

博 士 論 文

X線光電子分光によるニッケルチタン合金  
酸化挙動の精密解析

2022 年 3 月

坂本 広太



## 目次

第1章 序論 .....	1
1-1 ニッケルチタン合金 .....	1
1-1-1 形状記憶性 .....	2
1-1-2 超弾性 .....	4
1-2 ニッケルチタン合金の用途 .....	5
1-2-1 医療分野 .....	6
1-2-2 医療分野における課題 .....	8
1-2-3 ロボット分野における用途 .....	9
1-2-4 ロボット分野における課題 .....	11
1-2-5 温度センサー（安全装置）としての応用 .....	13
1-2-6 安全装置における課題 .....	14
1-3 ニッケルチタン合金表面の化学状態と酸化挙動 .....	14
1-3-1 酸溶液浸漬 .....	15
1-3-2 熱酸化処理 .....	16
1-4 研究課題と目的 .....	17
1-5 論文の構成 .....	18
第2章 評価方法 .....	20
2-1 X線光電子分光法 .....	20
2-1-1 非弾性平均自由行程 .....	22
2-1-2 装置内雰囲気 .....	24
2-1-3 粉末測定の注意点 .....	26
2-1-4 角度分解測定 .....	30

2-1-5 イオンスパッタリングによる深さ方向分析 .....	31
2-1-6 定量分析 .....	34
2-1-7 カーブフィッティングによる化学状態分析 .....	37
2-2 走査型電子顕微鏡.....	40
2-3 X線回折 .....	42

### 第3章 X線光電子分光による NiTi 合金の表面酸化物の評価方法の検討

3-1 緒言 .....	45
3-2 実験方法 .....	47
3-2-1 XPS 測定方法 .....	47
3-2-2 ボールミルによる粉末試料の調整.....	48
3-3 実験結果と考察.....	50
3-3-1 各酸化物の光電子スペクトル .....	50
3-3-2 モデル試料の光電子スペクトルに対する因子分析 .....	54
3-3-3 熱酸化 NiTi 合金の光電子スペクトルに対する因子分析 .....	61
3-4 結論 .....	64

### 第4章 酸溶液浸漬および熱酸化処理を施した NiTi 合金表面の XPS 分析

4-1 緒言 .....	65
4-2 実験方法.....	66
4-2-1 試料作製.....	66
4-2-2 XPS 測定方法 .....	66
4-3 実験結果と考察.....	67
4-3-1 酸溶液浸漬させた NiTi 合金の化学状態.....	67

4-3-2 熱酸化处理による表面酸化層の成長挙動.....	76
4-4 結論 .....	80
 第5章 結言 .....	 81
 参考文献 .....	 83
 謝辞.....	 92
 関連論文および学会発表リスト.....	 93

## 第1章 序論

ニッケルチタン合金は、形状記憶性や超弾性を発現することから、医療からロボット分野まで幅広く活用されている。その一方で、構成元素のニッケルの溶出によって発現する金属アレルギー、酸化物形成による他種金属との接合不良など、合金表面における化学反応が起因となる課題を抱えている。本博士論文の研究では、X線光電子分光を駆使し、ニッケルチタン合金表面の化学状態、及びその特異な酸化挙動を精密に解析したので、その成果をまとめた。

### 1-1 ニッケルチタン合金

ニッケルとチタンから成る二元系合金の状態図を図 1-1 に示す<sup>1</sup>。NiTi は Ni 含有量が 45 から 59 at. % で形成される金属間化合物であり、ステンレス鋼より柔軟性がある<sup>2</sup>。Ni 含有量が 51 at. % のものは医療や工業において Nitinol（ニチノール、ナイチノール）と呼ばれており、材料を変形させる、または温度をかけることによって結晶構造が変化する特徴がある。この結晶構造が変化的ること（変態）により、形状記憶性や超弾性といった特性を発現する。

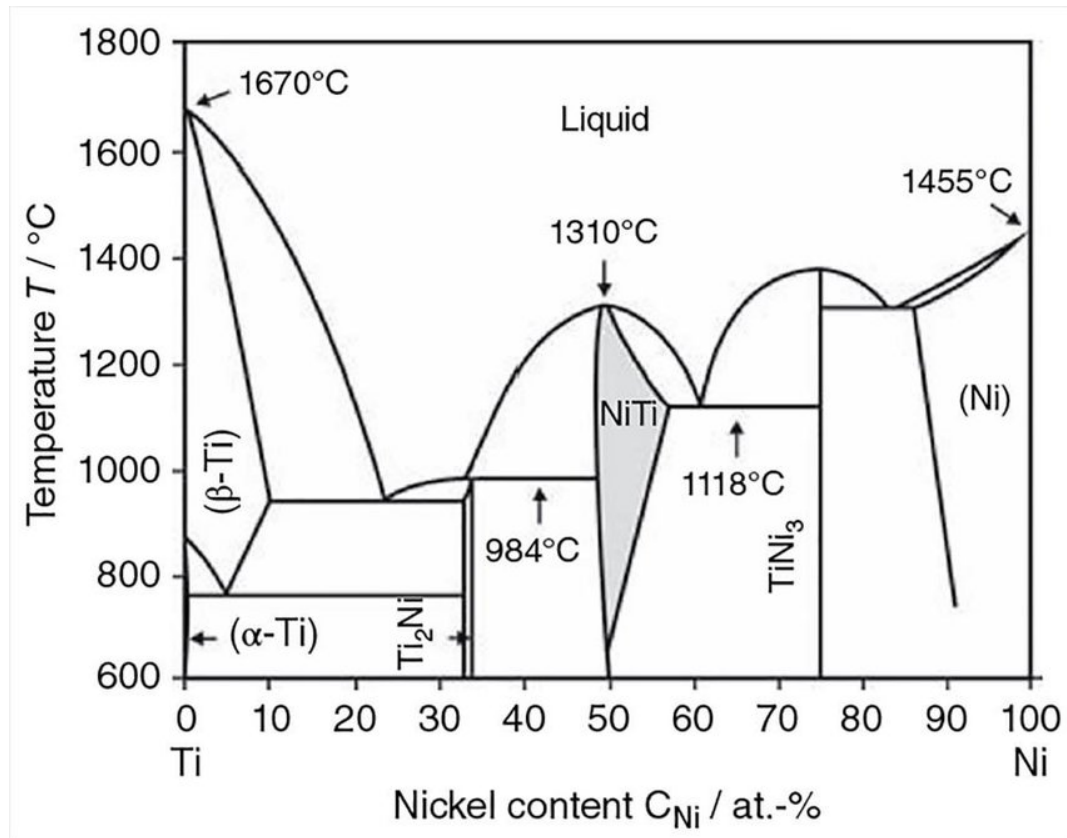


図 1-1 ニッケルチタン合金の状態図<sup>1</sup>より抜粋

### 1-1-1 形状記憶性

金属に負荷をかけると、原子間で“すべり”が生じ、塑性変形が発生する。この場合、負荷を除いても元の形状には戻らない。図 1-2 に形状記憶性の発現の概略図を示す<sup>2</sup>。NiTi 合金の母相はオーステナイト (Austenite) 構造であり、結晶対称性がある原子配列となっている。しかし、結晶転移点 (Ni-51 at%であれば、およそ 333 K) 以下の低温領域ではマルテンサイト (twinned Martensite) 構造をとっており、結晶対称性は低い原子配列となる。これは、オーステナイトからマルテンサイトへの変態時に複数のマルテンサイトバリエントが形成され、それぞれ双晶の関係であるが、互いに結晶の向きが異なっているため、見かけ上つづら折りのような構造をとる。結晶転移点以下の雰囲気中で、NiTi 合金に負荷をかけると変形が生じるが、金属原子間の“すべり”は発生せず、マルテンサイトバリエントの成長や再配列

(Detwinned Martensite)が生じる。一般的なNiTi合金は8~10%程度まで変形させても“すべり”は生じない。変形後、結晶転移点以上の温度まで加熱するとNiTi合金はマルテンサイト構造からオーステナイト構造へ逆変態し、変形前に記憶されていた形状に戻る。そのまま、結晶転移点以下まで冷却すると再びマルテンサイト相に変態する。このような温度変化により、元の形状に戻る性能を形状記憶性と呼んでおり、その性質を発現する相変態は熱弾性型マルテンサイト変態と呼ばれている<sup>3</sup>。マルテンサイト相の状態で、10%以上の変形は原子拡散による塑性変形が生じてしまい、永久に形状は戻らないが、形状記憶性を有する材料に、目的の形状に固定させたまま、大気及び真空雰囲気下で、673 から 773 K で 30 分間保持する熱処理を行うことで、形状を再び記憶させる（結晶構造を再配列させる）ことができる。

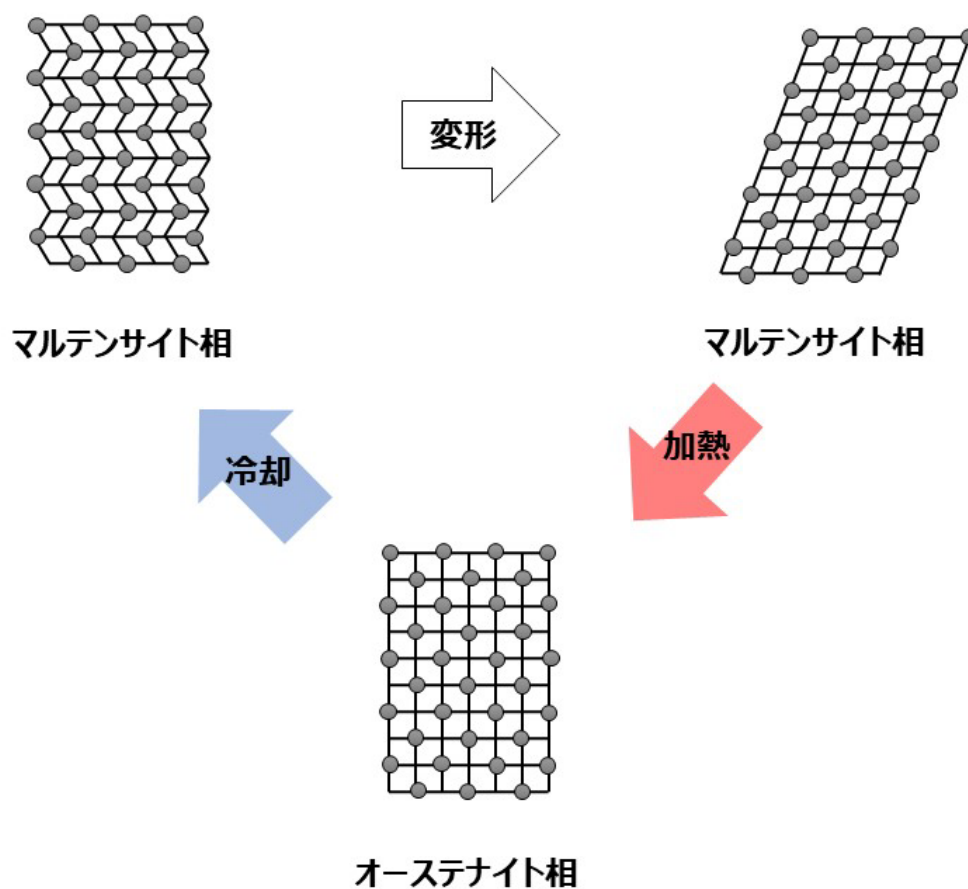


図 1-2 形状記憶性の発現メカニズムの概略図<sup>2</sup>を参考に作成



### 1-1-2 超弾性

超弾性の発現メカニズムの概略図を図 1-3 に示す。結晶転移点以上の雰囲気下では、NiTi 合金はオーステナイト相であるが、この状態で負荷をかけて、変形させると部分的に応力誘起によるマルテンサイト変態(Stress-induced martensite)が発生する。そのまま負荷を除くと、オーステナイト相に逆変態し、元の形状に戻る。この性質を超弾性と呼び、結晶転移点以下の雰囲気であれば発現しない。この転移点は、NiTi 合金中の Ni 含有量に依存しており、含有量が高くなれば結晶転移点は低下する。Ni-55 at.%であれば、室温でも超弾性を発現する。オーステナイト相の状態では、高いヤング率を示し、変形させると局所的にマルテンサイト相への変態が生じるので、2相が混在する状態になる。10%程度までの変形であれば、その状態を保持する（元の形状に戻ろうとする）ことから、実用的な観点から超弾性は形状記憶性よりも幅広い分野で応用されている<sup>3</sup>。

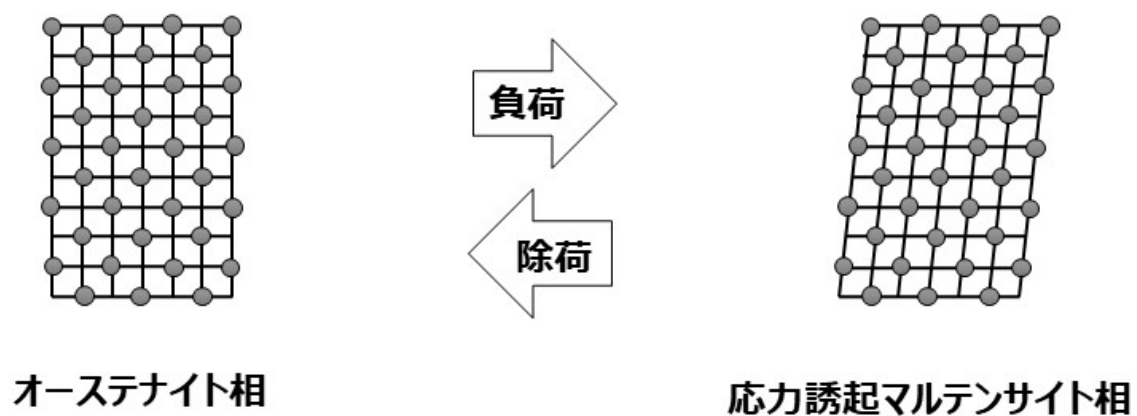


図 1-3 超弾性の発現メカニズムの概略図<sup>2</sup>を参考に作成

## 1-2 ニッケルチタン合金の用途

ニッケルチタン合金を始めとする形状記憶合金は、幅広い分野で活用されている一方で課題も多く残されており、研究開発が続けられている。Mohd Jani らによって、1990 年から 2003 年までの形状記憶合金に関する 10,000 件の米国特許がまとめられた<sup>4</sup> (図 1-4)。

1963 年に NiTi 合金が形状記憶性を示すことが報告され<sup>5</sup>、その後、1980 年に超弾性を有することが報告されて以来<sup>6</sup>、Biomedical に関連する形状記憶合金の特許が急激に増加した。本論文では、NiTi 合金が主に使用されている医療分野、ロボット分野、温度センサー（安全装置）に分けて、それぞれの用途と課題をまとめた。

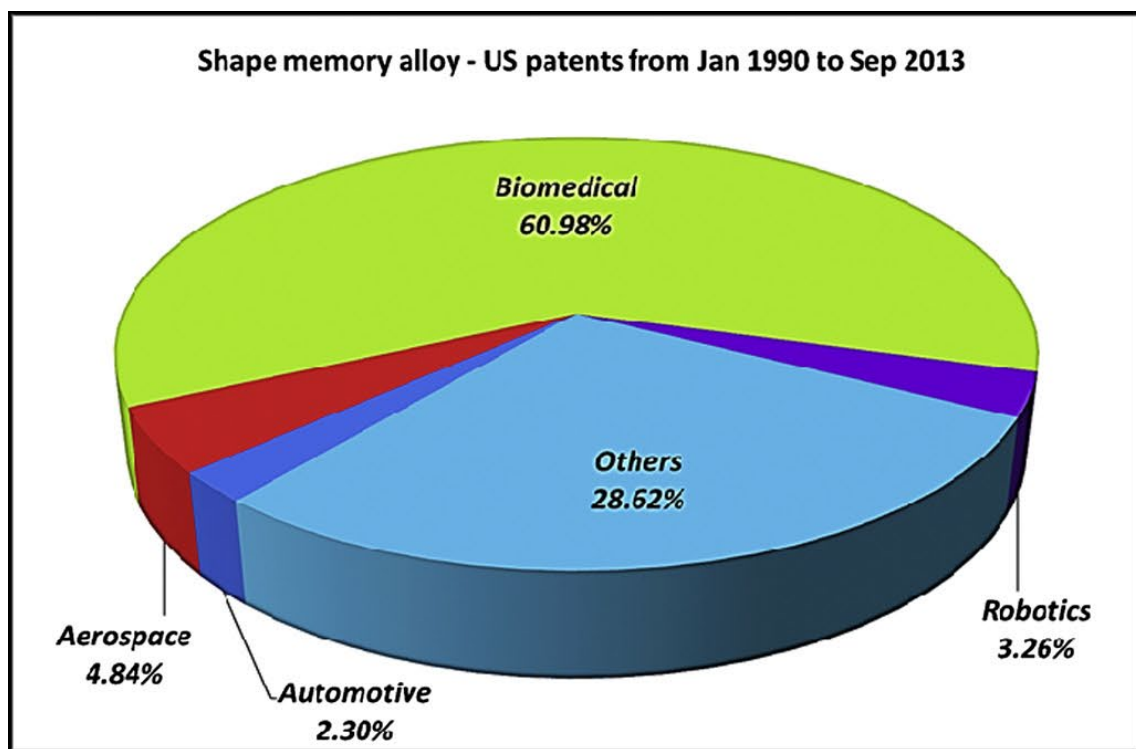


図 1-4 1990～2013 年にかけての形状記憶合金に関連する米国特許の割合<sup>4</sup>から抜粋

### 1-2-1 医療分野

心臓への冠動脈内において血栓が形成され、血管が塞がれると発症する心筋梗塞を治療するには、原則、大掛かりな外科手術である心臓血管のバイパス手術が行われている。その治療の代用として、低侵襲治療であるカテーテル治療（Percutaneous Coronary Intervention, PCI）が1970年頃から行われるようになり、食堂、胆道、気道など他の部位にも使用されるようになった<sup>7</sup>。図1-5はNiTi製金属ステントの外観<sup>8</sup>および図1-6はカテーテル治療の概念図である。太ももの付け根や鎖骨などの血管からガイドワイヤーを挿入し、処置したい部位を通過させた後、NiTi型金属ステントを当該部位まで移動させる（図1-6(a)）。この金属ステントは自己拡張性（Self-expandable metallic stent, SEMS）と呼ばれ、血栓で塞がった血管を広げたい大きさの形状を記憶された合金であり、挿入時はガイドワイヤーの大きさに合うように負荷が掛かっている状態である（図1-6(b)）。負荷を除くとステントが広がり、さらにNiTi合金の超弾性により血管の動きに合わせて血管壁を追随することができる（図1-6(c)）。処置後はガイドワイヤーを抜いて、金属ステントは体内に留置させたままとなる（図1-6(d)）。さらに、このガイドワイヤーもまたNiTi製である。挿入部から施術部まで血管内を傷つけずに、ガイドワイヤーを移動させるには、血管などの形状に合わせてワイヤーを挿入しなければ行けず、かつ途中で“ねじれ”などを起こして、ステントの破損をさせることを防がなければいけない。この柔軟性と剛性が求められているので、NiTi合金がガイドワイヤーの材料に選択されている。この実際のカテーテル治療では、施術部をX線で造影しながら行われる。

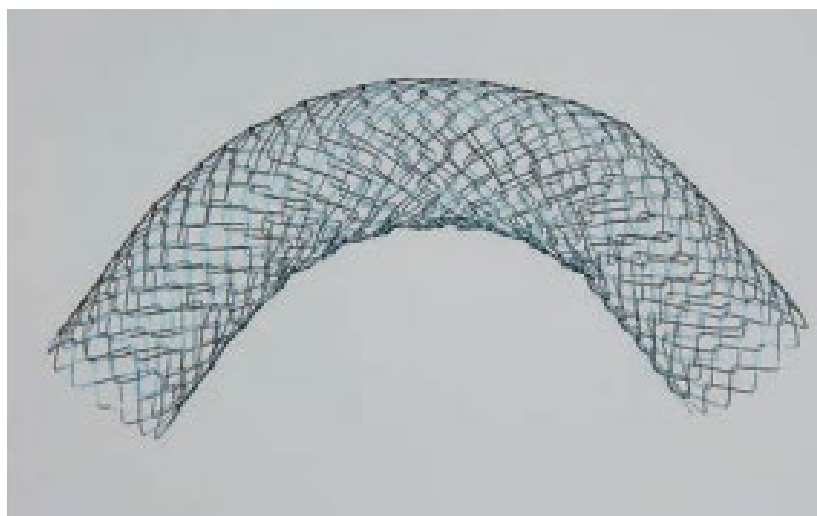


図 1-5 NiTi 製金属ステント 8 より抜粋

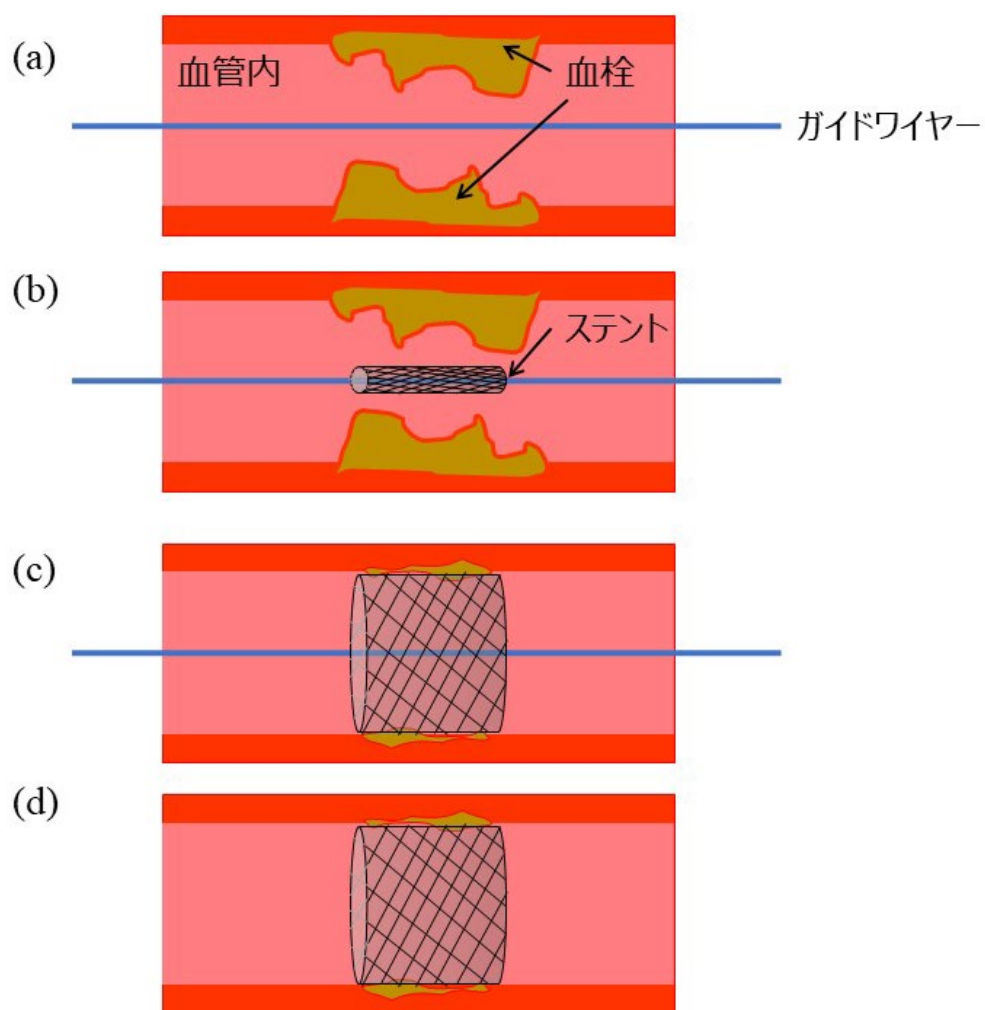


図 1-6 金属ステント置換の概要図

### 1-2-2 医療分野における課題

NiTi 合金中の Ni が体内に溶出すると、金属イオンに感作しやすい患者にとって、そのアレルギー反応により、再狭窄を引き起こす危険性がある<sup>7,9,10</sup>。しかし、NiTi 合金表面から、Ni が溶出し易いわけではない。まず、NiTi は金属間化合物であるため、その結合安定性はステンレス鋼やコバルトクロム鋼よりも高い<sup>11</sup>。また、合金表面では、酸化反応による不動態膜が形成される。この不動態膜は緻密な酸化膜であり、本来、合金から外部へ Ni を溶出させない保護膜として働くため、Ni はさらに溶出しにくい状況にある。実際に、NiTi 合金そのものの *in vitro*<sup>12</sup> および *in vivo*<sup>13</sup> 試験がされ、細胞毒性があることが示されているが、NiTi 合金をステントの材料として利用することに臨床的な問題はなく、生体適合性を有するとされている<sup>14</sup>。さらに、血液成分と材料表面との結合試験では、ステンレス鋼、NiTi、チタン、コバルトクロムの順で、血液中の単球、フィブリンノーゲンなどと結合しにくいと報告があり、他方で、クロム単体、シリコーン、ポリエチレンテレフタレート (PTFE)、カーボンなどの材料表面では血液との結合が比較的、生じやすい<sup>14</sup>。このことから、形状記憶性、超弾性、そして生体適合性を有することから NiTi 合金製のステントが実用されている。しかし、Ni イオンに感作しやすい患者への利用は控えなくてはならない状況である。

NiTi 合金表面から Ni イオン溶出させないようにするためには、合金表面に何らかの表面処理を施す、もしくは代替材料に変更するなどの多種多様な研究開発が行われている。さらに、ステント及びガイドワイヤーには、挿入時に金属と生体内組織との摩擦が生じてしまうと、血管内を傷つけてしまう可能性や、挿入しにくいなどの技術的な問題も生じるので、表面親水性が高い、または摩擦係数が低い表面を有する材料も求められる<sup>15-17</sup>。

表面処理の方法は大きく分けて 2 つあり、合金とは異なる素材でコーティングする、もしくは合金表面の酸化層を成長させる対策があると考えている。前者は生体適合性が高いポリマーで金属材料をコーティングすることにより、ポリマーが金属イオン溶出を防ぐ保

## 第1章 序論

護膜として働くことが報告されている<sup>17</sup>。さらに再狭窄をさせないようにポリマーから薬剤を溶出するの機能を持たせるステント開発が進められており、薬剤溶出ステント (Drug-eluting stent, DES) として開発され、多くの患者に利用されるようになってきている<sup>11,14,15</sup>。しかし、薬剤やポリマーそのものへの感作する患者もあり、非コーティングの金属製ステント (Bare Metal Stent, BMS) よりも血栓症状が発生する件数は低いものの、ポリマーに感作し易い患者の場合、再狭窄する時期が早いという報告もあった<sup>19</sup>。以上のことから、患者にとって安心安全なステントの研究開発は発展途上であり、患者の特徴に併せてステントの材質を選択する状況であり、昔から行われている後者の表面酸化層を成長させる表面処理研究も継続されている。

### 1-2-3 ロボット分野における用途

ロボットアームやハンドを駆動させるアクチュエーターには、小型かつ軽量であり、さらに柔軟性のある動きが求められる<sup>19,20</sup>。ロボットが駆動するための人工筋肉として、形状記憶性のある NiTi 合金が用いられている<sup>19</sup>。図 1-7 はロボットハンドの指の屈曲用に張られた NiTi ワイヤの模式図である。ワイヤーに電流を流し、そこで発生する熱により、指が曲がるように形状記憶性が発現するようになっている。他方、指の伸展用には、指が伸びた状態になるよう形状記憶されたワイヤーも張られている。どちらかのワイヤーに電流を流すことで、指の曲げ伸ばしを再現している。このロボットハンドは重いものを持つために開発された物ではなく、視覚・聴覚に障害をもつ方にむけた指文字を示すために開発された<sup>17</sup>。

災害現場で人が立ち入ることが難しい場所での探索ロボットは、様々な地形を進む必要があり、時には転倒することも考えられる。その転倒防止用の処置として、金属ワイヤーを球体外殻に張り、転倒しても自立できるロボット開発も進められている<sup>21</sup>。図 1-8 は超弾性 NiTi 合金ワイヤーで球形外殻が作られた 4 足歩行ロボットである。このワイヤーに

## 第1章 序論

超弾性があることから、転倒時の衝撃を受けても、ロボット本体にはその衝撃は届かず、超弾性 NiTi の柔軟性と弾性率で衝撃を吸収する。ロボット本体が弾かれるが、球体外殻にワイヤーが張られていることから、転がっても最後には自立する仕組みである。

