

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6335894号
(P6335894)

(45) 発行日 平成30年5月30日 (2018. 5. 30)

(24) 登録日 平成30年5月11日 (2018. 5. 11)

(51) Int. Cl.

F I

GO 1 R 33/09	(2006. 01)	GO 1 R 33/09	
GO 1 R 33/07	(2006. 01)	GO 1 R 33/07	
GO 1 R 33/02	(2006. 01)	GO 1 R 33/02	K
GO 1 R 33/12	(2006. 01)	GO 1 R 33/12	Z
GO 1 N 27/72	(2006. 01)	GO 1 N 27/72	

請求項の数 19 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2015-521011 (P2015-521011)
 (86) (22) 出願日 平成25年7月12日 (2013. 7. 12)
 (65) 公表番号 特表2015-524919 (P2015-524919A)
 (43) 公表日 平成27年8月27日 (2015. 8. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/064775
 (87) 国際公開番号 W02014/009516
 (87) 国際公開日 平成26年1月16日 (2014. 1. 16)
 審査請求日 平成28年6月13日 (2016. 6. 13)
 (31) 優先権主張番号 12305852.1
 (32) 優先日 平成24年7月13日 (2012. 7. 13)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 515011944
 ユニヴェルシテ・ドゥ・モンペリエ
 フランス・F-34000・モンペリエ・
 リュ・オーギュスト・ブルソネ・163
 (73) 特許権者 506128396
 サントル ナスィオナル ド ラ ルシェ
 ルシュ スィアンティフィク (セ. エン.
 エル. エス.)
 フランス国 エフ75016 パリ、リュ
 ミシエル アンジュ、3
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性体の磁気シグネチャを検出するための微小磁気測定検出システム及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナノスケール又はマイクロスケールの単一磁性粒子又は単一磁気物体にまで至る極少量の磁性粒子の存在を検出するための微小磁気測定システムであって、

基板 (26) 上に堆積させた閉ループ状の磁気トラック (24) を有する活性表面 (14) と、磁性体製の前記閉ループ状の磁気トラック (24) と接触して互いに向き合う一対の電流端子を形成する第一電流端子 (28) 及び第二電流端子 (30) と、前記閉ループ状の磁気トラック (24) に接触して互いに向き合う一対の電圧端子を形成し且つ出力差動電圧 V_0 を検出するための第一電圧端子 (32) 及び第二電圧端子 (34) と、前記第一電流端子 (28) 及び前記第二電流端子 (30) を通過し且つトラックの物質の交換バイアス場方向に平行であり且つ前記第一電圧端子及び前記第二電圧端子を通過する第二軸 (42) に垂直な第一軸 (40) とを有するハイブリッド AMR / P H R 多重リングの第一磁気センサー (4)、

電流 I を注入するために前記第一電流端子 (28) と前記第二電流端子 (30) との間に接続された第一電流又は電圧源 (6)、

前記一対の電圧端子 (32、34) の間の差動電圧 V_0 を測定するために前記第一電圧端子 (32) と前記第二電圧端子 (34) との間に接続された第一電圧測定デバイス (8)、

前記第一磁気センサー (4) の活性表面 (14) 上に堆積された少なくとも一つの磁性粒子 (12) の組、及び、

10

20

測定された複数の差動電圧の組から、前記堆積された少なくとも一つの磁性粒子（１２）の存在を表す磁束シフトを検出するための処理ユニット（２２）、を備え、

前記ハイブリッドＡＭＲ／ＰＨＲ多重リングの第一磁気センサー（４）の磁気トラック（２４）が、

前記第一磁気センサー（４）の第一クォーター表面（１０６）内に区切られた１３未満の所定のリング数 m の円形蛇行経路（１０４）の第一組で形成された第一アーム（１０２）であって、最も外側の蛇行経路（１０８）が前記第一電流端子（２８）に接続され、最も内側の蛇行経路（１１０）が前記第一電圧端子（３２）に接続された、第一アーム（１０２）、

10

前記第一磁気センサー（４）の第二クォーター表面（１１６）内に区切られた同じ所定の数 m の円形蛇行経路（１１４）の第二組で形成された第二アーム（１１２）であって、最も外側の蛇行経路（１１８）が前記第二電流端子（３０）に接続され、最も内側の蛇行経路（１２０）が前記第一電圧端子（３２）に接続された、第二アーム（１１２）、

