

ナノテクノロジー計量計測における国際標準化

Current Activities on the International Standardizations for the Measurement and Characterization of Nanotechnologies

藤 本 俊 幸^a, 一 村 信 吾^b

Toshiyuki Fujimoto and Shingo Ichimura

^a独立行政法人産業技術総合研究所計測標準研究部門

^b独立行政法人産業技術総合研究所

要 旨 ナノテクノロジーの産業への応用・展開が進展している現状を受け、2005年5月、ISO（国際標準化機構）の中にナノテクノロジーを専門に扱う新しい技術委員会（TC229）が発足した。ここでは、ナノテクノロジー国際標準化の中核となっているTC229において、標準化が進められている計量計測に関連した項目と、標準化に対する戦略について紹介する。

キーワード：国際標準化，ナノテクノロジー，計量，計測

1. はじめに

20世紀後半から著しい進展をみせたナノテクノロジーは、近年、産業への応用が進められている。ナノテクノロジーはその分野横断的の性質から、半導体産業をはじめとするエレクトロニクスから、医療まで広い分野にわたって社会に大きな便益をもたらすことが期待されている。一方、テクノロジーの革新性および将来における不確実性から人々に漫然とした不安を生じさせており、ナノテクノロジーの社会受容性向上への配慮が必要となっている。

ナノテクノロジーがサイエンスの領域からテクノロジーとして利用されるに伴って、その利便性および社会受容性の向上のため、標準化の必要性が高まってきた。ナノテクノロジー国際標準化の動きは、米国、英・仏・独を中心とする欧州各国、そして日本によって活発化され、2005年5月にはISO（国際標準化機構；International Standard Organization）内に、ナノテクノロジーを専門に扱う新しい技術委員会（TC229）が設置された。ISO/TC229設置とほぼ同時期にASTM（米国材料試験協会；American Society for Testing and Materials）およびCEN（欧州標準化委員会；Comité Européen de Normalisation）に、それぞれASTM E56およびCEN/TC352が、更に2006年5月にはIEC（国際電気標準会議；International Electrotechnical Commission）にIEC/TC113が、ナノテクノロジーを専門に取り扱う技術委員会として新設され、世界的規模でナノテクノロジーの標準化が進められている。

本稿ではナノテクノロジー国際標準化において中心的な役割を担っている、ISO/TC229の設立からの経緯を紹介するとともに、計量・計測分野における標準化戦略および現在進められている作業項目について解説する。

2. ISO/TC229の活動経緯および構造

2005年5月に設置されたISO/TC229（議長国および幹事国：英国）は同年11月にロンドンで開催された初回総会において、TCのスコープおよび構造を決定した。

TCのスコープは以下の通りである。

以下の一方もしくは両方を含むナノテクノロジー分野における標準化

1. 大きさに依存する現象の開始が一般的に新しい応用を可能にするような、一次元あるいは複数の次元において、通常100ナノメートル以下ではあるが、これには限定しない、ナノスケールの物質と過程の理解と制御。
2. 個別の原子、分子、バルク物質の性質とは異なるナノスケール物質の性質を活かした、より高度な材料、装置、システムを創造するための、ナノスケール物質の性質の利用。

また、作業プログラムの効率的展開を進めるため、当面下記3領域の作業グループを設置することとした。

WG1 用語と命名法（議長：Clive Willis（カナダ））

WG2 計測とキャラクターゼーション（議長：一村信吾（日本））

WG3 健康、安全性および環境（議長：Stephen Brown（米国））

^a 〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 産総研つくば中央第5
FAX: 029-861-6336
2009年6月1日受付

以後

- 2006年 5月 : 第2回総会 (東京)
- 2006年 12月 : 第3回総会 (ソウル)
- 2007年 5月 : 第4回総会 (ベルリン)
- 2007年 11月 : 第5回総会 (シンガポール)
- 2008年 5月 : 第6回総会 (ボルドー)
- 2008年 11月 : 第7回総会 (上海)

