

Readout

HORIBA Technical Reports

August 2022 No. **56**

特集 メガトレンドにおける分析ソリューション

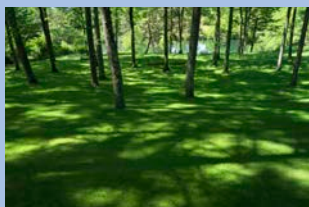


HORIBA

<https://www.horiba.com/jp/publications/readout/>



HORIBAはメガトレンドをリードする3つの領域、「エネルギー・環境」「バイオ・ヘルスケア」「先端材料・半導体」において、「はかる」技術で貢献しています。本号ではこれらの3つの領域に向けた分析ソリューションをご紹介します。



■表紙写真

撮影：写真家 松井秀雄氏
(二科会写真部 会員)
木立をわたる爽やかな風を求めて信州の高原を尋ねました。緑の中を散策していると、木漏れ日が当たる様子が印象派の絵画の世界に迷い込んだ様な気持ちになりました。

■誌名について

誌名 Readout(リードアウト)には、「当社が創造・育成した製品・技術を広く世にお知らせし、多くの皆様に読み取っていただきたい」という願いが込められています。

特集 メガトレンドにおける分析ソリューション

巻頭言

- 4 HORIBA がお届けするメガトレンドへのグローバル分析サービス
駒谷 慎太郎

特別寄稿

- 6 粒子計測・分析技術の最前線と標準化の動向
藤本 俊幸

特集論文

- 13 半導体のマルチモーダル分光分析のための新しいプラットフォーム
プラヴィーナ マニムンダ, フランシス ヌディ
- 18 エリプソメトリーとラマン分光法によるリチウム複合電極のオペランド解析
～ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極の場合～
バレリー シラー, アレックス モラタ, フアン カルロス ゴンサレス ロシリョ,
マルク ヌネス エロレス, ミッシェル スタコフスキー, アルベルト タランコン
- 24 数層の2次元強誘電体薄膜の高分解能圧電応答顕微鏡イメージング
アナ ベレス ヒメネス
- 30 バイオ・ライフサイエンス分野における粒子径分布
～ Analytical Solution Plaza におけるソリューション提案～
篠崎 陽子, 才原 浩司, 光成 京子
- 36 非破壊のイン・オンライン元素分析事例紹介
青山 朋樹, 上田 英雄

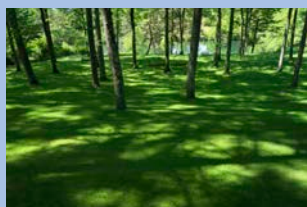
施設紹介

- 40 堀場テクノサービス “Analytical Solution Plaza” の紹介
「はかる」と「わかる」をつなぐ HORIBA のサービス
阪口 真以
- 46 HORIBA FRANCE アプリケーション研究所の紹介：ミッションとリソース
アレシア クアテラ
- 50 インドの高等研究機関にある HORIBA テクニカルセンター
ジョン キラン アンソニー, ラジーブ ゴータム, H.C. スディークシャ
- 54 HORIBA China アプリケーションセンターの紹介
シェン ジン

トピックス

- 57 令和3年度近畿地方発明表彰
- 60 第11回 HORIBA Group IP World Cup Gold Award 受賞IPの紹介
-
- 64 Scientific Research Papers from HORIBA Group
- 72 HORIBA World Wide Network

HORIBA contributes with its analytical and measurement technology in three areas that lead megatrends: “energy and environment,” “biotechnology and healthcare,” and “advanced materials and semiconductors. In this issue, we introduce our analysis solutions for these three areas.



In search of a refreshing breeze blowing through the trees, I visited the highlands of Shinshu. As I strolled through the greenery, the sunlight filtering through the trees made me feel as if I had wandered into the world of an impressionist painting.

*-Photographer MATSUI Hideo-
(Member of Nikakai Association
of Photographers)*

Name of this Journal

This Journal is named “Readout” in the hope that “the products and technology we have created and developed will be read out and so become widely known”.

Analytical Solutions in Megatrends

Foreword

- 4** HORIBA's Global Analysis Services for Megatrends
KOMATANI Shintaro

Guest Forum

- 6** Frontiers and Standardization Trends of Particle Measurement and Analysis Technology
FUJIMOTO Toshiyuki

Feature Article

- 13** New Platform for Multimodal Spectroscopic Characterization of Semiconductors
Praveena MANIMUNDA, Francis NDI
- 18** In Operando Characterization of Li Composite Battery Electrode by Ellipsometry and Raman Spectroscopy. The Case of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Based Anode.
Valerie SILLER, Alex MORATA, Juan Carlos Gonzalez-ROSILLO, Marc Nuñez EROLES, Michel STCHAKOVSKY, Albert TARANCON
- 24** High-resolution Piezoresponse Force Microscopy Imaging of a Few Layered 2D Ferroelectric
Ana I. PEREZ-JIMENEZ
- 30** Particle Size Studies for Biotechnology and Life Science
- Application Proposal from HORIBA Analytical Solution Plaza -
SHINOZAKI Yoko, SAIHARA Koji, MITSUNARI Kyoko
- 36** Introduction of Non-destructive Elemental Analysis for In/Online Through Real Case Studies
AOYAMA Tomoki, UEDA Hideo

Facilities Introduction

- 40** HORIBA Techno Service Introduce “Analytical Solution Plaza”
HORIBA's Services that Connect “Analysis” and “Understanding (Finding out)”
SAKAGUCHI Mai
- 46** Introduction to HORIBA FRANCE Applications Laboratory: Missions and Resources
Alessia QUATELA
- 50** HORIBA Technical Centers at Premier Institutes in India
Dr. John Kiran ANTHONY, Dr. Rajeev GAUTAM, Dr. H.C. SUDEEKSHA
- 54** Introduction of Application Centers in HORIBA China
Jing SHEN

Topics

- 57** Kinki Region Invention Awards 2021
- 60** Award Winners of HORIBA Group IP World Cup 2021
- 64** Scientific Research Papers from HORIBA Group
- 72** HORIBA World Wide Network

HORIBAがお届けする メガトレンドへの グローバル分析サービス



駒谷 慎太郎

KOMATANI Shintaro

株式会社堀場テクノサービス
ジュニアコーポレートオフィサー(理事)
分析技術本部 本部長
博士(工学)
Junior Corporate Officer
General Manager
Analytical Technology Division
HORIBA Techno Service Co., Ltd.
Ph. D.

駒谷 慎太郎

近年、私たちを取り巻く環境は人口増加に伴うエネルギー問題や環境汚染への対応、人々の健康を支える医療や働き方改革など大きな変換点を迎えています。

これら社会変化に伴い、テクノロジー面でのイノベーションが促進され、デジタル社会の浸透や遺伝子治療などの先端医療、クリーンエネルギーへの転換に伴うカーボンニュートラルなど、企業の研究・開発・生産などの活動に求められる役割・期待は大きくなっています。

このような状況において、研究開発活動における分析・計測への技術革新、得られるデータの信頼性やデータセキュリティによる安全性担保など、分析・計測への期待が高まっています。またイノベーションのスピードが求められる中、企業や研究機関は従来の設備投資、人財育成を自前で行うだけでなく、アウトソーシングやコラボレーションを通じた効率的な研究開発活動を検討され始めています。

HORIBAとしてもこの社会潮流を捉え、従来の製品販売だけでなく、HORIBAのユニークな装置、技術、ノウハウを元に分析・計測アプリケーション開発を加速し、新たな分析・計測ソリューションを創出し、「はかる」技術として研究開発を支援することで、顧客とのパートナーシップを更に強固にしていきます。

グローバルで新たな「はかる」技術の価値づくりを目指す

一方、世界を見渡すと各国政策、地域特色の違いにより、社会課題へのアプローチ方法が国々、地域により異なります。

HORIBAには世界に18拠点、自社の分析・計測装置を配備した分析ラボがあります。ここでは従来の装置販売のためのデモンストレーションやお客様の開発チームがテスト分析だけでなく、「はかる」技術を元にした新たな分析手法の開発、受託分析

や試験の提供、更には企業や大学等の研究機関との共同研究を行うラボとして変革を進め、各地域に応じたアプリケーション開発や分析・計測ソリューションを提供できる体制を整えています。

そのため従来の『HORIBA 分析センター』から『Analytical Solution Plaza』と名称を変更し、役割を明確化・先鋭化することで分析のプロが集い、お客様の多様なニーズに応じたHORIBAならではの新たな分析・計測価値創出とソリューション提供する場として、活動を加速しています。

その一例として、日本のAnalytical Solution Plazaで行った「はやぶさ2」プロジェクトに参画し、「はかる」技術を元にした挑戦をご紹介します。

2020年12月JAXAの小惑星探査機「はやぶさ2」が小惑星リュウグウから砂を持ち帰り、2021年6月にその初期分析を行い、リュウグウは有機炭素に富んだ太陽系の平均元素組成(太陽)に近い組成を持つ小惑星で、構造水や水質変性によって生成された炭酸塩が確認されました。これまで前例のない極微量で貴重なサンプルの分析を要求される本プロジェクトに参画し、最適な分析原理や手法、サンプリング方法・前処理・治具・解析技術をオリジナルに開発・提案しながら、蛍光X線顕微鏡(XGT-9000)による元素分析、顕微ラマン分光装置(LabRAM)による炭酸塩の確認、新型材料中炭素・硫黄分析装置(EMIA-STEP)による炭酸塩や有機物の定量分析と、またそれら過程における試料のハンドリングなど、既存の分析・計測における課題に対して新たな価値を生み出すことで、Only Oneの分析・計測ソリューションを提供することができました。

このように我々は装置販売や既存の分析・計測ソリューションだけでなく新たなアプリケーションを創出することで、変化の時代においても今までと変わらず「はかる」技術を軸にお客様の研究開発活動を始めとした企業活動を支援していきます。

新しい分析原理や既存技術に基づく分析・計測装置の開発だけでなく、分析手法やソフトウェアなどのアプリケーション技術開発、また分析データの信頼性や安全性を担保できるソリューションも含め、分析・計測における新たな価値を創造し、これらの知見をデータ化し、更に分析・計測装置開発へ活用することで分析・計測技術の発展に挑戦し続け、お客様へ高付加価値なソリューションを提供できるパートナーとしての使命を追求し続けます。

これからもHORIBAは研究・開発から製造、品質検査ラインにおける分析・計測まで「はかる」技術でお客様の期待に応えていく所存です。

このReadout No.56では、「はかる」技術で、お客様にソリューションを提供するために、創意工夫された新しい施設Analytical Solution Plazaの紹介と、国内外拠点での分析ソリューション提供への取り組みとして、成長・注力分野である「エネルギー・環境」「先端材料・半導体」「バイオヘルスケア」の3つの事業分野に向けたアプリケーションを掲載します。

世界各国でHORIBAの分析技術がお客様密接に連携し、新たな価値をもたらし続けることをお約束します。

*編集局注：本内容は特段の記載がない限り、本誌発行年時点での自社調査に基づいて記載しています。

粒子計測・分析技術の最前線と標準化の動向

Frontiers and Standardization Trends of Particle Measurement and Analysis Technology

藤本 俊幸

FUJIMOTO Toshiyuki

産業技術総合研究所
社会実装本部
チーフ標準化オフィサー(CSO)
博士(理学)
Chief Standardization Officer, Councilor
Marketing and Business Development Headquarters
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
Doctor of Science



微粒子の物理・化学特性の中で基盤的かつ極めて重要な特性である粒子サイズに関する計測・分析技術の最前線を、先導的な技術基準が導入される欧州の規制への対応を中心に、標準化における最近の話題を含めて纏めた。気中微粒子計測では規制に直結する検出器の校正について、また液中分散微粒子計測ではナノ材料に関するEC定義の基礎となっている個数基準のサイズ分布を、各種測定法を用いて国際的に同等な結果を得るための試みを含めて紹介した。

This report summarizes the frontiers of measurement and analysis technologies related to particle size, which is a fundamental and extremely important Physico-chemical property of fine particles, with a focus on compliance with regulations in Europe, where leading technical standards are being introduced, as well as recent topics in standardization. In the case of particle size measurement in air, the calibration of detectors, which is directly related to the regulations, and in the case of particle size measurement in liquid, the number-based size distribution, which is the basis of the EC definition of nanomaterials, were introduced, including attempts to obtain international equivalence by using various measurement methods.

はじめに

原子・分子の集合体が示す特異的な性質は古くから利用されてきた。その初端を明らかにするのは容易ではないが、中世ヨーロッパの建築に多大な影響を与えたステンドグラスに微粒子による発色を利用した物があるのは広く知られている。

計測・分析技術の高度化により、微粒子がそれを構成する原子(ミクロスコピック)ともバルク(マクロスコピック)とも異なる特性を示すことが、サイズと共に報告されるようになる。その特性の理解と積極的な利用に向けてメソスコピックサイエンスあるいはクラスターサイエンスという領域の研究開発が積極的に進められてきた。

例えば白金微粒子が粒径に依存して触媒反応活性が変化したり、特異な電子物性を示すなど、化学・物理双方においてサイズが性質に及ぼす影響が数多く報告され、組成および構造の他にサイズ(空間的な広がり)というパラメーターの重要性がクローズアップされた。サイズに立脚した新規

物性の発現とその応用に向けて、ナノテクノロジーという概念が提唱されたのは1970年代中頃である。その後米国のナショナルナノテクノロジーイニシアティブを始めとして世界各国でナノテクノロジーに対する研究開発が推進され、現在ナノテクノロジーを利用した製品は身の回りに数多く見いだせるに至っている。他方、サイズに立脚して発言する特異な物性が健康や環境に及ぼす影響評価からの要請もあり、信頼性の高い微粒子サイズ計測・分析技術の確立が必要となっている。

本稿では正確に微粒子のサイズおよびその分布を得るための計測技術を中心に標準化の動向も交えて概説する。

欧州におけるナノ材料の定義

2022年6月10日、欧州委員会(European Commission: EC)からナノ材料の定義に関する最終勧告^[1]が発出された。同勧告は2011年に発出した規制で使用するナノ材料の公式定義(2011/696/EU)を改定するものである。それまでISOでは個別物体の大きさや構造を規定(ISO/TS8004-1)してい

たのに対して、ECの定義はある量の中に含まれる物体のサイズ範囲およびその個数分布を含めて規定しており、現実の材料を取り扱うにあたってより進んだ定義であった。しかしながら凝集体の構成粒子を含めたサイズ分布等、その該否判定の困難さから材料製造者、計測専門家双方ともに混迷を与えた。ナノ材料定義の効果的な利用に向けて、欧州連合(European Union: EU)におけるNanoDefine等の大規模プロジェクトの推進やECの共同研究所(Joint Research Centre: JRC)の精力的な調査等が行われた。それらを通して得られた知見に基づきより実用性を向上させた最終勧告は以下の通りである。今後様々な規制等で利用される可能性を考え新たなナノ材料の定義全文を引用する。

- (1) ナノ材料とは、単体で、または強凝集体や弱凝集体の中に識別可能な構成粒子として存在する固体粒子からなる、天然、偶発的または製造された材料であり、数ベースのサイズ分布において、粒子の50%以上が下記の条件の少なくとも1つを満たしているものである。
- (a) 粒子の1つ以上の外形寸法が1 nm~100 nmのサイズ範囲にある。
 - (b) 粒子が、ロッド、ファイバーまたはチューブなどの細長い形状を有し、2つの外形寸法が1 nmより小さく、他の寸法が100 nmより大きい。
 - (c) 粒子が板状の形状を有し、1箇所の外形寸法が1 nmより小さく、他の寸法が100 nmより大きい。

なお数基準のサイズ分布の決定において、直交する少なくとも2つの外形寸法が100 μmより大きい粒子は考慮する必要がない。

また、比表面積が6 m²/cm³未満のものはナノマテリアルとはみなさない。

- (2) 前項において、以下の定義が適用される。
- (a) 「粒子」とは、定義された物理的境界を有する微小な物質の断片をいう。単一分子は「粒子」とはみなされない。
 - (b) 「強凝集体」(aggregate)とは、強く結合したまたは融合した粒子からなる粒子をいう。
 - (c) 「弱凝集体」(agglomerate)とは、弱く結合した粒子または強凝集体の集合体で、外部表面積が個々の構成要素の表面積の合計と同程度であるものをいう。

測定量と測定手続き

JRCが2012年発表した、「ナノ材料に対するEC定義を実施するために必要とされる計測方法」と題する報告書^[2]では、現在主に用いられている粒径計測法を、ナノ粒子の大きさの計測方法としてある量の試料の全体情報を得るアンサンブル法(DLS, SAXS等)、構成要素を個別に計測するカウンティング法(TEM, SEM, AFM等)、更にサイズ毎に分

別して評価するフラクシヨネーション法(FFF, CLS, SEC等)に分類してそれぞれの特徴を紹介している。同分類の導入は優れた分析である。それぞれの特徴を踏まえ、複数の計測技術を活用することによって必要な情報が的確に取得できるのみならず、新たな分析評価が可能となるであろう。そのために重要になるのが適用可能範囲と測定量(measurand)の正確な把握と理解である。

同じ粒子サイズを計測しているつもりでも、用いる手法によって測定量の詳細がことなることは多々ある(手法依存: Method dependent)。手法依存の主因は利用している物理現象の違いによる。ナノ材料の構成要素を個別に計測(カウンティング法)した結果と、ある空間における集合体として評価(アンサンブル法)した結果を比較するためには、それぞれの計測原理の詳細を検討する必要がある。更に同じカウンティング方でも、例えばTEMでは等価円径であるが、DMASで得られるのは電気移動度等価球径という違いがある。測定量の違いを利用して、中心粒径と粒径分布の関係から、粒子の形状に関する定量的な指標を得る等の応用も期待できる。

更に同じ測定手法であっても測定の手続きによって結果が異なること(手続き依存: protocol dependent)が知られている。手続き依存の主因は測定パラメーターによって実際に検出されている測定量が異なることによる。例えば、手のひらをゆっくり水面に浸す時、この動作によって手が感じるのは主に水温あるいは水の粘度であろう。もし手のひらで素早く水面を叩いたとしたら手が主に感じるのは水の表面張力であろう。これは検出に用いる手を動かすスピード(測定パラメーター)を変化させただけで、検出される測定量(物理量)が変わったことを意味している。正確な粒子サイズの計測分析には利用している物理現象、適用している測定手続きと対象の状態を十分考慮すること、計測分析機器が適切に校正されており、測定手続きの妥当性が確認されていることが重要である。

気中粒子計測と標準化の動向

微小な粒子が気相に浮遊している状態はエアロゾルと呼ばれる。特に大気中に浮遊している微粒子の組成、サイズ、量は環境保全や労働環境安全等の観点から古くから計測モニタリングが行われている。PM2.5のような大きな粒子の計測は、慣性力を利用したインパクターやサイクロンを用いて粗大粒子を除去したのち、フィルターで一定体積の大気から粒子を捕集し、その質量を評価することによって行われる。これらにより評価される微粒子濃度はmg/m³として表現され質量基準濃度と呼ばれる。粒子による有害性は暴露される粒子の総質量とともに増えるとの考え方と合わせ、大きな粒子からなるエアロゾルでは質量による評価が適しており、欧州における自動車の排ガス規制では2009年

のEuro5まで粒状物質の規制は質量基準のみで行われていた。物質捕集技術の高度化により排気ガスに含まれる粒状物質の量が減少すると、より希薄な粒子のモニタリングに向けて個数基準の評価が求められるようになった。2011年に導入されたEuro5⁺ではディーゼル車の排ガスに含まれる粒状物質について、質量基準に加えて個数基準の規制が加えられた。排ガス中に含まれる固体粒状物質数の計測は、加熱希釈により揮発性成分から成る粒子を除去した後、粒子数カウンタで行われる。粒子数カウンタとしては凝縮粒子計数器(Condensation Particle Counter: CPC)が通常用いられる。

CPCは原理的に幅広い粒子径に対して安定した検出効率が得られる優れた特性を有するが、粒子径の減少に伴い急激に検出効率の低下が見られる。これは検出下限においては微小粒子表面への雰囲気分子の吸着による粒子成長が不十分なため、検出器で感知できる大きさまで成長できないことが主因である。このため規制等での利用に際しては検出下限近傍における粒子の検出効率が規定されている。Euro5⁺、Euro6さらにEuro7において導入が予定されている粒子の検出効率をTable 1に示した。

2025年に導入が予定されているEuro7では従来の粒子径23 nm以上の固体粒子数から粒径10 nm以上の固体粒子数へ規制対象の拡張が検討されていることに注意を要する。

Figure 1に各要求値(帯で表示)と典型的なCPCの検出効率曲線を示した。SPN23, SPN10どちらにおいても、要求値を満たすためには高度な校正が必要であることがわかる。CPCの検出効率校正や基準となるFaraday-cup aerosol electrometer測定の不確かさに関しては既に報告されている^[3]。Figure 2にはCPCの一般的な校正スキームを示した。

Table 1 Requirements of particle detection efficiencies under European vehicle emissions controls

	導入年	粒子の検出効率
Euro5 ⁺	2011	50%±12%@23 nm 90%以上@41 nm (SPN23)
Euro6	2014	
Euro6a	2017	
Euro7	2025	65%±15%@10 nm 90%以上@15 nm (SPN10)

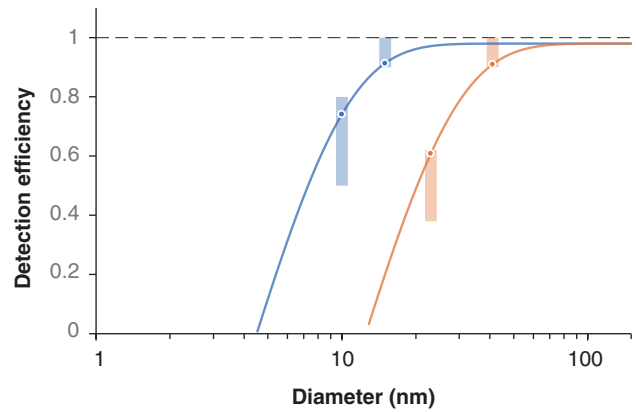


Figure 1 Requirements of particle detection efficiencies under European vehicle emissions control (indicated by bands) and typical detection efficiency curves of a CPC. Orange is for SPN23, blue is for SPN10 (planned).

粒子発生器においては対象となる粒径において安定した粒子数の発生が必要となる。粒子の発生には、小さな、サイズの揃った液滴の吐出が可能でエレクトロスプレー法がしばしば用いられる。内径25 μmのキャピラリーを用いた場合の吐出時における液滴径は約150 nm-200 nmである。自動車の排ガス測定を目的としたCPCの検出効率の校正ではアルコールに溶解したポリアルファオレフィン (Poly- α -Olefin: PAO) が用いられる。CPCの検出効率は、特にその下限近傍では粒子の化学的な性質にも影響を受ける。炭化水素であるPAOは自動車排ガスに含まれる微粒子と同様な検出効率を与えると期待できる。PAOの濃度を調整することによって、アルコール溶媒揮発後のPAO粒子径が制御可能である。

発生させた液滴は電氣的に中和されるとともに溶媒が揮発した粒子として粒径分別器(Particle Size Classifier)において、検出効率確認に用いられるサイズへの単分散化が行われる。粒径分別器に導入される前に溶媒の揮発が完了し粒子径が安定している必要があり、その検証は正確な検出効率を得るのに重要な要素の一つである。粒径分別器にはDMA (Differential Mobility Analyzer)が用いられるが、同装置における粒径値はFigure 1の横軸となることから、その不確かさの十分な把握と極小化が必要である。産業技術総合研究所では、DMAの粒径校正の不確かさの詳細な解析に基づき、DMAの基準装置との比較による校正、標準物質を介した校正双方から十分小さな不確かさでのDMA

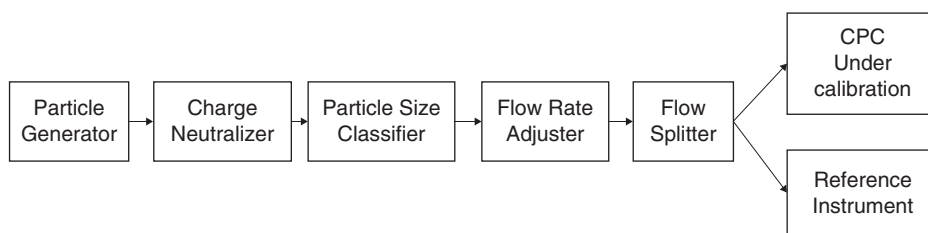


Figure 2 Schematic representation of the CPC calibration setup.

サイズ校正の供給について検討を行っている。

近年、印刷品質向上への要請からインクジェットノズルから吐出される液滴の微小化および均一性が飛躍的に向上している。微小で均一な液滴を生成できるインクジェット技術は医薬品製造等様々な分野での応用が広がっている。計測分析の分野でも、ICP-MSへの試料導入や、試料のイオン化、噴霧乾燥法による試料調製への応用等々広く利用されている。

単分散の粒子数標準の確立に向けてインクジェットエアロゾル発生器(Inkjet Aerosol Generator: IAG)の開発が進められている^[4]。同法の活用の際には、特に微小な粒子を発生させる場合、経路が複雑になることに伴う溶液の汚染機会の増加等に起因した、核生成時における不純物の析出や生成した核の安定性に関する十分な検討が必要である。

IAGでは粒子の発生数がデジタルに制御できることから、生成する粒子のサイズや安定性および再現性が十分評価できた粒径領域では、IAGとCPCを直結して検出効率の校正が可能となる。なお、IAGはすでに光散乱式気中粒子計数器の校正に用いられている。光散乱式気中粒子計数器の国際規格であるISO 21501-4, Determination of particle size distribution - Single particle light interaction methods - Part 4: Light scattering airborne particle counter for clean spacesは補遺の作成作業が現在ISO/TC 24/SC 4において進められており、IAGが校正方法の1つとして追記される見込みである。2022年7月現在、補遺はDAmdの状態であるが、2023年にはAmdとして発行される予定である。

IAGの利用によりFigure 2の校正セットアップが大幅に簡略化されることから、求められる計測条件と精度によっては可搬性を高めた校正システムの開発や、計測装置に校正システムが組み込まれた標準内包計測装置の実現が期待されている。

更にIAGは溶液にバイオ材料や各種マーカーを用いることによって、生成する微粒子の組成や機能性の基準としての活用も期待されている。

液中分散粒子計測と標準化の動向

液中分散粒子を固体表面に展開した計測法も含めると、液中分散粒子の計測・分析方法は極めて多岐に渡る。このため、3章で述べた測定量の違いに起因した測定結果の違いがしばしば問題になる。ECのナノ材料定義への該非判定に向けてJRCが2019年に発行した報告書^[5]では、分散性の異なる欧州標準物質について様々な計測法で粒径を評価した結果が報告されている。ここでは、粒子が球状で単分散に近い試料では計測法間差が小さいのに対して、粒径分布が

広い試料では計測法間で顕著な差が生じる。各計測法の基礎となる物理的な原理が、通常、粒径が単分散で理想的な試料系に対してのみ精度良く成り立つためである。

実際の材料においては粒子サイズ分布に広がりを持つため、正確な粒径計測・分析に際して注意が必要となる。粒径が二峰分布の試料に対する代表的なアンサンブル法であるDLSとLDの結果を紹介する。用いた試料は粒径70 nmと180 nmのPSL(PolyStyrene Latex)の標準粒子を質量比1:1で混合したものである。それぞれのPSL標準粒子のSEM像をFigure 3に示した。

両PSL粒子どちらも球形で極めてシャープな粒径分布であることがわかる。粒子径に依らずPSLの密度が一定であるとする、質量比1:1で調整した混合溶液には個数基準では180 nmのPSLに比べて約17倍の70 nmのPSL粒子が存在している。

Figure 4にDLSおよびLDによって評価された混合溶液に含まれる粒子の粒径分布を示した。両者の測定量は光強度基準、体積基準と異なるが、二峰のサイズ分布は再現できていない。これは粒子からの散乱する光の強度が粒子径の6乗に比例するため、大きな粒子からの強い散乱光によって小さな粒子からの弱い散乱光の効果が遮蔽されてしまうことによる。

DLSとLDはアンサンブル法として優れた特徴を有するが、粒径分布の広い材料の精確な分析には、粒径分布の狭い複数の分画に分けて測定した結果を合成する等の工夫が必要である。流動場を用いた分級システムとDLSを組合せて二峰性試料の粒径分布を精度良く再現した例が報告されている^[6]。

ECのナノ材料の定義が微粒子の個数基準でのサイズ分布を基礎としていることもあり、個数基準濃度の研究所や国を超えた測定再現性に関する検証が様々な枠組みで行われている。最も大規模なものは、VAMAS(Versailles project on Advanced Materials and Standards)が行った金ナノ粒子の試験所間比較であり、世界各国から50の研究機関が参加した結果が報告されている^[7]。試料には粒径30 nmの金ナノ粒子分散液が用いられた。試料のクエン酸で安定化

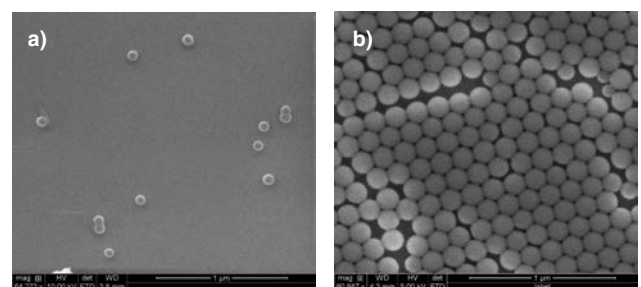


Figure 3 Electron micrographs of PSL reference particles.
a) d=70 nm, b) d=180 nm

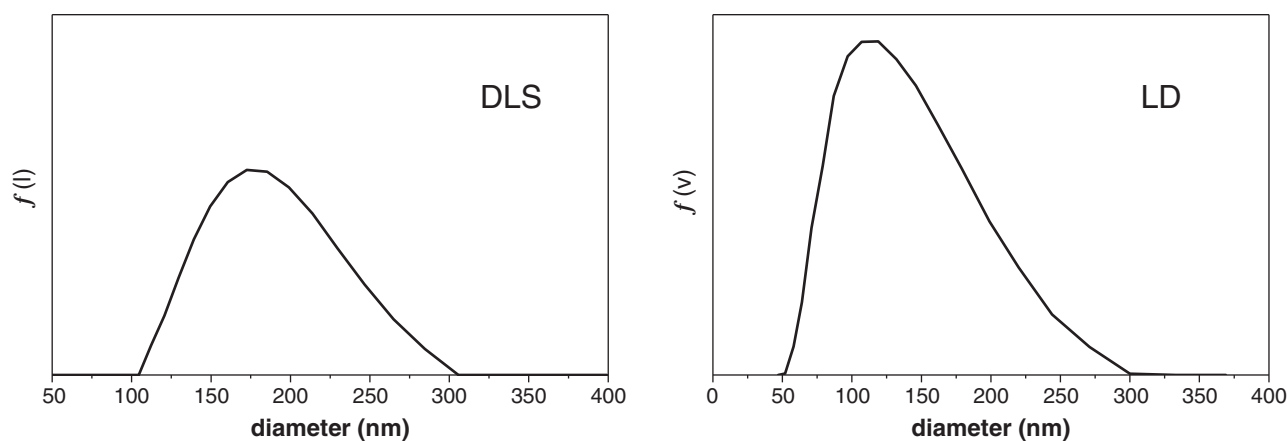


Figure 4 Particle size distributions of bimodal reference sample evaluated by DLS and LD.
DLS (Dynamic Light Scattering), LD (Laser Diffraction)

された金ナノ粒子は、ほぼ球形で極めて粒径分布が狭いことが、CLSやSEMによる事前検討から明らかにされていた。計測分析法としては、SAXS、CLS、UV-Vis、PTA、spICP-MSが用いられた。同報告では、アンサンブル法であるSAXSとUV-Vis、フラクシヨネーション法であるCLSを合わせて集団平均法(Population-Averaging Methods)として、カウンティング法であるPTAとspICP-MSとの比較を通して結果の考察をしている。

結果で興味深いのは、集団平均法が試験所間で高い測定再現性を示すことである。SAXS、CLS、UV-Visによる報告値の相対標準偏差はそれぞれ、2.6%、11%、1.4%であった。この中で特にアンサンブル法は、理想的な試料の個数濃度の評価において試験所を超えて高い再現性を示した。これは同法の測定セットアップおよびプロトコルが比較的簡単で高い堅牢性を有することに起因しているとされている。CLSは技術的に若干複雑になりより高度な校正が必要であるとされている。他方対照的にカウンティング法による報告値は、それぞれの試験所内の再現性が相対標準偏差12%程度であるのに対して、試験所間のそれはspICP-MS法で46%、PTA法で68%と大きく劣っていた。試験所間の再現性が劣る理由について、カウンティング法利用時に必要であった試料の大幅な希釈過程の影響等も含めて検討されたが、明確な解釈には至っておらず、その向上に向けて、試料調製を含む測定手順およびデータ処理手順の標準化の重要性が指摘されている。国際度量衡委員会物質質量諮問委員会(CCQM: Metrology in Chemistry and Biology)において、単分散金ナノ粒子分散液や二峰性金ナノ粒子分散液を用いたパイロット研究や国際比較が進められており、ナノ粒子分散液の個数濃度の精確かつ国際整合性を有する計測分析基盤の確立が期待されている。

微粒子の計測・分析法の国際標準化はISO TC 24/SC 4あるいはISO TC 229/JWG 2において主に行われている(AFMの計測技術についてはISO TC 201/SC 9)。ナノ粒子の個数基準のサイズ分布の計測・分析法として重要で試

験所間比較にも用いられているPTA法およびspICP-MS法は既に国際標準が存在する(それぞれISO 19430:2016、ISO/TS 19590:2017)。両者とも定期見直しを機に最新の知見をベースに、PTA法はISO TC 24/SC 4において、spICP-MS法はISO TC 229/JWG 2において現在改定作業が続けられている。

特にPTA法はカウンティング法でありながら顕微鏡法に比べて自動化等による簡易化できる可能性が高く、汎用的な適用が期待されており、今般の改定では濃度評価に関する記述の追記が予定されている。

粒径70 nmと180 nmのPSLの標準粒子を質量比1:1で混合したもののPTAによる計測結果をFigure 5に示した。サイズ分布は二峰性であることを示しているが、濃度軸は測定回毎に異なり、その分布は調製時の個数濃度が反映されていない。PTAでは他の顕微法と同様計測対象となっている領域が試料全体に比べて極端に少ないため、データの積算についても他の顕微法同様統計的に十分有意であることの確認が重要である。

ECのナノ材料定義への合致判断においては先ず比表面積での選別が行われるが、最後まで該否判断に疑義が生じた場合、凝集体の構成粒子の確認のため電子顕微鏡による計測分析が必要となる。電子顕微鏡の利用に際しては、観察試料作製や結果の集計について統計的に正しい標準化された手続きを用いる必要がある。TEMについてはISO 21363:2020(Nanotechnologies - Measurements of particle size and shape distributions by transmission electron microscopy)が、SEMの利用に際してはISO 19749:2021(Nanotechnologies - Measurements of particle size and shape distributions by scanning electron microscopy)が近年制定されている。

これらの国際標準はOECDのテストガイドライン 125 (Nanomaterial Particle Size and Size Distribution of

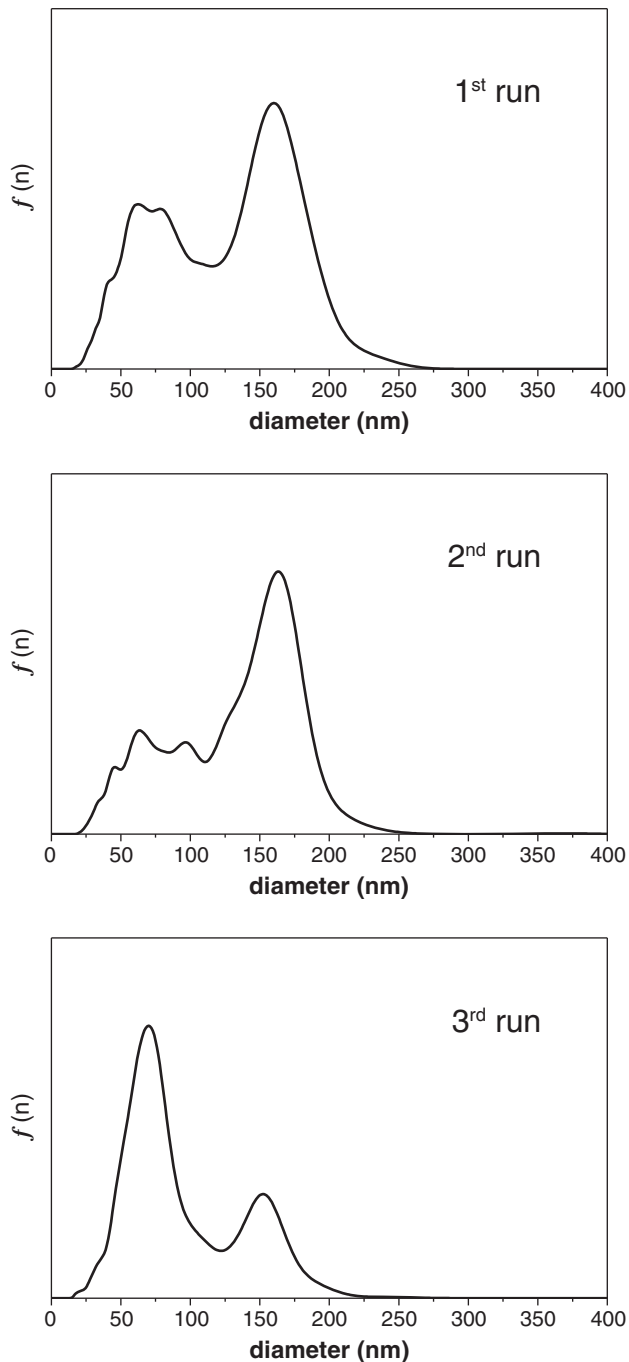


Figure 5 Number based particle size distribution evaluated by PTA method for a bimodal reference sample.

