

あいちシンクロトロン光センターを 活用した材料解析の取り組み ～XAFS事例を中心に～

株式会社村田製作所
尾山 貴司



謝辞



名古屋大学シンクロトロン光研究センター 田淵 雅夫教授 須田 耕平先生

産業利用コーディネーター 野崎 彰子様 塚田 千恵様 永見 哲夫様

産業利用アドバイザー 砥綿 眞一様

ビームラインスタッフ
杉山 陽栄様 村瀬 晴紀様 (BL1NS1)
廣友 稔樹様 福岡 修様 (BL5S2)
陰地 宏様 村井 崇章様 神岡 武文様 (BL6N1)
加藤 弘泰様 福永 正則様 (BL11S2)

いつも、当社の実験のご指導・ご協力ありがとうございます

内容



- ムラタ紹介
- ムラタにおけるあいちシンクロトロン光センターの利用
- 材料解析事例
- まとめ

ムラタ紹介 概要



セラミックスを中心とする無機材料や有機材料の電気的性質を利用した電子部品、およびそれを複合化した各種モジュールを開発・生産・販売する総合電子部品メーカーです

プロフィール

- 創業： 1944年
- 売上高： 1兆8千125億2千1百万円
- 企業数： 89社 (国内30社、海外59社)
- 従業員数： 77,581名 (国内32,291名、海外45,290名)
- 本社所在地：京都府長岡京市

村田製作所は、
総合電子部品
メーカーです。

Innovator in Electronics
をスローガンに豊かな社会
の実現をめざします。

※売上高は、2022年3月期決算。
※従業員数は2022年3月31日時点のものです。
※グループ企業数は2022年3月31日時点のものです。
※村田製作所はグループ企業数に含まれておりません。

ムラタ紹介 主要製品ラインアップ



コンデンサ (キャパシタ)	インダクタ (コイル)	ノイズ対策部品 (EMF除去フィルタ ESD保護デバイス)	抵抗器	サーミスタ (温度センサ)
センサ	タイミングデバイス (MEMS型デジタル水晶振動子 セラミック容量器)	水晶応用製品	発音部品 (プザー)	電源関連製品
バッテリー	マイクロメカトロ	RFID製品	マッチングデバイス	バラン
カプラ	フィルタ	フェイズシフタ	RFスイッチ	フロントエンドモジュール
SAWコンポーネント	コネクタ	アンテナ	通信モジュール	イオン化モジュール

Copyright © Murata Manufacturing Co., Ltd. All rights reserved. 21 April 2023 5

村田製作所は、
総合電子部品
メーカーです。

Innovator in Electronics
をスローガンに豊かな社会
の実現をめざします。

ムラタ紹介 一貫生産体制



材料技術 (無機・有機)	プロセス技術	商品設計技術	生産技術 (機械系)	分析評価技術	ソフトウェア
材料設計 材料プロセス	積層・印刷・焼成 薄膜微細加工・表面処理	高周波設計 回路設計・デバイス設計	自動化設備・IE 精密加工	材料分析 故障解析	組み込み技術 シミュレーション