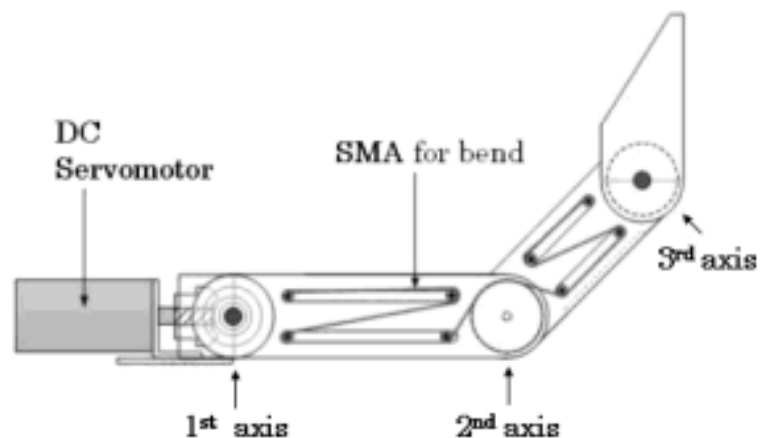


図 1-7 形状記憶性をもつワイヤーで動かされた指の模式図 19 より抜粋

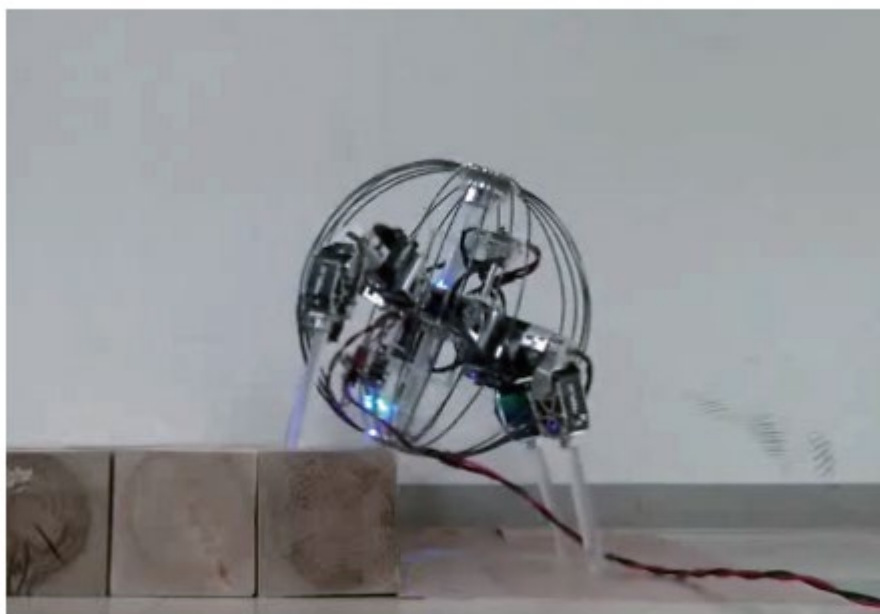


図 1-8 超弾性 NiTi 合金ワイヤーで球形外殻が作られた 4 足歩行ロボット 21 より抜粋

## 第1章 序論

### 1-2-4 ロボット分野における課題

ロボット分野をはじめ、NiTi 合金を実用化していくには、異種の金属材料と接合することが求められる。NiTi 合金と異種金属材料間の接合に関して数多くの研究が報告されている<sup>22</sup>。

LÜ らは、NiTi ワイヤの先端 ( $\Phi 0.96$  mm) とステンレス鋼 (AISI304) を接合させることを TIG (Tungsten Inert GAS) 溶接で試みた<sup>23</sup>。電極間と溶接したい母材間で電圧を印加することで、シールドガスが電離し、アーク放電が発生する。このアーク放電が 1 万℃ほどの高熱であることから、溶加材を溶かし、異種材料間を溶接することが可能である<sup>24</sup>。しかし、この溶接時の熱は材料にも伝わる。結果として、NiTi とステンレス鋼の接合には成功しているが、溶接部周囲には  $\text{Ni}_3\text{Ti}_2$  と  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  などの金属間化合物から成る粒子が形成されていた。これは図 1-1 の状態図より、合金に 500℃以上の温度が加わったことを示唆している。また、接合を成功させるには接合前の合金表面は酸化物を研磨などで除き、アルコールで脱脂して乾燥させた状態でなければ、接合界面に不純物が入ってしまい、接合不良に繋がってしまう。

NiTi 合金と異種金属を接着させて、圧力 20~30 MPa の圧力で 1000℃まで加熱することで、異種材料間で元素の相互拡散層の形成により、接合する技術も報告されている<sup>25</sup>。図 1-9 は NiTi 合金と Ti6Al4V 合金を拡散接合させた界面の SEM 像である。TIG 溶接より低温で接合されるが金属間化合物も生じてしまう。さらに、接合前の合金表面状態によっては、相互拡散層 (Interlayer) 内部に金属間化合物の他、Ti と Ni から成る酸化物が形成される。その酸化物は走査型電子顕微鏡に搭載されている蛍光 X 線検出器より分析され、 $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$  であるとされたが、あくまで検出された元素比から推定されたものであり、より詳細な分析が必要であると考ええる。また、本来は Ti の酸化物が優先的に形成するが、このような熱による酸化では Ni を含む酸化物も形成されている。この酸化物の存在によって、接合強度が下がってしまう報告があるが<sup>25,26</sup>、酸化物の同定および形成過程は明らかにな



っていない。

いずれの接合方法でも、熱を伴い NiTi 以外の金属間化合物を形成し、溶接部では形状記憶性や超弾性といった機械的特性を失ってしまう。さらに、新たな酸化物形成が生じてしまい、接合不良に繋がる可能性が考えられる。

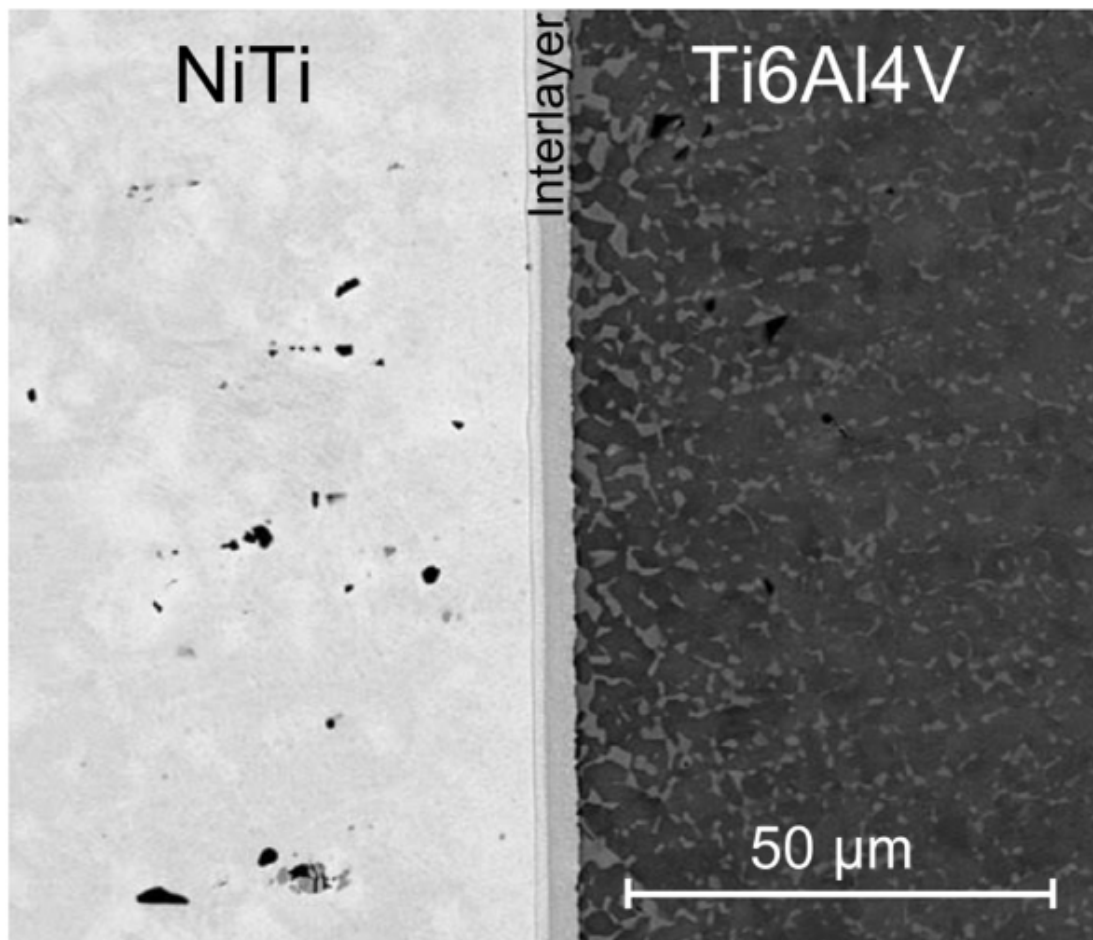


図 1-8 NiTi と Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V 界面の SEM 像 <sup>22</sup>より抜粋

#### 1-2-5 温度センサー（安全装置）としての応用

温度センサー付きのバルブは、高温の水の流れを止めたり、意図的に高温のガスを流したり、様々な場面で活用される<sup>4</sup>。図 1-9 に温度センサー付きのバルブの概要図を示す。

図 1-9 (a)は NiTi と鉄製のバネからなる構造で、NiTi よりも鉄製のバネのヤング率が高い状態である。50°C以下の水が流れている状況であれば、結晶転移点以下の状態なので、この状態が保たれる。例えば、工場からの排水で装置異常などにより 50°C以上の温水が流れると、NiTi のバネが元の形状に戻り、そのヤング率が鉄を上回ると鉄のバネが押し戻され、バルブが閉じる仕組みとなる。他方、図 1-9 (b)で暖かくなることでバルブが開放され、ガスが抜ける仕組みである。例えば、炊飯器などに使われる<sup>4</sup>。

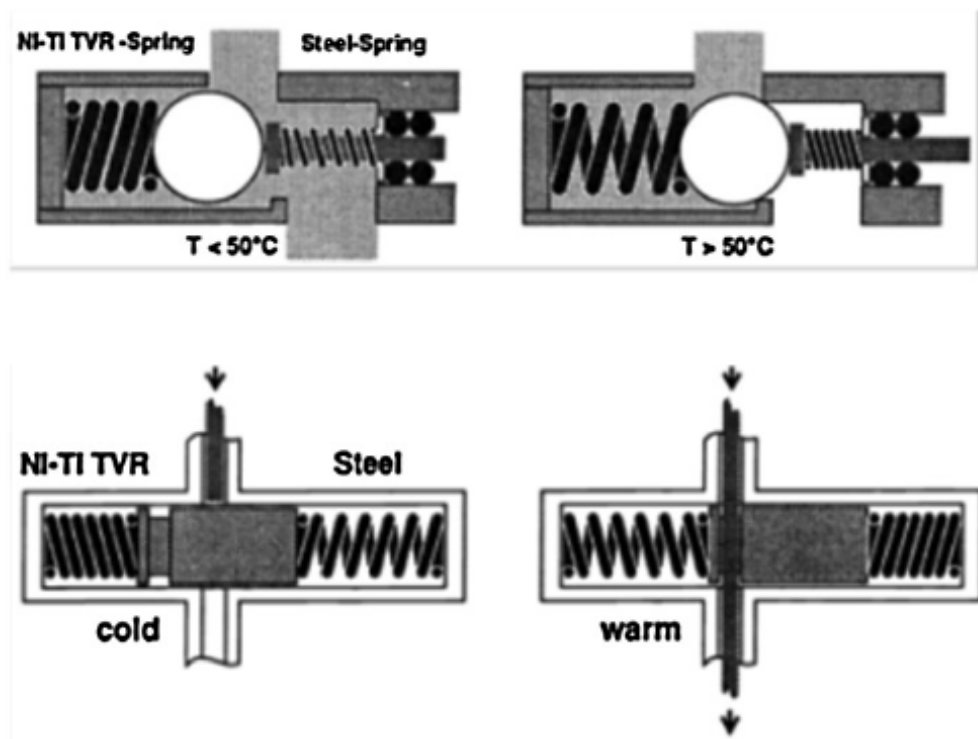


図 1-9 温度変化によって作動するバルブ<sup>4</sup> から抜粋

## 第1章 序論

### 1-2-6 安全装置における課題

利便性の観点から、これら装置が作動する温度（結晶転移温度）を自在に変更できれば、更なる利用拡大が期待できるが、NiTi 合金の場合、合金中の Ni 濃度を変化させても、373 K 以上に結晶転移温度を設定することは難しい<sup>4</sup>。形状記憶合金の結晶転移温度をさらに上げるには、合金組成そのものを変更するしかなく、近年、Ti-Ni-Zr<sup>26</sup>系や Ti-Ni-Hf<sup>27</sup>系の形状記憶合金が開発され、373 K 以上の高温でも形状記憶性を発現することが報告されており、更なる形状記憶合金の実用化が期待されている。

図 1-9 に示したようにガスや水に触れることによる NiTi 合金の腐食も懸念される。しかし、1-2-1 で記述した通り、NiTi 合金表面には不動態膜が形成されるため、問題視されていないが、どのような表面化学状態になっているのか、詳しく明らかにされていない。

### 1-3 ニッケルチタン合金表面の化学状態と酸化挙動

ニッケルチタン合金を医療材料として利用するためには、表面からのニッケル溶出が懸念される。さらに他の材料と接合するためには、その NiTi 合金表面に存在する酸化物が接合を阻害することが報告されている。チタン酸化物から成る不動態膜が表面に形成されており、耐食性が高い NiTi 合金と言われているが、実際には表面から Ni が溶出すると報告がある<sup>12</sup>。更なる NiTi 合金の実用化を目指すには、その表面の化学状態、特に合金表面に存在している酸化物に関する情報が重要であると考ええる。

NiTi 合金の表面化学状態を X 線光電子分光法(XPS)で解析した報告は多数存在する。X 線光電子分光法の原理は第 2 章をご参照頂きたい。研磨紙を使って機械的に研磨しただけの NiTi 合金表面を XPS で分析したところ、Shabalovskaya は金属状態の Ni の他、Ni<sup>3+</sup>の酸化状態が存在している、Ti の化学状態に関しては XRD で TiO の状態だったと報告している<sup>9</sup>。しかし、TiO は不安定な化合物であり、安定な化合物で構成される不動態膜の組成としては疑問がある。また、Armitage らは、同様の試料に対して、Ti の化学状態は Ti 金属、

Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、そして TiO<sub>2</sub> であると帰属しており、Ni の化学状態は Ni 金属しか存在していないと報告している<sup>28</sup>。Brien らは XPS スペクトルから定量解析を行い、Ni がほとんど存在していない表面であることを報告している<sup>29</sup>。その結果を表 1-1 に示す。注目すべきは C が 56.4 at. %があることに對して、Ti が 5.4 at. %しかないことである。さらに本論文では数値のみの報告でスペクトルを明示していないので詳細が不明である。この表面は有機物で汚染された状態であり、表面分析である XPS において、不適切な表面状態であったことが想定される<sup>29</sup>。

表 1-1 XPS スペクトルから定量解析された研磨しただけの NiTi の組成比<sup>29</sup>より抜粋

Element	C	O	N	Ti	Ni	Ca
(at. %)	56.4	35.3	2.4	5.4	-	0.5

様々な報告があることから、合金表面の情報を持つ XPS スペクトルには複雑な化学反応が生じていると考えられる。また、この反応を調べる XPS 分析の結果も不明瞭な状態で報告されていることが示唆される。この NiTi 合金表面の化学状態を制御するため、酸溶液浸漬による不動態膜の形成や熱を利用して表面の酸化反応を促進させ、新たに酸化膜を形成させる表面処理方法も検討されている。

### 1-3-1 酸溶液浸漬

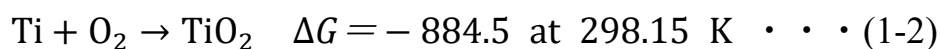
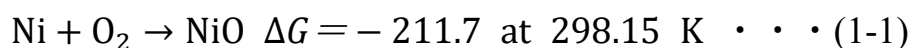
酸溶液処理は NiTi 合金を酸溶液に浸漬させるだけで、表面酸化層を形成させる単純な表面処理である<sup>9, 30, 31</sup>。しかし、合金構成元素の Ti と Ni はそれぞれ異なる化学反応になるため、NiTi 合金と酸溶液の反応による酸化層成長はまだ完全に理解されていないと考えている。Yuan らは硝酸の溶液に浸漬することによって、酸化層（不動態膜）を形成させた<sup>30</sup>。研磨しただけのものと硝酸に浸漬させた試料の表面形態を観察し、研磨痕が消えた等の形

## 第1章 序論

態変化が明らかになったが、その形成された膜の化学状態や組成に関しては全く議論されていなかった。Jinlong らは、0.5 M 硫酸に浸漬した NiTi 合金の表面層を電気化学的に定性を試みており、主な組成は  $\text{TiO}_2$  であると報告している<sup>31</sup>。しかし、XPS 分析などの表面分析のデータが報告されていない。昔から、表面酸化層を作成する目的で実施されてきた酸溶液浸漬であるが、我々が知る限り、その形成された表面酸化層の化学状態や組成は大まかにチタン酸化物であるとされているが詳しくは明らかにされていない状況であった。

### 1-3-2 熱酸化処理

酸素を含む雰囲気下で合金を加熱する熱酸化処理は、NiTi 合金上の二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )層を厚く成長させることができる表面処理であり、Ni イオン溶出を防ぐ保護膜の形成を目的として、昔から多くの研究者によって研究されてきた<sup>9,29</sup>。NiTi 合金を酸化させると優先的に  $\text{TiO}_2$  が形成される。なぜなら、Ni よりも標準生成自由エネルギー  $\Delta G$  が低いため、雰囲気中の酸素と優先的に反応するためである<sup>32</sup>。



熱酸化処理で注意しなければならないことは、873 K 以上で熱処理させないことである<sup>9</sup>。図 1-1 の状態図で示したように、 $\text{TiNi}_3$  が形成されてしまう。この場合、形状記憶特性や超弾性を失ってしまうことになる。Firstov らは 723 K で 30 分間、NiTi に熱酸化処理を施した<sup>33</sup>。ここで、XPS 分析と Ar イオンスパッタリングを併用することにより、試料表面から基板までの元素分布を得ることができる。基板内部まで酸素が拡散しており、チタ

## 第1章 序論

ン酸化物の表面層が形成されていることがわかったが、不思議なことに、さらに最表面では Ni が 15 at. % の濃度で存在していた。その表面の Ni の化学状態は、NiO および複合酸化物 NiTiO<sub>3</sub> である可能性が示唆されたが、得られた光電子スペクトルの形状が複雑であり、そのスペクトルから化学状態の定量分析はされていなかった。

以上のことから、NiTi 合金に対する熱酸化処理では、最表面に Ni 酸化物を形成されており、標準生成自由エネルギーの観点から説明が難しい、特異な酸化挙動が生じていることがわかった。さらに、これまでの先行研究では、この合金の酸化挙動を調べるために XPS 分析が選択されているが、そのスペクトル解析方法が確立されていない状況であることがわかった。

### 1-4 研究課題と目的

医療分野からロボット分野まで幅広く活用されているニッケルチタン合金の熱酸化によって形成される酸化物はチタン酸化物のみであるはずが、何故か Ni 濃化層も形成される。このような酸化物の形成により、異種材料との接合不良の原因となることがある。この特異な酸化挙動するため、本博士論文の研究では、(1) NiTi 合金表面の酸化物として形成される NiTiO<sub>3</sub> に対する XPS スペクトル解析方法の確立し、この解析方法を活用して(2) 酸溶液浸漬および熱酸化処理における NiTi 合金表面の酸化挙動を精密に解析することを目的とした。

## 第 1 章 序論

### 1-5 論文の構成

#### 第 1 章

本章では、研究背景としてニッケルチタン合金の特性および活用事例を挙げ、合金表面の化学状態が原因となっている課題を説明し、これらを踏まえて研究目的について示した。

#### 第 2 章

本章では、本研究で使用した機器分析を説明し、特に中心となる X 線光電子分光法は詳細に解説した。

#### 第 3 章

本章では、NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> が混在した状態で得られる光電子スペクトルに対する解析方法を確立することを試みた。NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> の粉末試料を任意の濃度で混合し、得られた光電子スペクトル形状の変化を調査した。さらに、標準スペクトルを活用した解析方法を実施し、その解析の精度を検証した。その解析手法を熱酸化 NiTi 合金表面から得られたスペクトルに適用し、その実用性を検証した。

#### 第 4 章

本章では、酸溶液浸漬、および熱酸化処理における NiTi 合金の酸化挙動を、第 3 章で確立した方法を用いて精密に解析した。まず、酸溶液浸漬させた NiTi 合金表面の化学状態を角度分解 XPS で調査した。その後、熱酸化処理を施した NiTi 合金に対して、深さ方向分析やスペクトル解析を実施し、熱酸化前の化学状態が、熱酸化後の表面にどのように影響するのかを調査した。

## 第1章 序論

## 第5章

本博士論文の結論を示した。



## 第2章 評価方法

本研究では、ニッケルチタン合金表面の酸化挙動を調査すべく、X線光電子分光法の測定とスペクトル解析を中心に実施している。そのため、この章ではX線光電子分光法の原理を詳細に解説している。また、走査型電子顕微鏡およびX線回折は試料の状態確認のために実施したため、概略に留めている。

### 2-1 X線光電子分光法

X線光電子分光法（X-ray photoelectron spectroscopy, XPS）は物質表面に存在する元素種の同定、およびその化学状態を推定することを目的とした分析手法である。

本分析手法は、光（X線）を照射することで、光電効果により物質表面から発生する光電子の運動エネルギーを測定している（図2-1 右）。以下のエネルギー保存則の式より、発生した光電子の運動エネルギーから電子軌道に束縛されていた電子の結合エネルギーを導き出すことができる<sup>34</sup>。

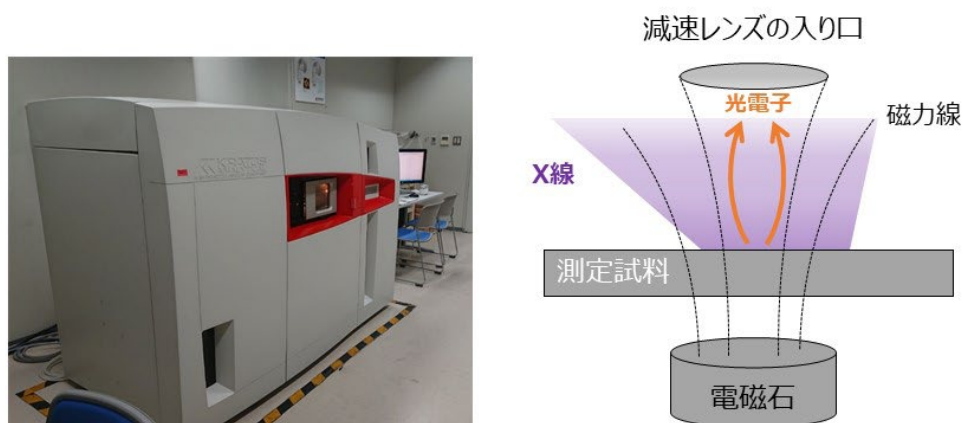


図 2-1 本論文研究で使用した XPS 装置の外観（左）と装置内の概略図（右）

$$E_{kin} = h\nu - E_{bin} - \Phi \cdots (2-1)$$

$E_{kin}$ は光電子の運動エネルギー、 $h\nu$ は照射した光のエネルギー、 $\Phi$ は物質中で発生した光電子が表面から飛び出す際に失う仕事関数である。光電子の結合エネルギー $E_{bin}$ は、各元素の電子軌道で固有の値を有している。また、物質の酸化や窒化など、元素の化学状態が変わると僅かに内殻電子の結合エネルギーが変化する。これは、対象の元素と隣り合っている元素の種類、イオン結合や共有結合などの結合の種類、その配位数や価数などによって、価電子帯の電子構造が変化し、内殻電子の結合エネルギーまで影響を与えるからである。このことから、光電子の結合エネルギーより、元素の定性、その化学状態の分析が可能となるため、XPSはElectron spectroscopy for chemical analysis (ESCA)とも言い換えられている。また、光電子分光法を用いて最外殻の電子構造を調べることで、物質表面における結晶構造<sup>35</sup>、グラフェン表面におけるバンド構造<sup>36</sup>、そして有機物ポリマーの微細構造<sup>37</sup>を推定することも可能と報告されている。

本博士論文の研究で使用したXPS装置は、Kratos社（現 島津製作所）製のものである。本装置の特徴はX線を試料表面に向かって強く集光させないので、X線照射に伴う光損傷が少ない。その一方で、光電子の発生量も少なくなるので、測定に時間を要することになる。このデメリットを解消するため、試料の下部には電磁石によるマグネティックイメージングレンズを搭載している(図2-1 右)。これは、電子が電磁石から発生する磁力線に沿って螺旋運動（サイクロン運動）する特性を活用するためである。電磁石により試料表面から四方八方に飛び出た光電子の運動方向を、検出器の入り口（減速レンズの入り口）に向かせ、効率よく光電子を収集する装置構成である。このレンズを使用することで、検出感度は100倍向上するため、試料の光損傷を抑制させつつ、他社のXPSと同等の検出感度を有することが可能となっている<sup>38</sup>。

### 2-1-1 非弾性平均自由行程

物質内部で発生した光電子が、エネルギー保存則（式 2-1）の関係性を保ったまま検出されるには、物質内部および物質から放出された後でも、運動エネルギーが変化しないことが前提にある。物質内部で光電子の運動エネルギーを失う要因として、他の元素中の電子との非弾性散乱がある。ISO18115 では、あるエネルギーをもつ電子が、ある非弾性衝突（散乱）から次の非弾性衝突を起こすまでの平均距離を非弾性平均自由行程 (Inelastic mean free path, IMFP) と定義している [F]。IMFP は電子の運動エネルギー  $E_{kin}$  だけでなく、物質の組成比  $M$ 、構成元素の価電子数  $N_v$ 、原子密度  $\rho$ 、自由電子プラズモンエネルギー  $E_p$ 、そしてバンドギャップエネルギー  $E_g$  にも依存する<sup>39</sup>。これらの要素を考慮した IMFP を計算するため、以下の一般式 TPP-2M (Tanuma-Powell-Penn) が開発された。

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - (C/E) + (D/E^2)]} \quad (\text{in } \text{\AA}) \quad \dots (2-2)$$

$$\beta = -0.10 + 0.944(E_p^2 + E_g^2)^{-1/2} + 0.069\rho^{0.1} \quad \dots (2-3)$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-1/2} \quad \dots (2-4)$$

$$C = 1.97 - 0.91U \quad \dots (2-5)$$

$$D = 53.4 - 20.8U \quad \dots (2-6)$$

$$U = N_v\rho/M = E_p^2/829.4 \quad \dots (2-7)$$

これらの一般式で計算される IMFP は運動エネルギーが 200 eV 以上の電子を対象としており、運動エネルギー増加に伴い IMFP も増加する傾向にある。運動エネルギーが 5,000 eV まで電子の IMFP は、実測値と一致しているという報告もあり、高エネルギーの放射光による光電子分光でも十分に適用可能であると考えられている<sup>40</sup>。実験室レベルの XPS は、単

## 第2章 評価方法

色化された AlK $\alpha$  (1486.6 eV) や MgK $\alpha$  (1253.6 eV) の線源が利用されることが多く、一般式 (2-2) より各試料の IMFP は 10 nm 以下であることが計算されている<sup>39</sup>。すなわち、試料内部で発生した光電子の大部分は、非弾性散乱によりエネルギーを失って試料中に吸収されてしまうので、物質表面近傍で発生した光電子しか測定できないことから、XPS が表面分析と言われる所以である。また、実分析において、未知試料を測定する際、試料のバンドギャップエネルギー $E_g$ など不確定の要素が多く、TPP-2M から IMFP を計算することは困難な場合がある。そこで、Seah はバンドギャップエネルギーよりも、更に知られている生成熱 $H$ に着目し、試料表面における構成元素の原子番号 $Z$ 、密度 $a$ 、物質の生成熱 $H$ さえ明らかにできれば IMFP を計算できる以下の近似式を提案した<sup>41</sup>。

$$\lambda = (4 + 0.44Z^{0.5} + 0.104E^{0.872})a^{1.7}/[Z^{0.3}(1 - W)] \cdots (2-8)$$

$$W = 0.06H \text{ or } 0.02E_g \cdots (2-9)$$

無機物質の場合、 $W$  は生成熱 $H$ もしくはバンドギャップエネルギー $E_g$ から計算されるが、有機物質の場合、 $W$  の値は僅かで計算から除外して問題ないとしている。図 2-2 は式 (2-8) から計算したグラファイト単体の IMFP である。炭素の内殻電子 C 1s スペクトルは 285 eV 付近の結合エネルギーをもつ。Al K $\alpha$  線で励起された場合、IMFP は 3.1 nm である。また、近年、実験室レベルでも Ag L $\alpha$  線 (2984.2 eV) といった硬 X 線も利用されており<sup>42</sup>、さらに試料内部の情報を得ることを目的に利用されているが、それでも IMFP は 5.9 nm 程度である。最近のスペクトル解析ソフトではこの近似式が導入され、後述している定量解析や表面層の膜厚解析に応用されている。