前記第一磁気センサー（４）の第三クォーター表面（１２６）内に区切られた同じリング数 m の円形蛇行経路（１２４）の第三組で形成された第三アーム（１２２）であって、最も外側の蛇行経路（１２８）が前記第二電流端子（３０）に接続され、最も内側の蛇行経路（１３０）が前記第二電圧端子（３４）に接続された、第三アーム（１２２）、及び、

前記第一磁気センサー（４）の第四クォーター表面（１３６）内に区切られた同じリング数 m の円形蛇行経路（１３４）の第四組で形成された第四アーム（１３２）であって、最も外側の蛇行経路（１３８）が前記第一電流端子（２８）に接続され、最も内側の蛇行経路（１４０）が前記第二電圧端子（３４）に接続された、第四アーム（１３２）、を備え、

20

前記磁気トラック（２４）が、強磁性膜及び反強磁性膜を含む二層構造、スピバルブ構造、又は、強磁性膜と金属と反強磁性膜とを含む三層構造であり、

前記微小磁気測定システムが、各磁性粒子によって漂遊磁場を発生させるための励起磁場 H_{AC} を生成するための手段（２０）を備え、前記励起磁場 H_{AC} が、１０Ｈｚから３ｋＨｚまでの一定の周波数で時間と共に振動し、

検出される前記磁性粒子（１２）が静止していて、前記磁気トラック（２４）の活性表面（１４）に近接して又は接触して配置され、

30

前記第一電流又は電圧源（６）によって注入され前記電流端子（２８、３０）を通過する電流 I が、直流（ＤＣ）、交流（ＡＣ）、又は直流及び交流の和であり、

前記処理ユニット（２２）が、

第一の既知の所定の環境物理条件の下で且つ前記第一電流又は電圧源（６）によって注入される電流及び印加される励起磁場 H_{AC} に関する既知のシステム動作条件の第一組の下で、所定の温度範囲にわたって、磁性粒子を堆積させていない前記第一磁気センサー（４）の較正バックグラウンド熱磁性応答の第一曲線を提供し、

前記第一磁気センサー（４）の上に未知の量の磁性粒子（１２）を堆積させた後、同じ前記第一の既知の所定の環境物理条件の下で且つ同じ前記既知のシステム動作条件の第一組の下で、同じ前記所定の温度範囲にわたって温度を変化させることによって行われ前記第一磁気センサー（４）から出力された差動電圧測定の組から、修正された又は修正されていない差動電圧測定の温度変動の第二曲線を決定し、

40

同じ前記所定の温度範囲にわたる前記第二曲線と前記第一曲線との間の差として第三曲線を決定し、

前記第三曲線の全ての電圧差の絶対値が、１０ｎＴの検出可能な最小磁場シフトに対応する所定の検出閾値よりも大きい場合に、又は、前記所定の検出閾値よりも大きな大きさを有する転移が生じている温度区間を前記第三曲線が示す場合に、少なくとも一つの磁性粒子の存在を検出するように構成されるか、

又は、

50

前記処理ユニット(22)が、

スイッチング命令として機能するスイッチング物理特性に関する所定のスイッチング閾値を超えるとスイッチング可能な分子性ナノ粒子である磁性粒子(12)を未知の量で前記第一磁気センサー(4)の上に堆積させた後、既知の所定の物理条件の下で且つ既知のシステム動作条件の下で所定の物理特性範囲にわたって前記物理特性の大きさを变化させることによって、前記物理特性の大きさに対する前記第一磁気センサー(4)によって行われる差動電圧測定の変動から、修正された又は修正されていない差動電圧測定の変動の第一曲線を決定し、

前記所定の物理特性範囲内に含まれ且つ前記所定のスイッチング閾値よりも小さな上限を有する下方区間に対応する第一曲線の下部から、前記所定の物理特性範囲にわたって、フィッティング曲線として第二曲線を決定し、

同じ前記所定の物理特性範囲内において、前記スイッチング物理特性の大きさに対する、前記第一曲線の差動電圧と前記第二曲線の差動電圧との差として第三曲線を決定し、

10 nTの検出可能な最小磁場シフトに対応する所定の検出閾値よりも大きな大きさを有する転移が生じているスイッチング物理特性区間を前記第三曲線が示す場合に、磁性粒子の存在を検出するように構成されていることを特徴とする微小磁気測定システム。

【請求項2】

前記第一磁気センサー(4)の活性表面(14)近傍に配置された、環境温度を測定するための第一環境温度センサー(16)及び/又は環境温度とは異なる物理特性を測定するための第二環境センサーを更に備え、温度又は温度とは異なる物理特性が所定のスイッチング閾値よりも大きくなるか又は小さくなると、磁性粒子の磁化のスイッチングが生じる、請求項1に記載の微小磁気測定システム。