原料～最終製品まで開発・生産体制を自社内で完結、生産設備も自社開発
機能性材料を高度に活用した商品設計、**源流管理**に基づく品質保証、圧倒的な**供給力**

Copyright © Murata Manufacturing Co., Ltd. All rights reserved. 21 April 2023 6

ムラタ紹介 強みを支える分析技術



創業者の持論

「よい電子機器はよい部品から、よい部品はよい材料から」



創業者 村田 昭

- ・ Innovator in Electronics の原点
- ・ 材料開発で独自のモノづくり



原理・機構に基づいた材料設計

材料を科学的に見る**分析技術**

ムラタの強みを生み出す源泉の1つ



1956年に導入した電子顕微鏡

2013年 (あいちSRの供用開始) より、放射光分析の本格適用を開始

Copyright © Murata Manufacturing Co., Ltd. All rights reserved. 21 April 2023 7

ムラタにおけるあいちシンクロトロン光センターの利用



積層セラミックコンデンサ

- ・ 電気特性・信頼性を高める誘電体組成設計
- ・ 原料ナノ粒子合成反応の最適化
- ・ 素材不純物由来の不具合キャンセルアウト

リチウムイオン電池

- ・ 新規正負極活物質の充放電反応
- ・ サイクル劣化を抑制する組成・プロセス設計
- ・ 固体電解質の精密結晶構造

酸化物触媒

- ・ 活性元素の酸化還元特性、ガス分解反応機構
- ・ 耐腐食性・リフレッシュ機構
- ・ 活性種、酸化物担体の組成設計

新素材

- ・ 表面・界面物性制御
- ・ 発光中心となる元素選定、機構
- ・ プロセス最適化

機能性元素・不純物 (ppmレベル) の**価数・局所構造**の評価 →XAFS中心

信頼性試験や動作環境下でのダイナミクス →オペランド・in-situ測定

特性や現象と材料キャラクターの紐付け → **指針獲得 (機構に基づく最適化)**

Copyright © Murata Manufacturing Co., Ltd. All rights reserved. 21 April 2023 8

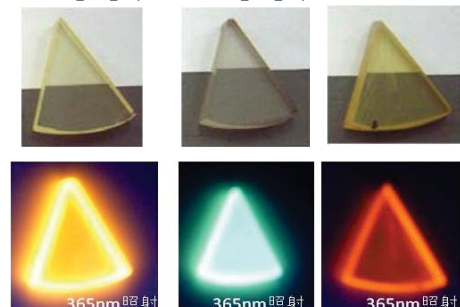
- 新しい透明蛍光材料の創出
- 酸化物触媒によるVOCガス分解反応の機構解析

日本セラミックス協会
2016年度技術奨励賞受賞

透明蛍光材料

Bi添加パイロクロア型酸化物

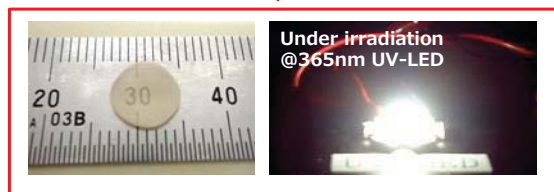
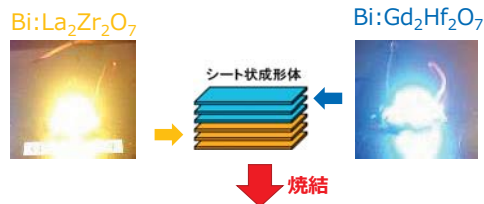
Bi:La₂Zr₂O₇ Bi:Gd₂Hf₂O₇ Bi:La₂Sn₂O₇



Orange Blue Red

母相構成元素を変えることで多様な波長の発光

透明蛍光材料



白色発光する透明蛍光体

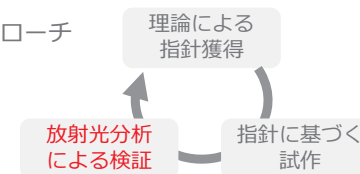
透明蛍光材料

高出力白色LEDの長期信頼性・発光効率改善の社会的ニーズ
⇒次世代光源として多結晶透明蛍光体の可能性に期待

ムラタの透明セラミックス (ルミセラ®) を基材に蛍光体を開発できないか

Biを添加したパイロクロア型酸化物 (A₂B₂O₇) 焼結体
室温で高効率/広帯域のPL特性を発現

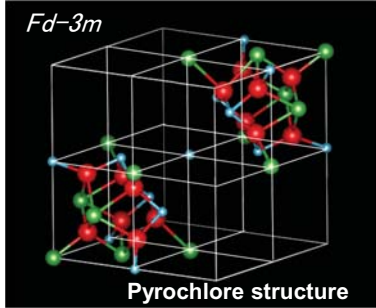
材料開発のアプローチ



新しい透明蛍光材料の創出

①理論による指針獲得

パイロクロア構造: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$



イオン半径 (pm)

CN	8	6
La^{3+}	116	
Zr^{4+}		72
Bi^{3+}	117	103
Bi^{5+}		76

電子配置
 $6s^2$
 $5d^{10}$

※Shannon radii

- 価数により占有サイトが変わる
 Bi^{3+} : Laサイト
 Bi^{5+} : Zrサイト
- 原子内遷移による発光が期待できるのは Bi^{3+}

● La ● Zr ● O
A site, CN=8 **B site, CN=6**
 O1(48f)
 O2(8a)
 O3(8b) vacant sites