Nanomaterials, 30 June 2022)にも引用されている。

おわりに

先導的な技術基準が導入される欧州の規制への対応を中心に粒子計測・分析技術と標準化における最近の話題を纏めた。ECにおいてナノ材料の定義の初版が提案された2011年以降、微粒子計測・分析の詳細な理解および計測結果の信頼性の向上は目覚ましいものがある。

産業技術総合研究所では微粒子計測・分析の基盤となる計量標準の開発・供給、およびその高度化を行っている計量

標準総合センター内に、堀場製作所をパートナー企業とした「堀場製作所-産総研 粒子計測連携研究ラボ」を2021年に設立した。同ラボでは世界トップレベルの粒子計測を可能とするシステムの開発および実用化を目指しており、環境規制強化に対応する粒子計測システム開発およびナノ材料特性の解析・評価システム開発をテーマとして活動を開始している。環境規制強化に対応する粒子計測システム開発においては、PM2.5や自動車排気粒子など、環境課題の解決に向けて今後さらなる規制強化が想定される分野において、より微小な粒子の正確かつ簡便な計測に向けた新たな知見が得られつつある。また、ナノ材料特性の解析・評価システム開発では遠心式粒子径分布測定装置のアプリケーション確立に向けて、カーボンナノチューブやセルロースナノファイバーを対象として顕微鏡による比較を通じた詳細な検討を行っている。その結果、従来の散乱法では難しかった、遠心沈降法による高分解能な粒子径解析技術に繋がる成果が得られている。それぞれの成果の活用および実用化の推進に際しては、粒子計測技術の分野横断性を活かした適用分野の拡充に向けた成果創出も期待されている。

近年計測・分析データを集積して、新たな知見の創出を目指すDXの推進が世界的に進められている。DXで重要となるデータの共有に際して、FAIR (Findable, Accessible, Interoperable, Reusable)原則が提唱されており、国際的に広まりつつある。FAIR原則の詳細については様々なコミュニティで議論の対象となっているが、データが十分なメタデータとともに記述されており標準的な方法でアクセスおよび理解可能であること、データのトレーサビリティが明確に記述されていることが重要である。

微粒子は幅広い技術分野で用いられることから、その計測・分析に求められる情報も多岐に亘る。計測・分析技術の詳細な理解に基づき十分なメタデータと共に保存・集積された信頼性の高い共有データは、微粒子の画期的な応用機会に繋がるものと考えている。優れた計測分析機器と詳細に検討されたプロトコルを用いることによって分野を超えた測定結果の相互利用が可能になり、微粒子の新規特性の理解および活用に繋がることを期待している。

*測定法の略語

AFM(Atomic Force Microscopy),
 CLS(Centrifugal Liquid Sedimentation),
 CPC(Condensation Particle Counter),
 DMA (Differential Electrical Mobility Analyzer), DLS (Dynamic Light Scattering),
 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry),
 LD(Laser Diffraction),
 PTA(Particle Tracking Analysis),
 SAXS(Small-Angle X-ray Scattering),

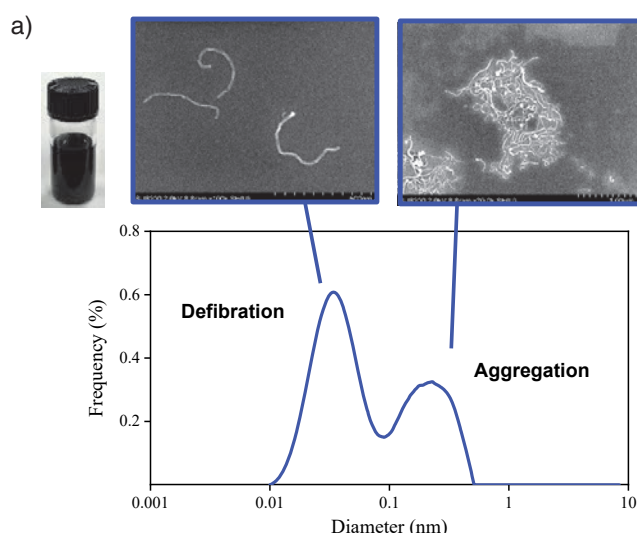
SEM(Scanning Electron Microscopy),
spICP-MS(Single Particle ICP-MS),
TEM(Transmission Electron Microscopy),
UV-Vis(Ultra Violet - Visible)

*編集局注：本内容は特段の記載がない限り、本誌発行年
時点での自社調査に基づいて記載しています。

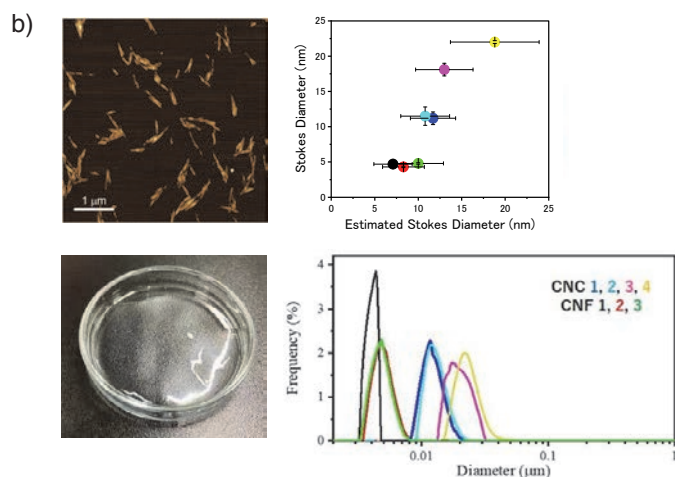
参考文献

- [1] https://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/pdf/C_2022_3689_1_EN_ACT_part1_v6.pdf
- [2] T. Lisinger et al., Requirements on measurements for the implementation of the European Commission definition of the term 'nanomaterial', <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC73260>
- [3] H. Sakurai et Al., Earozoru Kenkyu, 22(4), 310(2007); H. Skurai and K. Ehara, Meas. Sci. Technol. 22(2011) 024009, doi:10.1088/0957-0233/22/2/024009
- [4] K. Iida et Al., Aerosol Science and Technology, 48, 78(2014), DOI: 10.1080/02786826.2014.930948
- [5] Rauscher et al., Identification of nanomaterials through measurements, EUR 29942 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2019, ISBN 978-92-76-10371-4, doi: 10.2760/053982, JRC118158
- [6] T. Yamaguchi et Al., Anal. Sci. 36, 761(2020)
- [7] C. Minelli et al., Nanoscale, 14, 4690(2022), DOI: 10.1039/d1nr07775a

堀場製作所 - 産総研 粒子計測連携研究ラボにおける遠心式粒子径分布測定装置のアプリケーション確立



a) Carbon Nano Tube : Particle size distribution and electron microscope images.



b) Nanocellulose: Particle size distribution and correlation with AFM.



Centrifugal Nanoparticle Analyzer

New Platform for Multimodal Spectroscopic Characterization of Semiconductors

半導体のマルチモーダル分光分析のための新しいプラットフォーム

Praveena MANIMUNDA

プラヴェーナ マニムンダ

Francis NDI

フランシス ヌディ

Multimodal spectroscopy is the concept of combining several different spectroscopies onto one platform, thereby expanding the range of analytical capabilities available on that single platform. In advanced semiconductor fabrication, the need to streamline production and avoid unnecessary wafer handling makes it quite common to have several different metrologies at one wafer processing station. However, this concept is still not common at the material research or product & process development stages where it is more common to have several different instruments offering different analytical spectroscopies. Besides the obvious benefit of cost reduction, having multiple analytical spectroscopies offers the added benefit of sample co-location so that multiple complementary measurements can be made at the same location of the sample. The benefit of co-location is particularly important as feature sizes get smaller, from a few microns to nanometers in size. We show results from a multimodal microspectroscopy system from HORIBA for semiconductor characterization. The Standard Microscope Spectroscopy (SMS) system is a modular and flexible system capable of accommodating up to seven different spectroscopies, including Raman, Photoluminescence, Time-resolved Photoluminescence (Lifetime), Reflectance and Transmittance, etc. Furthermore, we show that even when there is a need to perform correlative measurements across different instruments, it is possible to use coordinate system transformation technologies, such as nanoGPS navYX™ from HORIBA to rapidly achieve sample co-location across different measurement platforms.

Key words

multimodality, wafer handling, speed, cost minimization, reproducibility

マルチモーダル分光法は、複数の異なる分光法を1つのプラットフォーム上で組み合わせるというコンセプトで、単一のプラットフォームで利用できる分析機能の範囲を拡大する。最先端の半導体製造では、生産の効率化と不必要なウェハーハンドリングを避けるために、1つのウェハープロセスステーションに複数の異なる測定器を設置することがごく一般的になっている。しかし、材料研究、あるいは製品やプロセス開発の段階では、このコンセプトはまだ一般的ではなく、異なる分光分析法を提供する複数の異なる装置を持つことがより一般的である。複数の分光測定技術を集積することで、コスト削減という明らかなメリットに加えて、サンプルの同じ場所で複数の補完的な測定が可能になるという利点もある。このような同一特定場所でのマルチ計測は、デバイスの微小部分や欠陥等の特性把握において、特に重要になる。ここでは、半導体特性評価のために、HORIBA製マルチモーダルマイクロ分光器システムから得られる結果を紹介する。SMSシステムと呼ばれるこのシステムは、ラマン、フォトルミネッセンス、時間分解フォトルミネッセンス(ライフタイム)、反射率、透過率など、最大7種類の分光法を搭載できるモジュール式のフレキシブルなシステムである。さらに、異なる装置間での相関測定が必要な場合でも、HORIBAのnanoGPS navYX™のような座標系変換技術により、異なる測定プラットフォーム間でのサンプルコロケーションを迅速に実現することが可能であることを紹介する。

キーワード

マルチモダリティ、ウェハーハンドリング、スピード、コスト最小化、再現性

Introduction

Semiconductor devices are some of the most complex engineered devices in today's world. Their manufacture often requires an even more complex sequence of steps, first to understand and tailor the material properties so that desired electrical, optical or mechanical properties are possible, followed by very intricate and controlled fabrication processes so that devices are reproducible and reliable, and at a reasonable cost. The above sequence of events demands that the practitioner is able to measure the material and device properties at every step of the design and production process to ensure that yields are optimal, and to remove defective material or components as early as possible in the production process, as every step adds cost and complexity.^[1] A vast number of techniques have been developed for these types of material, product and process characterization. Amongst these, optical or spectroscopic techniques are usually preferred. The preference for optical spectroscopy in semiconductor material and process characterization derives from several factors. Optical spectroscopic (OS) techniques are often non-contact, hence reducing the chances of contamination. Secondly, many OS techniques are comparatively fast and require little to no sample preparation.

Given the large number of material and process parameters that can affect the behavior of the final semiconductor product, it follows that control of the material design and fabrication process is necessarily a multimodal effort. This means that many measurement techniques are required to measure and control all the parameters that lead to desired device behavior. Instrument vendors have accordingly developed a wide variety of specialized optical spectroscopy instruments often specialized on each of the required techniques. In addition, as device features go from micro to nano, many of these instruments are based on a microscope or other submicron to nanometer measurement platform. For example, it is common in a semiconductor research or fabrication facility to have one micro-Raman spectroscopy instrument used to characterize crystallinity of epitaxial deposition or stress, and a separate photoluminescence instrument to measure wafer homogeneity, etc. Beyond the cost burden of having multiple instruments to perform these necessary measurements, the task itself, in going from instrument to instrument, has become quite challenging recently, as the features of interest become smaller and approach the micro to nanoscale.

In this article, we describe a novel approach to achieve multimodality on one microspectroscopy platform (Figure 1), enabling the practitioner to characterize various semiconductor samples using different spectroscopies



Figure 1 HORIBA multimodal, Standard Microscope Spectroscopy (SMS) system equipped with 12-inch wafer stage.

with the benefit of sample co-location. In this approach, various complementary measurements can be performed at the same micro location and in so doing, obtain deeper insights into the sample or process. In addition, when there is a necessity to perform micro or nano measurements across different instruments, we present a new coordinate transformation technology (nano-GPS) that enables fast and accurate location of nanostructures across different measurement instruments.

Example 1: LEDs

One of the most important considerations of LEDs is the emission wavelength. For example, most common Lidar sources have semiconductor materials designed to have light emission at 905 nm or 1550 nm. The primary material property that controls this parameter is the optical bandgap, which is readily measured using micro photoluminescence (Figure 2a). After the material properties are understood, a fabrication process engineer could be

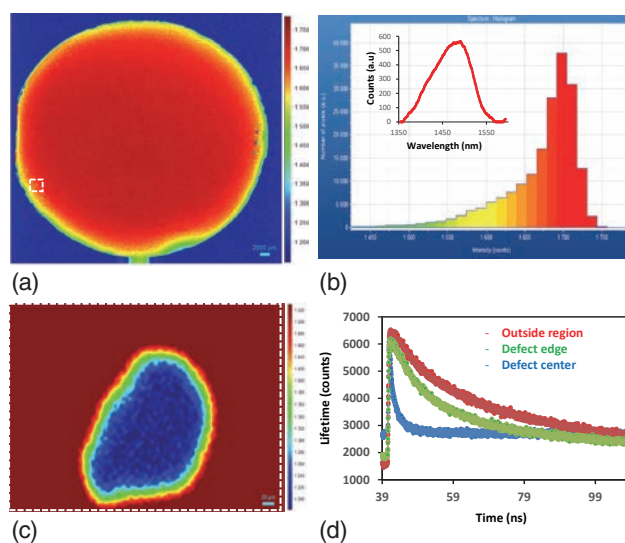


Figure 2 (a) Photoluminescence (PL) map on a InP wafer. (b) PL spectrum (insert) and histogram showing intensity distribution- an indication of homogeneity. (c) High resolution PL map on a defect region (dotted square on (a)). (d) PL lifetime decay curves recorded at three different locations on a defect.

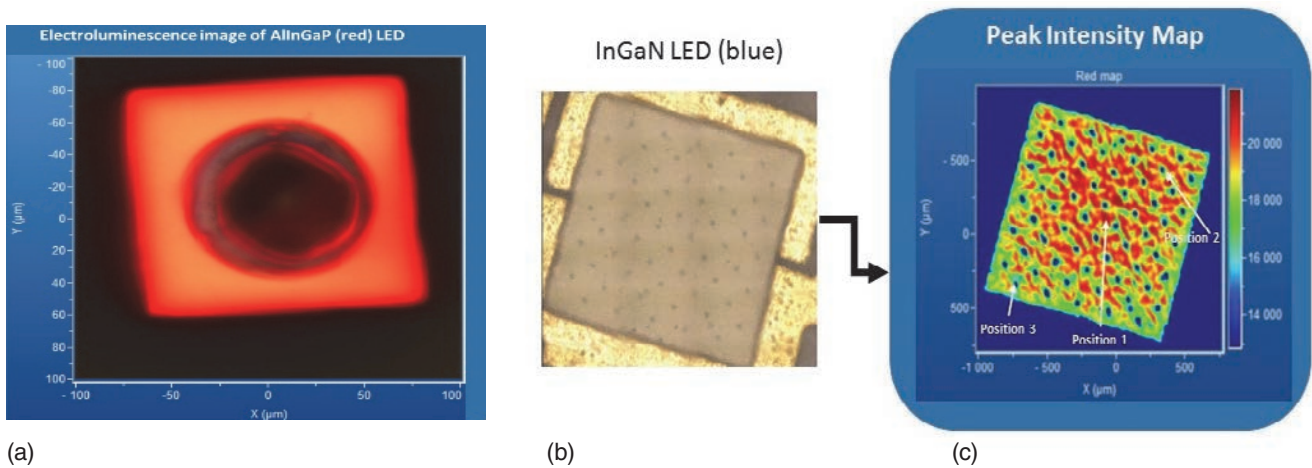


Figure 3 (a) Representative electroluminescence image of AllnGaP LED and (b) Optical micrograph and (c) PL intensity map recorded from a InGaN LED. Defect region appeared as cold spots on PL map.

interested in the uniformity of the epitaxial deposition on a large wafer, so that a Lidar laser die cut from one part of the wafer can be expected to perform and behave as one from any other part of the wafer. Once again, this property is readily characterized using a photoluminescence (PL) intensity distribution across the wafer (Figures 2a and b). If, for some reason, some of the dies from this wafer do not show optimal luminescence compared to others, the process engineer might be interested in understanding the nature of the defects causing this sub-optimal luminescence efficiency (cold spots). Figure 2c shows a high resolution PL map of a defect. Sometimes, the charge carriers are captured at the defect sites and don't emit light.^[2] Time-resolved PL sheds more light on defect properties.^[3] Figure 2d shows PL lifetime decay curves from three locations close to a defect. At the defect center, significantly shorter lifetime was observed.

As part of a QA process, the engineer might want to measure the performance of the device under conditions similar to actual use by measuring the electroluminescence of the device before it is packaged (Figure 3a). PL mapping can also be used to analyze the final device as well. Figure 3 (b-c) shows results from an InGaN LED sample, where the PL map detected local luminescence variations.

Example 2: Photovoltaics

Development and fabrication of Photovoltaics show a similar need for multimodal characterization. For example, at the material stage it is important that the material bandgap be engineered to optimally absorb the solar spectrum. Once again, PL is a good technique for determining that property (Figure 2a). The photovoltaic effect relies on the efficient movement of charge carriers either to the electrical load for use or to a battery for energy storage. Time-resolved PL is often used to characterize carrier dynamics (Figure 2d) or Raman spectra to

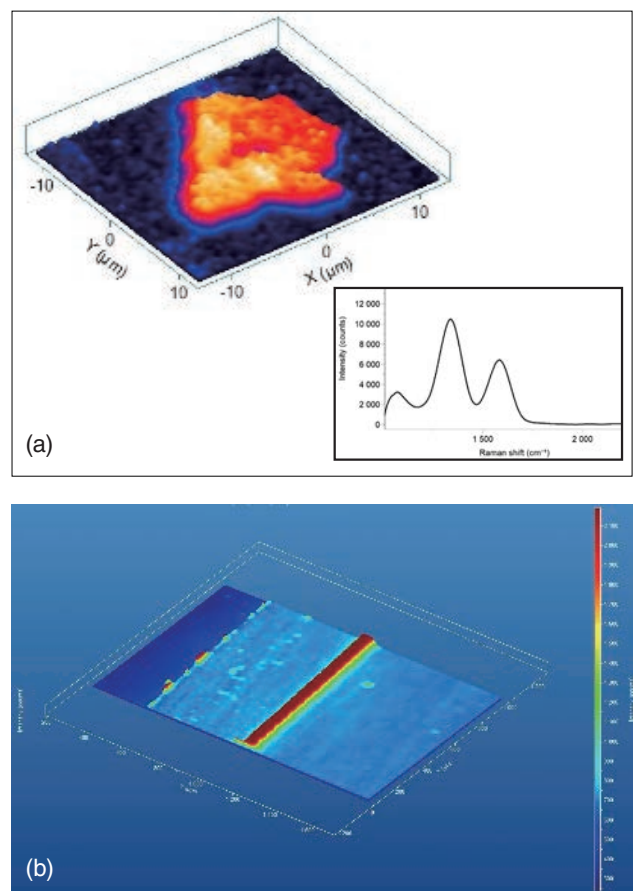


Figure 4 (a) Raman map and spectra (insert) of a possible contaminant flake on the surface of a semiconductor sample. (b) Photocurrent map of a sheet of Silicon PV material showing hot spots (possible defects). The red strip is a piece of the conducting electrode.

determine micro crystallinity (which in turn affects carrier dynamics (Figure 4a)). Finally, in the QA process of the solar cell device, one might be interested in measuring the overall device efficiency by measuring the spectral photocurrent response (Figure 4b).

Although contrived, the above measurements are typical occurrences in the design and manufacture of LED and

PV devices, and it is also common to see that all these measurements are typically made on different instruments. The novelty in this paper is showing that they can be made on one instrument (the SMS system from HORIBA), resulting in cost savings and adding convenience to the process.

Correlative spectroscopy on semiconductor materials:

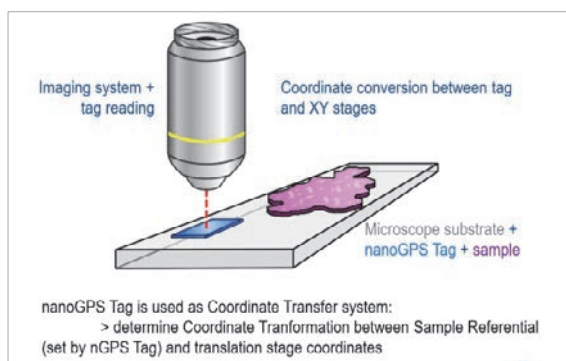
Simple, fast and non-contact microspectroscopy techniques such as the ones described above, are usually preferred in semiconductor material characterization, but it is sometimes necessary to use other, more complex, techniques that are not easy to combine with the above. For example, defect characterization sometimes requires high spatial resolution (nanometers) that is only available on instruments such as a scanning electron microscope (SEM) or an atomic force microscope (AFM). In those instances, and due to the cost and complexity involved in using a specialized instrument such as an SEM, it is desirable to establish a correlative optical spectroscopy so that such a defect can be identified in the future using a simpler spectroscopic technique, rather than doing the measurement on an SEM repeatedly, which can be costly and slow. To achieve this correlation, it becomes necessary to identify a nanoscale feature in the SEM, and to also be able to identify the same feature under an optical microspectrometer which can be laborious and time-con-

suming without some type of coordinate system matching between the two instruments. To facilitate this process, automated nanoscale coordinate transformation technologies, such as nanoGPS navYX™ from HORIBA have been developed to enable fast, accurate and repeatable localization of nanoscale objects between different measurement systems (Figure 5a). Figure 5c shows the cathodoluminescence map recorded from a Ga₂O₃ nanostructure. Using nanoGPS, the sample was transferred to a HORIBA SMS system and a PL map was recorded successfully (Figure 5c).

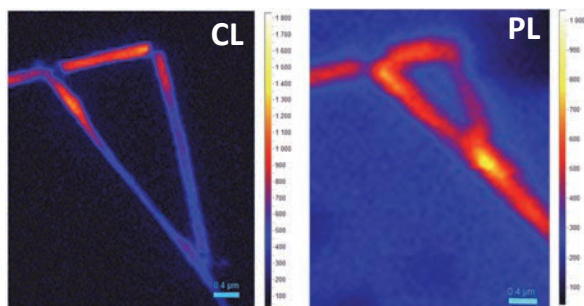
Conclusion

In conclusion, speed, cost minimization and reproducibility are persistent drivers for decision making when it comes to instrumentation choices for semiconductor research and fabrication. In this paper, we introduce a novel modular and multimodal platform that enables the efficient combination of several complementary spectroscopic techniques relevant for semiconductor characterization on one platform. Furthermore, and for when it is necessary to measure across different platforms, we introduce a new coordinate transformation technology that enables the fast and accurate localization of nanoscale features across different measurement and metrology platforms. For further information about the different spectroscopies available on such a platform, please visit www.microspectroscopy.com and download the application handbook.

* Editorial note: This content is based on HORIBA's investigation at the year of issue unless otherwise stated.



(a)



(b)

(c)

Figure 5 (a) Schematic illustration of nanoGPS tag attached to the sample facilitates seamless coordinate transfer between two analytical systems. (b) Correlative cathodoluminescence (CL) and (c) PL measurements performed on a Ga₂O₃ nano structure.

References

- [1] Carlton Osburn, Henry Berger, Robert Donovan, Gary Jones, *The Effects of Contamination on Semiconductor Manufacturing Yield*, Journal of the IEST (1988) 31 (2): 45-57.
- [2] N. A. Modine, A. M. Armstrong, M. H. Crawford, and W. W. Chow, *Highly nonlinear defect-induced carrier recombination rates in semiconductors*. *Journal of Applied Physics* 114, 144502 (2013).
- [3] Michael A. Reshchikov, *Measurement and analysis of photoluminescence in GaN*. *Journal of Applied Physics* 129, 121101 (2021)



Praveena MANIMUNDA, Ph. D.

プラヴェーナ マニムンダ

Applications Scientist II
Optical Spectroscopy Division (OSD)
HORIBA Scientific



Francis NDI, Ph. D.

フランシス ヌディ

Global Product Line Manager
Optical Spectroscopy Division (OSD)
HORIBA Scientific

In Operando Characterization of Li Composite Battery Electrode by Ellipsometry and Raman Spectroscopy. The Case of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Based Anode.

エリプソメトリーとラマン分光法によるリチウム複合電極のオペランド解析 ～ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極の場合～

Valerie SILLER

バレリー シラー

Alex MORATA

アレックス モラタ

Juan Carlos Gonzalez-ROSILLO

フアン カルロス ゴンサレス ロシリョ

Marc Nuñez EROLES

マルク ヌネス エロレス

Michel STCHAKOVSKY

ミッシェル スタコフスキー

Albert TARANCON

アルベルト タランコン

Lithium titanium oxide thin films are increasingly popular anode materials for applications in lithium-ion microbatteries and hybrid supercapacitors, due to their improved safety, cost and cycle lifetime. Nanoengineering of their stoichiometry and crystallinity can modify their lithium-site occupancy and stretch the materials specific capacity. So far, research efforts have mainly focused on the pure spinel phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) and only a small fraction is dedicated to a broader spectrum of titanium-based metal oxide thin films. In this work, Pulsed Laser Deposition (PLD) is used by alternating LTO and Li_2O ablations to create a wide landscape in the composition of titania-based micro-anodes. Their structures are studied by Raman Spectroscopy (RS) and their performances by In Operando Spectroscopic Ellipsometry (SE).

Key words

microbatteries, lithium titanium oxide, pulsed laser deposition, spectroscopic ellipsometry, Raman spectroscopy

チタン酸リチウム薄膜は、安全性、コスト、サイクル寿命の改善により、リチウムイオンマイクロバッテリーやハイブリッドスーパーキャパシタに使用される負極材料としてますます注目を集めている。チタン酸リチウムの化学量論組成と結晶中の各構成元素の占有率の制御は、二次電池の高容量化や高寿命化において重要である。これまでのところ、主に純粋なスピネル相の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)に研究が集中し、チタン系金属酸化物薄膜の広範な領域はごくわずかしか研究されていない。本研究では、パルスレーザー堆積法(PLD)を用いてLTOと Li_2O を交互にアブレーションすることにより、チタニア系マイクロアノード(負極)の組成を広範囲に変化させることに成功した。それらの構造をラマン分光法で(RS)分析し、性能をオペランド分光エリプソメトリー(SE)で解析した結果について報告する。

※1 オペランド解析：分光分析等の非接触手法による動作中の高精度解析。

※2 アブレーション：強いレーザー光を原材料に照射し、分解・昇華させることにより望ましい特性の薄膜を形成する手法。

キーワード

マイクロバッテリー、チタン酸リチウム薄膜、パルスレーザー堆積法、分光エリプソメトリー、ラマン分光法

Introduction

The expected growth in the number of sensor nodes and other Internet-of-Things devices in the next decade imposes the development of sustainable micro-power

sources, whose manufacturing should preferably be compatible with Silicon processing methods for economic reasons. Titania-based electrodes are one among other alternative to metal Li matching these conditions, the most studied one being the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. The insertion

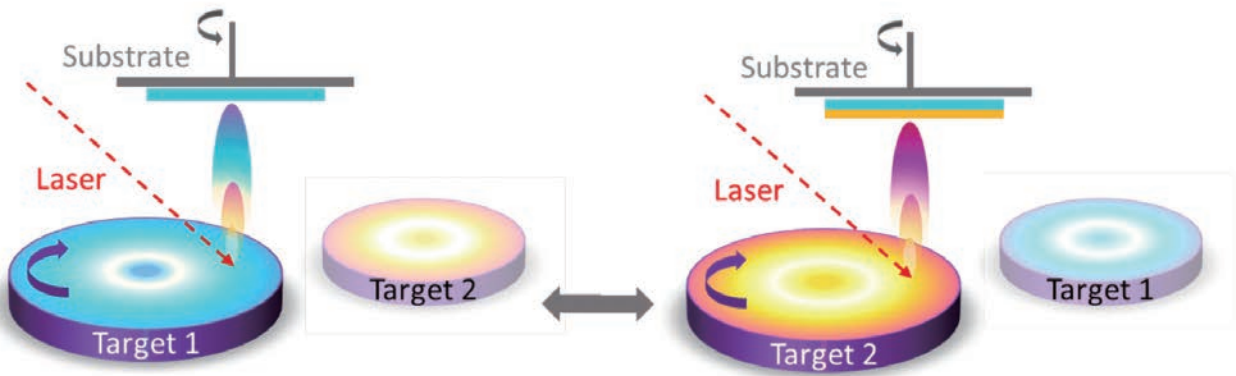


Figure 1 Multi-layer deposition in the PLD. A full cycle is completed after the ablation of each target with a fixed number of pulses. Two targets are alternated repeatedly in cycles until the desired film thickness are reached.

