(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2019-190832
(P2019-190832A)
(43)公開日　令和1年10月31日(2019.10.31)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
G01N 24/00	(2006.01)	G01N	24/00	570A
H01F 5/00	(2006.01)	G01N	24/00	ZAA
H01F 6/06	(2006.01)	H01F	5/00	C
		H01F	6/06	140

審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2018-79590(P2018-79590)
(22)出願日　平成30年4月18日(2018.4.18)

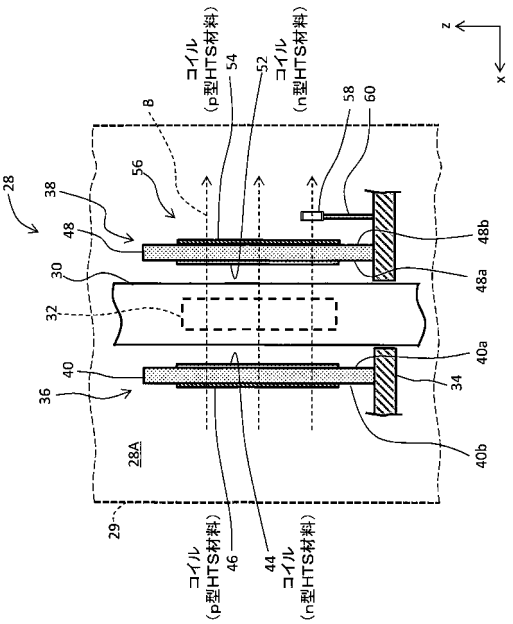
（出願人による申告）「平成２９年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、研究成果展開事業」「戦略的イノベーション創出推進プログラム」「高温超伝導材料を利用した次世代ＮＭＲ技術の開発」に係る委託研究、産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願

(71)出願人　301023238
国立研究開発法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(71)出願人　000004271
日本電子株式会社
東京都昭島市武蔵野３丁目１番２号
(74)代理人　110001210
特許業務法人ＹＫＩ国際特許事務所
(72)発明者　北澤　英明
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　辻　成悟
東京都昭島市武蔵野３丁目１番２号　株式会社　ＪＥＯＬ　ＲＥＳＯＮＡＮＣＥ内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】核磁気共鳴測定装置及び方法

(57)【要約】
【課題】超伝導材料により構成された検出コイルを用いて核磁気共鳴を検出する場合において、試料付近での静磁場の乱れを抑制する。
【解決手段】プローブヘッド２８内には試料管３２の両側に一対のコイルユニット３６，３８が設けられている。コイル４４，５２は、超電導状態において負の磁化を生じさせる高温超電導材料（負磁化型材料としてのｎ型ＨＴＳ材料）により構成されている。コイル４６，５４は、所定の冷却過程を経て超電導状態において正の磁化を生じさせる高温超電導材料（正磁化型材料としてのｐ型ＨＴＳ材料）により構成されている。試料付近において、負の磁化による磁場と正の磁化による磁場との打ち消し合いが生じる。
【選択図】図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
測定対象を収容した収容空間の周囲に設けられ、前記測定対象において生じる核磁気共鳴の検出に際して機能する材料であって、超電導状態において負の磁化を生じさせる超電導材料である負磁化型材料と、
前記収容空間の周囲に設けられ、前記測定対象において生じる核磁気共鳴の検出に際して機能する材料であって、超電導状態において正の磁化を生じさせる超電導材料である正磁化型材料と、
を含むことを特徴とする核磁気共鳴測定装置。
【請求項２】
請求項１記載の装置において、
前記負磁化型材料及び前記正磁化型材料の内の少なくとも一方の全部又は一部が、送信機能、受信機能及びシールド機能の内の少なくとも１つの機能を発揮する、
ことを特徴とする核磁気共鳴測定装置。
【請求項３】
請求項１記載の装置において、
前記正の磁化は、静磁場中において前記正磁化型材料を冷却してそれを超伝導状態にした後に当該正磁化型材料に残留した磁化である、
ことを特徴とする核磁気共鳴測定装置。
【請求項４】
請求項１記載の装置において、
前記負磁化型材料及び前記正磁化型材料は、前記収容空間における少なくとも一部分において、前記負の磁化により生じる磁場と前記正の磁化により生じる磁場とが全体的又は部分的に相互に打ち消されるように、配置されている、
ことを特徴とする核磁気共鳴測定装置。
【請求項５】
請求項１記載の装置において、
前記負磁化型材料は複数の負磁化型材料層を構成し、
前記正磁化型材料は複数の正磁化型材料層を構成し、
前記複数の負磁化型材料層及び前記複数の正磁化型材料層は、前記収容空間における少なくとも一部分において、前記負の磁化により生じる磁場と前記正の磁化により生じる磁場とが全体的又は部分的に相互に打ち消されるように、配置されている、
ことを特徴とする核磁気共鳴測定装置。
【請求項６】
請求項５記載の装置において、
前記複数の負磁化型材料層は第１の負磁化型材料層と第２の負磁化型材料層とを含み、
前記複数の正磁化型材料層は第１の正磁化型材料層と第２の正磁化型材料層とを含み、
前記収容空間の一方側に前記第１の負磁化型材料層及び前記第１の正磁化型材料層が設けられ、
前記収容空間の他方側に前記第２の負磁化型材料層及び前記第２の正磁化型材料層が設けられた、
ことを特徴とする核磁気共鳴測定装置。
【請求項７】
請求項６記載の装置において、
前記収容空間の一方側に第１積層体が設けられ、
前記収容空間の他方側に前記第１積層体に対して対称の積層構造を有する第２積層体が設けられ、
前記第１積層体は、第１基板、並びに、前記第１基板上に所定順序で積層された前記第１の負磁化型材料層及び前記第１の正磁化型材料層、からなり、
前記第２積層体は、第２基板、並びに、前記第２基板上に前記所定順序で積層された前