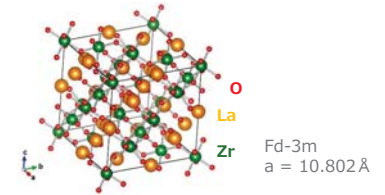
新しい透明蛍光材料の創出

①理論による指針獲得

第一原理 (DFT) による電子状態計算

モデル	セル
ノンドープLZO	$\text{La}_{16}\text{Zr}_{16}\text{O}_{56}$
Laサイト Bi^{3+} 置換	$(\text{Bi}, \text{La}_{15})\text{Zr}_{16}\text{O}_{56}$
Zrサイト Bi^{3+} 置換	$\text{La}_{16}(\text{Bi}, \text{Zr}_{16})\text{O}_{56} + e^-$
Zrサイト Bi^{3+} 置換+酸素欠陥	$\text{La}_{16}(\text{Bi}, \text{Zr}_{16})\text{O}_{55} + \text{Vo} - e^-$

- Methods : First-principles calculations with hybrid functional (HSE06)
- Code : VASP ver. 5.3.2
- Basis set : Plane wave (Cut off energy : 400 eV)
- Exchange-correlation : GGA (Generalized Gradient Approximation)
- k-points : $2 \times 2 \times 2$



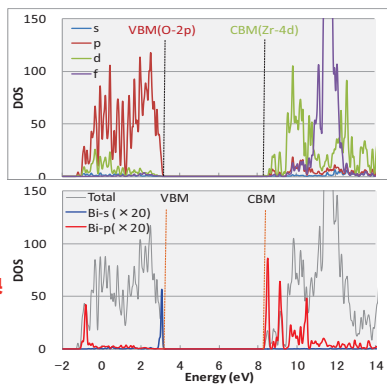
新しい透明蛍光材料の創出

①理論による指針獲得

第一原理 (DFT) による電子状態計算

電子状態密度 (DOS)

ノンドープLZO



$\text{Bi}6s, 6p$ 準位はVBM, CBMに位置
 $s \rightarrow p$ 励起が起こっても発光は生じない

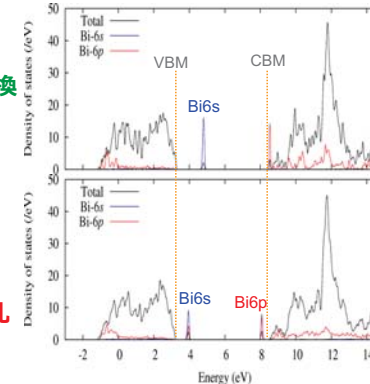
新しい透明蛍光材料の創出

①理論による指針獲得

第一原理 (DFT) による電子状態計算

電子状態密度 (DOS)

Zrサイト Bi^{3+} 置換



$\text{Bi}6s, 6p$ がギャップ内に孤立準位を形成
 $s \rightarrow p$ 励起による発光が生じる!

Zrサイト Bi^{3+} 置換
 + 酸素空孔

新しい透明蛍光材料の創出

②指針に基づく試作

材料設計指針

- ・ Biを+3価としてZrサイトに固溶させる
- ・ Bi近接サイトに酸素空孔を導入する



プロセス指針

- ・ Laリッチ組成での調合
- ・ 酸化雰囲気焼成
 - まずBi⁵⁺としてZrサイトに固溶させる
- ・ 焼成後に低酸素雰囲気アニール
 - Bi⁵⁺ → Bi³⁺への還元
 - 電荷補償による酸素空孔導入

新しい透明蛍光材料の創出

②指針に基づく試作

【試料外観】 Bi(mol%) 0.00 0.01 0.02 0.05 0.1 0.2 0.3



低酸素アニール後も透光性は保持

【発光の様子】

ブラックライト照射 (365nm) 焼成後



低酸素アニール後

低酸素アニール後に発光

Biのコンタミの可能性

意図した発光を確認!