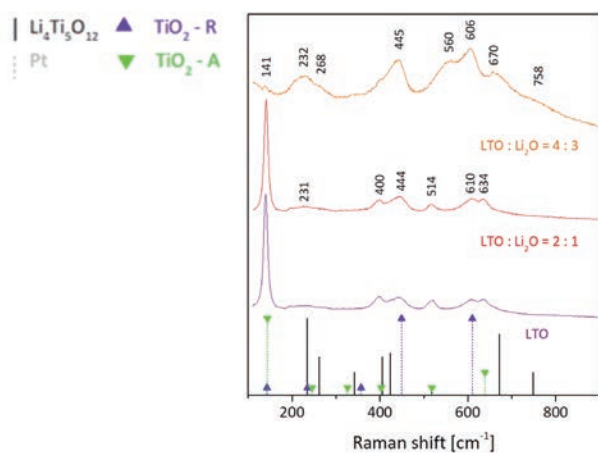


Figure 2 Raman spectra of LTO thin films with different amounts of additional Li_2O . Growth conditions are indicated with the deposition pulse ratio $\text{LTO} : \text{Li}_2\text{O}$. Raman references for TiO_2 Rutile and Anatase are from literature.^[1]

of extra lithium into the LTO structure would have a large impact on the accessible capacity of the battery assuming every Ti^{4+} is reduced to Ti^{3+} . Typically, LTO is used in the 1.5-3 V range because discharging to 0 V was reported to be unfavorable for the Li-ion diffusion beyond $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Deeper insight about the structural consequences of cycling such alloys to very low potentials is one target of this work.

Thin film fabrication

The concept of the multi-layer PLD deposition with two different alternating targets is schematically shown in Figure 1.

In this work, the targets were $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Li_2O . Depositions have been carried out on 1cm^2 Si wafer previously covered with Pt layer to provide electrical accessibility of the anode thin films.

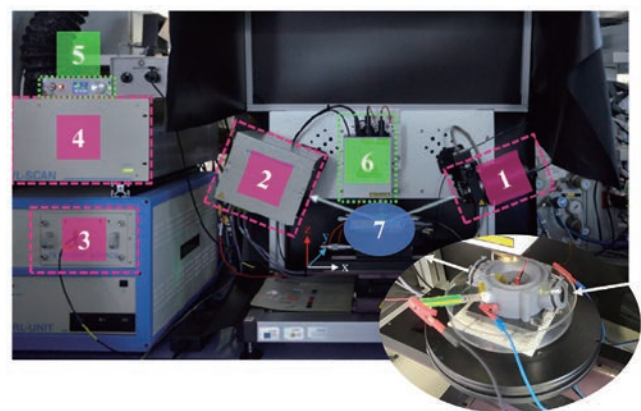


Figure 3 UVISEL (red) and Raman Superhead (green): 1: Polarizer, 2: Modulator, 3: Source, 4: Detector, 5: Laser, 6: Raman optics, 7 and insight: electrochemical cell for in operando studies.

Analyzing tools, HORIBA Raman SuperHead and UVISEL Spectroscopic Ellipsometer

Raman spectra were collected using a HORIBA Raman SuperHead, coupled to an iHR320 monochromator equipped with a Sincerity CCD detector and a laser at $\lambda = 532\text{ nm}$.

Figure 2 illustrates the Raman spectra of structural evolutions of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel phase upon a staggered lithium addition. It reveals the main presence of anatase and rutile phases and no evidence of spinel LTO for lower lithium contents. With increasing the Li_2O addition, the anatase signal vanishes and some vibrational modes of LTO become evident. Rutile appears to be present at any lithium concentration, which was confirmed by X-ray diffraction.

Literature has reported that nano-scaled TiO_2 shapes have increased the capabilities of lithium uptake for titania-based anodes and promoted their electrochemical

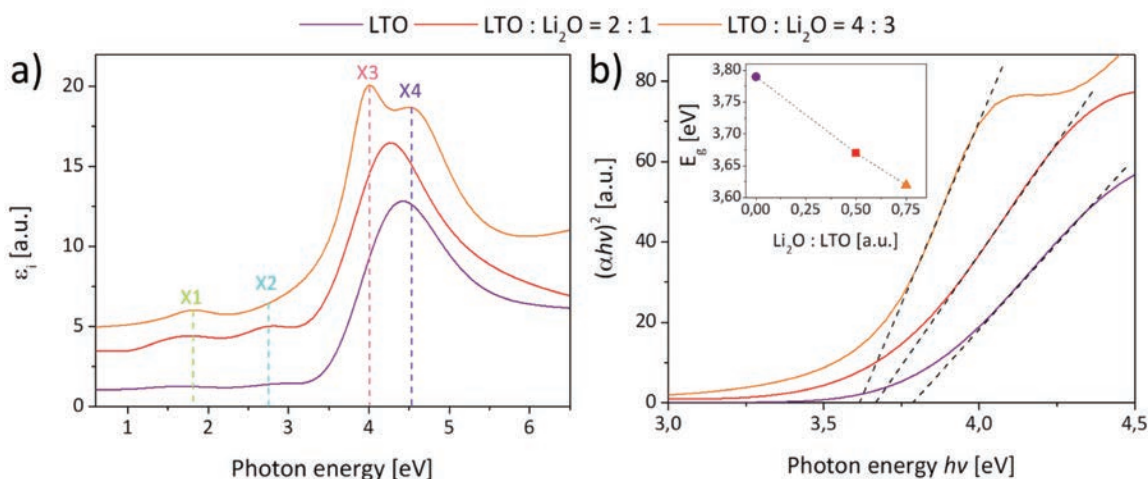


Figure 4 Imaginary part of the permittivity ϵ_2 for LTO thin films for different LTO : Li_2O ablation ratios in (a). Vertical dashed lines indicate significant changes in absorption bands upon lithium addition, marked and color-coded according to X1 – X4. In (b) the evolution of the band gap for different LTO : Li_2O pulse ratio (as inset) are shown.

activity and performance in batteries^[2-5]. While this report is being written, the scanning probe microscope for characterization of such nano objects in operando (HORIBA Electrochemical Tip Enhanced RS) is running first experiments at IREC.

UVISEL phase modulation ellipsometer by HORIBA Scientific was used for optical characterization of the samples. The setup, combined with Raman Superhead is illustrated on Figure 3.

While Raman informs on the structural properties, UV-Visible ellipsometry reveals thickness and optical properties of thin films, the latter correlated to their electrical properties. Figure 4 displays optical properties as imaginary part of dielectric function in a) and bandgap deduced from Tauc plot in b) for LTO with different Li concentrations.

Absorption bands (X1 – X4) occurring in Figure 4 (a) can be attributed to interactions between the electronic states of the Li_{2s} orbital and the hybridized molecule orbitals of O_{2p} and Ti_{3d} forming the TiO_6 octahedra^[6]. The evolution of these bands is highly correlated to Li diffusion modes through the film and can be controlled by in operando ellipsometry.

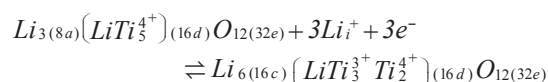
Let us first state that a detailed ex situ SE study of the optical properties of LTO: Li_2O composites preceded the operando analysis. It allowed composition analysis by means of usual ellipsometric modeling of effective medium. Then, optical properties for layer evolution during cycling was compared to Figure 4, depending on the Li_2O content and optical absorption bands could be assigned to specific Li ions energetic levels (and corresponding occupancy inside the spinel structure) according to literature. These results set a solid ground for further

SE analysis in a dynamic environment.

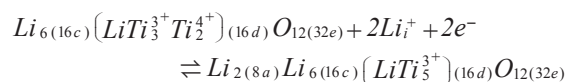
Electrochemical performance of the films, discharge to very low potential

The electrochemical experiments have been achieved in 1 M LiPF_6 electrolyte and lithium acting as counter and reference electrode in a classic three-electrode setup.

From theory and literature^[7,8], the standard reaction potential for the intercalation of three Li^+ into spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is known to be 1.5 V vs. Li/Li^+ and follows a mechanism expressed in the following equation:



Under continued discharge below 0.6 V vs. Li/Li^+ , two additional lithium ions can be intercalated at tetrahedral 8a sites in $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by reducing two remaining Ti^{4+} as described in the different following equation:



Cyclic voltammograms (CV) and chronopotentiometry measurements have been collected at different current densities in the potential range of 0.3 – 3.5 V vs. Li/Li^+ and are shown in Figure 5 for different LTO : Li_2O films. For the calculation of specific capacities, the thicknesses determined by SE have been implemented.

Constant current charge and discharge (chronopotentiometry) curves in Figure 5 (b, d, f) exhibit a steady increase in the specific capacities, strongly correlated to the addition of Li_2O during deposition. Excellent charge/discharge profiles are reached with well-defined plateaus for the

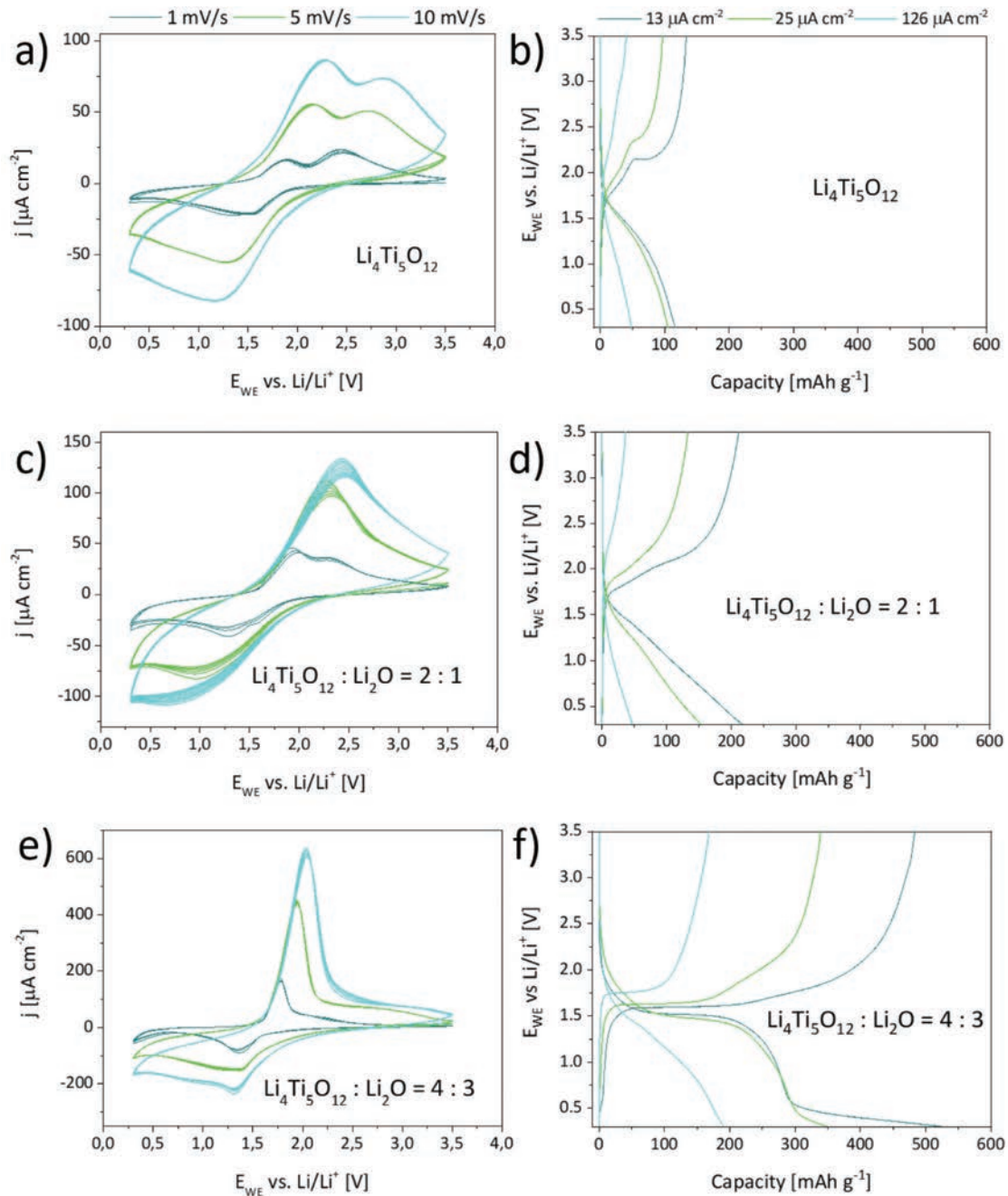


Figure 5 Cyclic voltammograms (left) and constant current charge/discharge curves (right) of LTO layers without additional Li_2O in (a,b) and with additional Li_2O in a pulse ratio of 2:1 (c,d) and 4:3 (e,f) for LTO : Li_2O , respectively. The electrochemical window ranges between 0.3 – 3.5 V vs. Li/Li^+ . The applied current densities are $13 \mu\text{A cm}^{-2}$, $25 \mu\text{A cm}^{-2}$ and $126 \mu\text{A cm}^{-2}$.

$\text{Ti}^{3+/4+}$ transition (Figure 5 (f)) under further Li_2O addition, resulting in the extraordinary high specific discharge capacity of 298 mAh g^{-1} at 0.5 V vs. Li/Li^+ for the 4:3 ablation ratio. An additional plateau appears to begin below 0.5 V vs. Li/Li^+ , which may be attributed to the extra lithium uptake described earlier by Yi et al.^[9] under the occupation of octahedral 16c and tetrahedral 8a sites.^[10]

To obtain further insights about phenomena taking place at these very low potentials, we performed operando SE during the first cycle on a pristine film with high Li-content (LTO: Li_2O ratio of 4:3).

The first output of our SE analysis is the thickness evolution of the lithiated layer with time for the three different regimes (open symbols in Figure 6a referred to the right y-axis). Remarkably, the thickness evolution of the entire film follows quite accurately the shape of the charge injection for the 3 regimes, which indicates a change in volume upon lithiation/de-lithiation. In the imaginary part of the dielectric function, two distinctive features evolving with time are present in all cases, namely, a lower band at $\sim 1.5 \text{ eV}$, and a higher band at $\sim 4 \text{ eV}$ (Figure 6b).

For regime I, our data are in excellent agreement with

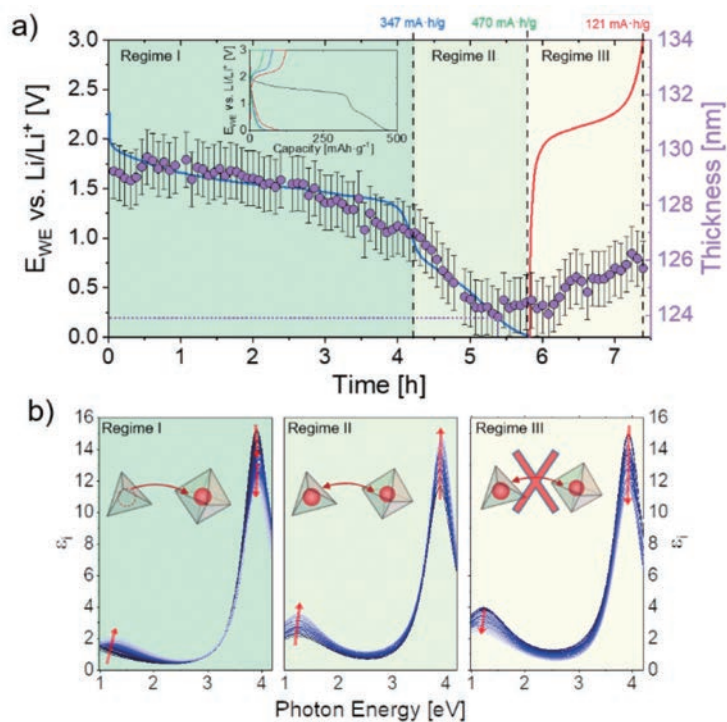


Figure 6 (a) Constant current charge and discharge curves collected under a current density of $3.6 \mu\text{A cm}^{-2}$ (0.17 C-rate) monitored by operando SE. The inset shows the charge-discharge profiles of the operando experiment as a function of capacity. Right-axis (purple) shows the thickness evolution of the entire film with time. (b) Optical absorption as a function of the photon energy corresponding to the three different regimes described in the main text (arrows indicate the evolution with time along the experiment). Insets represent the lithium occupancy in the LTO lattice.

previous experimental results and first principle calculations predicting that during lithiation from $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ to $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, the intensity of the high energy band should decrease while the low energy band should increase^[11,12].

Beyond $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, i.e., regime II, the lithiation process is far less explored and, to the best of our knowledge, there is no experimental data to compare with. The increase in intensity of Dielectric function can be related to the role of oxygen in this regime upon further lithium insertions^[13-18]

Finally, during the charging process (regime III), both energy modes decrease their intensity. In terms of Li occupation, these observations indicate that only the Li inserted in regime II (at the 8a tetrahedral sites) was extracted upon charging, while the Li inserted in regime I (at 16c positions) could not leave the structure.

Overall, our results back up the relevant idea that the cycling range of LTO-based systems can be safely extended until the limit of $\sim 0.2 \text{ V}$, which is beyond the typical value of 1V reported in the literature.

Conclusion

In this work, Pulsed Laser Deposition (PLD) was used by alternating LTO and Li_2O ablations to create a widelandscape in the composition of titania-based

micro-anodes.

The alternating ablation of LTO and Li_2O targets in the PLD provides a good strategy to fabricate highly performing anodes. Stable cycling was achieved down to potentials of 0.2 V. The structural consequences of cycling in the low potential region during the first discharge were studied using in operando SE. These results provide guidelines to extend the useful cycling range of LTO-based anodes to increase their competitiveness versus Li-metal anodes.

Note

This HORIBA readout contribution is a summarized version of the original paper “Safe extended-range cycling of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based anodes for ultra-high capacity thin film batteries” published in *Materials Today Energy* 25 (2022) 10 0979.

* Editorial note: This content is based on HORIBA’s investigation at the year of issue unless otherwise stated.

References

- [1] Lakshmi-Narayana, A.; Hussain, O. M.; Mauger, A.; Julien, C. Transport Properties of Nanostructured Li_2TiO_3 Anode Material Synthesized by Hydrothermal Method. *Sci* 2019, 1 (39), 1–16.
- [2] Bach, S.; Pereira-ramos, J. P.; Willman, P. Investigation of Lithium Diffusion in Nano-Sized Rutile TiO_2 by Impedance Spectroscopy. *Electrochim. Acta* 2010, 55 (17), 4952–4959. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.101>.
- [3] Subramanian, V.; Karki, A.; Gnanasekar, K. I.; Posey, F.; Rambabu, B. Nanocrystalline TiO_2 (Anatase) for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* 2006, 159, 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.027>.
- [4] Patil, S. B.; Phattepur, H.; Kishore, B.; Nagaraju, R. V. G. Robust Electrochemistry of Black TiO_2 as Stable and High - Rate Negative Electrode for Lithium - Ion Batteries. *Mater. Renew. Sustain. Energy* 2019, 8 (2), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s40243-019-0147-y>.
- [5] Lindström, H.; Södergren, S.; Solbrand, A.; Rensmo, H.; Hjelm, J.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E. Li^+ Ion Insertion in TiO_2 (Anatase). Voltammetry on Nanoporous Films. *J. Phys. Chem. B* 1997, 2 (97), 7717–7722. <https://doi.org/10.1021/jp970490q>.
- [6] Liu, Y.; Lian, J.; Sun, Z.; Zhao, M.; Shi, Y.; Song, H. The First-Principles Study for the Novel Optical Properties of LiTi_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ and $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Chem. Phys. Lett.* 2017, 677, 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.009>.
- [7] Ge, H.; Li, N.; Li, D.; Dai, C.; Wang, D. Study on the Theoretical Capacity of Spinel Lithium Titanate Induced by Low-Potential Intercalation. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 6324–6326.
- [8] Raja, M. W.; Mahanty, S.; Kundu, M.; Basu, R. N. Synthesis of Nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by a Novel Aqueous Combustion Technique. *J. Alloys Compd.* 2009, 468, 258–262. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.072>.
- [9] Yi, T.-F.; Yang, S.-Y.; Xie, Y. Recent Advances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Promising next Generation Anode Material for High Power Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 5750–5777. <https://doi.org/10.1039/C4TA06882C>.
- [10] Liu, H.; Zhu, Z.; Huang, J.; He, X.; Chen, Y.; Zhang, R.; Lin, R.; Li, Y.; Yu, S.; Xing, X.; Yan, Q.; Li, X.; Frost, M. J.; An, K.; Feng, J.; Kostecki, R.; Xin, H.; Ong, S. P.; Liu, P. Elucidating the Limit of Li Insertion into the Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *ACS Mater. Lett.* 2019, 1 (1), 96–102. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00099>.
- [11] Joshi, Y.; Saksena, A.; Hadjixenophontos, E.; Schneider, J. M.; Schmitz, G. Electrochromic Behavior and Phase Transformation in $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ upon Lithium-Ion Deintercalation/Intercalation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12 (9), 10616–10625. <https://doi.org/10.1021/acami.9b19683>.
- [12] Liu, Y.; Lian, J.; Sun, Z.; Zhao, M.; Shi, Y.; Song, H. The First-Principles Study for the Novel Optical Properties of LiTi_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ and $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Chem. Phys. Lett.* 2017, 677, 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.009>.
- [13] Borghols, W. J. H.; Wagemaker, M.; Lafont, U.; Kelder, E. M.; Mulder, F. M. Size Effects in the $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131 (49), 17786–17792. <https://doi.org/10.1021/ja902423e>.
- [14] Zhong, Z.; Ouyang, C.; Shi, S.; Lei, M. Ab Initio Studies on $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Compounds as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ChemPhysChem* 2008, 9 (14), 2104–2108. <https://doi.org/10.1002/cphc.200800333>.
- [15] Wang, F.; Wu, L.; Ma, C.; Su, D.; Zhu, Y.; Graetz, J. Excess Lithium Storage and Charge Compensation in Nanoscale $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Nanotechnology* 2013, 24 (42). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/42/424006>.
- [16] Kick, M.; Scheurer, C.; Oberhofer, H. Formation and Stability of Small Polarons at the Lithium-Terminated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) (111) Surface. *J. Chem. Phys.* 2020, 153 (14), 1–9. <https://doi.org/10.1063/5.0021443>.
- [17] Qiu, J.; Lai, C.; Gray, E.; Li, S.; Qiu, S.; Strounina, E.; Sun, C.; Zhao, H.; Zhang, S. Blue Hydrogenated Lithium Titanate as a High-Rate Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* 2014, 2 (18), 6353–6358. <https://doi.org/10.1039/c4ta00556b>.
- [18] Jeong, J. H.; Park, B. H.; Lee, G. W.; Roh, K. C.; Kim, K. B. Phase Transformation of Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ to Anatase TiO_2 by Catalytic Delithiation. *Energy Storage Mater.* 2020, 25 (September 2019), 510–519. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.09.031>.



Valerie SILLER, Ph. D.

バレリー シラー

Catalonia Institute for Energy Research (IREC)



Alex MORATA, Ph. D.

アレックス モラタ

Catalonia Institute for Energy Research (IREC)



Juan Carlos Gonzalez-ROSILLO, Ph. D.

フアン カルロス ゴンサレス ロシリョ

Catalonia Institute for Energy Research (IREC)



Marc Nuñez EROLES, Ph. D.

マルク ヌネス エロレス

Catalonia Institute for Energy Research (IREC)



Michel STCHAKOVSKY, Ph. D.

ミッシェル スタコフスキー

HORIBA Scientific,
HORIBA FRANCE SAS

Albert TARANCON, Ph. D.

アルベルト タランコン

Catalonia Institute for Energy Research (IREC)

High-resolution Piezoresponse Force Microscopy Imaging of a Few Layered 2D Ferroelectric

数層の2次元強誘電体薄膜の高分解能圧電応答顕微鏡イメージング

Ana I. PEREZ-JIMENEZ

アナ ペレス ヒメネス

Two-dimensional (2D) ferroelectrics are promising materials for future applications in advanced nanoelectronics. Piezoresponse force microscopy (PFM) is extensively used to investigate nanoscale-electromechanical properties. However, the underlying small mechanical deformations displayed by 2D ferroelectrics, ion conductivity, and side effects from tip-surface forces, complicate the high-resolution imaging of ferroelectric domains and domain walls in ambient conditions. Here, we demonstrate that the setup versatility of HORIBA AFM together with its scanning method “PFM-Top mode”, further improve signal sensitivity and spatial resolution when mapping low-dimensional ferroelectrics. This approach is demonstrated by the PFM imaging with up to 12 nm spatial resolution of ferroelectric domains, and domain walls, from a 16 nm thick CuInP_2S_6 flake.

Key words

PFM, thin-film ferroelectrics, high-resolution imaging, CIPS, domain walls

これまで電子デバイスの応用を目的とした二次元材料の研究開発が精力的に行われてきたが、近年、強誘電体特性を持つ二次元材料が注目されている。ピエゾ応答力顕微鏡 (PFM) は、ナノスケールの電気機械的特性を調べるために広く用いられているが、2次元強誘電体が示す微小な機械的変形、イオン伝導性、チップ表面力による副作用の影響を最小化した自発分極がそろった領域 (ドメイン) の高分解能イメージングが求められる。堀場製作所のAFMの走査方式「PFM-Topモード」は、プローブとの接触時間を最小限にし、サンプルに加わる横方向の力を回避するため、より微細な輪郭を捉える事が出来る。厚さ16 nmの CuInP_2S_6 フレークのPFMイメージ観察から、強誘電体ドメインとドメインウォールの12 nmまでの空間分解能を持つ事を実証した。

キーワード

PFM, 強誘電体薄膜, 高分解能イメージング, CIPS, ドメインウォール

Introduction

Ferroelectrics are crystals which structural lattice polarization can be reversed under an external electric field, and remain polarized even when the field is removed^[1]. This quality of ferroelectrics has motivated the scientific interest for their potential application in developing future electronic, optoelectronic, and photovoltaic nanodevices^[2,3]. However, the successful integration of classic ferroelectrics like thin-perovskites in nano-sized devices, remains

precluded by problems related to material degradation and ferroelectricity loss, when the thickness of the film shrinks to tens of nm^[4,5]. In this respect, 2D van der Waals (vdW) ferroelectrics offer a means to overcome these downsides. Mainly, 2D-vdW ferroelectrics are nanometer-to-atomic scale thick, structurally stable, and prone to be controlled or modulated^[5].

Up to now, several 2D vdW ferroelectric structures have been theoretically predicted but a few experimentally

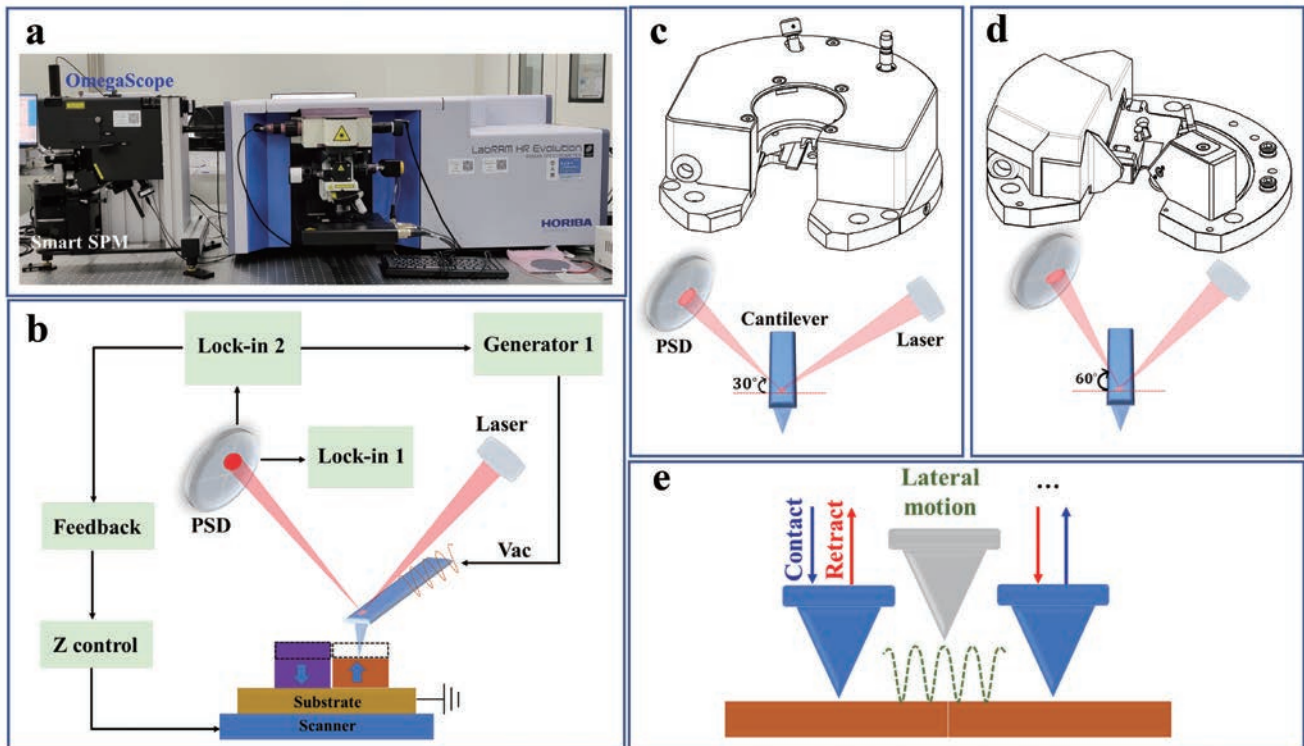


Figure 1 PFM operation principle and experimental set up in (a) HORIBA AFM-Raman. (b) Basics of PFM: a conductive tip is brought into contact with the piezoelectric sample. An alternating voltage (Vac) is applied to the tip at a given amplitude and frequency by the function generator (generator 1), while the sample substrate (or back electrode) is kept grounded. The generated oscillating electric field leads to the localized mechanical deformation of the sample (i.e., either extension or contraction). In turns, the resulting strain induces the deflection of the tip cantilever. The reflected laser signal is read out by a position sensitive detector (PSD) that is connected to two lock-in amplifiers. The output signals from lock-in 2 are the PFM amplitude and phase, which contain the information about the strength of the vertical electromechanical response, and the direction of the polarization, respectively. In addition, lock-in 2 is the main amplifier of the feedback-controller loop. While, the output readings from lock-in 1 are the lateral PFM amplitude and phase signals. Schematic drawing of AFM heads (c) HE002 and corresponding optical registration system; and (d) HE001 and its optical registration system. (e) Simplified sketch of the point-contact mode operation of PFM-Top mode.

proven^[3,6]. To unequivocally verify ferroelectricity, the formation of well-defined ferroelectric domain patterns has to be observed^[7]. Ferroelectric domains are nanometer-scale structures with opposite polarization and separated by boundaries known as domain walls. Nevertheless, it is challenging to observe nanoscale domains on materials with intrinsic small-vertical deformations and so, weak ferroelectric responses. This is even more critical when characterizing domain walls. Therefore, to further the experimental discovery, and application of 2D ferroelectrics for advanced nanoelectronics, the electromechanical properties of domain patterns, and domain walls have to be characterized with nanoscale-spatial resolution. PFM is conventionally employed to explore nanoscale electromechanical properties. Since the mechanical deformation (i.e., crystal lattice extension or contraction) induced by the applied electric field is recorded by means of the lock-in technique, strains in the order of picometres can be detected^[1] (working principle in Figure 1b). Despite, when imaging piezoelectric responses at high-spatial resolutions, background noises considerably degrade the image signal-to-noise ratio (SNR). In addition, the tip-sample contact nature of PFM makes piezoresponse readings prone to artifacts generated by long-range electrostatic interactions. The use of stiff cantilevers (tens of N/m) helps to circumvent electrostatic-side

effects. Yet, at the cost of damaging either the tip or the sample. In this manner, the synergic effect of background noises and electrostatics interactions complicate the PFM imaging at high-spatial resolutions of 2D ferroelectrics.

Fortunately, HORIBA AFM offers practical solutions to these issues thanks to its versatile instrumental setup and scanning method PFM-Top mode (Figure 1). These advantages are explained and demonstrated below in the framework of working with HORIBA AFM-Raman (Figure 1a).

In the standard configuration of HORIBA AFM Raman, the Smart SPM (Figure 1a) is coupled to the AFM HE002 head (Figure 1c), which optical detection system is arranged such as the diode laser beam is reflected by the cantilever (at its rest position) to the PSD at an angle of 30°. The aim of this wide angle is to allow the top and side interface of the Smart SPM to the Omegascope (or Raman laser path, Figure 1a). Conversely, the reflected angle of the laser in the registration system of head HE001 is 60° (Figure 1d). With this narrower angle, the signal-collection efficiency (sensitivity) of the registration system is improved a tend fold compared to the sensitivity achieved with the wide angle: HE001's registration system noise <0.03nm vs HE002's registration system noise

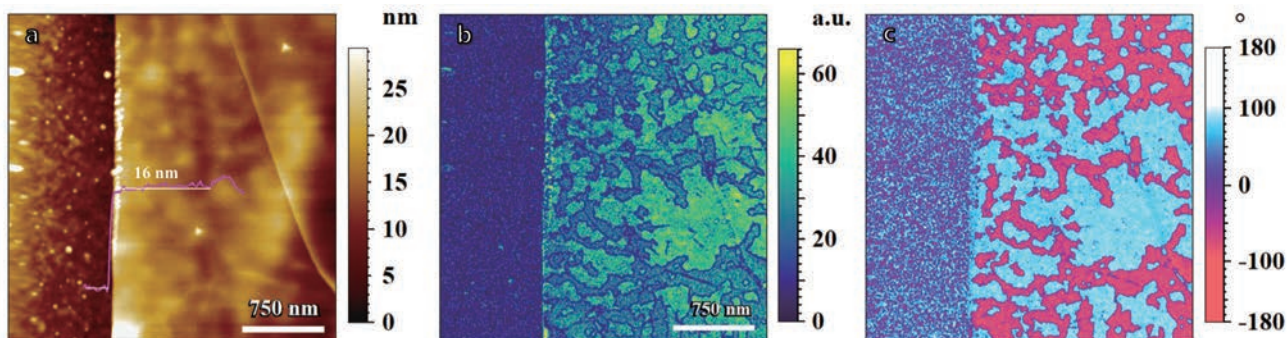


Figure 2 Topography and height-line profile (a), amplitude (b) and phase (c) images of a CIPS flake with a thickness of 16 nm. Experimental settings: driving PFM voltage (V_{ac}) = 3 V; driving PFM frequency (f) = 114 KHz (contact resonance); Probe = Pt/Ir coated Si tip, spring constant (k) = 15 N/m; resolution = 256 x 256 pixels; humidity ~ 38%.

