

分圧真空標準に関する調査研究

吉田 肇*

(平成18年2月15日受理)

A Survey of partial pressure standard

Hajime YOSHIDA

Abstract

The precise measurement of partial pressure is useful for the checking of vacuum environment, for the process management of the production of semi-conductor materials, and so on. The partial pressure standard is required for their calibration. This report describes a structure and a characteristic of widely used partial pressure gauges. Several methods of standard pressure generators are also described.

The characteristic of frequently used quadrupole mass spectrometer with thermal electron ion source and faraday cup type detector is described in detail.

For the calibration of partial pressure gauges, it is necessary to generate the standard pressure field. There are three kinds of methods for the generation, i.e. an orifice method, a pressure division method, a comparison method. The multi pressure division method is examined since that is one of possible candidates for partial pressure standard.

1. はじめに

真空装置の運転状態を把握するには、全圧だけでなく分圧の測定が重要である。例えば、図1(a)はある真空装置の全圧が 5×10^{-5} Paの時の分圧である¹⁾。質量数18のピークが大きいことからこの真空装置内部の気体は、水(H₂O)が主成分であることがわかる。水は真空容器の内壁へ吸着しやすく圧力低減化の妨げとなる。この真空環境を改善するためには、真空容器を加熱し水を追い出すこと(ベークイング)が有効であることがわかる。また、図1(b)に、全圧が 8×10^{-4} Paの時の分圧の例を示す。この場合には、質量数28のN₂が大半であり、質量数32のO₂もN₂の1/4の比率で含まれていることから、この真空容器には大きなリークの可能性があることがわかる。このように、真空中の全圧だけでなく分圧を測定することにより、より具体的に真空中で起こっている物理現象を理解し、それに応じた対応策を取ることができる。

分圧真空計は、半導体製造におけるプロセス管理や不純物ガスの測定にも用いられる。図2は、テトラメチルシラン ((CH₃)₄Si) と酸素、又はオゾンを用いたSiO₂薄膜

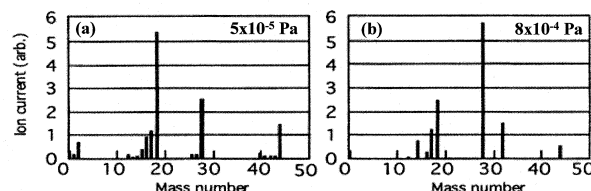


図1 分圧真空計の使用例1 真空環境の管理

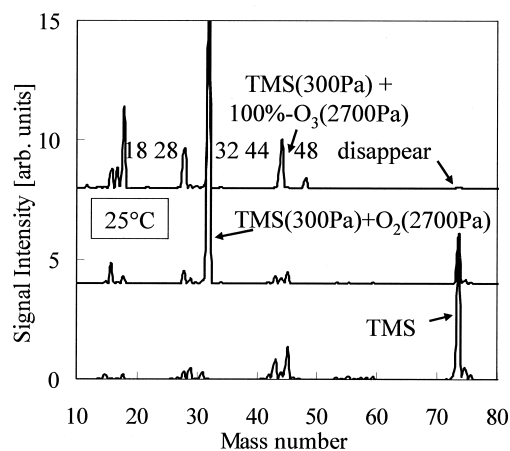


図2 分圧真空計の使用例2 半導体プロセスの管理

* 計測標準研究部門 力学計測科

堆積プロセス中の分圧を示す。テトラメチルシラン（質量数74）のピークは、酸素（質量数32）を混合した場合には観察されるが、オゾン（質量数48）を混合した場合には消滅する。これは、オゾンがテトラメチルシランをほぼ完全に分解するためであり、 SiO_2 薄膜を高効率に生成していることがわかる。

この他にも、分圧真空計では同位体を容易に測定できることから、原子力における核燃料製造プロセスにも使用されている。また、極微量の大気を取り込むことのできる真空排気系と組み合わせることにより、大気の実測も可能となる。これを利用して、燃料電池開発における水素の実測や、医療、環境、バイオの分野でも使用される。

この様に分圧測定は重要であり、正確な測定のために、分圧真空計の校正と校正のための分圧真空標準が求められている。そこで本調査研究では、分圧真空標準の確立に向けて、既存の分圧真空計の原理と特性、及び校正のための標準圧力場の発生方法について調査し、校正するに当たっての課題を明らかにすることを目的とした。

第2章では、分圧真空計の原理と特性についてまとめる。第3章では、分圧真空計の校正するための標準圧力場の発生方法と、分圧真空標準の供給方法、及び課題について報告する。第4章では、日本及び諸外国における真空標準の現状を述べ、第5章でまとめる。

2. 分圧真空計の原理と特性

2.1 分圧真空計の種類と原理

分圧真空計は、電離真空計の一種と見なすことができる。電離真空計では、気体をイオン化して、生成したイオンの数を計測し、得られるイオンの数が圧力に比例することを利用して圧力を測定する。分圧真空計は、これに、磁場、電場などを利用して、イオンを質量分離する部分が加わったものと考えることができ、このことから質量分析計とも呼ばれている。分圧真空計の基本原理を図3に示した。気体をイオン化する部分をイオン化部、イオンを質量電荷比（ m/q ）の違いで選別する部分を質量分離部、選別されたイオンを検出する部分を検出部と呼ぶ。分圧真空計には、様々な方式によるイオン化部、質量分離部、検出部が存在し、これらで特性が異なる。

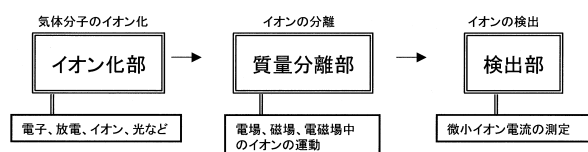


図3 分圧真空計の基本原則

2.1.1 イオン化部

気体分子をイオン化する方法としては、加速電子を衝突させる方法、放電を用いる方法、光を照射する方法、イオンを気体に付着させる方法などがある。最も広く利用されている方法は、加速した熱電子を気体分子に衝突させる方法である¹⁾⁵⁾。タングステンやイリジウムなど高融点金属のフィラメントを通電加熱して、熱電子を発生させる。この熱電子を約100 eVに加速し、気体分子に衝突させてイオンを生成する。この方法の長所は、容易に測定に十分な数のイオンをつくることのできることである。これにより、圧力 10^{-10} ～1 Paまでの広い圧力範囲での測定が可能である。ただし、後述の2.2.2で述べるが、2価以上の電荷を持つ多価イオンが生成されたり、多原子分子においては、クラッキング（イオン化の際にいくつかの分子に分解されること）が起こりやすい。また、化学的に活性な気体は、高温フィラメント上で化学反応により別の気体をつくることもある。フィラメントが使用時間や使用環境に依存して消耗することも短所として挙げられる¹⁾⁵⁾。

放電を利用する方法では、電界電子放出や二次電子を用いた冷陰極放電などを利用する。長所は、フィラメントの焼損がなく、より高い圧力領域（～10 Pa）でも使用可能となることである。一方、圧力や電極表面状態に依存して放電モードが変化し、生成イオン数が複雑に変化するという短所がある。また、真空計自身がポンプとして作用し、その排気作用が大きく被測定系に影響を与えることも問題である。全圧真空計としては、ペニング真空計やマグネトロン真空計などが実用化されているが¹⁾⁵⁾、分圧真空計への適応例はほとんどない⁶⁾。

光を照射する方法は、気体分子のクラッキングを避けるために開発されたイオン化方法である。希ガスの共鳴線または水素のライマンα線といった真空紫外光を、気体分子に照射してイオン化する³⁾。光のエネルギーは加速した熱電子より低いので、クラッキングが起こりにくい。また、光源の波長を選択することにより、気体分子を選択的にイオン化できるという長所もある。しかし、イオン化効率が悪いので、得られるイオン電流が小さいことや、コストなどの問題から実用例は少ない。