新しい透明蛍光材料の創出

③放射光分析による検証 XAFSによるBiの価数、配位環境の評価

【試料】 0.05mol%Bi₂O₃添加LZO

- ①焼成後
- ②低酸素アニール後 XRDによりパイロクロア単相であることを確認済

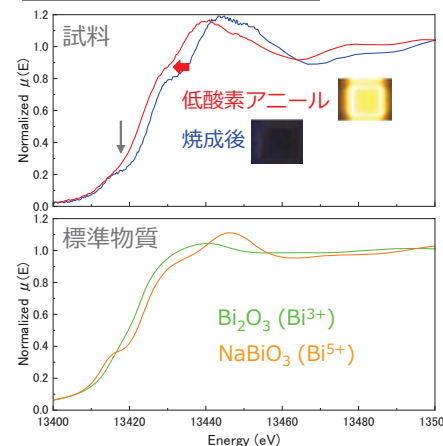
【分析方法】 XAS (X線吸収分光法) あいちシンクロトロン光センターBL5S1

- ・ 測定吸収端: Bi-L₃端
- ・ モノクロメーター: Si(111)
- ・ 19素子SSD EDX検出器
- ・ Demeter 0.9 (Athena/Artemis/FeFF6)

Start step (eV)	End step (eV)	eV/step (eV)	Dwell time(s)
13104.00	13364.00	6.50	4.0
13364.00	13454.00	0.30	4.0
13454.00	13904.00	2.50	20.0
13904.00	14304.00	6.00	20.0

新しい透明蛍光材料の創出

③放射光分析による検証 Bi-L₃ 端XANES 価数



焼成後は+5価特有のXANES形状

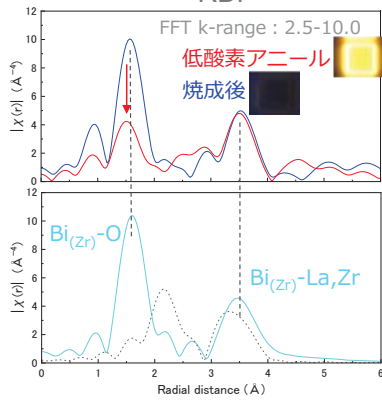
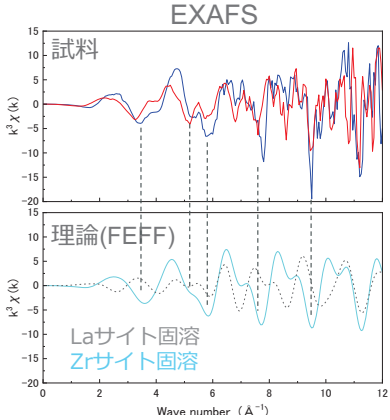
- 低酸素アニールは
- ・ 低エネルギー側にシフト
 - ・ +5価特有のプレエッジ消失

Bi⁵⁺ → Bi³⁺
期待通りの価数変化

新しい透明蛍光材料の創出

③放射光分析による検証

Bi-L₃ 端EXAFS 局所構造

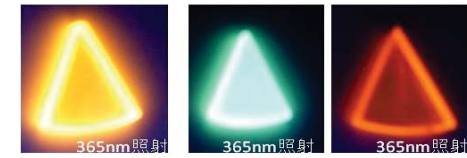


EXAFS, RDFは
Zrサイト固溶モデル
とよく一致
→BiはZrサイトを占有

低酸素アニールは
酸素配位数が減少
→酸素空孔導入

試作品は設計指針を
実現している

新しい透明蛍光材料の創出



- ◆ 第一原理計算により蛍光機構を予見
- ◆ セラミックス製造技術による局所構造を実現
- ◆ XAFSによる実験的検証

三位一体による開発プロセスが新しい透明蛍光材料を創出

材料解析事例

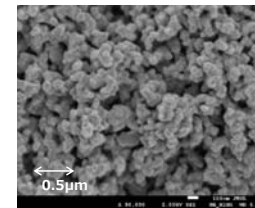
- 新しい透明蛍光材料の創出
- 酸化物触媒によるVOCガス分解反応の機構解析

酸化物触媒によるVOCガス分解反応の機構解析

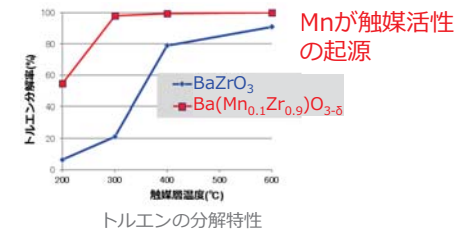
VOC分解触媒

Ba(Mn,Zr)O₃ペロブスカイト型酸化物 工業用排ガス浄化用途として開発

- ・ 貴金属不使用
- ・ 高温でも動作可能 排ガスの冷却不要
- ・ ドライ環境でも失活しにくい (コーキングしにくい)



