、

(1) ガス種が変わるたびに発生槽や拡散セルから設計し直すことなく、容易に様々なガス種について微量水分を発生できる

(2)最大で 15000 倍という高い希釈率が確保できる

と考えられる。2 段階希釈で目標水分濃度を得るためには、相対標準偏差 0.0043 %以下という高い安定性で Q_1～Q_3 を制御する必要がある。既存装置の調

査研究の結果(2.4 節)を踏まえ、ΔQ の安定性の不確かさについて定量的に検討した結果、音速ノズルに基づく流量測定/制御装置(FMCS)を導入することで上記のような流量制御が可能になると予想した。

次の第 4 章では、本章で開発した多種ガス用微量水分発生装置の水分発生能力の評価について述べる。

第 4 章
新規発生装置の水分発生能力の評価

4.1　本章の目的

3.1 節で述べたように、標準確立のためには開発した装置の水分発生能力を評価することが不可欠である。第 4 章ではこの評価方法と結果について述べる。多種ガス用微量水分の Q_4 ラインに乾燥窒素を導入し、10 ppb～5 ppm の窒素中水分を発生させ、発生水分濃度(標準値)の決定と不確かさ評価を行った。また、この結果をもとに第 2 章で述べた既存装置との比較を行い、新規装置の妥当性を確認した。新規装置では相対拡張不確かさ(k=2)12 %以下を目標とする。

なお、本章の主要部分の一部は著者の公表済み論文[51]を参照している。

4.2　発生槽の評価

4.2 節では、多種ガス用微量水分発生装置の発生槽における水分発生能力の評価を行う。

4.2.1　水分蒸発速度の測定結果

発生槽内の温度を 86.3 ℃、圧力を 623 kPa に制御し、拡散管法を用いて窒素中水分を発生させた。拡散セルからの水分蒸発速度 N は、磁気吊下天秤による拡散セルの質量測定により決定した。得られた測定値は浮力補正を行った。浮力補正のための計算式を以下に示す[40, 56-58] 。

電子天秤の内部分銅の体積と密度をそれぞれ V_0、ρ_0、拡散セルの体積と密度をそれぞれ V_d、ρ_d とする。また、分銅周辺の気体(本研究の場合は空気)の密度をρ_a、発生槽内のガス(本研究の場合は微量な水蒸気を含む窒素)の密度をρ_g とすると、内部分銅と拡散セルに働く力のつり合いから式(4.1)が得られる。

$$\left(\rho_0-\rho_a\right)V_0 g=\left(\rho_\mathrm{d}-\rho_\mathrm{g}\right)V_\mathrm{d} g \tag{4.1}$$

g は重力加速度とする。磁気吊下天秤の指示値を m_r、浮力補正後の質量を m と

すると、

$$m_{\mathrm{r}} = \rho_0 V_0 \tag{4.2}$$

$$m = \rho_{\mathrm{d}} V_{\mathrm{d}} \tag{4.3}$$

と書ける。式(4.1)～式(4.3)より、

$$m = m_{\mathrm{r}} \left\{ \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_0} \right) \Big/ \left(1 - \frac{\rho_{\mathrm{g}}}{\rho_{\mathrm{d}}} \right) \right\} \tag{4.4}$$

が得られる。

発生槽内を流れる窒素には水蒸気が含まれているが、物質量分率で 10^{-4} 程度と小さいためこの影響は無視してよく、ρ_{g} は、発生槽内温度 T_{g}、発生槽内圧力 P_{g}、乾燥窒素の分子量 M_{g} を用いて、気体の状態方程より

$$\rho_{\mathrm{g}} = \frac{P_{\mathrm{g}} M_{\mathrm{g}}}{R T_{\mathrm{g}}} \tag{4.5}$$

と書ける。また図 3.4 より発生槽内の圧力は流量 Q_1 制御用の音速ノズルの上流圧とほぼ等しいため、この測定値を使用する。T_{g} は 3.5 節で述べた白金抵抗温度計の指示値を用いて測定する。ここで使用される圧力計および白金抵抗温度計は、それぞれ圧力と温度の標準に基づいて校正済であり SI トレーサビリティが確保されている。

内部分銅の周辺は室内の空気であり、この密度 ρ_{a} は気体の状態方程式より

$$\rho_a = \frac{P_{\mathrm{a}} M_{\mathrm{a}}}{R T_{\mathrm{a}}} \tag{4.6}$$

と表せる。ただし P_{a} は大気圧、T_{a} は室温、M_{a} は内部分銅周辺の空気の分子量とする。室内の相対湿度を h_{r}、T での水の飽和蒸気圧を $e_{\mathrm{s}}(T)$ とすると、内部分銅周辺の空気中に含まれる水蒸気の分圧は $e_{\mathrm{s}}(T) h_{\mathrm{r}}$ と表せる。このことから、乾燥空気の分子量 M_{air} と水の分子量 M_{w} を用いて

$$M_{\mathrm{a}} = M_{\mathrm{air}} \left(1 - \frac{e_{\mathrm{s}}(T) \cdot h_{\mathrm{r}}}{P_{\mathrm{a}}} \right) + M_{\mathrm{w}} \left(\frac{e_{\mathrm{s}}(T) \cdot h_{\mathrm{r}}}{P_{\mathrm{a}}} \right) \tag{4.7}$$

と表すことができる。式(4.6)と式(4.7)より、

$$\rho_a = \frac{P_{\mathrm{a}} M_{\mathrm{air}}}{R T_{\mathrm{a}}} \left\{ 1 - \frac{e_{\mathrm{s}}(T) \cdot h_{\mathrm{r}}}{P_{\mathrm{a}}} \left(1 - \frac{M_{\mathrm{w}}}{M_{\mathrm{air}}} \right) \right\} \tag{4.8}$$

となる。P_{a} と T_{a} はそれぞれデジタル圧力計(YOKOGAWA、MT210、校正済)

と白金抵抗温度計(ネツシン、校正済)を用いて測定する。T_a と h_r をできるだけ内部分銅の雰囲気に近い環境で測定するために、これらの測定に用いる白金抵抗温度計と相対湿度計(VAISALA、HMT330、校正済)のセンサ部は、電子天秤の風防内に設置した。

式(4.5)と式(4.8)で得られたρ_g とρ_a を式(4.4)に適用することで、浮力が天秤の指示値に与える影響を補正することが可能となる。ρ_d は拡散セルに使用したステンレス SUS316L の密度である 7.98 g/cm^3 を、ρ_0 は内部分銅の密度の公称値である 8.00 g/cm^3 とした。

磁気吊下天秤による拡散セルの質量減少の測定結果を図 4.1 に示す。黒色のプロットは測定値(MP と ZP それぞれのポジションにおける天秤の指示の値の差)を表しており、最小二乗法を用いてこれを一次式でフィッティングしたところ、赤色で示す直線が得られた。青色は測定値とフィッティング直線の差を示している。直線の傾きは−0.499±0.034 となり、この結果から水分蒸発速度 q=499×10^{-6} [g/h]が得られた。この値は式(2.32)から得られた理論値 498×10^{-6} g/h とよく一致した。

図 4.1　拡散セルの質量変化

4.2.2　水分蒸発速度の不確かさ

単位時間あたりの拡散セルの質量減少を q とする。q の不確かさを $u(q)$とすると、$u(q)$は、水分発生の安定性による不確かさ $u_g(q)$、磁気吊下天秤の指示の不確かさ $u_b(q)$、最小二乗法によるフィッティングの不確かさ $u_f(q)$を用いて

$$u(q)=\sqrt{u_g(q)^2+u_b(q)^2+u_f(q)^2} \tag{4.9}$$

で表せる[41]。これら 3 つの不確かさ成分の評価について以下に述べる。

（ｉ）水分発生の安定性による不確かさ $u_g(q)$

$u_g(q)$は発生槽内の温度と圧力の安定性に依存する。図 4.2(a)に示すように、エアコンの設定温度を切り替えることで、室温を①28.2 ℃、②24.0 ℃、③19.2 ℃、④26.1 ℃に変化させた。室温測定には白金抵抗温度計(ネツシン)を用いた。この間、発生槽内温度を約 79.2 ℃に制御し、磁気吊下天秤を用いて水分

図 4.2　室温による影響

蒸発速度測定を行った。図 4.2(b)は、上記の 4 つの室温に対する水分蒸発速度の変化を示している。最小二乗法により一次式でフィッティングすると、直線の傾きは約 0.34 (μg/h)/℃となった。

室温と発生槽内温度、発生槽内圧力の関係を図 4.2(c)(d)にそれぞれ示す。発生槽内圧力は、FMCS1 に組み込まれた圧力計による音速ノズル上流圧の測定値を使用した。一次式でフィッティングを行った結果、得られた直線の傾きから、1 ℃の室温変化により発生槽内温度は約 0.046 ℃、発生槽内圧力は約 0.96 kPa 変化することが分かった。この図から分かるように、室温が変動すると、発生槽内温度だけでなく発生槽内圧力も変化する。これは、室温が上昇すると Q_1 ラインを流れるガスの密度が増加するためガス流量が減少するが、FMCU がノズル上流の PR にフィードバック制御をかけることにより、これを打ち消すようにノズルの上流圧が上昇するためである。

室温が 1 ℃上昇すると、発生槽内温度は約 0.05 ℃上昇する。0.05 ℃の室温上昇は、式(2.32)より水分蒸発速度で約 1 μg/h の増加に相当する。一方で、図 4.2(b)より、1 ℃の室温上昇は約 1 kPa の発生槽内圧力の増加を引き起こす。1 kPa の発生槽内圧力の増加は、式(2.32)より約 0.8 μg/h の水分蒸発速度の低下に相当する。この結果、室温が 1 ℃変動しても、計算上水分蒸発速度は約 0.2 μg/h しか変動しないことになる。この変動の大きさは上述の 0.34 μg/h とオーダーが一致する。

実験中の室温変動は約 2 ℃であるため、本研究では図 4.2(b)で得られた 0.34 (μg/h)/℃を用い、室温変動による水分蒸発速度の不確かさ $u_g(q)$を 0.7 μg/h と見積もった。

(ⅱ) 磁気吊下天秤の指示の不確かさ $u_b(q)$

長期間の拡散セルの質量測定の結果から、天秤の指示の不確かさは 15 μg/h と見積もった。本研究では、既存発生装置の拡散セル(約 11 g)に比べ約 4 倍となる約 45 g(約 7 g の水を含む)の拡散セルを磁気吊下天秤に吊り下げている。これに伴い、吊下用の磁石を大きいものにしたり、最大荷重の大きな電子天秤を導入したりする必要があった。特注品の磁気吊下天秤となるため、現状では電磁石にかける電流値や PID の設定といったパラメータが最適化されていない。特に ZP のポジションのときには、吊下棒とロードディカップリングが接触しないよう、中心軸の微調整や上下方向の位置の制御を精密に行う必要がある。振動などわずかな外乱の影響により吊下棒とロードディカップリングの接触が起き

ていると思われる。本研究で使用している電子天秤では、指示値が安定しているか否かの情報も質量データと同時にコンピュータに取り込むことができる。この情報をもとに不安定時のデータを除去してフィッティングを行っているので、水分蒸発速度への影響は極めて小さいと考えられるが、現状では上記パラメータが最適化されていないため、天秤の指示の安定性の不確かさを $u_b(q)$= 15 [μg/h]と見積もっている。

（iii）最小二乗法によるフィッティングの不確かさ $u_f(q)$

4.2.1 で述べたように、最小二乗法によるフィッティングで得られた直線の傾きは−0.499±0.034 μg/h となった。この結果から $u_f(q)$は約 0.034 μg/h と見積もった。

4.3　2 段階希釈装置の評価

発生槽で発生させた水分は、目的とする水分濃度まで乾燥ガスにより 2 段階で希釈する。4.3 節では、流量 Q_1～Q_4 およびΔQ を測定し、2 段階希釈の評価を行う[51]。

4.3.1 希釈用ガス流量の測定結果と不確かさ

10 ppb～5 ppm の窒素中微量水分を発生させるために、希釈用ガス Q_1～Q_4 の流量を制御した。それぞれの流量の制御・測定には第 3 章に記載した FMCS を用いた。FMCS では式(2.39)～式(2.41)によりガス流量を算出している。このときガス中に水分が含まれると、式(2.39)中のγ、および式(2.41)中のμが変化する。しかし本研究で使用するガス中に含まれる水分は最大約 100 ppm と微量であり、湿潤空気の熱物性について述べた文献[59]と、湿度と比熱比の関係について述べた文献[60]から、ガス流量の不確かさへの寄与は無視できる程小さいと考えられる。