イオンを気体に付着する方法では、昇華させたアルカリ金属イオン（ Li^+ など）を利用する例が報告されている⁷⁾。この方法もイオンのエネルギーが低いので、気体分子のクラッキングは起こりにくい。アルカリ金属を昇華させるため装置内を汚染してしまうこと、イオンエミッターの表面状態（酸化、堆積、腐食など）により、アルカリ金属の昇華量に変化して、生成イオン数が変化してしまうなどの問題点がある。

2.1.2 質量分離部

質量分離部では、イオン化部で生成したイオンを、電界、磁界および飛行時間を利用して、質量電荷比 (m/q) 違いを選別する。表1に代表的な質量分析法をまとめた^{2,5)}。この中で、現在よく使用されるものは四重極形質量分析計、磁界偏向形質量分析計、飛行時間形質量分析計である。

四重極形質量分析計に用いられる四重極の概略図を図4に示す。4本の金属双曲柱（または円柱）電極の向かい合った電極に、直流電圧と交流電圧を重ね合わせた電圧 $\pm (V + U \cos \omega t)$ を印加すると交流電場が発生する。四重極の中心近傍に入ってきたイオンは、電場により x , y 軸方向の力を受けて振動して、 z 方向に進行する間にさまざまな軌道を描く。ほとんどのイオンは振幅が大きくなり電極に捕らえられるか電極間からすり抜けてしまうが、特定の質量電荷比 (m/q) を持つイオンだけが発散せずに通過し、検出部に到達する。こうした四重極内のイオンの運動は、マシューの微分方程式として記述され、その解の性質も詳しくわかっている¹⁾⁻⁵⁾。直流電圧 V と交流電圧 U の比を一定値に保ったまま、 V および U を同じ割合で変化させることにより m/q を走査できる。この方法の長所は、小形軽量で、広い質量領域にわたって高感度に測定できること、高速走査できること、比較的高い圧力でも作動すること（ ~ 1 Pa）及び全質量域でピーク間隔

が一定であることなどが挙げられる。その反面、ピーク強度の安定性が悪いこと、高質量領域で感度が低下することなどの欠点がある。

磁場偏向形質量分析計の概略図を図5に示す。イオン化部で生成されたイオンは加速電極で加速される。質量 m 、電荷 q のイオンが電圧 V で加速されたとき、

$$\frac{1}{2}mv^2 = qV \quad (1)$$

の関係が成り立つ。ここで、 v はイオンの速度である。加速されたイオンは、スリットを通り静磁場内に入る。速度 v のイオンが、磁界 B 中を運動するとき、速度と直角方向にローレンツ力を受けて磁界偏向される。その半径 R は以下の式で表される。

$$R = \frac{mv}{qB} \quad (2)$$

(1), (2) 式より速度 v を消去すると

$$R = \sqrt{2} \left(\frac{m}{q} \right)^{1/2} \frac{V^{1/2}}{B} \quad (3)$$

となる。電磁石に流れる電流を変えて磁界 B を変化させることにより、特定の m/q 比を持つイオンのみが半径 R の軌道を描き検出部に到達できる。磁場偏向形質量分析計は、安定性に優れており高分子のイオンも感度よく質量

表1 代表的な質量分離法^{2,5)}

イオン分離方法	分圧真空計の種類	特徴
電界	高周波形質量分析計	一对のグリッドによって正負交互に形成される高周波電界によって、イオンを選択的に加速して分離。
	四重極形質量分析計	4本の柱状電極によって形成される一定比の直流電界および高周波電界によってイオンを分離。
	単極子質量分析計	L形の電極および1本の柱状電極によって形成される一定比の直流電界および高周波電界によってイオンを分離。
電界及び磁界	磁界偏向形質量分析計	静電界で加速されたイオンの軌道を磁界で偏向することによってイオンを分離。
	二重収束形質量分析計	放射状の静電界および磁界でイオンの軌道を二重に偏向することによって、イオンの速度分散を小さくしている。
	トロコイド形質量分析計	直交した静電界および静磁界の中におけるイオン軌道がトロコイド形になることを利用してイオン分離。
	オメガトロン形質量分析計	直交した静電界および静磁界の中でのイオンのサイクロトロン共鳴現象を利用して、イオンを分離。
飛行時間	飛行時間形質量分析計	等しい運動エネルギーをもつイオンの飛行速度が質量電荷比に依存することを利用して、イオンを分離。

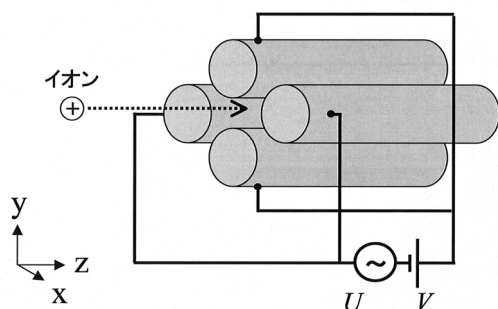


図4 四重極形質量分析の概略図

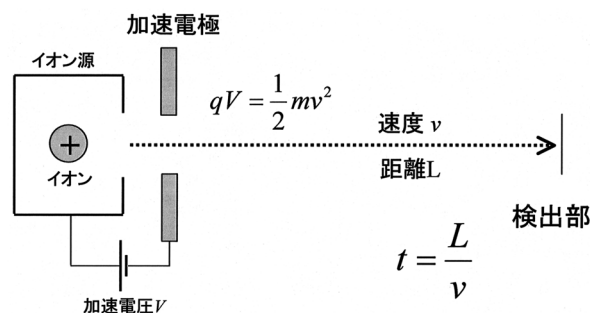


図6 飛行時間形質量分析の概略図

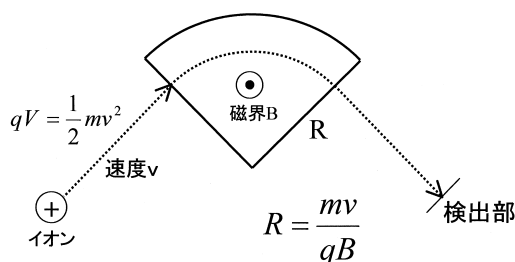


図5 磁界偏向形質量分析の概略図

分析できるという長所を持つ。また、Heリークディテクターのように、 m/q が小さいイオンを計測する場合、磁石を小さくすることができるので有効である。しかし、高質量のイオンを計測する場合には、磁石が大型で重くなり、取り扱いが不便という欠点がある¹⁾⁵⁾。

飛行時間型質量分析器の概略図を図6に示す。イオン化部で生じたイオンは加速電圧 V で加速される。質量 m 、電荷 q のイオンが電圧 V で加速されたときの速度 v は、

$$v = \sqrt{\frac{2qV}{m}} \quad (4)$$

である。加速電極からイオンコレクターまでの距離を L とすれば、イオンが距離 L を飛行する時間 t は、

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2qV}} \quad (5)$$

となり、イオンの飛行時間が質量の平方根に比例することがわかる。従って、検出部で得られるイオン電流を時間の関数として観測すれば、質量分析をすることができる。飛行時間形質量分析計は、質量数が数十万に達する有機化合物も測定することができるので、生化学、薬学、医学、合成化学の分野で多く使用されている。一方、装置が大きく高度の電子計測技術が必要となるため、装置が高価になるという欠点がある¹⁾⁵⁾。

2.1.3 検出部

最も基本的なイオン検出法は、ファラデーカップによる方法である。ファラデーカップの概略図を図7に示す²⁾。小さな孔の開いた容器に入射したイオンを、電流計で計測する。このような容器を用いるのは、イオンが検出部壁に衝突する際に放出する二次電子を回収し、イオン電流測定における二次電子放出の影響を取り除くためである。圧力が低くなると、入射するイオンの数が減少するため測定が困難となる。

