

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4090389号
(P4090389)

(45) 発行日 平成20年5月28日(2008.5.28)

(24) 登録日 平成20年3月7日(2008.3.7)

(51) Int.Cl.		F I		
GO 1 R 33/34	(2006.01)	GO 1 N	24/04	5 2 O A
GO 1 R 33/32	(2006.01)	GO 1 N	24/04	Z A A
GO 1 R 33/343	(2006.01)	GO 1 N	24/04	5 2 O D
		GO 1 N	24/04	5 2 O Z

請求項の数 14 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2003-165099 (P2003-165099)	(73) 特許権者	000005108
(22) 出願日	平成15年6月10日(2003.6.10)		株式会社日立製作所
(65) 公開番号	特開2005-3435 (P2005-3435A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(43) 公開日	平成17年1月6日(2005.1.6)	(74) 代理人	110000350
審査請求日	平成18年1月23日(2006.1.23)		ポレール特許業務法人
		(74) 代理人	100068504
			弁理士 小川 勝男
		(74) 代理人	100086656
			弁理士 田中 恭助
		(74) 代理人	100094352
			弁理士 佐々木 孝
		(72) 発明者	▲高▼木 一正
			埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地 株式会社日立製作所 基礎研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 核磁気共鳴装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

所定の均一磁場を発生させるための2つに分割された超電導マグネット、該超電導マグネットの磁場中に置かれた試料に対して前記磁場の方向と直角方向に所定の共鳴周波数で高周波信号を送信、および/または自由誘導減衰(FID)信号を受信するためのプローブコイルを備えた核磁気共鳴装置において、前記プローブコイルの単位となる一つのコイルは円盤ドーナツ状の基板上に形成された超電導膜の膜面が前記均一磁場に平行になるように配置されるとともに、前記円盤ドーナツ状の基板上に形成された超電導膜は円周上の一部が切り離され、該切り離された両端の各端部に、絶縁体を挟んだ常伝導金属電極と超電導膜との積層構造からなるキャパシタが形成され、前記プローブコイルの単位となるコイルは前記キャパシタの常伝導金属電極を介して常伝導金属リードに電氣的に接続され、複数のコイルが直列または並列または直並列に接続されてプローブコイルを形成したものであることを特徴とする核磁気共鳴装置。

【請求項2】

前記常伝導金属リードが、前記円盤ドーナツ状の基板を外周から締め付ける形で配置された少なくとも2分割された外筒の内面に、マイクロストリップライン構造にパターンニングされているプローブコイルを備える請求項1記載の核磁気共鳴装置。

【請求項3】

前記円盤ドーナツ状の基板上に形成されたコイルの単位となる一つのコイルの超電導膜の幅が0.5mm以上、2mm以下とされたプローブコイルを備える請求項1記載の核磁

気共鳴装置。

【請求項 4】

前記常伝導金属電極が金、または銀、またはこれらの合金の膜を蒸着により形成されたプローブコイルを備える請求項 1 記載の核磁気共鳴装置。

【請求項 5】

前記常伝導金属電極と超電導膜との積層構造からなるキャパシタの重なり部分の面積が、20 から 50 平方ミクロンとされたプローブコイルを備える請求項 1 記載の核磁気共鳴装置。

【請求項 6】

前記単位となるコイルが、3 個並列、4 個並列、4 個直列、または 2 個直列の 2 個並列のいずれかの接続形態とされたプローブコイルを備える請求項 1 記載の核磁気共鳴装置。

10

【請求項 7】

前記常伝導金属リードと前記常伝導金属電極とが、超音波で付着させたインジウムで電気的および機械的に接続されたプローブコイルを備える請求項 2 記載の核磁気共鳴装置。

【請求項 8】

前記常伝導金属リードが金薄膜を蒸着法により成膜されたプローブコイルを備える請求項 2 記載の核磁気共鳴装置。

【請求項 9】

前記常伝導金属リードが金薄膜層と SiO_2 層および金薄膜層の 3 層積層薄膜からなり、前記常伝導金属電極と非接続となる金薄膜層は接地されるプローブコイルを備える請求項 2 記載の核磁気共鳴装置。

20

【請求項 10】

前記常伝導金属リードが銅とアルミニウムの積層薄膜からなるプローブコイルを備える請求項 2 記載の核磁気共鳴装置。

【請求項 11】

前記外筒がサファイアを材料とし、該外筒の内側に単位となるコイルの数だけの溝を形成し、それぞれの溝に単位となるコイルを差し込んだ請求項 2 記載の核磁気共鳴装置。

【請求項 12】

特許請求項 11 記載のサファイア支持体の内側に形成した溝の断面が、テーパ状になっていることを特徴とするプローブを有する NMR 装置。

30

【請求項 13】

特許請求項 1 および 2 記載の平板ドーナツ状超電導膜が、二硼化マグネシウムまたは Y-Ba-Cu 酸化物超電導体からなるプローブ用コイルを有する NMR 装置。

【請求項 14】

特許請求項 1 および 2 記載の平板ドーナツ状超電導膜が、サファイア、 LaAlO_3 、LSAT、ポリテトラフルオロチレンからなるプローブ用コイルを有する NMR 装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、核磁気共鳴装置（以下、NMR 装置と表記する）に係わり、均一磁場（ B_0 ）中に置かれた試料に対して、所定の共鳴周波数で高周波信号を送信、および/または自由誘導減衰（FID）信号を受信するためのプローブのコイル形状と実装のための構造に特徴を有する NMR 装置に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

核磁気共鳴分光（NMR 分光）における分解能を高める目的で、均一な高磁場（ B_0 ）下で、高い共鳴周波数の高周波信号を試料に印加できる NMR 装置が開発されている。10 テスラ（T）以上の高磁場を発生するために、超電導マグネットが一般的に使われ、現在ではタンパク質の構造解析を主要な目的とした高磁場 NMR 装置が開発されており、磁場強度 21.6 T、共鳴周波数 920 MHz の NMR 装置が作られている。

50

【0003】

一方、印加された高周波パルス信号に対応して試料が発生する自由誘導減衰信号（FID信号）を受信するプローブには、高い感度が求められる。これはタンパク質のように、試料の量が少ない場合は、FID信号強度が特に低く、測定に長時間を要してしまうためである。プローブの主要なノイズは、共鳴器を構成するプローブの電気抵抗に起因して発生し、温度と材料の高周波損失抵抗に依存する。このノイズを下げるために、特許文献1に提示されているように、低温下にプローブコイルやプリアンプを設置する他、最近では高周波損失抵抗が銅などの通常金属と比較して2桁以上低い高温超電導体が使われている。高温超電導体をプローブコイルに用いた例は、特許文献2に示されている。

【0004】

磁場強度の均一度が優れた超電導マグネットは、一体型のソレノイドマグネットによって実現されており、測定試料に対してのばらつきは 10^{-9} と小さい。このようなソレノイド型マグネットを有するNMR装置では、試料を磁場に導入するための試料管はソレノイド型マグネットの軸方向に一致しており、高周波信号は試料管およびソレノイド型マグネットの軸方向に対して垂直に印加される。そのため、プローブには鞍型コイルやバードケージ型アンテナが用いられている。バードケージ型アンテナの例は、特許文献3に示されている。

【0005】

プローブコイルのノイズを減らすために超電導体、特に、高温超電導体で鞍型やバードケージ型のコイルまたはアンテナを作製しようとする場合、平面の酸化物単結晶基板上に形成した超電導膜を利用するため、自由な形状を選ぶことはできず、効率的に試料を覆うことが難しい。そのため、抵抗に起因したコイルのノイズは低下するが、形状に関する充填率（filling factor）の低下により、高周波信号の印加効率は下がる。