目標水分濃度と流量の測定結果を表 4.1 に示す。図 4.3 の(a)～(d)は、Q_1～Q_4 をそれぞれ 70 mL/min、7000 mL/min、7050 mL/min、2900 mL/min に設定したときの流量測定の結果である。流量の平均値はそれぞれ 70.00000 mL/min、7000.000 mL/min、7050.05 mL/min、2000.000 mL/min となり、標準偏差はそれぞれ 0.00052 mL/min、0.042mL/min、0.22 mL/min、0.013 mL/min とな

った。相対標準偏差はそれぞれ 0.0015 %、0.0012 %、0.0062 %、0.00067 % となり、安定性の高い流量制御が実現できた。

表 4.1　流量の組み合わせ

x_w/(nmol/mol)	Q_1/(mL/min)	Q_2/(mL/min)	Q_3/(mL/min)	Q_4/(mL/min)
10	70.000	6999.998	7050.003	2899.999
20	70.000	3199.998	3249.979	3000.002
50	70.000	3000.000	3040.005	2000.001
100	70.000	700.000	750.001	2600
510	70.000	100.000	150.000	2400.001
1000	70.000	0.000	50.000	2899.999
3000	70.000	126.174	0.000	3000
5000	70.000	85.000	0.000	2000.002

図 4.3　Q_1～Q_4 の測定結果

Q_1～Q_4 の上流圧 P_{u1}～P_{u4} の測定値はそれぞれ 627.62 kP、612.25 kPa、83.65 kPa、440.3 kPa であった。P_{u3} が他より低いのは、FMCS3 は FMCS1・FMCS2 の音速ノズルの下流にあるため、P_{u3} は Q_1，Q_2 の P_d より小さくなければならないためである。Q_2 と Q_3 は同程度の大きさであるが、Q_3 の標準偏差 $s(Q_3)$は $s(Q_2)$ に比べ大きくなった。これについては以下の 2 つの理由が考えられる。

1 つめは、圧力変化に対する流量変化の大きさの違いである。FMCS2 で Q_2 を 7000 mL/min に制御するためには、音速ノズル 5 を使用し、ノズル上流圧 P_{u2} を 612.25 kPa に制御する必要がある。FMCS2 の音速ノズル 5 は、P_{u2} を約 450 kPa～680 kPa に制御することにより Q_2 を約 5130 mL/min～7800 mL/min に制御することができる。一方、FMCS2 で Q_3 を 7050 mL/min に制御するためには、音速ノズル 3 を使用し、ノズル上流圧 P_{u3} を 83.65 kPa に制御する必要がある。FMCS3 の音速ノズル 3 は、P_{u3} を約 30 kPa～118 kPa に制御することにより Q_3 を約 2500 mL/min～10000 mL/min に制御することができる。P_{u2}、P_{u3} はそれぞれ同じ仕様の PR(株式会社平井、APC-210)で制御されており、これらの最小分解能は 11 Pa となっている。P_{u2} が 1 Pa の変化することで Q_2 は約 0.021 mL/min しか変化しないのに対し、P_{u3} が 1 Pa 変化すると Q_3 は約 0.085 mL/min も変化する。これにより、同じ精度で圧力制御を行っても Q_3 の方が安定性が低くなったと考えられる。2 つめの理由は流出係数 C_d により説明できる。式(2.41)、(2.38)、(2.39)より Re_{Th} は P_u に依存し、また Re_{Th} は P_u が減少するにつれて小さくなる。また式(2.40)より、Re_{Th} が小さくなると、C_d は Re_{Th} の変動の影響を受けやすくなる。式(2.29)より Q_m は C_d に比例するため、P_u が小さいほど P_u の変動が Q_m に与える影響が大きくなる。これら 2 つの理由により $s(Q_3)>s(Q_2)$になったと考えられる。

4.3.2　排気後のガス流量の測定結果と不確かさ

ΔQ については、配管を図 3.4 のライン B に切り替え、音速ノズル式流量計で測定した。ΔQ の不確かさは、主要成分である(ｉ)ΔQ 測定に使用した音速ノズル式流量計の校正による不確かさ、および(ⅱ)安定性の不確かさを合成することにより決定した。

(ｉ)はΔQ の絶対値に関する不確かさであり、流量計の指示値と”真の”流量との差を意味する。本研究で用いた音速ノズル式流量計は流量の標準に基づいて校正されており、校正による相対標準不確かさは 0.15 %である。

Q_1～Q_3 を図 4.3(a)～(c)のように制御したときのΔQ の測定結果を図 4.4 に示す。平均値(ΔQ の絶対値)は 19.6 mL/min、標準偏差(ΔQ の安定性の不確かさ)は 0.054 mL/min(相対標準偏差で約 0.28 %)となった。この値は目標としていた 1.5 %より小さく、ΔQ を十分高い安定性で得ることができた。また、FMCS を導入することで 2 段階希釈が可能であるという当初の予想が正しかったことが実証された。

図 4.4 に見られるΔQ の変動は室温変動に影響によるものと考えられる。2.4 節に記載したように、FMCS では音速ノズル上流のガス温度 T_u を、よどみ部に挿入された白金抵抗温度計で測定している。T_u の測定値をもとに FMCU がノズル上流圧 P_u にフィードバック制御をかけることで、原理的には室温変動の影響を受けない安定的な流量制御が実現される。しかし測定中に室温が大きく変化した場合、実際のガスの温度と温度計の感温部の温度が平衡状態に達するのに時間がかかる。このため、実際には Q_1～Q_3 は室温変動の影響を受けわずかに変動し、これに伴ってΔQ も変動していると考えられる。音速ノズル付近を温調することによりこの変動は低減できると予想されるが、現状の不確かさでも計測器の校正に問題はない。また図 4.4 には 100 h という比較的長時間に亘る測定結果を示したが、実際に計測器を接続して校正する際の測定時間は 1 つの水分濃度につき約 5 h と短いため、この間に大きな室温変動が起きる可能性は少ない。これらの理由から、現状でも十分安定的な流量制御が実現できていると言

図 4.4　ΔQ の測定結果

える。

4.4　吸着/脱離水分および乾燥ガス中残留水分の評価

N_{b1+b2}、N_{b4}、x_b についてはキャビティリングダウン分光法(CRDS)により得られた近赤外の水の吸収スペクトルを解析することで評価した[37]。

まず、図 4.5 の配管(a)に示すように、ストップバルブでΔQのラインを遮蔽し、Q_4 ラインのみに 2000 mL/min の窒素ガスが流れるようにする。Q_4 ラインには 2 台のガス精製器が導入されているが、通常のガス中微量水分発生時と同じ位置にガス精製器を設置した状態で 1 週間以上ガスを流し続けた後、CRDS 微量水分計で水の吸収スペクトルを取得する。次に、配管(b)に示すように下流側のガス精製器を CRDS 微量水分計のすぐ上流に接続し、同様に十分な時間待機後、水の吸収スペクトルを取得する。

配管(a)、配管(b)で得られたスペクトルをそれぞれ図 4.6(a)、(b)に示す。黒色はリングダウンタイムのτの測定値から求めた $c\tau^1$、赤色はローレンツ関数によるフィッティング、灰色はバックグラウンド($c\tau_0^{-1}$)を表す。吸収係数は、フィッティング曲線とバックグラウンドの差である $c(\tau^1-\tau_0^{-1})$で求められる。図 4.5(a)ではレーザ温度 31.7 ℃付近に水による吸収が見られ、吸収係数は約 3.6×10^{-10} cm^{-1} となった。これは、後述の式(5.18)を用いて水分濃度に換算すると約 0.36 ppb となる。一方、図 4.6(b)から分かるように、配管(b)の場合には水によるレーザ光の吸収が検出されなかった。これは、水分濃度が検出下限より低く、吸収のピークがノイズに埋もれてしまったためと考えられる。図 4.6(b)を一次式でフィッティングし、残差($c\tau^1$ の測定値と一次式によるフィッティングの差)の標準偏差を求めると約 1.2×10^{-10} cm^{-1} であった。これを式(5.18)により水分濃度に換算すると約 0.12 ppb となる。このことから $x_b\fallingdotseq0$ [ppb]、$u(x_b)\fallingdotseq0.12$ [ppb]と評価した。$x_b\fallingdotseq0$ [ppb]より、図 4.6(a)で検出された 0.36 ppb の水分は全て Q_4 ライン内面の吸着/脱離水分によるものと考えられる。Q_4 が 2000 mL/min であることから、$N_{b4}\fallingdotseq1.9\times10^{-9}$ [mol/h]と計算できる。N_{b4} は 0 mol/h～3.8×10^{-9} mol/h の間の矩形分布であると考え、$u(N_{b4})=3.8\times10^{-9}\div2\sqrt{3}\fallingdotseq1.1\times10^{-9}$ [mol/h]と評価した。

以上のようにして N_{b4}、x_b の絶対値と不確かさを評価することができた。N_{b1+b2} についても同様に CRDS を用いて評価を行い、$N_{b1+b2} \fallingdotseq 1.0 \times 10^{-6}$ [mol/h]、$u(N_{b1+b2}) \fallingdotseq 5.6 \times 10^{-7}$ [mol/h]が得られた。N_{b1+b2} は発生槽内の吸着水分の影響を受け N_{b4} と比べ大きな値となっているが、N_{b1+b2} は流量 Q_4 の乾燥ガスで希釈されるため、最終的な標準値と不確かさに与える影響は小さい。

図 4.5　吸着/脱離水分・乾燥ガス中残留水分の評価方法

図 4.6　Q_4 ラインの吸着/脱離水分と乾燥窒素中残留水分

4.5　不確かさの評価表

発生水分濃度の標準不確かさ $u(x_w)$は式(3.4)で求められる。表 4.2 に窒素中微量水分の不確かさの評価表を示す。

この表から分かるように、全ての標準値において不確かさの最大要因は水分蒸発速度の測定となった。4.2 節で述べたように、拡散管法による水分発生の安定性は高いが、磁気吊下天秤の指示の不確かさが大きいことからこのような結果となった。これは磁気天秤の各種パラメータを最適化することで低減可能であると考えられる。しかし現状でも 10 ppb～5 ppm の全濃度領域において相対拡張不確かさ(k=2)7 %～8 %が得られており、目標としていた 12 %より小さい不確かさで一次標準を確立することができた。

4.6　妥当性評価

市販の CRDS 微量水分計を仲介器として既存窒素中微量水分発生装置と本装置を比較することで、本装置の妥当性評価を行った。既存装置は上限 1 ppm までしか対応していないため、1 ppm～5 ppm の濃度範囲については、より高い濃度領域に対応可能な別の発生装置「低湿度発生装置」[61]を用いた。低湿度発

表 4.2　不確かさの評価表（窒素中微量水分）

標準値 [ppb]	10	20	50	100	510	1000	3000	5000
不確かさ成分								
水分蒸発速度 [ppb]	0.285	0.578	1.45	2.92	14.9	29.3	87.8	146
流量Q_1 [ppb]	0.000153	0.000669	0.00179	0.0143	0.332	1.58	1.69	3.57
流量Q_2 [ppb]	0.0153	0.0306	0.0767	0.143	0.474	0.000	3.05	4.34
流量Q_4 [ppb]	0.0157	0.0314	0.0779	0.157	0.800	1.57	4.48	7.33
流量ΔQ [ppb]	0.0191	0.0931	0.347	0.227	0.966	1.57	4.48	7.33
吸着/脱離水分N_{b1+b2} [ppb]	0.190	0.385	0.966	1.94	9.92	19.5	58.4	97.3
吸着/脱離水分N_{b4} [ppb]	0.145	0.139	0.211	0.148	0.165	0.134	0.115	0.192
乾燥ガス中の残留水分 x_{b4} [ppb]	0.119	0.119	0.118	0.119	0.119	0.119	0.113	0.111
合成標準不確かさ $u(x_w)$ [ppb]	0.392	0.726	1.80	3.52	18.0	35.2	106	176
拡張不確かさ (k=2) $U(x_w)$ [ppb]	0.784	1.45	3.60	7.05	35.9	70.5	211	352
相対拡張不確かさ (k=2)	7.8 %	7.3 %	7.2 %	7.0 %	7.0 %	7.0 %	7.0 %	7.0 %