高感度のイオン電流測定には、二次電子増倍管が用いられる。二次電子増倍管は、イオンが金属や酸化物表面に衝突した際に放出される二次電子を利用する方法である。イオン1個に対して2～3個の電子が放出され、放出されたそれぞれの電子は、加速されて別の電極に衝突し、さらに電子を放出する。こうして5～10段の電極に衝突した結果、数百から数万倍の増倍率が得られる。二次電子増倍管を利用することにより、極高真空下においてイオン電流が微弱になる場合でも、計測が可能となる。しかし、増倍率が増倍管の表面状態により大きく変化するため、安定性が乏しくなる¹⁾⁵⁾。

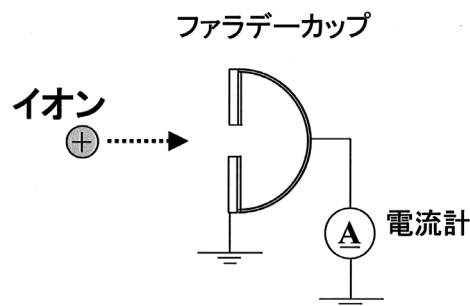


図7 ファラデーカップの概略図

2.2 分圧真空計の特性

2.2.1 分圧真空計の感度係数

分圧真空計は、電離真空計の一種と考えることが出来るから、先ず電離真空計の感度係数についてまとめる。

電離真空計では、得られるイオン電流 I が、全圧 P と電子電流 I_e に比例することを利用して、全圧 P を測定する。

$$I = P \cdot I_e \cdot S_i \quad (6)$$

この比例係数 S_i に相当するものを電離真空計の感度係数と呼ぶ¹⁾⁻⁵⁾。

感度係数 S_i について詳しく考察する。得られるイオン電流 I は、電子電流（電子の個数） I_e 、電子1個が単位時間あたりに生成するイオンの数と、イオンの検出効率 d の積で表される。電子1個が単位時間あたりに生成するイオン数は、イオン化断面積 $\langle \sigma_i \rangle$ 、電子の通過距離 L と、気体分子密度 n の積で表される。さらに、気体分子密度 n は、気体の状態方程式より、 P/kT と等しい。ここで、 k はボルツマン定数、 T は温度である。以上より、(6)式は以下の形に書き直すことができる。

$$I = I_e \cdot \frac{\langle \sigma_i \rangle \cdot L \cdot P}{kT} \cdot d \quad (7)$$

(6)式と(7)式より、電離真空計の感度係数 S_i は(8)式で表される。

$$S_i = \frac{\langle \sigma_i \rangle \cdot L \cdot d}{kT} \quad (8)$$

一方、分圧真空計は、電離真空計に質量分離部が組み込まれたものと考えることができるから、さらに3つの事を考慮しなければならない。

1つ目は、イオン化部で生成したイオンが、質量分離部を通過し、検出部に到達する確率である。この質量分離部の通過確率 t_m^q は、質量数 m と電荷 q に依存すると言われている。

2つ目は、クラッキングの影響である。2.1.1で述べたように、気体をイオン化する時に、多原子分子ではいくつかの分子に分解されたり（クラッキング）、多価イオンが生成されたりする。電離真空計では、イオン化部で生成したすべてのイオンを計測するが、分圧真空計では、生成したすべてのイオンの中で、特定の質量電荷比(m/q)を持つイオンだけを分離して測定する。よって、ガス種 i の、生成した全イオン数に対する特定の m/q を持つイオン数の比（クラッキング比） $x(i)_m^q$ を考慮する必要がある。ここで、

$$\sum_{m,q} x(i)_m^q = 1 \quad (9)$$

である。

t_m^q 、 $x(i)_m^q$ と(6)式を用いると、ガス種 i で特定の m/q を持つイオン電流 $I_{m/q}(i)$ は、以下の式で表される。

$$\begin{aligned} I_{m/q}(i) &= I_e \cdot P_i \cdot S_i \cdot x(i)_m^q \cdot t_m^q \\ &= I_e \cdot P_i \cdot S'_{i(m/q)} \end{aligned} \quad (10)$$

ここで、分圧真空計の感度係数 $S'_{i(m/q)}$ を、

$$\begin{aligned} S'_{i(m/q)} &= S_i \cdot x(i)_m^q \cdot t_m^q \\ &= \frac{\langle \sigma_i \rangle \cdot L \cdot d}{kT} \cdot x(i)_m^q \cdot t_m^q \end{aligned} \quad (11)$$

と定義した。分圧真空計の感度係数 $S'_{i(m/q)}$ は、電離真空計の感度係数 S_i と、クラッキング比 $x(i)_m^q$ 、質量分離部の通過確率 t_m^q の積となる。

3つ目は、異なるガス種で同じ質量電荷比(m/q)を持つ場合、得られるイオン電流が、それぞれのイオン電流の重ねあわせとなることである。特定の m/q を持つイオンは一種類ではない。例えば、 N_2 と CO の m/q は等しく28であり、得られるイオン電流 $I_{m/q=28}$ は、 N_2 と CO のイオン電流の重ね合わせとして表される。即ち、実際に得られるイオン電流 $I_{m/q}$ は、同じ m/q を持つイオン電流の和となり、

$$\begin{aligned} I_{m/q} &= \sum_i I_{m/q}(i) \\ &= I_e \cdot \sum_i (P_i \cdot S'_{i(m/q)}) \end{aligned} \quad (12)$$

となる。

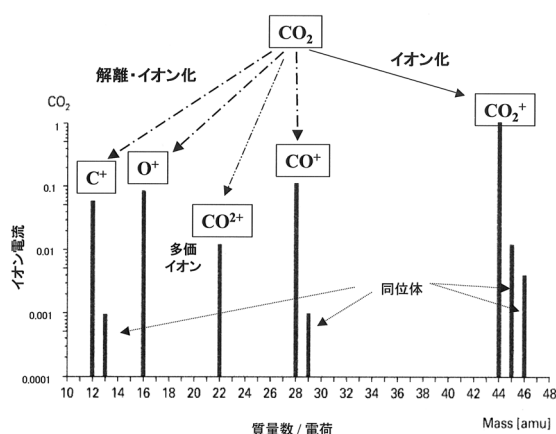
以上より、 $S'_{i(m/q)}$ が既知で、 m/q の重なりが無い場合、イオン電流から気体分圧 P_i を求めることができる。 m/q の重なりがある場合には、クラッキングパターンを用いて、気体分圧を求める必要がある。この方法については2.2.2で説明する。

また、二次電子増倍管を用いる場合、イオンの検出効率 d に増倍率 M をかけることになる。増倍率 M は、イオンの質量とエネルギーに依存する。

2.2.2 クラッキングパターン

前述したように、クラッキングや多価イオンの生成は分圧真空計の計測に重要である。図8に二酸化炭素の質量スペクトルを示す⁸⁾。このように純粋な二酸化炭素(CO_2)を計測しても、質量電荷比(m/q)の異なる多くのイオンが計測される。

二酸化炭素の質量数が44であることから、 $m/q=44$ にイオンの信号が観察されることは容易に理解できる。質量スペクトルには、それ以外の $m/q=12, 16, 28$ にもイオンが観察されている。これは、 CO_2 が解離、イオン化して、

図8 二酸化炭素 (CO₂) のクラッキングパターン

クラッキングイオンであるC⁺, O⁺, CO⁺が生成するためである。また、1価のイオンだけでなく2価以上のイオン(多価イオン)も生成し、CO₂²⁺ ($m/q=22$) のピークが現れている。この他、同位体原子 (¹³C, ¹⁸O) を含むピークも観察される。

主ピークに対する、クラッキングイオン、多価イオン、同位体のピークの強度比をクラッキングパターンと呼ぶ。このクラッキングパターンは装置の構造や動作条件によって異なるが、同一装置を用いて動作条件が同じであれば、圧力を変化してもあまり変わらないことが知られている。代表的なクラッキングパターンを表2に示す⁵⁾。