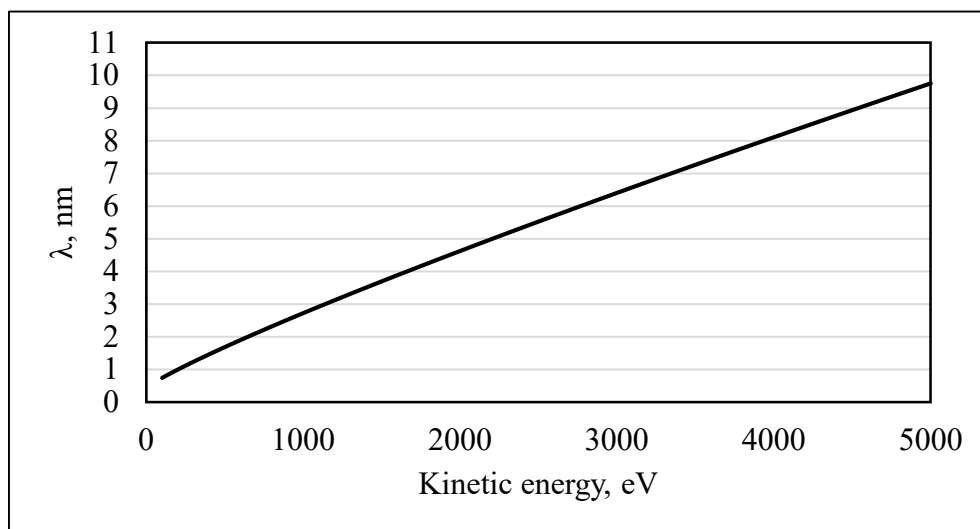


図 2-2 計算されたグラファイト単体の IMFP

### 2-1-2 装置内雰囲気

物質表面から放出された後、運動エネルギーを失う要因として、装置内雰囲気中の気体分子との散乱が考えられる。故に、一般的に実験室レベルの XPS 装置内は超高真空 ( $10^{-5}$  Pa 以下) の圧力を保持することが求められており、油回転ポンプやターボ分子ポンプだけでなく、クライオポンプやチタンサブリーメーションポンプなど超高真空用ポンプを必要とする<sup>34</sup>。XPS の装置構成を簡単に図 2-3 に示す。試料導入チャンバー (SEC) は油回転ポンプ、さらにターボ分子ポンプを用いて、本装置の場合、 $10^{-5}$  Pa まで真空を引いている。試料分析チャンバー (SAC) は、ゲートバルブを使って密封されており、さらにチタンサブリーメーションポンプで  $10^{-7}$  Pa まで真空引きされている。ここで、 $10^{-5}$  Pa の雰囲気下で電子が散乱せずに移動できる距離は、非弾性平均自由行程はおよそ 1 km である<sup>34</sup>。測定試料から検出器までおよそ 2 m 程度なので、実際のところターボ分子ポンプで到達できる圧力で十分、運動エネルギーを失わずに検出器に到達できる。超高真空が必要な理由は、試料表面に対する気体分子の吸着による汚染である。試料表面に対する気体分子の衝突頻度と吸着率を 1 とした場合 (衝突した分子がそのまま表面に吸着する場合)、 $10^{-5}$  Pa 下では 10~100 秒の間に

## 第2章 評価方法

単分子層が形成されてることになる。すなわち、超高真空中でなければ、測定中に気体分子が物質表面に吸着していき、化学状態が変化してしまうからである。2-1-1 で説明した通り、XPS は検出深さ数 nm の範囲の表面分析であり、装置導入前の表面状態が正常であること、さらに超高真空雰囲気下でなければ、XPS 分析で試料本来の情報を得ることが難しい。近年の放射光施設では、分析試料周囲の雰囲気が準大気圧（100 Pa）でも測定可能な Near ambient pressure photoelectron spectroscopy (NAP-PES)の開発が進められている<sup>43</sup>。これは放射光という高いフラックス密度の光源を使用していること、そして差動排気により、減速レンズ、分光器、そして検出器部分は超高真空が維持されていることで実現されている。準大気圧下で光電子の IMFP は短くなってしまいが、試料表面から減速レンズ（Front cone）までの距離を 60  $\mu\text{m}$  まで近づけること、ガスが検出器まで侵入しないようにレンズの入り口の径を  $\Phi 30\ \mu\text{m}$  まで小さくすることで実現している。この手法により敢えて雰囲気中の気体と材料表面との反応や表面が濡れた状態の表面から液体と固体界面における反応のオペランド計測が行われている。

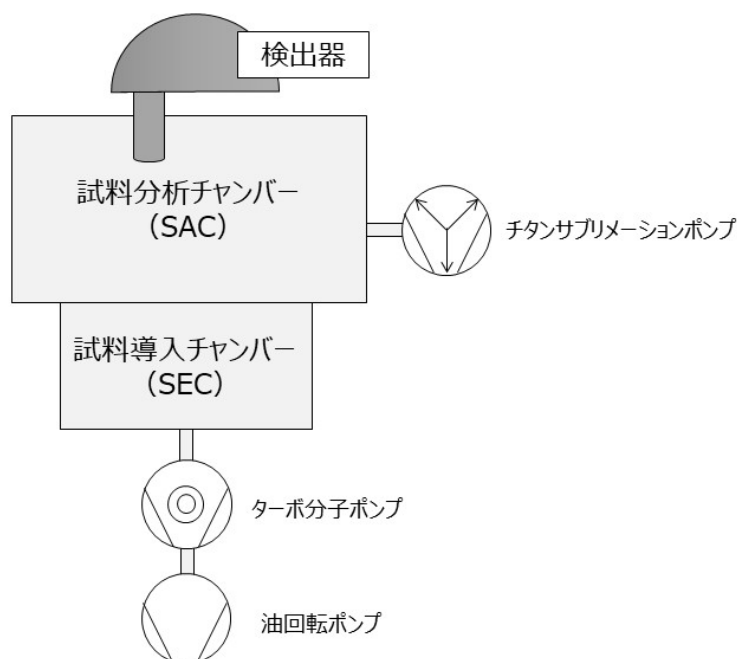


図 2-3 AXIS-NOVA の装置構成

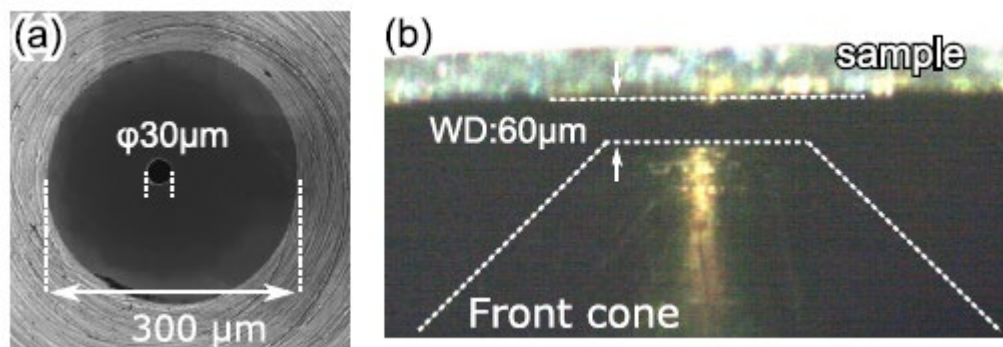


図 2-4 NAP-PES の試料近傍の装置構成; (a)減速レンズの入り口 (b) 試料と入り口の距離<sup>43</sup>

より抜粋

### 2-1-3 粉末測定 of 注意点

XPS は一般的に超高真空環境を維持しなければならないため、粉末などの固体試料は装置内で飛散しないように試料固定に工夫しなければならない。特に、測定開始前の真空引き開始時や、測定後、試料取り出すために大気開放（リーク）させる時、装置内雰囲気 of 圧力増減によって、試料が飛散しやすく、装置に大きなリスクをかけることになる。粉末が装置内に飛散し、装置内壁面に付着すると、圧力上昇の原因になる。さらに粉末試料を揮発性アルコール溶剤で拭き取ったとしても完全に成分を除去できる訳ではなく、半永久的に汚染されることになる。また、溶剤で拭き取るなどの洗浄を行う作業のため、長時間装置を大気開放してしまうと、大気中の水蒸気が装置内の壁面と水素結合してしまい、さらなる圧力上昇の原因につながる。再び装置内の圧力を元の状態まで下げるためには、検出器を含めた真空チャンバー全体を長時間 100°C 以上に加熱（ベークアウト）する必要があるが、前述したとおり半永久的に汚染されるため、完全に装置の新規導入時の圧力まで戻すことは困難であると考ええる。

粉末測定には上記のようなリスクがあるものの、近年の科学・技術の研究・開発において、XPS による粉末測定の機会は非常に多くなっている。特に、環境浄化を目的とした触

## 第2章 評価方法

媒材料、高効率化や脱炭素化に向けた電池材料の開発は、粉末試料で研究開発されている事例が多い<sup>44,45</sup>。また、XPSで未知試料から得られるエネルギースペクトルの解析では、標準試料のスペクトルの情報が重要である。しかし、標準試料のスペクトルは一般的に単結晶の測定から取得されており<sup>46</sup>、単結晶そのものを手に入れることが困難な場合が頻繁にあることから、純度が高い粉末試料で代用することがある。本博士論文の研究でも、標準スペクトルを得るため粉末測定を行った。

その粉末測定を行うために実施した試料の固定方法として、両面カーボンテープの利用、インジウム箔に圧着、圧粉体（パレット）成型がある。両面カーボンテープの上に試料を乗せ、余分な試料をエアブローで飛ばす必要がある。インジウム箔に圧着する場合も、まず試料を金属箔の上に乗せるが、そのまま簡易的なプレス機などで箔ごと試料を押し潰し、粉末試料を圧着させることで、板材のように取り扱うことができる。圧粉体成型は、成型機が必要であるものの、簡単に固体試料を作製できる。また、板材に穴を空け、そこに試料を充填する方法もある。インジウム箔に圧着や圧粉体の成型時は、測定面を清浄な薬包紙で覆うなど、試料固定作業による表面汚染には注意が必要である。表2-1にそれぞれの試料固定方法における測定時の功罪をまとめた。

また、粉末試料の利点として、任意の濃度で複数の成分の試料を混合したモデル試料を作製することができる。しかし、各成分の粉末試料の粒子径の分布が大きいと、任意の混合比とスペクトルから得られる定量結果とで整合性が合わないことが生じると考えている。図2-5に粒形に分布が大きいときに生じる測定領域の概念図を示す<sup>47</sup>。モデル試料の測定には、大きな粒子の周りには細かい粒子が静電気力で付着していることが考えられる。XPSの検出深さは前述の通り数nm程度であり、実際測定している箇所は小さい粒子を中心に測定することになり、得られたスペクトルの定量解析の結果、大きな粒子の成分濃度は粉末の混合比のものよりも低くなることが考えられる。故に、定量結果と粉末混合比の誤差を少なくするには、粉末試料の粒形の分布が小さいことが求められる。粉末試料



## 第2章 評価方法

の粒形の分布を小さくさせるために、陶磁器やメノウ製の乳鉢で粉末をすり潰すことが行われる。しかし、メノウ乳鉢ですり潰すことが可能な粒形は  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下までと言われており、数  $\mu\text{m}$  程度の粒形の制御は困難であると考えられる。本論文の第3章では、複数の粉末試料を混合し、粒径の分布を小さくさせるため、ボールミルを実施し、モデル試料の作製を試みた。

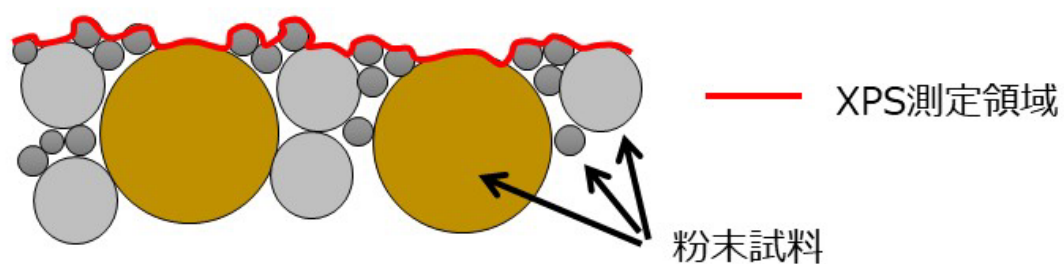


図 2-5 粒形に分布がある粉末試料の XPS 測定領域の概念図

表 2-1 XPS 測定における粉末試料の固定方法の功罪

粉末試料の固定方法	メリット	デメリット
両面カーボンテープ	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 試料に圧力を加えずに固定可能（ex. コーティング処理した粉末試料の破損防止）</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● テープの接着剤からの揮発成分の付着（シリコーンなど）による表面汚染</li> <li>● 隙間なく試料を固定することが困難なため、カーボンテープも同時に測定することになる（標準スペクトル測定には適切ではない）。</li> <li>● 装置内での加熱処理ができない。</li> </ul>
インジウム箔に圧着	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 標準スペクトルの測定が可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● インジウムの融点が低いため、装置内での加熱処理ができない。</li> </ul>
圧粉体成型	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 標準スペクトルの測定が可能。</li> <li>● 装置内で加熱可能。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 圧粉体成型の器や穴に埋めるのに十分な試料量を必要とする。</li> <li>● 試料が大きくなる傾向があるため、真空装置内でのアウトガスに注意が必要。</li> </ul>

#### 2-1-4 角度分解測定

実験室レベルの XPS の検出深さは光電子の各運動エネルギーにおける IMFP に依存するが、他にも試料表面に対する検出器の角度  $\theta$  (Take-off-angle, TOA) も影響する。角度分解測定 の概略図を図 2-6 に示す。

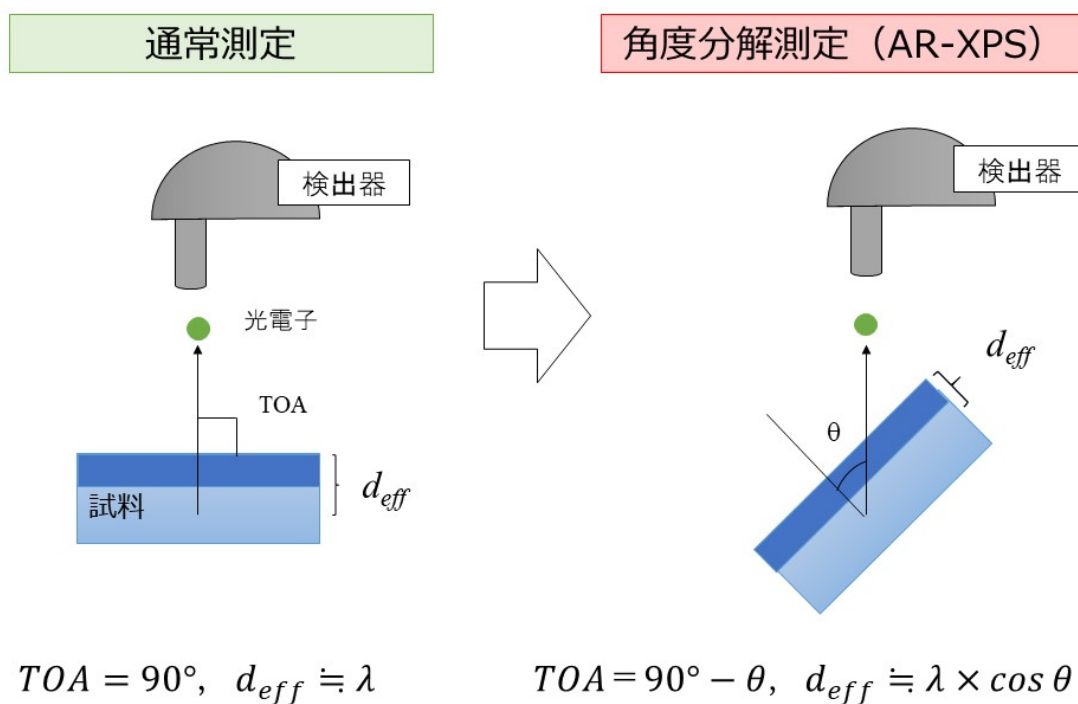


図 2-6 角度分解測定 の概略図

ここで、光電子の運動エネルギーを失わずに検出できる深さを  $d_{eff}$ 、IMFP を  $\lambda$  とする。本博士論文の研究で使用した XPS は、通常測定の場合、TOA は  $90^\circ$  であり、 $d_{eff}$  と  $\lambda$  は等しくなる。図 2-6 の説明ではこの関係式に  $\cong$  を使用している。実際のところ、非弾性散乱だけでなく、エネルギーを失わない弾性散乱も生じるため、必ずしも検出深さが IMFP と等しいとは限らない。まだ、この弾性散乱を考慮した検出深さはモンテカルロ法などを使って研究されており、本博士論文における角度分解測定の説明の便宜上、 $\cong$  を使用してい

## 第2章 評価方法

る。角度分解測定では、TOA を小さくすることで、検出角  $\theta$ （試料表面法線に対する光電子の放出角度）が大きくなり、脱出深さは IMFP の  $\cos\theta$  倍となる。すなわち、角度分解測定では試料を傾けた状態で測定することで、通常測定よりもさらに極表面（およそ 1 nm 以下）の表面状態の情報をもった光電子を検出できる測定法である。図 2-6 から明らかであるように板やシート材の試料に利用される測定方法であり、粉末試料には効果が無い。例として、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）の極表面における sp<sup>2</sup> と sp<sup>3</sup> の結合の割合を測定することに用いられている<sup>36</sup>。

### 2-1-5 イオンスパッタリングによる深さ方向分析

角度分解測定とは異なり、イオンスパッタリングで試料を破壊しながら深さ方向の元素組成や化学状態の分布（デプスプロファイル）を得ることができる測定方法である。まず、イオンスパッタリングの現象に関して説明する。図 2-7 に Ar イオンによる試料表面のエッチングの概略図を示す。XPS 装置には Ar イオン銃が搭載されている。このイオン銃内に Ar ガスを導入し、試料分析チャンバーまでガスが流れ出ていかないように、イオン銃内も油回転ポンプおよびターボ分子で真空を引いている。同一空間内でも、圧力差を生じるように真空排気させることを差動排気と呼ぶ。イオン銃内では Ar ガスをイオン化し、Ar<sup>+</sup>のみを試料に向かって加速させる。加速した Ar<sup>+</sup>に試料表面の元素が衝突すると、そのエネルギーを受けて元素が飛ばされるスパッタリング現象が生じる。このスパッタリング現象により、表面の堆積物や汚染物を除去するクリーニングを行うことができる。その一方で、試料表面に置いてスパッタリング現象による弊害も生じる。元素の種類によってスパッタリングによる元素の飛びやすさ（スパッタ効率）は異なる。特に軽元素のスパッタ効率は高く、二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)などの酸化物に Ar イオンスパッタリングを行うと、Ti よりも O のスパッタ効率が高いため、優先的に O が飛んでしまい、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や TiO などの化合物へと還元してしまう。スパッタ効率の違いから優先的に元素がスパッタされることを優先スパッタといい、二酸

## 第2章 評価方法

化チタンは優先スパッタが発生するベンチマークの物質として取り扱われている<sup>49</sup>。単純に表面クリーニングを目的として、イオンスパッタリングすると本来の試料情報まで失ってしまうので注意しなければいけない。

このイオンスパッタリングとスペクトル測定を繰り返し行うことで、試料の表面から内部までのデプスプロファイルを得ることができる。図 2-8 は膜厚既知の  $\text{SiO}_2$  が成膜された Si 基板の概略図と、そのデプスプロファイルである。膜厚 20 nm であり、右図のデプスプロファイルから求めた酸化膜と基板の界面までのスパッタリング時間から、イオン銃から加速された  $\text{Ar}^+$  のスパッタ効率を算出することができる。このスパッタ効率を基に、膜厚未知のデプスプロファイルを測定していく。本博士論文の研究では、表面酸化層と基板との界面の位置を、酸化されていた金属元素と酸素のプロファイルの交点と定義した。図 2-8 右では、基板に向かって金属濃度は緩やかに上昇し、これに伴い酸素濃度は減少している。これは、表面酸化層と基板との界面がはっきりしていない試料本来の特徴だけでは、イオンスパッタリングによるアトミックミキシングも原因の一つである。アトミックミキシングとは、イオンスパッタリングによって、試料表面からそのまま離脱する元素もあれば、試料内部へ押し込まれてしまい、本来とは異なる元素組成になってしまうことである<sup>34</sup>。イオンスパッタリングによる深さ方向分析は破壊分析であり、さらには様々なアーティファクトがデプスプロファイルに反映されるので、注意が必要である。

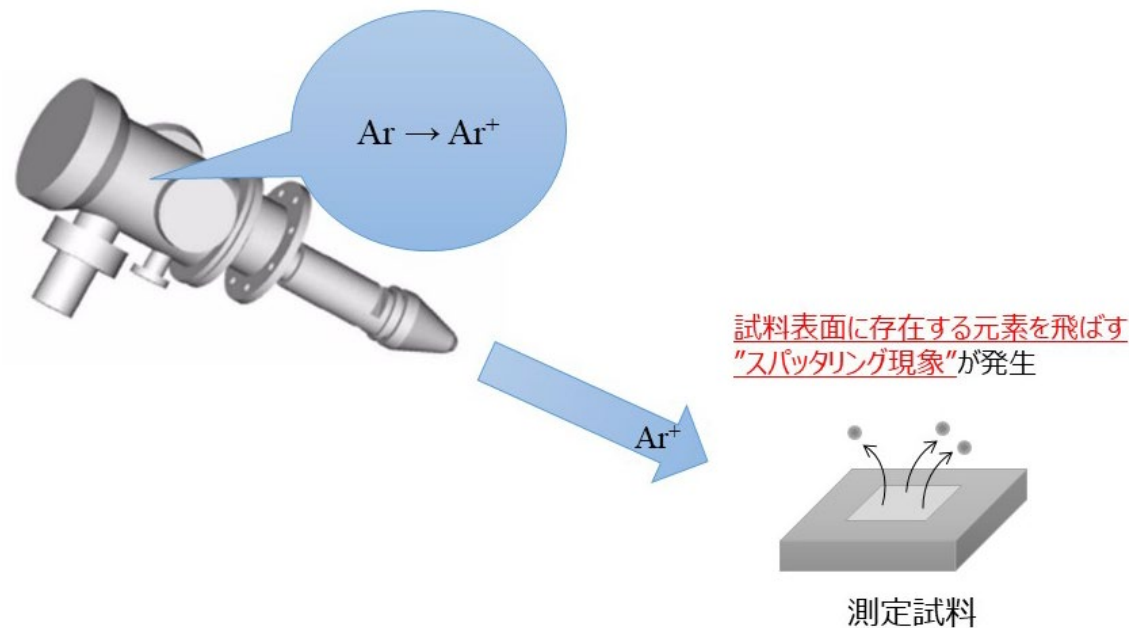


図 2-7 Ar イオン銃とスパッタリング現象の概略図 一部 49 より抜粋

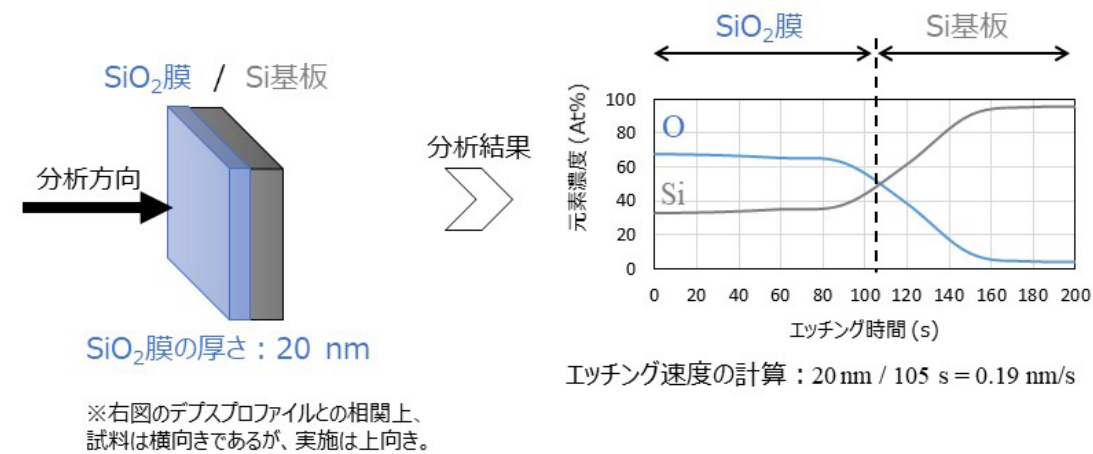


図 2-8 膜厚既知の  $\text{SiO}_2$  試料の概略図とデプスプロファイル

### 2-1-6 定量分析

XPS スペクトルから表面元素の組成を推定するには、光電子の非弾性散乱によって生じたバックグラウンドを除去すること、そして、そのスペクトルの積分強度から各電子軌道で異なる相対的な感度係数を除した値より、相対的な元素濃度を算出することができる。

#### スペクトルのバックグラウンド除去

非弾性散乱により運動エネルギーを失った光電子も、残りのエネルギーで試料表面から脱出するのに十分な IMFP であれば、ピークにはならなくても、スペクトルのバックグラウンドとして検出される。図 2-9 は、ポリエチレンテレフタレート (PET) 表面の Survey スペクトルである。スペクトル強度が高い C 1s および O 1s スペクトルの他、大気雰囲気から吸着した窒素ガス由来の N 1s もある。C 1s のスペクトルの低結合エネルギー側のベースラインと比較して、高い結合エネルギー側（低い運動エネルギー側）では、300 eV あたりから急にベースラインが上昇し、高結合エネルギー側に向かって徐々に減少している。このベースラインの変化は、非弾性散乱を起こした C 1s 軌道由来の光電子が検出されたためである。N 1s スペクトルの前後ではベースラインの変化がないのは、N 1s スペクトル強度が低く、非弾性散乱した電子も少ないことを示唆している。さらに高結合エネルギー側では、強度が高い O 1s スペクトルを検出しており、ベースラインも再び上昇し、緩やかに減少している。この急激に上昇したベースラインの部分をバックグラウンドと呼び、スペクトルから離れると強度が徐々に減少するのは、物質内で複数回も非弾性散乱する確率が低くなっていくためである。