SEM像



放射光分析によるガス分解時の触媒反応の解析 → 反応機構検証

酸化物触媒によるVOCガス分解反応の機構解析



放射光分析 加熱ガスフローin-situ XAFSによるMnの化学状態の分析

【試料】 Ba(Mn_{0.1}Zr_{0.9})O_{3-δ} 還元アニール ペロブスカイト単相を確認済
 ・粉末状 4mgをBNで希釈、7mmペレット

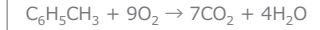
【分析方法】 XAS (X線吸収分光法) あいちシンクロトロン光センターBL11S2

- ・測定吸収端：Mn-K端
- ・モノクロメーター：Si(111)
- ・透過クイックスキャン
- ・XASスキャン1min/インターバル1min 連続測定

Start step (eV)	End step (eV)	eV/step (eV)
6509.25	6709.25	0.32

【in-situ条件】 疑似排ガス (トルエン) の分解環境

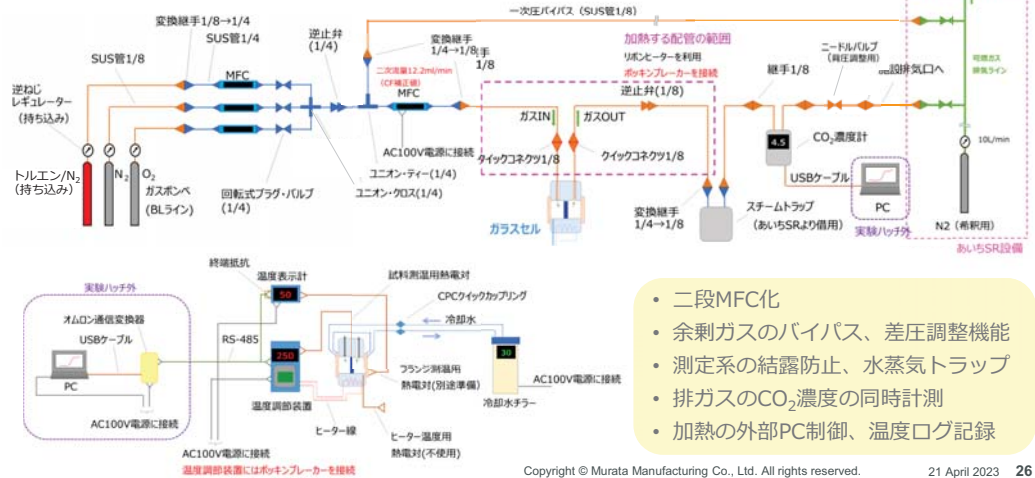
- ・フローガス：トルエン100ppm + N₂/O₂
- ・流量：100ml/min (SV 3.1×10⁵相当)
- ・温度：R.T.~600℃ (10℃/min) 600℃到達後、約30minキープ



