

## 表面増強 LIBS 法を用いたニオブ電解研磨液の分析

### ANALYSIS OF NIOBIUM ELECTRO-POLISHING LIQUID USING SURFACE-ENHANCED LIBS METHOD

仁井啓介<sup>#, A)</sup>, 井田義明<sup>A)</sup>, 遠山裕太<sup>B)</sup>, 島津佑輔<sup>B)</sup>, 松本歩<sup>B)</sup>, 八重真治<sup>B)</sup>

Keisuke Nii<sup>#, A)</sup>, Yoshiaki Ida<sup>A)</sup>, Yuta Toyama<sup>B)</sup>, Yusuke Shimazu<sup>B)</sup>, Ayumu Matsumoto<sup>B)</sup>, Shinji Yae<sup>B)</sup>

<sup>A)</sup> Marui Galvanizing Co., Ltd.

<sup>B)</sup> University of Hyogo

#### Abstract

In the production of niobium superconducting cavities, electro-polishing is used as a surface treatment to improve performance. In order to improve the quality of electro-polishing for mass production of cavities, it is necessary to easily analyze and check the amount of niobium dissolved in the electrolyte. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a method for elemental analysis of a sample using emission spectroscopy of plasma generated by laser ablation, and is attracting attention as a method that can easily analyze multiple elements in a variety of environments. This time, we attempted to quantitatively analyze the amount of niobium in the niobium electrolyte after electro-polishing using the surface-enhanced LIBS method, which allows analysis of trace amounts of solution. To improve the sensitivity and accuracy of analysis, porous silicon was used as the substrate. As a result, a linear calibration curve was obtained in the range of dissolved niobium from 1 to 7.5 g/L, indicating that quantitative analysis is possible.

#### 1. はじめに

超伝導加速器に用いられるニオブ製加速空洞は性能向上のため内面に電解研磨 (EP) 処理が施される。国際リニアコライダー (ILC) では約 8000 本のニオブ製加速空洞が必要となり、安定した生産と品質確保のために電解研磨液の管理、特に電解研磨液中のニオブ溶解量の把握や管理が重要となる。しかしながら従来電解研磨液中のニオブ溶解量を分析する場合、電解研磨液はフッ酸を含むため分析機器にダメージを与える、薄めないと分析できない、等の問題があった。また誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) などの高価な分析装置が必要になる[1]。そのため、電解研磨液中のニオブ溶解量を現場で安価に、迅速に分析できる手法の開発が望まれている。

元素分析の方法の一つとしてレーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) がある。これは試料にレーザー光を照射し、そこから発生するプラズマの発光分析を行うことにより元素分析を行う技術である。安価な装置で迅速に多元素をその場分析できる技術として注目されている。

マルイ鍍金工業では、兵庫県立大学と共同で液体試料を分析できる表面増強 LIBS 法を用いてニオブ電解研磨液の分析に取り組んでいる[2]。本研究では、電解研磨液中に溶解したニオブの検出と定量化 (検量線の作成) を試みた。

#### 2. 表面増強 LIBS 分析

LIBS 法による元素分析の原理の模式図を図 1 に示す。レーザー光 (パルスレーザー) を試料に照射すると試料表面が急激に加熱され、試料の構成元素を含むプラズマが発生する (レーザーアブレーション)。このプラズマ内では原子内の電子が高いエネルギー準位にある励起状態となっている。この励起状態から電子が低いエネルギー準位に移るとそのエネルギー差に対応した波長の光を放出する。この光の波長は元素固有のものであるため、発光スペクトルを測定することにより元素を同定できる。また、特定の波長のピーク強度は元素量と相関しているため元素の定量も可能となる。

状態となっている。この励起状態から電子が低いエネルギー準位に移るとそのエネルギー差に対応した波長の光を放出する。この光の波長は元素固有のものであるため、発光スペクトルを測定することにより元素を同定できる。また、特定の波長のピーク強度は元素量と相関しているため元素の定量も可能となる。

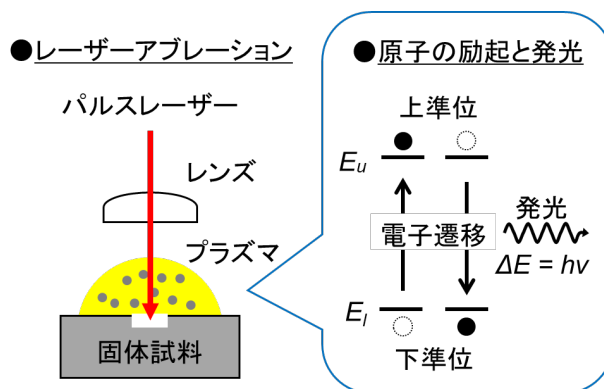


Figure 1: An overview schematic of LIBS.