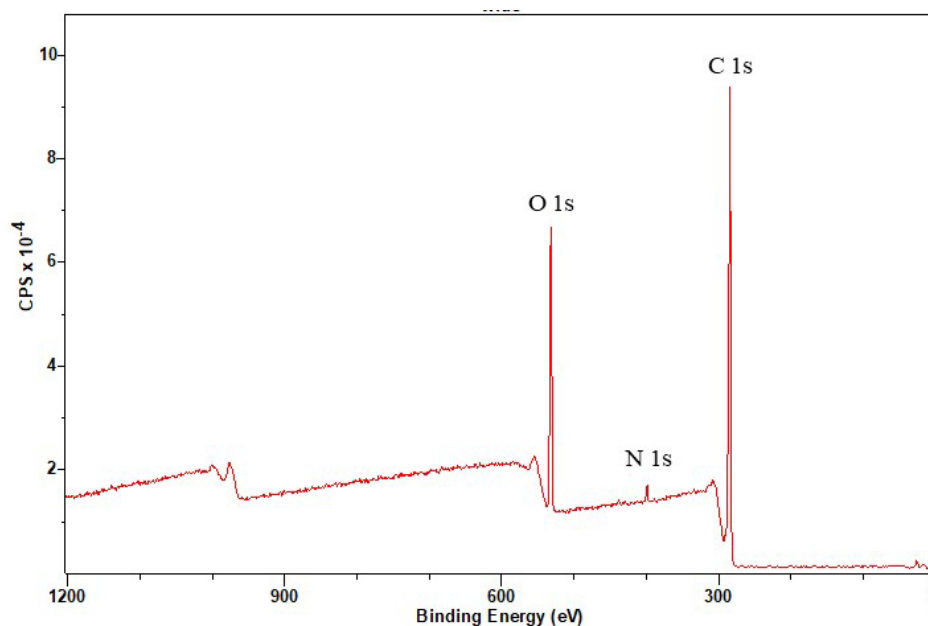


図 2-9 PET フィルム表面の Survey スペクトル

スペクトルからバックグラウンドを除去するには、3つの方法がある。1つ目は直線法であり、スペクトルの前後で、2点を決めて直線で結ぶ方法である。これはバックグラウンドの上昇がほとんどなかった場合に適用できるが、実際のスペクトル解析において適用できる機会がほとんどない。2つ目および3つ目は Shirley 法<sup>50</sup>および Tougaard 法<sup>51</sup>である。Shirley 法では、スペクトル強度とバックグラウンド強度は比例関係にあることを考慮したバックグラウンド除去方法である。Tougaard 法では、さらに結合エネルギーが上昇していくごとに、バックグラウンド強度も緩やかに減少していくことを考慮している。スペクトル本来のバックグラウンドを再現するには Tougaard 法が最適である。しかし、スペクトル内のピークだけでなく、バックグラウンド減衰分を含めた広いエネルギー範囲 (50-100 eV) を測定する必要がある。さらに、物質の種類ごとに非弾性散乱が生じる状況が異なり、その状況はバックグラウンドの形状に影響されるので、試料ごとに各種パラメータの調整が必要であることから、Tougaard 法は汎用性に欠けるので、一般的には Shirley 法が利用されること



## 第2章 評価方法

が多い。図 2-10 は Shirley 法および Tougaard 法でバックグラウンド除去した PET の C 1s スペクトルである。Shirley 法でバックグラウンドを除去する際、バックグラウンドの始点は 291 eV とした。291 eV 以上に始点を置くとバックグラウンドがスペクトルを上回ってしまい、適切なバックグラウンド除去ではない。他方、Tougaard 法を適用する際、パラメータはポリマー用に調整されたものを使用した<sup>52</sup>。実際、Tougaard 法のパラメータ調整には、その試料を反射電子エネルギー損失分光法 (REELS) で分析し、その物質中における電子のエネルギー損失挙動に基づいてパラメータを調整する必要がある。Tougaard らは複数のポリマー試料の EELS スペクトルを測定し、その EELS スペクトル形状がほとんど変わらないことから、ポリマー用のパラメータは最適化できたことを報告している。このポリマー用に調整された Tougaard 法を利用し、291 eV 以上に始点を設定することができた (図 2-10)。ここで、Tougaard 法でバックグラウンド除去された C 1s スペクトルには、295eV にも僅かにピークが存在していることがわかる。このように Tougaard 法を利用することでバックグラウンド上にあるメインピークから離れたピークの存在も明らかにすることができる。例として、窒化チタンの Ti 2p スペクトルに Tougaard 法でバックグラウンド除去すると、表面で発生するプラズモンピークだけでなく、試料内部で発生するプラズモンピークの存在も明らかにすることができる<sup>46</sup>。

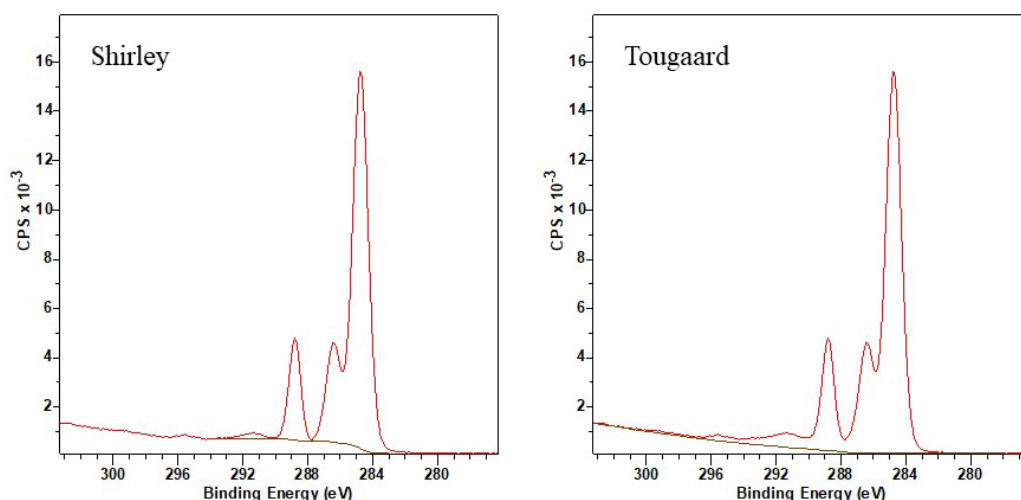


図 2-10 Shirley 法および Tougaard 法でバックグラウンド除去した PET の C 1s スペクトル

### 定量解析における相対感度係数

バックグラウンドを除去したスペクトルの積分強度から、試料表面の相対濃度を算出するには以下の式を用いる<sup>34</sup>。

$$[x]:[y] = \frac{I_x}{S_x} : \frac{I_y}{S_y} \cdot \cdot \cdot \quad (2-10)$$

試料表面にある元素 x, y の濃度比は、各元素のスペクトル強度比  $I_x, I_y$  にそれぞれの相対感度係数  $S_x, S_y$  で割った値の比に等しい。この相対感度係数 (Relative sensitivity factor; RSF) には、各電子軌道における光電子の発生効率 (光イオン化断面積)、分光器の透過関数、検出深さが畳み込まれており、XPS 分析機器メーカーごとに値は異なっている。バックグラウンドを除去した範囲が図 2-10 の C 1s スペクトルのように 50 eV 以内の範囲であれば、光イオン化断面積の値をそのまま相対感度係数として利用しても定量結果には、ほとんど影響がないと考えられている。他方、エネルギー範囲が広いスペクトルの場合は、同一スペクトル内で検出深さが異なってくるので、IMFP も RSF に畳み込んでいく必要がある。本博士論文で使用した XPS 装置の RSF は、メーカー独自で標準試料測定により補正されたものだが、その詳細は明かされていない。

#### 2-1-7 カーブフィッティングによる化学状態分析

スペクトルの結合エネルギーから試料表面の化学状態を推定するには、ピークトップの結合エネルギーを読み取らなければいけない。試料が単一の化学状態の場合、s 軌道由来のスペクトルではピーク 1 本で現れる。p, d, f 軌道由来のスペクトルでは、スピン軌道相互作用により、ピーク 2 本で現れる。試料表面に複数の官能基や化学状態が存在している場合、複数のピークで構成されたスペクトルが得られる。このようなスペクトルから、化学状態の情報を得るためには、左右対称のピークをスペクトルに当てはめて、それぞれの結合エネルギー

ギーを読み取る必要がある。そのピークを再現するため、Gaussian 関数と Lorentz 関数を畳み込んだ疑似 Voigt 関数 (Pseudo-Voigt function) が広く利用されており、以下の式 2-11 で表現されている<sup>34</sup>。

$$P(x) = \eta \frac{1}{\pi} \left[ \frac{\sigma}{(x-x_0)^2 + \sigma^2} \right] + (1 - \eta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left\{ -\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2} \right\} \quad \cdots (2-11)$$

1 項目が Lorentz 関数、2 項目が Gaussian 関数となっており、それぞれに  $\eta$ 、 $1-\eta$  が乗じてある。 $\sigma$  はピークの実験幅であり、 $x_0$  はピークトップのエネルギーである。図 2-11 は光電子の発生過程からピーク再現までの概念図である。X 線照射によって発生する光電子は、他の相互作用がなければ、その運動エネルギーは Lorentz 分布のみである。しかし、分光器によるエネルギーの広がりや光電子が検出される際のランダムな事象によって Gaussian 分布が加わるため、2 種類の分布関数が畳み込まれた関数が使われる。P(x) 中の Lorentz 分布の割合  $\eta$  は、光電子放出後の正孔の励起寿命に影響され、重たい元素ほど寿命は短くなるため、 $\eta$  も小さくなる傾向になる。しかし、この割合  $\eta$  を精確に見積もることは困難であり、多くの XPS の論文では Lorentz 分布の割合  $\eta$  は 0.3 で、疑似 Voigt 関数によるカーブフィッティングが実施されている。図 2-10 の Shirley 法でバックグラウンドを除去した C 1s スペクトルに対して、カーブフィッティングを実施した (図 2-12)。左右対称のピーク計 5 本を用いて、フィッティングを行い、実測スペクトルとフィッティング関数との残差 (Residual STD) は非線形最小二乗法を用いて最適化された。それぞれ低結合エネルギー側から、芳香族由来の炭素と炭素の単結合 (C-C)、炭素と酸素の単結合 (OH, C-O-C)、エステル結合 (O-C=O)、そして芳香族内の  $\pi$  結合由来のサテライトピークと帰属した<sup>53</sup>。PET の C 1s スペクトルでは、1 つの化学状態で 1 つのピークが出現するのではなく、芳香族を持つ構造ではサテライトピークなど、1 つの化学状態で複数のピークが出現することもある。芳香族由来のサテライトピークであれば、他のピークよりも幅が広い、

強度が低いといったピーク形状なので、図 2-12 のように左右対称のピークで再現できた。しかし、化学状態によっては、高結合エネルギー側に裾を引いた形状を持つピークや、さらに複雑な形状をもったサテライトピークを含むスペクトルも出現する。どんなスペクトル形状でも、この疑似 Voigt 関数を使ったカーブフィッティングで対応できないので、適宜、その化学状態の標準スペクトル形状をみて、どのように解析していくのか判断する必要がある。

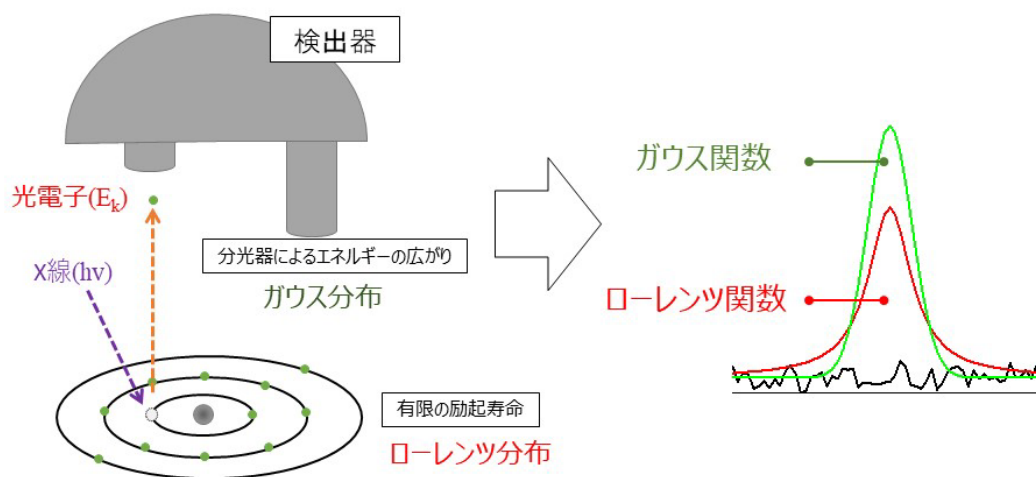


図 2-11 光電子のエネルギー分布とピークを再現する数学関数の成り立ち

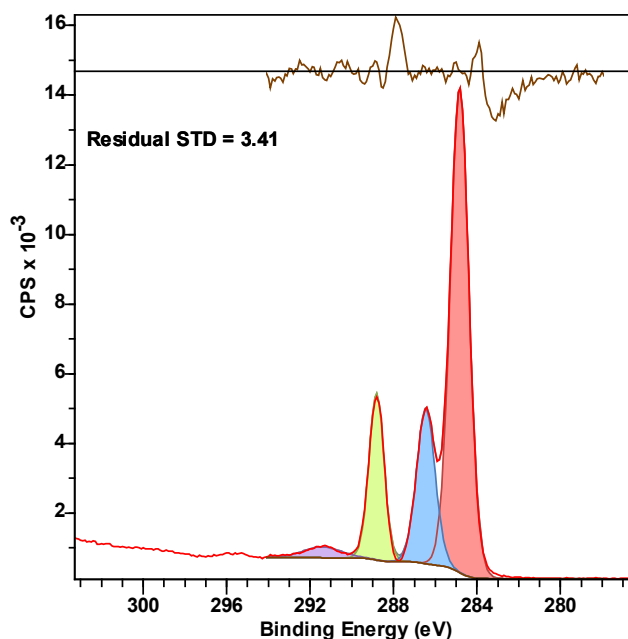


図 2-11 カーブフィッティングを実施した PET の C 1s スペクトル

### 2-2 走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡 (SEM) は、試料に電子線を照射して、その表面形態を観察するための機器分析の一つである。電子線を物質に照射すると、様々な電子や光を発生させる (図 2-12)。その電子の内、二次電子は試料深さ数 nm から発生するため、これを検出すると表面の凹凸によってコントラストがつく二次電子像 (SE) を観察することができる。他方、試料深さ約 100 nm 以下からほとんどエネルギーを失わずに跳ね返ってくる反射電子を検出すると、試料表面における組成 (原子番号の大きさ) によってコントラストがつく反射電子像 (BSE) を観察することができる。SE 像はどのような表面状態でも観察可能であるが、BSE 像の場合、反射電子でも表面形態でコントラストがついてしまうことがある。

試料が金属酸化物、土壌、樹脂、乾燥させた菌体など電氣的に絶縁性を示す物質の場合、電子線を当てると試料表面は負の電荷に帯電するため、観察中に入射させた電子線が表面で曲がる等の問題が生じ、その結果、観察像が歪む。白いノイズが入るなどの現象が発生する。このような現象をチャージアップと呼び、これを防ぐためには観察前にカーボンやオスニウムなどで観察表面に導電性コーティングを施した。本博士論文でも金属酸化物の観察のため、Au-Pd コーティングを実施している。

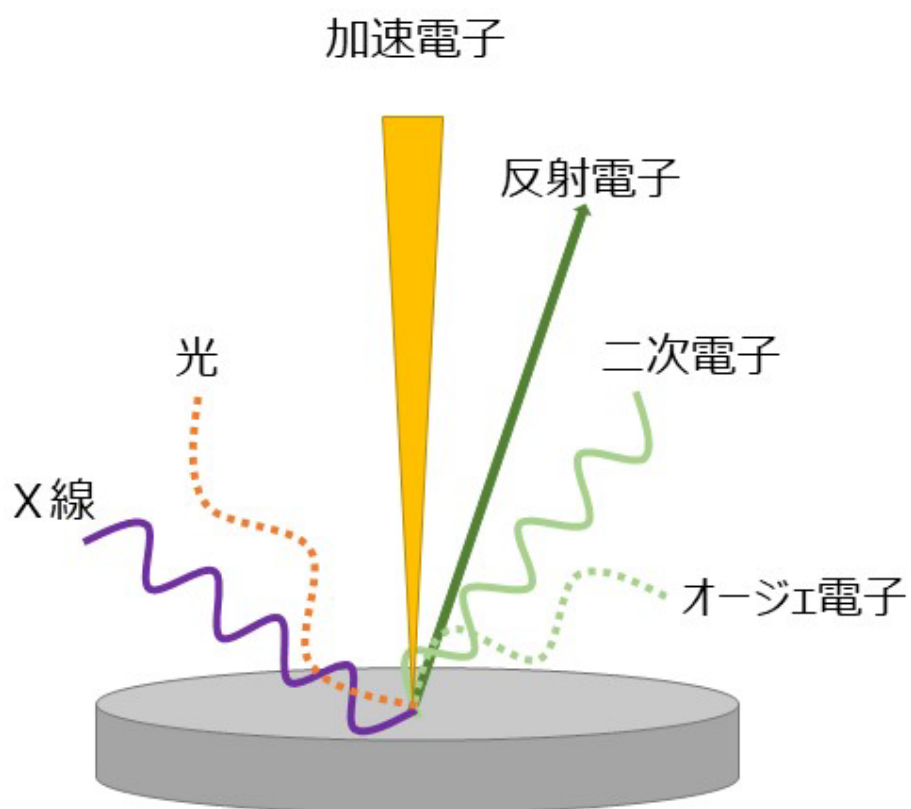


図 2-12 電子線照射によって発生する光と電子<sup>54</sup>

### 2-3 X線回折

X線回折はブラッグの回折条件を満たしたときに生じる回折X線を検出し、そのときの回折角  $2\theta$  から、ブラッグの回折条件より結晶構造固有の値である格子面間隔  $d$  を求めることで、試料の結晶構造を同定する分析手法である（図 2-13）。

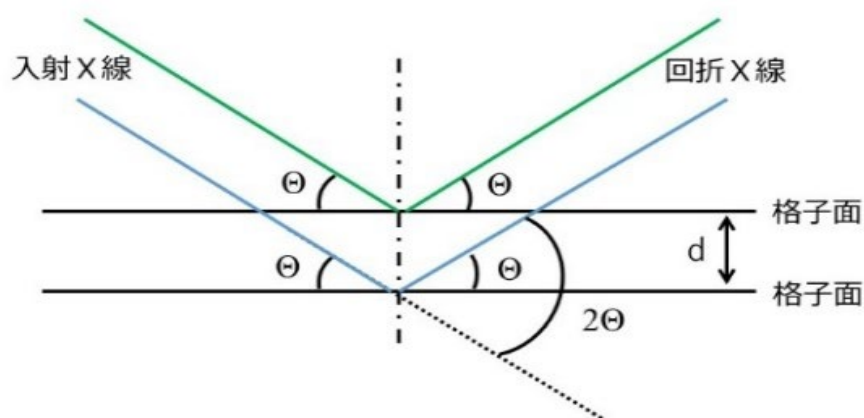


図 2-13 格子面間隔  $d$  をもつ結晶面に対する回折現象の概略図

回折現象とは、2つの波が同位相のとき、お互いに強め合う状態となることである。図 1 はブラッグの回折条件の概略図である。ある面間隔  $d$  の結晶格子面に対して視射角  $\theta$  で X線を入射させたとき、回折現象が生じるためには上の緑線の波と下の青線の波が互いに強め合うような条件、すなわち緑線と青線の行路差が波長の整数倍  $n\lambda$  でなければならない。図における緑線と青線の行路差は  $2d\sin\theta$  であることから、式 2-12 のブラッグの条件を満たすときに回折 X線が生じる。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \cdots (2-12)$$

## 第2章 評価方法

また、回折ピークから面間隔  $d$  を求めることができれば、自ずとミラー指数 ( $hkl$ ) を計算できるが、回折パターン中のピークに対してミラー指数を表記してはいけない。ミラー指数は結晶格子面そのものを表現している。ブラッグ条件さえ満たしてしまえば、ある結晶格子面から複数の回折ピークが検出されることは明らかであり、それぞれのピークに異なるミラー指数を表記することは誤りである。したがって、ミラー指数ではなく反射の指数として表記しなければいけない。例えば面心立方格子の場合、(111) と (222) に該当するピークは、 $h$  を取って 111 と 222 として回折パターンと一緒に表記する。

### 集中法 (Bragg Brentano) について

集中法 (Bragg Brentano) で測定する時の装置構成の概略を図 2-13 に示す。集中法では入射 X 線に対する試料ステージの角度と検出器の角度は、それぞれ  $\theta$  と  $2\theta$  になるように可動する。また、X 線はソーラースリットと発散スリット (DS) を介して試料に照射し、回折 X 線が散乱スリット (SS) とソーラースリットと受光スリット (RS) を介して検出器前のモノクロメーターに到達する。ソーラースリットは X 線源の垂直方向の発散を制限する役割がある。低角側の XRD ピーク ( $2\theta < 90^\circ$ ) の場合、低角側に裾を引いた非対称のピークが現れるアンブレラ効果が現れるが、ソーラースリットの発散角を小さくすることによって、その効果を抑制できる。DS は試料に対する X 線の照射幅を決定する (水平方向の発散を制限する) 役割がある。通常  $1^\circ$  を使用するが、 $2\theta$  が  $20^\circ$  未満の場合、X 線の照射幅は試料の幅 (20 mm) よりも大きくなるため、相対的なピーク強度は減衰する。SS は空気散乱など分析に寄与しない X 線の侵入を防ぐスリットで、基本的に DS と同じ発散角のものを使用する。RS は検出器に入る回折 X 線幅を決定する役割がある。幅が広いとピーク強度が高くなるが角度分解能が下がり、他方、幅が狭いとピーク強度が上がるが、角度分解能は下がる。また、RS の後方にモノクロメーター (グラファイトの単結晶) をおくことで、回折 X 線から  $K\beta$  線や鉄を測定した時に生じる蛍光 X 線などを除去することが可能と



なる。

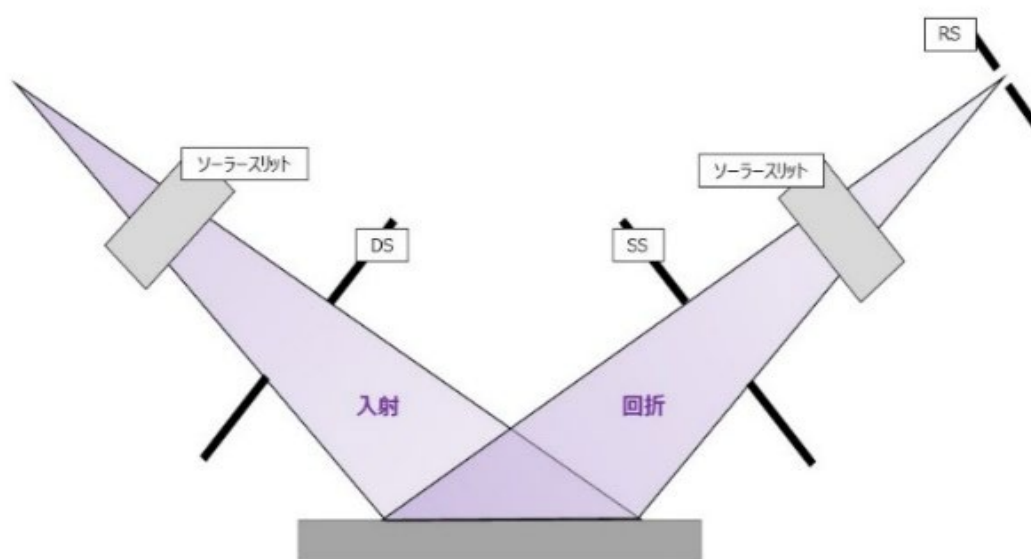


図 2-13 集中法 (Bragg Brentano)における各種スリットの配置<sup>55</sup>

## 第3章 X線光電子分光による NiTi 合金の表面酸化物の評価方法 の検討

NiTi 合金の表面で形成される酸化物には、NiO および TiO<sub>2</sub> 以外にも、Ni と Ti の複合酸化物であるチタン酸ニッケル (NiTiO<sub>3</sub>) も形成されていると報告がある<sup>33</sup>。第3章では、XPS で得られた NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> の光電子スペクトルから化学状態の定量分析を行うため、標準スペクトルを使った因子分析を検討した。そして、実試料として熱酸化させた NiTi 合金の光電子スペクトルに対し、その解析方法の実用性を検証したので、その成果をまとめた。

### 3-1 緒言

近年、NiTiO<sub>3</sub> は 2.1～3.2 eV の狭いバンドギャップを有することから、紫外光だけでなく、可視光にも応答する光触媒としても注目されている<sup>55-58</sup>。また、近赤外光に対して、NiTiO<sub>3</sub> は反射性が高いことから、建物の外壁の熱遮蔽を目的とするコーティングの材料として応用されている<sup>59,60</sup>。NiTiO<sub>3</sub> の作製方法として、ゾルゲル法<sup>61-63</sup>、共スパッタリング法<sup>64</sup>、そしてレーザー堆積法<sup>65</sup> など報告されているが、NiTiO<sub>3</sub> のみを形成することは難しく、より安定な化合物である NiO や TiO<sub>2</sub> が優先的に形成されている<sup>61-66</sup>。故に、NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> を明確に区別できる分析手法を確立することは NiTi 合金表面の酸化挙動のためだけではなく、NiTiO<sub>3</sub> の材料プロセスの研究・開発にも役立つと考えている。

XPS 分析の利点は、NiTiO<sub>3</sub> など目的となる試料の結晶構造がアモルファスでも分析可能であることである。しかし、NiO と TiO<sub>2</sub> と比較して、NiTiO<sub>3</sub> から得られる光電子スペクトルの結合エネルギーの差は僅かであり、これらを区別することは難しい<sup>57,65</sup>。3つの化学状態のスペクトルが重畳すると、複雑な形状のスペクトルが得られる。Varga らは NiTiO<sub>3</sub>

を作製したところ、化学量論比よりも Ni 濃度が高いものが形成され、Ti 2p 準位における電子の結合エネルギーが、0.3 eV ほどシフトしていることを報告した<sup>65</sup>。この場合、一般的にはガウシアンローレンツ関数（疑 Voigt 関数）を使ったカーブフィッティングを実施し、ピークトップの結合エネルギーを評価する<sup>67</sup>。しかし、NiO および NiTiO<sub>3</sub> の化学状態を含む Ni 2p に数学関数を使ったカーブフィッティングを使った解析を試みたが、シェイクアップサテライトピークの存在により、適切なフィッティングを実施することができなかった。したがって、我々が知る限り、NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> の化学状態の情報を含む光電子スペクトル解析は全く議論がされていない。

カーブフィッティングに代わる解析方法として、目的の化学状態の成分スペクトルを使って複雑なスペクトル解析を行う因子分析がある<sup>68,69</sup>。Artyushkova らは、ポリビニルクロライド (poly vinyl chloride) とポリメチルメタクリレート (poly methyl methacrylate) から成るポリマーの C 1s スペクトルを測定し、因子分析を使ってポリマーの化学状態の定量、そして表面汚染物の化学状態を精確に解析した<sup>69</sup>。

本研究では、NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> を含む酸化物の光電子スペクトルを解析するための因子分析の適用可能性を調査した。最初に、各酸化物から得られる光電子スペクトルの結合エネルギーと形状を比較した。次に、任意の濃度で NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> 粉末を混合し、その混合した試料の光電子スペクトルを各成分スペクトルによる因子分析を使って、畳み込みを解いた。因子分析の結果の妥当性は、理論値（粉末の混合比）と比較することで検証した。最後に、この因子分析によるスペクトル解析を熱酸化させた NiTi 合金表面のスペクトルに実施し、その実用性を検証した<sup>70</sup>。

## 3-2 実験方法

### 3-2-1 XPS 測定方法

XPS 分析は、単色化 Al K $\alpha$  線源 (1486.6 eV) と静電半球アナライザーを搭載した Axis-NOVA (Kratos, UK) で行った。分析チャンバーの圧力は  $1.0 \times 10^{-6}$  Pa だった。スペクトルは、パスエネルギー 20 eV, エネルギーステップ 0.2 eV step<sup>-1</sup>, そして TOA は 90° で取得した。測定空間範囲は 300×700  $\mu\text{m}^2$  であった。この測定条件下で、Cu 2p<sub>3/2</sub>、Ag 3d<sub>5/2</sub>、そして Au 4f<sub>7/2</sub> はそれぞれ 932.7、368.2、そして 84.0 eV だった。Ag 3d<sub>5/2</sub> の半値幅(full width at half maximum, FWHM) は 0.6 eV だった。試料上の帯電効果は、装置に搭載されたマグネティックイマージョンレンズと中和電子機構で補正した<sup>38</sup>。

スペクトル解析は CasaXPS (ver. 2. 3. 19) で実施した<sup>71</sup>。結合エネルギーは hidrocarbon 由来の C 1s ピークを 284.8 eV として補正した。スペクトルのバックグラウンドは Shirley<sup>50</sup> および Tougaard 法<sup>51</sup> で除去した。Tougaard 法のパラメータは、Seah らによって遷移金属で設定された  $C=550.0 \text{ eV}^2$  を用いて、B の値はスペクトルの高結合エネルギー側で、スペクトル強度がゼロになる位置で決定した<sup>72</sup>。元素比は相対感度係数(RSF)を用いて、それぞれのスペクトルの積分強度から計算された。スペクトル解析は、以下に記述した標準参照試料から得られた成分スペクトルを用いた因子分析で行った。因子分析の概要を図 3-1 に示す。各標準参照スペクトルを行列成分に変換し、畳み込んだものを測定スペクトルの行列と比較し、最小二乗法によって残差が 3.0 以下になるように、それぞれの成分の重みを最適化した<sup>68, 73</sup>。