<0.1 nm. The superior sensitivity performance of HE001 makes this head suitable to conduct AFM and/or NanoRaman experiments in liquid media. Notably, users can take advantage of this detection scheme to achieve ambient experiments in which resolving very short cantilever deflections is a must. This is the case of high-resolution PFM studies of ultra-thin ferroelectric materials. Because unlike to most of the AFM methods in which the lateral resolution depends on the tip radius, in PFM, this merit is strongly influenced by the material's elasticity^[1].

On the other hand, when scanning via PFM-top mode, the piezoresponse signal is recorded when the tip is in contact with the sample, while the lateral motion of the tip to the next measuring point is performed in semicontact mode (Figure 1e). This operation is repeated on each pixel of the image. The key advantages of this point-contact operation compared to plane-contact mode are the reduction of the tip-sample contact time (in the order of milliseconds) and lateral forces. In turn, short contact times minimize tip and sample damage, loading force drifts and indirectly, electrostatics side effects because stiff cantilevers can safely be used. On the other hand, abrasive lateral forces are avoided because the lateral motion between measuring points is performed in semicontact mode. The absence of lateral forces allows to resolve more precisely the fine contours of the objects.

Explained the instrumental and scanning advantages, in the following sections we probe the capabilities of HORIBA AFM for the high-resolution PFM imaging on ambient conditions of the 2D ferroelectric CuInP_2S_6 (CIPS). CIPS is a vdW ferroelectric with unique properties such as negative piezoelectricity, negative capacitance behavior, and interchange between ferroelectricity and ionic conductivity^[8]. Yet, its reliable nanoscale imaging for fundamental research is scarce due to complications from low ferroelectric signals and ion conductivity effect (see below).

Piezoresponse imaging of a few layered CIPS

This section describes the PFM imaging of a 16 nm thick CIPS flake obtained by coupling the HE002 head to Smart SPM, and by the scanning method PFM-Top mode. The ambient topography, amplitude, and phase PFM images acquired simultaneously during scanning are shown in Figure 2a-c. The experimental conditions are described in the image's caption. The amplitude image (Figure 2b) reveals the existence of domain patterns with labyrinthine-like topology and uniform piezoresponse, but enclosed by domain walls exhibiting low signal strength (Figure 2b, dark-blue stripes). The phase image (Figure 2c) unveils a contrast between domains close to 180°, as expected for domains with opposite polarization. The formation of opposite polarized domain structures is direct evidence of material ferroelectricity and reliable PFM imaging. Notice that the PFM images depict clear signal contrast between domains and domain walls. However, a closer inspection of domain walls requires of higher spatially resolved images.

The PFM amplitude images obtained at different scanning areas are illustrated in Figure 3. At 3 μm^2 image size, the amplitude map depicts good SNR (Figure 3a) and consistent signal. At 2 μm^2 scan area (Figure 3b), the domain walls are well discerned, but the SNR is relatively lower compared to the amplitude map in Figure 3a. A further zoom of the scan area (Figure 3c) lead to the overwhelming of the piezoresponse signal by background noises. Such a poor PFM contrast precludes a robust evaluation of the lateral resolution, since background noises may broaden the width of the domain walls^[1]. A tentative solution to improve the SNR is to increase the driving voltage ($V_{ac} > 3\text{V}$). But this strategy is not recommended for CIPS since the polar structure and ferroelectricity can be severely damaged due to its high ionic conductivity^[9,10]. Besides, high voltages can damage the thin structure of the flake. Thus, to avoid sample damage and the alteration of the ferroelectric properties, we concluded that the sensitivity

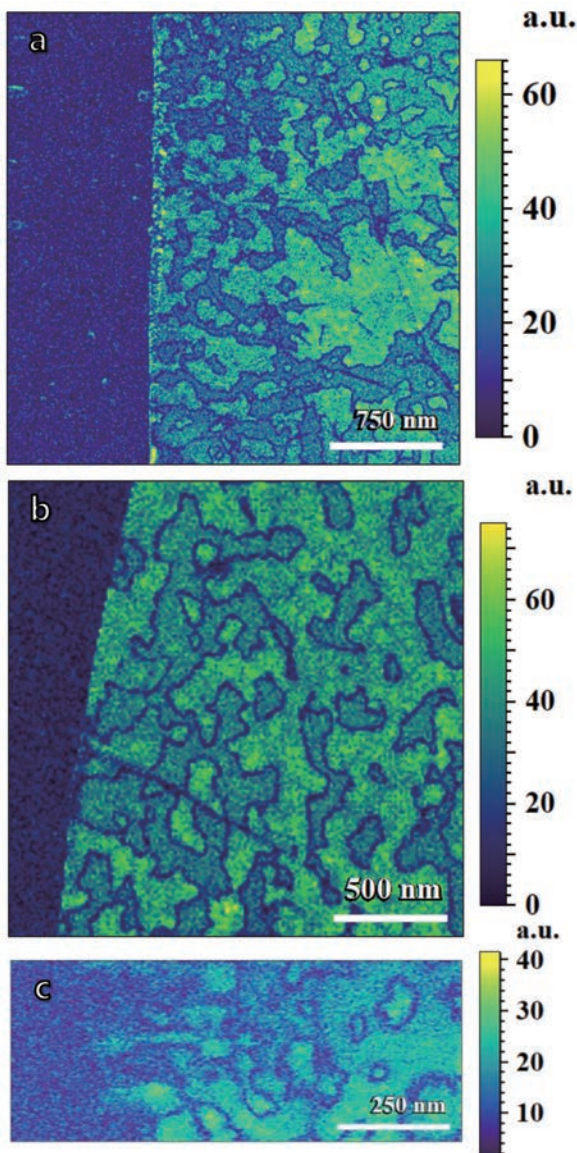


Figure 3 PFM amplitude images taken at $3 \times 3 \mu\text{m}$ (a); $2 \times 2 \mu\text{m}$ (b); and $1 \times 0.4 \mu\text{m}$ (c) scan areas from a 16 nm-thick CIPS flake. Experimental settings: $V_{ac} = 3 \text{ V}$; $f = 114 \text{ KHz}$ (contact resonance); Probe= Pt/Ir coated Si tip, $k = 15 \text{ N/m}$; resolution = 256×256 pixels; humidity ~ 38%.

of the present approach was not well-suited for the high-resolution imaging of the sample.

Characterization of domain walls

To improve the image SNR and provide a most robust estimation of the achieved lateral resolution, the Smart SPM was coupled to the HE001 head. PFM Top mode was kept as the scanning method. Figure 4 shows the topography, amplitude, and phase high-resolved images ($0.5 \times 0.5 \mu\text{m}$) acquired from the same 16-nm thick CIPS flake. Notice that the PFM maps (Figure 4b, c) exhibit greater SNR compared to those recorded with the HE002 configuration, although a lower driving voltage ($V_{ac} = 2 \text{ V}$) was applied. Similarly, the domain patterns present clear 180° polarization contrast.

It is customary to estimate the PFM-lateral resolution by mathematically modelling the amplitude signal of a 180° domain boundary (Figure 4c, d). The resulting full width at half maximum (FWHM) is indicative of lateral spatial resolution^[1]. Here, domain wall amplitude profiles from different locations were fit to the Lorentz function (Figure 4e). According to the estimations, the highest lateral resolution is about 12 nm, which corresponds to the measure of the domain wall profile 2 (Figure 4e). It is important to clarify that the estimated lateral resolutions calculated from the domain wall profiles are not their actual width.

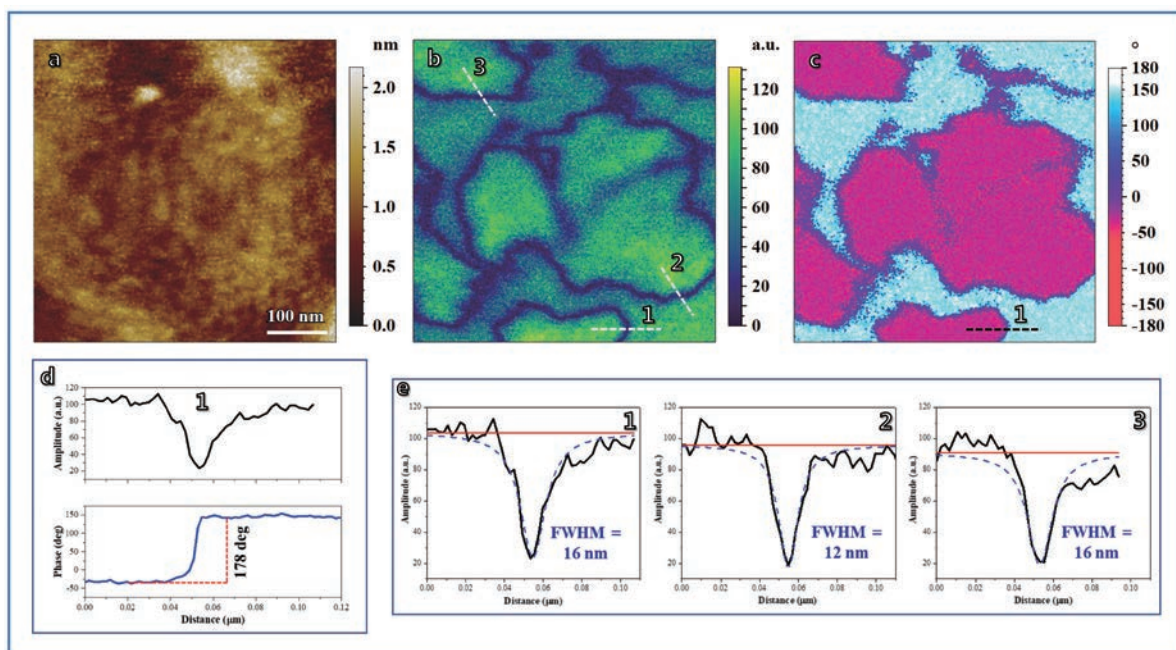


Figure 4 High-resolution AFM topography (a), amplitude (b), and phase (c) images of a 16 nm thick CIPS flake. Amplitude and phase profiles of a nearly 180° domain wall (d, black and blue dashed lines, respectively); domain walls amplitude profiles (e, black line) modeled by Lorentz function (e, blue dashed line). Experimental settings: $V_{ac} = 2$ V; $f = 114$ KHz (contact resonance); Probe = Pt/Ir coated Si tip, $k = 15$ N/m; resolution = 256 x 256 pixels; image size = 0.5 x 0.5 μm ; humidity $\sim 38\%$.

Conclusion

In this work we demonstrated the setup versatility of HORIBA AFM together with its scanning method “PFM-Top mode”.

The combined use of the HE001 head and PFM-Top scanning mode permitted the high-resolution piezoresponse imaging in ambient conditions and low driving voltages of a few layered CIPS flake at 12 nm spatial resolution. The reliability of the measurements is supported by phase contrast values between domains close to 180°, and the topography integrity of the sample, even though cantilevers with several N/m were used. Hence, confirming non-destructive operation of PFM-Top mode.

Perspectives

Besides the characterization of ultrathin films and domain walls, the present strategy could be implemented to the investigation, in either ambient or liquid environments, of delicate and weakly piezoelectric materials like polymers and biological systems. Certainly, PFM imaging and fundamental studies will be greatly enriched when colocalized with optical techniques like normal and polarized Raman Microscopy, Second-Harmonic Generation (SHG), and NanoRaman. Definitely, correlative analysis will be ideal approaches to fully exploit the capabilities of HORIBA AFM Raman.

* Editorial note: This content is based on HORIBA's investigation at the year of issue unless otherwise stated.

References

- [1] E. Soergel, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44, 464003.
- [2] M. Wu, *ACS Nano*, 2021, 15, 9229-9237.
- [3] Z. Guan, H. Hu, X. Shen, P. Xiang, N. Zhong, J. Chu and C. Duan, *Advanced Electronic Materials*, 2020, 6, 1900818.
- [4] R. Khosla and S. K. Sharma, *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, 3, 2862-2897.
- [5] J. Chu, Y. Wang, X. Wang, K. Hu, G. Rao, C. Gong, C. Wu, H. Hong, X. Wang, K. Liu, C. Gao and J. Xiong, *Advanced Materials*, 2021, 33, 2004469.
- [6] M. Liu, T. Liao, Z. Sun, Y. Gu and L. Kou, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23, 21376-21384.
- [7] A. Gruverman, M. Alexe and D. Meier, *Nature Communications*, 2019, 10, 1661.
- [8] D.-D. Xu, R.-R. Ma, A.-P. Fu, Z. Guan, N. Zhong, H. Peng, P.-H. Xiang and C.-G. Duan, *Nature Communications*, 2021, 12, 655.
- [9] N. Balke, S. M. Neumayer, J. A. Brehm, M. A. Susner, B. J. Rodriguez, S. Jesse, S. V. Kalinin, S. T. Pantelides, M. A. McGuire and P. Maksymovych, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10, 27188-27194.
- [10] A. Belianinov, Q. He, A. Dziaugys, P. Maksymovych, E. Eliseev, A. Borisevich, A. Morozovska, J. Banys, Y. Vysochanskii and S. V. Kalinin, *Nano Letters*, 2015, 15, 3808-3814.



Ana I. PEREZ-JIMENEZ, Ph. D.

アナ ペレス ヒメネス

Senior Application Scientist
HORIBA (China) Trading Co., Ltd



バイオ・ライフサイエンス分野における粒子径分布 ～Analytical Solution Plazaにおけるソリューション提案～

Particle Size Studies for Biotechnology and Life Science
- Application Proposal from HORIBA Analytical Solution Plaza -

篠崎 陽子

SHINOZAKI Yoko

才原 浩司

SAIHARA Koji

光成 京子

MITSUNARI Kyoko

粒子径分布測定装置は、セラミックスをはじめ、電池材料、触媒、顔料、化粧品、食品、製薬など幅広い分野において、研究開発や品質管理目的として使用されている。種々の工業プロセスにおいて、粉体をはじめとして取り扱う粒子の大きさは製品の機能性を特徴づける重要なファクタである。粒子径分布装置は、ナノテクノロジーの分野はもとより、バイオ・ライフサイエンス分野での用途が著しく拡大してきている。特に医薬品開発・製造の過程においては、従来主流であった低分子医薬品はもとより、抗体医薬、核酸医薬、細胞医薬、遺伝子治療など、医薬品モダリティが多様化し、エクソソームやリポソームといった細胞由来のものや薬物送達システム (Drug Delivery System : DDS) 等の評価ニーズが高まっている。バイオ医薬品は、より複雑な分子構造を有し、分析試料に対する損傷の程度などを考慮しながら分析・評価しなければならない。よって、従来通りの分析原理や手法が適応できない場合があり、異なる分析アプローチを検討する必要がある。低分子医薬品に関しても、これまでとは異なる尺度での評価、迅速検査法やハイスループットに対する要求が高まっており、これらを満たす分析装置・アプリケーションの提案が必須となっている。HORIBAグループでは測定対象に応じた複数の粒子径分析技術を有しており、粒子分析の幅広いソリューションを提供している。本稿では、粒子径分析技術の中でも特に、近年注目されている動的光散乱技術を取り上げ、バイオ・ライフサイエンス領域でのアプリケーションを紹介する。

Particle size analyzers are used for R&D and quality control purposes in a wide range of fields, including ceramics, battery materials, catalysts, pigments, cosmetics, foods, and pharmaceuticals. In various industrial processes, the size of particles, including powders, is an important factor in characterizing the functionality of products. The application of particle size analyzers has been remarkably expanding not only in the field of nanotechnology, but also in the fields of biotechnology and life sciences. Particularly in the process of drug development and manufacturing, drug modalities are diversifying, including antibody drugs, nucleic acid drugs, cellular drugs, and gene therapy, as well as small molecule drugs, which have been the mainstream in the past and there is a growing need to evaluate cell-derived products such as exosomes, liposomes and drug delivery systems (DDS). Biopharmaceuticals have more complex molecular structures and must be analyzed and evaluated while considering the degree of damage to the sample. Therefore, conventional analytical principles and methods may not be applicable and different analytical approaches need to be considered. For small molecule pharmaceuticals as well, there are increasing demands for evaluation using different scales, rapid testing methods, high throughput and it is essential to propose analyzers and applications that satisfy these demands.

The HORIBA Group possesses multiple particle size analysis technologies that are suited to different measurement targets and offers a wide range of solutions.

This paper focuses on dynamic light scattering technology, which has been gathering attention in recent years among particle size analysis technologies and introduces its applications in the fields of biotechnology and life science.

はじめに

人の身体に影響を与える製剤の製剤設計において、有効性、安全性の確保とともに、服用のしやすさを考慮した錠剤の開発や、より効率的な薬物送達することを目的としているDDS (Drug Delivery System)の開発等、様々な研究が進んでいる。その中で、粒子径は非常に重要な設計要素の一つであり、評価方法も多岐に渡ってきている。低分子医薬品の原材料や賦形剤といったマイクロサイズを評価するためには、粒子を水や有機溶媒で分散させる湿式測定手法、造粒粉末等を粉末のまま測定に用いる乾式測定手法、他にもスプレー状のサンプルを測定する手法等、供給形態に合わせた測定手法が多数開発されているレーザー回折/散乱式の原理を用いた粒子径評価装置が有効である。一方、高分子やバイオ医薬品といった、ナノサイズの粒子径評価では、動的光散乱の原理を用いた装置が有効となる。

HORIBAではFigure 1に示すように、バイオ・ライフサイエンス分野においていろいろなアプリケーションを提供している。本稿では、そのうち粒子径技術を用いた製品を核に、バイオ・ライフサイエンス分野に向けた粒子径分布の測定事例を紹介する。

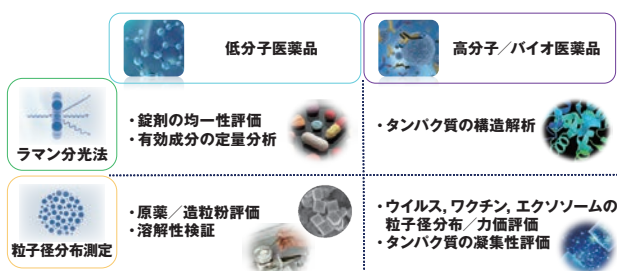


Figure 1 Analytical cases for small molecules and biopharmaceuticals.



Figure 2 nano Partica SZ-100V2.

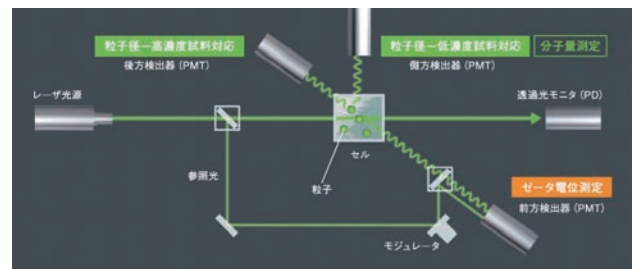
動的光散乱技術

動的光散乱法 (DLS : Dynamic Light Scattering)

粒子は液相中でブラウン運動をしており、この粒子にレーザー光を照射すると、レーザー光はさまざまな角度へ散乱する。このとき、ある特定の角度から定点位置での散乱光強度の時間変化を追うことで、粒子のブラウン運動に伴う散乱光強度のゆらぎを観察することができる。小さい粒子は速く、大きい粒子は遅く動くので、散乱光強度は小さい粒子で高周波に、大きい粒子で低周波にゆらぐ。散乱光強度のゆらぎ信号から自己相関関数を計算し、それを演算処理することで拡散係数を算出する。拡散係数からはStokes-Einsteinの関係式によって粒子径を求めることができる。これがDLSの原理である (Figure 3)。

DLSを用いた分析装置では、レーザドップラー法によるゼータ電位や、Debyeプロットにより光散乱強度から分子量を測定することも可能である。

また、最近ではゲル分析が可能なゲルユニットオプション (Figure 4)もある。粒子のブラウン運動による散乱光のゆ



(Stokes-Einstein式)

$$d = \frac{k_B T}{3\pi\eta D}$$

d : 粒子径, k_B : Boltzmann定数, T : 絶対温度, η : 粘度, D : 拡散係数

Figure 3 Optical system of nano partica SZ-100V2.

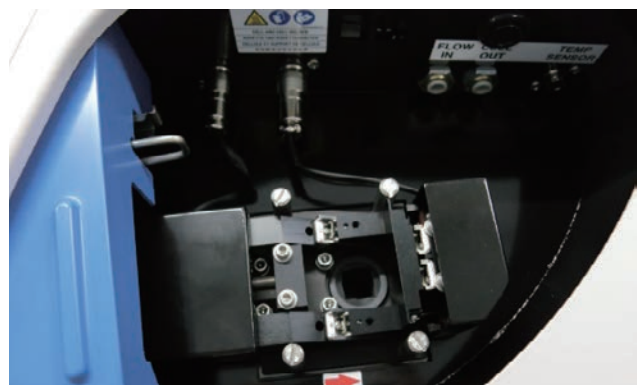


Figure 4 Gel unit.

らぎ同様に、ゲルも散乱光にゆらぎを持つ。ゲルは網目構造の中に溶媒を含み、その構造がゆらいでいるため、レーザー光を照射することで、得られる散乱光はゆらぎ情報を持ち得る。ゲルは多くの場合、位置によって網目構造が異なっているため、粒子径の様に均一な系で1点を測定するだけではゲル全体を表せない。そのため、多点で測定を行い、平均化処理をする必要がある。

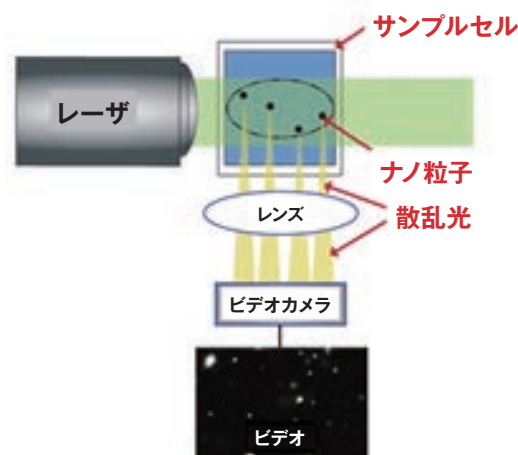
粒子軌跡解析法(PTA : Particle Tracking Analysis)

PTAでは実際にカメラを用いてブラウン運動をしている粒子の輝点を観察する。粒子を1つずつカウントして粒子径分布を求めるため、縦軸が絶対値となり個数濃度の情報が得られることが最大の長特である。原理は液相中でブラウン運動をしている粒子にレーザー光を照射し、粒子によって散乱された光をCMOSカメラ画面で観測し、その動きをトラッキングする (Figure 6)。粒子の散乱光の移動距離から拡散速度を計算し、拡散速度はStokes-Einsteinの関係式によって粒子径へと変換され、これにより粒子径分布を求めることができる。また、カメラ画面上で捉えた散乱光の数と測定部の体積から個数濃度を計算することが可能である。さらに、粒子が蛍光特性を有する場合、蛍光フィルターを用いて散乱光と分離することで、蛍光特性を有する粒子を分けて測定することもできる。

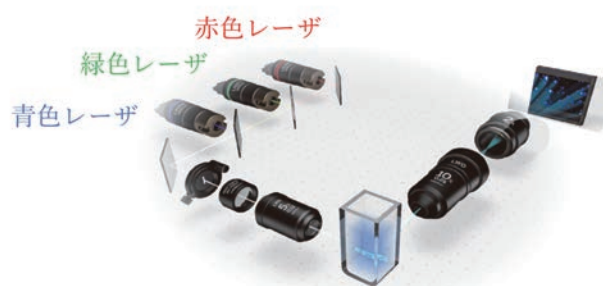
PTAを用いたViewSizer3000は、3波長のレーザー光源を搭載しており、小さい粒子径から大きい粒子径までを同時にワイドレンジで解析することが可能である。また、それぞれの波長に合った蛍光物質を利用することで蛍光ラベルされた試料の測定もできる。さらに、攪拌可能なセル構造により、高い再現性を有する。



Figure 5 ViewSizer3000.



a) 概略図



b) 装置内構成

Figure 6 Instrument configuration of ViewSizer3000.

アプリケーション事例

エクソソームの分析事例

細胞から排出される細胞外小胞の一つにエクソソームがある。エクソソームは排出した細胞由来の膜たんぱく質やmiRNAといった機能因子を含んでおり、細胞の挙動を知ることができるため、バイオマーカーや薬効研究など、再生医療や予防医療で注目を集めている。エクソソームが発現している機能因子を解析する研究も進められており、その一つに特定の機能因子を蛍光ラベルして判別する技術がある。正常細胞と比較してガン細胞は多くのエクソソームを排出するという予想もあり、エクソソームを判別して個数濃度を測定する手法が注目されている。PTAは蛍光特性を持つ粒子を判別し、個数濃度と粒子径分布を求めることが可能である。本稿では、エクソソームに含まれ膜たんぱく質CD9を蛍光ラベルし、PTAを用いて個数濃度と粒子径分布を評価した事例を示す。

まず、ヒト血清由来エクソソームの全粒子の粒子径分布と個数濃度の測定を行った。次に、ヒト血清由来エクソソームの膜たんぱく質CD9をAlexa 488で蛍光ラベルした粒子をカメラ画面上で確認し、蛍光測定モード(ロングパスフィルター (LPF)を用いて散乱光をカットし蛍光だけを観察)にて粒子径と粒子個数濃度を測定した。全粒子の個数濃度

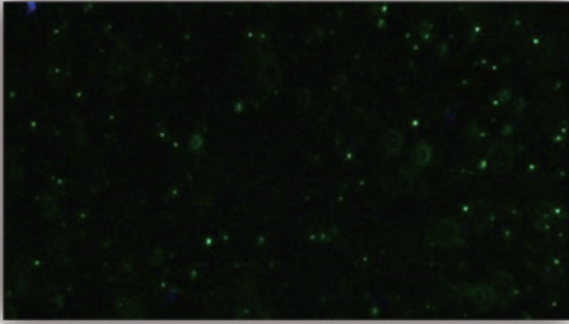


Figure 7 Exosome whole particle image by ViewSizer3000.

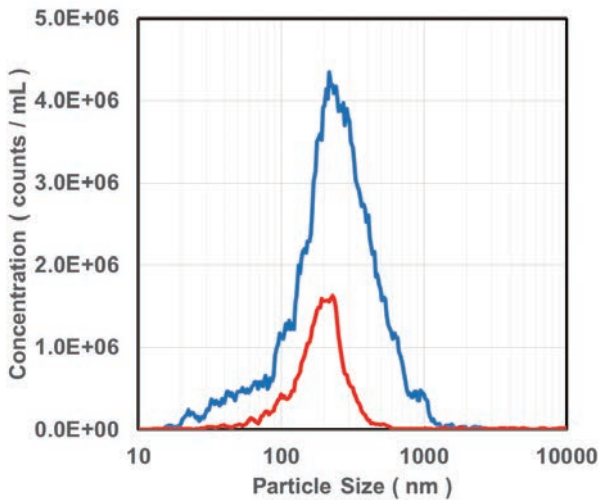


Figure 8 Comparison of ViewSizer3000 results between exosome whole particles and fluorescently labeled particles.
 — : Exosome whole particles
 — : Fluorescence labeled particles

は 2.3×10^8 counts/mL, 蛍光粒子の個数濃度は 5.5×10^7 counts/mLと得られ, 約24%のエクソソームがCD9を発現したことが分かった。(Figure 7およびFigure 8)

リポソームの分析事例

薬剤治療が奏功するか否かを決定する要因に関しては, 未だに不明な点が多く残されているが, その理由の一つとして, 目的の腫瘍組織へ薬剤が到達したことを確認する手段がないことが挙げられる。近年, リポソームを薬剤の送達物質として使用したドラッグ・デリバリー・システム (Drug Delivery System : DDS, 薬物送達システム) の研究が進展し, リポソームが脂質二分子膜の内部に水相を有する脂質閉鎖小胞構造を形成する性質を利用した“リポソーム医薬品”が, 既に数多く上市されている。一方, リポソームの構成成分である脂質二分子膜に注目すると, 脂質二分子膜にはタンパク質等を再構成することが可能であるため, 光増感物質等を用いれば, 目的の腫瘍組織への到達を確認することができるようになると思われる。したがって, リポソームは, 治療的機能 (Therapy) と診断的機能 (Diagnostics) を併せ持った「Theranostics製剤」として

の有用なツールに成り得ることが予想される (Figure 9)。ところで, DDSにおいては, 腫瘍でのEPR効果*を考慮して, リポソームの粒子径を20~200 nmになるような設計が求められる (Figure 10)。

本稿では, 「Theranostics製剤」としてリポソームを用いる際, 脂質二分子膜への光増感物質の含有量が, リポソームの粒子径にどの様に影響するのかを検討した事例を示す。

リポソームに様々な割合で光増感物質を組み込み, 各含有量 (0.0, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0%) での粒子径を, 動的光散乱測定装置 nanoPartica SZ-100V2を用いて測定した。その結果, 光増感物質の含有量の増加に伴い, リポソームの粒子径分布 (Figure 11) がブロードになると共に, 算術平均径も増加が確認された。いずれの場合もEPR効果の条件を満たす範囲内であることが確認された。

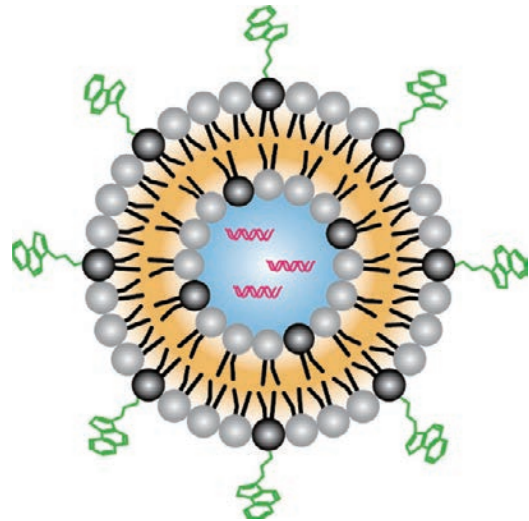


Figure 9 Theranostics Liposomes.

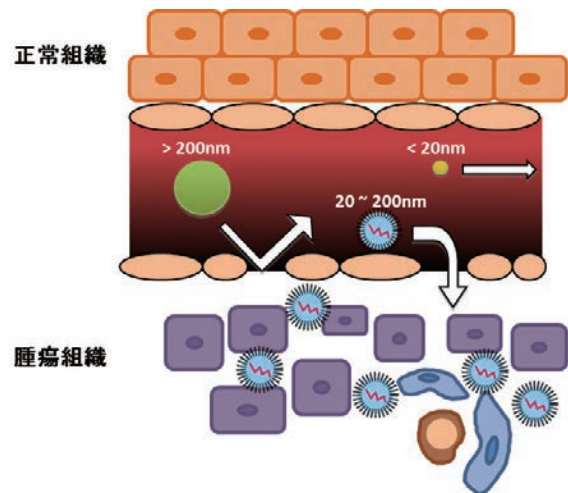


Figure 10 EPR effect.

*EPR効果：腫瘍組織の血管内皮は正常組織のものより粗い隙間構造を持っているため, 特定のサイズ (20~200 nm) を持つ粒子が, 透過し易くなる現象

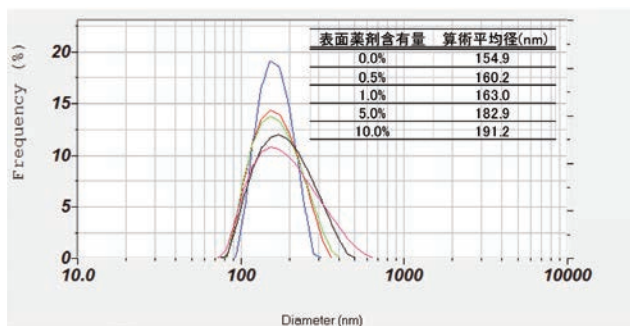


Figure 11 Particle size distribution depending on surface drug content.
— : 0.0% — : 0.5% — : 1.0% — : 5.0% — : 10.0%

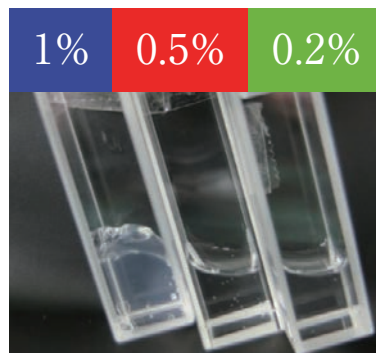


Figure 12 Samples with various cellulose concentrations.