【0006】

ソレノイド型コイルは、鞍型やバードケージ型のコイルまたはアンテナと比較して、充填率が高い。酸化物高温超電導体でソレノイド型コイルを作った例は、前述の特許文献2に示されている。この公知例では高温超電導膜で平板ドーナツ状のリング（1枚のコイル）を作製し、その一部を切り離して基板を介したキャパシタを形成してLC共振器を作っている。コイル間の電氣的接続が困難なため、複数の平板ドーナツ状のリングを接続してソレノイドコイルを作製することができず、各コイル間の相互インダクタンスを利用した誘導性結合により試料に高周波信号を印加し、試料からのFID信号を受信している。しかし、各コイル間の相互インダクタンスを利用する方法では、調整が困難で、一般的には効率が低くなってしまふ。

【0007】

充填率を高め、FID信号の検出効率を高めるには、ソレノイドコイルの巻き数を多くすればよいが、高周波用NMRプローブには困難が伴う。すなわち、コイルのインダクタンスと給電点に設けるキャパシタの容量との積は、印加する高周波周波数に対応させることが必要であるが、給電点に設けるキャパシタの容量を3pF以下にすることは製作上難しい。さらに、タンパク質の構造解析に用いられるような高周波信号が600MHzクラスのNMR装置では、コイルのインダクタンスを下げるのが強く要求されるため、ますます製作が困難となる。

【0008】

【特許文献1】

米国特許5,247,256号明細書

【特許文献2】

米国特許5,585,723号明細書

【特許文献3】

特開平11-133127号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

本発明は核磁気共鳴（NMR）分光における自由誘導減衰（FID）信号を受信するプローブコイルの高感度化を実現したNMR装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明ではプローブコイルの感度を高めるために、以下の手段を講じる。まず、2つに分割された超電導マグネットにより均一な高磁場（ B_0 ）を発生させる。次に分割された超電導マグネット間の均一な高磁場の領域に共鳴周波数の高周波信号を印加するプローブコイルを設ける。プローブコイルは超電導マグネット間の均一な高磁場の方向と直交している。

【0011】

プローブコイルの材料には高周波電流に対する抵抗が極めて小さな超電導体、例えば、二硼化マグネシウム（ MgB_2 ）あるいは酸化物超電導体を用いる。プローブコイルの単位となる一つのコイル形状は円盤上に形成した超電導膜で作製した平板ドーナツ状薄膜である。該平板ドーナツ状超電導膜は円周上の一部で切り離されている。前記超電導膜の面は均一な高磁場に平行になるように配置する。

【0012】

前記平板ドーナツ状超電導膜の開放された両端面の一部にはキャパシタが形成されている。前記超電導膜はこれらキャパシタを介して引き出し端子として利用される常伝導金属リードと容量性結合するものとされる。所定の間隔で並列に配置された単位となる一つのコイルが複数個前記常伝導金属リードにより並列または直列に接続されてソレノイドコイルとされる。

【0013】

なお、プローブコイル中に軸方向に試料が導入される。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下本発明の核磁気共鳴装置を図を参照して説明する。

【0015】

（比較例）

図1は本発明の対象とするNMR装置の一例の主要部の概略を示す斜視図である。2つに分割された超電導マグネット30₁、30₂により、一点鎖線で示す中心線に沿って、14.1テスラ（T）の均一磁場を発生させる。この磁場中の前記中心線に直角方向に、低温プローブ31を設置する。低温プローブ31のプローブコイルは10Kまで冷却できる。プローブ31の断熱された内側に直径3～10mm、長さ5～10mmの試料を入れた内径10mm程度の試料管32を挿入する。ここでは、実際の冷却構造や信号系および電気回路関連の図示は省略されている。

【0016】

図2および図3は、低温プローブ31のソレノイドコイルに超電導体を用いることとしたときの構成および接続回路の単純な考えの例を説明する図であり、図2にソレノイドコイルの構成の概略を斜視図で示し、図3にこのコイルを使用するときの回路図を示す。

【0017】

図2において、3は超電導マグネット30₁、30₂により発生された均一磁場の向きを示す矢印である。4₁、4₂、4₃および4₄は、それぞれ、円盤ドーナツ状の基板2上に形成された超電導膜で作製された単位となるドーナツ状コイルであり、該ドーナツ状超電導膜は円周上の一部で切り離された構造である。これらの超電導膜コイル4₁、4₂、4₃および4₄は一定の間隔で平行に配置される。1₁、1₂は超電導膜コイル4₁、4₂、4₃および4₄を保持するための外筒であり、作業の便のために二つ割りにされている。9は超電導膜コイル4₁、4₂、4₃および4₄を保持するための内筒である。内筒9および外筒1により超電導膜コイルを所定の間隔に維持し、且つ、相互に平行に保持する。また、単位となる超電導膜コイル4₁、4₂、4₃および4₄は均一磁場3に平行であるように配置される。

10

20

30

40

50

【0018】

8₁, 8₂₁, 8₂₂, 8₂₃ および 8₂₄ は常伝導金属リードであり、リード 8₁ は超電導膜コイル 4₁ の一端に接続され、プローブ 31 の下端部まで引き出される。リード 8₂₁ は超電導膜コイル 4₁ の一端と超電導膜コイル 4₂ の一端とを接続する。同様に、リード 8₂₂ は超電導膜コイル 4₂ の一端と超電導膜コイル 4₃ の一端とを接続し、リード 8₂₃ は超電導膜コイル 4₃ の一端と超電導膜コイル 4₄ の一端とを接続し、リード 8₂₄ は超電導膜コイル 4₄ の他端に接続され、プローブ 31 の下端部まで引き出される。かくして、リード 8₁ とリード 8₂₄ の間に、巻き数 4 のソレノイドコイルが構成される。リード 8₁ が、他の超電導膜コイル 4₂, 4₃ および 4₄ の側面を通過するとき、電気的な混触が起こるのを避けるために、超電導膜コイル 4₂, 4₃ および 4₄ はリード 8₁ が通る位置の部分で超電導膜を切り欠いたものとした。

10

【0019】

図 2 では、図を分かりやすくするために、超電導膜コイル 4 を形成した円盤ドーナツ状の基板 2 の表示は省略した。超電導膜コイル 4 は全て同じ構成で良いが、各コイル間の関連を分かりやすくするために、超電導膜コイル 4₁, 4₃ と超電導膜コイル 4₂, 4₄ の表示を異なったパターンとした。また、内筒 1 および外筒 9 は、例えば、サファイアで作成されるが、輪郭の線を示すのみとした。

【0020】

図 3 は、図 2 のように構成されたソレノイドコイルを、サファイア製の内筒 1 および外筒 9 を介して 10 K まで冷却、NMR 分光測定に供するために、600 MHz の送受信コイルとして使用する場合の回路図である。ソレノイドコイルのリード 8₁ とリード 8₂₄ の両端に高周波電源 7 と並列に、0.17 pF のキャパシタ 6 を接続することにより 600 MHz の送受信コイルとして使用することが可能となる。しかしながら、この 0.17 pF のような小さな容量のキャパシタ 6 を再現性よく製作することは極めて困難で、かつ動作は不安定になるため、高周波 NMR 装置では現実的ではない。

20

【0021】

(実施例 1)