酸化物触媒によるVOCガス分解反応の機構解析



in-situ測定系 @ BL11S2

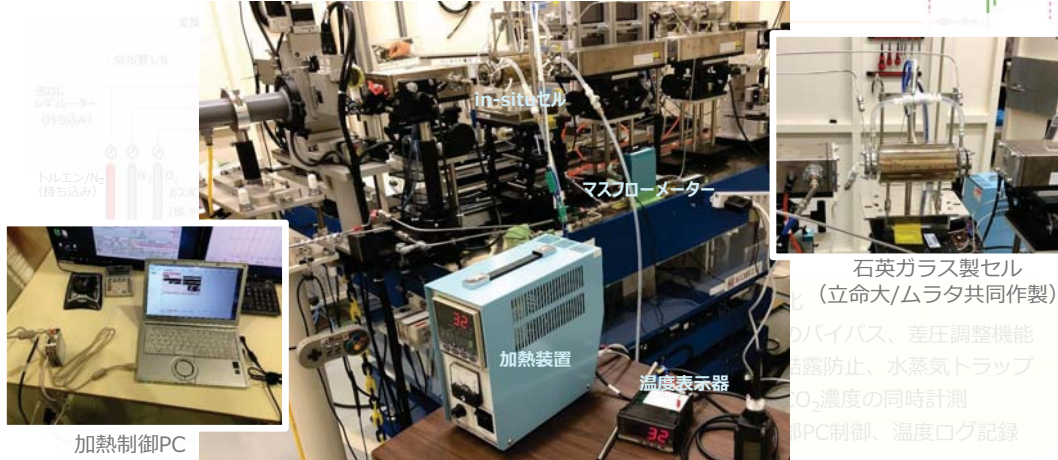


- ・二段MFC化
- ・余剰ガスのバイパス、差圧調整機能
- ・測定系の結露防止、水蒸気トラップ
- ・排ガスのCO₂濃度の同時計測
- ・加熱の外部PC制御、温度ログ記録

酸化物触媒によるVOCガス分解反応の機構解析



in-situ測定系 @ BL11S2



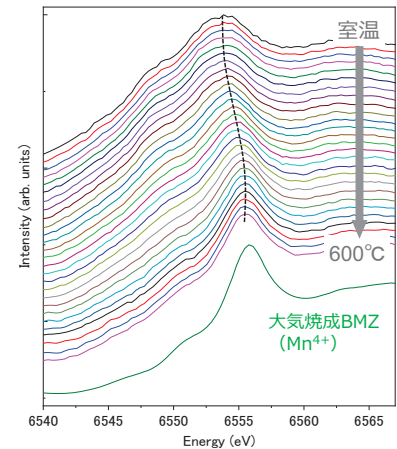
石英ガラス製セル (立命大/ムラタ共同作製)

- ・バイパス、差圧調整機能
- ・結露防止、水蒸気トラップ
- ・排ガスのCO₂濃度の同時計測
- ・加熱の外部PC制御、温度ログ記録

酸化物触媒によるVOCガス分解反応の機構解析



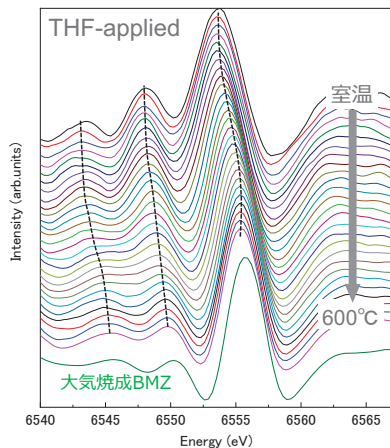
Mnの化学状態の変化 Mn K端XANES



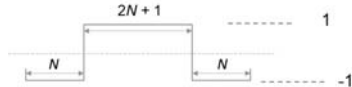
室温ではほぼMn²⁺
 加熱により価数は大きくなる
 ただし600℃でも完全にMn⁴⁺になっていない
 Mn²⁺/Mn⁴⁺以外の中間状態が存在 → Mn³⁺
 ↓
 価数比の温度依存性を解析 因子解析によるピーク分離

酸化物触媒によるVOCガス分解反応の機構解析

Mnの化学状態の変化 Mn K端XANES

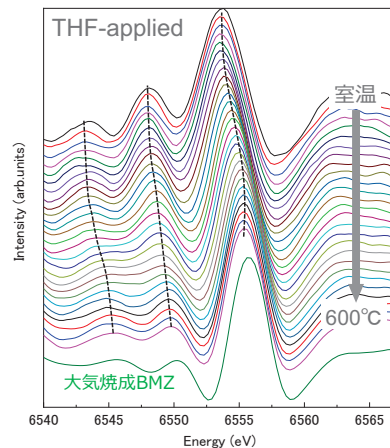


室温ではほぼ Mn^{2+}
 加熱により価数は大きくなる
 ただし600°Cでも完全に Mn^{4+} になっていない
 Mn^{2+}/Mn^{4+} 以外の中間状態が存在 $\rightarrow Mn^{3+}$
 価数比の温度依存性を解析 因子解析によるピーク分離
 データ前処理：トップハットフィルタリング \rightarrow 分離精度を上げる
 矩形関数を畳み込み
 特徴を明瞭化