動的光散乱測定により、“脂質二分子膜を再構成する光増感物質の含有量”と“リポソームの粒子径”に関する知見(EPR効果に関する)を得られることがわかった。この結果に、さらにゼータ電位と蛍光測定等から得られる結果を合わせることで、より正確に「Theranostics製剤」としてのリポソームが有する診断的機能を評価することができる。

セルロースナノファイバーの分析事例

セルロースナノファイバー (CNF) は木材やパルプなどのバイオマスから得られるセルロースを主成分として、原材料をナノサイズまで化学的・機械的に取り出した繊維状物質で、軽さ、高い強度、高い透明性、高い弾性率、低い線熱膨張係数、大きい比表面積等の多数の特徴がある。環境負荷が少ないことから、自動車、家電、住宅・建材、化粧品、ライフサイエンス等、様々な分野で活用が研究されており、実用化も進んでいる。CNFは物理ゲルに分類され、物理的に絡み合い、絡み合う力は立体的な絡み合いの他に静電気力なども含まれる。また力を加えると網目構造は崩れる。そのため、現状ではレオロジー等の評価しかなく、分布や数値として評価できるnanoPartica SZ-100V2のゲルユニットを用いての網目構造解析が注目されている。前述したように、ゲルは場所ごとに不均一な網目構造をもつため、測定箇所を変更して平均化する必要がある。動的光散乱式粒子径分布測定装置のオプションとして開発されたゲルユニットは、上下方向に測定セルが自動で動作し、多点で測定することが可能である

このゲルユニットを用いて、セルロース濃度の異なるCNFを分析した事例を示す。

セルロース濃度を0.2%、0.5%、1.0%と変えたサンプルを測定した(Figure 12)。各試料、100 μmずつ10箇所の測定ポイントを変化させて自己相関関数を測定し、平均化演算した結果をFigure 13に示す。セルロース濃度が高くなるほど、網目サイズが小さくなっていることが確認できた。

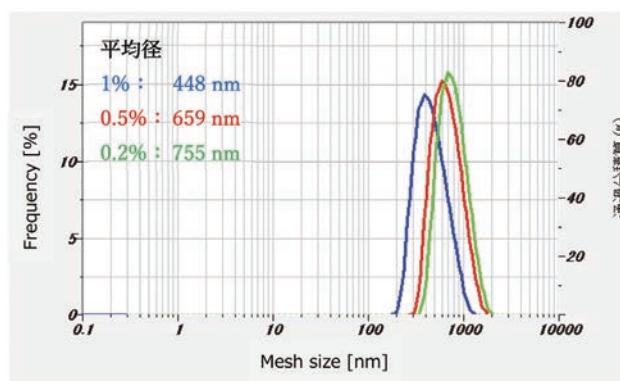


Figure 13 Mesh size distribution at various concentrations of CNF.

以上のように、エクソソーム、リポソーム、CNFといったアプリケーションをはじめ、バイオ・ライフサイエンス分野への貢献を期待し、HORIBAがラインナップしている種々製品の長所を活用し、様々なモダリティを対象に提案できるように取り組みの幅を広げていきたいと考えている。

おわりに

今回はバイオ・ライフサイエンス分野において、粒子径分布、特に動的光散乱に着目して、分析事例をその測定装置とともに紹介した。従来から用いられている低分子医薬品はもとより、種々のモダリティの分析に用いることで、これまでとは異なる尺度での評価、迅速検査法の確立、ハイスループット化等、様々な角度から貢献することが可能であることを示した。

動的光散乱の技術以外にも、レーザ回折/散乱式粒子径の技術を用いた蛍光菌の分析事例等、粒子径分布は様々な研究開発に貢献している。HORIBAグループでは、分析計測技術開発、分析手法の提案ができるよう日々研鑽している。お客様の見据える課題をともに考え、経験を頼っていただけるようなトータルソリューションを提供できるよう努めていく。

*編集局注：本内容は特段の記載がない限り、本誌発行年時点での自社調査に基づいて記載しています。

参考文献

- [1] Y.Tamura, A.Suganami. Bioorg Med Chem Lett. 2012 Dec 15; 22(24): 7481-5.
- [2] Y.Tamura, A.Suganami. Int J Pharm. 2015 Dec 30; 496(2): 401-6.
- [3] K.Saihara, D.Irikura, Y.Shinozaki, S.Tanaka, Y.Yiming, S.Komatani. Tetraspan Positive Extracellular Vesicle Visualized by Particle Tracking Analysis System RSC Tokyo Internation Conference 2019
- [4] 佐藤優穂, 才原浩司, 相馬結花 低分子及び高分子医薬品開発における分析技術 粉体技術 粉体工学会 Vol.13 No.2 2021
- [5] 山口哲司 Readout No.45 2015 Aug 31: 35-39
- [6] 伊串達夫 Readout No.40 2013 Mar 31: 69-73



篠崎 陽子

SHINOZAKI Yoko

株式会社堀場テクノサービス
分析技術本部
Analytical & Testing Technology Department
Analytical & Testing Technology Department
Analytical Technology Division
HORIBA Techno Service Co., Ltd.



才原 浩司

SAIHARA Koji

株式会社堀場テクノサービス
分析技術本部
Analytical & Testing Technology Department
Analytical & Testing Technology Department
Analytical Technology Division
HORIBA Techno Service Co., Ltd.



光成 京子

MITSUNARI Kyoko

株式会社堀場テクノサービス
分析技術本部
Analytical & Testing Technology Department
Analytical & Testing Technology Department
Analytical Technology Division
HORIBA Techno Service Co., Ltd.

非破壊のイン・オンライン元素分析事例紹介

Introduction of Non-destructive Elemental Analysis for In/Online Through Real Case Studies

青山 朋樹

AOYAMA Tomoki

上田 英雄

UEDA Hideo

工業製品の製造プロセスにおける低コスト化・高品質化を目的とした自動化・省力化が進んでいる。具体的にはインラインやオンラインで分析することにより、人件費の低減や、今までは抜き取り検査であったために検査数が限られていたものを全数化することが要求されるようになってきている。蛍光X線分析は非破壊・非接触で元素分析ができる分析手法であり、今まで主に実験室で使われてきたが、Roll to Rollプロセスにおけるインライン膜厚測定や、石油・めっき液・排水中などに含まれる元素のオンライン測定などへの活用が拡大している。本報告ではインライン・オンラインの実際の測定例について報告する。

Automation and labor saving in the manufacturing process of industrial products have been adopted for the purpose of lower cost and higher quality. Inline analysis and online analysis are required actually to reduce labor costs and to perform full inspections, which used to be limited to sampling inspections. X-ray fluorescence analysis is a non-destructive and a non-contact method of elemental analysis, which was used mainly in laboratories. Now, it becomes to be applied to inline film thickness measurement in roll-to-roll processes, and online measurement of elements contained in oil, plating solution, wastewater, etc. In this report, examples of actual in-line and on-line measurements are presented.

はじめに

蛍光X線分析は、主に実験室で使用される一般的な分析手法であり、X線を試料に照射した時に発生する蛍光X線のエネルギーや強度から、物質に含まれる元素やその構成比率があきらかになる。方式はX線の波長を分光器で分離して測定する波長分散式と、X線の持つエネルギーを分析して測定するエネルギー分散式がある。株式会社堀場製作所ではエネルギー分散式の装置を1971年から製作販売しており、X線を集光して微小部に照射し、微小部の元素分析および元素分布を測定できるXGTシリーズ、試料を試料台において下面から広い範囲にX線を照射して元素分析するMESAシリーズ、主に石油製品中に含まれる硫黄を測定するSLFAシリーズをラインナップしている。一方で市場の分析ニーズも技術の進歩によって変化しつつある。工業製品の分析においてはコスト意識・品質意識の向上から省力化のための自動化や、高品質の確保のための全数検査が望まれるようになってきており、顧客からのそのような要望が増加している。蛍光X線分析は非破壊・非接触で分析することができるため、小型の分析モジュールさえ準備する

ことができれば多種多様な現場で元素分析を行うことができる。本報告では蛍光X線分析装置MESA-50^[1]を応用した事例を紹介する。MESA-50はフットプリントがA4サイズの小型な蛍光X線分析装置で、X線光学系も非常にコンパクトに作られている。インラインやオンラインでの自動分析はこの光学系を応用している。本報告でのインライン・オンライン分析の定義は以下とする。概念図をFigure 1に示す。

インライン分析：流れてくる測定対象を直接測定する

オンライン分析：測定対象を流れから分岐させて装置に導入し測定する

インライン分析

インライン分析ではフィルムのようなシート状の試料、フィルムの上に塗布した物質、または、ベルトコンベア上を流れてくる試料の連続測定を行う。製造ラインに合わせて取付方法を個別設計する必要がある。このインライン分析を行う上で特に重要になるのは測定の時間分解能分析精度である。

シート状の工業製品は通常Roll to Rollプロセス (Figure 2) で製作され、非常に高速に動作している。一方で通常の蛍光X線分析の測定時間は数十秒から数百秒であるため、1測定が数十秒であるとしてもその間にシートは早いもので数十メートル以上流れてしまい、管理したいものが分析計から「見えなくなる」可能性がある。X線分析における測定ばらつきは装置の電子回路が安定しているとするX線発生機の統計変動(得られるX線の全カウント数)に依存する。時間の平方根に反比例してばらつきは小さくなるため、測定時間を短縮するには測定ばらつきとのトレードオフを考慮する必要がある。短い時間でも高強度のX線を照射することでカウント数を稼ぐことはできるが、大量のX線が入ることで検出器が飽和し、計測できないことが問題となる。この検出器の飽和を改善するために検出器信号の処理を高速化した。通常、エネルギー分散型の蛍光X線分析では検出器のエネルギー分解能を確保するために1信号あたりに十分な信号処理時間を確保して信号の台形処理 (Figure 3) を行なっているが、この信号処理時間内に検出器は他の信号を受けることができないため、測定におけるデッドタイムが発生する。台形処理の整形時間を短くすることでデッドタイムが少なくなり、より多くの信号を受けられるようにした。これは対象元素が決まっているためにエネルギー分解能が悪くても他元素との干渉影響が少ないインライン測定で有効な処置である。これに加えて、必要な元素の強度のみを取り出すことで測定の高速化を実現した。

Figure 4は停止している厚み2 μmのNi箔を200 msで分析したときの測定値をプロットしたものである。この測定の平均値、標準偏差、RSDをTable 1に示す。蛍光X線分析としては非常に短い時間分解能の測定であるにもかかわらず良好な結果が得られている。

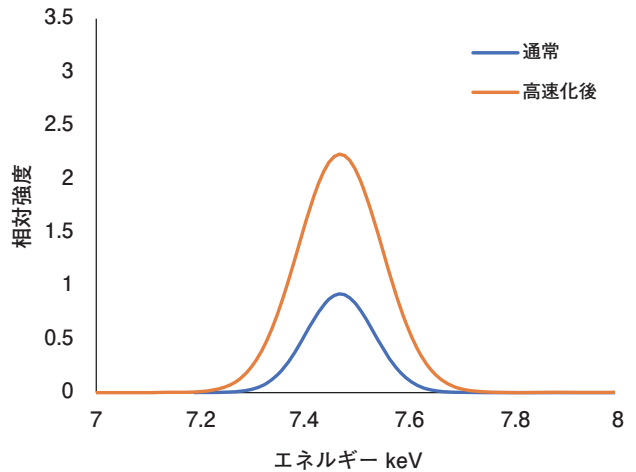
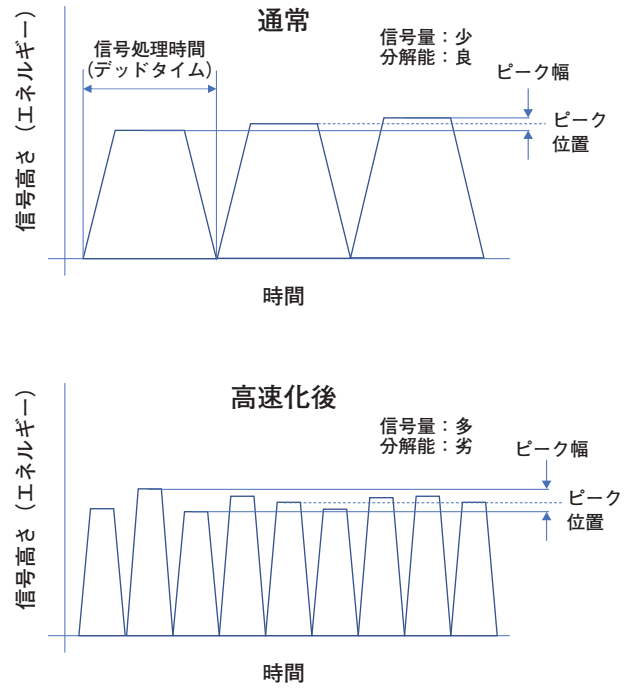


Figure 3 信号処理

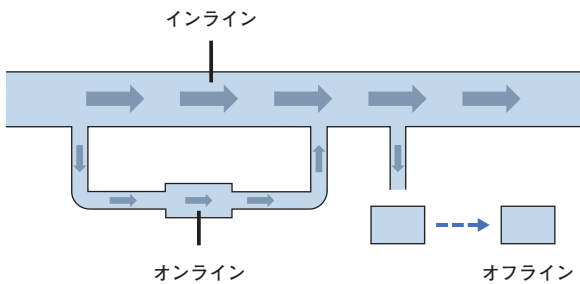


Figure 1 概念図

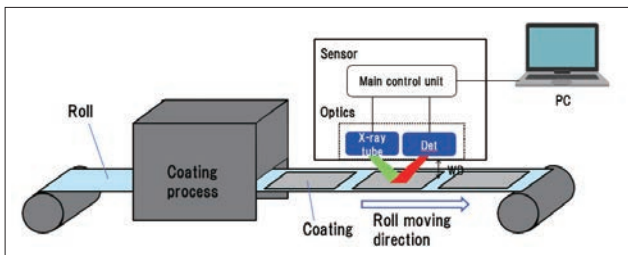


Figure 2 Roll to Rollプロセス

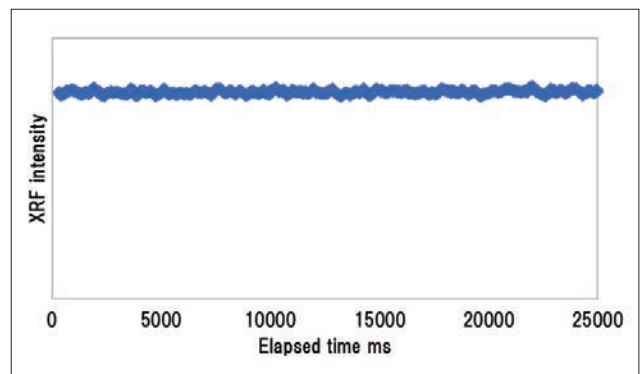


Figure 4 200 ms連続測定結果

Table 1 ロール停止時の測定結果

測定値 μm	2.01
標準偏差 μm	0.02
RSD %	0.995

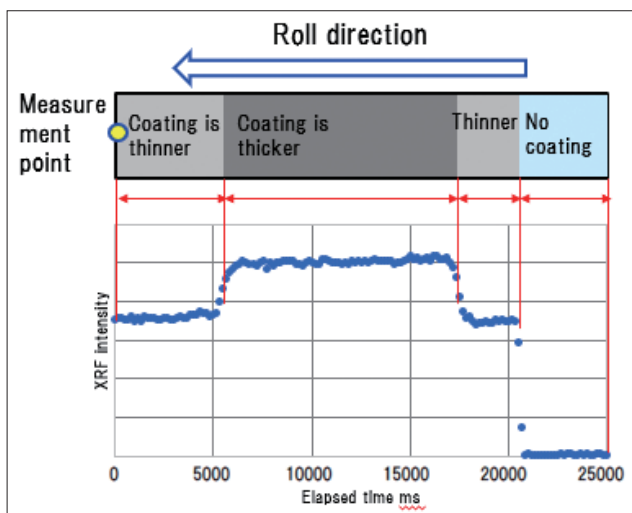


Figure 5 Roll動作時の測定結果

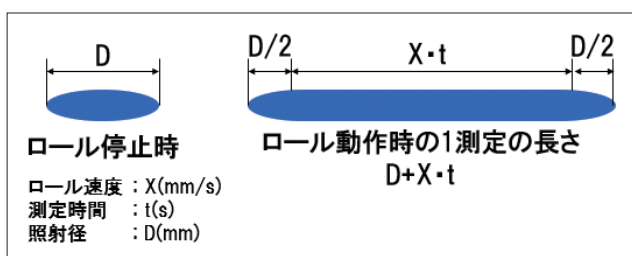


Figure 6 測定点の形状

実際に厚みの違いがある試料を動作させたときの測定結果をFigure 5に示す。厚みの違いに応じて厚みトレンドが得られていることが分かる。また、1測定あたりの測定点の形状はFigure 6の式で計算できる。

オンライン分析

オンライン分析では分析計にセットしたフローセルに配管を通して供給される液体試料の連続測定(Figure 7)を行う。このフローセル(Figure 8)の構造が、性能を左右する。X線照射部にはX線を透過しやすい薄い樹脂フィルムを用いることが多いが、液体試料の漏れや測定時のフィルムの変形を考慮すると、ある程度の厚みのある丈夫なフィルム

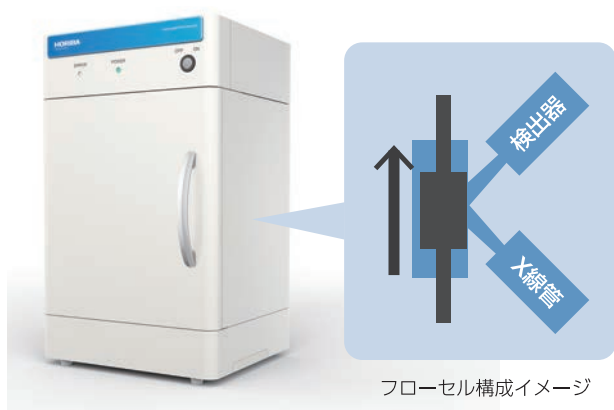


Figure 7 MESA-50Uのフロー例

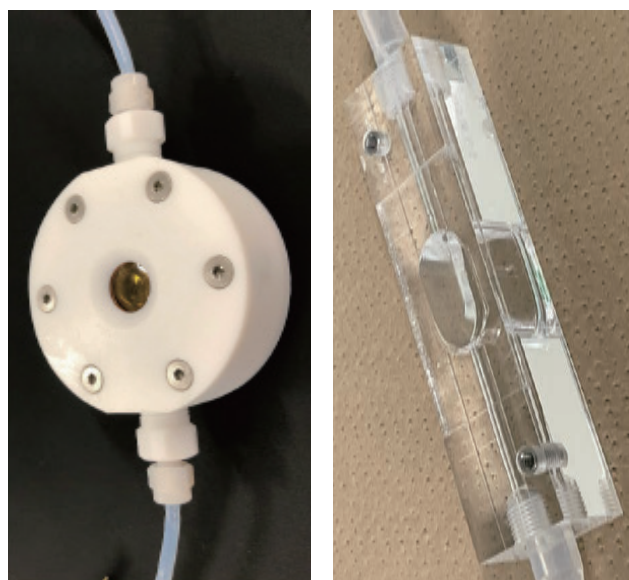


Figure 8 フローセル例

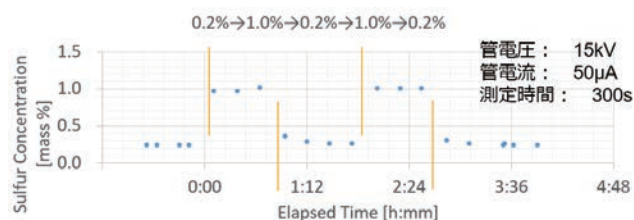


Figure 9 置換性能 データ例・C重油

を採用することとなる。分岐前の送液圧力が高い場合には、フィルムの損傷を防ぐために、減圧してからセルに導入する必要がある。減圧弁を用いる場合には固形物の詰まりに注意が必要である。

粘性の高い液体試料を導く場合には、加熱することで試料の粘性を低くする場合もあり、より丈夫なフィルムを選定する必要がある。分厚いフィルムはX線を通しにくくなるため、分析精度とトレードオフの関係となる。

フローセルを通過する液体試料の測定を行うが、配管やフローセル内表面に試料が付着すると、残留液体と今通過している液体との混合液体にX線を照射して測定を行うこととなり、正しい分析値が得られない。そのため、液体試料が瞬時に置換されることが望まれる。高い置換性能を実現するためには、配管およびフローセル内の突起物を無くし、内壁には滑りのよい材質を採用する必要がある。重油試料を分析した際の置換性能グラフをFigure 9に示す。硫黄0.2%と1.0%試料の分析値が数分間で切替わっていることがわかる。

置換性能が十分に得られない場合は、別ラインからの洗浄液を導入して配管およびフローセル内壁の付着物を洗い流す。それでも付着物が除去できない場合、もしくはより高精度の分析が必要な場合は、配管やフローセルを新しいものと交換することになる。

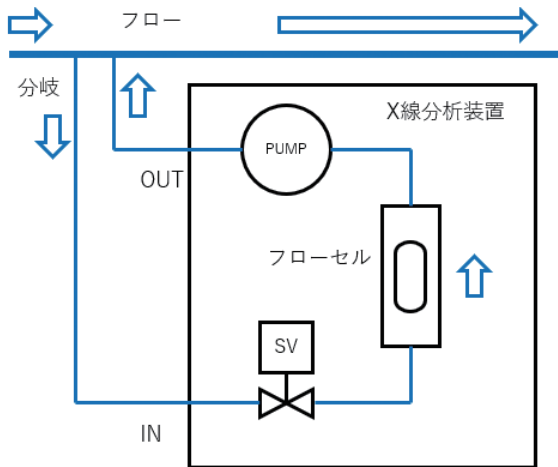


Figure 10 フロー例

液体試料が流れることでフィルムが変形する等により、安定した測定が行われない場合は、分岐後にバルブを設けて、フローセルへの送液を停止した状態(Figure 10)で測定をおこなうことも可能である。しかし、バルブによる液体試料の滞留により置換性能が損なわれないかどうか注意が必要である。

まとめ

以上のようにインライン・オンラインで分析を行うことで、人が介在してはできないような多数の連続データが取得できる。得られた多量のデータから工程上で発生する異常の早期検知や、傾向管理も可能となるため、自動化や省力化以外にも実験室の分析ではわからなかった事象が発見できる可能性がある。本稿で紹介したインライン・オンライン分析装置が普及し、工業製品づくりの様々な現場で使用されることを期待する。

*編集局注：本内容は特段の記載がない限り、本誌発行年時点での自社調査に基づいて記載しています。

参考文献

- [1] 青山 朋樹, 可搬型蛍光X線分析装置MESA-50, Readout, 2013, 40, p.30-33.



青山 朋樹

AOYAMA Tomoki

株式会社堀場製作所
分析・計測開発本部 科学開発部 部長
Department Manager
Scientific Instruments R&D Dept.
Analytical Instruments (R&D) Research & Development Division
HORIBA, Ltd.



上田 英雄

UEDA Hideo

株式会社堀場製作所
分析・計測開発本部 科学開発部
Scientific Instruments R&D Dept.
Analytical Instruments (R&D) Research & Development Division
HORIBA, Ltd.

Facilities Introduction

施設紹介

堀場テクノサービス“Analytical Solution Plaza”の紹介 「はかる」と「わかる」をつなぐ HORIBA のサービス

HORIBA Techno Service Introduce “Analytical Solution Plaza”

HORIBA's Services that Connect “Analysis” and “Understanding (Finding out)”

SAKAGUCHI Mai

阪口 真以

堀場テクノサービスAnalytical Solution Plazaは、「エネルギー・環境」、「先端材料・半導体」、「バイオ・ヘルスケア」等HORIBAが注力する市場別エリアを設け、国内外にある18のアプリケーションラボを繋ぐハブ拠点として、分析に対するコア技術を集約しています。お客様のニーズに対応するアプリケーションの提案、受託分析、共同開発を推進し、お客様のソリューションパートナーとして付加価値の高いサービスの提供を目指しています。

HORIBA Techno Service Analytical Solutions Plaza has areas for each of HORIBA's focus markets such as “Energy & Environment”, “Advanced Materials & Semiconductors”, and “Biotechnology & Healthcare”. As a center connecting 18 application laboratories in Japan and overseas, HORIBA's core analytical technologies are concentrated here.

HORIBA promotes application proposals, contract analysis, and joint development tailored to customer needs. As a solution partner to our customers, we aim to provide high value-added services.

Analytical Solution Plaza 新設

堀場製作所のグループ会社である堀場テクノサービスは、HORIBA製品のメンテナンス・点検などのサービス事業を担っています。近年はお客様へさらなるソリューションを提供するため、製品のメンテナンスに加えて受託分析、ユーザートレーニング、校正、機器を用いたテスト、分析装置のサブスクリプションなど“モノ売りからコト売り”を目指したビジネスを展開しています。

2021年2月に堀場テクノサービスの設立20年記念事業として事業の基幹拠点である京都本社ビルを堀場製作所の隣接地に竣工しました。本社ビルの新設に伴い、1F、2Fに分析アプリケーションラボを開設し、「Analytical Solution Plaza（アナリティカルソリューションプラザ）」と名付けました。計測・分析技術は、科学技術の進歩・産業の発展には欠かせません。HORIBAでは分析装置に関する技術情報の発信だけではなく、様々な分野のお客様からの声を聞き、双方向に交流を持てる場を持ちたいと考えていました。そんな思いからAnalytical Solution Plazaは技術領域の垣根を越えて人が自由に集う“HORIBAとお客様の交流の場”を目指しています。ラボ面積を従来の約2倍に拡張し、「エネルギー・環境」、「先端材料・半導体」、「バイオ・ヘルスケア」などHORIBAが注力する市場別エリアを設けて分析設備

を配置し、現在、国内外にある18の分析アプリケーションラボを繋ぐハブ拠点として分析に対するコア技術を集約しています。



Figure 1 堀場テクノサービス本社ビル



Analytical Solution Plaza

Figure 2 Analytical Solution Plaza ロゴマーク

様々な人や技術が織り交ざる場所でありたい、常にスピード感をもって世界へ発信していきたい、そんな思いを込めたロゴ(Figure 2)を掲げ、分析・計測機器メーカーならではの高い技術力と培ってきたノウハウをもとに、お客様のニーズに対応する分析アプリケーションの提案、受託分析、共同開発を推進し、お客様のソリューションパートナーとして付加価値の高いサービスの提供を目指しています。

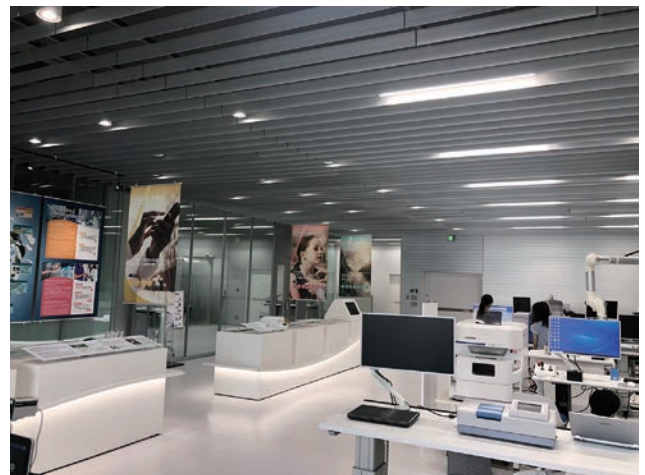
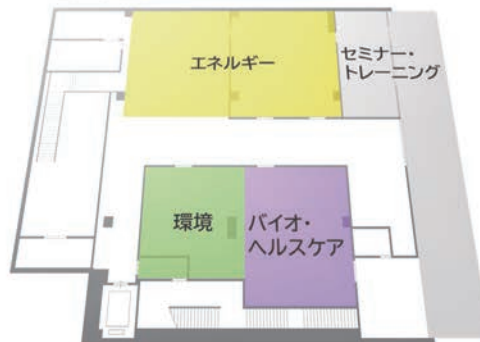


Figure 3 Analytical Solution Plaza フロア

エネルギー分野

- 炭素・硫黄分析装置
- 酸素・窒素・水素分析装置
- レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置
- 動的光散乱式粒子径分布測定装置
- 遠心式ナノ粒子解析装置
- ICP発光分析装置
- 蛍光X線硫黄分析装置
- ガスクロマトグラフ質量分析計※
- イオンクロマトグラフ※

2F フロア



バイオ・ヘルスケア分野

- 製剤用透過ラマン分光装置
- LC-Raman システム
- 微生物迅速検査装置
- 分子間相互作用解析装置[SPR]
- 蛍光吸光分光装置

環境分野

- pH/水質分析計 オートサンプラー付き
- 油分濃度計
- オンライン自動全有機体炭素計 [TOC計]
- 全リン・全窒素分析装置
- COD計
- PM2.5自動成分分析装置
- ポータブルガス分析計

1F フロア



先端材料・半導体分野

- レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置
- 動的光散乱式粒子径分布測定装置
- 微小部X線分析装置
- 蛍光分光光度計・蛍光寿命測定装置
- 分光エリブソメータ
- AFM(原子間力顕微鏡)ラマン分光装置
- 顕微レーザーラマン分光測定装置
- マーカス型高周波グロー放電元素分析装置
- 走査電子顕微鏡※
- 超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡※

※他社製品

Figure 4 Analytical Solution Plaza 装置配置図



Figure 5 HORIBAグループ分析 アプリケーションラボ 国内外18拠点

Analytical Solution Plazaの機能

受託分析

Analytical Solution PlazaではHORIBA製品の他に、様々な分析手法をご提案できるようサンプル調整に必要な前処理機器、大気での取り扱いできないような試料のためのグローブボックス等の密閉容器、電子顕微鏡等様々な装置を設置しています。また分析目的に合わせた装置の改造や試料の前処理装置の開発などにも対応し、お客様の目的に合わせた分析が可能となっています。

分析機器利用サービス

Analytical Solution Plaza (京都・東京)の分析機器を開放して、半日または全日単位でご利用いただける有償の分析機器利用サービスを新たに提案しています。分析担当者が立会うため、使用方法や最適な測定条件、解析手法など直接お話しをしながら機器をご利用頂けます。また月額定額払いで分析機器の貸出しを行うサブスクリプションサービスにも対応しています。

ユーザートレーニング

2Fのセミナールームにはオンライン用スタジオ設備等も完備しており、リモート機能を活用した遠隔地からの立ち合い分析やオンライントレーニングも可能となっています。またMR(複合現実)デバイスによる3Dデータを活用したトレーニングプランも有しており国内外からのご依頼にも対応しています。



Figure 6 分析風景

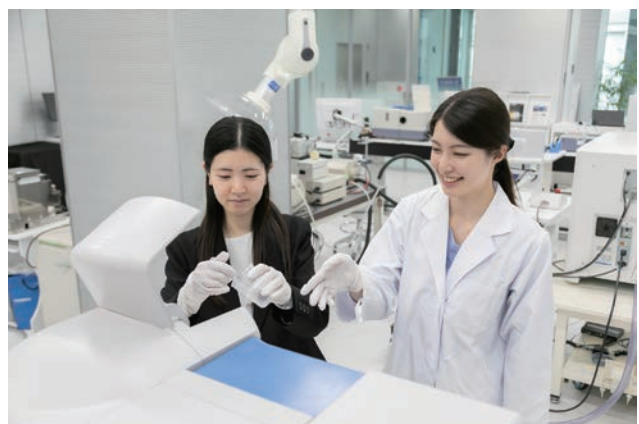


Figure 7 分析機器利用サービス



Figure 8 トレーニング

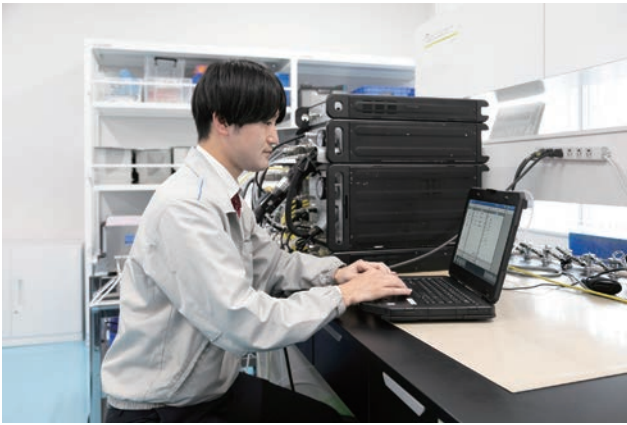


Figure 9 校正サービス

校正サービス

デジタルマルチメータや天秤などの設備の校正を行い、トレーサビリティ証明書を発行しています。また実路走行試験で用いられるPEMS（ポータブル排出ガス分析計：装置名OBS）やガス分割器（GDC）の点検なども行っています。校正サービスとして、自動車業界等で使用されるシャシダイナモメータや排出ガス計測システム分野では、出張による国際相互承認（MRA）対応JAB認定校正サービスを提供しています。発行しているILAC-MRA複合シンボル付き認定校正証明書はIATF 16949:2016に対応しており、さらに自動車の品質マネジメントシステムに関するIATF 16949要求事項対応においても、ISO/IEC 17025適合 ILAC MRA認定シンボル付き校正証明書で外部試験所としての要求事項を満たしています。

自動車受託試験

HORIBAの主力製品でもあるエンジン排ガス測定装置をはじめとする計測機器を組み合わせ、自動車のエンジン評価、触媒試験、燃費試験など各種車両試験を承っております。エンジン開発や車両点検の経験のあるエンジニアが台上試験から実路試験までをトータルサポートしています。近年ではバッテリーや自動車に搭載されている燃料電池の試験も実施しています。電力消費量試験、バッテリーのモジュール・セル単位での充放電試験の他、各種試験ができるようにモジュールの加工やセルを分解しての各材料の評価まで一貫対応が可能です。