クラッキングパターンを分析することによって、イオン種の同定ができる。例えば、 $m/q=28$ に大きなピークが表れた場合、これがN₂なのかCOなのかこれだけでは区別できない。しかし、 $m/q=14$ (N⁺)にもピークがあれば、

表2 代表的なクラッキングパターン⁵⁾

m/e	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	CO	CO ₂
1	1.9					
2	100	2.6				
12		8.6			4.7	8.7
14		17.1		4.0		
15		85.6				
16		100			1.7	9.6
17		1.1	21.2			
18			100			
22						1.9
28				100	100	9.8
29					1.2	
44						100
45						1.2

この $m/q=28$ のイオンはN₂であると判断できる。また、 $m/q=28$ 以外に $m/q=12$ (C⁺), 16 (O⁺) にピークがある場合には、 $m/q=28$ のイオンはCOであると判断できる。また、N₂とCOが混合している場合には、 $m/q=14$ と $m/q=12$ 又は16のピーク強度比から、N₂とCOの混合比を求めることもできる。このように混合気体の分圧測定においては、クラッキングパターンを利用することが必要になる場合がある。従って、様々なガス種に対するクラッキングパターンを把握し、その安定性についても調べる必要がある。

2.2.3 四重極形質量分析計の特性

ここでは、現在市販されている分圧真空計の中で、最も広く使われている熱電子を利用した四重極形質量分析計の特性について詳しく述べる。四重極形質量分析計の特性を調べた文献は数多く存在する⁹⁾⁻¹⁴⁾。この中で、Lieszkovszkyら¹¹⁾が行った、四重極ロッドの長さ、直径、間隔、交流電圧の周波数、イオン化部の構造、フィラメントの材質、電子電流、電子の加速エネルギー、イオンの加速エネルギーの可変域が異なる5種類の四重極形質量分析計についての特性比較の結果を述べる。尚、検出部はすべてファラデーカップである。

(1) 感度係数のガス種依存性

Arイオン電流に対する種々の気体の相対感度係数を表3に示す。電子電流、電子の加速エネルギー、四重極に入射するイオンのエネルギーはそれぞれ1 mA, 60 eV, 5 eVに可能な限り近づけてある。相対感度のガス種依存性の傾向は類似しているが、感度の絶対値は装置によって大きく異なる。電離真空計の場合にも、真空計の種類によって気体の相対感度係数は変化するが2倍以上異なることはほとんどなく¹⁾、四重極質量分析計の場合はこれに比べて非常に大きい。

四重極質量分析計の感度係数で、ガス種に依存する項は、(11)式より、イオン化断面積 $\langle\sigma_i\rangle$ 、質量分析部の通過確率 t_m^q 、検出効率 d である。この実験では二次電子増倍管を用いていないので、検出効率 d は等しいはずである。従って、気体の相対感度係数が装置によって変化した理由は、 $\langle\sigma_i\rangle$ か t_m^q が変化したためであると考えられる。 $\langle\sigma_i\rangle$ は、電子の加速エネルギーが等しく設定されているが、電極構造により電子のエネルギー分布に差がある場合には、実効的に異なる可能性がある。質量分析部の通過確率 t_m^q は、四重極質量分析計の運転条件によって、異なる質量依存性を示す可能性がある。

表3 5種類の四重極形質量分析計で測定した気体の相対感度係数¹¹⁾

Gas species	Test Instruments						
	Partial pressure analyzers					Ion gauges	
	A	B	C	D	E	T	N
Ar	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
CH ₄	0.60	0.72	0.79	0.37	0.70	1.08	1.15
CO ₂	0.75	0.58	0.89	0.73	0.76	1.02	1.10
N ₂ O	0.65	0.35	0.58	0.43	0.51	0.98	1.06
CO	0.53	0.74	0.67	0.48	0.80	0.70	0.72
N ₂	0.51	0.75	0.64	0.48	0.81	0.69	0.70
H ₂	0.31	0.82	0.91	0.15	1.25	0.31	0.28
He	0.05	0.26	0.20	0.23	0.32	0.13	0.13

(2) 感度係数の圧力依存性

Arガスの圧力変化に伴う感度係数の変化を図9に示した。電子電流はA～Dで1.0 mA, Eで1.45 mA, 電子の加速エネルギーはAで93 eV, B～Dで60 eV, Eで58 eVである。それぞれの感度係数は 10^{-4} Paの値で規格化されている。図から, A,C,Eにおいては 10^{-4} Paまで, B,Dにおいては 10^{-3} Paまで感度係数は大きく変化しないことがわかる。

圧力が高くなると, 圧力と共に感度係数が一旦増加する。これはイオン化部で生成されるイオン数が増加し, 正の空間電荷が大きくなることが原因で, 電離真空計でも見られる現象である^{11),14),15)}。

さらに圧力が高くなると感度係数は減少していく。圧力が高くなり, 生成されるイオンの数が増加すると, 生

成した電子・イオンが電子電流として計測されるようになる。この時も電子電流が一定に保たれるから, 加速される熱電子の数が実効的に減少する。気体分子がイオン化されることにより生成した電子は, エネルギーが低くイオン化にほとんど寄与しないため, 生成されるイオン数は減ることになり, 感度は減少する^{2)-4),15)}。

(3) 混合ガスを測定することによる感度係数変化

図10は, 混合ガスにおける感度係数の圧力依存性を示す。曲線1は, 一定圧力 (10^{-6} Pa) のHeの感度係数が, 混合したAr分圧によって変化することを示している。また曲線2は, 純粋なArガス自身の感度係数の変化で, 前項に示したように空間電荷効果により, 10^{-3} Pa付近で最大値を示している。この曲線2の形が曲線1と類似していることから, 混合したHeも同様にArイオンの空間電荷効

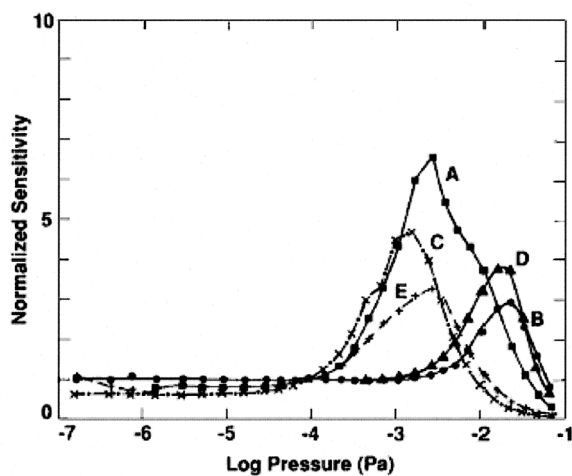


図9 5種類の四重極形質量分析計で測定したArの感度係数の圧力依存性

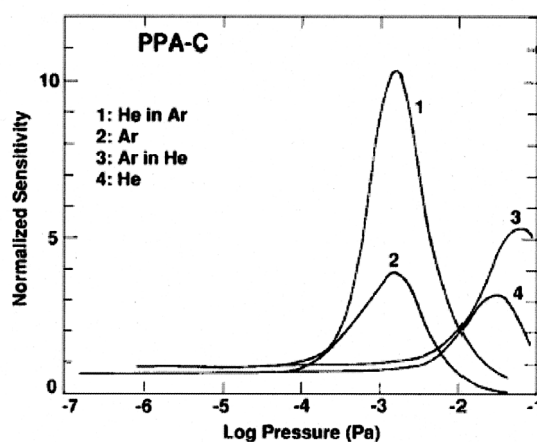


図10 混合ガスにおける感度係数の圧力依存性

果を受け、感度が変化すると考えられる。He中の一定圧力のArの感度変化（曲線3）も同様に理解できる。このように全圧として、空間電荷効果が感度係数に影響を及ぼす圧力領域においては、分圧が十分低い気体にも感度係数の変化が起こる。