600 MHz を超える高周波帯域での NMR 分光測定を行うために、直径 3 ~ 10 mm、長さ 5 ~ 10 mm の試料を測定対象とし、試料管 32 に入れた試料に磁界を印加し、自由誘導減衰 (FID) 信号を受信するソレノイド型コイルのインダクタンスが低くなる構造を検討した。コイルの巻き数を 3 以上にし、600 MHz の共振器を構成するキャパシタの容量を実現可能な 3 pF 以上にすることが具体的なターゲットである。

30

【0022】

図 4 は実施例 1 の NMR 装置用プローブコイルの概略図である。図 2 に例示した構成と同様に、円盤ドーナツ状の基板 2 (図 5 (B) 参照) 上に形成され、円周上の一部で切り離された構造の超電導膜で作製された単位となるドーナツ状コイルを基本とする。図 4 も、図 2 と同様に、円盤ドーナツ状の基板 2 の表示は省略し、内筒 9 および外筒 1₁, 1₂ は輪郭の線のみとした。また、超伝導コイルのパターンを交互に異なるものにして見やすくした。

【0023】

外筒 1₁, 1₂ は外径 20 mm、内径 16.5 mm のサファイアパイプを半分に割った形状である。内筒 9 は外径 14 mm、内径 11 mm のサファイアパイプである。円盤ドーナツ状の基板 2 は、外径 18 mm、内径 14 mm、厚さ 0.75 mm の円盤ドーナツ状の平面基板であり、面方位が (0001) のサファイア (Al₂O₃) からなる。これらの円盤ドーナツ状の基板 2 が 4 枚、3.3 mm 間隔で固定される。これらの円盤ドーナツ状の基板 2 の一面には円周上の一部で切り離された構造の超電導膜 4 で作製された単位となるドーナツ状コイルが形成される。超電導膜 4 は、二硼化マグネシウム (MgB₂) である。二硼化マグネシウム (MgB₂) 超電導膜 4 は、Mg 板上に B ペレットを並べたターゲットを用いたスパッタリング法により、サファイアで構成された円盤ドーナツ状の基板 2 の表面に膜厚 250 nm の非晶質 MgB₂ 膜を形成後、2 × 10⁻⁵ T or

40

50

rで400で5分間加熱、結晶化させて形成された。超電導膜4で作製されたドーナツ状コイルはNMR装置の均一磁場3に平行になるように配置される。

【0024】

図2では、超電導膜と常伝導金属リードの接続には言及しなかったが、実施例1のNMR装置用プローブコイル31は、この部分に工夫を施すことにより、単位となるコイルのインピーダンスを低減するとともに、コイルの超電導膜4と常伝導金属リード8の接続を安定したものとする。5₁、5₂は金薄膜であり、前記円盤ドーナツ状の基板2の一面に作製された超電導膜4₁の円周上の一部で切り離された位置に形成される。22₁、22₂は金薄膜5が絶縁層24を介して超電導膜4の上に延伸されて形成されたオーバーラップ部である。他の超電導膜4にも金薄膜5およびオーバーラップ部22は同様に形成されるが、図4では常伝導金属リード8₁および8₂の陰に隠れて、部分的にしか見えていない。超電導膜4による単位となるコイルは、常伝導金属リード8₁および8₂によって、後述するように、キャパシタを介して、並列接続されてプローブ31の下端部まで引き出される。

10

【0025】

図5(A)は超電導膜4によるコイルと金薄膜5との関係を説明するための平面図、(B)は(A)のB-B'位置で断面として矢印方向に見た図である。

【0026】

超電導膜4を前記平板ドーナツ状の基板2の片側の全面に形成した後、一部をエッチングで除去、切り離し部21を形成する。この後、超電導膜4の切り離した両端の一部を含めて切り離し部21を覆うように窒化アルミニウム(AlN)23の膜を形成する。これは、超電導膜4と同様に、メタルマスクを用いてスパッタ法により窒素雰囲気中でアルミニウムをスパッタリングすることにより形成した。この後、金薄膜5を蒸着、電子線リソグラフィにより、超電導膜4と金薄膜5の一部が超電導膜4上にオーバーラップするようなパターンを形成してオーバーラップ部22₁、22₂を形成した。切り離し部21は角度15°のピッチで形成し、超電導膜4に近い切り離し部21に金薄膜5とオーバーラップ部22₁、22₂を形成した。金薄膜5の円盤ドーナツ状の基板2の外周部が常伝導金属リード8₁および8₂と接続される。

20

【0027】

常伝導金属リード8₁および8₂と金薄膜5が直接接続されるだけで、超電導膜4と常伝導金属リード8₁および8₂は、直接接続されない。しかし、図5(B)から分かるように、金薄膜5と超電導膜4との間には窒化アルミニウム(AlN)24の膜を挟んで、オーバーラップ部22₁にはキャパシタ23₁が、オーバーラップ部22₂にはキャパシタ23₂が形成される。すなわち、本発明では、常伝導金属リード8と超電導膜4によるコイルとはキャパシタ23を介して接続されたものとなる。その結果、常伝導金属リード8₁および8₂間に見たインダクタンスは低いものとする事ができる。

30

【0028】

実施例1では、キャパシタ23は層間絶縁膜24をAlNとし、その膜厚を250nm、オーバーラップ部22の大きさを6μm×6μmにすることで、容量を4pFにできた。実施例1では、キャパシタ23は4pFとなったが、オーバーラップ部22の大きさを

40

【0029】

図5(C)は超電導膜4によるコイルと金薄膜5との関係を異なる形にしたときの平面図である。すなわち、超電導膜4の一部を切り欠いて単位となる超電導コイルを作り、この切り欠き部21に常伝導金属リードとの接続片となる金薄膜5およびキャパシタ23を作ることにおいて変わりは無い。しかし、金薄膜5およびキャパシタ23を作る位置を超電導膜4の円周方向の幅のほぼ半分の部分に限るものとして、超電導膜4によるコイルの有効長を大きくすることができる。

【0030】

50

図6は、図5に示したNMR装置用プローブコイル31を600MHzの送受信コイルとして使用する場合の回路図である。常伝導金属リード8と超電導膜4による単位となるコイルをキャパシタ23を介して接続されたものとする。すなわち、超電導膜によるコイル4₁はキャパシタ23₁₁, 23₁₂を直列に介して、超電導膜によるコイル4₂はキャパシタ23₂₁, 23₂₂を直列に介して、超電導膜によるコイル4₃はキャパシタ23₃₁, 23₃₂を直列に介して、および、超電導膜によるコイル4₄はキャパシタ23₄₁, 23₄₂を直列に介して、常伝導金属リード8₁および8₂に並列接続される。

【0031】

これにより、常伝導金属リード8₁および8₂間に見たインダクタンスは低いものとしてすることができる。その結果、常伝導金属リード8₁および8₂の給電点に並列に接続するキャパシタ6の容量を40pFとして送受信コイルとした。高周波電源7を送受信コイルに並列に接続して、600MHzの送受信コイルとして安定に機能するものとしてできた。各円盤ドーナツ状の基板2上の超電導膜4による単位となるコイル間の電氣的接続は、外筒1の内面に蒸着法により形成した金薄膜による常伝導金属リード8で行った。

【0032】

図7、図8は超電導膜4を一面に形成している円盤ドーナツ状の基板2の外筒1への固定および金薄膜5と常伝導金属リード8との接続について説明する図である。

【0033】

図7に示すように、外筒1₂の内面には、単位となる超電導膜によるコイル4₁, 4₂, 4₃および4₄の間隔に対応した間隔で溝13₁, 13₂, 13₃および13₄が設けられる。これらの溝13の深さは、外筒1の内径16.5mmに対して円盤ドーナツ状の基板2の外径を18mmとしたので、これに対応して深さ0.5mmとした。また溝13の幅は、円盤ドーナツ状の基板2の厚さを0.75mmとしたので、これに対応して、0.77mmとした。溝13の配列のピッチは円盤ドーナツ状の基板2の配列をピッチを3.3mmとしたのに対応して3.3mmとして作製した。外筒1₂の内面に金薄膜を蒸着法により成膜して常伝導金属リード8₁, 8₂のパターンを作製した。