生装置は、霜点発生法(1.6.1 節)を原理とする一次標準の発生装置で、霜点−70 ℃〜−10 ℃(物質量分率換算で約 2.5 ppm〜0.3 %)の窒素中水分を発生させることができる。窒素中微量水分発生装置と低湿度発生装置は、ともに国際比較により既に妥当性が確認され、BIPM ウェブサイト内に Calibration and Measurement Capabilities(CMCs)としてデータベース化されている[62]。

まず、新規装置による標準値と、既存装置のより校正された市販 CRDS 微量水分計(Tiger Optics、MTO)の指示値を比較した。結果を図 4.7 に示す。黒色は標準値、赤色は CRDS 微量水分計の指示値を表しており、両者はよく一致していることが確認された。

これを定量的に確認するために E_n 数を計算した。E_n 数とは、2 つの標準値の差が各々の不確かさで説明できるか否かを判断するための値で、技能試験に対する一般要求事項として ISO/IEC 17043 で規格されている[63]。E_n 数は式(4.18)で与えられる。

$$E_n = \frac{\left| x_{\mathrm{w_new}} - x_{\mathrm{w_old}} \right|}{2\sqrt{u^2\left(x_{\mathrm{w_new}}\right) + u^2\left(x_{\mathrm{w_old}}\right)}} \tag{4.18}$$

添え字の new と old はそれぞれ新規発生装置と既存発生装置を表す。E_n 数が 0〜1 の範囲内であれば、新規に開発した標準の値が既存の標準と不確かさの範囲

図 4.7　標準値と CRDS 微量水分計(校正済)の指示値の比較

表 4.3　E_n 数の計算結果

x_w/(nmol/mol)	E_n
10	0.07
20	0.18
50	0.09
100	0.40
510	0.80
1000	0.90
3000	0.25
5000	0.41

内で一致していると言える。表 4.3 にそれぞれの水分濃度における E_n 数の計算結果を示す。全ての水分濃度において E_n は 0.07～0.9 となり、両者が不確かさの範囲内で一致していることが定量的に確認できた。

4.7　窒素中微量水分の一次標準供給範囲拡張

これまで窒素中微量水分の一次標準の供給範囲は 10 ppb～1 ppm であったが、2 段階希釈を導入したことでより大きな希釈率が確保できるようになり、標準供給範囲の上限が 5 ppm に拡張することに成功した。第 1 章で図 1.1 に示したように、これまで 1 ppm～2.5 ppm の範囲については湿度の一次標準範が供給されていなかったが、本研究によりこの範囲についても標準が開発され、図 4.8 に示すように連続的な標準供給が可能となった。リチウムイオン電池製造やグローブボックス内の湿度管理など、より様々な分野における微量水分計測の信頼性の向上が期待できる。

図 4.8　今後の湿度の一次標準

4.8　本章のまとめ

第 4 章では、多種ガス用微量水分発生装置の水分発生能力を評価した。拡散セルからの水分発生速度は 499×10^{-6} g/h となり、フィックの拡散の式から算出した理論値 498×10^{-6} g/h とよく一致した。1 ℃の室温変化に対する水分蒸発速度の変化は 0.33 μg/h (約 0.066 %)となり、発生槽内の温度・圧力が安定的に制御できていること、その結果安定的な水分発生が実現できていることが明らかとなった。また希釈用ガス流量についても、音速ノズルに基づく流量測定/制御装置(FMCS)による制御・測定の結果、相対標準偏差 10^{-3} %オーダーという非常に高い安定性が得られた。排気後のガス流量ΔQについても、音速ノズル式流量計による測定の結果、相対標準偏差が約 0.28 %となり、十分な安定性を有していることが確認できた。

10 ppb～5 ppm の窒素中微量水分を発生させ、標準値とその不確かさを決定した。全濃度領域について相対拡張不確かさ(k=2)は約 7 %～8 %となり、目標としていた 12 %より小さな不確かさで窒素中微量水分の一次標準を開発することができた。既に国際比較で妥当性が確認されている既存装置と比較したところ、全ての濃度領域において E_n 数は 0.07～0.9 となり、新規装置の妥当性を確認することができた。これらの結果から、新規に開発した多種ガス用微量水分発生装置は一次標準の確立に十分な水分発生能力を有していることが示された。窒素以外のガス種へもこの標準実現方法が適用可能であると考えられる。第 5 章では、多種ガス中微量水分の一次標準確立について述べる。

第 5 章
多種ガス中微量水分の一次標準の開発

5.1　本章の目的

第 4 章で、多種ガス用微量水分発生装置の性能とその妥当性が確認された。第 5 章では、本装置を用いた多種ガス中微量水分の一次標準の確立について述べる。本研究では Q_4 ラインにアルゴンを導入し、アルゴン中微量水分を発生させ、標準値の決定と不確かさ評価を行う。また、発生させたアルゴン中微量水分の濃度を CRDS 微量水分計で測定し、標準値と比較する。

5.2　アルゴン中微量水分の一次標準の開発

5.2.1　発生水分濃度範囲

第 4 章では Q_4 ラインに乾燥窒素を流したが、本章では乾燥アルゴンを流すことにより、アルゴン中微量水分を発生させる。この場合、最終的なガスには、ターゲットガス、微量水分の他に窒素ガスも含まれる。窒素の含有濃度 x_n は式(5.1)で表せる。

$$x_n = \frac{\Delta Q}{\Delta Q + Q_4} \tag{5.1}$$

式(5.1)より、式(3.3)は式(5.2)で表せ、発生可能な水分濃度の上限は、x_n によって変化する。

$$x_w = \frac{x_n(N + N_{b1})}{Q_1 + Q_2} + x_n + x_b \tag{5.2}$$

x_n<0.01 とし、N を現状と同じ約 500 μg/h、Q_1 を 70 mL/min、Q_2 を 0 mL/min とした場合、アルゴン・酸素・ヘリウムに対しては約 1.5 ppm の上限でガス中微量水分が発生できる計算となる。

5.2.2　不確かさの評価表

多種ガス用微量水分発生装置で 10 ppb-1 ppm のアルゴン中微量水分を発生させ、標準値の決定と不確かさ評価を行った。

ここでは発生槽内温度を 79.2 ℃に、圧力は窒素中水分発生時と同じ約 623 kPa とした。磁気吊下天秤を用いて拡散セルの質量変化を測定し水分蒸発速度を求めたところ 421 μg/h となり、式(2.32)から得られた理論値(423 μg/h)とよく一致した。

N_{b4} と x_b については、Q_4 ラインに 2000 mL/min のアルゴンを流し、4.4 節と同様に CRDS により得られた水の吸収スペクトルに基づいて評価した。$N_{b4}+x_b$ の吸収スペクトルを図 5.1(a)に、x_b のみの吸収スペクトルを図 5.1(b)に示す。(a)では吸収係数が約 2.1×10^{-9} cm^{-1}、(b)では吸収係数が約 5.5×10^{-10} cm^{-1} となった。これは後述の式(5.18)を用いて、それぞれ水分濃度で約 1.1 ppb、約 0.28 ppb に換算される。同様の 6 回の測定結果から、$N_{b4}+x_b$ は 0.2 ppb～1.74 ppb (Q_4:2000 mL/min を用いて単位時間あたりの物質量に換算すると 1.1 nmol/h～9.3 nmol/h)の範囲に、x_b は 0.1 ppb～0.6 ppb の範囲に分布していた。この分布を矩形分布と仮定し、x_b=0.35 [ppb]、$u(x_b)$=0.14 [ppb]と見積もった。またこれにより N_{b4}＝3.3 [nmol/h]、$u(N_{b4})$=2.3 [nmol/h]が得られた。乾燥窒素中の残留水分測定時には CRDS で水によるレーザ光の吸収が見られなかった(図 4.6)が、図

図 5.1　吸着/脱離水分と乾燥窒素中残留水分

5.1(b)からわかるように乾燥アルゴン中の残留水分測定では吸収が見られた。この要因としては、(1)供給しているアルゴンガスの純度が窒素に比べて低いこと、(2)ガス種により精製器の水分除去能力が異なること、の 2 つが考えられる。(1)であれば通過させる精製器の台数を増やせば x_b は小さくなるはずだが、精製器を 2 台使用しても吸収が見られたため、(2)が主要因の可能性が高いと推測される。

表 5.1 に、目標とする発生水分濃度(標準値の公称値)と、それを得るための流

表 5.1　希釈条件

x_w/(nmol/mol)	Q_1/(mL/min)	Q_2/(mL/min)	Q_3/(mL/min)	Q_4/(mL/min)
10	70	7000	7049.96	2000
20	70	3000	3050	2800
50	70	1000	1050	3000
100	70	699.999	749.999	2300
510	70	100	150	2000
1000	69.9999	0	49.9998	2500

表 5.2　不確かさの評価表(アルゴン中微量水分標準)

標準値 [ppb]	10	20	50	100	500	1000
不確かさ成分						
水分蒸発速度N [ppb]	0.316	0.661	1.70	3.41	17.5	34.4
流量Q_1 [ppb]	0.000144	0.000693	0.00510	0.0142	0.331	1.58
流量Q_2 [ppb]	0.0144	0.0297	0.0728	0.142	0.473	0.00
流量Q_4 [ppb]	0.0151	0.0309	0.0780	0.156	0.798	1.57
流量ΔQ [ppb]	0.216	0.360	0.166	0.269	1.39	1.69
吸着/脱離水分N_{b1+b2} [ppb]	0.210	0.440	1.13	2.27	11.6	22.9
吸着/脱離水分N_{b4} [ppb]	0.317	0.296	0.249	0.363	0.401	0.327
乾燥ガス中の残留水分 x_{b4} [ppb]	0.139	0.139	0.139	0.139	0.139	0.139
合成標準不確かさ $u(x_w)$ [ppb]	0.558	0.932	2.07	4.13	21.1	41.4
拡張不確かさ (k=2) $U(x_w)$ [ppb]	1.12	1.86	4.13	8.26	42.2	82.8
相対拡張不確かさ (k=2)	11 %	9.3 %	8.3 %	8.3 %	8.3 %	8.3 %

量 Q_1～Q_4 およびΔQ の組み合わせ(測定値)を示す。また表 5.2 に不確かさの評価表を示す。標準値 10 ppb での相対拡張不確かさは 11 %(k=2)となり、不確かさの最大要因は水分蒸発速度および Q_4 ラインの吸着脱離水分であった。窒素以外のガス種について微量水分の一次標準を確立したのは、本研究が世界で初めてである。

5.3　混入窒素の影響

3.3 節で述べたように、多種ガス用微量水分発生装置で発生するアルゴン・酸素・ヘリウム中微量水分標準には、1 %以下の割合で窒素が混入している。本節では、これが被校正器物として接続する計測器の指示値に与える影響について考察する。

一次標準に基づく校正では、物質量分率表示が可能な微量水分計を対象としている。これは、霜点表示しかできない計測器の場合、物質量分率を霜点に換算するために蒸気圧式を用いるが、この蒸気圧式の不確かさを SI トレーサブルに決めるのが難しいためである。鏡面冷却式露点計でも、霜点→物質量分率に換算する機能が内蔵され物質量分率を記録できるようになっているものに関しては校正が可能である。しかし、市販されている数多くの計測器を全て校正することは現実的ではないので、基本的には、一次標準に基づく校正は校正事業者(現状では微量水分の校正事業者は1章で述べた CERI のみ)の所有する計測器(CRDS 微量水分計)のみを対象としている。また、1 章で述べたように、現状市販されている CRDS 微量水分計以外の計測器は性能が十分でないものが多い。校正では、被校正器物の指示値が安定したところでその正確性を標準との比較により保証するため、水分濃度を変化させても指示値が応答しなかったり、一定時間経過しても指示値が安定しなかったりする計測器の場合、校正を行うことは難しい。これらの計測器についてはメーカー等で改良・新規開発が進められているが、研究・開発段階の計測器については 5 章で述べる二次標準発生装置で性能評価を行う。以上のような理由から、本研究で確立した一次標準を用いた校正では、主に CRDS 微量水分計を対象とする。

CRDS 微量水分計を対象とした校正では、多種ガス用微量水分発生装置を用いて発生させたガス中に 1 %程度の低濃度の窒素が混入していても、その影響を定量的に評価し、補正することが可能である。理由を以下に説明する。