LIBS 法の特長としては、(1) ICP-AES 等比べて装置が安価、(2) 真空中、大気中、高温、高圧など様々な環境下で分析が可能、(3) 瞬時に発光スペクトルが得られるため迅速な分析が可能、(4) 多元素を同時に検出できる、などが挙げられる。

LIBS 法は主に固体試料の測定に使用されるが、液体試料の測定についても研究が進められている。その一つとして、表面増強 LIBS が注目されている。この手法では、液体試料を基板の上に滴下し、加熱等で溶媒を除去した後、基板に残った蒸発乾固物にレーザーを照射することで行う (図 2 参照)。これにより液体中へ溶解した成分の分析が容易に実施できるが、蒸発乾固物の残り方に

<sup>#</sup> keisuke\_nii@e-marui.jp

よっては十分な強度の信号が得られない、場所によるばらつきが大きくなるという問題があった。この問題を解決する一つの方法として多孔質 Si 基板の使用が提唱されている。表面増強 LIBS の基板に多孔質 Si 基板を用いることにより信号強度の増大、蒸発乾固物の偏りの抑制、繰り返し精度向上の効果があることが確認されている[3, 4]。

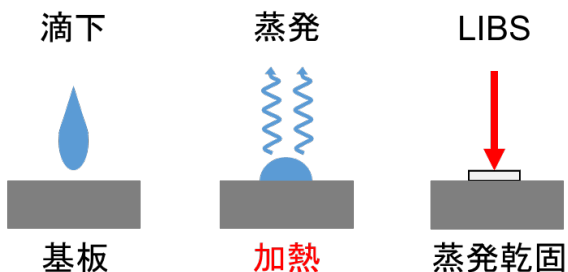


Figure 2: A procedure of surface-enhanced LIBS.

### 3. 多孔質 Si 基板を用いた表面増強 LIBS によるニオブ電解研磨液の分析

#### 3.1 多孔質 Si 基板の作製

表面増強 LIBS にて使用する多孔質 Si 基板の作製手順の模式図と写真を図 3 に示す。

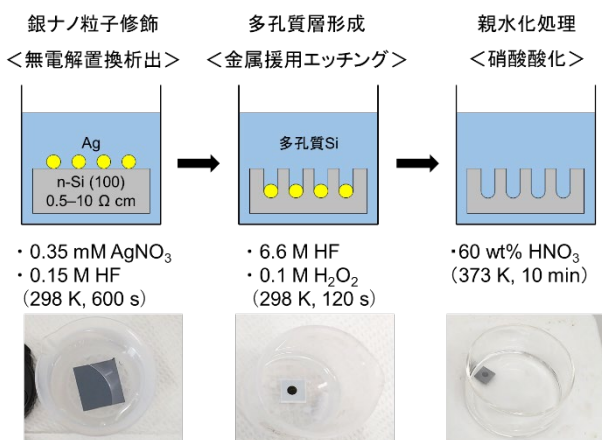


Figure 3: Fabrication procedure for porous silicon substrate.

元となる基板は n 型 Si (100) 基板 (抵抗率 0.5 ~ 10 Ωcm) を用いた。これを硝酸銀 (I) を含むフッ酸水溶液に浸漬する (298 K, 600 sec)。ここで Si 基板表面に置換析出により銀ナノ粒子が修飾される。基板取り出し、水洗、分割、マスキング後に次は過酸化水素を含むフッ酸水溶液に浸漬し (298 K, 120 sec)、金属援用エッチングにより多孔質層形成を行う。基板取り出し、マスキング除去、水洗後に表面親水化のため硝酸に浸漬する (373 K, 10 min)。これにより、基板表面に孔径 20 ~ 50 nm、深さ約 1 μm の直線的な孔をもつ多孔質層が形成された。