【0034】

図8は、図7に示した常伝導金属リード8の部分で溝13の部分で断面とした一部を示す図である。常伝導金属リード8は金薄膜で形成されているが、溝13の部分では、溝に沿って凹形状となっている。超電導膜4および金薄膜5を形成した円盤ドーナツ状の基板2の金薄膜5の位置が、前記、溝13の常伝導金属リード8を成膜した位置に来るようにして、溝13に基板2を差込む。常伝導金属リード8と金薄膜5の間の電氣的コンタクトと円盤ドーナツ状の基板2の固定を確実にするため、図8に示すようにインジウム14を超音波で付着させた。全ての円盤ドーナツ状の基板2を溝13に差込んだ後、円盤ドーナツ状の基板2の内側に、内筒9を挿入した。さらに、もう一つの外筒1₂で4枚の円盤ドーナツ状の基板2を挟み込み、熱収縮チューブで外筒1₁, 1₂を円筒状にして固定した。

【0035】

作製した4層並列コイルを600MHzにて評価した結果、超電導膜4を利用することで、感度は銅コイルを用いた場合の3.5倍に向上した。

【0036】

図9は超電導コイル4の感度の幅依存性を示す図である。実施例1では超電導コイル4の幅は2mmであったが、この幅を0.3mmから4mmまで変化させた。この結果からは、幅を大きくすれば導体抵抗およびインダクタンスが下がり感度は向上するが、一方で、コイルが大きくなるとプローブの外径が大きくなるために試料から遠ざかり、感度は逆に低下する。また、静磁場B₀の均一度が低くなるという、相反する効果が生じる。そのため、望ましい超電導膜4の幅は、0.5mmから2mmで、望ましくは0.5mmから1mmであることが明らかになった。

【0037】

均一磁場B₀の均一度を高く維持するためには、超電導膜面が均一磁場B₀に平行になっ

10

20

30

40

50

ている必要があり、そのため、実施例 1 ではプローブを周囲から支える支持体の内側に溝を形成、円盤ドーナツ状基板 2 を差し込み、固定した。これにより、円盤ドーナツ状基板 2 上に形成された超電導膜 4 は均一磁場 B_0 に平行にできる。後述する他の実施例でも同じである。

【0038】

(実施例 2)

実施例 1 と同じ構造で 4 層並列コイルを超電導膜を二酸化マグネシウム (MgB_2) から酸化物超電導体の 1 つである $YBa_2Cu_3O_y$ ($YBCO$) に変更した。円盤ドーナツ状の基板 2 には $La-Sr-Al-Ta$ 酸化物を用い、レーザー蒸着法で $YBCO$ 超電導膜 4 を形成した。膜厚は同じく 250 nm である。超電導膜 4 と常伝導金属リード 8 の間のキャパシタ 23 の形成のための絶縁膜 24 は、セリウム酸化物 (CeO_2) を超電導膜 4 と同様に、レーザー蒸着法によりメタルマスクを用いて形成した。

10

【0039】

このあと、実施例 1 と同様に金薄膜 5 を蒸着、電子線リソグラフィにより、超電導膜 4 と金薄膜 5 を一部オーバーラップさせるようなパターンを形成した。切り離し部 21 および金薄膜 5 は、角度 15° のピッチで形成した。金薄膜 5 の厚さは 200 nm である。セリウム酸化物 (CeO_2) 24 と金薄膜 5 の接着強度を高めるために、金薄膜 5 を蒸着後、酸素中で 400°C 、1 時間の熱処理を行った。層間絶縁膜 24 は CeO_2 とし、その膜厚を 300 nm 、オーバーラップ部 22 の大きさは、 $6\text{ }\mu\text{m} \times 6\text{ }\mu\text{m}$ にすることで、容量が 4 pF のキャパシタを作製できた。

20

【0040】

作製した 4 層並列コイルを 600 MHz にて評価した結果、超電導膜 4 を利用することで、感度は銅コイルを用いた場合の 3.5 倍に向上し、実施例 1 との超電導材料の違いによる差異は見いだせなかった。

【0041】

(実施例 3)

実施例 2 と同じ構造で、超電導膜の枚数を 3 枚とした。接続の回路図を図 10 に示す。また、実施例 3 に使用した超電導膜 4 は、実施例 1 と同様に $YBCO$ 膜であるが、円盤ドーナツ状の基板 2 には (001) の面方位をもつ $LaAlO_3$ を用いた。また、キャパシタ 23 を構成する常伝導金属電極には銀薄膜を金薄膜 5 に替えて形成した。銀薄膜の厚さは 250 nm であった。 CeO_2 層間絶縁膜と銀薄膜の接触抵抗を下げるために、実施例 3 においても銀薄膜を蒸着後、酸素中で 400°C 、1 時間の熱処理を行った。

30

【0042】

作製した 3 層並列コイルを 600 MHz にて評価した結果、実施例 1 の場合に比較して、感度は下がったが、銅コイルを用いた場合の 3.0 倍であった。

【0043】

さらに、常伝導金属電極を銀薄膜に代えて、金および銀の合金とした場合についても、銀薄膜によって得られたと同程度以上の感度が実現できた。

【0044】

(実施例 4)

4 枚の超電導コイル 4 を直列に接続してソレノイドコイルを構成した。コイルの概略図を図 11 に、超電導膜によるコイル 4_1 , 4_2 , 4_3 および 4_4 の平面図を図 12 (A) - (D) に、超電導コイルの接続を示す接続図を図 13 に示す。なお、図 11 も、図 2, 4 と同様に、円盤ドーナツ状の基板 2 の表示は省略し、内筒 9 および外筒 1_1 , 1_2 は輪郭の線のみとした。また、超伝導コイル 4 のパターンを交互に異なるものにして見やすくした。

40

【0045】

実施例 1 と同様にキャパシタ 23 を介して超電導コイル 4 と金薄膜 5 による常伝導金属電極を接続し、金薄膜 5 と常伝導金属リード 8 を接続した。図 11 のコイルの各部品は実施例 1 のコイルの概略図を示す図 4 と同等のものには同じ参照符号を付した。実施例 4 では

50

、超電導膜によるコイル 4_1 、 4_2 、 4_3 および 4_4 を直列に接続するために、図11と図4と対比して明らかなように、金薄膜5による常伝導金属電極の位置は、金薄膜5による常伝導金属電極1枚の幅に相当する 7.5° ずつずらしたものとされる。

【0046】

超電導コイル 4_1 の巻き始め端は、図4と同様、常伝導金属リード 8_1 により引き出されるが、コイル 4_1 の巻き終わり端は金属リード 8_{21} により引き出され、コイル 4_2 の巻き始め端に接続される。同様に、各コイルの巻き始め端と巻き終わり端を金属リード 8_{22} 、 8_{23} により順次接続して、最後のコイル 4_4 の巻き終わり端が金属リード 8_{24} により引き出される。