キャビティ内のガス分子全体(ターゲットガス・窒素・水分子)の数密度を n_g、

水の数密度を n とすると、ガス中に含まれる水の物質量分率が x_{w} であるとき、

$$n = x_{\mathrm{w}} N_{\mathrm{g}} \tag{5.3}$$

と書ける。数密度は単位体積あたりの分子数なので、n_{g} は気体の状態方程式を用いて

$$n_{\mathrm{g}} = \frac{nN_{\mathrm{A}}}{V_{\mathrm{g}}} = N_{\mathrm{A}} \times \frac{P_{\mathrm{g}}}{RT_{\mathrm{g}}} \tag{5.4}$$

と表せる。ここで N_{A} はアボガドロ定数、R は気体定数、T_{g} はガス温度とする。式(5.4)はボルツマン定数 k を用いて式(5.5)と書ける。

$$n_{\mathrm{g}} = \frac{P_{\mathrm{g}}}{kT_{\mathrm{g}}} \tag{5.5}$$

式(5.3)と式(5.5)より

$$n = \frac{x_{\mathrm{w}} P_{\mathrm{g}}}{kT_{\mathrm{g}}} \tag{5.6}$$

が得られる。水の吸収線の中心周波数をν_0、この周波数における吸収係数を$\alpha(\nu_0)$、水の吸収断面積を$\sigma(\nu_0)$とすると、式(1.7)と式(5.6)より

$$\alpha(\nu_0) = n\sigma(\nu_0) = \frac{x_{\mathrm{w}} P_{\mathrm{g}}}{kT_{\mathrm{g}}} \sigma(\nu_0) \tag{5.7}$$

と表せる[62, 63]。

ここで、キャビティ内のガスの全圧を P_{g} とし、ターゲットガス、窒素、水の分圧をそれぞれ P_{gas}、P_{N2}、P_{H2O} とすると、

$$P_{\mathrm{g}} = P_{\mathrm{gas}} + P_{\mathrm{N2}} + P_{\mathrm{H2O}} \tag{5.8}$$

となる。P_{g} が十分大きいとき、キャビティリングダウン分光法で得られるスペクトルの形状はローレンツ関数で近似できる。このとき$\sigma(\nu_0)$は、

$$\sigma(\nu_0) = \frac{S}{\pi b_{\mathrm{L}}} \tag{5.9}$$

と表せる[65]。ここで、S はライン強度(line intensity)、b_{L} は吸収線の半値半幅(HWHM)とする。b_{L} は圧力幅係数γを用いて

$$b_{\mathrm{L}} = \gamma P_{\mathrm{g}} \tag{5.10}$$

と書ける。S は雰囲気のガス種により殆ど変化しないことが知られている。式

(5.7)、式(5.9)、式(5.10)より、吸収係数$\alpha(\nu_0)$は

$$\alpha(\nu_0)=\frac{Sx_{\mathrm{w}}}{\pi\gamma kT} \tag{5.11}$$

と表せる[64]。

ここで、ターゲットガス、窒素、水の圧力幅係数をそれぞれγ_{gas}、γ_{N2}、γ_{H2O}とする。キャビティ内のガスに窒素が混入していない場合、吸収線の半値半幅b_{L1}は

$$b_{\mathrm{L1}}=\gamma_{\mathrm{gas}}P_{\mathrm{gas}}+\gamma_{\mathrm{H2O}}P_{\mathrm{H2O}} \tag{5.12}$$

と書ける。ターゲットガス中に含まれる水の物質量分率は10^{-9}～10^{-6}レベルと非常に少ないため、$P_{\mathrm{gas}}<<P_{\mathrm{H2O}}$より、キャビティ内のガスの全圧$P_{\mathrm{g1}}$は

$$P_{\mathrm{g1}}=P_{\mathrm{gas}}+P_{\mathrm{H2O}}\approx P_{\mathrm{gas}} \tag{5.13}$$

と近似できる。また式(5.12)も

$$b_{\mathrm{L1}}\approx\gamma_{\mathrm{gas}}P_{\mathrm{gas}} \tag{5.14}$$

と近似できる。式(5.7)より、キャビティ内のガスに窒素が混入していない場合の吸収断面積$\sigma_1(\nu_0)$は

$$\sigma_1(\nu_0)=\frac{S}{\pi\gamma_{\mathrm{gas}}P_{\mathrm{gas}}} \tag{5.15}$$

となる。式(5.7)、式(5.13)、式(5.15)より、吸収係数$\alpha_1(\nu_0)$は

$$\alpha_1(\nu_0)=\frac{x_{\mathrm{w}}P_{\mathrm{g}}}{kT_{\mathrm{g}}}\cdot\frac{S}{\pi\gamma_{\mathrm{gas}}P_{\mathrm{gas}}}\approx\frac{Sx_{\mathrm{w}}}{\pi\gamma_{\mathrm{gas}}kT_{\mathrm{g}}} \tag{5.16}$$

と表せる。水による光の吸収がある場合とない場合のリングダウンタイムをそれぞれ$\tau(\nu_0)$、$\tau_0(\nu_0)$とすると、第 1 章の式(1.16)より

$$\alpha(\nu_0)=\frac{1}{c}\left[\frac{1}{\tau(\nu_0)}-\frac{1}{\tau_0(\nu_0)}\right] \tag{5.17}$$

となる。式(5.7)、式(5.9)、式(5.14)、式(5.17)より、キャビティ内のガスに窒素が混入していない場合の CRDS 微量水分計の指示値x_{w1}は

$$x_{\mathrm{w1}}=\alpha(\nu_0)\frac{\pi\gamma_{\mathrm{gas}}kT_{\mathrm{g}}}{S}=\frac{\pi\gamma_{\mathrm{gas}}kT}{cS}\left[\frac{1}{\tau(\nu_0)}-\frac{1}{\tau_0(\nu_0)}\right] \tag{5.18}$$

となる。

一方、ターゲットガス中に窒素が混入している場合、キャビティ内のガスの圧力 P_{g2} と吸収線の半値半幅 b_{L2} はそれぞれ式(5.19)と式(5.20)で表せる。

$$P_{g2} = P_{gas} + P_{N2} + P_{H2O} \approx P_{gas} + P_{N2} \tag{5.19}$$

$$b_{L2} = \gamma_{gas} P_{gas} + \gamma_{N2} P_{N2} + \gamma_{H2O} P_{H2O} \approx \gamma_{gas} P_{gas} + \gamma_{N2} P_{N2} \tag{5.20}$$

式(5.9)よりキャビティ内のガスに窒素が混入している場合の吸収断面積$\sigma_1(n_0)$は

$$\sigma_2(\nu_0) = \frac{S}{\pi b_{L2}} = \frac{S}{\pi\left(\gamma_{gas} P_{gas} + \gamma_{N2} P_{N2}\right)} \tag{5.21}$$

と表せる。式(5.7)、式(5.19)、式(5.21)より吸収係数$\alpha_2(\nu_0)$は

$$\alpha_2(\nu_0) \approx \frac{x_{w2}\left(P_{gas} + P_{N2}\right)}{kT_g} \cdot \frac{S}{\pi\left(\gamma_{gas} P_{gas} + \gamma_{N2} P_{N2}\right)} \tag{5.22}$$

となる。ここで x_{w2} はターゲットガスに窒素が混入している場合の CRDS 微量水分計の指示値とする。ターゲットガスに混入する窒素の割合は$\Delta Q/Q_4$ に等しいので、

$$\frac{P_{gas}}{P_{N2}} = \frac{Q_4}{\Delta Q} \tag{5.23}$$

と表せる。よって式(5.22)は

$$\alpha_2(\nu_0) \approx \frac{x_{w2}\left(\frac{\Delta Q}{Q_4} + 1\right) S}{kT_g \pi \left(\frac{\Delta Q}{Q_4} \gamma_{N2} + \gamma_{gas}\right)} \tag{5.24}$$

と書ける。式(5.17)と式(5.24)より

$$x_{w2} \approx \frac{kT_g \pi \left(\frac{\Delta Q}{Q_4} \gamma_{N2} + \gamma_{gas}\right)}{c\left(\frac{\Delta Q}{Q_4} + 1\right) S} \left[\frac{1}{\tau(\nu_0)} - \frac{1}{\tau_0(\nu_0)}\right] \tag{5.25}$$

が得られ、式(5.18)と式(5.25)より

$$\frac{x_{\mathrm{w2}}}{x_{\mathrm{w1}}} \approx \frac{\dfrac{\Delta Q}{Q_4} \cdot \dfrac{\gamma_{\mathrm{N2}}}{\gamma_{\mathrm{gas}}} + 1}{\dfrac{\Delta Q}{Q_4} + 1} \tag{5.26}$$

となる。ターゲットガスがアルゴンの場合、$\gamma_{\mathrm{N2}}/\gamma_{\mathrm{gas}} \fallingdotseq 2$ であることが知られている。また本装置では$\Delta Q/Q_4 \leqq 0.01$ の条件下で流量制御を行っているので、式(5.26)より x_{w2} と x_{w1} の差は 1 %以下であると言える。

5.4　CRDS 微量水分計の性能評価

一次標準が確立されたことにより、窒素以外のガス種についても市販微量水分計の性能を評価することが可能となった。多種ガス用微量水分装置でアルゴン中微量水分を発生させ、これを市販 CRDS 微量水分計(Tiger Optics、MTO-1000-H_2O)で測定しところ、水分計の指示値が大きく変動する現象が見られた。5.4 節ではこの現象の要因の考察と改善を行う。

5.4.1　CRDS 微量水分計によるアルゴン中微量水分測定

多種ガス用微量水分発生装置の下流に接続した CRDS 微量水分計で、発生させた約 10 ppb～1 ppm のアルゴン中微量水分を測定した。結果を図 5.2(a)に示す。黒色が標準値、赤色が CRDS 微量水分計の指示値を表している。市販 CRDS 微量水分計の指示値の方が標準値と比べて低めに表示される傾向があることが分かる。10 ppb 付近、1 ppm 付近の CRDS 微量水分計の指示値を拡大したものを図 5.2(b)、(c)に示す。これらの図から、平均値に対して±10 %程度の幅で大きく変動していることが分かる。同様の変動が 10 ppb～1 ppm の範囲内の他の水分濃度についても見られた。第 4 章の図 4.7 に示したように、同装置で同レベルの濃度の窒素中微量水分を発生させた時にはこのような現象が見られなかったため、ガス種が変化したことにより引き起こされた問題であると言える。この要因について次の 5.4.2 節で考察する。

図 5.2　CRDS 微量水分計によるアルゴン中微量水分測定（改善前）

5.4.2　指示値の変動の要因に関する考察

図 5.2(a)で CRDS 微量水分計の指示値が標準値より低く表示された理由として、吸収線の中心周波数とレーザ周波数(ν)とのずれの影響が、窒素中に比べアルゴン中でより顕著に現れることが考えられる。(1)CRDS 微量水分計では共振条件を満たすレーザ周波数でしかリングダウンタイム測定ができないこと、(2)窒素中に比べアルゴン中の水の吸収線の線幅が狭いこと、(3) νがアルゴン中の水の吸収線の中心周波数(ν_0)から外れていること、の 3 つの事実を考慮する必要がある。これらについて以下で詳しく説明する。

式(5.18)に示したように、CRDS 微量水分計では、リングダウンタイムの測定値から吸収係数αを求めることで水分濃度を算出している。CRDS 微量水分計ではプローブレーザとして半導体レーザが使用されており、温度と駆動電流を制

御することで発振周波数νを制御している。νがν_0 に等しければ水分濃度を正確に決定することができるが、ν_0 から外れている場合にはリングダウンタイムが長くなるため、αが小さくなり、実際の濃度よりも低い値を指示することとなる。

指示値の不安定性については、プローブレーザをキャビティ内に入射する際のνの変調で説明できる。CRDS 微量水分計のキャビティは共振器の役割を果たしており、レーザ光をキャビティ内に効率よく入射するためには入射光と反射光が強め合う必要がある[66]。このための条件は、レーザの波長 λ と整数 n を用いて次式で表せる。

$$L = \frac{n\lambda}{2} \tag{5.27}$$

式(5.27)より、レーザ周波数νを

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{nc}{2L} \tag{5.28}$$

に制御すれば、キャビティ内への入射を効率よく行うことができる。入射光強度を I_{in}、透過光強度を I_{out} とすると、透過率は次式で表せる[67]。

$$\frac{I_{out}}{I_{in}} = \frac{(1-R)^2}{(1-R)^2 + 4R\sin^2(\delta/2)} \tag{5.29}$$