記第２の負磁化型材料層及び前記第２の正磁化型材料層、からなる、
ことを特徴とする核磁気共鳴測定装置。
【請求項８】
請求項７記載の装置において、
前記第１の負磁化型材料層及び前記第１の正磁化型材料層が一方側の積層コイルを構成し、
前記第２の負磁化型材料層及び前記第２の正磁化型材料層が他方側の積層コイルを構成し、
前記一方側の積層コイルと前記他方側の積層コイルは互いに対称の形態を有する、
ことを特徴とする核磁気共鳴測定装置。
【請求項９】
請求項１記載の装置において、
前記負磁化型材料が少なくとも１つの受信コイルを構成し、
前記正磁化型材料が少なくとも１つの送信コイルを構成する、
ことを特徴とする核磁気共鳴測定装置。
【請求項１０】
静磁場空間内であって測定対象を収容した収容空間の周囲に、超電導状態において負の磁化が生じる超電導材料である負磁化型材料、及び、超電導状態において正の磁化が生じる超電導材料である正磁化型材料を配置する工程と、
前記負磁化型材料及び前記正磁化型材料を冷却してそれらを超伝導状態にし、これにより前記収容空間における少なくとも一部分において、前記負の磁化により生じる磁場と前記正の磁化により生じる磁場とが全体的又は部分的に相互に打ち消される状態を生じさせる工程と、
前記負磁化型材料及び前記正磁化型材料が前記超伝導状態にある状況下において、前記負磁化型材料及び前記正磁化型材料の内の少なくとも一方を利用して前記測定対象で生じる核磁気共鳴を検出する工程と、
を含むことを特徴とする核磁気共鳴測定方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は核磁気共鳴測定装置及び方法に関し、特に、核磁気共鳴の検出で利用される超伝導材料に関する。
【背景技術】
【０００２】
核磁気共鳴（ＮＭＲ：Nuclear Magnetic Resonance）は、静磁場中に置かれた原子核がそれ固有の周波数をもった電磁波と相互作用する現象である。その現象を測定する装置が核磁気共鳴測定装置である。ＭＲＩ（Magnetic Resonance Imaging）装置も核磁気共鳴測定装置の一種である。
【０００３】
典型的な核磁気共鳴測定装置は、分光計及び核磁気共鳴測定用プローブ（ＮＭＲプローブ）を有する。ＮＭＲプローブ内には、測定対象としての試料に対して電磁波を照射すると共に試料からの核磁気共鳴信号を検出する検出コイルが設けられている。近時、検出コイルを超伝導材料、特に高温超伝導（ＨＴＳ：High Temperature Superconductor）材料、で構成する研究が進められている（特許文献１－３を参照）。超伝導材料によって検出コイルを構成すれば、その冷却状態においてその電気抵抗がゼロになるので、非常に高いＱ値を実現でき、つまり高感度且つ高分解能での測定を実現できる。従来、検出コイルは一種類の超電導材料により製作されている。
【０００４】
なお、特許文献４には、常磁性をもった金属箔と反磁性をもった金属箔を交互に積層することにより構成された磁化補正材料が開示されている。しかし、特許文献４には複数の

超伝導材料の組み合わせは開示されていない。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】米国特許第９２７４１９９号明細書
【特許文献２】特許第５９０４３２６号明細書
【特許文献３】特開２０１６－１５１４９４号公報
【特許文献４】特開２００３－１１２６８号公報
【非特許文献】
【０００６】
【非特許文献１】塩原融ら「ＲＥＢＣＯ高温超伝導線材の開発－微細組織と臨界電流特性－」日本金属学会誌第80巻第7号、2106年、pp.406-419.
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
検出コイルを超伝導材料で構成した場合、典型的には、マイスナー効果により、超伝導材料中において外部静磁場を打ち消すように反磁性磁化（負の磁化）が生じる。この磁化が測定対象付近において静磁場の乱れ（不均一性）を生じさせる。静磁場の乱れは分解能低下等の要因となるものである。検出コイル以外の部材を超伝導材料で構成した場合においても同じような問題が生じる。
【０００８】
本発明の目的は、超伝導材料を利用して核磁気共鳴を検出する場合において、測定対象付近での静磁場の乱れを抑制し、あるいは、測定対象付近において静磁場の均一度を高めることにある。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
実施形態に係る核磁気共鳴測定装置は、測定対象を収容した収容空間の周囲に設けられ、前記測定対象において生じる核磁気共鳴の検出に際して機能する材料であって、超電導状態において負の磁化を生じさせる超電導材料である負磁化型材料と、前記収容空間の周囲に設けられ、前記測定対象において生じる核磁気共鳴の検出に際して機能する材料であって、超電導状態において正の磁化を生じさせる超電導材料である正磁化型材料と、を含むことを特徴とするものである。
【００１０】
上記構成によれば、収容空間の周囲に負磁化型材料と正磁化型材料とが併設されているので、収容空間内において、負の磁化による磁場と正の磁化による磁場との打ち消し合いが生じる。すなわち、単一の超伝導材料のみを配置した場合においてはその磁化により静磁場の乱れが生じてしまうが、相補関係にある二種類の超伝導材料の併設により、静磁場の乱れを解消又は改善できる。
【００１１】
なお、第二種超伝導材料についての超伝導状態には混合状態（常伝導状態とマイスナー状態とが混在した状態）が含まれ、それを前提として、第二種超伝導材料を適宜選択することにより、上記の正磁化型材料を得ることが可能である。一般的には、静磁場中において冷却を行う過程を経ることにより、超伝導状態において、残留磁化として正の磁化を生じさせることが可能である。
【００１２】
実施形態においては、前記負磁化型材料及び前記正磁化型材料の内の少なくとも一方の全部又は一部が、送信機能、受信機能及びシールド機能の内の少なくとも１つの機能を発揮する。望ましくは、負磁化材料及び正磁化材料の一方又は両方により、送信コイル、受信コイル、又は、送受信コイルが構成される。その場合、静磁場の乱れの抑制と相俟って、高感度且つ高分解能でのＮＭＲ測定が実現される。見方を変えれば、上記構成は、核磁