【0047】

キャパシタ23を構成するオーバーラップ部22のパターン構造は図5-(C)に示すものとした。こうすることにより、超電導コイル4の有効長を増加させることができる。

【0048】

図12(A)-(D)は超電導コイル 4_1 、 4_2 、 4_3 および 4_4 の金薄膜5による常伝導金属電極の位置関係を具体的に示す図である。この図には、さらに、金薄膜5による常伝導金属電極と常伝導金属リード 8_1 との混触を避けるための超電導コイル 4_2 、 4_3 および 4_4 の切り欠き 25_2 、 25_3 および 25_4 についても表示した。図11と図12とを対比して分かるように、超電導コイル 4_1 の金薄膜5による常伝導金属電極 5_2 と超電導コイル 4_2 の金薄膜5による常伝導金属電極 5_{12} とが常伝導金属リード 8_{21} で接続される。同様に、超電導コイル 4_2 の金薄膜5による常伝導金属電極 5_{22} と超電導コイル 4_3 の金薄膜5による常伝導金属電極 5_{13} とが常伝導金属リード 8_{22} で接続され、超電導コイル 4_3 の金薄膜5による常伝導金属電極 5_{23} と超電導コイル 4_4 の金薄膜5による常伝導金属電極 5_{14} とが常伝導金属リード 8_{23} で接続される。超電導コイル 4_4 の金薄膜5による常伝導金属電極 5_{24} は常伝導金属リード 8_{24} で引き出される。

【0049】

図13は超電導コイル 4_1 、 4_2 、 4_3 および 4_4 の接続を示す接続図である。超電導コイル 4_1 、 4_2 、 4_3 および 4_4 の回路構成は図6に示す実施例1と同様であるが、実施例4では、これらが直列されている点において実施例1とを異なる。

【0050】

円盤ドーナツ状の基板2の外筒 1_1 、 1_2 への固定、および超電導コイル4と常伝導金属リード8との接続は実施例1と同じである。ただし、常伝導金属リード 8_2 は、実施例1と異なり、超電導コイル 4_1 、 4_2 、 4_3 および 4_4 間の接続が、それぞれ、常伝導金属リード 8_{21} 、 8_{22} および 8_{23} と異なったものであるから、これに対応したパターンニングが必要である。実施例4では、図14に示すように、常伝導金属リード8はAu層15/SiO₂層16/Au層17の3層積層構造とし、各層の厚さはそれぞれ、Au層15を200nm、層間絶縁SiO₂層16を300nm、Au層17を200nmとした。Au層15を接地した。Au層17と常伝導金属電極5とは、図8に示す実施例1の場合と同様に、インジウム14を超音波で付着させた。

【0051】

作製した4層直列超電導コイルを600MHzにて評価した結果、超電導膜を利用することで、感度は銅コイルを用いた場合の2.7倍に向上した。また、キャパシタ23を介して接続したので、600MHzにて使用する場合にも、給電点に並列に接続するキャパシタ6の容量は2.7pFに大きくなり、再現性が向上した。

【0052】

(実施例5)

実施例4と同じ基本構造において、3枚の超電導膜を直列に接続し、ソレノイドコイルを作製した。超電導コイル 4_1 、 4_2 、および 4_3 間を接続する常伝導金属リード8および引き出しの常伝導金属リード8には、これまで金薄膜を用いていたが、銅(Cu)とアルミニウム(Al)の積層構造を採用した。これは、均一磁場3に対して膜面が垂直になる常伝導金属リード8が均一磁場3を歪めないためである。Cuの比透磁率は0.9999

10

20

30

40

50

91で1よりも若干低く、一方、Alは1.0000002で、1よりも若干高い。そのため、CuとAlを平均値が1になるように積層することで、比透磁率を極めて1に近くすることができる。

【0053】

常伝導金属リード8をサファイア外筒1の内面に蒸着法でパターンニングする際、Cuの膜厚を200nmに、Alの膜厚を100nmとした。実施例4と同様に600MHzにて評価した結果、並列接続した場合と同じ感度で、給電点に並列に接続するキャパシタ6の容量は3.6pFに増大した。

【0054】

(実施例6)

実施例1のように、超電導コイル 4_1 、 4_2 、 4_3 および 4_4 を全て直列に繋いだ場合には、本発明の場合でも、インダクタンスが大きくなる。そのため、給電点に接続するキャパシタ6の容量を小さくしなければならず、更なる高周波での測定には不利である。実施例6では、2枚の超電導コイルを直列に接続し、これらを2つ並列に接続した。図15は実施例6の回路図の概略を示す図である。超電導コイル 4_1 と 4_2 および超電導コイル 4_3 と 4_4 が、それぞれ直列接続され、これらが並列接続されている。参照符号は実施例4の接続回路を示す図13に付したものと同一である。キャパシタ23を構成するオーバーラップ部22のパターン構造は、実施例4と同じ図5-(C)に示すものとした。こうすることにより、超電導コイル4の有効長を増加させることができる。

【0055】

さらに、円盤ドーナツ状の基板2を外筒1へ固定する方法を改善した。図16は実施例6の改善した固定法を説明する図である。実施例1の固定法を説明する図8と同様に、常伝導金属リード8の部分で溝18の部分で断面とした一部を示す図である。外筒1の内側に幅0.75mm、深さ0.5mm、傾斜角が10-15°のテーパを有する切り込み18を作製した。常伝導金属リード8は実施例5で説明した銅(Cu)とアルミニウム(Al)の積層構造を採用した。Cu薄膜19とAl薄膜20を実施例5の膜厚で成膜し、外筒1の内面にコイルを接続するための常伝導金属リード8のパターンを作製した。一方、円盤ドーナツ状の基板2の外周縁0.5mm幅に傾斜角が10°のテーパ加工をし、これに超電導膜4および金薄膜5を形成した。そして、前記外筒1の切り込み18に差込む形で、2つの外筒1で4枚の円盤ドーナツ状の基板2を挟み込み、熱収縮チューブで外筒1を固定した。さらに、実施例1と同様に常伝導金属リード8と金薄膜5の間の電氣的コンタクトと円盤ドーナツ状の基板2の固定を確実にするため、インジウム14を超音波で付着させた。

【0056】

なお、外筒1の内側に形成するテーパは、図に示すように、金薄膜5側ではなく、基板2が露出している側でも良い。また、両側にテーパを形成したものとしても良い。いずれの場合も、円盤ドーナツ状の基板2の周辺はこのテーパに対応する形に形成されるべきことは言うまでもない。

【0057】

実施例1と同様に600MHzにて評価した結果、実施例1の超電導コイル4を4個並列接続した場合と同じ感度で、給電点に並列に接続するキャパシタ6の容量は10.4pFに増大した。

【0058】

(種々のコイル形状における感度と必要なキャパシタ6の容量)

上述の実施例1-6におけるコイルの直列、並列、直並列の接続形態と常伝導金属リード8による引き出し線との接続関係に関して、常伝導金属リード8と超電導コイルとを図2に示すように直接接続した場合(直接接続)と、本発明のように、常伝導金属リード8と超電導コイルとの間にキャパシタ23を構成する形で接続した場合(容量接続)とについて、プローブコイルの感度と必要なキャパシタ6の容量について評価した。ここでは、常伝導金属リード8と超電導コイルとの間に構成されるキャパシタ23は4pFとし、測定

10

20

30

40

50

周波数は600MHzとした。

【0059】

評価結果を表1にまとめた。表1には必要な給電用キャパシタ6の容量を括弧内に示し、比較のため、コイルを常伝導膜コイルとした場合についても示した。

【0060】

【表1】

表1 種々のコイル形状における感度と必要なキャパシタの容量

接続方法	コイル	4並列	2直列の2並列	4直列
直接接続	常伝導	104.76 (6.7 pF)	133.09 (1.35 pF)	148.37 (0.17 pF)
	超電導	366.77 (6.7 pF)	399.75 (1.35 pF)	428.74 (0.17 pF)
容量接続(*)	常伝導	112.54 (39 pF)	127.01 (10.3 pF)	137.93 (2.7 pF)
	超電導	379.19 (40 pF)	370.95 (10.4 pF)	374.56 (2.7 pF)