(4) 感度係数の安定性

図11に5つの四重極質量分析計の220日間に亘る感度係数の経時変化を示す。比較のため同時に測定した電離真空計の安定性も示してある。縦軸は平均値で規格化された 10^{-4} PaにおけるArの感度係数である。実験開始から130日までは不活性気ガスのみを用いて実験を行った。この間、四重極質量分析計Aの感度係数の変動は特に大きく

最大で約100 %変動した。四重極質量分析計B～Eの感度係数は±40 %程度のバラツキであった。130日から200日までは活性ガスで実験を行い、再び200日後にArの感度係数の測定を行った。この時、四重極質量分析計C,Dにおいて感度係数の低下が見られ、10日間経過しても元に戻らなかった。一方、電離真空計の感度変化は、四重極質量分析計に比べて小さく感度係数の変動は±10 %以内であった。

この他にも、感度係数やその安定性は、フィラメントの材質、ベーキング、大気開放の有無、他のゲージの影響、脱ガス処理等に依存して、10 %以上変化することが報告されている^{9),10)}。

以上、四重極質量分析計の特性についてまとめた。このように四重極質量分析計の感度係数は、種類や使用条件によって異なるため、校正を行う際には、特性を十分調べてから行うことが重要である。

3. 校正方法と課題

3.1 分圧真空計の校正方法

分圧真空計を校正するには、標準圧力場を発生し、電子電流を設定して、イオン電流を計測することが必要である。分圧真空計が使用できる圧力領域は、一般に 10^{-7} ～ 10^{-1} Paであり、この圧力領域の標準圧力場を発生する方法としては、オリフィス法^{16,17)}、圧力分配法¹⁷⁾、比較校正法¹⁸⁾がある。それぞれの概念図を図12に示す。

オリフィス法では、コンダクタンス C のオリフィスを取り付けた真空容器の上流側に、流量計で流量 Q の気体を導入し、下流側を真空ポンプで排気して、そのバランスによって一定圧力を発生する。（図12(a)）。このようにして発生した圧力 P_1 は、流量 Q と、形状から計算できるコンダクタンス C から求めることができる。発生した標準圧力場と分圧真空計の指示値を比較することにより、分圧真空計を校正できる。オリフィス法は、他の方法に比べて最も小さい不確かさで圧力場をつくることができ、多くの国際標準機関で真空標準（全圧）の一次標準として採用されている。しかし、分圧真空標準にオリフィス法を適用すると、複数のガスを同時に真空容器に導入する際に、流量計を複数設置することになる。流量計には、定圧流量計、定容流量計と2種類あるが、いずれも大きくて複雑な構造を持っており、動作も煩雑となる。

圧力分配法は、オリフィス法をより簡便にした方法である。コンダクタンス C_2 のオリフィスを取り付けた真空容器の上流側に、圧力 P_0 の真空容器から、微小なコンダ

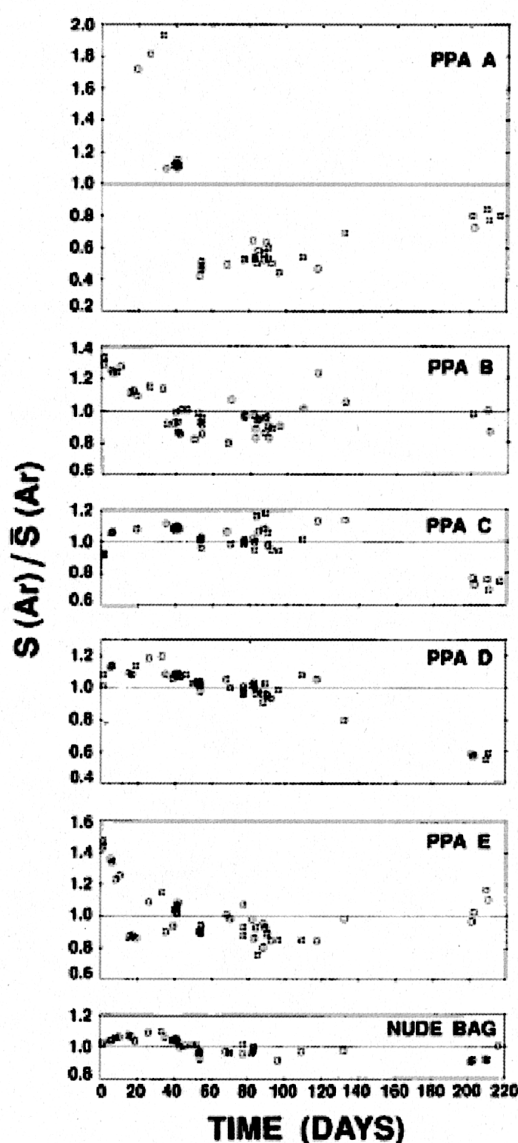


図11 5種類の四重極質量分析計で測定したArの感度係数の圧力依存性

クタンス C_1 を介してガスを導入し、圧力 P_1 の圧力場を発生する(図12(b)). P_1 は、 P_0 、 C_1 、 C_2 から求めるが、一般に P_0 は比較的高い圧力となるから、 C_1 、 C_2 を流れる気体は粘性流から中間流となり、コンダクタンスを定量的に求めることが難しい。そこで、圧力分配法を多段にし、微小なコンダクタンス C_2 を介して、 P_1 の下流に圧力 P_2 を発生する(図12(c)). P_1 の圧力は比較的低くできるので、 C_2 、 C_3 を流れる気体が分子流になるように設計できる。この時、 P_1 と P_2 の比が一定となるから、 P_2/P_1 比を予め測定しておけば、 P_1 を校正されたスピニングローター真空計(SRG)などで測定することで、発生圧力 P_2 を求めることができる。さらに、多段式圧力分配法では、コンダクタンス C_1 を流れる気体が、粘性流から中間流になるため、 C_1 が定性的に圧力と共に大きくなることを利用し、ダイナミックレンジを拡大することができる。圧力分配法は、オリフィス法に比べ、装置が単純で小型にすることができるので、複数のガス導入ラインが必要な分圧真空計の校正に用いることは比較的容易である。しかし、 P_2 を、校正された参照真空計で測定した P_1 から求めるため、一次標準には成り得えない。また発生する圧力場の不確かさも、オリフィス法より大きくなる。

比較校正法は、校正された参照真空計と直接比較する方法である。参照真空計の候補として第一に挙げられるのはSRGである。SRGは 10^{-4} ~ 1 Paにかけて最も信頼性の高い真空計である。SRGの感度係数は、質量数の1/2乗にほぼ比例するため、2~3%の補正誤差を許容するのであれば、代表する気体(例えば窒素)で校正しておくことにより、他のガス種を校正することができる。

圧力が 10^{-4} Paより低い領域での参照真空計の候補として、電離真空計が挙げられる。電離真空計の測定範囲は分圧真空計とほぼ等しいから、分圧真空計のすべての測定範囲で比較校正ができる。しかし、電離真空計の感度係数はガス種によって異なるため、校正対象となるすべてのガス種を用いて、予め校正しておくかなくてはならない。実際には、電離真空計とSRGを並べて設置して、使用圧力の重なる領域で電離真空計を比較校正し、その後、電離真空計と分圧真空計を比較校正することになるであろう。しかし、いずれの場合も、複数のガス種を同時に導入して校正を行うことは難しい。