と、約半年に一度総会が行われている。ボルドー総会より、新たな作業領域としてWG4 材料規格(議長:Limin Wang(中国))が追加された。

参加者数も年々増加しており、上海総会では200名以上が出席した。また、現在、P-メンバー(Participating:投票権を有する)が、32カ国、O-メンバー(Observing)が8カ国となっている。

また、ナノテクノロジーの分野横断的な性格を反映して、

1. TC201, 202をはじめとした17のISO内部委員会
2. IEC (IEC/TC113)
3. BIPM (国際度量衡局: Bureau International des Poids et Mesures), VAMAS (新材料および標準に関するベルサイユプロジェクト: Versailles Project on Advanced Materials and Standards), OECD (経済協力開発機構: Organisation for Economic Cooperation and Development)をはじめとした、7組織とリエゾン関係を結んでいる。

特にWG1(用語命名法)およびWG2(計測とキャラクターリゼーション)はIEC/TC113とジョイントWGを形成して一体とした運用が行われている。

ISO/TC229の構造および対応する国内審議委員会の構成を図1に示した。

ISO/TC229に対応する国内審議委員会は、ナノテクノロジー

ジーが分野(業界)横断的な技術であることや、その産業化が未成熟である等の理由から、独立行政法人 産業技術総合研究所(以下産総研)の工業標準部が事務局を担当している。

3. WG2(計測とキャラクターリゼーション)における標準化活動の経緯

WG2の活動を示すキーワードは、“Measurement and Characterization”に設定された。その狙い(Scope)とするところは、「度量衡と標準物質に対するニーズを考慮の上で、ナノテクに向けた計測、キャラクターリゼーション、試験評価などの手法に関する標準・規格を開発する」ことであり、このキーワードは次のように概念整理できる。

“Measurement”(計測)は、「物質の特性や属性を何らかの基準(具体的には標準)と量的に比較すること」であり、「計量」がWG2の活動のバックボーンとなる。“Characterization”は、キャラクターリゼーションと記述する以外に適当な訳語がないが、その意味は(1967年に米国のNational Research Councilで用いられた定義によると)「物質の調製、解析、利用に重要な組成や構造などの特性を、その物質を再生産するに十分なだけ記述すること」と整理されている。

日本がコンビーナを務めているWG2では、その活動を展開するに際して、日本のナノテク素材産業界やナノテク素材のユーザ(消費者を含む)にとって、CNT(カーボンナノチューブ)やフラーレンの調製(創製)や解析に係わる標準化が重要であるとの認識から、WG2のキーワードの、“Measurement”より“Characterization”に軸足を置いて「カーボン系ナノ素材」という特化した目標設定を行った。

第2回の総会では、この選択に対して活発な議論がなされた。支持を表明したのは日本、米国、カナダなどで、不支持意見はオランダ、ドイツ、スイスなどから提示された。不支持の理由は、「ナノ物質・構造を広く捉えて対象とした計測・