(*)コイルと接続リードを4pFのキャパシタで接続

使用する周波数の大きさによってどのようなコイル形状を採用するか違ってくるが、超電導コイルを金属常伝導リードによりキャパシタを介して接続し、ソレノイドコイルにすることにより、3倍以上の感度向上が図れることが明らかになった。そして、給電用キャパシタ6の容量を大きなものとするので、製作上の再現性が大きく向上する。

【0061】

(実施例7)

超電導膜にMgB₂を用いて、実施例1と同じキャパシタを介した常伝導リードとの接続を特徴とする構造のプロープ用コイルを作製した。本実施例ではワッシャ状円盤にポリテトラフルオロエチレンを用いた。MgB₂薄膜の形成は実施例1と同じように、Mg板上にBペレットを並べたターゲットを用いたスパッタリング法で行った。成膜後、ランプ加熱により、 2×10^{-5} Torrで400℃で2分間加熱、結晶化させた。MgB₂超電導薄膜の上にAlN層間絶縁膜を形成後、金薄膜を形成して、キャパシタ23を構成するオーバーラップ部22および接続片となる金薄膜5を作製した。超電導膜のパターン、キャパシタおよびコンタクト用の金薄膜のパターンは実施例1と同じである。この場合も実施例1と同様の性能を得た。

【0062】

(実施例8)

均一磁場3に対して垂直に高周波磁界を印加するために、プロープコイルに大きな高周波電流を流すことが必要となる。キャパシタ23の接続による高周波電力の供給では、キャパシタ23には耐圧が要求される。実施例1に示した層間絶縁膜24をCeO₂とした単一のキャパシタ23では、耐圧上不利である場合がある。これを改善するひとつの実施例として、キャパシタ23を複数のキャパシタが直列接続されたものとした例を提案する。

【0063】

図17(A)は実施例8の超電導コイル4₁についての切り離し部のおよび金薄膜5のオーバーラップ部22の平面図、(B)は図17(A)のB-B'位置で矢印方向に見た断面図である。LSATで作製した円盤ドーナツ状の基板2上に超電導コイルを構成するYBCO超電導膜を250nm厚で形成後、下部電極36₁, 36₂, 36₃および36₄のパターンを超電導コイル4₁のパターンと同時にパターン化した。その後、SrTiO₃層間絶縁膜38を形成した。SrTiO₃層間絶縁膜38の膜厚は200nmである。次に、さらにYBCO超電導膜37を形成し、前記超電導コイル4₁の切り離し部およ

10

20

30

40

50

び下部電極 36_1 , 36_2 , 36_3 および 36_4 のパターンの間をブリッジする形でパターン化した上部電極 37_1 , 37_2 , 37_3 および 37_4 を形成した。その後、金薄膜5を形成し、同時に、オーバーラップ部22も形成した。

【0064】

前記超電導コイル 4_1 の切り離し部および下部電極 36_1 , 36_2 , 36_3 および 36_4 と上部電極 37_1 , 37_2 , 37_3 および 37_4 の間にはオーバーラップ部分があり、それらの間には層間絶縁膜38があるから、これらのオーバーラップ部分はキャパシタとして機能する。すなわち、図17(A), (B)に示す構造とすれば、常伝導金属リード8と超電導コイル 4_1 の接続部の金薄膜5との間には、9個のキャパシタが直列接続された形となる。図17(C)は超電導コイル 4_1 が直列接続されたキャパシタ 23_1 , 23_2 を介して常伝導金属リード 8_1 , 8_2 に接続された形の接続図を示す。

10

【0065】

キャパシタ23を直列接続したものとすることで、個々のキャパシタにかかる電圧は低くなり、送信用コイルとして利用したときの絶縁体力を増大させることが可能になった。ここで、キャパシタの層間絶縁膜に比誘電率が非常に大きな $SrTiO_3$ を用いたのは、個々のキャパシタの容量を大きくし、直列に接続した時にも全体の容量を維持するためである。比誘電率が大きな材料としては、他に $BaTiO_3$ 、などがある。

【0066】

【発明の効果】

本発明によれば、超電導膜を磁場に平行に配置し、それらを常伝導金属膜リードで接続することで磁場を乱すことなく、プローブコイルの超電導化が図れた。さらに、超電導膜と常伝導金属薄膜リードとの間の接続点にキャパシタを介することで、給電点に接続するキャパシタの大きさを制御容易な大きさにすることができた。その結果、NMR分光測定におけるFID信号を高感度で検出することができた。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の対象とするNMR装置の一例の主要部の概略を示す斜視図。

【図2】低温プローブのソレノイドコイルに超電導体を用いることとしたときの構成の単純な考えの例を示す斜視図。

【図3】図2の構成の回路図。

【図4】実施例1のNMR装置用プローブコイルの概略図。

30

【図5】(A)は超電導膜によるコイルと金薄膜5との関係を説明するための平面図、(B)は(A)のB-B'位置で断面として矢印方向に見た図、(C)は超電導膜によるコイルと金薄膜5との関係を異なる形にしたときの平面図。

【図6】図5に示したNMR装置用プローブコイルを600MHzの送受信コイルとして使用する場合の回路図。

【図7】超電導膜を一面に形成している円盤ドーナツ状の基板の外筒への固定について説明する図。

【図8】超電導膜を一面に形成している円盤ドーナツ状の基板2の金薄膜と常伝導金属リードとの接続について説明する図。

【図9】超電導コイルの感度の幅依存性を示す図。

40

【図10】実施例2と同じ構造で、超電導膜の枚数を3枚とした場合の接続の回路図。

【図11】4枚の超電導コイルを直列に接続してソレノイドコイルを構成した概略図。

【図12】図11の超電導膜によるコイルの平面図。

【図13】図11の超電導コイルの接続を示す接続図。

【図14】実施例4の常伝導金属リードのAu層/SiO₂層/Au層の3層積層構造の例を示す図。

【図15】実施例6の回路図の概略を示す図。

【図16】円盤ドーナツ状の基板を外筒へ固定する方法を改善した実施例6の固定法を説明する図。

【図17】(A)は実施例8の超電導コイルについての切り離し部および金薄膜のオー

50

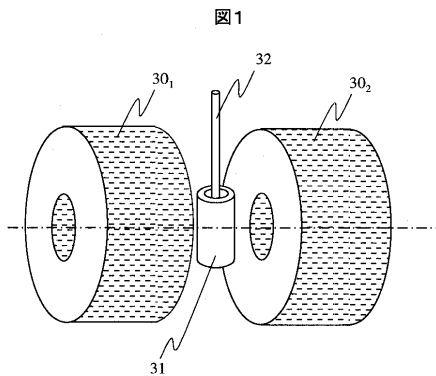
オーバーラップ部の平面図、(B)は(A)のB-B'位置で矢印方向に見た断面図、(C)は超電導コイルが直列接続されたキャパシタを介して常伝導金属リードに接続された形の接続図を示す図。