次章では、標準圧力場発生法の有力な候補の一つである、多段式圧力分配法による校正の実現性を検討した。

3.2 多段式圧力分配法による標準圧力場の発生

3.2.1 圧力場発生方法

多段式圧力分配法による校正装置の構成例を図13に示す。この校正装置では、 10^{-7} ~ 10^{-3} Paにかけて標準圧力場を発生することができる。

校正装置は、キャピラリー1,2で連結された真空容器A,B,Cで構成される。まず真空容器Aに、圧力設定器を用いて $P_0=10^2$ ~ 10^5 Paの圧力の気体を導入する。真空容器Bはターボ分子ポンプで排気されており、定常状態でキャピラリー1のコンダクタンスで決まる圧力差が真空容器Aとの間に生じる。真空容器AからBに流れる流量を Q とすると、

$$Q = C_1(P_0 - P_1) = S_1 P_1 \quad (13)$$

と表すことができる。真空容器Bに入った気体の大部分は真空ポンプで排気されるため、真空容器Cに流れる流量は無視した。

キャピラリー1を流れる気体が粘性流の場合には、コンダクタンス C_1 は以下の式で表される。

$$C_1 = \frac{\pi a^4}{8\eta l} \left(\frac{P_0 + P_1}{2} \right) \quad (14)$$

ここで、 a はキャピラリーの半径、 l はキャピラリーの長さ、 η は気体の粘性係数である。(13)式と(14)式より、(15)式が得られる。

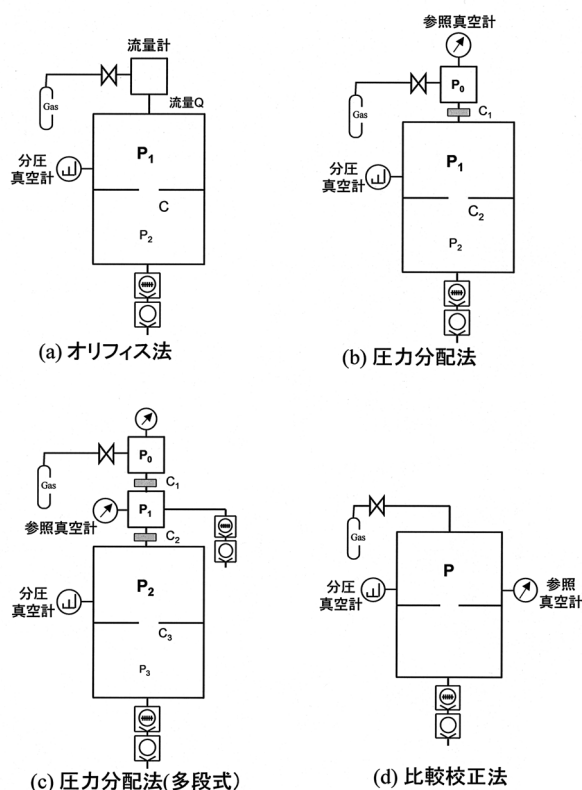


図12 標準圧力場の発生方法

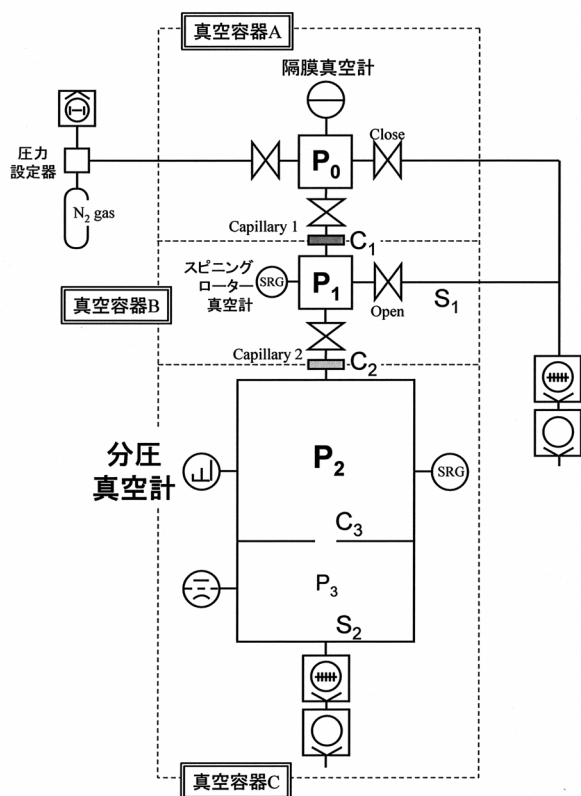


図13 多段式圧力分配法による校正装置の構成例

$$P_0^2 = P_1 \left(P_1 + \frac{16\eta l S_1}{\pi q^4} \right) \quad (15)$$

例えば、半径 a が0.05 mm、長さ l が15 mmのキャピラリーで、真空ポンプの排気速度が 10^{-2} m³/sの時、括弧内の第2項は 4×10^{11} Paとなり、 P_1 が大気圧 (10^5 Pa) 以下では、第1項が無視でき、 P_1 は P_0 の二乗に比例するとみなせる。従って、 P_0 を $10^2 \sim 10^5$ Paまで3桁変化させれば、 P_1 を6桁変化させることができる。実際には、 P_0 が低下すると、キャピラリー1を流れる気体が中間流になるため、 P_1 は P_0 の二乗に比例しなくなる。よって、 P_1 のダイナミックレンジを6桁まで大きくすることはできないが、4~5桁とすることは十分可能である。

上記と同様に、真空容器BからCに気体が流れ込む。真空容器Cには、キャピラリー2のコンダクタンスによって決まる圧力差が、真空容器Bとの間に生じる。真空容器BからCに流れる流量を q とすると、

$$\begin{aligned} q &= C_2(P_1 - P_2) \\ &= C_3(P_2 - P_3) \\ &= S_2 P_3 \end{aligned} \quad (16)$$

となる. S_0 は真空ポンプの排気速度である.

これらの式より，圧力比 P_2/P_1 を求めると

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{C_1 + \frac{C_1 C_2}{S_2}}{C_1 + C_2 + \frac{C_1 C_2}{S_2}} = R \quad (17)$$

となる. ここで圧力比 P_0/P_1 を R と定義する.

気体の流れが分子流であれば、コンダクタンス C_1, C_2 は圧力に依存せずに一定となる。ターボ分子ポンプの排気速度 S_2 も一定とみなせる場合には、圧力比 R は一定となる。従って、圧力比 R を予め測定しておけば、圧力 P_1 を測定することにより真空容器Cの圧力場 P_2 を決定できる。

$$P_2 = P_1 \cdot R \quad (18)$$

圧力比 R は、真空容器 B と C に取り付けたスピニングローター真空計（SRG）で精密に測定する。圧力比 R を 10^{-3} になるように設計すると、 P_1 が $0.1 \sim 10$ Paの時、 P_2 が $10^{-4} \sim 10^{-2}$ Paとなり、測定可能領域が $10^{-4} \sim 10$ PaであるSRGで測定できる。また同時に、圧力比 R が一定となることも実験で示すことができる。圧力比 R を決定後、 P_1 を 0.1 Paから 10^{-4} Paまで下げることにより、 P_2 を 10^{-4} から 10^{-7} Paまで設定できる。

キャピラリー2を流れる気体が分子流になるためには、キャピラリー直径 D と平均自由行程 λ の比（クヌーセン数）が0.3より小さいことが条件であると言われている^{1,4)}。平均自由行程 λ は以下の式で表される。

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2n\pi}d^2} \quad (19)$$

ここで、 n は気体密度、 d は分子直径である。窒素分子 ($d=0.375$ nm) の場合¹⁾、 $0.1\sim 10$ Paの平均自由行程は 25°C で 660 mm ~ 0.66 mmである。よって、キャピラリー-2の直径 D が 0.02 mm以下の場合、分子流条件が満たされる。しかし、この条件はあくまで目安であり、正確な測定には実験で確かめる必要がある。

3.2.2 不確かさの見積もり

発生する圧力場の不確かさの要因には、(18)式より、圧力 P_1 の測定の不確かさ $u(P_1)$ 、圧力比 R の不確かさ $u(R)$ が考えられる。それ以外に温度変動 $u(T)$ も不確かさの要因となる。

$$\left(\frac{u(P_2)}{P_2}\right)^2 = \left(\frac{u(P_1)}{P_1}\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2 + \left(\frac{u(T)}{T}\right)^2 \quad (20)$$