#### 3.2 分析サンプルの作製

表面増強 LIBS 分析のためのサンプル作製手順の模式図と写真を図 4 に示す。

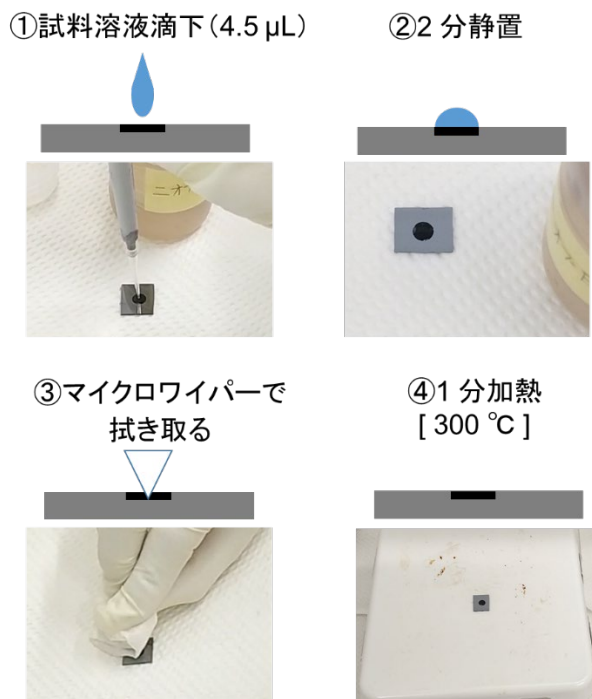


Figure 4: Fabrication procedure of substrates for surface-enhanced LIBS analysis of niobium electrolyte.

はじめに基板の多孔質部分 (面積: 0.28 cm<sup>2</sup>) にマイクロピペットを用いて電解研磨液を滴下する。今回は滴下量を 4.5 μL としている。滴下後、2 分間静置する。その後余剰となる電解研磨液を除去するため基板表面をマイクロワイパーでふき取る。最後にホットプレートにて基板を加熱し、電解研磨液を蒸発乾固させる (300 °C, 1 min)。今回ニオブ溶解量を分析した電解研磨液はフッ酸 (55%) : 濃硫酸 (98%) = 1:9 (体積比) で混合したもので、ニオブの電解研磨にて溶解量を 1.0、2.5、5.0、7.5 g/L に調整したものを用いた (溶解量は電解研磨後のニオブの重量減少量より算出した) (表 1 参照)。

Table 1: Electrolyte Composition and Amount of Dissolved Niobium

電解研磨液	HF (55%) : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98%) = 1:9 (v/v)
ニオブ溶解量	1.0、2.5、5.0、7.5 g/L

### 3.3 LIBS 分析

本実験に用いた LIBS 装置の模式図を図 5 に示す。分析では、波長 1064 nm、パルス幅 6 ns、エネルギー 2.0 mJ のパルスレーザーを基板表面に集光照射し、レーザー照射から 1.5  $\mu$ sec 後にプラズマの発光スペクトルを測定した。

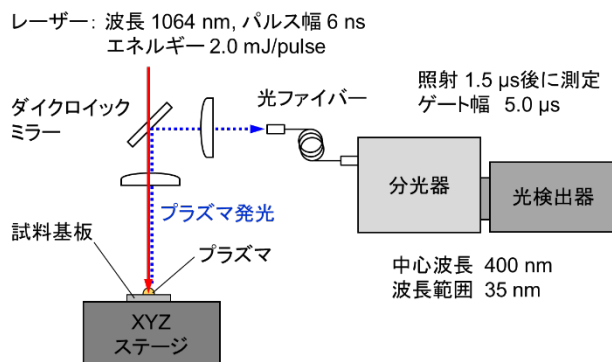


Figure 5: A schematic of LIBS system.

溶解量 5.0 g/L のニオブ電解研磨液の表面増強 LIBS 分析にて得られた発光スペクトルを図 6 に示す。波長 385 nm~420 nm の範囲で複数のピークが観測された。このうち、波長 405 nm~417 nm の範囲にあるピークがニオブ由来のものである。その他、391 nm のピークは Si 由来のもので基板の成分を検出しているものと考えられる。393、397 nm のピークは Ca 由来のピークであり、マイクロワイパーで多孔質 Si 部をふき取ったときに付着した成分であると考えられるが詳細は不明である。ニオブのピークのうち 406 nm のピークに着目し、このピークの強度をニオブ溶解量毎にプロットしたグラフを図 7 に示す。ニオブ溶解量とピーク強度の間に直線的な相関関係が見られ、 $R^2=0.927$  の直線的な検量線が得られた。これは、多孔質 Si 基板を用いた表面増強 LIBS 分析にてニオブ電解研磨液内のニオブ溶解量の定量分析が可能であることを示唆している。