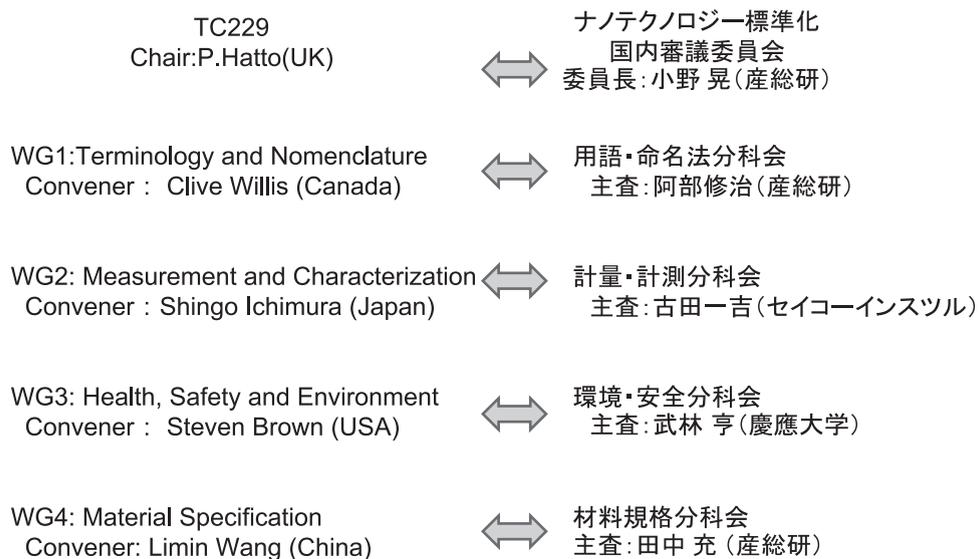


図1 ISO/TC229の構造と対応国内審議委員会

評価法の標準化を考えるべき」との考えに基づくものであった。議論は白熱化した。リエゾン機関として参加していたTC201（表面化学分析）議長の「横断的な計測手法を対象にすると他のTCの活動と重なってしまう」という主張がなされ、最終的にはCNTとフラーレンを対象とした計測・評価法から標準化をすすめることで合意に至った。

この標準化活動は、日本と米国がリーダーシップをとり、それに韓国、中国、英国、オーストラリアなどが協力することも第2回会議で決定された。日本は、多層CNT、フラーレンの評価に必要と考えられる（また現実に使用している）計測法の標準化を進めることを主な基本方針とし、米国は、単層CNTに強い関心から、その評価に向けて6つの計測手法（TEM、SEM、EDX、熱分析、赤外・可視・紫外吸収分光、ラマン分光）を重点項目として提示した。計測法を限定することで標準化のスピードを高めたい意識の現れとも考えらる。

第3回の総会において、WG2として優先的に取り組む、CNTとフラーレンを対象とした計測・評価法の標準化方針が決定された。これは計測手法と評価される物理・化学特性を両軸としたマトリックスとして整理し、計測手法毎にCNT等に用いる際の主な注意事項を早期発行が可能なTS（Technical Specification：技術仕様書）として作成し、特定の手法を用いて特定の特性を評価する場合の詳細をIS（International Standard：国際標準）として作成する方針である。また、同会議において、マトリックス項目の標準化を主導する国も決定された。

SWCNT（単層カーボンナノチューブ）のマトリックスと標準化の主導国を図2に示した。また、MWCNT（多層カーボンナノチューブ）のマトリックスを表1に示した。

MWCNTの標準化では、マトリックス自体をTSとして日本が主導して規格化することとなった。

日本では、原案作成に向けてNBCI（ナノテクノロジー協会）が事務局となり、産学官からの専門家を結集した、ナノカーボン標準化委員会を組織して、活動が行われている。

4. WG2における標準化活動の現状

4.1 SWCNTのキャラクタリゼーション標準化

図2のマトリックスに基づき、計測手法毎に標準化の主導を表明した国から、新規作業項目の提案が行われた。個別の作業項目と現状は以下の通りである。

1) ISO/WD TS 10797: Use of TEM in the Characterization of SWCNTs

米国と日本の共同提案。チューブ壁の構造、チューブ表面の清浄度、CNT合成に用いられる触媒の混入等に関する情報が得られるが、主にSWCNTのチューブ径を評価する手法として位置付けられている。2007年4月13日に新規作業項目として承認されたが、米国、日本双方のプロジェクトリーダーが途中で交代したこともあり、未だFWD（Final Working Draft：最終作業原案）が提出されていない。

2) ISO/WD TS 10798: Use of SEM & EDXA in the Characterization of SWCNTs

米国提案。CNTのバンドリング度、チューブの直径や長さ等に関する情報も得られるが、主にEDXA（エネルギー分散型X線分析）を用いて、試料中の炭素以外の不純物を評価する手法として位置付けられている。現在FWD案がエキスパートに配信されており、近日中にCD（Committee Draft）投票（TSはCD投票で承認されれば発行可能）に掛かる予定。