(1) 圧力 P_1 の測定の不確かさ $u(P_1)$

校正されたSRGで測定する. SRGは分子流領域で気体

の粘性と圧力が比例することを利用する真空計で、その関係は以下の式で表される³⁾。

$$P = K \cdot P_{\text{read}} = -\frac{K\pi r\rho}{10\sigma} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \left(\frac{\dot{\omega}}{\omega} \right) \quad (21)$$

P は圧力、 K は校正によって得られる補正係数、 P_{read} はSRGの読み値、 r はローター球の半径、 ρ はローター球の密度、 σ は熱適応係数、 R は気体定数、 T は温度、 M は実効的な質量数、 ω はローター球の回転速度、 $\dot{\omega}$ は ω の時間微分である。実効的な質量数 M とは、混合ガスの分子数の比を、 $m_1, m_2, \dots, m_n$ とした n 成分の混合ガスについて、

$$m_1\sqrt{M_1} + m_2\sqrt{M_2} + \dots + m_n\sqrt{M_n} = \sqrt{M} \quad (22)$$

として表される。従って、校正されたSRGによる圧力測定の不確かさ $u(P)$ は、以下の式で表される。

$$\begin{aligned} \left(\frac{u(P)}{P} \right)^2 &= \left(\frac{u(K)}{K} \right)^2 + \left(\frac{u_0(P)}{P} \right)^2 + \left(\frac{u(\sigma)}{\sigma} \right)^2 \\ &+ \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{u(M)}{M} \right)^2 + \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{u(T)}{T} \right)^2 \end{aligned} \quad (23)$$

$u(K)$ はSRGの校正不確かさ、 $u_0(P)$ は指示値のバラツキ(標準偏差)、 $u(\sigma)$ はSRGの輸送や設置に伴い、熱適応係数が変動することによる不確かさ、 $u(T)$ は温度測定の不確かさ、 $u(M)$ は実効的な質量数、即ち気体純度による不確かさである。ここでは、 $u_0(P)$ を 10^{-6} Pa、 $u_1(P)$ を膨張法で校正した場合の校正不確かさ¹⁹⁾、 $u(\sigma)$ を0.3 %、 $u(T)$ を0.1 Kとして、SRGによる圧力測定の不確かさを見積もった。 $u(M)$ は、真空容器のバックグラウンドの圧力が十分低く、99.999 %のガスを使うため無視できるとした。また、実際にSRGで得られる圧力の読み値は、指示値からオフセットを引かなくてはならない。よって、オフセットの安定性も不確かさに含まれるが、ここでは考慮していない。

表4に、以上の結果をまとめた。SRGによる圧力測定の合成標準相対不確かさは、 10^{-4} ~ 10 Paで1.14~0.34 %となった。

(2) 圧力比 R の測定の不確かさ

真空容器Bの圧力 P_1 が0.1~10 Pa、真空容器Cの圧力 P_2 が 10^{-4} ~ 10^{-2} Paとなる領域で、校正されたSRGを使用し、圧力比 R を測定する。圧力比 R の測定の不確かさを $u(R)$ と置くと、

$$\left(\frac{u(R)}{R} \right)^2 = \left(\frac{u(P_1)}{P_1} \right)^2 + \left(\frac{u(P_2)}{P_2} \right)^2 \quad (24)$$

で表される。圧力 P_1 が1~10 Pa、圧力 P_2 が 10^{-3} ~ 10^{-2} Paの時、 $u(P_1)$ 、 $u(P_2)$ は表4で示した通りである。従って、圧力比 R の合成標準相対不確かさ $u(R)$ は0.49 %、圧力 P_1 が0.1~1 Pa、圧力 P_2 が 10^{-4} ~ 10^{-3} Paの時、 $u(R)$ は1.19 %で求めることができる。

(3) 温度変動による不確かさ

温度変動は0.1 Kとおき、 $u(T)/T$ は0.03 %とした。

よって、この多段式圧力分配法を用いた校正装置で発生できる真空圧力場の合成標準相対不確かさ ($k=1$) は、1.24 ~ 0.60 %となった。得られた結果を表5にまとめた。

このように、多段式圧力分配法を用いると、 10^{-7} ~ 10^{-3} Paにかけて、合成標準相対不確かさ ($k=1$) が1.24~0.60 %で、標準圧力場をつくることができるという見通しを得た。この値は分圧真空計の安定性に比べて十分小さいと考えられる。

ただしここでは、真空容器A、B、Cの温度差が十分小さいこと、圧力設定器の設定圧力の変動がSRGの圧力測定の不確かさより十分小さいことを仮定した。また、混合ガスの標準圧力場を発生する場合には、真空容器A、Bを複数用意して、それぞれに異なる種類のガスを導入する。この時には、混合ガスの均一性が新たな不確かさの要因となる。実際に、分圧真空計の校正を行うにあたっては、これらの影響についても考慮する必要がある。

表4 校正されたスピニングローター真空計による圧力測定の不確かさの見積もり

圧力範囲 (Pa)	校正の 不確かさ ($k=1$)	測定の バラツキ	温度	σ 値	合成標準 相対不確かさ ($k=1$)
$10^0 - 10^1$	0.16 %	0.00 %	0.03 %	0.3 %	0.34 %
$10^{-1} - 10^0$	0.18 %	0.00 %			0.35 %
$10^{-2} - 10^{-1}$	0.18 %	0.01 %			0.35 %
$10^{-3} - 10^{-2}$	0.19 %	0.10 %			0.37 %
$10^{-4} - 10^{-3}$	0.46 %	1.00 %			1.14 %

表5 多段式圧力分配法で発生できる真空圧力場の圧力範囲と不確かさの見積もり

発生圧力			相対不確かさ			
P_1 (Pa)	圧力比 R	発生圧力 (Pa)	圧力 P_1	圧力比 R	温度 変動	合成 ($k=1$)
10^0 - 10	10^{-3}	10^{-3} - 10^{-2}	0.34 %	0.49 %	0.03 %	0.60 %
10^{-1} - 10^0		10^{-4} - 10^{-3}	0.35 %			0.60 %
10^{-2} - 10^{-1}		10^{-5} - 10^{-4}	0.35 %			0.60 %
10^{-3} - 10^{-2}		10^{-6} - 10^{-5}	0.37 %			0.61 %
10^{-4} - 10^{-3}		10^{-7} - 10^{-6}	1.14 %			1.24 %

3.3 分圧真空標準の供給と課題

全圧計の校正の場合、正確に求めた標準圧力場の圧力値と、その時の真空計の読み値を示している。しかし、分圧真空計の校正では、前章に述べた様な分圧真空計に特有の振る舞いがあるために、単純に校正値を示すだけでは不十分である。例えば、分圧真空計では、一種類のガスを導入しても、クラッキングにより複数の m/q でイオン電流が得られるため、校正圧力値に対して、クラッキングパターンに対応した、複数の m/q のイオン電流を示す必要があるかもしれない。

また、混合気体の分圧分析のニーズがある場合には、一種類の気体毎に校正するだけでなく、数種類のガスを同時に校正装置に導入し、一度で複数のガス種について校正を行う方法もある。校正は基本的に、一種類のガス毎に行った方が不確かさが小さくなるが、数種類のガスを同時に校正すると、校正に要する時間が短くなり、尚且つ、ガス種同士の相互作用が感度係数に及ぼす影響についても調べることができる。

さらに、これまでの分圧真空計に値付けする方法以外に、NMIJで値付された混合標準ガスリークを供給するというサービスもありうる。この方法では感度係数の絶対値を求めることはできないが、ガス種同士の相対感度係数をチェックすることができ、ユーザーにとっては有効なサービスになるかもしれない。

分圧真空標準の供給を行う上で、把握する必要がある課題は、第一に、校正のための安定した標準圧力場をつくることである。次に、標準圧力場を用いて、代表的ないくつかの分圧真空計の特性を調べ、安定に使用できる条件を見出す必要がある。分圧真空計を校正するに当たって、調べておくことが望ましい特性を以下に列記した。