気共鳴検出用のコイルを超伝導材料で構成した場合に生じる固有の問題を、それと相補関係にある別の超伝導材料を併設することによって、改善又は解消するものである。送信コイルの概念には、観測核に対して電磁波を照射するコイル、及び、非観測核に対して電磁波を照射するコイルの両者が含まれ得る。

【００１３】

実施形態において、前記負磁化型材料及び前記正磁化型材料は、前記収容空間における少なくとも一部分において、前記負の磁化により生じる磁場と前記正の磁化により生じる磁場とが全体的又は部分的に相互に打ち消されるように、配置される。その場合、望ましくは、静磁場の均一度がより高まるように、各材料の位置、形態、物量等が調整される。負磁化型材料及び正磁化型材料の一方又は両方の位置や姿勢等を可変できるように構成してもよい。望ましくは、収容空間から見て対称となるように２つの材料が配置される。３種類以上の超伝導材料の組み合わせを採用してもよい。

【００１４】

実施形態において、前記負磁化型材料は複数の負磁化型材料層を構成し、前記正磁化型材料は複数の正磁化型材料層を構成し、前記複数の負磁化型材料層及び前記複数の正磁化型材料層は、前記収容空間における少なくとも一部分において、前記負の磁化により生じる磁場と前記正の磁化により生じる磁場とが全体的又は部分的に相互に打ち消されるように、配置されている。例えば、各材料層はコイルを構成する。

【００１５】

実施形態において、前記複数の負磁化型材料層は第１の負磁化型材料層と第２の負磁化型材料層とを含み、前記複数の正磁化型材料層は第１の正磁化型材料層と第２の正磁化型材料層とを含み、前記収容空間の一方側に前記第１の負磁化型材料層及び前記第１の正磁化型材料層が設けられ、前記収容空間の他方側に前記第２の負磁化型材料層及び前記第２の正磁化型材料層が設けられる。この構成によれば、収容空間から見て、一方側及び他方側においてそれぞれ巨視的に見て負の磁化と正の磁化の打ち消し合いが生じる。望ましくは、２つの基板は平行に設けられる。その場合、一方側の材料層配列と他方側の材料層配列とが対称となるので、静磁場の乱れの抑制が容易となり、また、収容空間の全体にわたって静磁場の均一度を高められる。

【００１６】

実施形態においては、前記収容空間の一方側に第１積層体が設けられ、前記収容空間の他方側に前記第１積層体に対して対称の積層構造を有する第２積層体が設けられ、前記第１積層体は、第１基板、並びに、前記第１基板上に所定順序で積層された前記第１の負磁化型材料層及び前記第１の正磁化型材料層、からなり、前記第２積層体は、第２基板、並びに、前記第２基板上に前記所定順序で積層された前記第２の負磁化型材料層及び前記第２の正磁化型材料層、からなる。この構成によれば、各積層体の製作が容易化される。各基板の前面（収容空間に向く面）に積層体を形成してもよいし、各基板の後面（収容空間に向く面とは反対側の面）に積層体を形成してもよい。望ましくは、負磁性型材料層と正磁性型材料層との間に中間層が設けられる。

【００１７】

実施形態において、前記第１の負磁化型材料層及び前記第１の正磁化型材料層が一方側の積層コイルを構成し、前記第２の負磁化型材料層及び前記第２の正磁化型材料層が他方側の積層コイルを構成し、前記一方側の積層コイルと前記他方側の積層コイルは互いに対称の形態を有する。望ましくは、各積層コイルが送受信コイルを構成する。共振周波数の調整その他の目的から、２つの積層コイルの内の一方又は両方の姿勢を可変する機構を設けてもよい。

【００１８】

実施形態においては、前記負磁化型材料が少なくとも１つの受信コイルを構成し、前記正磁化型材料が少なくとも１つの送信コイルを構成する。正磁化型材料として、通常、磁性イオンを含む第二種超伝導材料が利用される。その材料中において磁性イオンがピン止め中心として機能するならば臨界電流値が大きくなる。他のピン止め中心が存在している

場合においても同様である。その観点から、正磁化型材料により送信コイルを構成するのが望ましい。その場合、負磁化型材料により受信コイルが構成され得る。なお、負磁化型材料をピン止め効果を期待できる第二種超伝導材料で構成してもよい。

【００１９】

実施形態に係る核磁気共鳴測定方法は、静磁場空間内であって測定対象を収容する収容空間の周囲に、超電導状態において負の磁化が生じる超電導材料である負磁化型材料、及び、超電導状態において正の磁化が生じる超電導材料である正磁化型材料を配置する工程と、前記負磁化型材料及び前記正磁化型材料を冷却してそれらを超伝導状態にし、これにより前記収容空間における少なくとも一部分において、前記負の磁化により生じる磁場と前記正の磁化により生じる磁場とが全体的又は部分的に相互に打ち消される状態を生じさせる工程と、前記負磁化型材料及び前記正磁化型材料が前記超伝導状態にある状況下において、前記負磁化型材料及び前記正磁化型材料の内の少なくとも一方を利用して前記測定対象で生じる核磁気共鳴を検出する工程と、を含むことを特徴とするものである。例えば、ＮＭＲプローブのプローブヘッド内に負磁化型材料及び正磁化型材料を設けておき、静磁場発生状態にある静磁場発生器内にプローブヘッドを挿入した上で、プローブヘッドが冷却される。これにより、正磁化型材料中に正の磁化が残留する。

【発明の効果】

【００２０】

本発明によれば、超伝導材料を利用して核磁気共鳴を検出する場合において、測定対象付近での静磁場の乱れを抑制でき、あるいは、測定対象付近において静磁場の均一度を高められる。

【図面の簡単な説明】

【００２１】

【図１】実施形態に係る核磁気共鳴測定装置の構成例を示すブロック図である。

【図２】プローブヘッド内の構成（ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料の第１配置例）を示す図である。