【符号の説明】

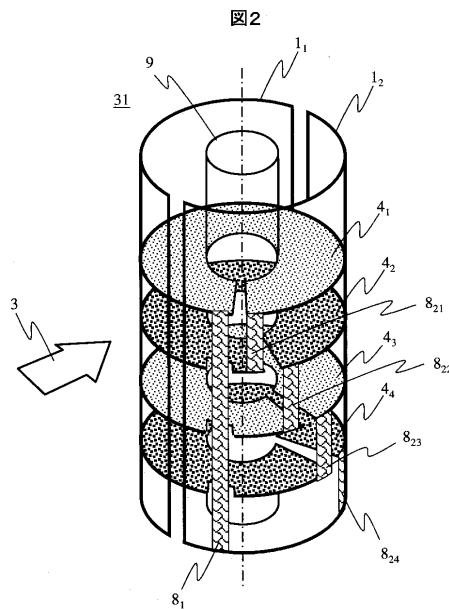
- 1₁, 1₂ ... 外筒、2 ... 円盤ドーナツ状の基板、3 ... 均一磁場、4₁, 4₂, 4₃, 4₄ ... 超電導膜あるいは超伝導コイル、5₁, 5₂, 5₁₂, 5₂₂, 5₁₃, 5₂₃, 5₁₄, 5₂₄ ... 金薄膜、6 ... キャパシタ、7 ... 高周波電源、8₁, 8₂, 8₂₁, 8₂₂, 8₂₃, 8₂₄ ... 常伝導金属リード、9 ... 内筒、13 ... 切り込み、14 ... インジウム、15 ... Au層、16 ... 層間絶縁SiO₂層、17 ... Au層、18 ... テーパを有する切り込み、19 ... Cu薄膜、20 ... Al薄膜、21 ... 切り離し部、22 ... オーバーラップ部、23₁, 23₂, 23₁₁, 23₁₂, 23₂₁, 23₂₂, 23₃₁, 23₃₂, 23₄₁, 23₄₂ ... 接続用キャパシタ、24 ... 窒化アルミニウム、25₂, 25₃, 25₄ ... 切り欠き、30₁, 30₂ ... 超電導マグネット、31 ... 低温プローブ、32 ... ガラス管、36₁, 36₂, 36₃, 36₄ ... YBCO超電導下部電極、37₁, 37₂, 37₃, 37₄ ... YBCO超電導上部電極、38 ... SrTiO₃層間絶縁膜。