ここでδは、入射光とキャビティ内で 1 往復して戻ってきた光との位相差であり、

$$\delta = 2\pi \times \frac{2L}{\lambda} = 4\pi L \frac{\nu}{c} \tag{5.30}$$

で与えられる。図 5.3 に R=0.1、0.5、0.9、0.99 におけるレーザ周波数と透過率の関係を示す。νを変化させていくとミラーを透過するレーザ光強度が周期的に変化し、式(5.28)を満たすときに強度が最大となる。この状態を共振器の固有モード、それぞれの固有モードの幅ν_{FSR}を自由スペクトル間隔(FSR : free spectral range)と呼ぶ。ν_{FSR}は

$$\nu_{\mathrm{FSR}} = \frac{c}{2L} \tag{5.31}$$

で表せる。一般に CRDS 微量水分計では、実効光路長を長くするために R>0.9999 の高反射ミラーが用いられている。図 5.3 から分かるように、反射率の高いミラーを用いる場合にはνを精確に共振器の固有モードに合わせなければ、十分な透過率を得ることができない。しかし室温変動の影響により L がわずかに変化するためこれは容易ではない。そこで市販 CRDS 微量水分計では、半導体レーザの駆動電流を意図的に変化させることで、νをν_{FSR}～2 ν_{FSR} の幅で変調させ、偶然固有モードに合った時にキャビティ内にレーザ光を入射させて

図 5.3　ミラー反射率とレーザ光透過率

いる。つまり、キャビティ内に入るνの値は連続的ではなく、ν_{FSR}毎にしかリングダウンタイムの測定ができないこととなる。

ここで、同じ濃度(約 1 ppm)のアルゴン中の水と窒素中の水の吸収線を図 5.4 に、図 5.4 の中心付近を拡大したものを図 5.5 に示す。水分濃度が等しい場合、吸収線で囲まれた部分の面積は等しいが、水分子とガス分子との相互作用の影響により線幅が変化する。窒素とアルゴンではアルゴンの方が圧力広がりが少なく、吸収線の形状が鋭い。図 5.5 中の●と○は、ν_{FSR}毎に現れる、吸収係数αの測定が可能な点を示している。窒素の場合は吸収線の幅が広いため中心付近のαの変化の割合が小さく、多少νが変化しても水分濃度は殆ど変化しない。一方、アルゴンの場合は吸収線の線幅が狭いため、νがν_0から外れたところでν_{FSR}～2 ν_{FSR}の幅を持って変化していると、例えば青色の楕円内に含まれる 2 つのαの値を取ることとなる。図 5.2 で CRDS 微量水分計の指示値が 2 つの値の間を遷移しているように見えていたのはこのためである。CRDS 微量水分計のキャビティ長を L=0.5 m とするとν_{FSR}=0.3 GHz となり、2 点におけるαの差は 0.2 ×10^{-6} cm^{-1}～0.3×10^{-6} cm^{-1} 程度となる。これは水分濃度に換算するとおよそ 100～150 ppb に相当する。1 ppm の水分濃度に対し 10 %～15 %の変動となり、これは図 5.2 で見られた変動と同程度である。

以上の考察が正しければ、νをν_0に近づけることで指示値の変動が改善されるはずである。この実験の結果を次の5.4.3節で示す。

図 5.4　同じ濃度の水の吸収線

図 5.5　CRDS 微量水分計の不安定性の要因

5.4.3　指示値の安定性の改善

5.4.1～5.4.2 節で述べた問題を解決する手段の 1 つとして、プローブレーザの周波数を適切な値に合わせ込むことが考えられる。周波数は、半導体レーザの温度と駆動電流を変化させることで制御することができるが、今回のようなわ

ずかな周波数調整には駆動電流による制御の方が適している。窒素中水分測定時は、この駆動電流は基本的には 95 mA に制御されている。アルゴン中水分測定に対する最適な駆動電流値を求めるために、電流値を 90 mA から 100 mA まで変化させ、それぞれの電流値におけるリングダウンタイムを測定した。本研究で使用した CRDS 微量水分計には、電流値を掃引させていく機能が搭載されていないため、電流値を変える度にソフトウェアのレジストリを書き換え、各電流値においてリングダウンタイム測定を行った。リングダウンタイムの測定には、当該 CRDS 微量水分計の特別仕様として搭載されている”save every ring-down” という機能を使用した。多種ガス用微量水分発生装置で約 1 ppm(一定) のアルゴン中微量水分を発生させ、各々の電流値で約 100 回のリングダウンタイムを記録し、その平均値を求めた。図 5.6 は、半導体レーザの駆動電流とリングダウンタイムの関係を表している。リングダウンタイムが短いということは、水の吸収の中心に近いということを意味する。図 5.6 の縦軸を吸収係数に換算し、ローレンツ関数でフィッティングを行ったところ、水によるレーザ光の吸収が最も高くなる電流値は 94.87 mA と分かった。

CRDS 微量水分計の半導体レーザの駆動電流をこの値に変更し、再度アルゴン中微量水分を測定したところ、図 5.7 のようになった。95 mA の場合の測定結果に比べ、指示値の安定性を大幅に向上させることに成功した。標準値約 10

図 5.6　レーザの駆動電流によるリングダウンタイムの変化

ppb における標準偏差は 0.40 ppb から 0.18 ppb に、標準値約 1 ppm における標準偏差は 56 ppb から 15 ppb にそれぞれ低減された。また絶対値についても、改良前には標準値より低い値となっていたが、改良後は標準値に近い値となっている。

CRDS 微量水分計は、窒素中微量水分測定時には非常に高い指示の正確性・再現性・安定性・追随性を示し、これまで市販微量水分計の中では最も信頼性の高い装置と考えられてきた。しかし、今回アルゴンについても微量水分の一次標準を確立したことで、ガス種が変わると計測器の挙動も変わり得るということが明らかとなった。ヘリウムなど水との相互作用が少なく吸収線の線幅が狭いガス種においては、同等もしくはそれ以上の問題が生じることが予想される。

図 5.7　CRDS 微量水分計によるアルゴン中微量水分測定（改良後）

5.5　本章のまとめ

物質量分率 10 ppb～1 ppm のアルゴン中微量水分の一次標準を開発した。全ての濃度において相対拡張不確かさ(k=2)は 11 %以下となった。窒素以外のガス種に対して微量水分標準を開発したのは本研究が世界で初めてである。開発した標準に基づいて市販 CRDS 微量水分計の性能を試験したところ、アルゴン中の水分測定では指示値の安定性に問題があることが明らかとなった。検証の結果、指示の変動は、(1)CRDS 微量水分計では共振条件を満たすレーザ周波数でしかリングダウンタイム測定ができないこと、(1)窒素中に比べアルゴン中の水の吸収線の線幅が狭いこと、(2)プローブレーザの周波数がアルゴン中の水の吸収線の中心周波数から外れていること、の 3 つの要因により生じていることが明らかとなった。プローブレーザの駆動電流を調節し周波数をアルゴン中の水の吸収線の中心に合わせ込むことで、指示値の安定性を改善することに成功した。これまで CRDS 微量水分計は信頼性が高い計測器であるとされていたが、ガス種が変わると必ずしも同じ性能が発揮できないことがわかった。今回のように計測器が不安定な挙動を示しても、標準がない状態では、実際に水分濃度が変化しているのか計測器に問題があるのか判断できなかったが、標準が開発されたことで適切な判断が可能となったと言える。

第 6 章
微量水分の二次標準の開発

6.1　本章の目的

第 2 章～第 5 章ではガス中微量水分の一次標準について述べた。一次標準は、既に市販されている計測器をある複数の定点で校正し、指示値の正確性を保証することを主な目的としている。校正証明書には標準値と被校正器物の指示値、および両者の差の不確かさが記載されるが、この標準値と指示値には、水分濃度を変化させから一定時間経過した後の安定したデータの平均値を使用する(例えば、水分濃度を変化させてから 3 時間待機した後、1 時間分のデータの平均値を使用する等)。応答性や安定性・再現性の低い計測器については、どの部分を平均すれば良いかの判断ができないことや、校正時と実際の使用時で指示値に大きな差が生じることが懸念されるため、被校正器物として受け入れることができない。このため、高性能な市販微量水分計が少ない現在の状況では、受け入れ可能な計測器は CRDS 微量水分計にほぼ限定されてしまい、他の原理に基づく計測器や研究・開発段階にある計測器の性能を評価する目的には適していない。また、一次標準は SI に直接つながる形で標準値を決定しなければならないことや、不確かさをできるだけ低減したいことから、主要部分は全て最高レベルの精度が得られるよう自ら設計を行っている。これに伴い装置の構成が複雑・大型になりがちである。

産業界における微量水分計測の信頼性を向上させるためには、より実用的な標準を開発し、様々な計測器の性能(指示値の正確性・応答性・安定性・再現性)を効率良く試験できるような標準を整備する必要がある。本研究では、一次標準より実用的な標準として、微量水分の二次標準を開発することを目指し、「簡易型微量水分発生装置」を開発した。第 6 章ではこれについて述べる。

なお、本章の主要部分は著者の公表済み論文[68]を参照している。

6.2　装置の概要

簡易型微量水分発生装置の概略図を図 6.1 に、写真を図 6.2 に示す。本装置も多種ガス用微量水分発生装置と同様、拡散管法に 2 段階希釈を組み合わせることで目的とする濃度のガス中微量水分を発生させている。しかし、一次標準の発生装置である多種ガス用微量水分発生装置では磁気吊下天秤による水分蒸発速度測定と音速ノズル式流量計によるガス流量測定から標準値を決定したのに対し、二次標準となる本装置ではこれらを必要としない。代わりに、市販の CRDS 微量水分計を一次標準で校正し、この指示値を参照値として利用する。

図 6.1　簡易型微量水分発生装置の構成

図 6.2　簡易型微量水分発生装置の写真

装置構成がシンプルであること、また装置開発に必要となる時間やコストが大幅に軽減できることから、「簡易型」の発生装置であると言える。

本装置では、内径 20 mm、高さ 80 mm の円筒形の水溜めに内径 4.4 mm、長さ 30 mm の拡散管がネジ留めされた、ステンレス鋼 SUS316L 製の拡散セルを使用している。発生槽(内径 40mm、高さ 250 mm の円筒形)はペルチェを用いて温度 68 ℃に制御され、断熱のためアルミブロックで覆われている。発生槽内の圧力 P_{cham} は圧力制御装置 PR1(株式会社平井、APC-210)により 450 kPa に制御され、圧力センサ(Pureron Japan Co. Ltd.、PC-305A-VR-50A-M-CT) で測定される。この条件における拡散セルからの水分蒸発速度 N は約 2 mg/h となっている。発生槽出口(図 6.1 のポジション A)には音速ノズル(株式会社平井、特注品)が導入されている。ここで述べる音速ノズルとは、ISO9300[44]に基づき加工されたノズル本体であり、第 2 章～第 5 章で述べた FMCS のように流量を自動で制御・測定する「流量計」としての機能は有していない。ノズルスロート部の内径の公称値は 0.295 mm であり、ノズル上流圧(=P_{cham})を 450 kPa に制御することで、発生槽内を流れるガス流量 Q_1 が約 3 L/min(一定)に維持される。発生槽から出てくるガス中の水分濃度は約 14 ppm となっている。

これを目的の水分濃度(10 ppb～10 ppm)まで 2 段階で希釈する。まず、発生槽を通過してきた流量 Q_1 のガスに、1 段階目の希釈として流量 Q_2 の乾燥窒素を混合させる。その後、混合ガス流量の大部分に相当する Q_3 を排気する。残ったガス流量 $Q_1+Q_2-Q_3(=\Delta Q)$に、2 段階目の希釈として流量 Q_4 のガスを混合させる。流量 $Q_i(i=2～4)$は、0 L/min から 30 L/min の範囲で熱式マスフローコントローラ(Horiba STEC Co. Ltd., SEC-Z522MGXNCT1) を用いて制御される。それぞれのマスフローコントローラを MFC2、MFC3、MFC4 とする。Q_1、Q_2、Q_4 ラインの音速ノズルの下流側圧力 P_{d} は圧力制御装置 PR2 (Horiba STEC Co. Ltd., PCU-2100) によって 210 kPa に制御されており、圧力センサ (Pureron Japan Co. Ltd.、PC-305A-VR-50A-M-CT) で測定されている。