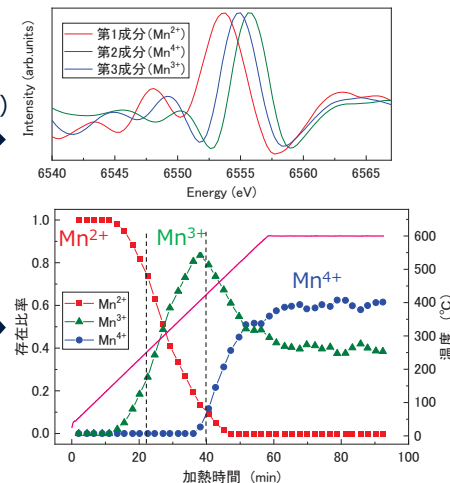


酸化物触媒によるVOCガス分解反応の機構解析

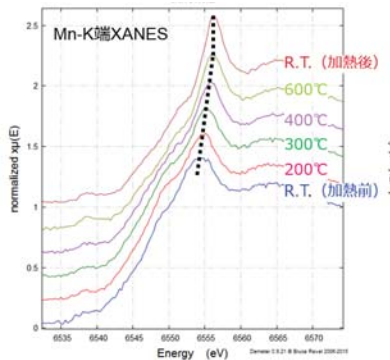
Mnの化学状態の変化 Mn K端XANES



因子解析
 (非負値行列分解)



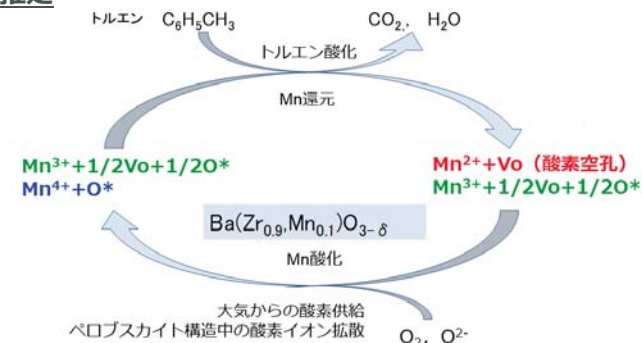
酸化物触媒によるVOCガス分解反応の機構解析



【 R.T. (加熱前) 】
 Mn配位数はほぼ5
 $\rightarrow Mn^{2+}$ 近接サイトに酸素空孔
 ・昇温下
 Mn-Oピーク増大 = 配位数増大
 \rightarrow 空孔サイトに酸素が吸着

酸化物触媒によるVOCガス分解反応の機構解析

反応機構の推定



酸素空孔を伴うMnが酸素を効率的に吸着・脱離、トルエン分子を酸化

- ・価数変化しやすい固溶イオン
 - ・酸素空孔によって電荷補償されるマトリックス
- \rightarrow 設計の妥当性・次の指針を獲得

まとめ



近年の電子材料の課題

- ・薄層化・微細化への対応
- ・高品質・高信頼性、相反する機能の両立
- ・資源枯渇/原料供給リスクへの対応、低環境負荷のモノづくり

新しい機能・差異化要素の創出

表面や界面・ドーパントや格子欠陥などで発現する特異な性質の利用
局在する化学状態・構造のキャラクタリゼーションが不可欠

放射光分析による材料解析が革新的な電子材料の創出・品質を支えている

機構の理解に基づく設計指針
開発の妥当性の根拠

あいちシンクロトロン光センターへの期待



◆ 運用面

- ・複数案件を一括申請できる仕組み
- ・管理区域の見直し
- ・マシンタイムの延長

◆ ビームライン機能

- ・自動測定（多様な測定条件が混在する）
- ・X線ビームのさらなる集光微小化
- ・蛍光収量測定時のエネルギー較正機構（透過法のI2のような）
- ・高いエネルギー分解能での蛍光収量測定
- ・蛍光収量測定のさらなる高感度化（Twin-SDDなど）