【請求項3】

環境温度及び/又は環境温度とは異なる物理特性を制御及び/又は調整するための手段(18)を更に備えた請求項2に記載の微小磁気測定システム。

【請求項4】

前記励起磁場 H_{AC} を生成するための手段(20)が、AC電流を供給する第二電流源(52)と、前記第二電流源(52)に接続された少なくとも一つのコイル(54)とを備え、前記少なくとも一つのコイル(54)が、前記励起磁場 H_{AC} が前記第一軸(40)と同一直線上の主成分を有するように前記第一磁気センサー(4)に対して相対的に位置決めされる、請求項1から3のいずれか一項に記載の微小磁気測定システム。

【請求項5】

前記第一磁気センサー(4)の動作点を最高感度領域にシフトさせるためのセンサバイアス磁場 H_{DC} を生成するための手段(21)を更に備え、前記センサバイアス磁場 H_{DC} が時間に対して一定であり、前記励起磁場 H_{AC} を生成するための手段(20)によって生成される励起磁場 H_{AC} と同一直線上にある、請求項4に記載の微小磁気測定システム。

【請求項6】

前記第一電流端子(28)及び前記第二電流端子(30)を通過する前記第一軸(40)と前記センサバイアス磁場 H_{DC} との間の角度が、前記第一磁気センサーの感度を最大にするように0度から90度までの範囲内で選択される、請求項5に記載の微小磁気測定システム。

【請求項7】

前記第一電流端子(28)及び前記第二電流端子(30)を通過する前記第一軸(40)と前記センサバイアス磁場 H_{DC} との間の角度が、前記第一磁気センサーの感度を最大にするように15度から25度までの範囲内で選択される、請求項5に記載の微小磁気測定システム。

【請求項8】

前記励起磁場 H_{AC} を生成するための手段(20)が、前記第一電流端子(28)と前記第二電流端子(30)との間に接続された電流又は電圧源(326)であり、前記電流

10

20

30

40

50

又は電圧源（３２６）が、１０Ｈｚから３ｋＨｚまでの一定の周波数で時間と共に振動する交流（ＡＣ）を発生させるように構成されている、請求項１から３のいずれか一項に記載の微小磁気測定システム。

【請求項９】

前記励起磁場 H_{AC} を生成するための手段（２０）が、前記第一電流端子（２８）と前記第二電流端子（３０）との間に接続された電流又は電圧源（３２６）であり、前記電流又は電圧源（３２６）が、５０Ｈｚから１５０Ｈｚまでの一定の周波数で時間と共に振動する交流（ＡＣ）を発生させるように構成されている、請求項１から３のいずれか一項に記載の微小磁気測定システム。

【請求項１０】

前記ハイブリッドＡＭＲ／ＰＨＲ多重リングの第一磁気センサー（４）と同じ構造を有するハイブリッドＡＭＲ／ＰＨＲ多重リングの第二磁気センサー（４０４）を更に備え、

前記ハイブリッドＡＭＲ／ＰＨＲ多重リングの第一磁気センサー（４）及び前記ハイブリッドＡＭＲ／ＰＨＲ多重リングの第二磁気センサー（４０４）が、磁性粒子がセンサー（４、４０４）上に堆積されていない場合に同じ磁場を測定するように、同じ既知の物理条件の下で同じ基板上に互いに近接して配置され、

前記ハイブリッドＡＭＲ／ＰＨＲ多重リングの第二磁気センサー（４０４）が、前記ハイブリッドＡＭＲ／ＰＨＲ多重リングの第一磁気センサー（４）と同じ第一電流源（３２６）を共有し並列に接続された一対の電流端子を形成する第一電流端子（４２８）及び第二電流端子（４３０）を有し、

前記微小磁気測定システムが、

検出される磁性粒子を第一磁気センサー（４）の上に堆積させ溶液中に含まれる場合には滴下して既知の環境物理条件及びシステム動作設定の組の下に置く第一構成に対応する前記第一磁気センサー（４）によって行われる第一組の差動電圧測定と、同じ前記既知の環境物理条件及びシステム動作設定の組の下で磁性粒子を堆積させていない第二構成に対応する前記第二磁気センサー（４０４）によって行われる第二組の基準差動電圧測定との差を取り、対応する差曲線を提供し、