10

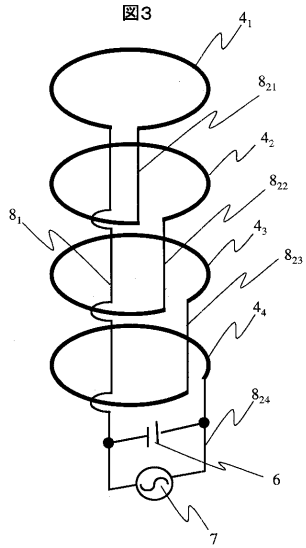
【図1】



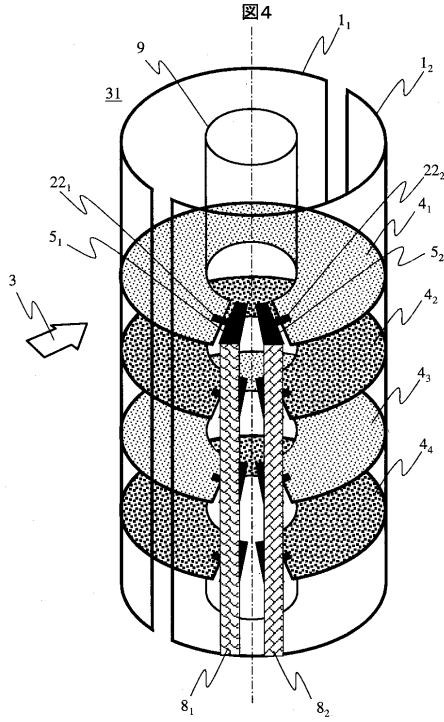
【図2】



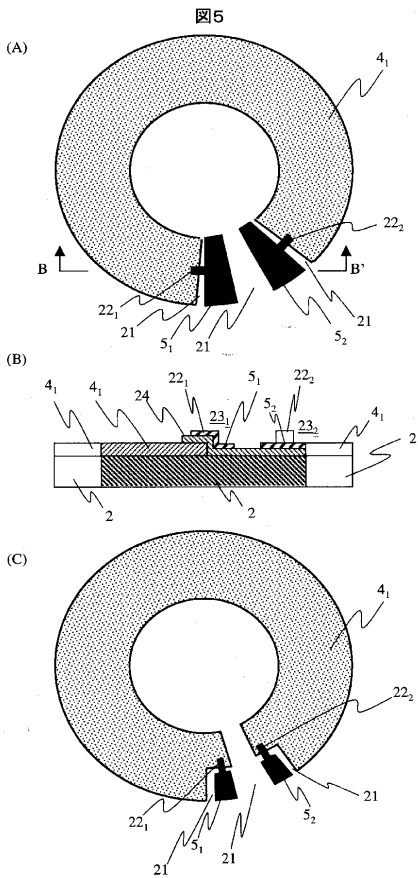
【 図 3 】



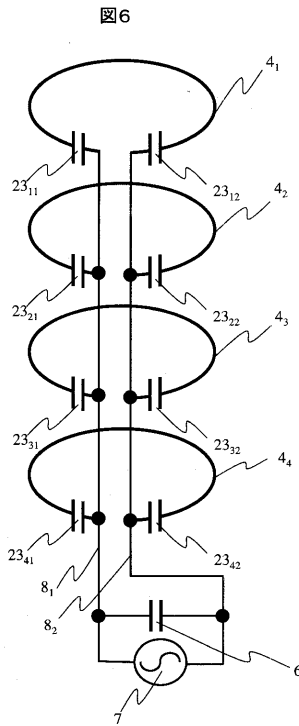
【 図 4 】



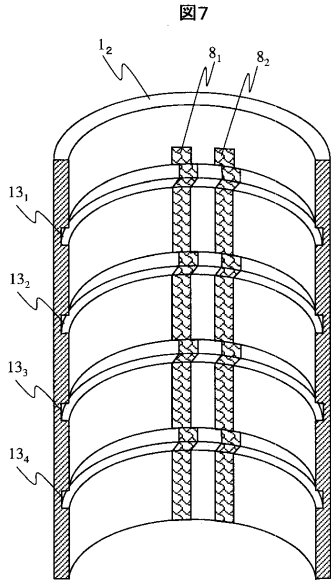
【 図 5 】



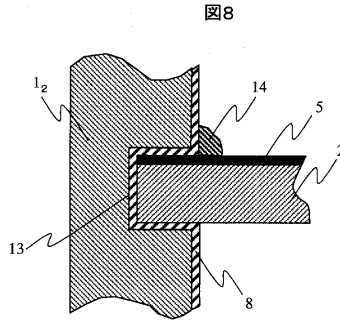
【 図 6 】



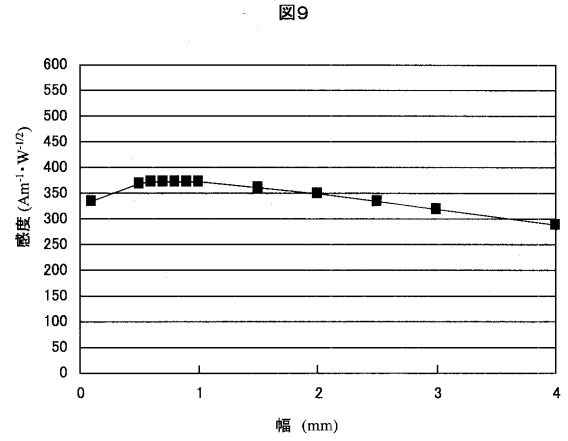
【 図 7 】



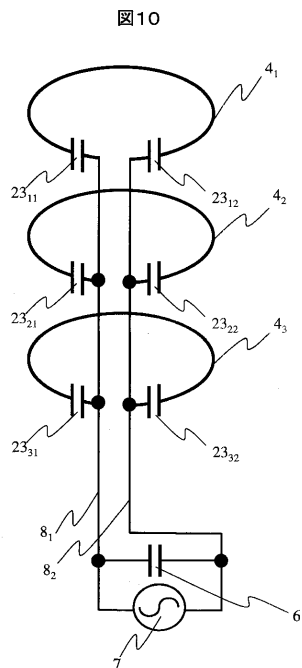
【 图 8 】



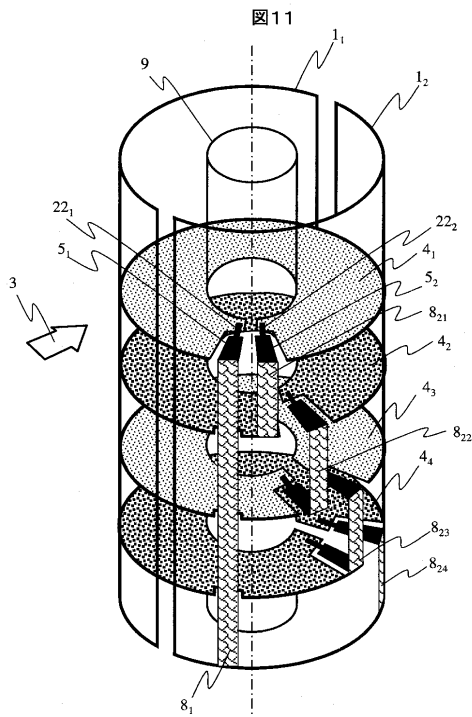
【 图 9 】



【 图 10 】

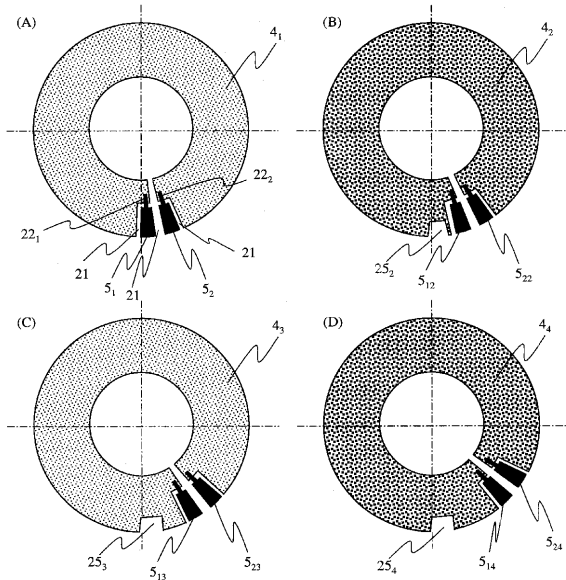


【 图 11 】



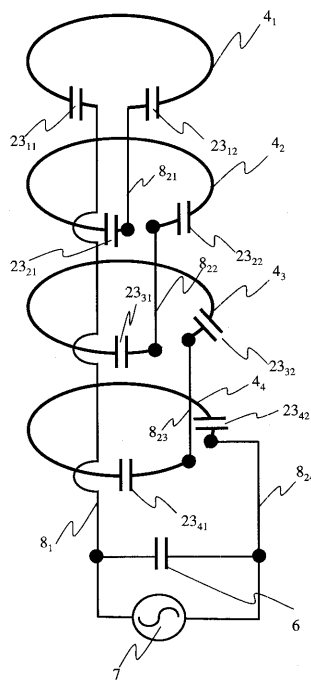
【 図 1 2 】

図12



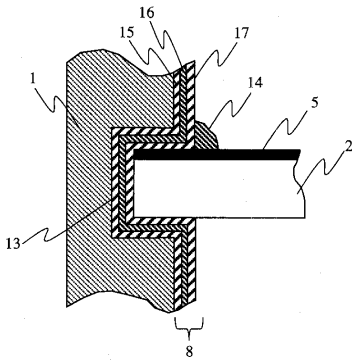
【 図 1 3 】

図13



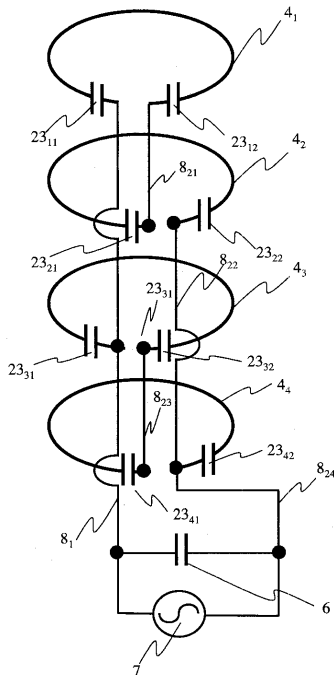
【 図 1 4 】

図14

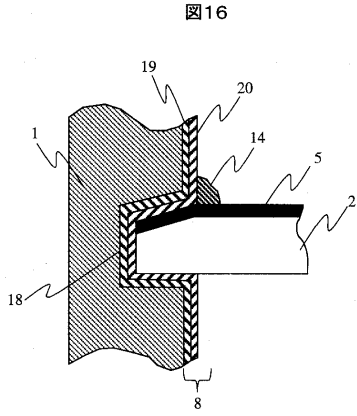


【 図 1 5 】

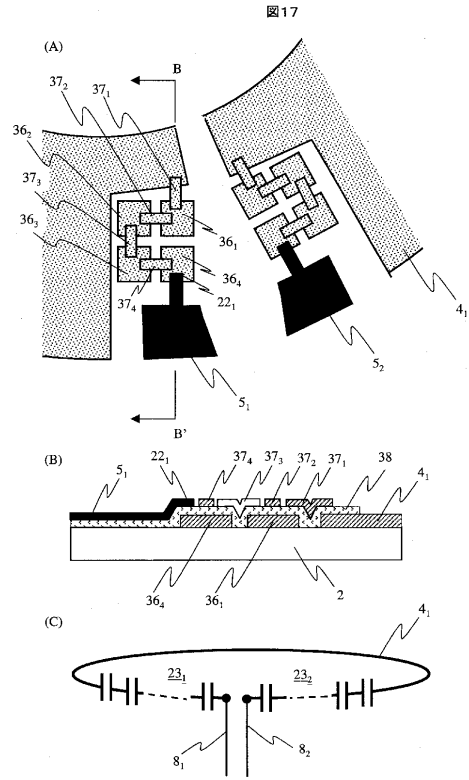
図15



【図16】



【図17】



フロントページの続き

- (72)発明者 齊藤 和夫
埼玉県比企郡鳩山町赤沼 2 5 2 0 番地 株式会社日立製作所 基礎研究所内
- (72)発明者 越智 久晃
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0 番地 株式会社日立製作所 中央研究所内
- (72)発明者 森田 裕
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所 日立研究所内
- (72)発明者 桐生 正衛
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所 日立研究所内
- (72)発明者 岡田 道哉
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所 日立研究所内

審査官 田中 洋介

- (56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 1 3 0 9 3 7 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 0 5 4 6 3 (J P , A)
特開昭 6 3 - 2 8 3 0 0 3 (J P , A)
特表平 0 8 - 5 0 0 4 3 6 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G01N 24/00-24/14
G01R 33/20-33/64
A61B 5/055