このようにして発生させたガスの流路を 5 方向に分岐し、このうち 1 つを参照用の CRDS 微量水分計(Tiger Optics、MTO-1000-H_2O)に導入する。参照用 CRDS 微量水分計に流れるガス流量は 1 L/min とする。CRDS 微量水分計は、10 ppb-1ppm の範囲は微量水分の一次標準で、2 ppm-10 ppm の範囲は低湿度領域の湿度の一次標準[61]でそれぞれ校正されており、本装置の SI トレーサビリティが確保されている。発生水分濃度(二次標準の値)はこの参照用 CRDS 微量水分計により決定する。不確かさは、校正に用いた一次標準の不確かさ・水分

発生の不確かさ・参照用 CRDS 微量水分計の不確かさを合成することで得られる。残りの 4 つの流路には、性能試験対象となる計測器(DUT)が接続できるようになっている。本装置では拡散セルからの水分蒸発速度が約 2 mg/h と大きいため、最も濃度の高い 10 ppm を発生させる場合でも$\Delta Q+Q_4$で約 4 L/min のガス流量を確保することができる。一般的な市販微量水分計で水分濃度を測定するのに必要な流量は 0.5 L/min～1 L/min であるため、本装置では、同時に 4 台までの微量水分計を同時に性能試験することが可能である。DUT に導入するガス流量は、熱式マスフローコントローラ(MFC)(Horiba STEC、SEC-Z511XCT1)で制御する。

流量制御および各種測定データについては、本研究用に開発した LabVIEW プログラムを用いて自動で制御・記録できるようになっている。本論文中の実験では、測定データは約 0.1 分おきに取得した。

内面での水分の吸着/脱離の影響を低減するため、発生槽・配管・バルブ・継手類にはすべてステンレス鋼 SUS316L を使用しており、接ガス部は内面を UP 処理(株式会社フジキン)している。配管の外径は 1/4 インチである。乾燥窒素は、液体窒素を蒸発させて生成した窒素ガスを 2 台の精製器(Horiba STEC、SEC-Z511XCT1）を通して水分除去したものを用いている。乾燥窒素中の残留水分濃度は CRDS により得られた水の近赤外スペクトルを解析することにより 1 ppb 以下と見積もっている。

表 6.1 に、簡易型微量水分発生装置と窒素中微量水分発生装置(第 2 章)、多種

表 6.1　各発生装置の特徴

	窒素中微量水分 発生装置	多種ガス用微量水分 発生装置	簡易型微量水分 発生装置
標準の種類	一次標準	一次標準	二次標準
拡散セルからの 水分蒸発速度	12 μg/h	500 μg/h (N_2) 420 μg/h (N_2以外)	2000 μg/h
希釈の方法	1段階希釈	2段階希釈	2段階希釈
発生水分濃度範囲	10 ppb−1 ppm	10 ppb-5 ppm (N_2) 10 ppb-1 ppm (N_2以外)	10 ppb−10 ppm
同時に接続可能な DUT	1台	1台	4台
対象ガス種	N_2	N_2, Ar, O_2, He	N_2

ガス用微量水分発生装置(第 3 章～第 5 章)の比較を示す。窒素中微量水分発生装置と多種ガス用微量水分発生装置は一次標準となるガス中微量水分を発生させる装置であるため、1.4 節で述べたように、湿度以外の量の SI トレーサブルな測定結果から標準値を決定する必要があった。このため、水分蒸発速度の質量を測定するための磁気吊下天秤や希釈用ガス流量を測定するための音速ノズル式流量計を導入しており、またこれら測定装置は標準に基づいて校正を行った上で使用していた。一方、簡易型微量水分発生装置は二次標準の位置づけであるため、標準値とその不確かさは一次標準で校正された参照用 CRDS 微量水分計により決まる。水分蒸発速度やガス流量の不確かさ評価や SI トレーサビリティが不要であり、一次標準ほどの精確な制御・測定は要求されない。このため、拡散セルの設計や希釈用ガス流量の決定における自由度が高く、(1)容易に 10 ppb～10 ppm という広い濃度範囲の窒素中微量水分を素早く発生可能である、(2)最大で 4 台の微量水分計を接続して性能を試験することが可能であること、といった特長がある。これらの特長については 6.3 章で詳しく述べる。対応ガス種は現状では窒素のみとなっているが、参照用 CRDS 微量水分計を一次標準で校正すればアルゴン・酸素・ヘリウムにも対応可能である。

6.3　水分発生能力の評価

6.3.1　発生水分濃度範囲

簡易型微量水分発生装置では、窒素中微量水分発生装置の約 170 倍、多種ガス用微量水分発生装置の約 4 倍となる約 2 mg/h を拡散管法により発生させる。一次標準の発生装置では、安定性の高い水分発生が要求されること、磁気吊下天秤の吊下荷重に制限があること、音速ノズル式流量計を使用するため発生槽の圧力をあまり小さくできないことから、水分蒸発速度を増加させることが難しかった。しかし本装置では一次標準レベルの安定性は要求されず、また磁気吊下天秤や音速ノズル式流量計を導入する必要がないため、2 mg/h という比較的大きな水分蒸発速度を容易に得ることが可能となった。

表 6.2 に、発生槽内で発生させた水分を希釈するための窒素の流量 Q_2～Q_4 と、希釈により得られた窒素中微量水分の濃度を示す。流量は MFC2～4 による測定値、水分濃度は参照用 CRDS 微量水分計の指示値とし、ともに水分濃度を切り替えた後 3 h 経過してからの 1 h 分のデータを平均した。

図 6.3 にこのときの参照用 CRDS 微量水分計の指示値（標準値)を示す。この図からもわかるように、10 ppb～10 ppm の濃度範囲の窒素中微量水分を発生させることができた。

表 6.3 に本装置による発生水分濃度濃度の不確かさを示す。1116 ppb と 2280 ppb の間で不確かさが急激に増大するのは、2 台の異なる一次標準発生装置で CRDS 微量水分計を校正したことによるものである。

表 6.2　流量の組み合わせと発生水分濃度

x_w/(nmol/mol)	Q_2/(mL/min)	Q_3/(mL/min)	Q_4/(mL/min)
10	22.42	25.34	24.63
30	21.74	24.30	24.63
100	15.89	17.92	20.75
300	9.97	11.97	9.96
1000	6.99	6.98	8.97
3000	3.99	3.47	2.99
10000	1.37	0.00	0.00

図 6.3　発生濃度範囲

表 6.3　発生水分濃度の不確かさ

水分濃度x_w [ppb]	11.5	19.1	48.0	112.5	575	1116	2280	4630
不確かさ成分								
校正 [ppb]	0.240	0.200	0.300	0.150	3.00	5.50	40.0	45.0
参照用CRDS微量水分計の指示値 [ppb]	0.470	0.550	0.900	1.10	5.65	10.5	145	145
合成標準不確かさ $u(x_w)$ [ppb]	0.528	0.585	0.949	1.11	6.40	11.9	150	152
拡張不確かさ(k=2) $U(x_w)$ [ppb]	1.1	1.2	1.9	2.2	13	24	300	300
相対拡張不確かさ (k=2)	9.2 %	6.1 %	4.0 %	2.0 %	2.2 %	2.1 %	13 %	6.5 %

6.3.2　発生槽出口の音速ノズルの効果

本装置では Q_1 の流量を一定に維持するために、図 6.1 中のポジション A に音速ノズルを導入している。この理由は、発生槽出口に音速ノズル導入することにより、流量切替による下流側の圧力変動から発生槽内を切り離し、発生槽内圧力 P_{cham} を一定に保つことができると予想したためである。

発生槽出口への音速ノズル導入の効果を確認するために、ポジション A に導入した場合と、発生槽の入り口となるポジション B に導入した場合において、P_{cham} と P_d をそれぞれ比較した。いずれの場合もノズルの上流圧は圧力制御装置 PR1 で約 450 kPa に、下流圧は PR2 で約 210 kPa に制御されている。上流圧に対する下流圧の比率は約 0.47 であり、理論上の臨界条件を満たしている。結果を図 6.4 に示す。(a)は、ポジション A に音速ノズルを導入し、10 ppb→8 ppm に水分濃度がステップ変化するように Q_2～Q_4 を変化させたときの P_{cham} と P_d を、(b)はポジション B に音速ノズルを導入し、60 ppb→3 ppm に水分濃度がステップ変化するように Q_2～Q_4 を変化させたときの P_{cham} と P_d を示している。いずれの場合も流量変化に伴い P_d が一時的に大きく変動するが、(a)では P_{cham} は安定しているのに対し、(b)では P_{cham} が P_d の影響を受けて変動している。このことは、音速ノズルを発生槽出口に導入することで発生槽を下流側と切り離すことができ、流量が急激に変化した場合にもそれにより引き起こされる P_d の変動が P_{cham} に伝播しないことを意味している。

図 6.4　音速ノズルの導入位置による P_{cham} と P_{d}

6.3.3　発生水分濃度の切替速度

6.3.2 に示したように、発生槽出口に音速ノズルを導入することで、発生槽内の圧力を一定に維持できること明らかとなった。このことは拡散管法による水分発生の安定化にもつながる。図 6.5 は音速ノズルをポジション A と B に設置した場合の水分濃度の変化の様子を比較したものである。ポジション B の場合、

図 6.5　音速ノズルの導入位置による水分濃度変化速度の違い

P_{cham} の変動に伴い拡散セルからの水分蒸発速度が不安定になり、約 60 ppb→3 ppm に水分濃度を変化させるのに約 3.5 min を要した。一方、ポジション A では約 10 ppb→8 ppm への濃度変更に要する時間が 1 mim 以内となり、素早い変化が可能となった。この実験結果から、発生槽出口に音速ノズルを設置することにより、希釈条件を変化させたときの濃度の変動を低減し、素早い濃度変更を実現できることが明らかとなった。

図 2.1 に示したように、窒素中微量水分発生装置では、発生槽内を流れるガス流量を制御するための音速ノズルを発生槽より上流側に設置していた。発生水分濃度を切り替える際に流量が急激に変化すると発生槽内の圧力が大きく変化し、水分蒸発速度が一時的に変動してしまうため、12 ppb から 240 ppb に濃度がステップ変化するのに約 10 min を要していた。図 3.4 に示したように多種ガス用微量水分発生装置では Q_1 制御用の音速ノズルを発生槽出口に設置しているため、流量切替時でも水分蒸発速度は一定に保たれている。しかし、FMCS で Q_2 と Q_3 を制御する際、それぞれの音速ノズルの上流圧が平衡に達し Q_2、Q_3、DQ が安定するまでに時間がかかるため、この間に発生水分濃度が変動してしまう。530 ppb から 1000 ppb に濃度をステップ変化させるのに要した時間は約 7 min であった。簡易型微量水分発生装置では、発生槽出口に音速ノズルを設置することで発生槽内圧力を一定に保ち、かつ熱式 MFC によって流量を制御するため、発生槽下流の圧力を考慮する必要がなく、容易に素早く発生水分濃度を切り替えることに成功したと言える。

6.3.4　発生水分濃度の安定性

発生水分濃度の安定性を参照用 CRDS 微量水分計で評価した。Q_2：22.42 L/min、Q_3：25.33 L/min、Q_4：24.63 L/min に制御した場合の CRDS 微量水分計の指示値を図 6.6(a)に示す。測定時間は 20 h とした。本実験における測定値の平均と標準偏差なそれぞれ 9.7 ppb、0.07 ppb となり、10 ppb 付近において安定的な微量水分発生が実現できていることが確認できた。図 6.6 (b)に示すように、発生水分濃度が大きくなるにつれ標準偏差は大きくなり、8.9 ppm における標準偏差は約 97 ppb となった。これは、CRDS 微量水分計では水分濃度が大きくなるとリングダウンタイムが短くなることに起因するものであり、発生装置における水分発生の安定性が高濃度側で低下しているわけではないと考えられる。高濃度側の水分測定を行う際には、吸収の弱い周波数のプローブレー

図 6.6　発生水分濃度の安定性

ザを使用することで標準偏差が低減できることが確認されている[64]。しかし図 6.6 (b)に示したレベルの変動は、現状市販されている殆どの微量水分計の性能評価において問題ないと考えられる[33]ため、本研究では水の強い吸収がある 7181.16 cm^{-1} の吸収線を、10 ppb～10 ppm の全濃度範囲について使用した。