Property Category	Method						
	SEM/EDX (Lead:USA)	TEM (Lead:USA, Co-lead:Japan)	Raman Spectroscopy (Lead:USA)	UV-Vis-NIR Absorption (Lead:Japan)	NIR-PL/ Fluorescence (Lead:Japan)	TGA (Lead:USA, Co-lead:Korea)	TG-MS (Lead:Japan)
Morphology	Tube structure, bundle thickness, orientation	Wall structure, amorphous carbon, metal catalyst coatings					
Purity	Non-carbon impurities	Tube surface cleanliness	Nanotube and non-nanotube carbon	Carbonaceous content (Quantitative) (Lead:USA)		Non-carbon content (Quantitative) ----- Non-CNT content (Quantitative)	Non-carbon content (Quantitative)
Length and Diameter	Length and diameter	Tube diameter, metal cluster size	Diameter (Lead:Japan)	Diameter (Lead:Japan)	Diameter		
Tube Type			Metallic/ Semiconducting	Metallic/ Semiconducting (Lead: USA, Co-lead: Korea)	Chirality (Semi conducting tubes)		
Dispersability/ Solubility	Tube bundling			Tube bundling or separation (solution)	Tube bundling		
Additional						Oxidation/transition temperatures	Oxidation/transition temperatures

図2 SWCNTのキャラクタリゼーション標準化に向けたマトリックス

表 1 MWCNT のキャラクタリゼーション標準化に向けたマトリックス

Category	property	method
purity	moisture content	weight loss measurement
purity	ash content	weight loss measurement
purity	metallic residual content	ICP-AES ^a , XRF ^b
purity	volatile content	weight loss measurement
purity	polyaromatic hydrocarbons	HPLC-MS ^c
purity	carbon materials excluding MWCNT	SEM
purity	disorder	Raman spectroscopy
physical property	burning property	TG/DTA ^d
physical property	stacking nature	XRD ^e , TEM
geometrical property	inner diameter	TEM
geometrical property	outer diameter	SEM and/or TEM
geometrical property	length	SEM or TEM
geometrical property	morphology	SEM and/or TEM

^a ICP-AES: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy

^b XRF: X-ray fluorescence analysis

^c HPLC-MS: High Performance Liquid Chromatograph-mass spectrometer

^d TG/DTA: Thermogravimetric/Differential thermal analysis

^e XRD: X-ray diffractometer

3) ISO/WD TS 10868: Use of UV-vis-NIR absorption spectroscopy in the Characterization of SWCNTs

日本提案. 試料中の平均的なチューブ径や電気的特徴(金属的・半導体的)を評価できる. 現在, CD 投票中である.

4) ISO/CD TS 10867: Characterization of SWCNTs using NIR-PL spectroscopy

日本提案. チューブの Chirality を評価する主要な手法. 既に CD 投票により, 発行は承認されており, 現在投票時に付与されたコメントを基に改訂中.

5) ISO/CD TS 11251: Use of EGA-GCMS in the Characterization of SWCNTs

日本提案. 主に試料の純度(全炭素中の CNT の比率)を評価する手法. 現在, CD 投票中である.

6) ISO/AWI TS 11308: Use of TGA in the purity evaluation of SWCNTs

米国・韓国の共同提案. 試料の純度(全炭素中の CNT の比率)を評価する手法. 現在 WD を作成中.

7) ISO/AWI TS 10812: Use of Raman in the Characterization of SWCNTs

米国提案. 試料の純度やチューブ径, チューブの電気的特性等を評価する手法. WD の作成段階.

4.2 MWCNT のキャラクタリゼーション標準化

前述の通り, MWCNT においては, 評価手法と評価される特性のマトリックスを TS として発行すべく進められている. 具体的には下記の TS 案(日本提案)が既に CD 投票で承認されている. 現在, 投票時のコメントに対応するための改訂が行われている.