【図３】プローブヘッド内の構成を示す斜視図である。

【図４】ＲｅＢＣＯ中の希土類元素ごとのボーア磁子数等を示す図である。

【図５】ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料を示す図である。

【図６】ｎ型ＨＴＳ材料としてのＹＢＣＯの特性を示す図である。

【図７】ｐ型ＨＴＳ材料としてのＤｙＢＣＯの特性を示す図である。

【図８】ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料の第２配置例を示す図である。

【図９】ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料の第３配置例を示す図である。

【図１０】ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料の第４配置例を示す図である。

【図１１】ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料の第５配置例を示す図である。

【図１２】第５配置例についての変形例を示す図である。

【図１３】実施形態に係る核磁気共鳴測定方法を示す流れ図である。

【発明を実施するための形態】

【００２２】

以下、実施形態を図面に基づいて説明する。

【００２３】

図１には、実施形態に係るＮＭＲ測定装置の構成例が示されている。図示されたＮＭＲ測定装置は、測定対象である試料への電磁波の照射により、試料中の特定原子核において核磁気共鳴を生じさせ、その後に生じる信号（ＦＩＤ信号）を観測するものである。試料として、気体試料、液体試料及び固体試料があげられる。ＮＭＲ測定装置は、制御ユニット１０、測定ユニット１２及び冷却器１４によって構成される。なお、ｚ方向は垂直方向であり、ｘ方向が第１水平方向であり、ｙ方向が第２水平方向である。

【００２４】

測定ユニット１２は、ＮＭＲプローブ１６及び静磁場発生器１８によって構成される。静磁場発生器１８は、試料が存在する空間において、ｚ方向に平行で均一な静磁場を生成

するものである。静磁場発生器１８は、ｚ方向に沿って形成された貫通孔としてのボア１８Ａを有している。ＮＭＲプローブ１６は、大別して、挿入部１６Ａと基部１６Ｂにより構成される。挿入部１６Ａがボア１８Ａ内に挿入される。挿入部１６Ａの上部であるプローブヘッド２８内には、試料管、検出コイル、ピックアップコイル（中継コイル）等が設けられている。プローブヘッド２８の内部構造については後に図２及び図３を用いて説明する。

【００２５】

ＮＭＲプローブ１６の内部は真空状態とされている。冷却器１４は、プローブヘッド２８内の各要素（特に検出コイル、ピックアップコイル及び電気回路）を冷却するためのものである。検出コイルは、相補関係にある２種類の酸化物高温超伝導材料（後に説明する負磁化型材料としてのｎ型ＨＴＳ材料及び正磁化型材料としてのｐ型ＨＴＳ材料）により構成される。検出コイルの冷却により、それを構成する２種類の酸化物高温超伝導材料がいずれも超伝導状態となる。ちなみに、その冷却は、静磁場中において行われる（Field Cooling方式）。実施形態において、冷却器１４は、配管２６を通じて、液体ヘリウム又は低温ヘリウムガスをＮＭＲプローブ１６内に送り込むものである。他の液体又はガスが冷媒として利用されてもよい。なお、ボア１８Ａ内にはシミング用ユニットも配置されているが、それについては図示省略されている。

【００２６】

制御ユニット１０は分光計として機能するものである。具体的には、制御ユニット１０は、送信部２０、受信部２２及び演算制御部２４を有している。図１には、制御ユニット１０における主な構成のみが図示されており、その細部については図示省略されている。送信部２０は、送信パルスシーケンスに従う送信信号（ＲＦ信号）を生成し、それをＮＭＲプローブ１６に送る。これにより検出コイルから試料に対して電磁波が照射される。試料で生じた核磁気共鳴を表す信号が検出コイルにおいて検出され、これによりＮＭＲプローブ１６から受信部２２へ受信信号が送られる。受信部においては、受信信号を処理することにより、ＮＭＲスペクトルを生成する。そのデータは演算制御部２４へ送られる。演算制御部２４においてＮＭＲスペクトルが生成されてもよい。演算制御部２４は、図１に示された各構成の動作を制御し、また、取得されたデータを解析する機能を有する。

【００２７】

図２には、実施形態に係るプローブヘッド２８の構造（二種類のＨＴＳ材料の第１配置例）が示されている。シールド２９は例えば円筒形状を有する。シールド２９によって外界から来る電磁波が遮断される。シールド２９の外側には図示されていないプローブ容器が設けられている。プローブ容器の内部２８Ａは気密室であり、それは真空状態とされている。

【００２８】

台座３４は水平方向に広がった円盤状の形態を有し、それは例えば熱伝導性の良好な金属、例えば銅により構成されている。冷却器からの冷媒が供給される熱交換器、及び、熱交換器と台座３４との間に設けられた熱伝導部材は、図示省略されている。プローブヘッド２８をｚ方向に貫くように内側隔壁としての管３０が設けられている。管３０の内部には大気が存在し、その内部の温度は室温である。測定時に、管３０の内部に試料管３２が配置される。試料管３２の中には測定対象である試料が収容されている。例えば、管３０内に所定温度をもったガスを流し込み、これにより試料の温度が制御されてもよい。

【００２９】

台座３４上であって管３０の一方側にはコイルユニット３６が起立姿勢で配置されており、台座３４上であって管３０の他方側にはコイルユニット３８が起立姿勢で配置されている。コイルユニット３６、３８は互いに平行な関係を有し、試料中心から見て互いに対称の構成を有している。

【００３０】

図示の構成例において、コイルユニット３６は、基板４０及び２つのコイル４４，４６を有する。基板４０は、絶縁性材料としてのサファイヤガラス等により構成される。基板

４０は、試料管３２側を向いた前面４０ａ及びそれとは反対側の後面４０ｂを有している。前面４０ａ上にはコイル４４が設けられている。図示の構成例において、コイル４４は、超伝導状態において負の磁化を生じさせる第１の酸化物高温超伝導材料（ｎ型ＨＴＳ材料）からなる薄い層又は膜として構成され、それは例えば１ターン型の面状コイルである。後面４０ｂ上にはコイル４６が設けられている。コイル４６は、所定の過程を経た超伝導状態において正の磁化を生じさせる第２の酸化物高温超伝導材料（ｐ型ＨＴＳ材料）からなる薄い層又は膜として構成され、それはコイル４４と同じく例えば１ターン型の面状コイルである。図示の構成例では、ｘ方向から見て、コイル４４及びコイル４６は同じ形状（コイルパターン）を有している。