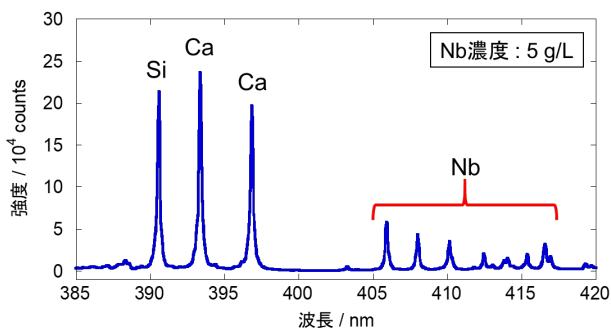


Figure 6: Spectrum obtained by surface-enhanced LIBS analysis of niobium electro-polishing solution with a dissolution amount of 5.0 g/L.

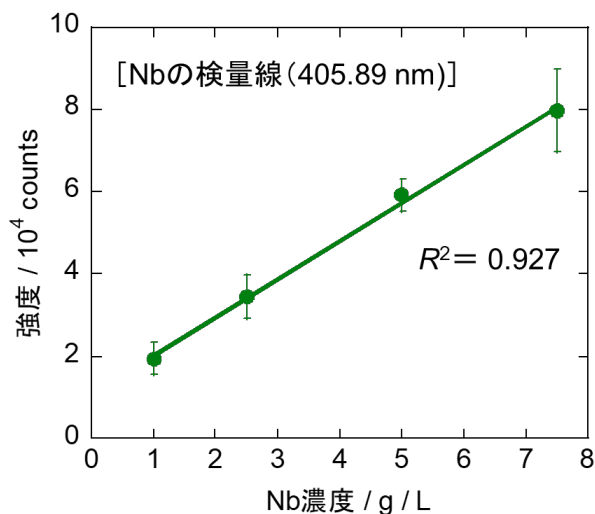


Figure 7: Calibration curve of Niobium concentration.

今後は繰り返し測定時の再現性やばらつきの検証、機械学習による予測精度の向上、電解研磨液内の微量不純物の検出などに取り組んでいきたいと考えている。

### 4. まとめ

ニオブ電解研磨液のニオブ溶解量を現場で安価に、手軽に定量分析できる方法として LIBS 法をテストした。液体を分析できる表面増強 LIBS 法を実施し、検出の精度、感度向上のため基板に多孔質 Si 基板を用いた。

多孔質 Si 基板にニオブ電解研磨液を少量滴下、ふき取り、加熱を行った測定サンプルの LIBS にてスペクトル測定を行った結果、ニオブに由来する発光ピークが観測できた。また、溶解量を変えた電解研磨液にて分析を行った結果、ニオブの溶解量とニオブピークの発光強度に相関が見られ、406 nm のピークでは  $R^2=0.927$  の直線的な検量線が得られた。これにより、多孔質 Si 基板を用いた表面増強 LIBS 分析を用いて、電解研磨液中のニオブ溶解量の定量分析が可能であることが示唆された。

### 謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP22K04779、JP23K04791、西兵庫信用金庫の助成を受けて行いました。

### 参考文献

- [1] M. Sawabe *et al.*, "Long-term monitoring of 2<sup>nd</sup> period EP-electrolyte in STF-EP facility at KEK" Proceedings of SRF2011, IL USA, 2011, pp. 467-471 (TUPO039).
- [2] A. Matsumoto *et al.*, "Quantitative analysis of niobium in electropolishing solution by laser-induced breakdown spectroscopy using porous silicon", submitted for publication.
- [3] A. Matsumoto *et al.*, "Laser-induced breakdown spectroscopy using a porous silicon substrate produced by metal-assisted etching: microanalysis of a strontium chloride aqueous solution as an example" J. Anal. At. Spectrom, 35, 2239-2247 (2020).
- [4] 松本歩 他, "ポラスシリコン基板を利用したレーザー誘起ブレイクダウン分光分析", 表面技術, vol.74, No.4, pp. 198-202 (2023).