ISO/CD TS 10929: Measurement Methods for the characterization of MWCNT

また MWCNT では, 韓国より MWCNT の形状を評価し, それを記述する方法として bending ratio という概念が提案されており, 下記にて TS の作成が進められている.

ISO/AWI TS 11888: Determination of meso-scopic shape factors of MWCNTs

Bending ratio (D_b) は MWCNT の端から端までの直線距離を R, 形状をトレースした実際の長さを L として

$$D_b = R^2/L^2$$

として定義されている. 同概念の導入に関して, コイル状になっている MWCNT とそれ以外との区別も付かない等の理由から, 米国をはじめとして強い批判が出ており, 規格化作業の難航が予想される.

4.3 SWCNT, MWCNT 共通のキャラクタリゼーション標準化

CNT の試料中には合成時に利用される触媒等の金属不純物成分が混入する. 金属不純物量を評価する手法として, 下記の ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) を利用した方法が中国より提案され, 作業が開始されている. ここでは, 測定用試料の調製法や装置の校正法等が主な議論になると考えられる.

ISO/NP TS 13278: Determination of Metal Impurities in CNTs Using ICP-MS

4.4 CNT 以外のキャラクタリゼーション標準化

WG2 においては, カーボンナノ材料のキャラクタリゼーション標準化を最優先として取り扱ってきたが, それ以外に

も早期に標準化すべき対象も当然存在する。WG2 では標準化の必要性および緊急性について、全エキスパートへアンケート調査を行い、WG2 の標準化戦略として優先的に取り組むべき課題を纏めた¹⁾。

同標準化戦略として6つの優先的に取り組むべき対象と、特に標準化の必要性および緊急性が高い項目は、以下のとおりである。

- 1) CNT 関連の計測とキャラクタリゼーション標準化
 - 直径・長さの分布
 - 計測に向けた、試料調製法
- 2) 工業的に調製されたナノ粒子の計測とキャラクタリゼーション標準化
 - 粒径（分布を含む）
 - 形状
 - 純度（ナノ粒子の組成を含む）
 - 凝集度
- 3) ナノコーティング（薄膜）の計測とキャラクタリゼーション標準化

- 膜厚
 - ひっかき強度
 - 摩擦係数
 - 空隙率
- 4) ナノ構造材料の計測とキャラクタリゼーション標準化（組成・空孔度等）
 - 組成分布（ナノ粒子内における組成の分布）
 - 組成（ナノ粒子の組成）
 - 空隙率
 - 5) ナノ領域における計量方法の標準化（長さ、微小力等）
 - 長さ
 - 表面粗さ
 - SPM の校正法（プローブの評価を含む）
 - 電子顕微鏡の倍率校正法
 - 6) 標準物質のおよび試験用試料の標準化と利用法
 - 標準ナノ粒子
 - 格子状物質等、長さ校正用物質