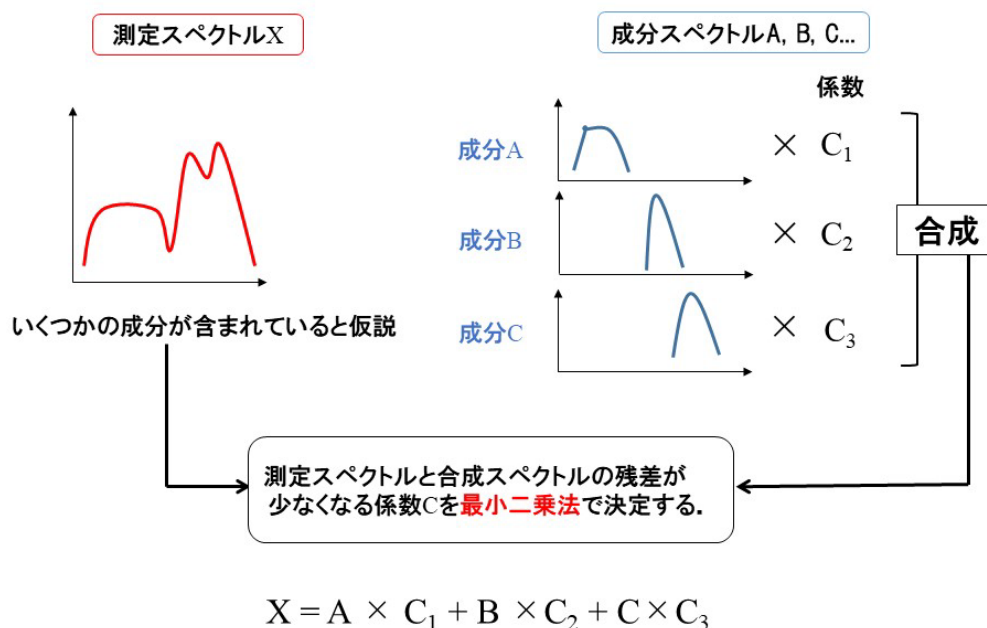


図 3-1 各成分スペクトルを使った因子分析によるスペクトル解析

### 3-2-2 ボールミルによる粉末試料の調整

標準参照試料として NiTiO<sub>3</sub>、NiO、そして TiO<sub>2</sub> を以下の手順より作製した。NiTiO<sub>3</sub> 粉末は市販の NiTiO<sub>3</sub> 試料（99.9%、直径～4,000 nm、株式会社高純度化学研究所）をエタノール中で 2 mm の YSZ ボールで 5 時間、300 rpm、ボールミルにより調整した。その後、12 時間 333 K で乾燥させ、大気中 5 時間 1173K で熱処理を行った。NiO 粉末は Ni(OH)<sub>2</sub>（99.0%、直径～200 nm、関東化学株式会社）を 973K・1 時間熱処理することで作製した。TiO<sub>2</sub> 粉末（99.0%、直径～400 nm、関東化学株式会社）は前処理なしで標準参照試料として使用した。

X 線回折（XRD; RINT2200VF, Rigaku）は、各標準参照試料が、NiO（PDF No. 44-159）、TiO<sub>2</sub>（PDF No.21-1276）、そして NiTiO<sub>3</sub>（PDF No. 33-0960）がそれぞれ単層の結晶構造であることを明らかにした（図 3-2）。加えて、NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> 試料の直径は、300、400、そして 700 nm であることを走査型電子顕微鏡（SEM; SSX-550, Shimadzu）で

推定した (図 3-2)。

モデル試料は、NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> 粉末をメノウ乳鉢で混合することで作製した。NiO と TiO<sub>2</sub> は等量となるように混合し、NiTiO<sub>3</sub> は NiO (TiO<sub>2</sub>) に対して、0~4 倍になるように変化させた。

標準参照試料とモデル試料はインジウム箔に圧着し、XPS 測定時には絶縁性両面テープで試料フォルダーに固定した。XPS で測定された NiTiO<sub>3</sub> とモデル試料の Ni/Ti 比を表 3-1 にまとめた。全試料の [Ni]/[Ti] 比はおおよそ 1 になるべきであり、実際には、測定値は 0.93~1.01 となった。

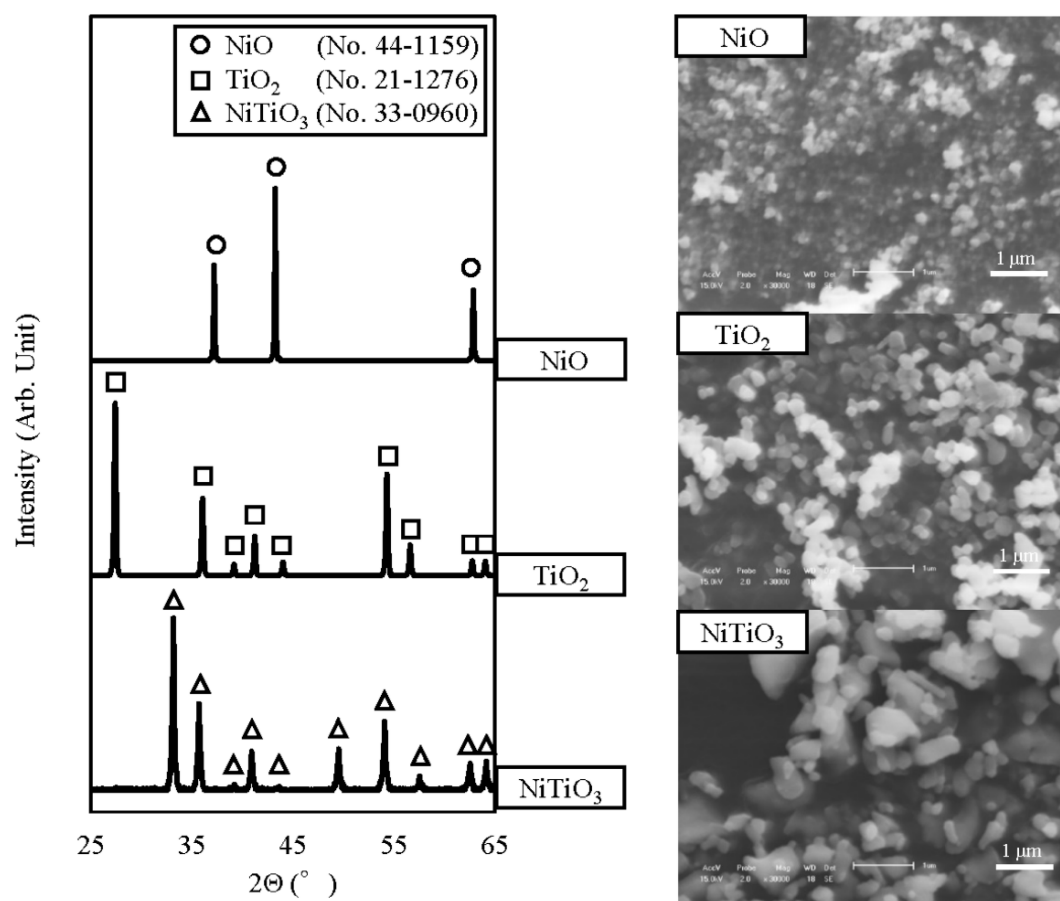


図 3-2 NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> 粉末の X 線回折と二次電子像

表 3-1 NiTiO<sub>3</sub> とモデル試料の[Ni]/[Ti]比

NiO: TiO <sub>2</sub> : NiTiO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	[Ni]/[Ti] <sup>b</sup>
0: 0: 1	0.97
1: 1: 0	0.93
1: 1: 0.25	0.98
1: 1: 0.5	0.99
1: 1: 1	0.97
1: 1: 2	0.98
1: 1: 4	1.01

<sup>a</sup>NiO:TiO<sub>2</sub>:NiTiO<sub>3</sub> はモデル試料中の標準参照試料の混合比に対応する。

<sup>b</sup>[Ni]/[Ti]比は Tougaard 法でバックグラウンド除去した Ni 2p と Ti 2p スペクトルの積分強度から定量された。

### 3-3 実験結果と考察

#### 3-3-1 各酸化物の光電子スペクトル

標準参照試料から得られた Ni 2p、Ti 2p、そして O 1s の内殻準位および価電子帯の光電子スペクトルを図 3-3 に示す。NiO と NiTiO<sub>3</sub> の Ni 2p<sub>3/2</sub> スペクトルは、1 つのメインピークと Ni 2p<sub>3/2</sub> に付随したサテライトピークから成る（図 3-3 a）。NiO のメインピークは二重構造であり、最大ピークは 853.8 eV、そのサイドピークは 855.5 eV を示す。この二重構造は、光電子発生時、価電子帯における Ni 3d に配位子の O 2p 準位から電子遷移する相互作用によって生じ、その理論的な強度比は 0.8 である<sup>74</sup>。対照的に、NiTiO<sub>3</sub> のメインピークは左右対称の形状であり、結合エネルギーは 855.2 eV であった。残念ながら、NiTiO<sub>3</sub> のメインピークと NiO のサイドピークの結合エネルギーの差は小さく、これらのピークは重畳する。加えて、NiO と NiTiO<sub>3</sub> のサテライトピークに明らかな形状差はなかった。

TiO<sub>2</sub> と NiTiO<sub>3</sub> の Ti 2p 準位の結合エネルギーはそれぞれ 458.6 と 458.0 eV であり、既報の値と一致している (図 3-3 b)<sup>57,75</sup>。NiTiO<sub>3</sub> の Ti 2p スペクトルは左右非対称であり、高結合エネルギー側に裾を引いており、TiO<sub>2</sub> ではそのような形状は確認されなかった。NiTiO<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> とでは、結合エネルギーと形状に僅かな差がある程度で、この差から化学状態を判断するのは小さ過ぎる。

NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> の O 1s 準位の結合エネルギーはそれぞれ 529.6、529.9、そして 529.8 eV であった (図 3-3 c)。3 つのエネルギーの差は小さく、O 1s スペクトルからも化学状態を区別するのは不可能であると考ええる。

NiO および NiTiO<sub>3</sub> の価電子帯では強いピークが、それぞれ 1.8, 2.8 eV であり、他方、二酸化チタンでは、5.6 と 7.6 eV の 2 つにピークを示した (図 3-3 d)。NiO、NiTiO<sub>3</sub>、および TiO<sub>2</sub> の価電子帯スペクトルには、はっきりとした特徴があり、化学状態を区別できる手掛かりになることを示唆している。しかし、後述する因子分析でさえも、この価電子帯スペクトルから化学状態の定量を行うことはできなかった。



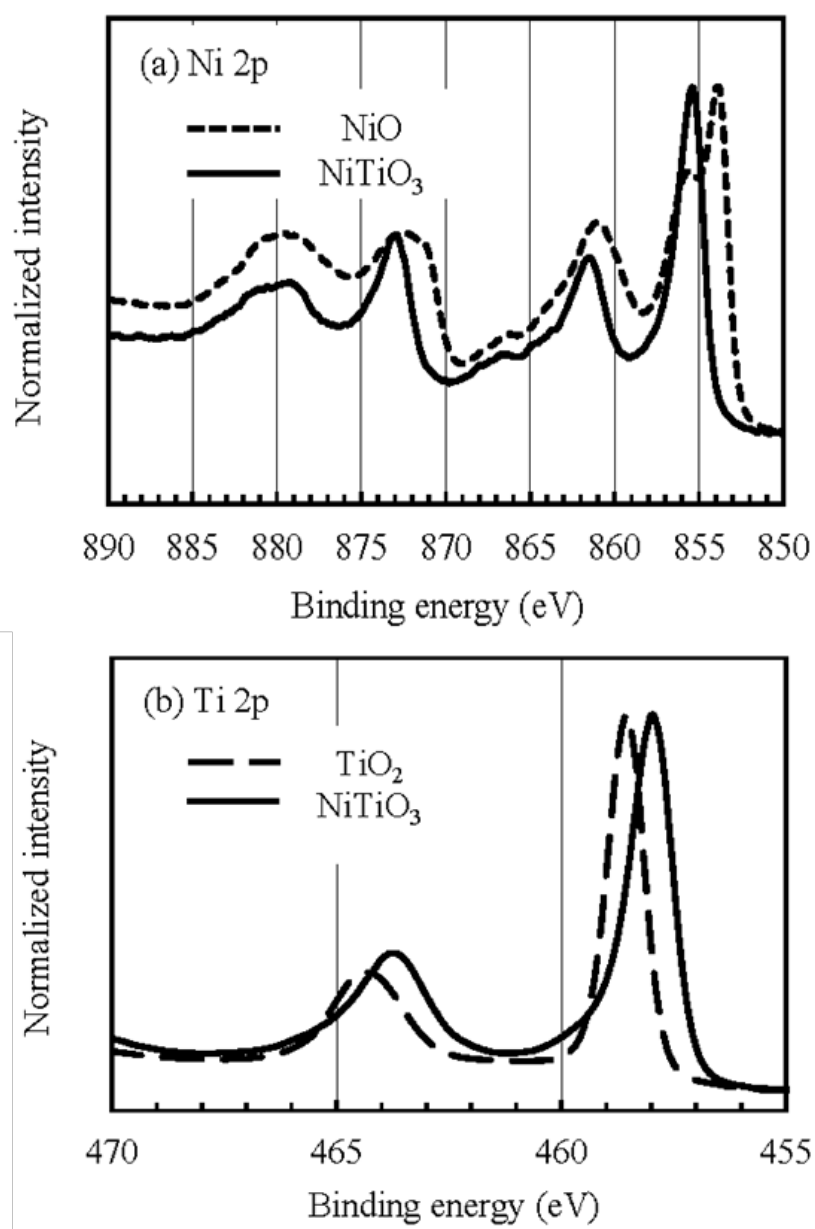


図 3-3a, b 標準参照試料の(a) Ni 2p、(b) Ti 2p の光電子スペクトル

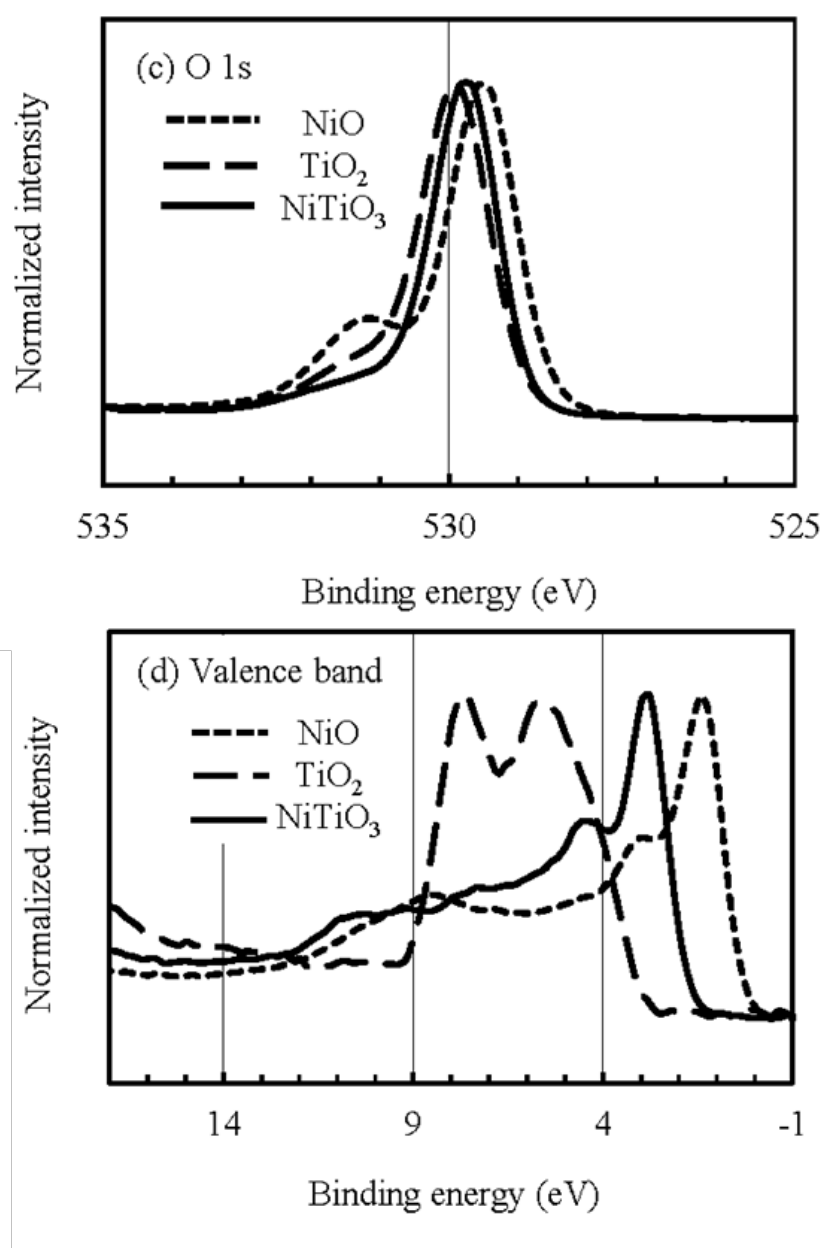


図 3-3c, d 標準参照試料の(c) O 1s、(d)価電子帯の光電子スペクトル

### 3-3-2 モデル試料の光電子スペクトルに対する因子分析

NiO と  $\text{TiO}_2$  は等量、様々な濃度の  $\text{NiTiO}_3$  から成るモデル試料の XPS スペクトルを図 3-4 に示す。Ni  $2p_{3/2}$  スペクトルは、855 eV 付近における NiO の二重構造と NiO のメインピークが重畳している領域、861 eV 付近におけるサテライトピークが重畳している領域の 2 つの領域からなる。故に、855 eV 付近のスペクトル形状が  $\text{NiTiO}_3$  の比で変化した。一方で、 $\text{NiTiO}_3$  の比に関係なく、Ti  $2p$  スペクトル形状はほとんど変化がなく、左右対称の形状を示した。

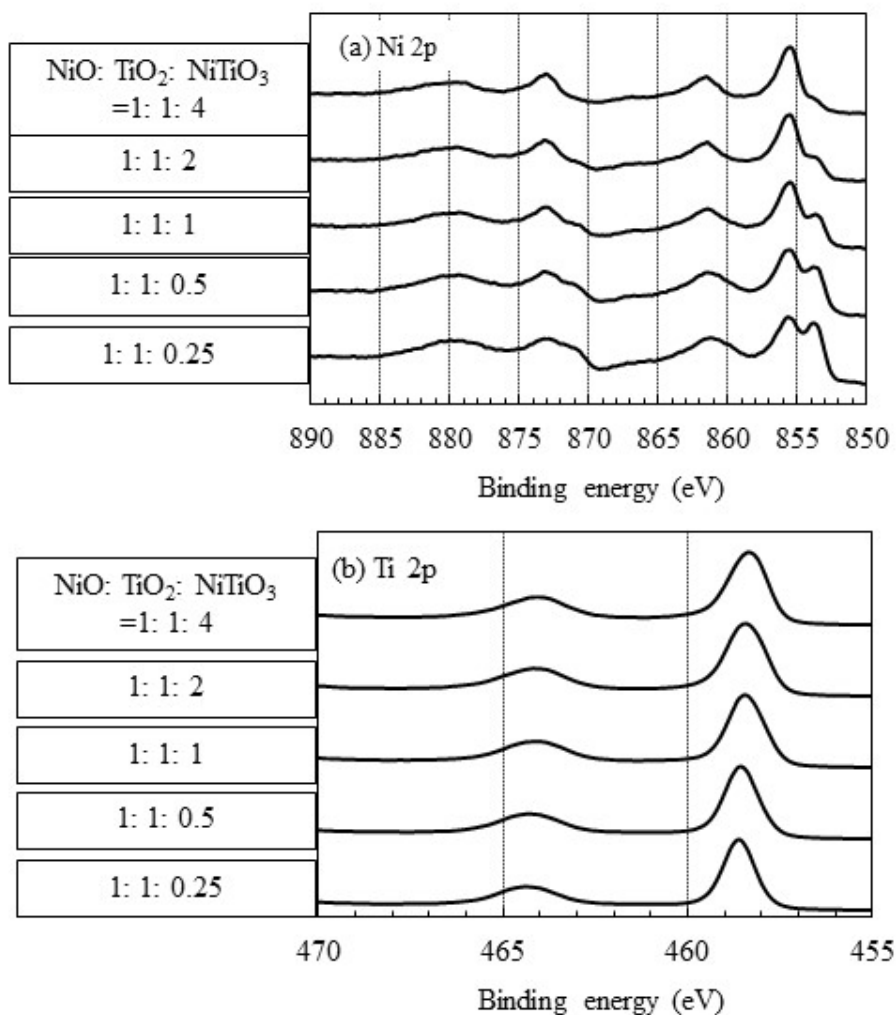


図 3-4 NiO、 $\text{TiO}_2$ 、そして  $\text{NiTiO}_3$  粉末の混合物から成るモデル試料の Ni  $2p$  および Ti  $2p$  スペクトル。NiO: $\text{TiO}_2$ : $\text{NiTiO}_3$  はモデル試料中における粉末の混合比である。

図 3-5 に標準参照試料からの成分スペクトルを用いたモデル試料の Ni 2p と Ti 2p スペクトルの因子分析の結果を示す。標準参照試料は図 3-3 に示した単層の粉末試料とした。光電子スペクトルのバックグラウンドは Shirley もしくは Tougaard 法の両方を採用した。Ni 2p スペクトルに関して、バックグラウンドの種類に関係なく、因子分析より得られた重みを成分スペクトルに乗じて、畳み込んだものとモデル試料の測定スペクトルの残差が 3.0 以下であった。同様の結果は、Ti 2p スペクトルからも得られた。従って、バックグラウンドの種類に関係なく、因子分析はモデル試料スペクトルを各成分スペクトルで分解することが可能となった。

Ni 2p スペクトルの因子分析から計算された NiO に対する NiTiO<sub>3</sub> の比 ( $[\text{NiTiO}_3]/[\text{NiO}]$ ) を対応する理論値 (粉末混合比) に対してプロットした。その結果を図 3-6 に示す。

Shirley および Tougaard 法のバックグラウンドの種類ごとに結果を分けた。理論値と計算値が一致していることから、複雑な形状をもつ Ni 2p スペクトルから、 $[\text{NiTiO}_3]/[\text{NiO}]$  比を精確に、且つバックグラウンド法の種類関係なしに得ることができた。同様に、因子分析から得られた TiO<sub>2</sub> に対する NiTiO<sub>3</sub> の割合 ( $[\text{NiTiO}_3]/[\text{TiO}_2]$ ) も、理論値に対して良い線形性を示した (図 3-7)。しかし、その傾きは 1.0 を下回っており、理論値よりも因子分析から得られた結果が低いことを示している。Evoy らはバックグラウンド除去が不十分だと、因子分析の結果は不適切なものになると報告している<sup>68</sup>。本研究では、Shirley および Tougaard 法において、得られた線形関係の傾きはそれぞれ 0.68、0.59 であった。故に、バックグラウンド除去方法の違いで分析結果にも差が生じていると考える。しかし、いずれのバックグラウンド方法でも、理論値とは一致していない。Conny らは C 1s スペクトルにおいて、0.3 eV しか離れていない対象のピークと非対称のピークを含む C 1s スペクトルをカーブフィッティングで解析し、その解析誤差を報告した<sup>67</sup>。彼らは、低エネルギー側の非対称スペクトルの割合が理論値よりも低くなっており、我々の結果の状況と一致していた。故に、 $[\text{NiTiO}_3]/[\text{TiO}_2]$  比の計算値と理論値が一致しないのは、因子分析の手順に本質的

な問題があり、それを解決することができなかつたためであると推察した。しかし、理論値と計算値に線形関係があることから、検量線として活用できれば、精確な $[\text{NiTiO}_3]/[\text{TiO}_2]$ 比を導き出すことができる。

以上の結果をまとめると、我々は NiO、TiO<sub>2</sub>、そして、NiTiO<sub>3</sub> の化学状態から成る複雑な形状をもつ Ni 2p および Ti 2p スペクトルから、因子分析を用いることで、精確に各成分に分解できた。Ni 2p スペクトルにおける $[\text{NiTiO}_3]/[\text{NiO}]$ 比は理論値と一致し、他方、Ti 2p スペクトルにおける $[\text{NiTiO}_3]/[\text{TiO}_2]$ 比は理論値から下回るものの、理論値とは線形関係であることから、その線形の傾きから、精確な結果を導き出すことが出来た。

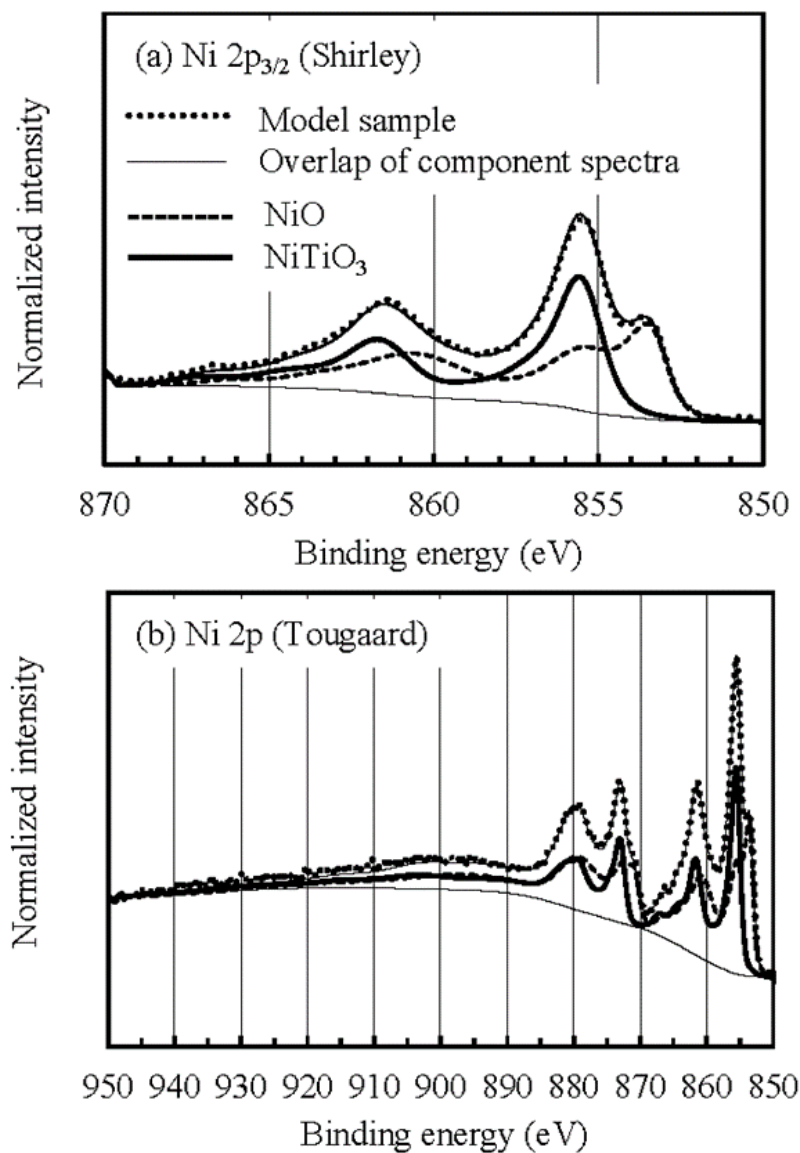


図 3-5a, b NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> の等量のモデル試料から得られた Ni 2p スペクトルに対する因子分析の結果。各成分スペクトルは因子分析の結果から再現させた。バックグラウンドは Shirley もしくは Tougaard 法を用いて除去した。