Figure 10 自動車受託試験

アプリケーショントピックス

文化財の分析

Ⅰ 宮沢賢治の草稿 真贋判断に協力

宮沢賢治が昭和初期に書いたとされる詩「S博士に」の草稿の真贋分析に協力しました。

本草稿は文字の赤字と黒字が反転している、「賢治」の署名がないなど従来と異なる点がみられたため岩手県花巻市により直筆原稿の可能性を探る調査がされていました。堀場テクノサービスは、微小部X線分析装置（XGT-9000）を用いて「S博士に」および、同時期の作品「ひるすぎの三時となれば」の草稿の元素分析を実施しました。物質に含まれる元素の種類を調べることは、使用されたインクや紙などの種類を示す指標の一つとなります。本分析結果やこれまでの宮沢賢治に関する研究結果などから総合的に判断され、花巻市は『本草稿は宮沢賢治の直筆草稿である』と発表しました。

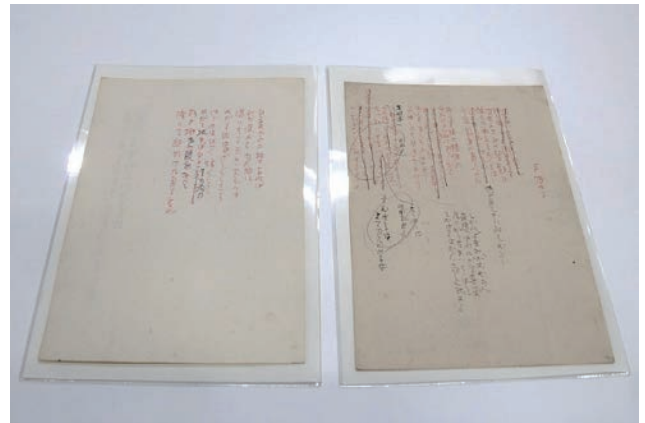


Figure 11 宮沢賢治の草稿



Figure 12 微小部X線分析装置（XGT-9000）

II フィンセント・ファン・ゴッホ作品 調査に協力

ゴッホの作品は世界中で様々な研究が行われていますが、箱根にあるポーラ美術館所蔵のゴッホ作品調査の一環として、使用されている絵の具の成分の分析を実施しました。絵画や写真などの美術品の分析では非破壊・非接触の分析方法が要求されます。またセキュリティや保管環境の面から美術館外への作品の搬出が難しく、かつ迅速な分析を求められます。これらの要望に応えるため絵画に適した分析ができるよう装置を改造し、美術館の地下収蔵室に設置して分析を行いました。検出された元素からゴッホが使用したとされる絵の具の種類を推測することができました。今後も計測・分析を通じて文献や絵画等の文化財の制作年度や素材の解明、保全などに貢献してまいります。



Figure 13 大型試料用X線分析装置(XGT)

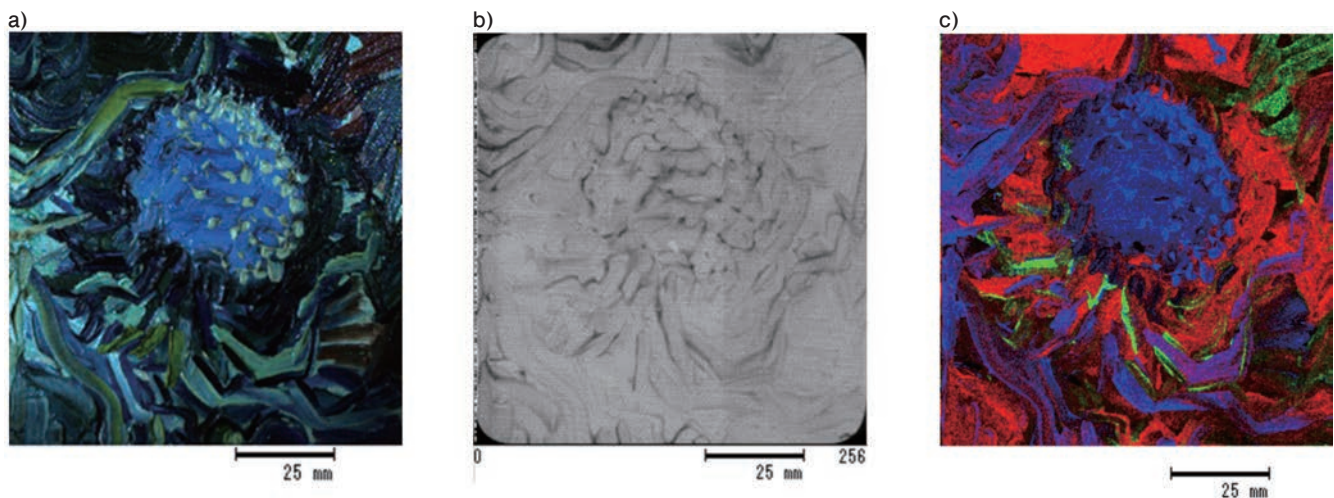


Figure 14 マッピング像(アザミの花;フィンセント・ファン・ゴッホ)
a)光学顕微鏡像, b)X線透過像, c)多層像(赤:銅, 緑:鉄, 青:亜鉛)

JAXAはやぶさ2の初期分析プロジェクトに参画

小惑星「リュウグウ」は約46億年前に太陽系が誕生した頃の情報を持った天体であると考えられています。宇宙航空研究開発機構(JAXA)の「はやぶさ2」はリュウグウから試料を持ち帰るというミッションに成功し、2021年6月 世界14ヶ国の科学者による初期分析が開始されました。初期分析は6つの国際チーム(化学分析チーム、石の物質分析チーム、砂の物質分析チーム、揮発性成分分析チーム、固体有機物分析チーム、可溶性有機物分析チーム)によって約1年をかけて行われます。堀場テクノサービスは、化学分析チームに所属し、微小部蛍光X線分析装置、顕微ラマン分光分析装置、炭素硫黄分析装置を用いた分析を行い、リュウグウの試料にはどのような元素がどのような比率で含まれているのか、どのような結合状態なのかなど化学的な性質の解明に迫りました。

初期分析では高精度な分析を実施するだけでなく、次の分析チームのために試料の汚染を最小限に抑える必要があります。そこで、これまで培ってきた分析ノウハウをもとに、強度や密封性、取り扱い性に優れたセルと呼ばれる専用の容器を開発しました。開発したセルを用いて分析に最適な状態

を保ち、非破壊・非接触で分析することができました。今後も他のチームにより調査がなされ、リュウグウの性質や成因に迫り、太陽系と生命の起源や進化の謎の解明が期待されています。



Figure 15 ラマン分光装置測定風景

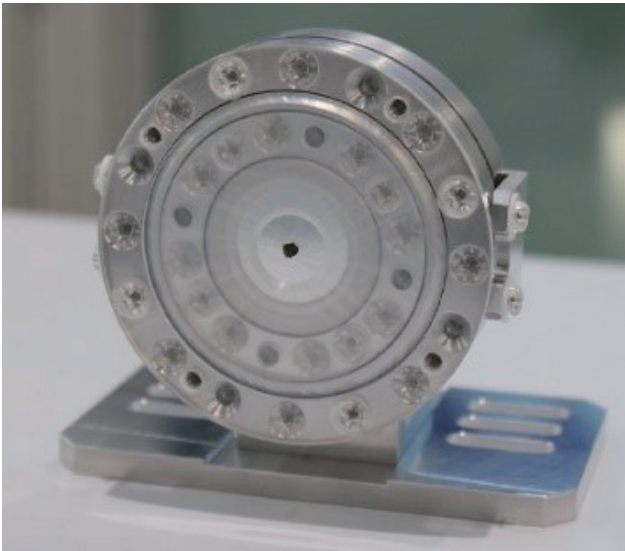


Figure 16 測定用セル

おわりに

以上、この度新設したAnalytical Solution PlazaとHORIBAの分析計を用いたソリューションの例についてご説明してまいりました。今後とも堀場テクノサービスは、「はかる」を通じてソリューションの提供を行うことで、お客様の「わかる」の具現化に尽力してまいります。

*編集局注：本内容は特段の記載がない限り、本誌発行年時点での自社調査に基づいて記載しています。



SAKAGUCHI Mai

阪口 真以

株式会社堀場テクノサービス
分析技術本部

Analytical & Testing Technology Department
Analytical & Testing Technology Department
Analytical Technology Division
HORIBA Techno Service Co., Ltd.

Facilities Introduction

施設紹介

Introduction to HORIBA FRANCE Applications Laboratory: Missions and Resources

HORIBA FRANCE アプリケーション研究所の紹介：ミッションとリソース

Alessia QUATELA

アレッシア クアテラ

HORIBA FRANCE SAS Applications Center has its main analysis laboratory located in Palaiseau, Île de France. The principal role of this laboratory is to exhibit and demonstrate the HORIBA's scientific instruments to further increase the level of customer focus and application support. The laboratory offers application support and full access to our knowledge base and instruments. The laboratory is staffed by an experienced applications team of MSc. and Ph.D. scientists with a variety of backgrounds including Analytical Chemistry, Pharma, Semiconductors, etc.

Welcome, your applications laboratory visit starts here.

HORIBA France アプリケーションセンターは、イル・ド・フランス(パリ地域圏)のパレゾーに分析研究所の本部を設置しております。この研究所の主な役割は、HORIBAの科学分析機器の展示と実証分析を行い、お客様の御要求への理解とアプリケーションへの支援をさらに強化することです。ここではお客様のアプリケーションを支援し、当社の保有する情報データベースや機器に自由にアクセス頂くことが可能です。分析化学・製薬・半導体など様々な分野の経験が豊富な博士・修士研究者によるアプリケーションチームがお待ちしております。



Our Missions:

- ✓ Samples analysis for potential customers
- ✓ Paid analysis for all the systems
- ✓ Live or remote demonstrations of instruments' operations
- ✓ Support to existing customers by phone, e-mail or face-to-face meeting
- ✓ After-purchase training on customer site, scheduled training on HORIBA FRANCE site or by remote
- ✓ Development of new analytical methods and procedures for and with our customers
- ✓ Participation at scientific collaborations
- ✓ Participation at conferences and workshops with talks and posters
- ✓ Validation of new products (accessories, software...)
- ✓ Writing technical (Application Notes and Peer Reviewed Articles), commercial and marketing documents
- ✓ Customers' visits for application support with Sales Forces/Product Specialists/Product Managers

Material Resources:

The 250 m² laboratory hosts different techniques, from elemental analysis to molecular analysis, surface analysis and particle characterization: Atomic force microscopy (AFM), micro and macro-Raman, AFM-Raman, Fluorescence, C/S analyzer, X-Ray Fluorescence (XRF), Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES), Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), Laser diffraction (Particle Characterization Analysis-PCA), Spectroscopic ellipsometry, Surface Plasmon Resonance imaging (SPRi), etc. (Figure 1).

Here the potential customers have the possibility of testing the systems before the purchase, being trained by our experts (trainings are taught in English and/or in French) on the latest hardware and software releases, analyze their samples. The laboratory has also strong relationships with industry and academia and works in many collaborative projects:



Figure 1 HORIBA FRANCE Applications Laboratory.

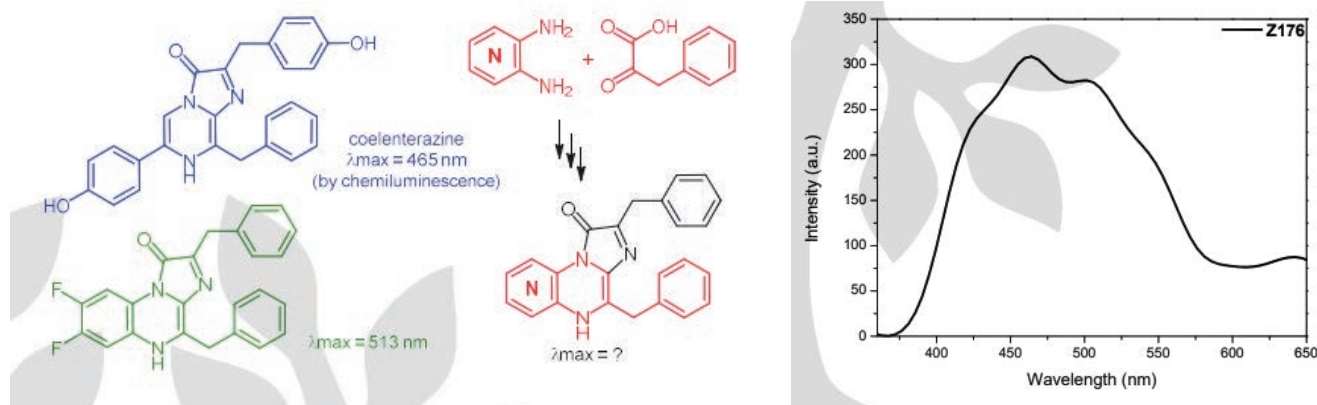


Figure 2 Chemiluminescence spectrum of an investigated compound.

- local collaborations with research centers located on the Plateau de Saclay, a new scientific and technological cluster inspired by the Silicon Valley
- regional and national collaborations with laboratories from various communities (semiconductor, H₂, pharma, environment etc.)
- international collaborations as, just to mention one, the Harverstore project which received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 824072.

As an example of this scientific exchange, Dr. Y. Janin from Pasteur Institute contacted the Horiba application lab as he was looking for a system sensitive enough to detect the chemiluminescence/bioluminescence from luciferins molecules in the frame of the LuLISA project (*bioluminescence as a tool for human diagnostics, from allergy to Covid19*).

This research project aims developing diagnostic tools (i.e., serological tests) for multiple infectious diseases at local, regional or nation scales.

The use of the Aqualog was crucial to detect their weak signal and characterize this kind of molecules (Figure 2).

Two articles are the results of this fruitful collaboration:

- Gagnot G, Hervin V, Coutant EP, Goyard S, Jacob Y, Rose T, Hibti FE, Quatela A, Janin YL., *Core-Modified Coelenterazine Luciferin Analogues: Synthesis and Chemiluminescence Properties*, Chemistry 2021
- Gagnot G, Legrand P, Tadros A, Ezzhara-Hibti F, Quatela A, Janin YL., *On pyridopyrazinol chemistry, synthesis of chemiluminescent substances*, Synthesis 2021 Feb

Human Resources:

Technical support is provided by Ph. D.s, MSc.s, and Master students. Senior scientists and market/technical experts from other departments supervise and support the application team and the customers' projects (Table 1).

Table 1 Experts' background summary

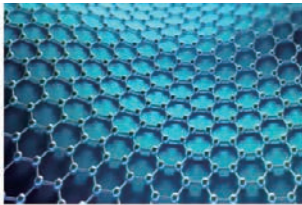
Technique	Background
AFM/Raman	Biophysics, Advanced Materials, Material Science, Pharma, Electronics/Semiconductors, Nano-optics, Nano-Science
C/S analyzer-GD	Material Science
Ellipsometry	Material Science
Fluorescence	Material Science, Biophysics, Cosmetics
ICP	Analytical Chemistry
PCA	Physics, AgroFood, Material Science
PP-TOFMS	Analytical Chemistry and Material Science
SPRi	Biology, Agro-food
XRF	Material Science

Applications domains:

This wide background is daily employed to support our applications demand and the main applications trends (Figure 3).

The combination of our multidisciplinary experience and technical offer permits to propose to the customers a complete solution building trust, creating added value, and ensuring their satisfaction.

*Editorial note: This content is based on HORIBA's investigation at the year of issue unless otherwise stated.



Advanced Materials

- Energy
- Semiconductor
- Healthcare
- Quantum



Water

- Treatment & Recycling
- Quality control
- Drinking water
- μ -plastics



Life Sciences

- Agrofood & Botany
- Cosmetics
- Pharma
- Biology
- Medical



Energy

- PV & Li battery
- Fuel cell
- Biofuel
- Hydrogen
- Flow & μ -battery

Figure 3 Applications Mega Trends.



Alessia QUATELA, Ph. D.

アレッシア クアテラ

Head of the Applications Laboratory
HORIBA FRANCE SAS

Facilities Introduction

施設紹介

HORIBA Technical Centers at Premier Institutes in India

インドの高等研究機関にあるHORIBAテクニカルセンター

Dr. John Kiran ANTHONY

ジョン キラン アンソニー

Dr. Rajeev GAUTAM

ラジーブ ゴータム

Dr. H.C. SUDEEKSHA

H.C. スディークシャ

High-end instruments are indispensable tools in modern-day, cutting-edge research. While they are expected to add high value to the advanced research work, the understanding of potential of these sophisticated instruments for multiple applications plays a vital role in their wider usage. In a growing market like India, creating an effective awareness of such advanced equipment is the need of the hour to enhance HORIBA sales. In this direction, HORIBA India (HIN) Scientific had analysed the market situation to understand the existing distributor-driven sales picture and had realized that it was essential to create a suitable HORIBA-Academics-Industry platform to facilitate regular promotional activities to drive sales of all scientific products to both academic and industrial markets.

Key words

research lab, analytical facility, HORIBA-IISc, HORIBA-IIT Delhi

現代の最先端研究において、ハイエンドの分析機器は欠くことのできないツールである。それらは、高度な研究開発に高い付加価値を与えることが期待されるが、そのためには、これらの高性能な分析機器が持つさまざまな用途への可能性を理解することが、その普及に重要な役割を果たす。インドのような成長市場では、お客様が分析機器の先進的かつ実効性の高い価値を感じていただくことが、販売拡大のために必要である。HORIBAインド(HIN)の科学セグメントでは市況を分析調査しており、インドにおける今後のビジネスには、効果的な産学連携プラットフォームの構築が重要なファクターであると認識している。

キーワード

研究所, 分析機器, HORIBA-IISc連携, HORIBA-IIT Delhi連携

Introduction

The Indian analytical market analysis and customer voice indicated us a different way of branding by partnering with a few premier institutes in India that had their brand significance in both academic and industrial domains. The Indian Institute of Science (IISc) located in Bangalore emerged as our preferred institute because of various aspects of branding it would bring to HORIBA: IISc is the top-most influential academy of India that was initially started by Jamsetji TATA before it was handed over to the central government of India for making it a highly funded, rank-1 institute of India that attained global importance.

Prof. C.V. Raman served as the first Indian director of this institute. With a timely support and guidance of Prof. Siva Umopathy, the well-known Raman spectroscopist from this institute, HORIBA India (HIN) could sign an MoU with IISc for setting up the HORIBA-IISc Technical Center (HITC) in 2018. The HITC was inaugurated by Dr. Jai Hakhu, Prof. S Umopathy, Prof. S Ramakrishnan, Dr. Rajeev Gautam, and Prof. G Mugesh (from R to L), followed by a grand customer connect (Figure 1).

Notably, it was the first-ever step taken by HORIBA in India to start a technical platform, with its own Application Scientists, for running a customer-outreach program to

strengthen the direct marketing in India and SAARC (HIN secured a global HORIBA BlackJack award for this idea in 2019).



Figure 1 Indian Institute of Science, India's topmost research institute and a glimpse of the inaugural ceremony of the HITC.



Figure 2 A view of the present HITC.

HITC strengthens the Industry-Academy relationship:

HITC is a state-of-the-art applications lab comprising LabRAM HR Evolution, Duetta, DeltaPro, and SZ-100 instruments, with the possibility of further expansion with other equipment for demonstration (Figure 2). In phase II, we are planning to showcase Aqualog, AFM-Raman, veterinary products, and Smart-Assay kits.

IISc scholars get free access to this analytical center and a chance to work with HORIBA scientists for their collaborative research. Through HITC, HORIBA gets the advantages of free access to all online literature, library, world-class faculty interaction and guidance. Our collaboration with Ph.D. and postdocs will create future potential customers. We are running various industrial projects to help sales of high-end techniques such as Raman, ViewSizer and Fluorescence. As IISc has several HORIBA customers on its campus, HIN can showcase

various other HORIBA techniques that are procured by IISc to prospective customers. Various industrial visitors at HITC get an opportunity to interact with both HIN Scientists as well as IISc faculty and HORIBA gets good chances for impressing these customers through faculty testimony and recommendation.

Welfare to the HORIBA group:

Since its inception, the HITC has been catering to the needs of potential academic and industrial customers from both India and SAARC countries. The center is used for HIN internal team training, COE interactions, distributor training, and marcom materials creation (application notes/publications). Excited by the successful operation of this much-needed Industry-Academy platform, the present director of IISc has happily allotted a bigger space for HITC in the Chemical Sciences Block that is

ideally located adjacent to the nanoscience center, the physical science block, the biological science block, and the aero science block. This gives us ample opportunities for bringing multiple researchers to the HORIBA community. We already started witnessing the results in terms of various collaborations with the faculty of IISc (who chair various purchase committees in India) to boost cross-segment activities as well.

World-class scientists and researchers from academia and industry frequently visit IISc, so it is much easier for us to invite them to HITC to discuss their active research problems and the new technology or solutions they are looking for. Customer feedback on our products and service received during these interactions will strengthen our technical capabilities and customer engagement programs. Various research scholars are being trained by our Applications Scientists Dr. John Kiran Anthony and Dr. H. C. Sudeeksha to regularly

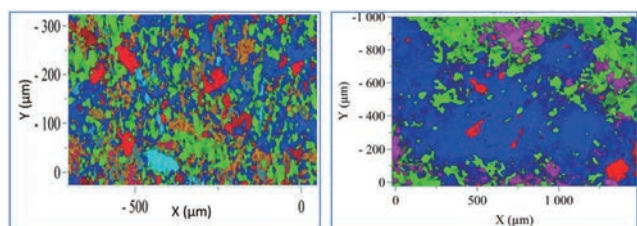


Figure 3 Raman images of finished tablets showing distribution of API (green) and excipients (colors) (a) and polymorphs of API polymorphs (red and blue) (b).

Expansion and Way forward:

The presence of HITC in Bangalore has attracted customers from most parts of India, yet it is a bit distant for customers from North part of India. Encouraged by the success of HITC Bangalore, we have now signed an MOU with the Indian Institute of Technology (IIT) Delhi which is a prominent and influential technological institute located in Delhi (Figure 5). This center is currently hosting our LA-960V2 supervised by Application Scientist, Dr. Namrata Jain, who is offering hands-on trainings to potential customers and academic researchers. The center will soon be expanded as a technical hub for Scientific, Optical Smart Sensing, and Process and Environment divisions in the new campus of IIT D Sonipat.

HIN has witnessed several advantages of creating technical centers at these premier institutes in India. We plan to actively carry out our branding activities to enhance our

use all available instruments for their research work and to acknowledge HITC in their publications. Multiple projects in Raman, PCA and Fluorescence spectroscopy have been handled for pharmaceuticals, food, and battery industries. All potential customers are regularly invited for a demonstration at HITC, and this has served as a key factor in winning sales against our competitors! The customers see this joint venture between HORIBA and IISc as a confident technical platform, so that they consider HORIBA as their preferred partner. As a result, we see that many Contract Research Organizations (CROs) and 3rd Party Testing Labs have already started purchasing HORIBA equipment for their research and analysis work. This will open a potential market in pharma, biopharma, food, chemicals, metals, and cement in India for HORIBA products.

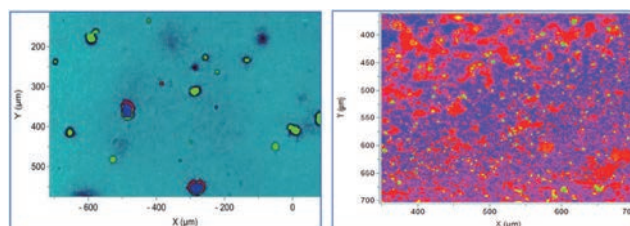


Figure 4 Polymorphs of API (blue, red, green) in skin cream (a) and distribution of fused graphene with silicon (red) graphene (blue) and silicon (green) on an electrode surface (b).



Figure 5 The MOU signing ceremony for HORIBA-IIT Delhi Technical Center.

market share and to create new domains of the market for the latest technologies of HORIBA.

* Editorial note: This content is based on HORIBA's investigation at the year of issue unless otherwise stated.



Dr. John Kiran ANTHONY

ジョン キラン アンソニー

Segment Head & Applications Scientist
HORIBA Scientific India



Dr. Rajeev GAUTAM

ラジーブ ゴータム

ホリバ・インド社
社長
株式会社堀場製作所
執行役員

Corporate Officer
HORIBA, Ltd., Japan
President
HORIBA India



Dr. H.C. SUDEEKSHA

H.C. スディークシャ

Applications Scientist
HORIBA Scientific India

Facilities Introduction

施設紹介

Introduction of Application Centers in HORIBA China

HORIBA Chinaアプリケーションセンターの紹介

Jing SHEN

ジン シェン

HORIBA Application centers in China have gone through different phases. All of them were dedicated to meet all requests from the Chinese market. At the same time, they are reference to show HORIBA capabilities on advanced techniques of optics and spectroscopy. In 2022, with the opening of Analytical Solution Plaza (ASP), the new era is coming.

中国のHORIBAアプリケーションセンターは、これまでさまざまなフェーズを経てきました。そのすべてが中国市場からのさまざまな要望に応えるために作られました。同時に、光学や分光の高度な技術に関するHORIBAの対応力を示す好例にもなっています。2022年には、アナリティカル・ソリューション・プラザ(ASP)が開設され、新たな時代がやってきました。

Introduction

In 2008, HORIBA Scientific settled its first demo system in Beijing. From that day, a new business mode started in China, with seeing is believing. In these early stages, customers were interested to see instruments specifications and reliable results from their own samples.

As, our business and customer base grew with time. In 2011, to better support our growth and our customer base, we expanded our capabilities in Beijing and opened a new application center in Shanghai. While, in Beijing, the application center was focused on demonstrating the performances of our Raman and Fluorescence systems, in Shanghai, our customers had access to most of our HORIBA Scientific products. At the same time, we grow the number of application engineer and their skills to provide regular training classes to our customers and education program to the next generation of customers. This

program based on optical technologies became popular in China under the name of HORIBA Optical School.

To increase our business, addressing industrial needs is required. Nowadays, we see an increasing demand from industry to provide solutions to different issues they are facing. Providing a solution means understanding the customer pains and having the capabilities to solve them in a short time.

Our company made a big strategic investment in China, by building a big facility in Shanghai, the HORIBA C-CUBE. In this new facility, a large area is dedicated to demonstrating all HORIBA technologies and to provide a series of solutions for current and future needs of the China Industry, named, Analytical Solution Plaza (ASP). The open ceremony is planned for this year. The ASP is an open space, designed to show in a glance for visitors, all HORIBA advanced techniques such as elemental



Figure 1 Application Center in Beijing.



Figure 2 Application Center in Shanghai.

analysis, molecular analysis, surface/coating analysis, particle size analysis etc. The ASP is divided into four markets area, Energy, Semiconductor, Environment, and Life Science, which are in line with both the China market trends and company megatrend directions. As example, clean energy is one of the key points to achieve the carbon peak and carbon neutrality. Lithium battery, hydrogen, solar cells are all playing a significant role. In ASP, the team will continue our mission to bring out solutions besides graphitization degree characterization for LiB materials, silicon crystallinity and thickness for solar cell, and so on.

These application solution examples will be shown briefly on digital panels in each relative area. Visitors can play

with the digital panels to understand HORIBA capabilities to solve their issues. The examples will grow with time by building collaborations with Key Opinion Leaders in the field of each application. To meet the local customization needs, the application team in ASP will work closely with Local Engineering team to fix the specifications and to evaluate the prototype. In such a way, customized solutions are provided to customers with China speed. With ASP, a close collaboration between HORIBA segments is expected to expand our offer and support our customers in semiconductors, automotive and environmental customers.

Let's light up a bright future with our ASP in HORIBA C-CUBE.



Figure 3 The entrance of ASP in HORIBA C-CUBE.

HCT application center solution case examples

Micro Fluorescence Solution for Perovskite based Solar Cell

Perovskite solar cells have become highly efficient nowadays. However, a number of challenges remain before they can become a competitive commercial technology, e.g. stability, scale, etc.

The film uniformity is one of the key specifications for perovskite solar cell produced by different processes. A good sample was acquired from one of the top labs for perovskite research in China. We made the investigation with Nanolog with CCD detector and microscope to see if there is any difference from the crystals and thus to check the film uniformity. Weak NIR emission was observed from the samples under microscope.

We made our first try to process the data with Labspec software. It is very interesting to get the distribution of peak position and peak width from the film on bare glass substrate. The peak position is different from different size and shape of the crystals. The FWHM distribution

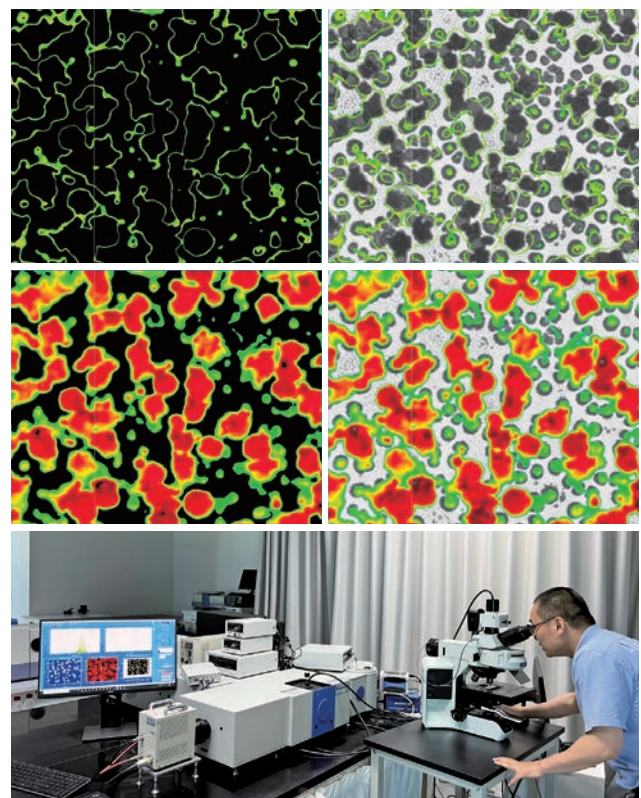


Figure 4 Peak position distributions and Nanolog.

images further confirm that the perovskite film is composed of different defected or non-uniform crystal forms. Lifetime mapping will be our next goal for this kind of sample.

Solution with Multi Techniques for Archeology

Black-glazed porcelain, especially Jian (Tenmoku) wares, which are famous for their lustrous black glaze that exhibits unique colored patterns, is highly valued in China and other Asian countries.

In collaboration with SIOM, CAS, we had the chance to understand both the elemental and compositional information from black-glazed porcelain using XGT and Raman spectroscopy respectively.

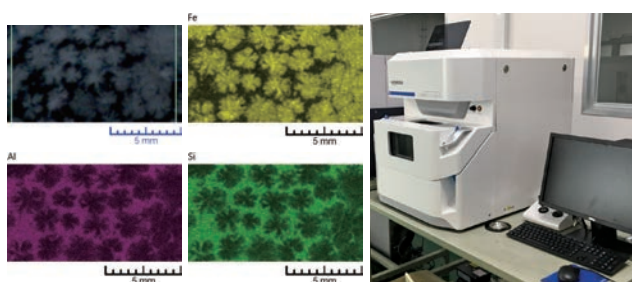


Figure 5 Fe, Al, Si distribution and XGT-9000.

It is well known that the black-glazed porcelain is iron rich. From XGT images, we can see a clear Fe precipitation on the silvery appearance of the snow like patterns.

Besides, it is interesting to know the phase of iron oxide which can well reveal the firing conditions and firing procedure of ancient ceramics.

With Raman analysis, it is found that the snow like patterns are composed of hematite (α - Fe_2O_3) and the dark background are composed of ϵ - Fe_2O_3 wherever it appears in crystal or non-crystal shape under microscope.

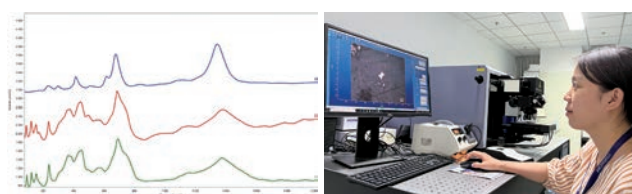


Figure 6 α - Fe_2O_3 / ϵ - Fe_2O_3 spectra with LabRam Odyssey.

* Editorial note: This content is based on HORIBA's investigation at the year of issue unless otherwise stated.



Jing SHEN, Ph. D.

ジン シェン

Application Department Manager
HORIBA Scientific
HORIBA China Trading Co., Ltd.