6.3.5　市販微量水分計の高効率な性能試験

6.2 節で述べたように、本装置では最大で 4 台の微量水分計を同時に接続して性能試験を行うことが可能である。図 6.7 に 10 ppb～10 ppm の水分濃度範囲における性能評価の例を示す。黒色は参照用 CRDS 微量水分計の指示値、DUT1～4 は性能試験対象となる計測器の指示値である。ここでは異なる原理に基づく市販微量水分計を DUT として接続した。この図からも分かるように、簡易型微量水分発生装置を用いることで、DUT の性能を、指示の正確性・安定性・濃度のステップ変化への応答性・再現性の観点から、簡便かつ効率的に評価することが可能となった。

6.4　二次標準の発生技術の実用例

2.9 節でも述べたように、微量水分計測では CERI が校正事業者となっている。CERI では NMIJ の協力を得て簡易型微量水分発生装置と同様の発生装置を開発し、NMIJ の一次標準で校正した CRDS 微量水分計を参照標準として市販微

図 6.7　微量水分計の性能試験の例

量水分計の校正サービスを行っている。台湾の計量標準研究機関 ITRI でも同様に、NMIJ の協力のもと、簡易型微量水分発生装置を模した発生装置を開発し、参照用 CRDS 微量水分計を NMIJ の一次標準で校正することで国家標準としている。このように、本章で述べた二次標準の発生技術は実用的な標準として微量水分計測の信頼性向上のために重要な役割を果たしている。

6.5　本章のまとめ

第 6 章では、窒素中微量水分の二次標準を実現することを目的とし、拡散管法に 2 段階希釈を組み合わせた簡易型微量水分発生装置を開発した。磁気吊下天秤による水分蒸発速度測定は行わず、一次標準で校正された CRDS 微量水分計の指示値を参照値として、接続した微量水分計の性能を試験する。ガスの流量制御には熱式 MFC を用いた。発生槽出口に音速ノズルを導入することにより、

下流側で圧力が変動しても発生槽内圧力を一定に保つことができた。これにより、水分蒸発速度の安定性を維持した状態で希釈用ガス流量を大きく変化させることが可能となり、約 10 ppb～10 ppm という広い濃度領域の窒素中水分を素早く安定的に発生させることに成功した。15 ppb→8.3 ppm、8.3 ppm→15 ppb のステップ変化に要する時間はともに 1 min 以内であった。また、同時に最大 4 台の微量水分計を接続し、効率的・簡便に性能を試験することが可能となった。本章で開発した発生技術は、国内外の校正サービスで利用されている。

第 7 章
結論

本論文では、様々なガス種に対する微量水分の一次標準、および研究・開発段階の微量水分計の性能試験を目的とした実用性の高い二次標準の開発を行った。以下に各章で得られた内容を総括し、本論文の結論とする。

[第 1 章]

第 1 章では、ガス中微量水分標準の計測・標準の背景について広く調査した内容をまとめた。特に、ガス中微量水分計測の現状や標準の重要性、計量標準の整備に関する世界的枠組みの中での本研究の位置づけ等について述べた。

[第 2 章]

第 2 章では NMIJ で開発された既存の窒素中微量水分発生装置について調査研究を行い、その概要についてまとめるとともに、特徴と課題を提示した。特に以下の点について述べた。

1. 拡散管法により発生させた水分を乾燥窒素により 1 段階で希釈することにより、10 ppb～1 ppm の窒素中微量水分標準が確立された。
2. 既存発生装置では音速ノズルに基づく流量測定/制御装置(FMCS)を導入することにより、相対標準不確かさ 0.0023 %以下という安定性の高い流量制御に成功した。
3. 既存発生装置の課題として、(ⅰ)窒素以外のガス種への対応が困難であること、(ⅱ)最大 200 倍の希釈率しか確保できないため 1 つの発生槽温度で全濃度領域をカバーできないことが挙げられる。

[第 3 章]

第 2 章で抽出した既存の標準の特長と課題を踏まえ、様々なガス種について微量水分を発生可能な新規発生装置「多種ガス用微量水分発生装置」を開発した。第 3 章では以下の点を中心に、本装置の設計と開発方法について述べた。

1. 多種ガス用微量水分発生装置では、拡散管法に 2 段階希釈を導入することでガス中微量水分を発生させる。1 段階目：乾燥窒素による希釈、2 段階目：乾燥ターゲットガスによる希釈、という 2 段階の希釈を行うことで、様々なガス種

について微量水分を発生させることができる。現状では半導体材料ガスとして特に需要の高い窒素・アルゴン・酸素・ヘリウムの 4 種類に対応可能となっている。

2. 既存発生装置の約 40 倍の水分蒸発速度が得られるような拡散セル・発生槽・磁気吊下天秤を新規に設計・開発した。

3. 希釈用ガスの流量を制御するために FMCS を開発した。一次標準の実現に 2 段階希釈を用いるには、FMCS の不確かさの公称値を超える、相対標準偏差 0.0043 %という極めて高精度な流量制御が要求される。このような流量制御が実現可能であることを、過去の流量測定結果に基づき、不確かさの観点から定量的に示した。

[第 4 章]

第 4 章では新規発生装置の水分発生能力の評価を行い、以下の点を明らかにした。

1. 磁気吊下天秤を用いた拡散セルの質量測定の結果、目標としていた約 500 μg/h の水分蒸発速度が得られた。この結果はフィックの拡散の原理に基づく理論値ともよく一致し、拡散セル・発生槽・磁気吊下天秤の設計が妥当であることが確認できた。

2. 拡散セルからの水分発生の室温依存性は約 0.33 (μg/h)/℃となり、安定的な水分発生が実現できていることが示された。

3. Q_1～Q_4 は音速ノズルに基づく流量測定/制御装置(FMCS)により制御・測定した。その結果、絶対値の不確かさは 0.3 %、安定性の相対標準不確かさは 10^{-3}～10^{-4} %のオーダーであることが明らかとなった。

4. 排気後のガス流量ΔQは音速ノズル式流量計により測定した。Q_1:70 mL/min、Q_2: 7000 mL/min、Q_3: 7050 mL/min に制御したとき、ΔQ の絶対値は 19.6 mL/min、安定性の相対拡張不確かさ(k=2)は 0.62 %となり、目標の不確かさを達成することができた。10 ppb、30 ppb、100 ppb、300 ppb、1000 ppb、3000 ppb、5000 ppb を発生させる全ての流量の組み合わせについてΔQの相対拡張不確かさ(k=2)は 1.1 %以下であった。

5. 乾燥窒素中の残留水分、および配管内の吸着/脱離水分は、キャビティリングダウン分光法により得られた水の近赤外吸収スペクトルを解析することにより評価した。乾燥窒素中の残留水分は絶対値：0 ppb、標準不確かさ：0.12 ppb となった。また、Q_1～Q_2 ライン中の吸着/脱離水分の絶対値と標準不確かさはそれ

ぞれ 8.9 nmol/h、5.1 nmol/h、Q_4 ライン中の吸着/脱離水分の絶対値と不確かさはそれぞれ 1.6 nmol/h、0.93 nmol/h となった。
6. 10 ppb～5 ppm の窒素中微量水分標準について、不確かさの評価表を作成した。全ての標準値において相対拡張不確かさ(k=2)は 7～8 %となり、目標としていた 12 %以下に低減することができた。不確かさの最大要因は天秤の指示の安定性であった。

[第 5 章]

第 5 章では、窒素以外のガス種に対する微量水分の一次標準の開発について述べた。窒素以外のガス種について微量水分標準を開発したのは、本研究が世界で初めてである。本章では、例として 10 ppb～1 ppm のアルゴン中微量水分を発生させ、標準値の決定と不確かさ評価を行った。また、確立した一次標準に基づいて、市販 CRDS(キャビティリングダウン分光法)微量水分計のアルゴン中水分測定性能の試験を行った。本章では以下の結論を得た。
1. 10 ppb～5 ppm のアルゴン中微量水分標準について、不確かさの評価表を作成した。全ての標準値において相対拡張不確かさ(k=2)は 11 %以下であった。
2. 多種ガス用微量水分発生装置で発生させたアルゴン中微量水分を市販 CRDS 微量水分計で測定したところ、指示値が標準値より低く表示され、また値が安定しないという問題が見られた。検証の結果、(1)CRDS 微量水分計では共振条件を満たすレーザ周波数でしかリングダウンタイム測定ができないこと、(2)窒素中に比べアルゴン中の水の吸収線の線幅が狭いこと、(3)プローブレーザの周波数がアルゴン中の水の吸収線の中心周波数から外れていること、の 3 つの要因により指示値の変動が生じていることが明らかとなった。
3. 上記について、半導体レーザの駆動電流を 95 mA→94.87 mA に変更することで周波数を変化させ、再度水分測定を行ったところ、標準値と指示値の一致が改善した。また、約 10 ppb における標準偏差が 0.4 ppb→0.18 ppb に、約 1000 ppb における標準偏差が 56 ppb→15 ppb に低減され、安定性を大幅に向上させることができた。またこのことから 2 で述べた考察の妥当性が確認できた。
4. 標準が開発されたことにより、窒素以外のガス種についても CRDS 微量水分計の性能を評価することが可能となった。水の吸収線の線幅が狭いガス種ではアルゴンの場合と同様の問題が生じる可能性があることが分かった。

[第 6 章]

第 6 章では、簡易型微量水分発生装置の開発とこれを用いた窒素中微量水分の二次標準実現について述べた。要点を以下に記す。

1. 10 ppb～10 ppm という広い濃度領域について、同時に最大 4 台の微量水分計を効率的・簡便に性能試験することが可能となった。

2. 発生槽内を流れる乾燥窒素の流量を一定にするために音速ノズルを使用した。音速ノズルを発生槽入り口に設置した場合と出口に設置した場合について、発生槽内圧力の安定性を比較した。その結果、発生槽出口に音速ノズルを設置することにより、希釈用乾燥ガス流量を大きく変化させた場合にも発生槽内圧力の安定性を維持できることが示された。

3. 発生槽内圧力の安定化により拡散セルからの水分蒸発速度を一定に保つことができ、また熱式 MFC を使用したことで素早い流量変化が可能となった。これらにより、発生水分濃度の素早い切り替えることが可能となった。15 ppb→8.3 ppm、8.3 ppm→15 ppb のステップ変化に要する時間はともに 1 min 以内であった。

4. 発生水分濃度 9.7 ppb と 8.9 ppm における標準偏差はそれぞれ 0.07 ppb、97 ppb となり、安定性の高い水分発生が実現できた。

5. 本章で開発した技術は、国内外の校正サービスで利用されており、既存の微量水分計の改良や研究・開発段階にある微量水分計の開発に貢献している。

参考文献

[1] 日本機械学会編, 湿度・水分計測と環境のモニタ, 技報堂出版 (1992).
[2] 稲松照子 ： 湿度のおはなし, 日本規格協会 (1997).
[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., **74-9**, 3909-3933 (2003).
[4] 小林芳彦, 万行大貴, 小野宏之, 池田拓也, 池永和正, 松 本 功, 杉原健一, 渋谷和信：有機金属気相成長法による GaN 系化合物半導体成長に対する NH3 ガス中の水分の影響, 大陽日酸技報, **26**, 1-6 (2007).
[5] J. Feng, R. Clement, M, Raynor：Characterization of high-purity arsine and gallium arsenide epilayers grown by MOCVD, Journal of Crystal Growth, **310**, 4780-4785 (2008).
[6] 鈴木晃:ハイバリアフィルムのバリア性評価, 応用物理, **85-1**, 28-32 (2016).
[7] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima：Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes, Science, **306**, 1362-1365 (2004).
[8] 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: Phys., **128**, 202-208 (2006).
[9] International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), 3rd edition, Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) (2012).
[10] 国際度量衡局, メートル条約と附録規則, 工業技術院計量研究所訳(1994), 産業技術総合研究所計量標準管理センター一部約修正(2012), https://www.nmij.jp/~imco/metric/aramashi_2012.pdf (2017 年 2 月 14 日最終確認).
[11] Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) ウェブサイト, http://www.bipm.org/en/about-us/ (2017 年 2 月 14 日最終確認).
[12] 臼田孝 ： 国際単位系(SI)の体系紹介と最新動向, 計測と制御, **53-1**, 74-79 (2014).
[13]産業技術総合研究所計量標準総合センター国際計量室ウェブサイト, https://www.nmij.jp/~imco/ (2017 年 2 月 14 日最終確認).