前記差曲線から、１０ｎＴの最小磁場シフトに少なくとも対応する急激な変化を検出するように構成されている、請求項１から９のいずれか一項に記載の微小磁気測定システム。

【請求項１１】

ナノスケール又はマイクロスケールの単一磁性粒子又は単一磁気物体にまで至る極少量の磁性粒子の存在を検出するための微小磁気測定システムであって、

ハイブリッドＡＭＲ／ＰＨＲの第一磁気センサー（４）及びハイブリッドＡＭＲ／ＰＨＲの第二磁気センサー（４０４）を備え、

前記ハイブリッドＡＭＲ／ＰＨＲの第一磁気センサー（４）が、基板（４２６）上に堆積させた第一磁気トラック（２４）を含む第一活性表面（１４）と、磁性体製の前記第一磁気トラック（２４）に接触して互いに向き合う一対の電流端子を形成する第一電流端子（２８）及び第二電流端子（３０）と、前記第一磁気トラック（２４）に接触して互いに向き合う一対の電圧端子を形成し且つ出力差動電圧を検出するための第一電圧端子（３２）及び第二電圧端子（３４）と、前記第一電流端子（２８）及び前記第二電流端子（３０）を通過し且つトラックの物質の交換バイアス場方向に平行であり且つ前記第一電圧端子及び前記第二電圧端子を通過する第二軸（４２）に垂直な第一軸（４０）とを有し、

前記微小磁気測定システムが、磁性粒子がセンサー（４、４０４）上に堆積されていない場合に同じ磁場を測定するように同じ既知の物理条件の下で同じ前記基板（４２６）の上に前記ハイブリッドＡＭＲ／ＰＨＲの第一磁気センサー（４）に近接して配置されたハイブリッドＡＭＲ／ＰＨＲの第二磁気センサー（４０４）を備え、

前記ハイブリッドＡＭＲ／ＰＨＲの第二磁気センサー（４０４）が、同じ前記基板（４２６）上に堆積させた第二磁気トラックを含む第二活性表面と、磁性体製の前記第二磁気トラックに接触して互いに向き合う一対の電流端子を形成する第一電流端子（４２８）及

10

20

30

40

50

び第二電流端子(430)と、前記第二磁気トラックに接触して互いに向き合う一対の電圧端子を形成し且つ出力差動電圧を検出するための第一電圧端子(432)及び第二電圧端子(434)と、前記第一電流端子(428)及び前記第二電流端子(430)を通過し且つトラックの物質の交換バイアス場方向に平行であり且つ前記第一電圧端子及び前記第二電圧端子を通過する第二軸(442)に垂直な第一軸(440)とを有し、

前記第一磁気トラック及び前記第二磁気トラックが、十字形状と単一リング閉ループ形状と多重リング閉ループ形状のうちの同じ形状、及び同じ層構造を有し、

前記第一磁気トラック及び前記第二磁気トラックの層構造が、強磁性膜及び反強磁性膜を含む二層構造、スピンバルブ構造、又は、強磁性膜と金属と反強磁性膜とを含む三層構造であり、

前記微小磁気測定システムが、

前記ハイブリッドAMR/PHRの第一磁気センサー(4)及び前記ハイブリッドAMR/PHRの第二磁気センサー(404)に接続され且つ電流Iを並列に供給する同一の第一電流又は電圧源(6)、

前記ハイブリッドAMR/PHRの第一磁気センサー(4)及び前記ハイブリッドAMR/PHRの第二磁気センサー(404)の第一及び第二電圧端子(32、34、432、434)に入力部が接続され、且つ、前記第一磁気センサー(4)の電圧端子(32、34)において検出された増幅差動電圧と前記第二磁気センサー(404)の電圧端子(432、434)において検出された増幅差動電圧との間の電圧差を決定するように構成された第一電圧測定デバイス(8)、

前記第一磁気センサー(4)の活性表面(14)上に堆積させた少なくとも一つの磁性粒子(12)の組、

前記第一電圧測定デバイス(8)によって出力された複数の測定差動電圧の組から、前記第一磁気センサー(4)の上に堆積させた少なくとも一つの磁性粒子(12)の存在を表す磁束シフトを検出するための処理ユニット(22)、及び、

各磁性粒子によって漂遊磁場を生じさせるための励起磁場 H_{AC} を生成するための手段(20)、

を備え、前記励起磁場 H_{AC} が、10Hzから3kHzまでの一定周波数で時間と共に振動し、

検出される磁性粒子(12)又は磁性物体が静止していて、前記第一磁気トラック(24)の活性表面(14)に近接して又は接触して配置され、

前記第一電流又は電圧源(6)によって注入され電流端子(28、30)を通過する電流Iが、直流(DC)、交流(AC)、又は、直流及び交流の和であることを特徴とする微小磁気測定システム。