令和3年度近畿地方発明表彰

Kinki Region Invention Awards 2021

京都発明協会会長賞

粒子分析装置(特許第6539023号)

表彰の概要

本発明表彰は、近畿地方における発明の奨励・育成を図り、科学技術の向上と地域産業の振興に寄与することを目的としており、近畿地方において優秀な発明、考案、又は意匠(以下「発明等」という。)を完成された方々、発明等の実施化に尽力された方々、発明等の指導、奨励、育成に貢献された方々の功績を称え顕彰するものである。この度、HORIBAの特許第6539023号(粒子分析装置)が京都発明協会会長賞を受賞した。

表彰案件の概要

本発明は、高精度で信頼性の高い測定を行うことを可能にできる血球計数測定装置に関する発明考案である。本発明は、自動血球計数CRP測定装置(Yumizen H630 CRP)(Figure 1)に採用されている。

従来発明等の課題

血液中の血球(赤血球、白血球、血小板など)の分析を光学的に行なう方法として、フローサイトメトリーが知られている。フローサイトメトリーは、分析すべき粒子を含んだ試料液を流すための流路(フローセル流路と呼ぶ)を進む試料液中の血球に所定の照射光をビーム光として焦点を合わせて照射し、その結果得られる光散乱や光吸収度などの光学的特性から、該血球の識別や計数などの分析を行なう手法である。

従来、フローサイトメトリーを採用した血球計数装置では、光源にハロゲンランプを用いていた。しかし、ハロゲンランプは発熱量が大きく、光学系に影響を及ぼして測定性能を悪化させるほか、ハロゲンランプ自体が大きく、小型化に限界があった。

そこで、本発明者らは光源にLEDを採用し、熱影響の排除と小型化の実現をめざした。

しかし、血球計数装置に通常のLEDを使用すると、LEDの光取り出し面に存在する電極が障害物となって流路内に影ができ、正確な測定結果が得られないという問題が発生する可能性があった(Figure 2)。具体的には、血球が流路内の



Figure 1 受賞した技術を用いた製品「自動血球計数CRP測定装置 Yumizen H630 CRP」

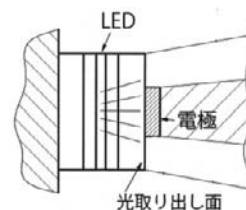


Figure 2 血球計数装置に通常のLEDを使用した場合の断面図

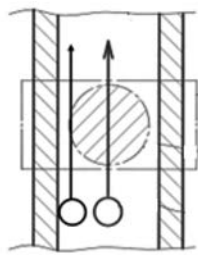


Figure 3 血球計数装置に通常のLEDを使用した場合に、光がフローセル流路の照射区間に照射された様子

影になっている部分を通った場合と影になっていない部分を通った場合によって、血球に照射される光量が異なることで、生じる光散乱や光吸収度が変わってくるという可能性があった(Figure 3)。

本発明等の特徴

本発明では、複数の電極が互いに平行に配置されたくし部分を有するLED電極を採用した。さらに、LED電極のくし部分と、フローセル流路の方向とが直角に交わる(Figure 4, 5)ように設定することで、流路断面において、影部分が均一になるので、流路内の血球がどの部分を通っても影部分が同じ大きくなり(Figure 5)、測定誤差を低減できるようになった。

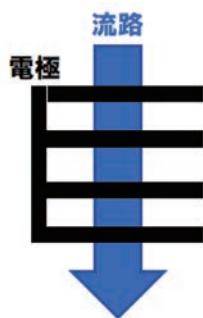


Figure 4 本発明におけるLED電極のくし部分とフローセルの流路との関係図

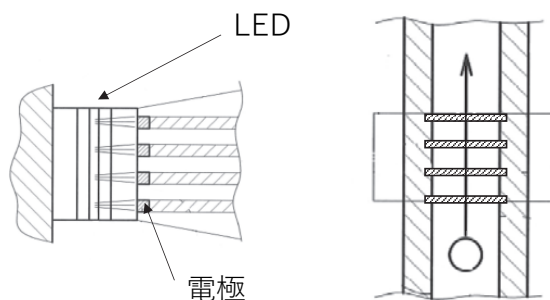


Figure 5 LEDから発せられる照射光の状態と、フローセルの照射区間に照射される照射光の状態を示した図

【登録番号】

特許第6539023号

【発明者】

濱田 基明

伊串 達夫



Figure 6 京都発明協会会長賞受賞 濱田 基明(右)

その他受賞案件

受賞名	特許番号	発明の名称	発明者氏名
発明奨励賞	特許第6472706号	排ガス分析装置	深見 瞬, 青木 伸太郎, 太田 敏雄
発明奨励賞	特許第5697453号	流量測定機構, マスフローコントローラ 及び圧力センサ	林 繁之, 栗原 朗
発明奨励賞	特許第6423579号	導電率測定計及びその 測定値補正方法	鈴木 理一郎, 久保田 隆幸



Figure 7 令和3年度近畿地方発明表彰式(左より 栗原 朗, 鈴木 理一郎, 濱田 基明, 深見 瞬)

*編集局注：本内容は特段の記載がない限り、本誌発行年時点での自社調査に基づいて記載しています。

第11回HORIBA Group IP World Cup Gold Award受賞IPの紹介

Award Winners of HORIBA Group IP World Cup 2021



Figure 1 HORIBA Group IP World Cup

HORIBAグループで生まれた数々の独創的な技術や知的財産（以下、Intellectual Propertyの略語として「IP」ともいう）が事業の推進力となってきた。技術開発とその成果たる知的財産がHORIBAブランドの本質的な要素であり、HORIBA Group IP World Cup (Figure 1)は、HORIBA Group is One Companyの精神のもと、事業を牽引する技術・知的財産をグループ全体で賞賛し、次なる成長の起爆剤となる技術・知的財産の創出をさらに奨励していくことを趣旨として創設された。

第11回HORIBA Group IP World Cup*では、海外を含むHORIBAグループの開発拠点から15件の応募があり、HORIBA ABX社(フランス)の「Robustness improvement of volumetric parameters measurement of cells in Coulter counters」がGold Awardを受賞した。この知的財産は、コールター・カウンター法において、計測したパルス中の2つのパルス幅の比を用いて血球計数に用いるパルスを選別することで、簡易な構成で測定精度向上を実現できる発明考案であり、今後のHORIBAグループを代表する技術として以下に紹介する。

*第11回では、2020年6月1日から2021年5月31日の間に創作、出願、論文発表、特許登録、または外部表彰を受賞したなどの知的財産を対象としている。

Robustness improvement of volumetric parameters measurement of cells in Coulter counters

IP：(論文) Detecting cells rotations for increasing the robustness of cell sizing by impedance measurements, with or without machine learning ; CYTOMETRY PART A. 2021;1-10

受賞者：Damien Isebe, Pierre Taraconat,
Jean-Philippe Gineys (HORIBA ABX社／フランス)



Figure 2 Dr. Damien Isebe, Dr. Pierre Taraconat, Mr. Jean-Philippe Gineys (HORIBA ABX SAS, France)

Gold Award受賞IPの概要

本受賞IPは低コストでシンプルなアプローチにより、さらなるハードウェアの調整を必要とせずに、測定精度を向上させるものである。

コールター・カウンター法は、血球がマイクロオリフィスを通過する際のインピーダンスの変化をモニターすることによって血球を迅速に計数する手法である。この手法により、パルスを計数し、その振幅を測定すると、細胞容積と細胞頻度の情報が得られる。このような手法では、インピーダンスパルス进行处理する際に、オリフィスを通過する際の電気的および流体的な外乱によって乱されたパルスを排除するために、フィルタ処理を適用している。

この外乱の問題を回避するためには、主に2つのアプローチがある。第1の手法はシーフローを実装することで外乱が生じないようにする流体力学的手法である。ただし、このようなハード構成を備えた装置は高価になる。

第2のアプローチは、外乱を受けたパルスを除去するパルスフィルタ処理法である。HORIBA Medical機器では主に第2のアプローチを採用している。パルスフィルタ処理は、パルスの高さおよび幅に閾値を設け、パルスを選別している。

しかしながら、このようなフィルタは、ハードウェア設定(試薬、アパーチャ内の流速など)に依存し、実際には定期的にチューニングする必要がある。

実際、このようなタイプのフィルタでも十分な測定精度は得られるが、より精度を上げようとした場合には、例えば右歪みのあるヒストグラムを除く必要がある(Figure 3: 赤丸部分)。

この受賞IPは、2つのパルス幅の比(WR, Widths Ratio)に基づくフィルタ処理を提案することにより、前述の問題を克服した。

WRの所定範囲の信号を用いることにより、Figure 3に描かれているように、高さ分布は外乱がなく対称的になっている。さらに、WR/Heights散布図ではシーフローを実装した流体力学的手法と同様の測定精度が得られていることがわかる(Figure 4参照)。

なお本受賞IPと関連する内容は特許出願済である(WO2020/216952)。

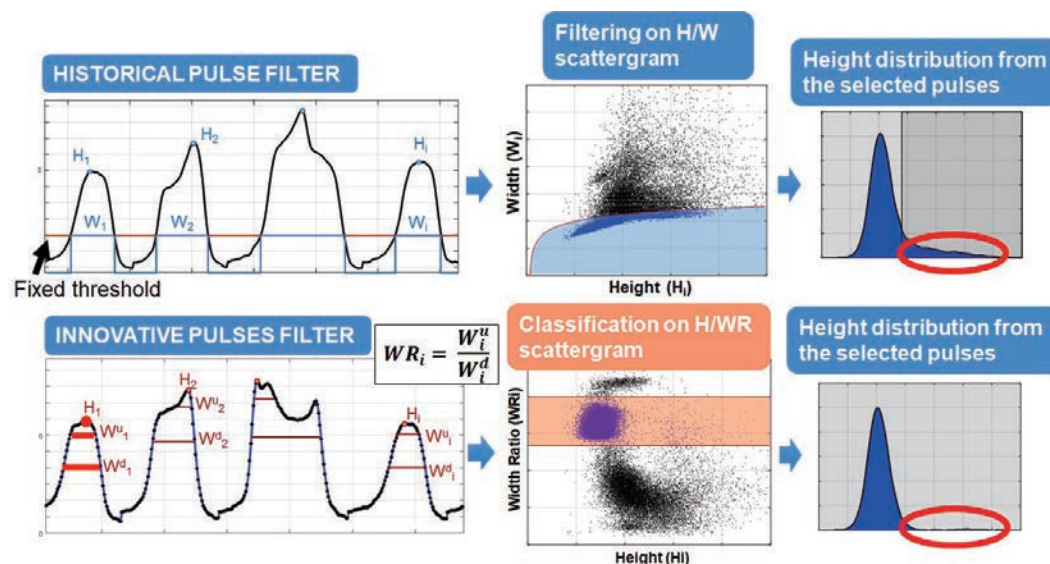


Figure 3 パルスフィルタ処理と血球容積/頻度のヒストグラム(上:従来の処理方法, 下:本受賞IPを適用した方法)

MAJOR BENEFITS OF THE WIDTH RATIO FILTER

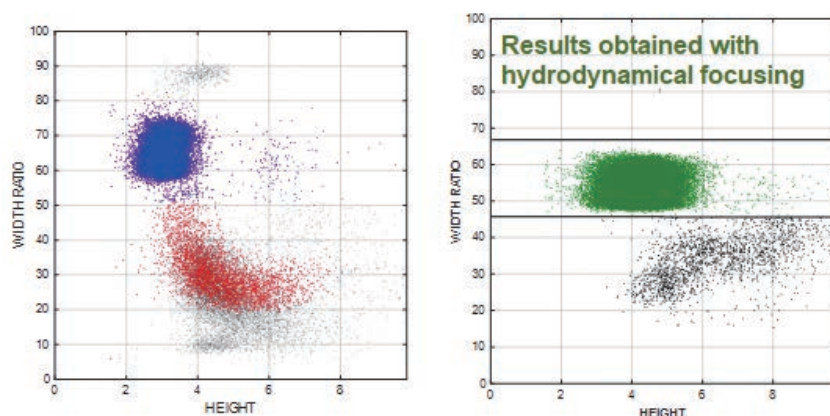


Figure 4 WR/Heights散布図の比較(左：本受賞IP適用したもの、右：シーフローを実装した流体力学的な手法によるもの)

その他受賞IP

[Silver Award]

ANALYZER, ANALYSIS METHOD AND ANALYZER PROGRAM

IP：(特許)特願2019-117758

受賞者：薮下広高(株式会社 堀場製作所／日本)

概要：Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)などの分析装置で取得したスペクトルに対して機械学習の手法を適用して、サンプルに含まれる全ての炭化水素(HC)成分を合計した全炭化水素(THC)成分の濃度を測定する技術。本IPは、さまざまな条件に基づいて作成した複数の相関データを用意し、分析装置で測定された幾つかのHC成分の濃度に応じて、複数の相関データのなかからサンプルに対して最適な相関データを選択することで、従来の機械学習を用いる手法よりもTHC成分濃度を精度よく測定できる点を評価して選定。本IPを発展させることで、これまでハードウェアの律速により測定不可または困難であった成分、濃度が精度よく推定できるようになり、主として研究開発用途でさまざまなお客様の新たなニーズに応えることが可能となる。

[Bronze Award]

Development of an innovative coating based on a mixture that significantly improve the grating resistance to High power short pulse laser (LIDT)

IP：(特許)PCT/EP2020/060822

受賞者：Amine Boussadi
(HORIBA FRANCE社／フランス)

概要：超短パルスレーザーの高強度化に用いられるレーザーパルス圧縮用回折格子に関する技術。高強度の超短パルスレーザーを得るにはレーザーパルス回折格子で引き伸ばし、光増幅器で増幅後、再度、回折格子でパルス幅の圧縮を行う。この手法に適用される回折格子である。コーティング層と中間層の金属の組み合わせを、反射係数や熱拡散距離等のパラメーターを考慮して選択し、熱によるコーティング層の破壊を防ぐ。本IPは、HORIBAのレーザーパルス圧縮用回折格子の耐久性を大幅に向上させる技術である。本IPにより特に大型で高価なグレーティングにおいても耐久性が向上し破損しにくくなり、より高輝度なパルス光の長期間における使用に貢献する。



Figure 5 Award ceremony

*編集局注：本内容は特段の記載がない限り、本誌発行年時点での自社調査に基づいて記載しています。

Porosity and size analysis of porous microparticles by centrifugal sedimentation with and without density gradient

a: Yuichi Kato, Takushi Sugino, b: Takahiro Morimoto, Kazufumi Kobashi, Toshiya Okazaki, c: Tetsuji Yamaguchi, Tetsuya Mori

a: Nanomaterials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Kansai Center

b: CNT-Application Research Center, AIST

c: HORIBA, Ltd.

Powder Technology Volume 407, July 2022, 117663

Determination of Cabernet Sauvignon wine quality parameters in Chile by Absorbance-Transmission and fluorescence Excitation Emission Matrix (A-TEEM) spectroscopy

a: Alvaro Gonzalez, Jorge Zincker, b: Adam Gilmore, Linxi Chen, ac: Doreen Schober

a: Center for Research and Innovation, Viña Concha y Toro, Ruta k-650 km 10, Penciahue, Chile

b: HORIBA Instruments Inc., 20 Knightsbridge Rd., Piscataway, NJ 08854, USA

c: Emiliana Organic Vineyards, Nueva Tajamar 481, Las Condes, Santiago, Chile

Food Chemistry Volume 392, 30 October 2022, 133101

Overall equipment effectiveness, efficiency and slide review analysis of high-end hematology analyzers

a: Sukesh Chandran Nair Dr, Pandiyan Murugan, Asady Sukanya Sukumar, Joy J. Mammen, Saravanan Mullai

b: Shubham Rastogi

a: Department of Transfusion Medicine & Immunohematology, Christian Medical College, Vellore, Tamil Nadu, India

b: HORIBA Medical, HORIBA ABX SAS, Parc Euromédecine - Rue du Caducée, France

Practical Laboratory Medicine Volume 30, May 2022, e00275

Safe extended-range cycling of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based anodes for ultra-high capacity thin-film batteries

a: Valerie Siller, Juan Carlos Gonzalez-Rosillo, Marc Nuñez Eroles, Alex Morata, b: Michel Stchakovsky, cde: Raul Arenal

af: Albert Tarancón

a: Catalonia Institute for Energy Research (IREC)

b: HORIBA Scientific, Jobin Yvon

c: Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragon (INMA)

d: Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA)

e: Fundacion ARAID

f: Catalan Institution for Research and Advanced Studies (ICREA)

Materials Today Energy Volume 25, April 2022, 10097

Perspectives for regulating 10 nm particle number emissions based on novel measurement methodologies

a: Z. Samaras, L. N.tziachristos, A.Kontses, Z.Toumasatos, A.Tsakis, b: M.Rieker, P.Kreutziger, c: E.Papaioannou, D.Zarvalis, P.Baltzopoulou, N.D.Vlachos, L.Chasapidis, D.Deloglou, E.Daskalos, d: W.F.van Dorp, e: M.Kousoulidou, f: J.Andersson, g: A. Bergmann, M.Bainschab, h: S.Hausberger, L.Landl, i: J.Keskinen, P.Karjalainen, S.Martikainen, j: A.Mamakos, k: Ch Haisch, l: O.Piacenza, G.Nicol, m: A.N.Bhave, K.F.Lee, no: J.Akroyd, nop: M.Kraft, q: M.Kazemimanesh, A.M.Boies, r: C.Focsa, D. Duca, Y. Carpentier, C.Pirim, s: J.A.Nobler, O.Lancry, S.Legendre, t: T.Tritscher, J.Spielvogel, H.G.Horn, u: A.Pérez, S.Paz, v: T.Lähde, A.Melas, cw: A.G.Konstandopoulos, x: S.Zinola, y: S.Di Iorio, F.Catapano, B.M.Vaglieco, z: H.Burtscher, aa: D.Zamora, ab: M.Maggiore

a: Aristotle University, Lab of Applied Thermodynamics

b: HORIBA Europe GmbH

c: Centre for Research and Technology-Hellas (CERTH)

d: Uniresearch B.V.

e: European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency

f: Ricardo Automotive & Industrial, Shoreham Technical Centre

g: University of Technology Graz, Institute of Electronic Sensor Systems

h: University of Technology Graz, Institute for Internal Combustion Engines and Thermodynamics

i: Tampere University, Aerosol Physics Laboratory

j: AVL List GmbH

k: Technical University of Munich

l: Centro Ricerche Fiat

m: CMCL Innovations

n: Department of Chemical Engineering and Biotechnology, University of Cambridge

o: CARES, Cambridge Centre for Advanced, Research and Education in Singapore

p: School of Chemical and Biomedical Engineering, Nanyang Technological University

q: University of Cambridge, Department of Engineering,

r: Univ. Lille

s: HORIBA France SAS

t: TSI GmbH

u: IDIADA Automotive Technology SA

v: European Commission, Joint Research Centre (JRC)

w: Department of Chemical Engineering, Aristotle University Thessaloniki

x: IFP Energies Nouvelles, Institut Carnot IFPEN Transports Energie

y: Istituto di Scienze e Tecnologie per l'Energia e la Mobilità Sostenibili STEMS

z: Institute for Sensors and Electronics

aa: Mobility Ion Technologies SL (MION)

ab: Directorate General for Research and Innovation

Journal of Aerosol Science Volume 162, May 2022, 105957

Facile fabrication of 2D material multilayers and vdW heterostructures with multimodal microscopy and AFM characterization

ab: Siyan Dong, S. Shiva. P. Nathamgari, Xu Zhang, Jin Wook Hwang, Horacio D. Espinosa, c: Xiang Zhang, Pulickel M.Ajayan, d: Andrey Krayev

a: Department of Mechanical Engineering, Northwestern University

b: Theoretical and Applied Mechanics Program, Northwestern University

c: Department of Materials Science and NanoEngineering, Rice University

d: HORIBA Scientific, Novato

Materials Today Volume 52, January–February 2022, Pages 31-42

A taxonomy of validation strategies to ensure the safe operation of highly automated vehicles

ab: Felix Batsch, a: Stratis Kanarachos, Mike Blundella, b: Madeline Cheah, Roberto Ponticelli

a: Institute for Future Transport and Cities, Coventry University,

b: Horizon Scanning Department, HORIBA MIRA

Journal of Intelligent Transportation Systems Volume 26, Issue 1, 2022, Pages 14-33

Effects of aging time in hydrogen peroxide-glycine-based Cu CMP slurry

a: Juhwan Kim, Donggeon Kwak, c: Jungjae Park, Takayuki Kubota, ab: Taesung Kim

a: School of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University

b: SKKU Advanced Institute of Nanotechnology, Sungkyunkwan University

c: HORIBA STEC KOREA

Materials Science in Semiconductor Processing Volume 140, 15 March 2022, 106343

Multi-task manifold learning for small sample size datasets

a: Hideaki Ishibashi, Tetsuo Furukawa, ab: Kazushi Higa

a: Kyushu Institute of Technology

b: HORIBA Ltd.

Neurocomputing Volume 473, 7 February 2022, Pages 138-157

Evidence for 3-D network of P-centered pyramidal $P(\text{Se}_{1/2})_3$ and quasi-tetrahedral $\text{Se}=\text{P}(\text{Se}_{1/2})_3$ local structures and their 3-membered ring super structure counterparts decoupled from quasi 1D- ethylene-like $\text{P}_2\text{Se}_{2+x}$ ($x = 2, 1, 0$) chains in $\text{P}_x\text{Se}_{100-x}$ glasses

a: Matthew Burger, Aaron Welton, Maxwell McDonald, Ralph Chbeir, P. Boolchand, b: Soumendu Chakravart, c: Badriah S. Almutairi, d: S. Mamedov

a: Department of Electrical Engineering and Computer Science, University of Cincinnati

b: Department of Mechanical and Materials Engineering, University of Cincinnati

c: Department of Physics, College of Sciences, Princess Nourah bint Abdulrahman University

d: HORIBA Instruments Incorporated

Journal of Alloys and Compounds Volume 895, Part 2, 25 February 2022, 162645

Diagnostic moléculaire « Point-of-care » innovant pour la détection rapide des arbovirus

a: Fanny Leon, Elena Pinchon, Charly Mayran, Jean-François Cantaloube, Philippe Van De Perre, Jean-Pierre Moles, Chantal Fournier-Wirth, b: Aurélien Daynes, c: Kenza Behlaj

a: Pathogénèse et Contrôle des Infections Chroniques et Emergentes (EFS-Inserm-Université de Montpellier-Université des Antilles)

b: HORIBA Medical, France

c: EFS, La Plaine Saint-Denis, France

Transfusion Clinique et Biologique Volume 28, Issue 4, Supplement, November 2021, Page S33

An Interlaboratory Comparison on the Characterization of a Sub-micrometer Polydisperse Particle Dispersion

a: Kurt D.Benkstein, Dean C. Ripple, b: Gurusamy Balakrishnan, c: Ashwinkumar Bhirde, d: Pascal Chalus, Atanas Koulov, Anja Matter, e: Tapan K.Das, Sambit R.Kar, f: Ngoc Do, g: David L.Duewer, h i: Nazar Filonov, j: Fook Chiong Cheong, Laura A. Philips, k: Patrick Garidel, Franziska Schleinzer, l: Nicole S.Gill, Heather Anne Wright, m n: Adam D.Grabarek, o: David G.Grier, Andrew D.Hollingsworth, p: Judith Hadley, q: Wesley W.Howard, Harshit Khansa, Yoen Joo Kim, r: Maciej Jarzębski, s: Wim Jiskoot, Stefan Romeijn, t: Vikram Kestens, Yannic Ramaye, u: Christine Probst, v: Theodore W.Randolph, Jared R.Snell, w: Miguel Saggi, x: Jan “Kuba” Tatarikiewicz, y: Dennis T.Yang

a: Biomolecular Measurement Division, National Institute of Standards and Technology, USA

b: Analytical Development and Attribute Science, Bristol Myers Squibb, USA

c: Office of Biotechnology Products, Office of Pharmaceutical Quality, Center for Drug Evaluation and Research, USA

d: Lonza AG, Drug Product Services, Switzerland

e: Biologics Development, Bristol Myers Squibb, USA

f: Spectradyne LLC, USA

g: Chemical Sciences Division, National Institute of Standards and Technology, USA

h: AlphaNanoTech, USA

i: Particle Metrix, USA

j: Spheryx, Inc., USA

k: Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co. KG, Germany

l: Yokogawa Fluid Imaging Technologies, USA

m: Coriolis Pharma, Germany

n: Division of BioTherapeutics, Leiden Academic Centre for Drug Research, Leiden University, Netherlands

o: Department of Physics and Center for Soft Matter Research, New York University

p: Malvern Pananalytical, USA

q: Analytical Sciences, BioPharmaceuticals Development, R&D, AstraZeneca, USA

r: Department of Physics and Biophysics, Faculty of Food Science and Nutrition, Poznan University of Life Sciences, Poland

s: Division of BioTherapeutics, Leiden Academic Centre for Drug Research, Leiden University, Netherlands

t: European Commission, Joint Research Centre (JRC), Belgium

u: Luminex Corporation, USA

v: Department of Chemical and Biological Engineering, University of Colorado

w: Pharmaceutical Development, Genentech, USA

x: HORIBA Instruments Incorporated

y: Biopharmaceutical Research and Development, Lilly Research Laboratories, Eli Lilly and Company, USA

Journal of Pharmaceutical Sciences *Journal of Pharmaceutical Sciences* Volume 111, Issue 3, March 2022, Pages 699-709

Validation d'un automate d'hématologie destiné aux contrôles des produits sanguins

a: Nadine Marpoux, Fabien Lejarre, Francine Garnache, Christophe Besiers, b: Benjamin Rey, c: Gilles Dor

a: EFS Bourgogne Franche-Comté

b: Faculté de pharmacie, université de Strasbourg

c: Société HORIBA Medical

Transfusion Clinique et Biologique Volume 28, Issue 4, Supplement, November 2021, Page S63

Development of Ag and Ag alloys-precipitated Ag₂O-TeO₂ glass and Ag₂O-TeO₂ glass/stainless steel reference electrodes for pH sensors

a: Tadanori Hashimoto, Keisuke Nakade, Atsushi Ishihara, b: Yuji Nishio

a: Division of Chemistry for Materials, Graduate School of Engineering, Mie University

b: HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.

Sensors and Actuators B: Chemical Volume 348, 1 December 2021, 130540

Bipolar self-doping in ultra-wide bandgap spinel ZnGa₂O₄

a: Z.Chi, Wu C.Sartel, I.Madaci, V.Sallet, Y.Dumont, E.Chikoidze, b: Fu-Gow Tarntair, R.H.Horng, c: M.Frégnaux, d: Wan-Yu, e: P.Chapon, f: A.Pérez-Tomás

a: Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC)

b: Institute of Electronics, National Yang Ming Chiao Tung University

c: Institut Lavoisier de Versailles (ILV), Université Paris-Saclay

d: Department of Materials Science and Engineering, Da-Yeh University

e: HORIBA Jobin Yvon SAS

f: Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology (ICN2)

Materials Today Physics Volume 20, September 2021, 100466

Yawn-like behavior in captive common bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*)

a: Akiko Enokizu, Tadamichi Morisaka, Motoi Yoshioka, b: Katsushi Murakami, Natsuko Sakurai, c: Nahoko Ueda

a: Graduate School of Bioresources, Mie University

b: Minamichita Beachland Aquarium

c: HORIBA Ltd.

Behavioural Processes Volume 189, August 2021, 104444

Spectrofluorometric analysis combined with machine learning for geographical and varietal authentication, and prediction of phenolic compound concentrations in red wine

a: Ranaweera K.R. Ranaweera, b: Adam M. Gilmore, ac: Dimitra L. Capone, Susan E.P. Bastian, David W. Jeffery

a: Department of Wine Science and Waite Research Institute, The University of Adelaide (UA)

b: HORIBA Instruments Inc.

c: Australian Research Council Training Centre for Innovative Wine Production

Food Chemistry Volume 361, 1 November 2021, 130149

Screening for potential interaction partners with surface plasmon resonance imaging coupled to MALDI mass spectrometry

a: Ulrike Anders, Renato Zenobi, ab: Maya Gulotti-Georgiev, b: Susann Zelger-Paulus, Roland K.O. Sigel, c: Fatima-Ezzahra Hibti, Chiraz Frydman, d: Detlev Suckau

a: Department of Chemistry and Applied Biosciences, ETH Zurich,

b: Department of Chemistry, University of Zurich

c: HORIBA France S.A.S

d: Bruker Daltonics

Analytical Biochemistry Volume 624, 1 July 2021, 114195

Magnetic field-enhanced agglutination as a readout for rapid serologic assays with human plasma

a: Nevzat Temurok, Martine Clot, Aurélien Daynès, b: Fanny Leon, Elena Pinchon, Vincent Foulongne, Jean-François Cantaloube, Philippe Vande Perre, Chantal Fournier-Wirth, Jean-Pierre Molès

a: HORIBA ABX SAS

b: Pathogénèse et Contrôle des infections chroniques et émergentes, Université de Montpellier

Talanta Volume 233, 1 October 2021, 122407

Time-resolved and excitation-emission matrix luminescence behaviour of boro-silicate glasses doped with Eu^{3+} ions for red luminescent application

a: S.H. Nandyala, A. Stamboulis, b: G. Hungerford, c: J.D. Santos, d: B.M. Walsh, e: L. Di Silvio

a: School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham

b: HORIBA Jobin Yvon IBH Ltd

c: REQUIMTE/LAQV –Departamento de Eng Metalúrgica e Materiais, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto

d: NASA Langley Research Center, Hampton

e: Faculty of Dentistry, Oral & Craniofacial Sciences, King's College London

Materials Research Bulletin Volume 140, August 2021, 111340

Fluorescence Anisotropy Eems: Adding a New Dimension to the Study of Protein Local Environment

Karen E.Gall, Alex Siemiarczuk

HORIBA Scientific, Piscataway

Biophysical Journal Volume 120, Issue 3, Supplement 1, 12 February 2021, Page 117a

Optimizing Model Calibrations for Natural Product Chemical Compositions with Absorbance-Transmittance Excitation-Emission (A-TEEM) Spectroscopy

Adam M.Gilmore

HORIBA Instruments Inc.

Biophysical Journal Volume 120, Issue 3, Supplement 1, 12 February 2021, Page 264a

Dynamic impact of cellulose and readily biodegradable substrate on oxygen transfer efficiency in sequencing batch reactors

a: Ahmed Shawki Ahmed, b: Ahmed Khalil, c: Yuichi Ito, d: Mark C.M.van Loosdrecht, e: Domenico Santoro, fg: Diego Rosso, ah: George Nakhla

a: Department of Civil and Environmental Engineering, Western University
b: Department of Mechanical and Materials Engineering, Western University
c: HORIBA Advanced Techno,Co. Ltd.
d: Dept. Biotechnology, Delft University of Technology
e: USP Technologies
f: Department of Civil and Environmental Engineering, University of California
g: Water-Energy Nexus Center, University of California
h: Department of Chemical and Biochemical Engineering, Western University
Water Research Volume 190, 15 February 2021, 116724

A label-free, direct solid-phase fluorimetric analysis of ochratoxin A in agricultural products with monoclonal antibody-immobilized monolith

ab: Koji Kikukawa, b: Miki Fukui, Ayano Oka, Ryohei Yamamoto, Atsushi Yamamoto, c: Mikiko Uchigashima, Takeshi Kono, d: Daisuke Kozaki, e: Shuji Kodama

a: Food Analysis Technology Center SUNATEC
b: College of Bioscience and Biotechnology, Chubu University
c: HORIBA, Ltd.
d: Department of Chemistry and Biotechnology, Faculty of Science and Technology, Kochi University
e: School of Science, Tokai University
Food Chemistry Volume 346, 1 June 2021, 128736

Sm³⁺-doped strontium barium borate phosphor for white light emission: Spectroscopic properties and Judd–Ofelt analysis

a: Sunil Thomas, Naser Qamhieh, Saleh T. Mahmoud, bc: Rani George, d: K.G. Gopchandran, e: Alessia Quatela

a: Department of Physics, UAE University
b: Department of Physics, St. Aloysius College
c: School of Pure and Applied Physics, Mahatma Gandhi University
d: Department of Optoelectronics, University of Kerala,
e: HORIBA France SAS
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Volume 248, 5 March 2021, 119187

Authentication of the geographical origin of Australian Cabernet Sauvignon wines using spectrofluorometric and multi-element analyses with multivariate statistical modelling

a: Ranaweera K.R. Ranaweera, b: Adam M. Gilmore, ac: Dimitra L. Capone, Susan E.P. Bastian, David W. Jeffery

a: Department of Wine and Food Science, and Waite Research Institute, The University of Adelaide (UA)
b: HORIBA Instruments Inc, Piscataway
c: Australian Research Council Training Centre for Innovative Wine Production
Food Chemistry Volume 335, 15 January 2021, 127592

Green production of limonene diepoxide for potential biomedical applications

abc: Anderson J. Bonon, bc: Juliana O. Bahú, Rubens Maciel Filho, b: Bruno C. Klein, d: Dalmo Mandelli

a: HORIBA Scientific, Irvine

b: Laboratory of Optimization, Design and Advanced Control (LOPCA) – University of Campinas

c: INCT-Biofabris – University of Campinas, School of Chemical Engineering

d: Center of Natural and Human Sciences, Federal University of ABC

Catalysis Today Volumes 388–389, 1 April 2022, Pages 288-300

*Editorial note: This content is based on HORIBA's investigation at the year of issue unless otherwise stated.

HORIBA World-Wide Network

JAPAN

HORIBA, Ltd.