【００３１】

コイルユニット３８はコイルユニット３６と同様の構成を有する。すなわち、コイルユニット３８は、基板４８及び２つのコイル５２，５４を有する。基板４８は、上記基板４０と同様に、サファイヤガラス等により構成される。基板４８は前面４８ａ及び後面４８ｂを有している。前面４８ａ上にはコイル５２が設けられている。コイル５２は、上記コイル４４と同様に、第１の酸化物高温超伝導材料（ｎ型ＨＴＳ材料）からなる薄い層又は膜として構成され、それは例えば１ターン型の面状コイルである。後面４８ｂ上にはコイル５４が設けられている。コイル５４は、上記コイル４６と同様に、第２の酸化物高温超伝導材料（ｐ型ＨＴＳ材料）からなる薄い層又は膜として構成され、それは例えば１ターン型の面状コイルである。図示の構成例では、ｘ方向から見て、コイル４４、４６、５２，５４はいずれも同じ形状（コイルパターン）を有している。

【００３２】

試料を収容している収容空間の近傍に、ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料の内の一方のみを設けた場合、当該ＨＴＳ材料において生じる磁化が収容空間内における静磁場の乱れを引き起こす。これに対し、上記構成のように、収容空間の近傍に、ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料の両方を設ければ、ｎ型ＨＴＳ材料で生じた負の磁化によって収容空間内において生じる第１の磁場と、ｐ型ＨＴＳ材料で生じた正の磁化によって収容空間内において生じる第２の磁場と、が互いに打ち消し合いあるいは相殺されるので、ＨＴＳ材料の配置に起因する静磁場の乱れを抑制できる。第１の磁場と第２の磁場が完全に打ち消されるのが理想であるが、収容空間内の少なくとも一部分において、少なくとも部分的な打ち消し合いが生じる限りにおいて、静磁場の乱れは改善される。換言すれば、上記構成は、相補的に働く２つのＨＴＳ材料を併用し、巨視的に見て磁化相殺の作用を得るものである。図２の構成では、試料の一方側及び他方側のそれぞれで磁化相殺の作用が生じているとも言える。

【００３３】

なお、静磁場の乱れを抑制するために、各コイル４４、４６、５２，５４のサイズ、厚み、位置、姿勢又は形状を変化させてもよい。コイル４４，５２をｐ型ＨＴＳ材料で形成し、コイル４６，５４をｎ型ＨＴＳ材料で形成してもよい。試料付近において正磁界及び負磁界の打ち消し合いが生じる限りにおいて、試料の一方側にだけ、ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料を配置してもよく、あるいは、試料の一方側にｎ型ＨＴＳ材料を配置し、試料の他方側にｐ型ＨＴＳ材料を配置してもよい。後に図８乃至図１２を用いて各種の配置例について説明する。

【００３４】

図２に示す構成例において、複数のコイル４４，４６，５２，５４が相互インダクタンスによって結合される。複数のコイル４４，４６，５２，５４はコイル列５６を構成し、それは検出コイルとして機能する。すなわち、複数のコイル４４，４６，５２，５４が協働して送受信機能を発揮する。具体的には、コイル列５６は、送信時において電磁波を観測核へ照射し、受信時において、観測核からの核磁気共鳴信号を検出するものである。もっとも、個々のコイル４４，４６，５２，５４が独自の機能を担うように構成してもよい。例えば、コイル４４，４６，５２，５４の内の一部を送受信コイルとして機能させ、他の一部を特定核へ電磁波を照射する送信コイルとして機能させてもよい。すなわち、二重

共鳴あるいは多重共鳴を生じさせるようにしてもよい。それ以外にも多様な構成が考えられる。

【００３５】

実施形態においては、検出コイルとしてのコイル列５６に対して、中継コイルとしてのピックアップコイル５８が誘導的に結合している。すなわち、コイル列５６とピックアップコイル５８がワイヤレスで電気的に接続されている。送信時においては、ピックアップコイル５８からコイル列５６へ送信信号が伝送される。受信時においては、コイル列５６からピックアップコイル５８へ受信信号（検出信号）が伝送される。ワイヤレス接続によれば、超伝導材料からなるコイル列への配線に伴って生じる各種の問題（Ｑ値の低下等）が防止される。ピックアップコイル５８は支柱６０によって支持されている。支柱６０は同軸構造を有し、支柱６０を介して、ピックアップコイル５８が同調整合用電気回路に接続される。ピックアップコイル５８の形態として、線状の１ターンコイル、筒状の１ターンコイル、その他の形態をもったコイルを採用し得る。なお、コイル４４，４６，５２，５４に対して物体（誘電体、金属等）を近付けたり遠ざけたりすることにより、コイル列５６の共振周波数等を調整し得る。個々のコイル４４，４６，５２，５４に対して信号線を接続するようにしてもよい。

【００３６】

図３には、プローブヘッド内の構成が斜視図として示されている。台座３４上にはマウント６２，６４が設けられ、マウント６２，６４によってコイルユニット３６，３８が保持されている。コイルユニット３６は基板の両面に形成されたコイル４４，４６を含み、コイルユニット３８は基板の両面に形成されたコイル５２，５４を有する。なお、管３０内には試料管３２が収容されている。

【００３７】

次に、ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料について詳述する。酸化物高温超伝導体は、一般に、希土類元素等を含むイオン層（絶縁層）を有する。$YBa_2Cu_3O_{7+\delta}$（以下、YBCOと言う。）においてはY層がイオン層である。$DyBa_2CuO_{8+\delta}$（以下、DyBCOと言う。）においてはDy層がイオン層である。$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$においてはBi層がイオン層である。$ReBa_2CuOy$（但しReは希土類元素）においてはRe層がイオン層である。それらの材料を便宜上、ReBCOと総称する。

【００３８】

図４には、ReBCOに関し、希土類イオンの有効径（上段）、超伝導転移温度ＴＣ（中段）、希土類元素のボーア磁子数$g\sqrt{(J+1)}$（但し、gはLandeのg因子であり、Jは希土類イオンのスピン数である）（下段）が示されている。希土類元素Reは、いずれの結晶中でも、＋３価のイオンとして安定化している。なお、図４において、希土類イオンの有効径及び超伝導転移温度ＴＣについては非特許文献１の表１に記載されている。ボーア磁子数は磁性を示すものである。