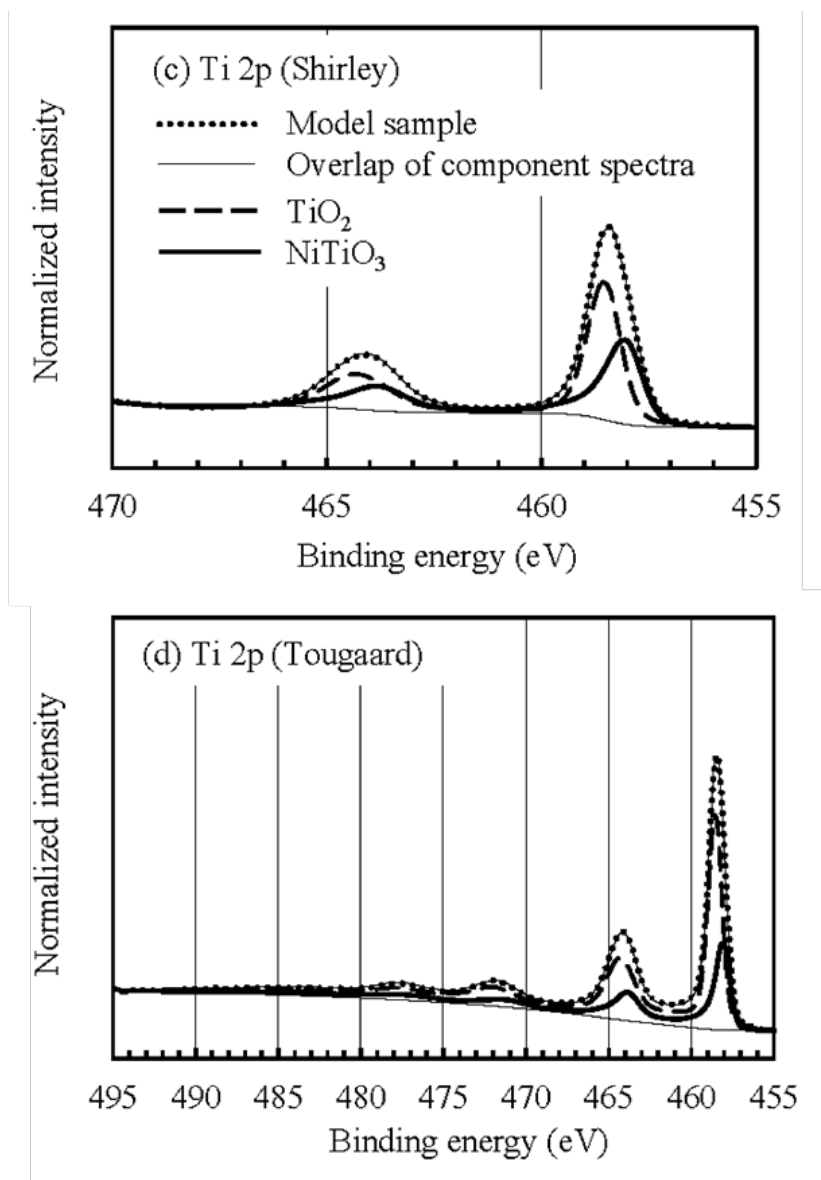


図 3-5c, d NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> の等量のモデル試料から得られた Ti 2p スペクトルに対する因子分析の結果。各成分スペクトルは因子分析の結果から再現させた。バックグラウンドは Shirley もしくは Tougaard 法を用いて除去した。

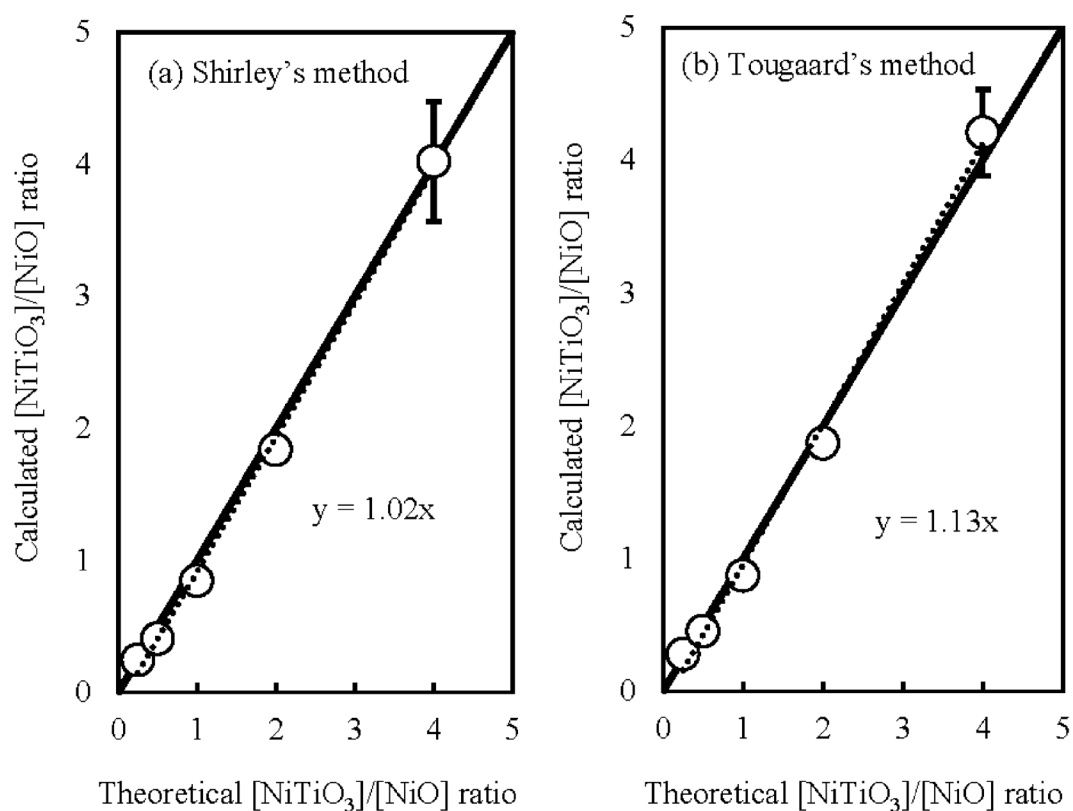


図 3-6  $[\text{NiTiO}_3]/[\text{NiO}]$ の理論値と(a)Shirley 法および(b)Tougaard 法でバックグラウンド除去した Ni 2p スペクトルから得られた因子分析からの計算値の相関関係。黒い直線は正確な比を示す。各ポイントにおける標準偏差は3回測定によって計算された。



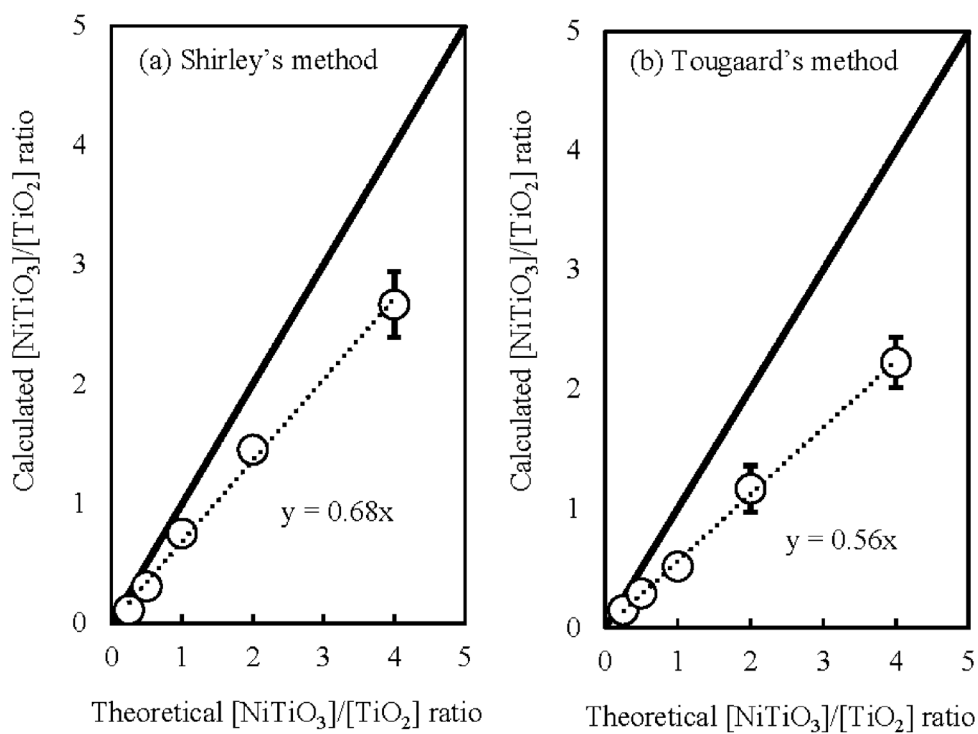


図 3-7  $[\text{NiTiO}_3]/[\text{TiO}_2]$  の理論値と (a) Shirley 法および (b) Tougaard 法でバックグラウンド除去した Ti 2p スペクトルから得られた因子分析からの計算値の相関関係。黒い直線は正確な比を示す。各ポイントにおける標準偏差は 3 回測定によって計算された。

#### 3-3-3 熱酸化 NiTi 合金の光電子スペクトルに対する因子分析

因子分析は 573 K・1 時間で熱酸化処理させた NiTi 合金の角度分解 XPS スペクトルへ実施した (図 3-8)。NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> はその合金表面に形成されていることが期待される<sup>70</sup>。これは、まず一般的に、Ni や Ti 金属を熱酸化させると安定層としてそれぞれ、NiO と TiO<sub>2</sub> を形成する。さらに、573 K 以上で TiO<sub>2</sub> と Ni を一緒に熱酸化させると NiTiO<sub>3</sub> の形成を導くと考えている<sup>74</sup>。ここで、Ni 2p および Ti 2p 準位における角度分解スペクトルは、90、45、そして 15° で測定した。Ni 2p および Ti 2p スペクトルに関して、TOA ごとで明らかなスペクトル形状の違いは見られなかった。測定スペクトルと因子分析で得られた重みを乗じた成分スペクトルを重畳したものとの残差は 3.0 以下だった。故に、NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> の濃度変化を因子分析の結果から計算された (図 3-9)。ここで、TiO<sub>2</sub> と NiTiO<sub>3</sub> の比は図 3-6 の線形関係より計算された。TOA ごとでスペクトル形状が同一であったにも関わらず、因子分析は組成比の変化を明らかにした。NiO 濃度は TOA を小さくさせるごとに増加し、逆に TiO<sub>2</sub> 濃度は減少した。加えて、NiTiO<sub>3</sub> は TOA に対して、おおよそ一定だった。この因子分析の結果の妥当性を検証するため、我々は、図 3-9 で示した NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> の濃度比から計算した [Ni]/[Ti] 比と TOA ごとにおける Ni 2p および Ti 2p スペクトルの積分強度の比率を比較した (図 3-10)。各 TOA で、図 3-9 の [Ni]/[Ti] 比とスペクトル強度から比はほぼ一致しており、因子分析の結果は妥当であることを示唆している。

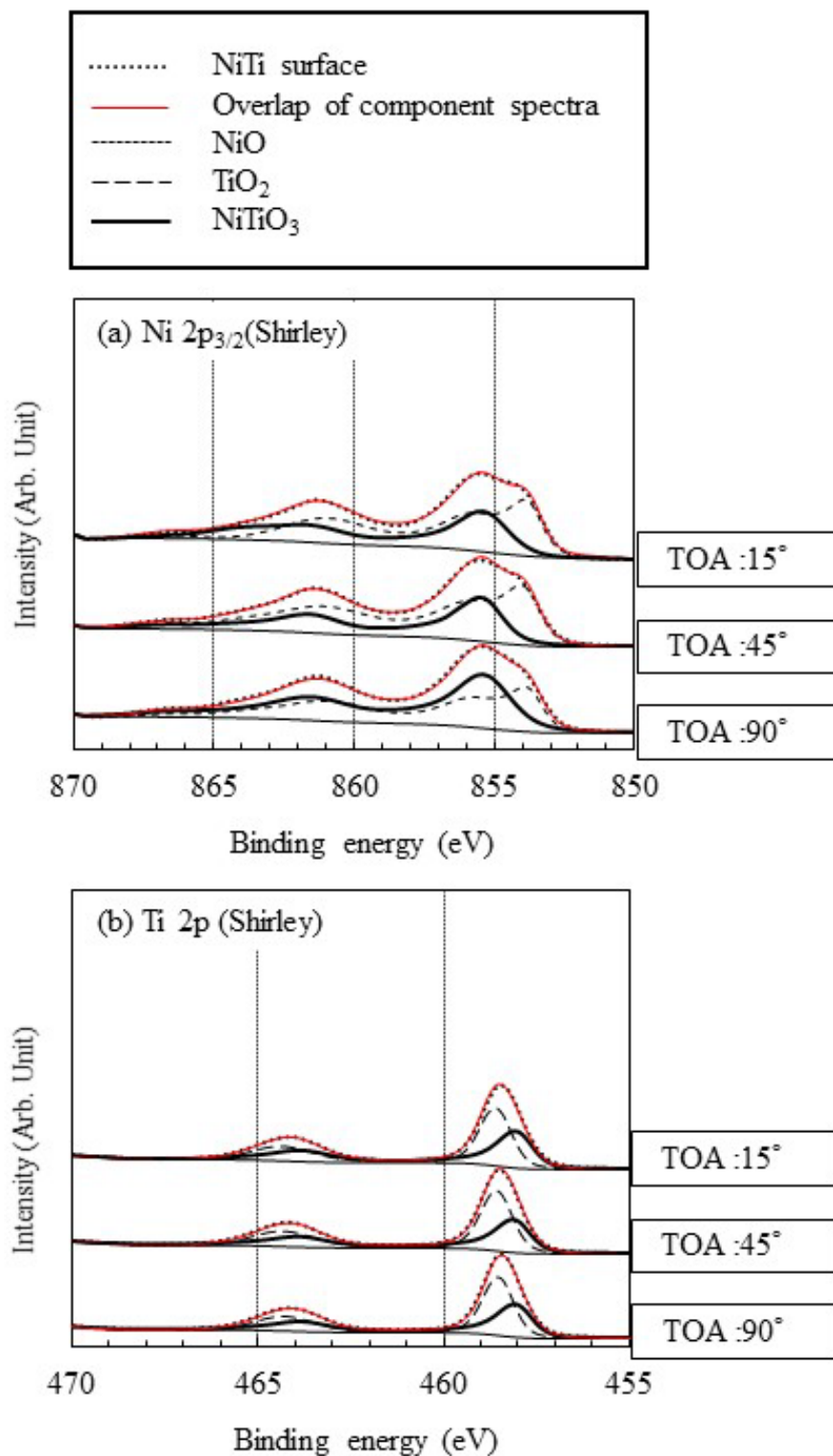


図 3-8 573 K・1 時間で熱酸化された NiTi 合金より、TOA90、45、そして 15°で測定された (a) Ni 2p<sub>3/2</sub> および (b) Ti 2p 準位の光電子スペクトル。Shirley 法でバックグラウンド除去し、因子分析から導き出した NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> の成分スペクトルを再現した。

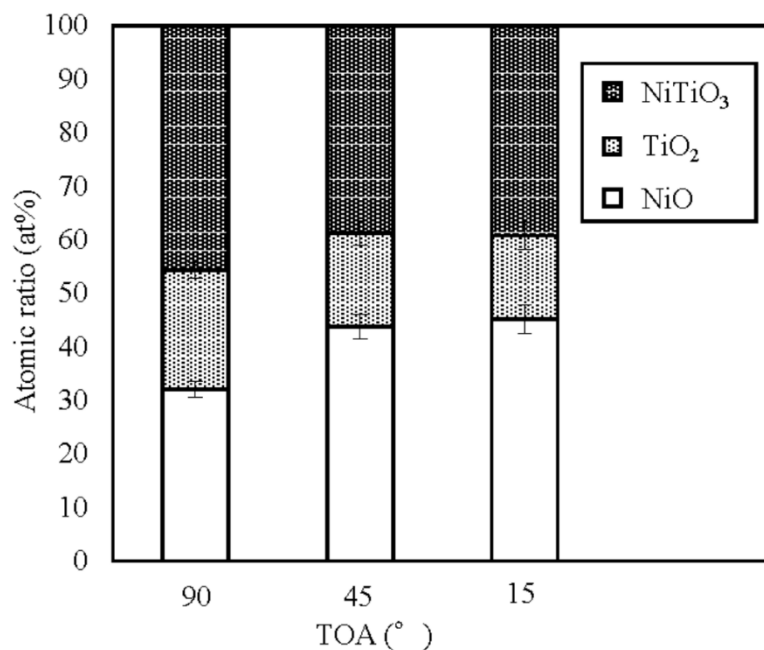


図 3-9 Ni 2p<sub>3/2</sub> および Ti 2p スペクトルの因子分析より得られた熱酸化表面における NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> の組成比。

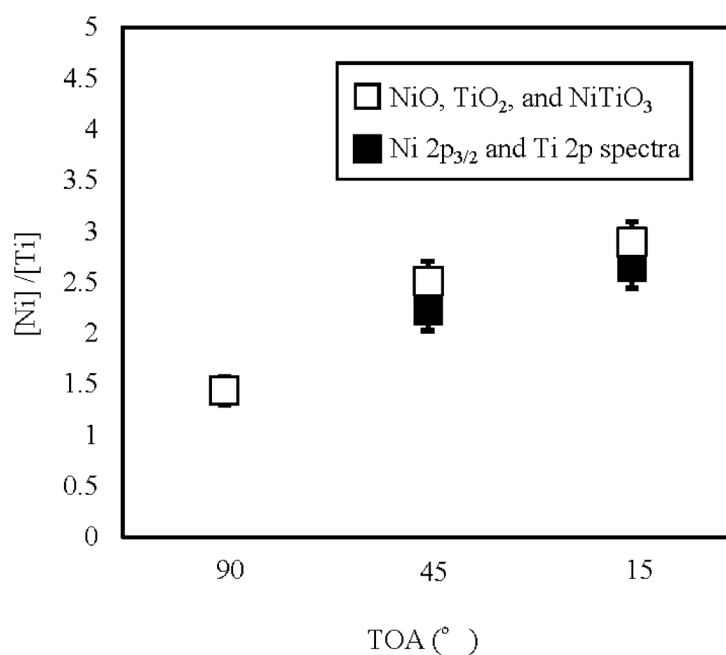


図 3-10 NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> の比 (図 3-9) から計算された熱酸化 NiTi 合金表面における [Ni]/[Ti] 比と Ni 2p<sub>3/2</sub> および Ti 2p スペクトルから得られた比率との相関関係。各ポイントの標準偏差は 3 回測定で計算された。

### 3-4 結論

NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> から成る酸化物の複雑な形状を有する Ni 2p および Ti 2p スペクトルに対して、因子分析を用いて分解することにより、バックグラウンド方法に関わらず、それぞれの酸化物成分の組成比を精確に計算することが可能となった。Ni 2p スペクトルの因子分析から計算された[NiTiO<sub>3</sub>]/[NiO]比は、対応する理論値と一致した。対照的に、Ti 2p スペクトルの因子分析から計算された[NiTiO<sub>3</sub>]/[TiO<sub>2</sub>]比は理論値よりも低かったが、計算値と理論値とで線形相関があることがわかった。熱酸化 NiTi 合金から得られた角度分解スペクトルに対して因子分析を実施し、詳細に熱酸化層における NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> の濃度分布を明らかにすることに成功した。

## 第4章 酸溶液浸漬、さらに熱酸化処理を施した NiTi 合金表面の XPS 分析

NiTi 合金に熱酸化処理を施すと、何故か、Ni が表面に濃化した酸化皮膜が形成される。しかし、事前に酸溶液浸漬した後に熱酸化処理を施すと、Ni 濃化層が存在しなくなることがこれまでの研究で明らかになっている。この特異な酸化挙動を引き起こす原因を調査するため、酸溶液浸漬、さらに熱酸化させた合金表面の化学状態を、XPS を用いて詳細に解析した。溶液として、水、硝酸、そして硫酸を選択し、浸漬後の NiTi 合金の化学状態を角度分解 XPS で測定し、標準参照スペクトルと比較した。さらに熱酸化処理した NiTi 合金の XPS 測定を実施し、第3章の解析方法を用いて詳細に解析したので、その成果をまとめた。

### 4-1 緒言

第1章で記述した通り、NiTi 合金は医療分野<sup>9</sup>やロボット分野<sup>75,76</sup>など幅広い分野で活用されているが、その表面における化学状態、および酸化物形成に関する課題を多く抱えている。今後の NiTi 合金の更なる実用化を目指していくには、この合金表面における酸化挙動を詳細に調べる必要がある。簡単に合金表面に酸化層を形成させる方法として熱酸化処理がある。この方法は酸素を含む雰囲気中で加熱することで Ti 酸化層のみが形成されることが期待されていたが、何故か Ni 濃化領域まで形成されてしまった<sup>33</sup>。我々の先行研究で、事前に HNO<sub>3</sub> 溶液に浸漬させた NiTi 合金を熱酸化させると、そのような Ni 濃化領域はみられなかった<sup>70</sup>。我々が知る限り、NiTi 合金の複雑な表面反応によって引き起こされる、この特異な酸化挙動の原因に関して調査されていない。

本研究では、酸化性の酸として硝酸、および還元性の酸として硫酸の溶液に浸漬させることで形成される表面酸化層の化学状態を角度分解 XPS により、詳しく解析した。さらに、

## 第 4 章 酸溶液浸漬、さらに熱酸化処理を施した NiTi 合金表面の XPS 分析

熱酸化処理において形成される表面酸化層の成長過程を調査するため、XPS 分析と因子分析によるスペクトル解析を行った。これらの分析結果に基づき、我々は NiTi 合金表面で生じる複雑な表面酸化反応を調査した。

### 4-2 実験方法

#### 4-2-1 試料作製

直径 25 mm と厚さ 3 mm の NiTi 合金 (Ni 55 at.%) 円板を SiC 研磨紙 (P2400) で研磨し、水とエタノールで超音波洗浄した。その後、NiTi 板をポリプロピレン製の容器に入れた 3 種類の溶液中に 24 時間浸漬した。ここで、水、1 M の  $\text{HNO}_3$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  が処理液として選択された。浸漬中、容器は 333 K の恒温槽に保管した。回収後、合金板は水とエタノールは超音波洗浄し、乾燥後、汎用型電気炉 (YF-120-S、山田電機株式会社) を用いて、723 K で 120 min 加熱した。

#### 4-2-2 XPS 測定方法

XPS の装置条件およびスペクトル取得条件は第 3 章と同じである。本研究では、さらにアルゴンイオンスパッタリングによる深さ方向分析も実施した。イオン銃の加速電圧を 5 keV とし、そのエッチング率を標準試料の  $\text{SiO}_2$  膜で推定したところ、 $11.9 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  であった。

スペクトル解析は、CasaXPS (ver. 2. 3. 23) を使用した<sup>71)</sup>。スペクトルの帯電によるシフトは、ハイドロカーボン由来の C 1s ピークを 284.8 eV として補正した。Tougaard 法のパラメータは遷移金属用に報告された  $C=550 \text{ eV}^2$  を利用し、B は高結合エネルギー側でスペクトル強度がゼロになるように補正した<sup>51)</sup>。検出された元素の存在比は、測定されたスペクトルの積分強度と分析機器に登録された相対感度係数を用いて計算した。さらに、複数の化学状態で重複したスペクトル解析は第 3 章の因子分析を用いて実施した。各成分の重みは、残差が

3.0 以下で設定した最小二乗法によって決定した<sup>67,68</sup>。標準参照スペクトルは、NiO (99.9%、株式会社高純度化学研究所)、Ni(OH)<sub>2</sub> (99.0%、関東化学株式会社)、NiTiO<sub>3</sub> (99.9%、株式会社高純度化学研究所)、そして、NiSO<sub>4</sub> 6H<sub>2</sub>O (99.9%、株式会社高純度化学研究所) を測定して得られた。それらの粉末はインジウム箔に圧着し、測定フォルダーに絶縁テープを使って固定した。絶縁物測定における帯電補正効果はマグネティックイマージョンレンズと中和銃によって補正された<sup>46</sup>。

### 4-3 実験結果と考察

#### 4-3-1 酸溶液浸漬させた NiTi 合金の化学状態

HNO<sub>3</sub>、および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸漬した NiTi 合金表面の Survey スペクトルを図 4-1 に示す。これら酸溶液浸漬した合金表面は Ni、Ti、そして O からの 3 元素で構成されていた。また、HNO<sub>3</sub>、および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸漬した合金表面では、N 1s、および S 2p スペクトルが検出された。

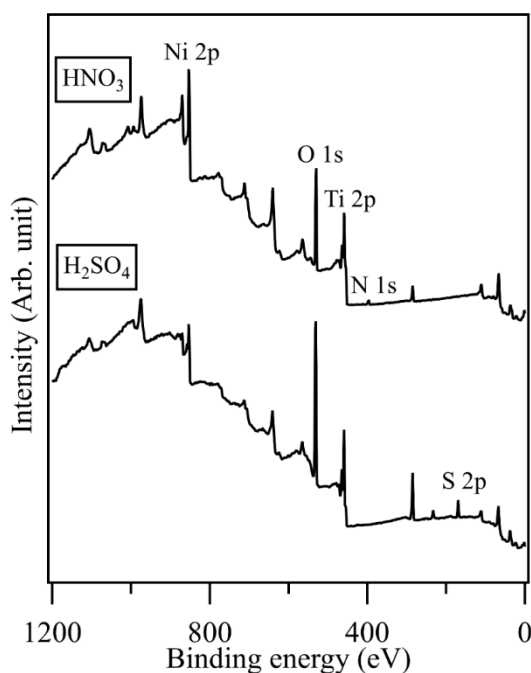


図 4-1 HNO<sub>3</sub>、および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸漬した NiTi 合金表面の Survey スペクトル



#### 第4章 酸溶液浸漬、さらに熱酸化処理を施した NiTi 合金表面の XPS 分析

図 4-2 に、 $\text{HNO}_3$ 、および  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液に浸漬した後の NiTi 合金表面の XPS ナロースペクトルを示す。ここで、未処理および水に浸漬した合金表面のスペクトルは比較として示した。TOA90° は通常測定として実施した。Ni 2p<sub>3/2</sub> 準位において（図 4-2(a)）、852.9 eV における強いピークは金属状態であった<sup>77</sup>。加えて、～856 eV の小さく幅広いピークと～862 eV の僅かなサテライトピークは未処理および水浸漬した NiTi 合金表面から検出された。しかし、これらのピークは  $\text{HNO}_3$ 、および  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液に浸漬したものからは、ほとんど見られなかった。O 1s 準位において、スペクトル形状は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の場合を除き、ほぼ同じであった（図 4-2 (b)）。530.4 eV の最大ピークは金属酸化物状態に対応し、高結合側に緩やかに裾を引いているのは表面水酸基由来である<sup>78</sup>。しかし、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液に浸漬した NiTi 合金表面の O 1s スペクトルは、532.2、および 530.4 eV の 2 つのピークから成っており、高結合エネルギー側のピークは硫酸  $\text{SO}_4^{2-}$  の状態に対応していた<sup>79</sup>。Ti 2p 準位において、459.1 および 464.7 eV の 2 つの左右対称の強いピークは、それぞれ二酸化チタンの 2p<sub>3/2</sub> および 2p<sub>1/2</sub> 準位の結合エネルギーに該当していた（図 4-2(c)）<sup>80</sup>。454.3 eV における小さいピークは金属状態に対応しており、 $\text{HNO}_3$  および  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に浸漬させた NiTi 合金表面でも検出された<sup>77</sup>。N 1s スペクトルは 397.1 eV の強いピークと 400.1 eV の弱いピークの 2 つで構成されており（図 4-2(d)）、それぞれ、窒化物および酸素と結合した窒素の状態 (i.e., N-O) に該当していた<sup>46, 81</sup>。S 2p スペクトルは二重構造を示し、硫酸状態である 169.2 および 170.3 eV のピークで構成されていた（図 4-2(e)）<sup>79</sup>。