これらの検討結果を受け、CNT 以外のキャラクタリゼー

表2 ISO/TC229 WG2 における作業項目

Title	提案日	規格の種別	現状	提案国
ISO/WD TS 10797 Use of TEM in the Characterization of SWCNTs	2007/1/4	TS	WD	米国, 日本共同提案
ISO/WD TS 10798 Use of SEM and EDXA in the Characterization of SWCNTs	2007/1/5	TS	WD	米国
ISO/WD TS 10868 Use of UV-Vis-NIR absorption spectroscopy in the Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs)	2007/1/31	TS	CD	日本
ISO/CD TS 10867 Nanotechnologies—Characterization of single-wall carbon nanotubes using near infrared photoluminescence spectroscopy	2007/1/31	TS	CD	日本
ISO/CD TS 10929 Measurement methods for the characterization of multi-wall carbon nanotube	2007/2/28	TS	CD	日本
ISO/CD TS 11251 Nanotechnologies—Use of Evolved Gas Analysis-Gas Chromatograph Mass Spectrometry (EGA-GCMS) in the Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs)	2007/5/17	TS	CD	日本
ISO/AWI TS 11308 Nanotechnologies—Use of Thermo Gravimetric Analysis (TGA) in the purity evaluation of Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNT)	2007/5/22	TS	WD	米国, 韓国共同提案
ISO/AWI TS 10812 Nanotechnologies—Use of Raman Spectroscopy in the Characterization of Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs)	2007/5/31	TS	WD	米国
ISO/AWI TS 11888 Determination of meso-scope shape factors of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)	2007/9/3	TS	NWIP	韓国
ISO/CD 12025 General Framework for Determining Nanoparticle Content in Nanomaterials by Generation of Aerosols	2007/10/18	IS	CD	ドイツ
ISO/NP TS 13126 Artificial gratings used in nanotechnology—description and measurement of dimensional quality parameters	2008/11/14	TS	WD	ドイツ
ISO/NP TS 13278 Determination of Metal Impurities in Carbon Nanotubes (CNTs) Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy (ICP-MS)	2009/1/15	TS	WD	中国
NWIP TR XXXXX Use of UV-VIS-NIR absorption spectroscopy in the measurement of composition of metallic and semiconducting Single Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs)	2009/5/11	N561	NWP	韓国

ション標準化も始まりつつある。

現在作業項目として標準化が進められているのは下記2項目である。

1) ISO/CD 12025: General Framework for Determining Nanoparticle Content in Nanomaterials by Generation of Aerosols.

ドイツ提案。材料のナノ粒子の発生し易さ (Dustiness) を評価する手法。現在 CD 投票中。

2) ISO/NP TS 13126: Artificial gratings used in nanotechnology—description and measurement of dimensional quality parameters.

ドイツ提案。幾何形状の記述方法と格子状物質の利用に関する標準化

WG2 で現在標準化が進められている項目を表2に纏めた。

5. ナノ環境・安全 (nano EHS) に対する、計測とキャラクター化の活動

ナノテクノロジーの環境影響や健康・安心 (nano EHS) は、ナノテクノロジーの産業応用、また同時に必要となる社会受容性確保のためにも重要な課題である。TC229 では WG3 (Health, Safety and Environment) が中心となって OECD とも協調しながら nano EHS に向けた標準化活動を行っている。

現在、ナノ物質の毒性評価に特に重要となる物理的・化学的特性および、その測定法、測定量 (measurand) の詳細について WG3 と WG2 共同で検討が進められている。

2009年5月31日時点では、特に重要な物理的・化学的特性として下記8項目がリストされている。

1. Aggregation state/Agglomeration
2. Composition
3. Particle size/size distribution
4. Shape

5. Solubility/Dispersibility

6. Surface area

7. Surface chemistry

8. Surface Charge

測定法と測定量、および既標準等の情報も含めた詳細は、同年6月の総会で中間報告される予定である。

6. おわりに

ナノテクノロジー標準化の中核をなしている、ISO TC229 において、標準化が進められている計測計測に関連した項目について、標準化の戦略を交えて紹介した。

ナノ材料やナノ構造の計測において、評価結果が測定手法に依存することが良く指摘されている。これは計測装置の高度化により、各測定法の再現性が著しく向上したのに対して、実際に測定されている量 (measurand) に対する詳細な理解が遅れていることが主因である。ISO等の国際標準化は、手続きを規定することによって、評価結果に汎用性を付与することが可能であり、ナノテク産業の発展に向けて強力なツールとなることが期待できる。一方、基本物理量へのトレーサビリティ、測定量の本質的理解、不確かさの正確な見積もり等を基礎とする計量学的アプローチもナノ計測に対して積極的に進められている。

今後、相互に協調して高度化されていくに従い、ナノ産業の円滑な発展に寄与するのみならず、新たなナノサイエンスの萌芽となることを期待してやまない。

文 献

- 1) "Outline strategy for ISO TC229/WG2 Ver. 8.0" 2008 (unpublished), prepared by the Study Group on Strategy of ISO TC229/WG2 (led by Hossain K/NPL)