2 Miyano Higashi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto, 601-8510, Japan

Phone : (81)75-313-8121 Fax : (81)75-321-8312

Biwako Factory

1-15-1, Noka, Otsu, Shiga, 520-0102, Japan
Phone : (81)-77-548-6130 Fax : (81)-77-548-6193

Tokyo Sales Office

Kanda Awaji-cho Nichome Building, 2-6 Kanda Awaji-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-0063, Japan
Phone : 81-3-6206-4721 Fax : 81-3-6206-4730

Hokkaido Sales Office

6F Park East Sapporo, 1-3 Minami Ichijo Higashi, Chuo-ku, Sapporo, Hokkaido, 060-0051, Japan
Phone : 81-11-207-1800 Fax : 81-11-207-1802

Tohoku Sales Office

4-21-8 Izumichuo, Izumi-ku, Sendai, Miyagi, 981-3133, Japan
Phone : 81-22-776-8251 Fax : 81-22-772-6727

Tochigi Sales Office

1F Flora Building, 1-9-15 Higashishukugo, Utsunomiya, Tochigi, 321-0953, Japan
Phone : 81-28-634-7051 Fax : 81-28-634-6099

Yokohama Sales Office

1F ShinYokohama Mineta Building, 2-3-19 Shinyokohama, Kohoku-ku, Yokohama, 222-0033, Japan
Phone : 81-45-478-7017 Fax : 81-45-478-7029

Nagoya Sales Office

4F BIZrium Nagoya, 3-1-17 Noritakeshinmachi, Nishi-ku, Nagoya, Aichi, 451-0051, Japan
Phone : 81-52-433-3450 Fax : 81-52-433-3460

Toyota Sales Office

2-23 Tsukasa-cho, Toyota, Aichi, 471-0831, Japan
Phone : 81-565-37-8510 Fax : 81-565-37-8511

Hamamatsu Sales Office

221-1 Sanjino-cho, Minami-ku, Hamamatsu, Shizuoka, 430-0816, Japan
Phone : 81-53-468-7780 Fax : 81-53-468-7781

Osaka Sales Office

4F ShinOsaka UenoToyo Building, 7-4-17 Nishinakajima, Yodogawa-ku, Osaka, 532-0011, Japan
Phone : 81-6-6390-8011 Fax : 81-6-6390-8012

Shikoku Sales Office

9-9 Imazato-cho, Takamatsu, Kagawa, 760-0078, Japan
Phone : 81-87-867-4800 Fax : 81-87-867-4801

Hiroshima Sales Office

1F Furuta Building, 2-5-27 Miyanomachi, Fuchu-cho, Aki-gun, Hiroshima, 735-0005, Japan
Phone : 81-82-288-4433 Fax : 81-82-286-0761

Kyusyu Sales Office

1F Hakata Fukoku Seimei Building, 8-30 Tenyamachi, Hakata-ku, Fukuoka, 812-0025, Japan
Phone : 81-92-292-3593 Fax : 81-92-292-3594

Tokyo Branch

Kanda Awaji-cho Nichome Building, 2-6 Kanda Awaji-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-0063, Japan
Phone : 81-3-6206-4711 Fax : 81-3-6206-4720

HORIBA Advanced Technology Center

11-5 Hokotate-cho, Kamitoba, Minami-ku, Kyoto, 601-8116, Japan
Phone : 81-75-693-2300 Fax : 81-75-693-2350

Kutsuki Training Center

335-10 Tochu, Kutsuki, Takashima, Shiga, 520-1425, Japan
Phone : 81-740-38-3127 Fax : 81-740-38-3126

Saiin Factory

43-1 Nishimizosaki-cho, Saiin, Ukyo-ku, Kyoto, 615-0046, Japan
Phone : 81-75-323-7067 Fax : 81-75-323-7085

HORIBA STEC, Co., Ltd.

11-5 Hokotate-cho, Kamitoba, Minami-ku, Kyoto, 601-8116, Japan

Phone : (81)-75-693-2300 Fax : (81)-75-693-2350

Aso Factory

Torikokogyodanchi, 358-11, Koumaibata, Toriko, Nishiharamura, Aso-gun, Kumamoto, 861-240, Japan
Phone : (81)-96-279-2921 Fax : (81)-96-279-3364

Fukuchiyama Technology Center

11-1 Miwa-cho Miwa, Fukuchiyama, Kyoto, 620-1445 Japan
Phone : (81)-773-59-2070 Fax : (81)-773-59-2074

Tokyo Sales Office

5F Kanda Awaji-cho Nichome Building, 2-6 Kanda Awaji-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-0063, Japan
Phone : 81-3-6206-4731 Fax : 81-3-6206-4740

Tohoku Sales Office

4-21-8 Izumichuo, Izumi-ku, Sendai, Miyagi, 981-3133, Japan
Phone : 81-22-772-6717 Fax : 81-22-772-6727

Yamanashi Sales Office

3F Daita Building, 2-14-13, Marunouchi, Kofu, Yamanashi, 400-0031, Japan
Phone : 81 55-231-1351 Fax : 81- 55-231-1352

Nagoya Sales Office

4F BIZrium Nagoya, 3-1-17 Noritakeshinmachi, Nishi-ku, Nagoya, Aichi, 451-0051, Japan
Phone : 81-52-433-3451 Fax : 81-52-433-3461

Kyushu Chuo Sales Office

Torikokogyodanchi, 358-11 Koumaibata, Toriko, Nishiharamura, Aso-gun, Kumamoto, 861-2401, Japan
Phone : 81-96-279-2922 Fax : 81-96-279-3364

HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.

2 Miyano Higashi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto, 601-8551, Japan
Phone : (81)-75-321-7184 Fax : (81)-75-321-7291

Factory

2 Miyano Higashi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto, 601-8551, Japan
Phone : 81-75-321-1215 Fax : 81-75-321-1079

Tokyo Sales Office

Kanda Awaji-cho Nichome Building, 2-6 Kanda Awaji-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-0063, Japan
Phone : 81-3-6206-4751 Fax : 81-3-6206-4760

Tohoku Sales Office

4-21-8 Izumichuo, Izumi-ku, Sendai, Miyagi, 981-3133, Japan
Phone : 81-22-776-8253 Fax : 81-22-772-6727

Nagoya Sales Office

4F BIZrium Nagoya, 3-1-17 Noritakeshinmachi, Nishi-ku, Nagoya, Aichi, 451-0051, Japan
Phone : 81-52-433-3452 Fax : 81-52-433-3462

Osaka Sales Office

4F ShinOsaka UenoToyo Building, 7-4-17 Nishinakajima, Yodogawa-ku, Osaka, 532-0011, Japan
Phone : 81-6-6390-8211 Fax : 81-6-6390-8222

Shikoku Satellite Office

9-9 Imazato-cho, Takamatsu, Kagawa, 760-0078, Japan
Phone : 81-87-867-4841 Fax : 81-87-867-4842

Kyusyu Sales Office

1F Hakata Fukoku Seimei Building, 8-30 Tenyamachi, Hakata-ku, Fukuoka, 812-0025, Japan
Phone : 81-92-292-3595 Fax : 81-92-292-3596

Kyushu Chuo Sales Office

Torikokogyodanchi, 358-11, Koumaibata, Toriko, Nishiharamura, Aso-gun, Kumamoto, 861-240, Japan
Phone : 81-96-234-8035 Fax : 81-75-321-7291

HORIBA TECHNO SERVICE Co., Ltd.

2 Miyano Higashi, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto, 601-8305, Japan
Phone : (81)-75-313-8125 Fax : (81)-75-321-5647

Tokyo Service Station

4F Kanda Awaji-cho Nichome Building, 2-6 Awaji-cho, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-0063, Japan
Phone : 81-3-6206-4750 Fax : 81-3-6206-4742

Hokkaido Service Station

6F Park East Sapporo, 1-3 Minami Ichijo Higashi, Chuo-ku, Sapporo, Hokkaido, 060-0051, Japan
Phone : 81-11-207-1801 Fax : 81-11-207-1802

Tohoku Service Station

4-21-8 Izumichuo, Izumi-ku, Sendai, Miyagi, 981-3133, Japan
Phone : 81-22-776-8252 Fax : 81-22-772-6727

Fukushima Service Station

101 Office Tatsumi, 5-13-17 Saikon, Koriyama, Fukushima, 963-8862, Japan
Phone : 81-24-925-9311 Fax : 81-24-925-9312

Tochigi Service Station

1F Flora Building, 1-9-15 Higashishukugo, Utsunomiya, Tochigi, 321-0953, Japan
Phone : 81-28-634-6098 Fax : 81-28-634-6099

Chiba Service Station

1-8-12 Goichuo-higashi, Ichihara, Chiba, 290-0054, Japan
Phone : 81-436-24-3914 Fax : 81-436-24-0642

Kashima Service Station

1-4-35 Kamisu, Kamisu, Ibaraki, 314-0143, Japan
Phone : 81-299-91-0808 Fax : 81-299-92-9561

Tsukuba Service Station

1F Tsukuba Koken Building, 2-1-13 Umezono, Tsukuba, Ibaraki, 305-0045, Japan
Phone : 81-29-863-7311 Fax : 81-29-859-5221

Saitama Service Station

1F Higashikawaguchi Garden Plaza, 1-6-1 Totsukahigashi, Kawaguchi, Saitama, 333-0802, Japan
Phone : 81-48-298-6871 Fax : 81-48-298-6880

Nishitokyo Service Station

1F The-Macrocosm, 3-37-34 Izumi, Kokubunji, Tokyo, 185-0024, Japan
Phone : 81-42-322-3211 Fax : 81-42-322-3210

Yokohama Service Station

1F Piime ShinYokohama Building, 2-3-19 Shinyokohama, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa, 222-0033, Japan
Phone : 81-45-478-7018 Fax : 81-45-478-7029

Fuji Service Station

1F Suzuki Building, 4-7 Suzukawahigashi-cho, Fuji, Shizuoka, 417-0012, Japan
Phone : 81-545-33-3152 Fax : 81-545-33-3159

Hamamatsu Service Station

221-1 Sanjino-cho, Minami-ku, Hamamatsu, Shizuoka, 430-0816, Japan
Phone : 81-53-464-1339 Fax : 81-53-464-6528

Tokai Service Station

2-23 Tsukasa-cho, Toyota, Aichi, 471-0831, Japan
Phone : 81-565-37-3510 Fax : 81-565-37-3520

Nagoya Service Station

1F Riverpage, 3-203 Kamiyashiro, Meito-ku, Nagoya, Aichi, 465-0025, Japan
Phone : 81-52-705-0711 Fax : 81-52-705-0710

Hokuriku Service Station

10-14 Imaizumiseibu-cho, Toyama, 939-8281, Japan
Phone : 81-76-422-6112 Fax : 81-76-422-6446

Mie Service Station

1F Taiyo-Seimei Yokkaichi Building, 1-1-18 Unomori, Yokkaichi, Mie, 510-0074, Japan
Phone : 81-59-340-6061 Fax : 81-59-340-6063

Kyoto Service Station

2 Miyano Higashi, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto, 601-8305, Japan
Phone : 81-75-325-5291 Fax : 81-75-321-5647

Osaka Service Station

4F ShinOsaka UenoToyo Building, 7-4-17 Nishinakajima, Yodogawa-ku, Osaka, 532-0011, Japan
Phone : 81-75-325-5291 Fax : 81-75-321-5647

Hyogo Service Station

381 Nnjiyo, Himeji, Hyogo, 670-0952, Japan
Phone : 81-79-284-8320 Fax : 81-79-284-8321

Shikoku Service Station

9-9 Imazato-cho, Takamatsu, Kagawa, 760-0078, Japan
Phone : 81-87-867-4821 Fax : 81-87-867-4822

Okayama Service Station

1-12-35 Tsurajima, Kurashiki, Okayama, 712-8012, Japan
Phone : 81-86-448-9760 Fax : 81-86-446-5637

Hiroshima Service Station

1F Furuta Building, 2-5-27 Miyanomachi, Fuchicho, Aki-gun, Hiroshima, 735-0005, Japan
Phone : 81-82-283-3378 Fax : 81-82-286-0761

Yamaguchi Service Station

1F 3rd Hanada Building, 1-72 Hashimoto, Shunan, Yamaguchi, 745-0022, Japan
Phone : 81-834-34-8684 Fax : 81-834-34-8685

Kyusyu Service Station

1F Hakata Fukoku Seimei Building, 8-30 Tenyamachi, Hakata-ku, Fukuoka, 812-0025, Japan
Phone : 81-92-292-3597 Fax : 81-92-292-3598

Oita Service Station

1F Tsuruwa Building, 2-2-37 Hagiwara, Oita, 870-0921, Japan
Phone : 81-97-551-3982 Fax : 81-97-551-3889

Kumamoto Service Station

Toriko-kogyodanchi, 358-11, Koumaibata, Toriko, Nishiharamura, Aso-gun, Kumamoto, 861-2401, Japan
Phone : 81-96-279-2985 Fax : 81-96-279-2986

HORIBA World-Wide Network

BRAZIL

HORIBA Instruments Brasil, Ltda.

Rua Presbitero Plinio Alves de Souza, 645,
Loteamento Multivias, Jardim Ermida II - Jundiá Sao
Paulo - CEP 13.212-181 Brazil
Phone : (55)-11-2923-5400 Fax : (55)-11-2923-5490

TCA/HORIBA Sistemas de Testes Automotivos Ltda.

Avenida Luigi Papaiz, 239 - Campanário, Diadema,
São Paulo, Brazil CEP: 09931-610
Phone : (55)-11-4224-0200 Fax : (55)-11-4227-3133

CANADA

HORIBA Canada, Inc.

Unit102, 5555 North Service Road Burlington,
Ontario, Canada, L7L 5H7
Phone : (1)-905-335-0234 Fax : (1)-905-331-2362
London Office

347 Consortium Court, London, Ontario, Canada,
N6E 2S8
Phone : (1)-519-668-6920 Fax : (1)-519-668-8437
Mississauga Office

5700 Timberlea Blvd., Suite 2, Mississauga,
Ontario, L4W 5B9 CANADA
Phone : (1)-905-629-8066

U.S.A.

HORIBA Americas Holding Incorporated

9755 Research Drive, Irvine, CA 92618, U.S.A.
Phone : (1)-949-250-4811

HORIBA Instruments Incorporated

9755 Research Drive, Irvine, CA 92618, U.S.A.
Phone : (1)-949-250-4811 Fax : (1)-949-250-0924
Ann Arbor Office

5900 Hines Drive, Ann Arbor, MI 48108, U.S.A.
Phone : (1)-734-213-6555 Fax : (1)-734-213-6525
Austin Office

9701 Dessau Road, Suite 605, Austin, TX 78754,
U.S.A.
Phone : (1)-512-836-9560 Fax : (1)-512-836-8054
Canton Office

5449 Research Drive Canton, MI 48188, U.S.A.
Phone : (1)-800-445-9853 Fax : (1)-734-483-1592
Chicago, IL Field Office

554 Anderson Drive, Unit A Romeoville, IL 60446,
U.S.A.
Phone : (1)-815-372-9076
Fletcher Office

270 Rutledge Road, Unit D Fletcher, NC 28732, U.S.A.
Phone : 1-828-676-2801 Fax : 1-828-676-2805
Houston Office

5390 Bay Oaks Drive, Pasadena, TX 77505
Phone : 1-281-482-4334 Fax : 1-281-674-6058
Novato Field Office

359 Bel Marin Keys Blvd, #18, Novato, CA 94949
HORIBA New Jersey Optical Spectroscopy Center
20 Knightsbridge Rd, Piscataway, NJ 08854, U.S.A.
Phone : (1)-732-494-8660 Fax : (1)-732-549-5125

Portland Office
7007 S.W. Cardinal Lane, Suite 185, Portland, OR
97224, U.S.A.
Phone : (1)-503-624-9767 Fax : (1)-503-968-3236

HORIBA Reno Technology Center
3740 Barron way Reno, Nevada 89511, U.S.A.
Phone : (1)-775-358-2332 Fax : (1)-775-358-0434
Sunnyvale Office

430 Indio Way, Sunnyvale CA 94085, U.S.A.
Phone : (1)-408-730-4772 Fax : (1)-408-730-8975
Troy Office

2890 John R Road, Troy, MI 48083, U.S.A.
Phone : (1)-248-689-9000 Fax : (1)-248-689-8578

AUSTRIA

HORIBA (Austria) GmbH

Kaplanstrasse 5, A-3430 Tulln, Austria
Phone : (43)-2272-65225 Fax : (43)-2272-65225-45

BELGIUM

HORIBA Europe GmbH, Antwerp Branch

Duwijkstraat 17, 2500 Lier, Belgium
Phone : (32)3 281 57 92 Fax : (32)3 230 06 95

CZECH

HORIBA Czech Olomouc Factory

Zeleznicni 512/7, 772 00 Olomouc, Czech Republic
Phone : (420) 588 118 365 Phone : (420) 588 118 393

HORIBA Czech Prague Office
Prumyslova 1306/7, CZ-10200, Praha 10, Czech
Republic
Phone : (420) 246 039 265

FRANCE

HORIBA Europe Holding SASU

14 Boulevard Thomas Gobert - CS 45002 - 91120
PPalaiseau - France

HORIBA Europe Research Center

14 Boulevard Thomas Gobert - Passage Jobin Yvon
CS 45002 - 91120 Palaiseau - France
Phone : (33)-1-69-74-72-00 Fax : (33)-1-69-31-32-20

HORIBA FRANCE SAS, Longjumeau Office
16-18, rue du Canal, 91165 Longjumeau Cedex,
France
Phone : (33)-1-69-74-72-00 Fax : (33)-1-69-09-07-21

HORIBA FRANCE SAS, Lille Office

455 avenue Eugène Avinée - 59120 LOOS - France

Phone : (33)-1-69-74-72-00 Fax : (33)-3-20-59-18-08

HORIBA ABX SAS

Parc Euromédecine, rue du Caducée, BP7290, 34184
Montpellier Cedex 4, France
Phone : (33)-4- 67-14-15-16 Fax : (33)- 4-67-14-15-17

GERMANY

HORIBA Europe GmbH / Oberursel Office

Hans-Mess-Str.6, D-61440 Oberursel, Germany

Phone : (49)-6172-1396-0 Fax : (49)-6172-1373-85

HORIBA Europe GmbH, Darmstadt Office

Landwehrstrasse 55, D-64293, Darmstadt,
Germany

Phone : (49)-6151-5000-0 Fax : (49)-6151-5000-3865

HORIBA Europe GmbH, Dresden Office

Hugo-Junkers-Ring 1, 01109 Dresden, Germany

Phone : (49)-351-8896807 Fax : (49)-351-8896808

HORIBA Europe GmbH, Florsheim Office

Mariechen-Graulich-Straße 10-12a, 65439 Flörsheim,
Germany

Phone : 49 6145 37699-12

HORIBA Europe GmbH, Hanover Office

Frankenring 14, D-30855 Langenhagen, Germany

Phone : (49)-511-65523987 Fax : (49)- 511-54571751

HORIBA Europe GmbH, Korschbroich Office

Friedrich-Ebert-Str. 9-11, D-41352 Korschbroich,
Germany

Phone : (49)-2161-47537-0

HORIBA Europe GmbH, Leichlingen Office

Julius-Kronenberg-Str. 9, D-42799 Leichlingen,
Germany

Phone : (49)-2175-8978-0 Fax : (49)-2175-897850

HORIBA Europe GmbH, Munich Office

Waldmeisterstr. 72-74/Robinienstr. 66, D-80935
Munich, Germany

Phone : (49)-89-2444779-0 Fax : (49)-89-2444779-10

HORIBA Europe GmbH, Potsdam Office

Dennis-Gabor-Str. 2, D-14469 Potsdam, Germany

Phone : (49)-3316-4900-70 Fax : (49)-3316-4900-74

HORIBA Europe GmbH, Stuttgart Office (Boeblingen)

Hanns-Klemm-Str. 56, D-71034 Boeblingen,
Germany

Phone : (49)-7031-677-9440 Fax : (49)-7031-677-9450

HORIBA Europe GmbH, Stuttgart Office (Neuhausen)

Zabergaeustr. 3, D-73765 Neuhausen, Germany

Phone : (49)-7158-933-800 Fax : (49)-7158-933-899

HORIBA Europe GmbH, Wolfsburg Office

Klauskamp, Heinenkap II 38444 Wolfsburg ,
Germany

Phone : (49)-5361-38653-16 Fax : (49)-5361-38653-24

HORIBA Jobin Yvon GmbH

Neuhofstrasse 9, D_64625, Bensheim, Germany

Phone : 49(0)62-51-84-750 Fax : 49(0)62-51-84-7520

HORIBA FuelCon GmbH

Otto-von-Guericke-Allee 20, 39179 Barleben, Germany

Phone : 49 39203 514 400 Fax : 49 39203 514 409

HORIBA Tocadero GmbH

Johann-Hittorf-Str. 8 12489 Berlin Germany

Phone : 49 (0)30 6392 3150 Fax : 49 (0)30 6392 3151

BeXema GmbH

Steinfeldstraße 2a, 39179 Barleben, Germany

Phone : 49 39203 514 200 Fax : 49 39203 514 209

ITALY

HORIBA ITALIA Srl

Via Luca Gaurico 209 - 00143 ROMA, Italy

Phone : (39)-6-51-59-22-1 Fax : (39)-6-51-96-43-34

HORIBA ITALIA SRL, Torino Office

Via Ferroggio, 30, 10151 Torino, Italy

Phone : (39)-1-19-04-06-01 Fax : (39)-1-19-00-04-48

HORIBA ABX SAS, Italy Branch

Viale Luca Gaurico 209/211, 00143 Roma, Italy

Phone : (39)-6-51-59-22-1 Fax : (39)-6-51-96-43-34

NETHERLANDS

HORIBA Europe GmbH, Netherlands Branch

Science Park Eindhoven 5080 (Industrial park
"Ekkersrijt") 5692 EA, Son, Netherlands

Phone : (31)-40-2900240 Fax : (31)-40-2900624

POLAND

HORIBA ABX Sp. z o.o.

Aleja Niepodleglosci 18

02-653 Warszawa (Warsaw), Poland.

Phone : (48)-22-673-2022 Fax : (48)-22-673-2026

PORTUGAL

HORIBA ABX SAS, Portugal Branch

Alfrapark - Estrada de Alfragide n° 67, Edificio F -

Piso 0 Sul, 2610-008 Amadora, Portugal

Phone : (35)-12-14-72-17-70 Fax : (35)-12-14-72-17-89

ROMANIA

HORIBA (Austria) GmbH, Romania Branch

B-dul.Republicii, nr. 164, Etaj Parter, Birourile nr. 3 si

4, Pitesti, 110177, Judetul Arges, ROMANIA

Phone : (40)-348-807117 Fax : (40)-348-807118

RUSSIA

HORIBA OOO

Altufievskoe shosse, 13, building 5, 127106, Moscow,

Russia

Phone : (7)-495-221-87-71 Fax : (7)-495-221-87-68

HORIBA OOO, Zelenograd Office

Office 106, 2nd West st., 1, build 1, 124460,

Zelenograd city, Moscow, Russia

(*Phone : 7)-499-995-09-54

SPAIN

HORIBA ABX SAS, Spain Branch

Calle Apolonio Morales. Num. 6 (Bajos), 28036 Madrid,

Spain

Phone : (34)-91-353-30-10 Fax : (34)-91-353-30-11

HORIBA MIRA SPAIN, S.L.

Calle Oficios, nave 22, 04620 Vera (Almería)

Phone : (34)-950-39-11-53

SWEDEN

HORIBA Europe GmbH, Sweden Branch (Gothenburg)

Grimboasen 10 A, S-417 05 Gothenburg, Sweden

Phone : (46)-10-161 1500 Fax : (46)-10-161 1503

HORIBA Europe GmbH, Sweden Branch (Sodertalje)

Sydhamnsvagen 55-57, SE- 15138, Sodertalje, Sweden

Phone : (46)-8-550-80701 Fax : (46)-8-550-80567

TURKEY

HORIBA Europe GmbH, Istanbul Office

Veysel Karani Mahallesi, Colakoglu Sokak No: 10,

Rings Rezidans D:23, PK: 34885, Sancaktepe /

Istanbul, Turkey

Phone : 90 216 572 1166 Fax : 90 216 572 1167

HORIBA World-Wide Network

UNITED KINGDOM

HORIBA UK Limited

Kyoto Close Moulton Park Northampton NN3 6FL
United Kingdom
Phone : 44 (0)1604 542500 Fax : 44 (0)1604 542699

HORIBA UK Finance Limited

Kyoto Close Moulton Park Northampton NN3 6FL
United Kingdom
Phone : 44 (0)1604 542500

HORIBA Jobin Yvon IBH Ltd.

133 Finnieston St. Glasgow G3 8HB, United Kingdom
Phone : (44)-141-229-67-89 Fax : (44)-141-229-67-90

HORIBA Test Automation Limited

Brook Court Whittington Hall Worcester WR5 2RX,
United Kingdom
Phone : (44)-1905-359359 Fax : (44)-1905 359332

Old HORIBA MIRA Certification Limited

Watling Street, Nuneaton, Warwickshire, CV10 0TU,
United Kingdom
Phone : (44)-24-7635-5000

HORIBA MIRA Limited

Watling Street, Nuneaton, Warwickshire, CV10 0TU,
United Kingdom
Phone : (44)-24-7635-5000

HORIBA MIRA Limited, Quatro Park

Unit 1, Quatro Park, Paycocke Road, Basildon,
Essex, SS14 3GH, United Kingdom
Phone : (44)-1268-290100

HORIBA MIRA Certification Limited

Watling Street, Nuneaton, Warwickshire, CV10 0TU,
United Kingdom
Phone : (44)-24-7635-5000

MIRA Land Limited

Watling Street, Nuneaton, Warwickshire, CV10 0TU,
United Kingdom
Phone : (44)-24-7635-5000

MIRA Service Limited

Watling Street, Nuneaton, Warwickshire, CV10 0TU,
United Kingdom
Phone : (44)-24-7635-5000

MIRA Technology Park Limited

Watling Street, Nuneaton, Warwickshire, CV10 0TU,
United Kingdom
Phone : (44)-24-7635-5000

CHINA

HORIBA INSTRUMENTS (SHANGHAI) CO., LTD

No.99, Chunxiu Rd, Anting Town, Jiading District,
Shanghai, China 201804
Phone : (86)-21-6952-2835 Fax : (86)-21-6952-2823

HORIBA Technology (Suzhou) Co., LTD.

No.1 building, Industry park, No.101 Chenmenjing
Rd, Taicang, Jiangsu, China (215400)
Phone : (86)-0512-3306-6388

HORIBA (China) Co., Ltd.

Room 1604, Building 1, No.185 Moyu Road, Anting
Town, Jiading District, Shanghai, China, 201805
Phone : (86)-21-6289-6060 Fax : (86)-21-6289-5553

HORIBA (China) Trading Co., Ltd.

Unit D, 1F, Building A, Synnex International Park,
1068 West Tianshan Road, 200335, Shanghai, China
Phone : (86)-21-6289-6060 Fax : (86)-21-6289-5553

HORIBA (China) Trading Co., Ltd., Beijing Branch

12F, Metropolis Tower, No.2, Haidian Dong 3 Street,
Beijing, 100080, China
Phone : (86)-10-8567-9966 Fax : (86)-10-8567-9066

HORIBA (China) Trading Co., Ltd., Guangzhou Branch

Room 1611/1612, Goldlion Digital Network Center,
138 Tiyy Road East, Guangzhou 510620, China
Phone : (86)-20-3878-1883 Fax : (86)-20-3878-1810

HORIBA Precision Instruments (Beijing) Co., Ltd.

Building 1, No.3 yuan, Xixing Road, Houshayu Town,
Shunyi District, Beijing, 101318 China
Phone : 86-10 8492 9402 Fax : 86-10 8492 7216

MIRA China Ltd.

Suite 501, Block B, Hongqiao Sunnyworld No. 1226
South Shenbin Road Shanghai, 201106, China
Phone : (86)-21-6220-6377 Fax : (86)-21-6220-6379

MIRA China Ltd. Xiangyang Workshop

A27-1, Jiahai industrial park, High-tech District,
Xiangyang, Hubei, 441004, China
Phone : (86)-710-2578-268

INDIA

HORIBA India Private Limited

246, OKHLA INDUSTRIAL ESTATE, PHASE 3 NEW
DELHI - 110020, India
Phone : 91-11-4646-5000 Fax : 91-11-4646-5020

HORIBA India Private Limited, Bangalore Office

No.55, 12th Main, Behind BDA Complex, 6th sector,
HSR Layout, Bangalore South, Bangalore - 560102,
INDIA

Phone : (91)-80-4127-3637

HORIBA India Private Limited, Chennai Office

No.9, 01 & 02 Floor, Ganapathy Colony, Thiru-Vi-Ka
Industrial Estate, Guindy, Chennai, 600032 India
Phone : (91)-44-42077899

HORIBA India Private Limited, Haridwar Factory

Plot No. 26, Sector-7, IIE, SIDCUL, Haridwar,
Uttarakhand - 249403, India
Phone : (91)-1334-239139

HORIBA India Private Limited, Kolkata Office

EK Tower/6th Floor/Office -4A, Action Area-II D,
Newtown, Pin Code 700161, India
Phone : (91)-90073-63356

HORIBA India Private Limited, Technical Center

D-225, Chakan MIDC Phase-II, Bhamboli Village,
Pune-410501, India
Phone : (91) 21-3567-6000

HORIBA India Private Limited, Nagpur Factory

Plot No B-3 & C-32 Butibori Phase 2, Industrial
Area, Dist Nagpur, Nagpur, 441122, India
Phone : (91) 71-0328-0200

INDONESIA

PT HORIBA Indonesia

Jl. Jalur Sutera Blok 20A, No. 16-17, Kel. Kunciran,
Kec. Pinang Tangerang - 15144, Indonesia
Phone : 62-21-3044 8525 Fax : 62-21-3044 8521

KOREA

HORIBA KOREA Ltd.

25, 94-Gil, Ijjik-Ro, Manan-Gu, Anyang-Si, Gyeonggi-
Do, 13901, Korea
Phone : (82)-31-296-7911 Fax : (82)-31-296-7913

HORIBA KOREA Ltd., Ulsan Office

613, Doosan We've the Zenith, 1877, Sinjeong-
Dong, Nam-Gu, Ulsan-Si, 44679, Korea
Phone : (82)-52-275-0122 Fax : (82)-52-276-0136

HORIBA MIRA Limited, Korea Branch Office

25, 94-Gil, Ijjik-Ro, Manan-Gu, Anyang-Si, Gyeonggi-
Do, 13901, Korea
Phone : (82)-70-4689-0680 Fax : (82)-31-296-7913

HORIBA STEC KOREA, Ltd.

98, Digital valley-ro Suji-gu, Yongin-si Gyeonggi-do
16878 Korea
Phone : (82)-31-8025-6500 Fax : (82)-31-8025-6599

PHILIPPINES

HORIBA INSTRUMENTS (SINGAPORE) PTE LTD., MANILA OFFICE

27/F Tower 2 Enterprise Centre, 6766 Ayala Avenue
cor Paseo de Roxas, Makati City, Philippines, 1226
Phone : 63 2 8885 8468

SINGAPORE

HORIBA Instruments (Singapore) Pte Ltd.

3 Changi Business Park Vista #01-01, Singapore
486051
Phone : (65)-6-745-8300 Fax : (65)-6-745-8155

HORIBA Instruments (Singapore) Pte Ltd., West Office

83 Science Park Drive, #02-02A, The Curie, Singapore
118258
Phone : (65)-6-908-9660

TAIWAN

HORIBA Taiwan, Inc.

8F.-8, No.38, Taiyuan St. Zhubei City, Hsinchu
County 30265, Taiwan (R.O.C.)
Phone : (886)-3-5600606 Fax : (886)-3-5600550

HORIBA Taiwan, Inc. Tainan Office

1F., No.117, Chenggong Rd., Shanhu Township,
Tainan County 741, Taiwan(R.O.C)
Phone : (886)6-583-4592 Fax : (886)6-583-2409

THAILAND

HORIBA Holding (Thailand) Limited

46/8 Rungrojthanakul Bld., 1st , 2 nd Floor,
Ratchadapisek Road., Huai Khwang Bangkok 10310,
Thailand
Phone : (66)-2-861-59-95 Fax : (66)-2-861-52-00

HORIBA (Thailand) Limited

46/8 Rungrojthanakul Bld., 1st , 2 nd Floor,
Ratchadapisek Road., Huai Khwang Bangkok 10310,
Thailand
Phone : 66 (0) 2 861 5995 ext.123 Fax : 66 (0) 2 861 5200

HORIBA (Thailand) Limited East Office

46/8 Rungrojthanakul Bld., 1st , 2 nd Floor,
Ratchadapisek Road., Huai Khwang Bangkok
10310, Thailand
Phone : 66 (0) 2 734 4434 Fax : 66 (0) 2 734 4438

VIETNAM

HORIBA Vietnam Company Limited

Lot 3 and 4, 16 Floor, Detech Tower II, No. 107
Nguyen Phong Sac Street, Dich Vong Hau Ward,
Cau Giay District, Hanoi, Vietnam
Phone : (84)-24-3795-8552 Fax : (84)-24-3795-8553

HORIBA Vietnam Company Limited, Ho Chi Minh Branch Office

The Office #01& 02, Level 23, AB Tower, 76A Le
Lai, Ben Thanh Ward, District 1, Ho Chi Minh City
Phone : 84 28 3829 9636 Fax : 84 28 3827 3068

Readout HORIBA Technical Reports August 2022 No.56

発行日 2022年8月31日
発行人 中村 博司
発行元 株式会社堀場製作所
〒601-8510
京都市南区吉祥院宮の東町2

<https://www.horiba.com/jp/publications/readout/>



DTP・製版・印刷・製本 株式会社 写真化学

<Readout編集委員会>

委員長 中村 博司

副委員長 野村 聡

編集委員 中谷 茂, 浦上 知佳子

松田 哲也, 坂本 淳一, 岡本 直子, 佐竹 博美

お問い合わせ先

株式会社堀場製作所 ビジネスインキュベーション本部

R&D Planning センター Open Innovation 推進室

TEL : 075-313-8121 (代)

E-mail : readout@horiba.co.jp

HORIBA
Explore the future



この印刷物は、ESPAのシルバー基準に適合し、地球環境負荷に配慮した印刷方法にて作成されています。ESPA：環境保護印刷推進協議会 <http://www.e3pa.com>