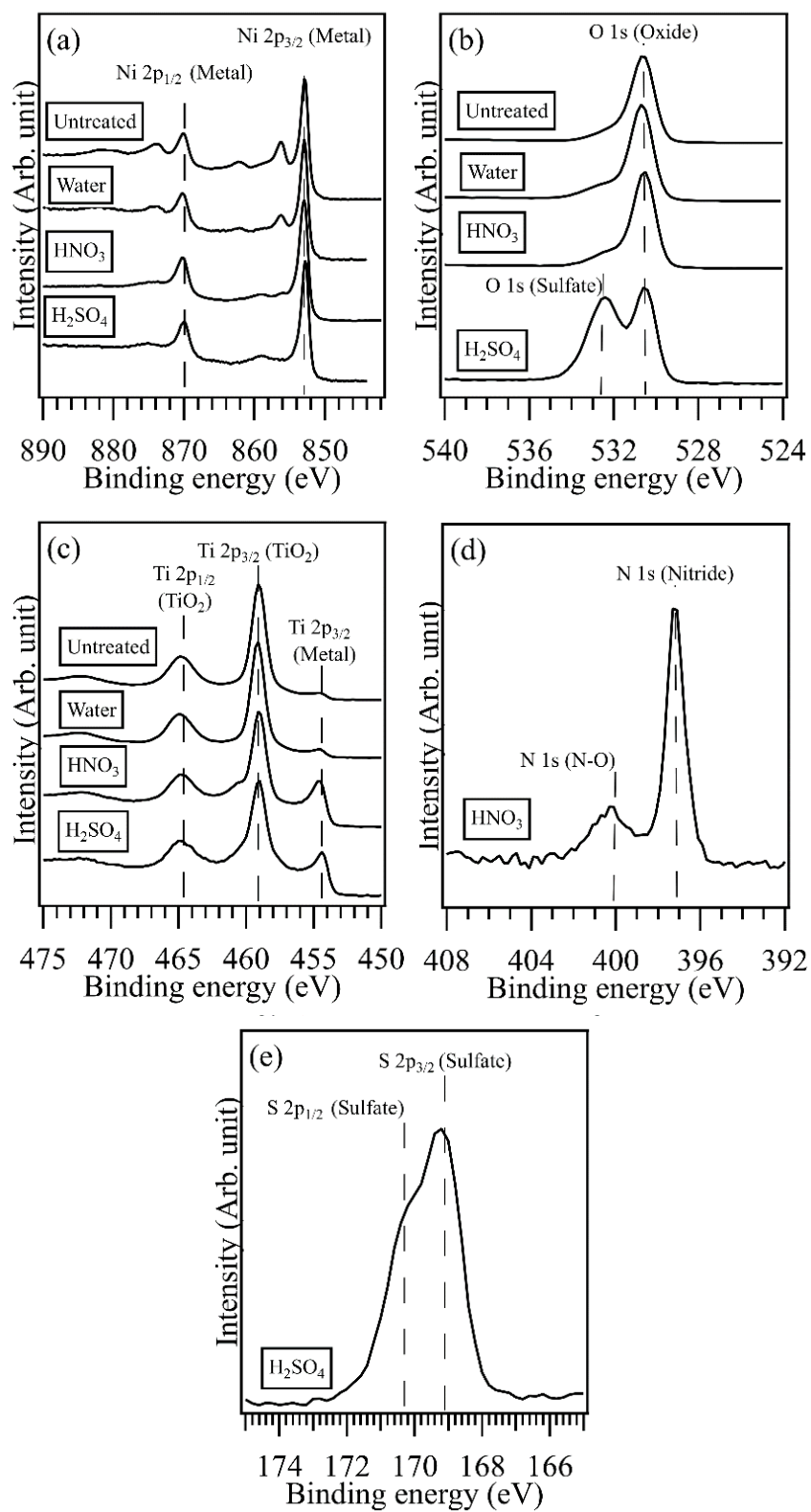


図 4-2 未処理、水、HNO<sub>3</sub>、そして H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸漬した NiTi 合金表面の (a) Ni 2p、(b) O 1s、(c) Ti 2p、(d) N 1s、そして (e) S 2p スペクトル。これらは TOA90° で取得された。

#### 第4章 酸溶液浸漬、さらに熱酸化処理を施した NiTi 合金表面の XPS 分析

さらに、我々は Ni 2p<sub>3/2</sub> スペクトルにおける小さいピークに注目した。最表面からの情報を得るため、Ni 2p<sub>3/2</sub> スペクトルは TOA15°で再び測定された。TOA15°の Ni 2p<sub>3/2</sub> スペクトルを TOA90°のスペクトルと重ねて、図 4-3 に示す。ここで、全てのスペクトルは金属状態に対応する 852.9 eV のピーク強度で規格化された。TOA を小さくしたとき、金属状態のピークに対して、小さいピークの強度が上昇し、これは小さいピークの起源が最表面にあること示している。この小さいピークの形状から化学状態を帰属するため、次の方法を実施した。まず、酸化物層や汚染物をアルゴンイオンスパッタで除去した、正常な NiTi 合金表面から金属状態の Ni 2p スペクトルを取得し、図 4-3 における Ni 2p スペクトルから、その金属成分のスペクトルを除去した。ここで、全てのスペクトルは 852.9 eV の強度で規格化し、スペクトルを除去した典型例を図 4-4 に示す。金属スペクトル除去後の Ni 2p<sub>3/2</sub> スペクトルを図 4-5 に示し、その化学状態を同定するため、Ni 化合物の標準スペクトルと比較した。2つのピークは～854、および 856 eV であり、標準スペクトルと比較すると、それぞれ NiO および Ni(OH)<sub>2</sub> 由来のピークとして同定された。862 eV あたりの小さいピークは Ni 化合物状態のサテライトピークであることがわかる。加えて、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸漬した表面の～856 eV のピークは幅広い形状しており、NiSO<sub>4</sub> 状態から得られたと考えられる。そして、酸溶液に浸漬することで、854～856 eV あたりの小さなピークの強度が減少していた。

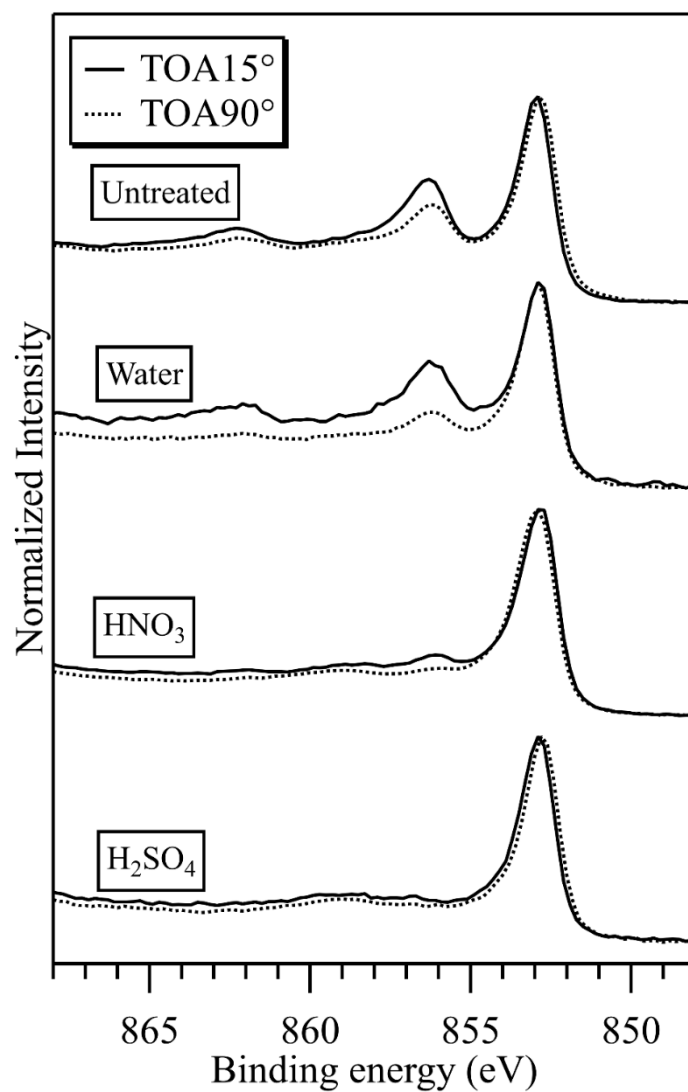


図 4-3 未処理、水、HNO<sub>3</sub>、そして H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸漬した NiTi 合金表面の Ni 2p<sub>3/2</sub> スペクトル。これらは TOA15°で取得され、図 4-3 の TOA90°スペクトルの重ね、852.9 eV のピーク強度で規格化した。

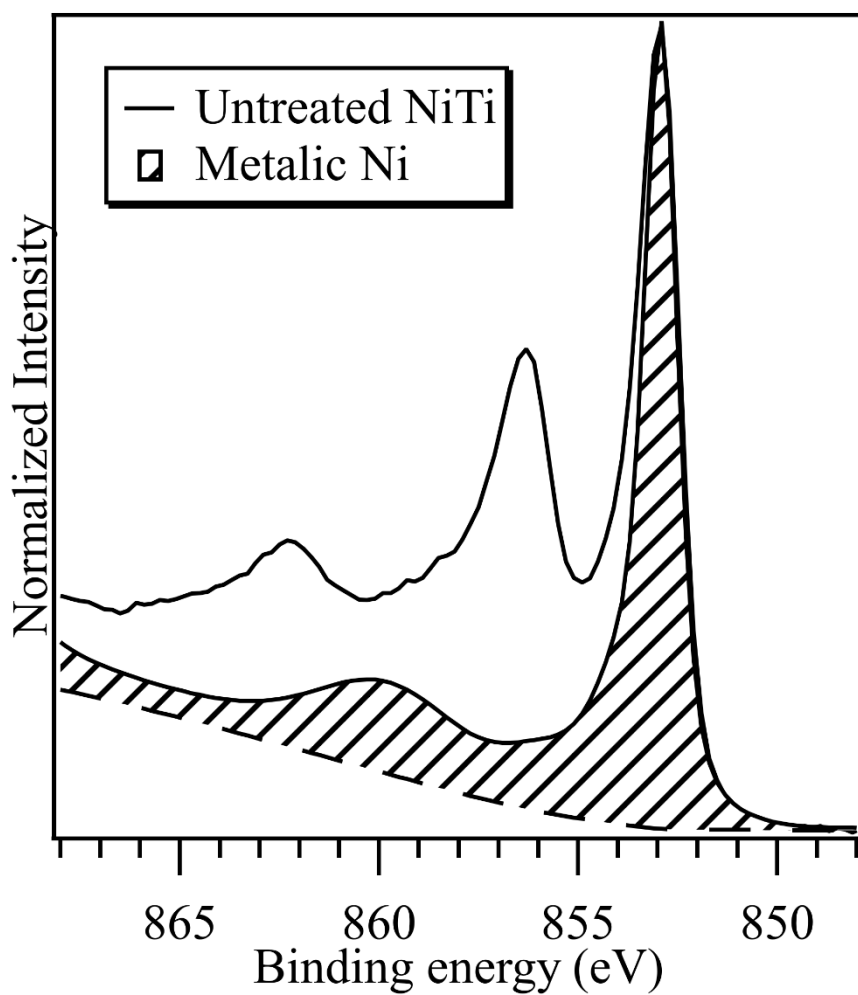


図 4-4 TOA15°の未処理 NiTi 合金の Ni 2p スペクトルと金属状態の NiTi の Ni 2p スペクトルと重畳させた状態。ピーク強度は 852.9 eV のピーク強度で規格化した。

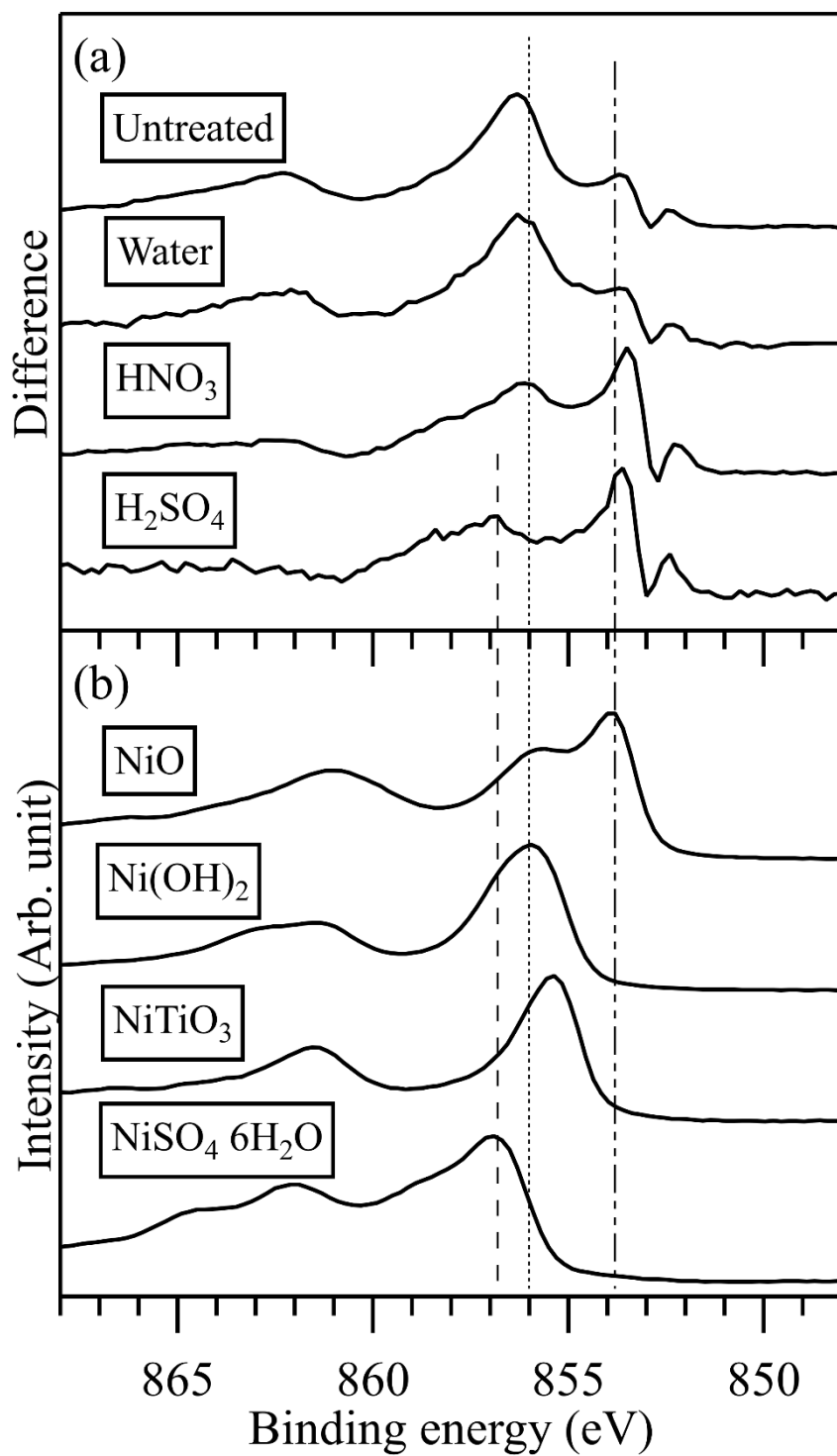


図 4-5 (a)未処理および溶液浸漬された NiTi 合金表面から取得され、その後、金属状態の Ni 成分を除いた Ni 2p<sub>3/2</sub> スペクトル。そして、(b) NiO、Ni(OH)<sub>2</sub>、NiTiO<sub>3</sub>、そして NiSO<sub>4</sub> 6H<sub>2</sub>O の標準スペクトル。

これら XPS 分析の結果から、酸溶液に NiTi 合金を浸漬することの主な効果は Ni(OH)<sub>2</sub> の除去と金属 Ti を露出させることであった。Ni(OH)<sub>2</sub> の除去効果に関して、熱力学の観点から説明が可能である。Ni(OH)<sub>2</sub> と酸溶液中の H<sup>+</sup> との化学反応は以下の式で表現される<sup>82</sup>。



酸溶液に NiTi 合金に浸漬させた時、ギブス自由エネルギーが負の値であることは自発的に Ni(OH)<sub>2</sub> が溶解することを示唆している。NiTi 合金上の Ni と Ti の元素比 ([Ni]/[Ti]) は Ni 2p および Ti 2p スペクトルの積分強度から計算され、その結果を表 4-1 にまとめた。未処理合金の [Ni]/[Ti] は、水に浸漬することで減少している。この差は水の中で NiTi 合金表面から Ni(OH)<sub>2</sub> が僅かに溶解したためである。水の pH は空気に曝すことによって減少すると解釈されており<sup>83</sup>、水中の H<sup>+</sup> と反応することによって、Ni(OH)<sub>2</sub> が溶解することを示唆している。他方、酸溶液に浸漬させた時、Ni(OH)<sub>2</sub> が除去されているにも関わらず、[Ni]/[Ti] は上昇した。そして、酸溶液浸漬によって、Ti 2p スペクトルにおいて金属 Ti に対するピークが上昇した。これらの結果は、TiO<sub>2</sub> 層の除去と同時に Ni(OH)<sub>2</sub> も除去しており、最表面の酸化層直下の金属面を暴露させていることを示唆している。しかし、一般的に金属を酸化させる振舞いをする HNO<sub>3</sub> に浸漬させることで、Ti の酸化を促進されるはずである<sup>83</sup>。我々は最表面層における Ni の存在が、このような矛盾した結果をもたらしたと予想している。Ni と Ti に関わる複雑な化学反応は最表面における原子レベルの分析をもって慎重に議論しなければ行けず、XPS 分析の対象外の現象であると考ええる。

他の注目すべき現象として、HNO<sub>3</sub> 溶液に浸漬させたことによる窒化物の形成である (図 4-2)。我々が知る限り、この現象は報告されていない。TiN の自由エネルギーは -309.6 kJ mol<sup>-1</sup> であるため<sup>84</sup>、金属 Ti と N 原子が接触した時、窒化現象は発生する。しかし、Ti 金属

の表面は  $\text{TiO}_2$  から成る不動態膜に覆われているため、金属状態との直接的な反応は発生しない。前述した通り、酸溶液浸漬によって NiTi 合金表面の Ti 酸化物層は分解され、不動態直下の金属 Ti は溶液と合金界面へ曝され、直接、窒素原子と反応していることを示唆している。現段階ではこれは仮説であり、この窒化現象の解明に向け、更なる実験が必要な状況である。

表 4-1 未処理および水、酸溶液に浸漬した NiTi 合金表面の不動態膜における原子濃度と Ni と Ti の比 ( $[\text{Ni}]/[\text{Ti}]$ )。すべての値は、図 4-2 のスペクトルから得られた。

	Ni	O	Ti	N	S	$[\text{Ni}]/[\text{Ti}]$
Untreated	8.0	65.8	26.2	-	-	0.339
Water	6.3	67.0	26.7	-	-	0.185
$\text{HNO}_3$	19.0	48.3	28.1	4.6	-	0.676
$\text{H}_2\text{SO}_4$	12.3	62.5	20.4	-	4.7	0.612



### 4-3-2 熱酸化処理による表面酸化層の成長挙動

水、または酸溶液浸漬によって処理し、その後、大気中で 723 K で熱酸化処理させた NiTi 合金のデプスプロファイルを図 4-6 として示す。ここで、前処理なしで熱酸化させた表面も比較で示した。酸化物層の厚さは、表面層と基板の界面の位置として、プロファイル上における O と Ti の交点に対応しているという定義の下、デプスプロファイルから推定された。酸溶液に事前に浸漬された表面において、酸化膜の厚さの上昇、および最表面における Ni 濃化領域の除去された状態がみられる。未処理および水浸漬された表面における酸化層は ~130 nm で、最表面に Ni 濃度は ~20 at. % であった。しかし、HNO<sub>3</sub> および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸漬させた表面層の厚さは、それぞれ ~160 nm および ~200 nm であり、最表面の Ni 濃度は 6 at. % 以下だった。興味深いことに、前処理としての酸溶液は、熱酸化処理によって形成される酸化層に影響していた。

この Ni 濃化現象を理解する手掛かりを得るため、熱酸化 NiTi 合金表面の Ni 2p および Ti 2p スペクトルを取得し、因子分析を実施した結果を図 4-7 に示す。NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> の成分スペクトルを使って、各成分の重みを計算した。図 4-8 に因子分析によるスペクトル解析によって計算された化学状態の比率を示す。前処理なしの熱酸化合金の表面は ~30 at. % の NiO と ~35 at. % の TiO<sub>2</sub> および NiTiO<sub>3</sub> で構成されており、水浸漬させた場合、その NiO 濃度は減少した。さらに、酸溶液浸漬で前処理させた場合、NiO 状態はほとんど検出されなくなり、TiO<sub>2</sub> の割合は上昇した。この結果に関して、Ni 濃化の起因は最表面の NiO であることが考えられるが、HNO<sub>3</sub> および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液の浸漬された NiTi 合金表面では NiO はほとんど形成されていなかった。まず、NiTi 合金を加熱すると、Ti の優先的な酸化と最表面で Ni 濃化領域が現れる。しかし、この現象は、事前に HNO<sub>3</sub> および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸漬させた表面だった場合、Ni 濃化領域はほとんど現れない (図 4-6)。さらに、HNO<sub>3</sub> および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸漬させることで、もたらされる未処理合金表面の変化は、Ni(OH)<sub>2</sub> の除去であった (図 4-5)。これらの結果は熱酸化処理後の Ni 濃化現象は、NiTi 合金表面に元々存在していた

Ni(OH)<sub>2</sub> によるものであることを示唆している。表面上の Ni(OH)<sub>2</sub> は脱水反応により、523 K 以上で加熱している間で NiO に変換し<sup>85</sup>、その後、NiO は熱エネルギーが与えられているにもかかわらず、合金の最表面に残り続けた。

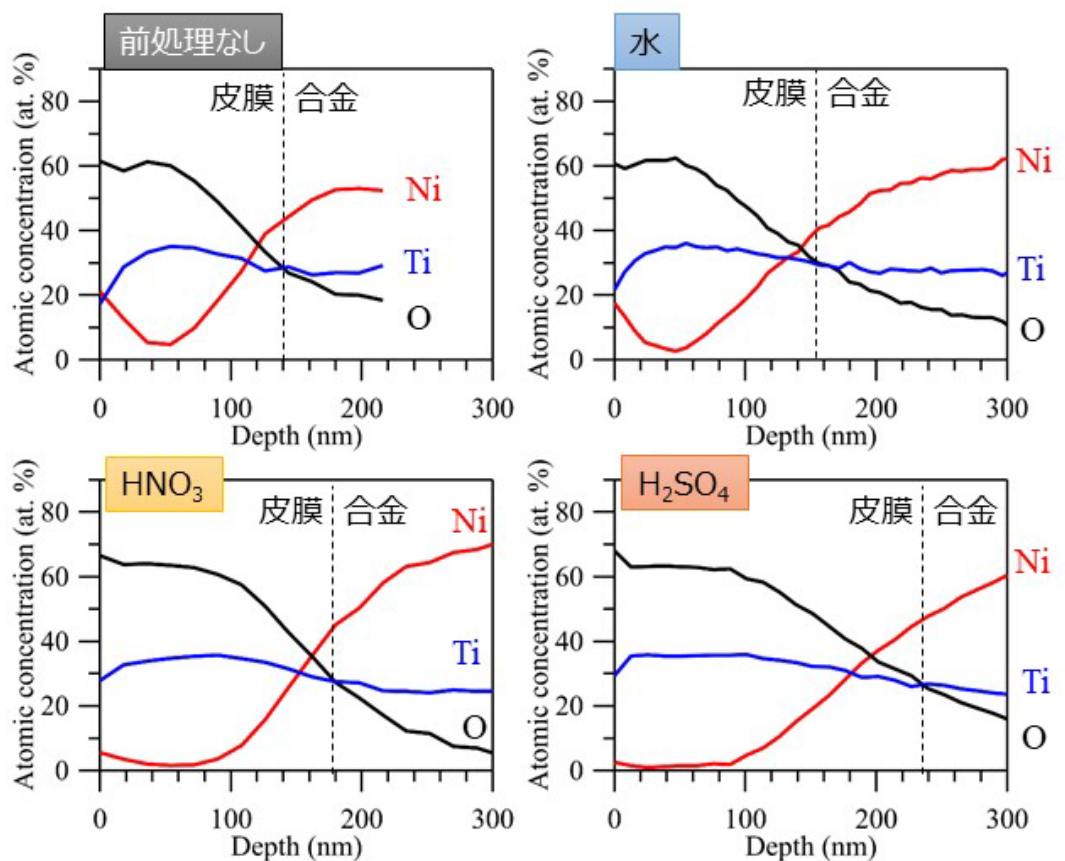


図 4-6 大気雰囲気下、723 k で熱酸化 NiTi 合金のデプスプロファイル。(a)未処理 NiTi 合金、および(b)水、(c)HNO<sub>3</sub>、そして、(d)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸漬させた NiTi 合金に熱酸化処理を行った。

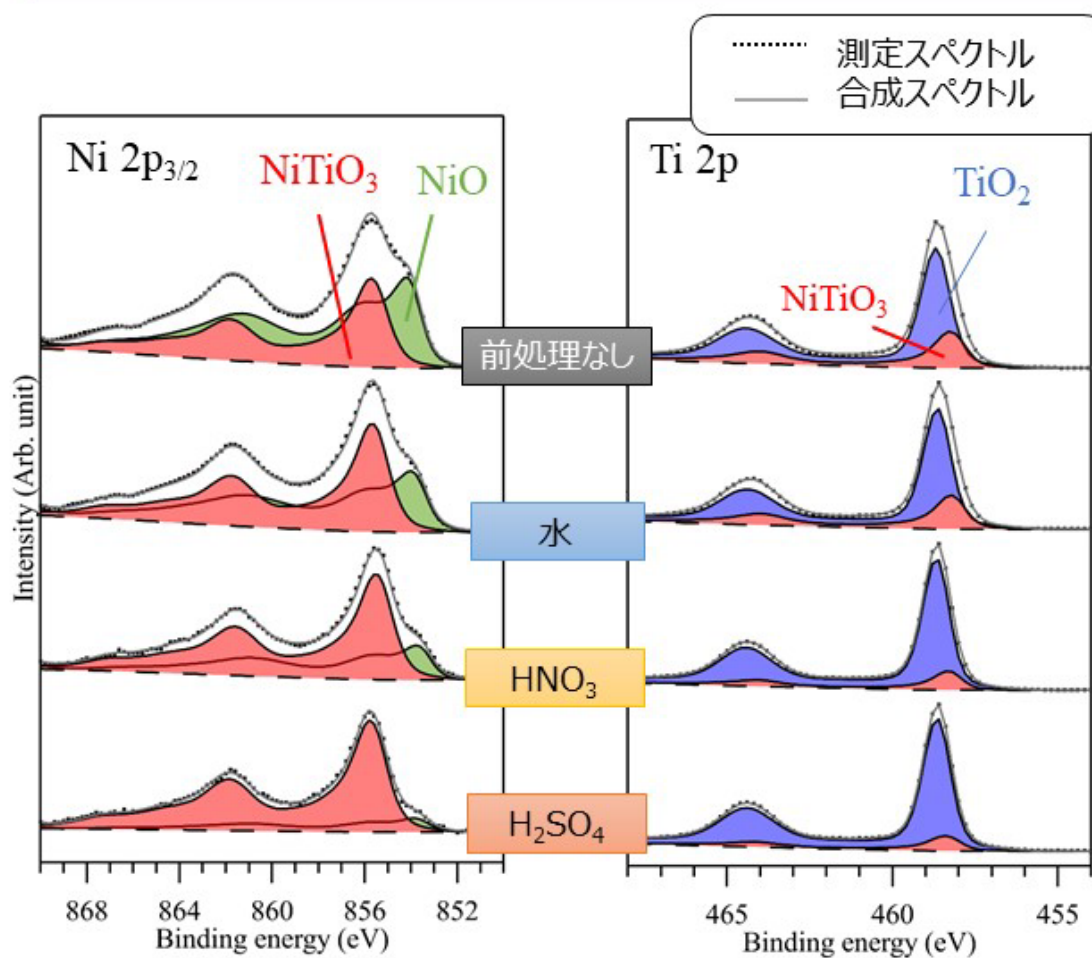


図 4-7 熱酸化 NiTi 合金の表面から得られた Ni 2p および Ti 2p スペクトルに、その成分として NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> を用いた因子解析を実施したスペクトル。ここで、TOA は 90° で設定し、バックグラウンド除去は Tougaard 法で行った。熱酸化処理は 723 K で未処理合金、そして、水、HNO<sub>3</sub>、および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸漬させた合金に施した。

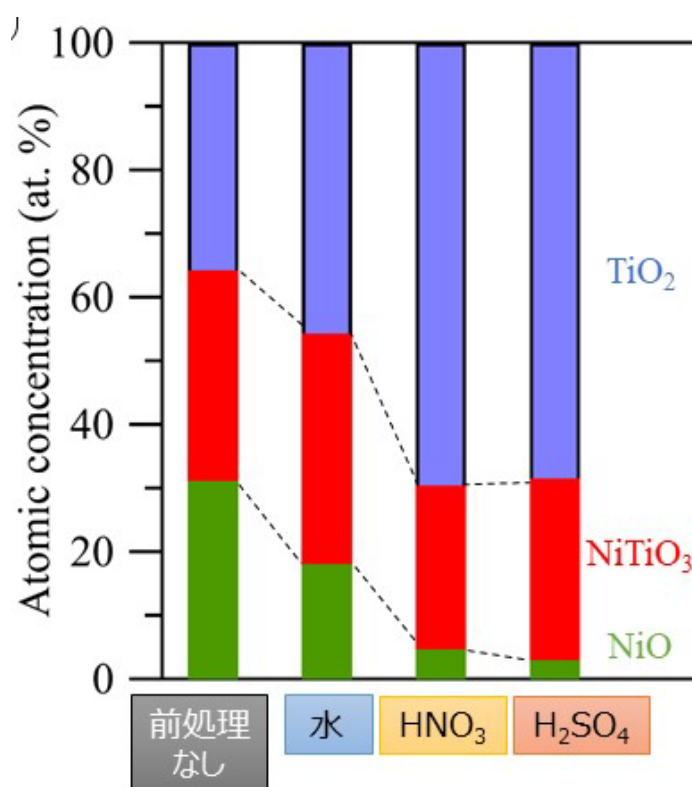


図 4-8 熱酸化 NiTi 合金の表面層における化学状態の濃度。ここで、723 K の熱処理は未処理合金、および水、HNO<sub>3</sub>、および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 容器による溶液浸漬させた表面に実施した。この濃度は図 4-6 のスペクトルの因子分析の結果から計算されたものである。