【００３９】

希土類元素Reの中には、ボーア磁子数がゼロであり、磁性を有していない元素が含まれる。Y、Eu、Bi、La等はReBCO中で非磁性イオンとなる。一方、希土類元素Reの中には、ボーア磁子数がゼロでなく値をもっており、つまり磁性を有している元素がある。例えば、Nd、Sm、Dy、Gd、Ho、Yb等は、ReBCO中で磁性イオンとなる。酸化物高温超電導材料を静磁場中で冷却するField Coolingの過程を経て、酸化物高温超伝導材料が常伝導状体から超伝導状態に転移したとき、図５に示すような磁化が生じるのと考えられる。

【００４０】

非磁性希土類イオン層を含む酸化物高温超伝導材料（ｎ型ＨＴＳ材料）が超伝導状態となった場合、マイスナー効果により、反磁性が支配的に生じる。すなわち、当該材料において負の符号をもつ磁化（負の磁化）が生じる。一方、磁性希土類イオン層を含む酸化物高温超伝導材料（ｐ型ＨＴＳ材料）が超伝導状態となった場合、外部磁場により侵入した磁束が量子磁束として当該材料に残留する。つまり、常磁性と反磁性とが共存した混合状態が形成される。その際、希土類イオンによる常磁性が支配的となるならば、当該材料に

おいて正の符号をもつ磁化（正の磁化）が生じる。ｎ型ＨＴＳ材料は第一種超伝導材料又は第二種超伝導材料に属する。ｐ型ＨＴＳ材料は第二種超伝導材料に属する。第二種超伝導材料の選択により、ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料の両者が得られる。

【００４１】

図６及び図７には実験結果が示されている。図６は、外部磁場（50kOe）下におけるYBCOの磁化の温度依存性６８を示すものである（YBCOの厚さは300nm）。温度が下がるに従って負の磁化が増大している。YBCOはｎ型ＨＴＳ材料としての特性を呈している。図７は、外部磁場（50kOe）下において、Field Cooling過程を経たDyBCOについての磁化の温度依存性６５を示すものである（DyBCOの厚さは250nm）。温度が下がるに従って正の磁化が増大している。DyBCOはｐ型ＨＴＳ材料としての特性を呈している。図７において、破線６６は、キュリ一則に従って実験結果に対してフィッテイングを行った結果である。その際、有効磁気モーメントを9μBと仮定した。その有効磁気モーメントは図４に示したDyのボーア磁子数に近い。ボーア磁子数の大きさに依存して正の磁化が生じることを推認できる。なお、図６及び図７において、同じ温度15Kにおいては、YBCOの磁化として-0.42×10^{-3} emu/cm^{3}が得られ、DyBCOの磁化として$+4.5\times10^{-3}$ emu/cm^{3}が得られている。両者間には符号の差と絶対値の差が認められる。

【００４２】

ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料の組み合わせ配置に際しては、２つの磁化の大小関係を考慮するのが望ましい。例えば、ｎ型ＨＴＳ材料としてYBCOを用い、ｐ型ＨＴＳ材料としてDyBCOを用いる場合、それらを試料の両側に試料から見て同じ距離で配置するのであれば、YBCOの厚さに対して、DyBCOの厚さを0.093（=0.42/4.5）倍にすればよい。そのような構成によれば、巨視的に見て負の磁化と正の磁化とを相殺させることが可能となる。換言すれば、試料中心において、負の磁化による磁場と正の磁化による磁場との打ち消し合いを実現することが可能となる。物量の調整ではなく距離等の調整によって上記打ち消し合いを実現してもよい。試料が存在する収容空間の全体にわたって良好な打ち消し合いが生じるように、ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料を配置するのが望ましい。両者を積層しその積層体全体として見て磁化が相殺されるようにしてもよい。

【００４３】

ｐ型ＨＴＳ材料において、希土類イオン層中の磁性イオンがピン止め中心として機能する場合、大きな臨界電流値を期待できる。つまり、ｐ型ＨＴＳ材料の臨界電流値として、ｎ型ＨＴＳ材料の臨界電流値よりも大きな値を期待できる。このような性質に鑑み、ｐ型ＨＴＳ材料により送信コイルを構成し、ｎ型ＨＴＳ材料により受信コイルを構成してもよい。

【００４４】

図８には、ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料についての第２配置例が正面図として示されている。図８はプローブヘッドの内部を示すものである。図２に示した構成と同一の構成には同一符号を付してある。

【００４５】

図８において、台座３４上には、管３０の両側に、一対のコイルユニット７０，７２が平行に配置されている。コイルユニット７０は、基板７４と、その前面７４ａに形成された積層体７６と、を有する。コイルユニット７２は、基板８４と、その前面８４ａに形成された積層体８６と、を有する。積層体７６と積層体８６は互いに対称の積層構造を有している。具体的には、積層体７６は、図示の例において、ｐ型ＨＴＳ材料からなる下層としてのコイル７８、中間層８０、及び、ｎ型ＨＴＳ材料からなる上層としてのコイル８２からなる。積層体７６は、それ全体として、例えば１ターン型のコイルパターンを構成している。積層体８６は、図示の例において、ｐ型ＨＴＳ材料からなる下層としてのコイル８８、中間層９０、及び、ｎ型ＨＴＳ材料からなる上層としてのコイル９２からなる。積層体８６は、それ全体として、上記積層体７６と同様に、例えば１ターン型のコイルパターンを構成している。コイルパターンは、エッチング、堆積その他の手法により容易に製作可能である。中間層８０，９０は、ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料の直接的接触を

回避するための下地層又は隔離層として機能する。ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料が適正に機能する限りにおいて中間層８０，９０を取り除いてもよい。