- ・感度係数の長時間安定性
- ・大気暴露、輸送、ベーキング、脱ガス処理が感度係数に及ぼす影響
- ・分圧真空計の種類や設定条件による感度係数の安定性の変化

- ・室温、設置位置、他の真空計の干渉など環境に起因する感度係数の変化
- ・化学的に活性な気体を計測した際の感度係数の変化
- ・全圧が高くなると、空間電荷効果によって感度係数が変化するので、感度係数が変化しない全圧の圧力領域

4. 日本及び諸外国における真空標準の現状

図14に、独立行政法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター (NMIJ) による圧力真空標準の整備計画を示す²⁰⁾。日本の真空標準は、従来は標準マクラウド真空計 (10^{-2} ~ 1 Pa) で、現在は膨張法により依頼試験、及びJCSSによる標準の供給が行われている。トランスファー真空計としてスピニングローター真空計 (SRG) 及び隔膜真空計が使用され、拡張不確かさ ($k=2$) は、SRGを使用した場合、 10^{-4} ~ 10 Paで0.91~0.32 %、隔膜真空計を使用した場合、 10^{-2} ~ 10 Paで2.84~0.28 %である。さらに、2005年度にオリフィス法、2006年度に分圧真空標準、2007年度に超高真空標準の供給に向けて整備が進められている。分圧真空標準が整備の目的とする圧力領域は 10^{-7} ~ 10^{-3} Paである。これは、分圧真空標準のトランスファー真空計として有望な候補である四重極質量分設計で、感度係数の線形性が期待できる領域に対応している (図9)。

一方、分圧真空標準は、世界的に見ても未だ研究レベルで、標準の立ち上げは進んでいない。The BIPM key comparison database (KCDB)のAppendix Cに分圧真空標準の記述はない²²⁾。また、NISTやPTBにおいても、一般の校正リストに分圧真空標準は含まれていない^{23), 24)}。参考のために、図15に各国の真空標準 (全圧) の整備状況を示す²²⁾。分圧真空標準が目的とする圧力領域 (10^{-7} ~ 10^{-3} Pa) で、各国の拡張不確かさ ($k=2$) は6.0~0.3 %である。分圧真空標準では、全圧の真空標準に比べて、より多くの不確かさの要因が存在するため、不確かさは大きくなると予測される。

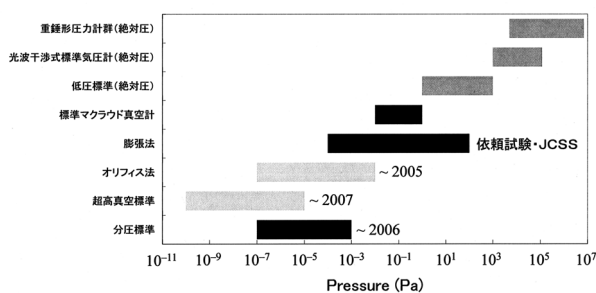


図14 NMIJによる圧力真空標準の標準整備計画

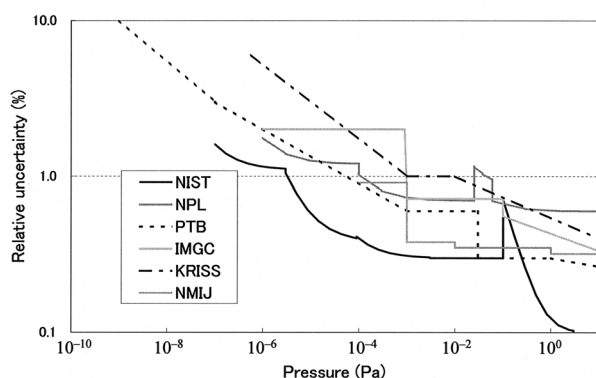


図15 各国の真空標準（全圧）の整備状況

5. まとめ

真空標準の整備計画に基づいて、整備を進めている分圧真空標準について調査した。

第1章では、分圧真空計の用途について調査し、校正の必要性を述べた。真空装置の運転状態を把握するには、全圧だけでなく分圧の測定が重要であり、分圧真空計の校正が必要となる。

第2章では、分圧真空計の原理と特性について述べた。分圧真空計は、イオン化部、質量分離部、検出部から構成される。様々な方式によるイオン化部、質量分離部、検出部が存在し、これらで特性が異なる。またここでは、分圧真空計の感度係数、クラッキングパターン、及び特に広く使用されている四重極質量分析計の特性についてもまとめた。

第3章では、分圧真空計の校正方法と課題について述べた。分圧真空計を校正するためには、安定した標準圧力場を発生方法する必要がある。分圧真空計の校正に用いることができる標準圧力場の発生方法は、オリフィス法、圧力分配法、比較校正法がある。ここでは、多段式圧力分配法による標準圧力場の発生方法についてまとめ、実現性を検討した。10⁻⁷～10⁻³ Paにかけて、合成標準相対

不確かさ ($k=1$) が1.24～0.60 %で、標準圧力場をつくることができるという見通しを得た。この値は分圧真空計の安定性に比べて十分小さいと考えられる。最後に、分圧真空標準の供給方法と課題についてまとめた。

第4章では、日本及び諸外国の真空標準の現状について述べた。世界的に見ても分圧真空標準は未だ研究レベルであり、標準の立ち上げは進んでいない。分圧真空標準の目標範囲は10⁻⁷～10⁻³ Paで、2006年度の立ち上げを予定している。

謝 辞

本調査研究を行うにあたり、秋道齊氏、平田正紘氏には多くのご指導を賜りました。また、圧力真空標準研究室の皆様には様々な助言を頂きました。ここに御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 日本真空協会編, 真空夏期大学テキスト (平成14年).
- 2) 熊谷寛夫, 富永五郎編著, 真空の物理と応用 第8版 (裳華房, 1983年).
- 3) 金持徹編, 真空技術ハンドブック (日刊工業新聞社, 1990年).
- 4) 山科俊郎, 広畑優子著, 真空工学 (共立出版株式会社, 1994年).
- 5) 株式会社アルバック編, 真空ハンドブック (オーム社, 2002年).
- 6) N. Ogiwara, M. Shiho, Y. Ueda, *Vacuum* **44** (1993) 661.
- 7) T. Fujii, *Mass Spectrum. Rev.* **19** (2001) 111.
- 8) Pfeiffer Vacuum, Mass spectrometer 2002-2004
- 9) W.R. Blanchard, P.J. McCarthy, H.F. Dylla, P.H. LaMarche, J.E. Simpkins, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4** (1986) 1715.
- 10) A. Calcatelli, M. Bergoglio, G. Rumiano, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5** (1987) 2464.
- 11) L. Lieszkovszky, A.R. Filippelli, C.R. Tilford, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8** (1990) 3838.
- 12) J.A. Basford, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9** (1991) 1991.
- 13) W.E. Austin, J.H. Leck, J.H. Batey, *J. Vac. Sci. Technol.* **A10** (1992) 3563.
- 14) M.C. Cowen, W. Allison, J.H. Batey, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12** (1994) 228.
- 15) M. Hirata, M. Ono, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9** (1991) 1986.

- 16) C. R. Tilford, S. Dittmann and K. E. McCulloh, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988) 2853.
- 17) D. Li nad K. Jousten, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** (2003) 937.
- 18) 平田正紘, 真空, Vol.48, No.12 (2005) 599.
- 19) 秋道 斉, 新井健太, 小松栄一, 平田正紘, KEK Proceedings 2004-1 (2004) 69.
- 20) 「標準供給計画 物理標準に関する整備計画」, (独) 産業技術総合研究所 計量標準総合センター, 2003年
- 21) The BIPM key comparison database, Appendix C: Calibration and Measurement Capabilities., <http://kcdb.bipm.org/>
- 22) <http://www.cstl.nist.gov/div836/836.06/>
- 23) http://www.dkd.ptb.de/en/_laboratorien.htm