[14] 第 8 版国際単位系(SI),日本語版, 国際度量衡局編, 産業技術総合研究所計量標準総合センター訳(2006),
https://www.nmij.jp/library/units/si/R8/SI8J.pdf (2017 年 2 月 14 日最終確認).
[15] 天野みなみ ： ガス中微量水分の計測と標準に関する調査研究, 産総研計量標準報告, 8-3, 311-331 (2011).
[16] 阿部恒 ： 微量水分領域における湿度の標準と測定, 計測標準と計量管理, 5-4, 2-7 (2007).
[17] 上田政文 ： 湿度と蒸発, コロナ社 (2010).
[18] M. Stevens, The new NPL low frost-point generator：Proc. of the 7th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Delft, Jun. 1999) 191-196.
[19] M. Stevens, S.A. Bell, R.M. Gee, T.Gardiner, and A. Woolley ： Preliminary investigation of the agreement between the temperature-related and mass-related trace moisture standards held at NPL, Proc. of the 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Cavtat, Jun. 2004) 651-656.
[20] G.E. Scace, D. C. Hovde, J. T. Hodges, P. H. Huang, J. A. Silver, and J. R. Whetstone：Performance of a precision low frost-point humidity generator, Proc. of the 3rd International Symposium on Humidity and Moisture (London, April 1998) 180-190.
[21] G.E. Scace and J.T. Hodges, Uncertainty of the NIST low frost-point humidity generator ： Proc. of the 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Berlin, Jun. 2001) 597-602.
[22] G. D. Mitchell：A review of permeation tubes and permeators, Sep. Purif. Rev., 29-1, 119-128 (2000).
[23] 青木伸行 ： 低濃度 VOC 混合標準ガスについての調査研究, 産総研計量標準報告, 6-1, 27-38 (2007).
[24] P. J. Brewer, B. A. Goody, T. Gillam, R. J. C Brown, and M. J. T Milton：High-accuracy stable gas flow dilution using an internally calibrated network of critical flow orifices, Meas. Sci. Technol., 21 (2010).
[25] P. J. Brewer, B. A. Goody, P. T. Woods, and M. J. T. Milton, A dynamic gravimetric standard for trace water, Rev. Sci. Instrum, 82 (2011)
[26] P. Mackrodt and F. Fernandez, The PTB coulometric humidity generator as primary standard for trace humidity measurement in gases：

Proc. of the 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Berlin, Jun. 2001) 589-596.
[27] A. O'Keefe, D. A. G. Deacon：Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources, Rev. Sci. Instrum., **59,** 2544-2551 (1988).
[28] K. W. Busch, M. A. Busch: Introduction to cavity-ringdown spectroscopy, American Chemical Society, 7-19 (1999).
[29] D. Romanini and K. K. Lehmann, Ring-down cavity absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with six, seven, and eight stretching quanta, J. Chem. Phys., **99**, 6287-6301 (1993).
[30] G. Berden, R. Peeters, and G. Meijer：Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications, Int. Rev. Phys. Chem., **19**, 565-607 (2000).
[31] M. Mazurenka, A. J. Orr-Ewing, R. Peverall, and G. A. D. Ritchie：Cavity ring-down and cavity enhanced spectroscopy using diode lasers, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C, **101** ,100-142 (2005).
[32] 川崎昌博, 江波進一：キャビティー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).
[33] 阿部恒：ガス中微量水分測定の信頼性の飛躍的向上ー計量トレーサビリティの確立と計測器の性能評価ー, シンセシオロジー, **2-3**, 223-236 (2009).
[34] 山中一司：ボール SAW センサを用いたガス中微量水分計測, 応用物理, **84-3**, 218-223 (2015).
[35] S. Ishikawa, N. Nakaso, N. Takeda, T. Mihara, Y. Tsukahara and K. Yamanaka: Surface acoustic waves on a sphere with divergent, focusing, and collimating beam shapes excited by an interdigital transducer, Appl. Phys. Lett., **83-22**, 4649-4651 (2003).
[36] N. Takeda and M. Motozawa: Extremely fast 1 mmol・mol^{-1} water-vapor measurement by a 1 mm diameter spherical SAW device, Int J Thermophys., **33**, 1642-1649 (2012).
[37] H. Abe, H. Kitano, N. Matsumoto and C. Takahashi: Uncertainty analysis for trace-moisture standard realized using a magnetic suspension balance/diffusion-tube humidity generator developed at NMIJ, Metrologia, **52**, 731-740 (2014).
[38] R. B. Bird, E. N. Lightfoot, and W. E. Stewart: Transport Phenomena, 2nd Edition, (John Wiley & Sons, 2001) 495-527.

[39] W. J. Massman: A review of the molecular diffusivities of H_2O, CO_2, CH_4, CO, O_3, SO_2, NH_3, N_2O, NO, and NO_2 in air, O_2, and N_2 near STP, Atmo. Environ., 32-6, 1111-1127 (1998).
[40] H. Abe, H. Kitano, and C. Takahashi: Design of the NMIJ diffusion tube humidity generator, Proc. of the 4th International Symposium on Humidity and Moisture, (Taipei, Sep. 2002) 33-39.
[41] H. Abe, H. Tanaka and H. Kitano: Uncertainty analysis of evaporation rate in Magnetic suspension balance/Diffusion-Tube humidity generator, Int J Thermophys,, 1555-1566 (2008).
[42] Rubotherm 社ウェブサイト,
http://www.rubotherm.com/magnetic-suspension-balances.html (2017 年 2 月 14 日最終確認).
[43] H. Abe: Novel flow measurement/control system in magnetic suspension balance/diffusion-tube humidity generator, Int. J. Thermophys., 33, 1500–1510 (2012).
[44] ISO 9300: 2005, Measurement of gas flow by means of critical flow venturi nozzles.
[45] 中尾晨一：知っておきたい流量計測をより正確にするための知識, 日本工業出版株式会社 (2004).
[46] M. Hayakawa, Y. Ina, Y. Yokoi, M. Takamoto and S. Nakano：Development of a transfer standard with sonic Venturi nozzles for small mass flow rates of gases, Flow Meas. Instrum., 11-4, 279-283 (2000).
[47] H. Abe, D. Lisak, A, Cygan and R. Ciurylo：Reliable, robust measurement system for trace moisture at parts-per-trillion levels using cavity ring-down spectroscopy, Rev. Sci, Instrum, 86 (2015) 106110.
[48] K. Hashiguchi, D. Lisak, A. Cygan, R. Ciurylo and H. Abe：Wavelength-meter controlled cavity ring-down spectroscopy: high-sensitivity detection of trace moisture in N_2 at sub-ppb levels, Sens. Actuators A, 241, 152-160 (2016).
[49] P. J. Brewer, M. J. T Milton, P.M. Harris, S. A. Bell, M. Stevens, G. Scace, H. Abe and P. Mackrodt: EURAMET 1002: international comparability in measurements of trace water vapour, NPL Report AS59 (2011).
[50] B. E. Pollong, J. M. Prausnitz and J. P. O'Connell: The Properties of Gases and Liquids (5th ed.), Chap.11, Table 11-2, McGRAW-HILL (2000).

[51] M. Amano and H. Abe：Gas dilution system using critical flow Venturi nozzles for generating primary trace-moisture standards in multiple gas species, Meas. Sci. Technol, **28** (2017) 025007
[52] Air Liquide 社ウェブサイト,
https://industry.airliquide.jp/gases-equipment (2017 年 2 月 14 日最終確認).
[53] 国際半導体ロードマップ(International Technology for Semiconductors: ITRS) 2015 年度版, http://www.itrs2.net/itrs-reports.html (2017 年 2 月 14 日最終確認).
[54] 樫原稔 ： 半導体用特殊材料ガス供給システムデザインマニュアル，リアライズ社 (1999).
[55] BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML 2008 Evaluation of measurement data—guide to the expression of uncertainty in measurement JCGM 100, www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf (2008) (2017 年 2 月 14 日最終確認).
[56] P. Giacomo：Equation for the determination of the density of moist air(1981), Metrologia, **18-1** 33–40, (1982).
[57] R.S. Davis：Equation for the determination of the density of moist air (1981/91), Metrologia, **29-1,** 67–70 (1992).
[58] H. Abe and H. Kitano: Improvement of flow and pressure controls in diffusion-tube humidity generator: Performance evaluation of trace-moisture generation using cavity ring-down spectroscopy, Sens. Actuators A: Phys., **136**, 723-729, (2007).
[59] P. T. Tsilingiris：Thermophysical and transport properties of humid air at temperature range between 0 and 100 ℃, Energy Conversion and Management, **49**, 1098-1110 (2008).
[60] O. Cramer：The variation of the specific heat ratio and the speed of sound in air with temperature, pressure, humidity, and CO_2 concentration, J. Acoust. Soc. Am., **93-5**, 2510-2516 (1992).
[61] N. Ochi, C. Takahashi and H. Kitano：Uncertainty of a new NMIJ frost-point generator, Papers from the 4th International Symposium on Humidity and Moisture, **2**, 61-67 (2002).
[62] Calibration and Measurement capabilities (CMCs),
http://kcdb.bipm.org/appendixc/ (2017 年 2 月 14 日最終確認).
[63] Conformity assessment–General requirements for proficiency testing, ISO/IEC 17043 (2010).

[64] H. Abe, K. M. T. Yamada: Performance evaluation of a trace-moisture analyzer based on cavity ring-down spectroscopy, Direct comparison with the NMIJ trace-moisture standard, Sens, Actuators A: **165**, 230-238 (2011).
[65] M. A. H.Smith, C. P. Rinsland, B. Fridovich, K. N. Rao：Intensity and collision broadening parameters from infrared spectra, K.N.Rao(Ed), Molecular Spectroscopy: Modern Research, **3**, 111-248 (Chapter3), Academic Press, Orlando (1985).
[66] 橋口幸治：ガス中微量水分の高効率な計測技術に関する調査研究, 産総研計量標準報告, **9-2**, 185-205 (2015).
[67] A. Yariv：Optical Electronics in Modern Communications 5th edition, Oxford University Press, Onc., 125-128, New York (1997).
[68] M. Amano, I. Kishimoto and H. Abe：Trace-moisture generator designed for performance tests of trace-moisture analyzers, Sens. Actuators A, **216**, 19-27 (2014).

本論文に関する著者の論文目録

本論文の主要部分は(1)～(3)に示した論文で公表済みであり、さらに(4)の論文として投稿中である。

(1) 天野みなみ：ガス中微量水分の計測と標準に関する調査研究, 産総研計量標準報告, **8-3**, 311-331 (2011).

(2) M. Amano, I. Kishimoto, H. Abe : Trace-moisture generator designed for performance tests of trace-moisture analyzers, Sens. Actuators A, **216**, 19-27 (2014).

(3) M. Amano, H. Abe : Gas dilution system using critical flow Venturi nozzles for generating primary trace-moisture standards in multiple gas species, Meas. Sci. Technol, **28**, 025007 (2017).

(4) 天野みなみ：ガス中微量水分の計測・標準の現状と今後の展望,日本分析化学会機関誌「ぶんせき」, 投稿中(2017 年 2 月 14 日現在).

謝辞

本論文を纏めるにあたり、多大なるご指導・ご鞭撻を賜りました筑波大学システム情報工学研究科構造エネルギー工学専攻 阿部豊教授、ならびに文字秀明教授・西岡牧人教授・京藤敏達教授に、心より感謝申し上げます。また、入学前審査から中間審査まで多くのご助言を賜りました金子暁子准教授、発表練習時に的確な質問・コメントをしてくださった阿部研究室の学生の皆様にも深謝致します。ありがとうございました。

本論文に記載した研究は、産業技術総合研究所物質計測標準研究部門ガス・湿度標準研究グループにおいて、2010 度の入所以来 7 年間かけて遂行されました。根気強いご指導と激励を賜りました阿部恒上級主任研究員には、大変感謝しております。本当にありがとうございました。

社会人博士課程への進学を快諾してくださった藤本俊幸部門長および下坂琢哉グループ長、折にふれ論文の進捗を応援・心配してくださった竹歳尚之総括研究主幹、研究の遂行にあたりご指導・ご協力くださったガス・湿度標準研究グループの皆様にも、深く感謝致します。第 3 章に述べた流量制御技術に関しましては、物理計測標準研究部門 山田善郎首席研究員から有意義なご討論・ご助言をいただきました。また、大阪市立大学工学研究科 伊與田浩志教授からも論文執筆に関し有益な指針を賜りました。厚く御礼申し上げます。

最後に、いつも明るく励ましてくれた沢山の友人たちと、遠くから見守ってくれた両親に感謝の意を表し、本論文の終わりといたします。

2017 年 3 月

天野　みなみ