【００４６】

図８に示した第２配置例によれば、試料が存在する空間において、ｎ型ＨＴＳ材料が有する負の磁化により生じる磁場と、ｐ型ＨＴＳ材料が有する正の磁化により生じる磁場の打ち消し合いの効果をより高められる。また、各コイルユニット７０，７２の製作が容易化される。

【００４７】

２つのコイルユニット７０，７２の内で一方だけを配置する場合においても、２種類のＨＴＳ材料が試料の近傍に存在しているので、一定の磁場の打ち消し合い効果を期待できる。上記の各積層体７６，８６において上層と下層とを入れ換えてもよい。また、各層の厚みを調整して静磁場の均一度を高めるようにしてもよい。

【００４８】

図９には、ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料についての第３配置例が平面図として示されている。符号１０２はｎ型ＨＴＳ材料で構成されたコイルを示し、符号１０４はｐ型ＨＴＳ材料で構成されたコイルを示している。図示の例では、各コイル１０２，１０４は試料を収容する空間１００の中心１００ａ（ｘ方向の中心ｘ１）から見て等距離に設けられている（符号１０６，１０８参照）。この第３配置例によると、例えば、空間１００内において上記磁場の打ち消し合いの効果を期待できる。もっとも、ｘ方向について一様の打ち消し合いまでは期待できない。例えば、コイル１０２，１０４の両方が送受信コイルとして機能する。それらの一方のみが送受信コイルとして機能してもよい。

【００４９】

図１０には、ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料についての第４配置例が平面図として示されている。符号１１０，１１２はｎ型ＨＴＳ材料で構成されたコイルを示し、符号１１４，１１６はｐ型ＨＴＳ材料で構成されたコイルを示している。例えば、コイル１１０，１１２が受信用コイルとして機能し、コイル１１４，１１６が送信用コイルとして機能する。あるいは、コイル１１０，１１２が観測核用の送受用コイルとして機能し、コイル１１４，１１６が照射核用の送信用コイルとして機能する。後者の構成によれば二重共鳴又は多重共鳴を実現できる。

【００５０】

図１１には、ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料についての第５配置例が正面図として示されている。管１２０はｚ方向に伸長しており、その中が試料を収容する空間１００である。符号１２２、１２４はｐ型ＨＴＳ材料で構成された送受信用コイルを示している。符号１２６，１２８，１３０，１３２はｎ型ＨＴＳ材料で構成されたプレート状のシールドを示している。各シールド１２６，１２８，１３０，１３２は電磁波を遮断又は打ち消す性質を有するものである。空間１００の一方側において、シールド１２６，１３０によって、上下方向の電磁波通過幅１００ｂが規定され、空間１００の他方側において、シールド１２８，１３２によって、上下方向の電磁波通過幅１００ｂが規定される。その中間高さがｚ１で示されている。このようにＨＴＳ材料によりコイル以外の部品を製作してもよい。

【００５１】

図１２には、上記第５配置例についての変形例が平面図として示されている。空間１００の両側にｐ型ＨＴＳ材料で構成された送受信用コイル１２２，１２４が設けられている。それらの手前側に（試料側に）、ｎ型ＨＴＳ材料で構成されたプレート状のシールド１３４，１３６が設けられている。シールド１３４，１３６はそれぞれ開口１３４Ａ、１３６Ａを有し、それらの開口１３４Ａ、１３６Ａを電磁波が通過する。すなわち、図１２に示す例では、ｙ方向において電磁波通過範囲が制限されている。

【００５２】

以上示したいずれの設置例においても、試料の近傍にｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料が併設されているので、負の磁化による磁場と正の磁化による磁場の全面的な又は部分

的な打ち消し合いを期待でき、つまり静磁場の乱れの抑制を期待できる。

【００５３】

図１３には、実施形態に係る核磁気共鳴測定方法が流れ図として示されている。Ｓ１０では、静磁場を生じさせている静磁場発生器内にＮＭＲプローブのプローブヘッドが差し込まれる。プローブヘッド内にはｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料の両方が設けられている。その後、Ｓ１２において、プローブヘッド内が冷却される。これによって、ｎ型ＨＴＳ材料が超伝導状態となり、マイスナー効果により反磁性磁化としての負の磁化が生じる。一方、ｐ型ＨＴＳ材料も超伝導状態となり、量子化磁束として残留磁束が生じる。その場合において、常磁性が支配的となる場合、正の磁化が生じる。Ｓ１４では、負の磁化と正の磁化との打ち消し合いが生じている状況下において、核磁気共鳴が測定される。

【００５４】

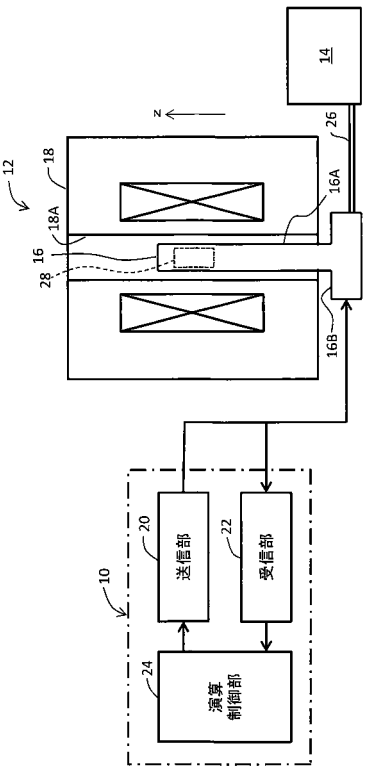
上記実施形態によれば、超伝導材料を利用して核磁気共鳴を検出する場合において、測定対象付近での静磁場の乱れを抑制でき、あるいは、測定対象付近において静磁場の均一度を高められる。ｎ型ＨＴＳ材料及びｐ型ＨＴＳ材料の組み合わせをＭＲＩ装置に適用することも可能である。