さらに、熱酸化処理によって形成された酸化層の厚さは、酸溶液に浸漬させた時に上昇した (図 4-6)。結果として、厚さは未処理表面のものと比較して 1.5 倍だった。酸素の内方拡散と合金構成元素の外方拡散が、酸化の進行を支配している。酸素の拡散係数は、酸化物の密度に依存しており、内方拡散のスピードを支配している。NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> の密度はそれぞれ ~6.7、~4.2、そして ~4.6 g・cm<sup>-3</sup> であり、NiO の存在が酸素の拡散を妨げていることを示唆している<sup>86-88</sup>。この原理に基づくと、酸溶液浸漬による Ni 濃化領域の除去は酸化層を厚くさせることになる。

### 4-4 結論

本研究では、NiTi 合金表面に対する  $\text{HNO}_3$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液浸漬の効果、および加熱による酸化層の成長に対する影響を調査した。大気雰囲気下における NiTi 合金表面で形成された不動態膜は主成分として  $\text{TiO}_2$ 、副成分として  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  および  $\text{NiO}$  で構成されていた。大気雰囲気、723 K で熱酸化させた時、最表面の  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  は脱水反応により  $\text{NiO}$  に変性し、Ni 濃化領域の出現をもたらした。他方、NiTi 合金表面に対する酸溶液浸漬は化学反応により、不動態膜中の  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  を溶解させる。したがって、浸漬された合金の酸化中に  $\text{NiO}$  から成る Ni 濃化領域は形成されず、表面にある  $\text{NiO}$  が除去されたことによって酸化層の厚さは上昇した。

## 第 5 章 結言

ニッケルチタン (NiTi) 合金は、形状記憶性および超弾性といった機械的特性を有していることから、医療材料からロボットの構成部品まで幅広く使用されているが、Ni イオン溶出によるアレルギー作用の誘発、Ni を含む酸化物形成による接合不良などの課題がある。これら課題を解決するには、その酸化によって形成される NiTi 合金の表面酸化物を解析していく必要がある。これまでの研究では、熱酸化によって合金表面に Ni 濃化層が形成される。さらに、事前に酸溶液浸漬して、さらに熱酸化すれば、この Ni 濃化層は消滅する。本研究では、NiTi 合金表面における特異な酸化挙動を明らかにすることを目指して、(1) NiTi 合金表面に形成する酸化物の XPS 解析方法の確立すること、そして(2) 酸溶液浸漬で不動態化させた後、さらに熱酸化処理を施した NiTi 合金表面の化学状態を調査するため、詳細に XPS 分析を実施した。以下に本研究により得られた知見をまとめ、NiTi 合金が抱える課題解決に向けた今後の展望を述べる。

第 3 章では、NiTi 合金表面で形成される酸化物である、NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> の複数の化学状態が混在した光電子スペクトルの解析方法として、各成分スペクトルを使った因子分析の適用可能性に関して検討した。NiO、TiO<sub>2</sub>、そして NiTiO<sub>3</sub> から成るモデル試料は複雑な形状の Ni 2p スペクトルとサテライトピークを有しており、因子分析を用いて NiO と NiTiO<sub>3</sub> の比を精確に計算することができた。対照的に、NiTiO<sub>3</sub> および TiO<sub>2</sub> の両方を含んでいるにも関わらず、左右対称の形状をもった Ti 2p スペクトルが検出され、因子分析でも精確な定量を行うことができなかった。しかし、理論値と計算値が直線の線形関係であり、これを検量線として用いることで、精確な定量比を導き出すことが可能である。この因子分析を使った解析は、実際に熱酸化させた NiTi 合金表面のスペクトルでも適用することが可能であり、合金表面における NiO、TiO<sub>2</sub>、および NiTiO<sub>3</sub> の深さ方向の分布を明ら

## 第5章 結言

かにすることができた。

第4章では、 $\text{HNO}_3$  および  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液に浸漬させた NiTi 合金表面の化学状態の変化、そして、第3章で検討したスペクトル解析方法を活用し、大気雰囲気下 723 K で熱酸化処理を施した合金表面を XPS で精密に解析した。角度分解測定や標準スペクトルを使った解析を組み合わせた方法により、合金表面の不動態膜は主成分として  $\text{TiO}_2$  が、副成分として  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  と  $\text{NiO}$  で構成されていることを明らかにした。その合金表面に存在していた  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  は、大気雰囲気下で 723 K で加熱しても表面に残ったまま、その後、 $\text{NiO}$  に変性していることが考えられる。従って、表面で成長する酸化層には Ti 酸化物と Ni 濃化領域が表面で形成された。しかし、事前に  $\text{HNO}_3$  および  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液に浸漬すると、NiTi 合金の不動態中の  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  を溶解させるため、熱酸化処理でも Ni 濃化層はほとんど現れなかった。表面で存在する Ni 濃化領域は、その密度から酸素の内方拡散を妨げるため、Ni 濃化領域が除去されると、酸化膜が厚くなることがもたらされた。

以上の結果より、NiTi 合金の不動態の組成を明らかにし、そこに含まれる  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  の存在が、熱酸化によって形成される酸化膜表面の組成にも影響することを明らかにした。しかし、NiTi 合金表面で生じる化学反応を完全に理解したわけではない。

第4章で示したように、酸溶液に浸漬すると不動態膜を形成させるのではなく、金属 Ti が露出してしまう。これは酸化体である硝酸でも確認されており、一般的には矛盾した結果である。本研究では不動態膜中に酸化しにくい Ni が含まれることによって、発生する現象と予想している。この現象を完全に理解するには、不動態膜を構成する  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、そして  $\text{NiO}$  がどのように形成されているか、原子レベルの顕微鏡による形態的解釈が必要であると考えられる。これらを解明できれば、不動態膜が形成されているにも関わらず、生体内などで NiTi 合金から溶出する機序の解明や、様々な表面処理プロセスの課題解決に繋がることが期待される。また、硝酸浸漬だけでも窒化物が形成されるなど、未解決な現象があり、まだ、NiTi 合金の表面解析は研究の余地がある分野と考えている。

## 参考文献

1. A. Elrefaey, L. Wojarski, J. Janczak-Rusch, W. Tillmann: Vacuum brazing titanium using thin nickel layer deposited by PVD technique, *Mater. Sci. eng. A* 565 (2013) 180-186.
2. Hélio P. Lopes & Mônica A. S. Neves & Carlos N. Elias & Edson J. L. Moreira & José F. Siqueira Jr, Comparison of some physical properties of finger spreaders made of stainless steel or nickel-titanium alloys, *Clin. Oral. Invest.* 15 (2011) 661–665.
3. Hideki Hosoda: Corrosion Behavior of NiTi and Ni-free Ti-based Biomedical Shape Memory Alloys *Zairyo-to-kankyo* 63 (2014) 301-308.
4. J. M. Jani, M. Leary, A. Subic, M. A. Gibson: A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Mater. Des.* 56 (2014) 1078-1113.
5. W. J. Buhler, J. V. Gilfrich, R.C. Wiley: Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi, *J. Appl. Phys.*, 34 (1963) 1475-1477.
6. S. Miyazaki, K. Otsuka, Y. Suzuki, *Scri. Metall.*, Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti-50.6at. % Ni alloy: 15 (1981) 287-292.
7. B. Thierry, M. Tabrizian, C. Trepanier, O. Savadogo, L'H. Yahia: Effect of surface treatment and sterilization processes on the corrosion behavior of NiTi shape memory alloy, *J Biomed Mater Res*, 51, 685–693, 2000.
8. 齊田芳久、大腸狭窄に対するステント治療の現状と展望、*日本消化器内視鏡学会雑誌*、55 (2013),1-9
9. S. Shabalovslaya, J. Anderegg, J. V. Hunbeeck: Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications, *Acta Biomaterialia* 4 (2008) 447-467.
10. H.H. Huang, H.Y. Chiu, H.T. Lee, S.C. Wu, H.W. Yang, K.H. Su, and C.C. Hsu: Ion Release from NiTi Orthodontic Wires in Artificial Saliva with Various Acidities, *Biomaterials* 24 (2003) 3585–



- 3592.
11. B. O'Brien, W. Carroll, The evolution of cardiovascular stent materials and surfaces in response to clinical drivers: A review, *Acta Biomaterialia* 5 (2009) 945-958.
  12. N. Ohtsu, S. Suginishi: Antibacterial effect of Nickel-titanium alloy owing to nickel ion release. M. Hirano, *Appl. Surf. Sci.*, 405 (2017) 215-219.
  13. D. Batalu, F. Nastase, M. Militaru, M. Gherghiceanu, P. Badica: NiTi coated with oxide and polymer films in the in vivo healing processes, 8(1) (2019) 914-922.
  14. E. A. Sparague, J. C. Palmaz: A Model System to Assess Key Vascular Responses to Biomaterials, *J. Endovasc. Ther.* 12 (2005) 594-604.
  15. C. F. Dunne, K. Roche, B. Twomey, D. Hodgson, K. T. Stanton: Blast Coating of superelastic NiTi Wire with PTFE to Enhance Wear Properties, *Shap. Mem. Superelasticity* 1 (2015) 41-49.
  16. L. Wang, Y. Qiu, Y. Fan, X. Li, X. Han: Reversible contraceptive effect of the oviduct plug with nickel–titanium shape memory alloy and silicone rubber in rabbits, *Contraception* 83 (2011) 373-377.
  17. 新家俊郎、冠動脈ステントの進化、冠疾患誌、22 (2016) 34-38.
  18. G. Nakazawa, F. Otsuka, M. Nakano, M. Vorpahl, S. K. Yazdani, E. Laditch, F. D. Kolodgie, A. V. Finn, R. Virmani: The Pathology of neoatherosclerosis in human coronary implants bare-metal and drug-eluting stents, *J. Am. Coll. Cardiol.*, 57 (2011) 1314-1322.
  19. 寺内美奈、前場恒太、島田明、形状記憶合金とモータを併用したロボット指の実現、電磁論 D、128 (2008) 654-650.
  20. A. Sinkar, A. Pandey, C. Mehta, S. Karthick, S. Jayachandran, K. Ahash, and I. A. Palani: Design and Development of wall climbing Hexapod Robot with SMA actuated suction gripper, *Procedia Computer Science* 133 (2018) 222-229.

## 参考文献

21. 金城考俊、青木岳史、球体外殻を持つ歩行ロボットの跳躍動作の実現、設計工学、54 (2018) 111-122.
22. J.P Oliveira, R.M. Miranda, F. M. B. Fernandes: Welding and Joining of NiTi Shape Memory Alloys: A Review, *Progress in Materials Science* 88 (2017) 412-466.
23. S. LÜ, Z. Yang, H. Dong: Welding of shape memory alloy to stainless steel for medical occlude, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23(2013) 156–160.
24. G. Qin, C. Feng, H. Ma: Suppression mechanism of weld appearance defects in tandem TIG welding by numerical modeling, *J. Mater. Res. Technol.* 14 (2021) 160-173.
25. K.S. Senkevich: A STUDY OF THE MICROSTRUCTURE OF DIFFUSION JOINTS OF TINI-BASE ALLOYS, *Metal Science and Heat Treatment*, 55 (2014), 11-12
26. 岡田直樹、藤井巧隆、石川佳樹、小野田元伸、金熙榮、宮崎修一、Ti-Ni-Zr 合金の形状記憶特性と加工性に及ぼす Zr 濃度の影響、*日本金属学会誌*、72 (2008) 152-157
27. D. König, R. Zarnettam A. Savan, H. Bruken, A. Ludwig: Phase transformation, structural and functional fatigue properties of Ti-Ni-Hf shape memory thin films, *Acta Materialia*, 59 (2011) 3267-3275.
28. D. A. Armitage, D. M. Grant, Characterization of surface-modified nickel titanium alloys, *Mater. Sci. Technol.* A349 (2003) 89-97.
29. B. O' Brien, W. M. Carroll, M. J. Kelly, Passivation of nitinol wire for vascular implants-a demonstration of the benefits: *Biomaterials* 23 (2002) 1739-1748.
30. B. Yuan, H. Li, Y. Gao, C. Y. Chung, M. Zhu: Passivation and oxygen ion implantation double surface treatment on porous NiTi shape memory alloys and its Ni suppression performance. *Surf Coat Tech.* 204 (2009) 58-63.
31. L. Jinlong, L. Tongxiang, W. Chen, D. Limin: Surface corrosion enhancement of passive films on NiTi shape memory alloy in different solutions, *Mater. Sci. Eng. C.* 63 (2016) 192-197.

32. A. W. Hansen, L. V. R. Beltrami, L. M. Antonini, D. J. Villarinho, J. C. Klein das Neves, C. E. B. Marino, C. Malfatti: Oxide Formation on NiTi surface: Influence of the Heat Treatment Time to Achieve the Shape Memory, *Materials Research*, 18(5) (2015) 1053-1061.
33. G. S. Firstov, R. G. Vitchev, H. Kumar, B. Blanpain, J. V. Humbeeck: Surface oxidation of NiTi shape memory alloy, *Biomaterials*, 23 (2002) 4863-4871.
34. 日本分光学会、X線光電子分光法、講談社 (2018)
35. A. C. Breeson, G. Sankar, G. K. L. Goh, R. G. Palgrave: Phase quantification by X-ray photoelectron valence band analysis applied to mixed phase TiO<sub>2</sub> powders, *Appl. Surf. Sci.*, 423 (2017) 205-209.
36. B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, J. Zemek, P. Jiricek, A. Kromka, N. Rangam: C sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> hybridisations in carbon nanomaterials-XPS and (X)AES study, *Appl. Surf. Sci.*, 452 (2018) 223-231.
37. A. Bartnik, H. Fiedorowicz, R. Jarocki, J. Kostecki, M. Szczurek, O. Chernyayeva, J. W. Sobczak: *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 184 (2011) 270-275.
38. J. Metson, Charge compensation and binding energy referencing in XPS analysis: *Surf. Interface Anal.*, 27 (1999) 1069-1072.
39. S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn: Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation, *Surf. Interface Anal.*, 35 (2003) 268-275.
40. 田沼茂雄、表面電子分光法における電子の散乱効果の研究、*表面科学*、27 (2006)、657-661.
41. M. P. Seah: An accurate and simple universal curve for the energy-dependent electron inelastic mean free path, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 44 (2012) 497-503.
42. A. G. Shard, J. D. P. Counsell, D. J. H. Cant, E. F. Smith, P. Navabpour, X. Zhang, C. J. Blomfield:

- Intensity calibration and sensitivity factor for XPS instruments with monochromatic Ag L $\alpha$  and Al K $\alpha$  sources, *Surf. Interface Anal.*, 51 (2019) 763-773.
43. 高木康多、横山利彦、岩澤康裕、雰囲気制御型硬 X 線光電子分光による固体高分子形燃料電池電極のオペランド計測、表面と真空、62 (2019) 33-38.
44. I. Shimabukuro, Y. Hatakeyama, S. Shiraishi,: Capacitance Properties and Durability of Various Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes for Electric Double Layer Capacitor, *Electrochemistry*, 88 (2020) 369-373.
45. T. Horimoto, N. Kannari, K. Sato: Boron-Carbon-Nitrogen-Containing Heterogeneous Catalysts for Base-Catalyzed Reaction, *Appl. Surf. Sci.*, 558 (2021) 149841.
46. D. Jaeger, J. Patscheider: A complete and self-consistent evaluation of XPS spectra of TiN, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 185 (2012) 523-534.
47. A. C. Breeson, G. Sankar, G. K. L. Goh, R. G. Palgrave: Phase quantification by X-ray photoemission valence band analysis applied to mixed phase TiO<sub>2</sub> powders, *Appl. Surf. Sci.*, 423 (2017) 205-209.
48. 三井所亜子、稲葉雅之、XPS 分析のための Ar-GCIB による表面クリーニング条件の検討、*Journal of Surface Analysis*, 24 (2017) 47-55.
49. KRATOS ANATICAL A SHIMADZU GROUP COMPANY, AXIS NOVA ユーザーズマニュアル (2011)
50. D. A. Shirley: High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, *Phys. Rev. B.*, 5 (1972) 4709-4714.
51. S. Tougaard: Universality Classes of Inelastic Electron Scattering Cross-sections, *Surf. Interface Anal.* 25(3) (1997) 137-154.
52. A. Vesel, M. Mozetic, A. Zalar: XPS study of oxygen plasma activated PET, *Vacuum*, 82 (2007) 248-251.

53. 日本分光学会、X線分光法、講談社 (2018)
54. 粉末 X 線解析の実際、朝倉書店 (2018)
55. M. Li, J. Yuan, X. Gao, E. Liang, C. Wang: Structure and optical absorption properties of NiTiO<sub>3</sub> nanocrystallites, *Appl. Phys. A*, 122 (2016) 725-732.
56. L. Mi, Y. Huang, L. Qin, H. J. Seo: Improved photo-degradation of dyes over Ag-loaded NiTiO<sub>3</sub>: V nanorods on visible-light-irradiation, *Mater. Res. Bull.*, 102 (2018) 269-276.
57. B. Inceesungvorn, T. Teeranunpong, J. Nunkaew, S. Suntalelat, D. Tantraviwat: Novel NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite with enhanced photocatalytic performance under visible light, *Catal. Commun.*, 54 (2014) 35-38.
58. T. Pham, E. W. Shin: Influence of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> precursors in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiTiO<sub>3</sub> composites in photocatalytic behavior and the interconnection between g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and NiTiO<sub>3</sub>, *Langmuir*, 34 (2018) 13144-13154.
59. A. Moghtada, A. Shahrouzianfar, R. Ashiri: Facile synthesis of NiTiO<sub>3</sub> yellow nano-pigments with enhanced solar radiation reflection efficiency by an innovative one-step method at low temperature, *Dyes Pigm.*, 139 (2017) 388-396.
60. R. Tursun, J. Tan, Q. Yu, Y. Su, L. Xiao: Effect of annealing temperature on the structural and solar heat shielding performance of NiTiO<sub>3</sub> nanopowder, *Sol. Energy*, 159 (2018), 697-703.
61. A.R. Phani, S. Santucci: Structural characterization of nickel titanium oxide synthesized by sol-gel spin coating technique, *Thin Solid Films*, 396 (2001) 1-4.
62. D.J. Taylor, P.F. Fleig, R.A. Page: Characterization of nickel titanate synthesized by sol-gel processing, *Thin Solid Films*, 408 (2002) 104-110.
63. E.D. Gaspera, A. Martucci: Sol-gel thin films for plasmonic gas sensors, *Sensors*, 15 (2015), pp. 16910-16928
64. J.B. Bellam, M.A. Ruiz-Preciado, M. Edely, J. Szade, A. Jouanneaux, A.H. Kassiba: Visible-

- light photocatalytic activity of nitrogen-doped  $\text{NiTiO}_3$  thin films prepared by a co-sputtering process, *RSC Adv.*, 5 (2015) 10551-10559.
65. T. Varga, T.C. Droubay, M.E. Bowden, P. Nachimuthu, V. Shutthanandan, T.B. Bolin, W.A. Shelton, S.A. Chambers: Epitaxial growth of  $\text{NiTiO}_3$  with a distorted ilmenite structure, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 5534-5541.
66. G.M. Kale: Electrochemical determination of gibbs energy of formation of  $\text{NiTiO}_3$  (Ilmenite), *Metall. Mater. Trans. B*, 29 (1998) 31-38
67. J.M. Conny, C.J. Powell: Standard test data for estimating peak parameter errors in X-ray photoelectron spectroscopy III. errors with different curve-fitting approaches, *Surf. Interface Anal.*, 29 (2000) 856-872.
68. K.M.M. Evoy, M.J. Genet, C.C. Dupont-Gillain: Principal component analysis: a versatile method for processing and investigation of XPS spectra, *Anal. Chem.*, 80 (2008) 7226-7238.
69. K. Artyushkova, J.E. Fulghum: Quantification of PVC-PMMA polymer blend compositions by XPS in the presence of x-ray degradation effects, *Surf. Interface Anal.*, 31 (2001) 352-361.
70. N. Ohtsu, K. Sakamoto, Y. Hirano, M. Yamane: XPS analysis of a heat-treated NiTi surface for elucidating Ni segregation phenomena: *Surf. Interface Anal.*, 48 (2016) 488-492.
71. N. Fairley, V. Fernandez, M. Richard-Plouet, C. Guillot-Deudon, J. Walton, E. Smith, D. Flahaut, M. Greiner, M. Biesinger, S. Tougaard, D. Morgan, J. Baltrusaitis: Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Surf. Sci. Adv.* 5 (2021) 100112.
72. M.P. Seah, I.S. Gilmore, S.J. Spencer: Background subtraction II. General behavior of REELS and the Tougaard universal cross section in the removal of background in AES and XPS, *Surf. Sci.*, 461 (2000) 1-15.
73. F. Larachi, J. Pierre, A. Adnot, A. Bernis: Ce 3d XPS study of composite  $\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{2-y}$  wet

- oxidation catalysts, *Appl. Surf. Sci.*, 195 (2002) 236-250.
74. Q.G. Yan, W.Z. Weng, H.L. Wan, J. Toghiani, R.K. Toghiani, C.U. Pittman Jr: Activation of methane to syngas over a Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst, *Appl. Catal. A*, 239 (2003) 43-58
75. M. S. Kalairai, H. Banerjee, C. M. Lim, P. Chen, H. Ren: Hydrogel-matrix encapsulated Nitinol actuation with self-cooling mechanism. *RSC Adv.* 2019; 9: 34244-34255.
76. M. S. Kong, D. Srinivasu, D. Axinte, W. Voice, J. McGourlay, B. Hon: On geometrical accuracy and integrity of surfaces in multi-mode abrasive waterjet machining of NiTi shape memory alloys. *CIRP Annals.* 2013; 62: 555-558.
77. M. A. Seabolt, W. R. Ogden, A. R. Chourasia, A. Ishida: A study of amorphous Ti-Ni alloys by X-ray photoelectron spectroscopy. *J Electron Spectroscopy and Related Phenom.* 135(2-3) (2004) 135-141.
78. G. M. Ingo, C. Riccucci, G. Bultrini, S. Dirè, G. Chiozzini. THERMAL AND MICROCHEMICAL CHARACTERISATION OF SOL-GEL SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> AND  $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{TiO}_2$  CERAMIC MATERIALS: *J. Therm. Anal. Calorim.*, 66 (2001) 37-46.
79. D. L. Legrand, H. W. Nesbitt, G. M. Bancroft: X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine millerite (NiS) surface and the effect of air and water oxidation. *Am. Mineral.* 83 (1998) 1256-1265.
80. Y. C. Zhang, M. Yang, G. Zhang, D. D. Dionysiou: HNO<sub>3</sub>-involved one-step low temperature solvothermal synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals for efficient photocatalytic reduction of Cr (VI) in water. *Appl. Catal. B.*, 142-143(2013) 249-258.
81. A. Rizzo, M. A. Signore, L. Mirengi, T. D. Luccio: Synthesis and characterization of titanium and zirconium oxynitride coatings. *Thin Solid Films.* 517 (2009) 5956-5964.
82. S. E. Ziemniak, P. A. Guilmette, R. A. Turcotte, H. M. Tunison: Oxidative dissolution of nickel metal in hydrogenated hydrothermal solutions. *Corros. Sci.* 50 (2008) 449-462.

83. F. Zhang, J. Liao, J. Lu, J. Niu. Extensive incorporation of carboxyl groups into *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by integrated oxygen doping and HNO<sub>3</sub> oxidation for enhanced catalytic ozonation of *para*-chlorobenzoic acid and atrazine. *Sep. Purif. Technol.* 256 (2021) 117806.
84. X. Kan, J. Ding, H. Zhu, C. Deng, C. Y. Low temperature synthesis of nanoscale titanium nitride via molten-salt-mediated magnesiothermic reduction. *Powder Technol.* 315 (2017) 81-86.
85. S. K. Meher, P. Justin, G. R. Rao: Microwave-Mediated Synthesis for Improved Morphology and Pseudocapacitance Performance of Nickel Oxide. *Appl. Mater. Interfaces*, 3 (2011) 2063-2073.
86. A. Agrawal, H. R. Habibi, R. K. Agrawal, J. P. Cronin, D. M. Roberts, R. Caro-Popowich, C. M. Lampert: Effect of deposition pressure on the microstructure and electrochromic properties of electron-beam-evaporated nickel oxide films. *Thin Solid Films.* 221 (1992) 239-253.
87. U. Diebold: The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* 48(5-8) (2003) 53-229.
88. S. Moghiminia, H. Farsi, H. Raissi: Comparative optical and electrochemical studies of nanostructured NiTiO<sub>3</sub> and NiTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> prepared by a low temperature modified Sol-Gel route. *Electrochim Acta.* 132(2014) 512-523.



## 謝辞

本研究を進めていくにあたって、長きにわたり、厚くご指導ご鞭撻を賜りました指導教員の北見工業大学・地球環境工学科・先端材料物質工学コース 大津直史 教授に心より感謝申し上げます。私が社会人となった後でも、終始お気遣いいただき、学位取得の機会を与えてくださったこと、研究者としての考え方だけでなく、先生もご経験された技術職員としての考え方など、おそらくは通常の博士課程では学べないことまで、ご教授頂いたと思います。重ねて御礼申し上げます。

私の職場である群馬大学・機器分析センターの専任教員である 林 史夫 准教授に心より感謝申し上げます。社会人博士課程に進学する上で、研究を行う許可だけでなく、他分野である本研究を遂行するための環境まで整えて頂きました。予定より時間が掛かってしまいましたが、この学位取得のタイミングまでお待ちいただいたこと、さらに本博士論文の審査までお引き受けいただき、重ねて感謝申し上げます。

通常業務に加え、大変お忙しい中、本博士論文の審査をお引き受けいただいた北見工業大学・地球環境工学科・先端材料物質工学コース 阿部良夫 教授、並びに 大野智也 教授、同大学地域未来デザイン工学科・バイオ食品工学コース 佐藤利次 教授、そして同大学同学科機械知能・生体工学コース 吉田裕 教授に心よりお礼申し上げます。

研究室の同期である、現大阪産業技術研究所 平野満大 氏には、本研究を進めていく上で、様々な相談に乗っていただきました。この協力無くして、本博士論文の執筆まで辿り着かなかったと思います。改めて、御礼申し上げます。

群馬大学・環境創生部門・環境エネルギーコース 佐藤和好 准教授には、突然のご相談にも関わらず、試料調整に関するご助言、さらに実験設備をお貸しいただき、なんとか論文を出版させることができました。改めて、御礼申し上げます。

最後に、いつも暖かく見守っていただきました両親と祖母に感謝いたします。

## 関連論文および学会発表一覧

### 1. 学位論文に関係する内容の原著論文

- 1 **K. Sakamoto**, F. Hayashi, K. Sato, M. Hirano, N. Ohtsu : XPS spectral analysis for a multiple oxide comprising NiO, TiO<sub>2</sub>, and NiTiO<sub>3</sub>, Applied Surface Science (IF=6.707), Vol. 526, 146729
- 2 **K. Sakamoto**, F. Hayashi, N. Ohtsu : XPS study on surface modification of NiTi alloy by acidic solution immersion and subsequent heating in air, Surface and interface analysis (IF=1.607), (in press)

### 2. 学会発表

- 1 坂本 広太、林 史夫、山根 美佐雄、大津 直史 : 「角度分解 XPS を用いた熱酸化 NiTi 合金上における Ni 濃化層形成過程の解明」 日本分析化学会第 66 年会、平成 29 年 9 月 6 日
- 2 Kota Sakamoto, Fumio Hayashi, Naofumi Ohtsu: Formation of Ni-free oxide layer on NiTi alloy by a combination of chemical and thermal treatments, THERMEC'2018 in FRANCE, 2018 年 7 月 7～13 日