【符号の説明】

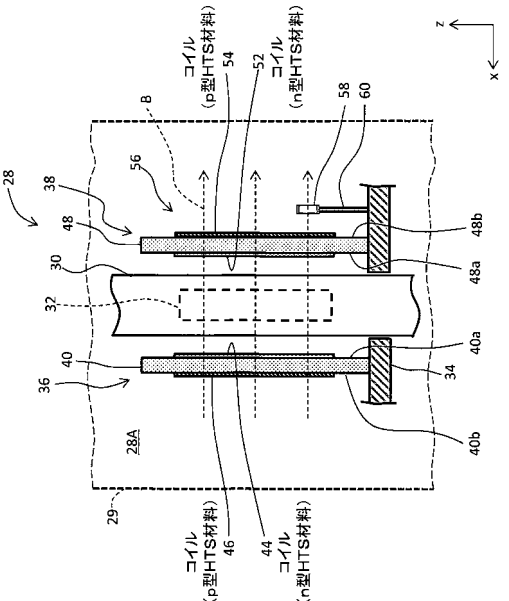
【００５５】

１０　制御ユニット、１２　測定ユニット、１４　冷却器、１６　ＮＭＲプローブ、１８　静磁場発生器、４４　コイル（ｎ型ＨＴＳ材料）、４６　コイル（ｐ型ＨＴＳ材料）、５２　コイル（ｎ型ＨＴＳ材料）、５４　コイル（ｐ型ＨＴＳ材料）、５８　ピックアップコイル。

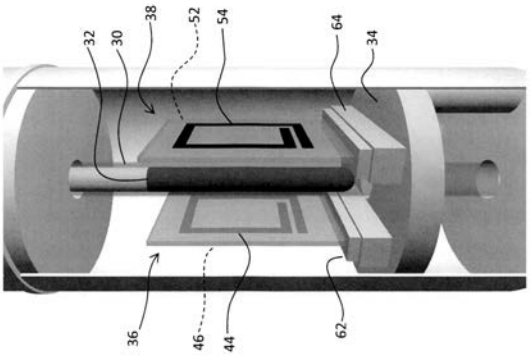
【図１】



【図２】



【図３】



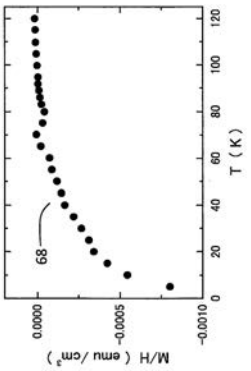
【図４】

RE element	Tm	Yb	Er	Dy	Ho	Y	Gd	Eu	Sm	Nd
ionic radius	0.99	0.99	1.00	1.00	1.02	1.04	1.05	1.07	1.08	1.12
TC (K)	91.2	85.6	91.5	91.2	92.2	91.5	92.2	93.7	88.3	92.0
$g^2J(J+1)$ (μ_B)	7.57	4.54	9.59	10.63	10.6	0	7.94	0	0.84	3.62

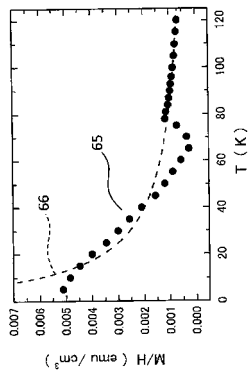
【図５】

	イオン層（絶縁層）	超伝導状態での支配的な磁化	例
n型HTS材料	非磁性	反磁性磁化 （マイスナー効果による負の磁化）	YBCO等
p型HTS材料	磁性	常磁性磁化 （残留した正の磁化）	DyBCO等

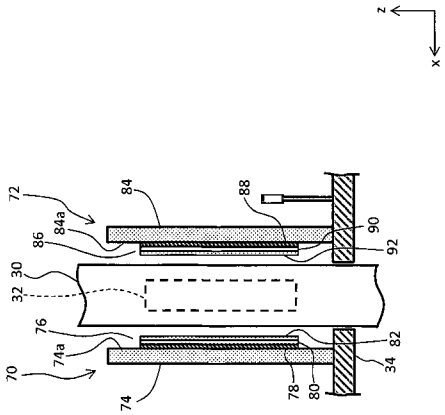
【図６】



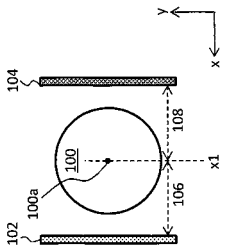
【図７】



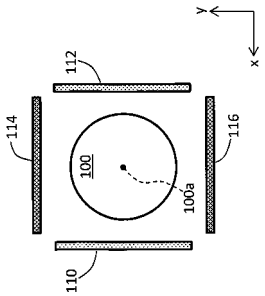
【図８】



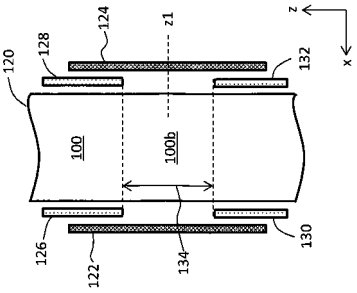
【図９】



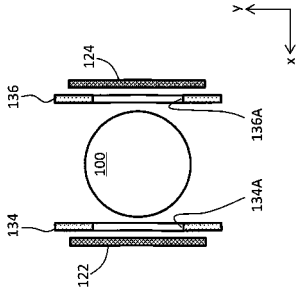
【図１０】



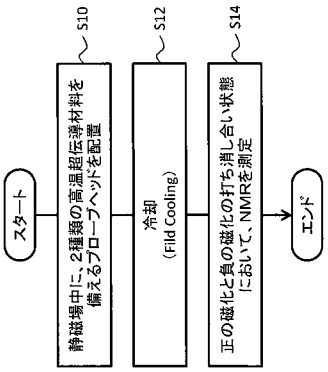
【図１１】



【図１２】



【図１３】



フロントページの続き

(72)発明者　保母　史郎
東京都昭島市武蔵野３丁目１番２号　株式会社　ＪＥＯＬ　ＲＥＳＯＮＡＮＣＥ内
(72)発明者　豊島　克幸
東京都昭島市武蔵野３丁目１番２号　株式会社　ＪＥＯＬ　ＲＥＳＯＮＡＮＣＥ内
(72)発明者　中村　新治
東京都昭島市武蔵野３丁目１番２号　株式会社　ＪＥＯＬ　ＲＥＳＯＮＡＮＣＥ内