【請求項12】

ナノスケール又はマイクロスケールの磁性粒子又は磁性物体が前記第二磁気センサー(404)の上に堆積されず、

前記処理ユニット(22)が、

前記第一磁気センサー(4)の上に未知の量の磁性粒子(12)又は磁性物体を堆積させた後に、

既知の所定の物理条件の下で、第一差と基準差との間の差としての第二差が所定の検出閾値よりも大きな大きさを有する場合に、磁性粒子又は磁性物体の存在を検出するように構成され、

前記基準差が、同じ前記既知の所定の物理条件の下で磁性粒子を有さない前記第一磁気センサー(4)によって行われる第一電圧測定と、磁性粒子を有さない前記第二磁気センサー(404)によって行われる第二電圧測定との間の差であり、

前記第一差が、磁性粒子を有する前記第一磁気センサー(4)によって行われる第一電圧測定と、磁性粒子を有さない前記第二磁気センサー(404)によって行われる第二電圧測定との間の差として前記第一電圧測定デバイス(8)によって決定され、

前記所定の検出閾値が、10nTの検出可能な最小磁場シフトに対応するか、

10

20

30

40

50

又は、

前記処理ユニット(22)が、

前記磁性粒子が、スイッチング命令として機能するスイッチング物理特性に関する所定のスイッチング閾値を超えるとスイッチング可能な分子性ナノ粒子又は磁性物体である場合に、

前記第一磁気センサー(4)の上に未知の量の磁性粒子(12)又は磁性物体を堆積させた後に、

既知の所定の物理条件の下で、所定の物理特性範囲にわたって前記物理特性の大きさを変化させることによって、

磁性粒子を有する前記第一磁気センサー(4)によって行われる第一組の差動電圧測定と、磁性粒子を有さない前記第二磁気センサー(404)によって行われる第二組の差動電圧測定との間の差の前記物理特性の大きさに対する変動として曲線を決定し、

10 nTの検出可能な最小磁場シフトに対応する所定の検出閾値よりも大きな大きさを有する転移が生じているスイッチング物理特性区間を前記曲線が示す場合に磁性粒子又は磁性物体の存在を検出するように構成されている、請求項11に記載の微小磁気測定システム。

【請求項13】

前記磁性粒子が、

一般式 $A_x M_y [M' (CH)_6] \cdot nH_2O$ であって、Aがアルカリ性カチオンであり、M及びM'が二価又は三価の遷移金属のカチオンである、スイッチング可能な分子性ナノ粒子、

Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $Fe@Fe_3O_4$ 、 $CoFe@Fe_3O_4$ 、Ni等の常磁性粒子、

Fe、CoFe、Niの強磁性粒子、

多層構造Ti/Feの粒子、Crナノ粒子、NiOナノ粒子、 Co_3O_4 ナノ粒子、 $a-Fe_2O_3$ ナノ粒子、CuOナノ粒子、MnOナノ粒子、 Cr_2O_3 ナノ粒子の反強磁性粒子、

ポリマーマトリクス中の Fe_3O_4 製であり、球形であり、50 nmから10 µmまでの間のサイズを有する磁性ビーズ

の群に含まれる、請求項1から12のいずれか一項に記載の微小磁気測定システム。

【請求項14】

請求項1から13のいずれか一項に記載の微小磁気測定システムによって行われる極少量の磁性粒子の存在を検出するための微小磁気測定検出方法であって、

第一の既知の所定の物理条件の下で、較正バックグラウンド熱ノイズの第一曲線を提供することによって、前記微小磁気測定システムが第一磁気センサーのみを備える場合には第一磁気センサーを温度について較正し、前記微小磁気測定システムが第一磁気センサー及び第二磁気センサーを備える場合には第一磁気センサー及び第二磁気センサーを温度について較正するステップと、

前記第一磁気センサーの上に未知の量の磁性粒子を堆積させるステップと、

同じ前記第一の既知の所定の物理条件の下で所定の温度範囲にわたって温度を変化させることによって、前記微小磁気測定システムが第一磁気センサーのみを備える場合には、前記第一磁気センサーによって行われる差動電圧測定の温度変動として第二曲線を出し、又は、前記微小磁気測定システムが第一磁気センサー及び第二磁気センサーを備える場合には、磁性粒子を有する前記第一磁気センサーによって行われる第一組の差動電圧測定と、磁性粒子を有さない前記第二磁気センサーによって行われる第二組の差動電圧測定とを出力して、前記第一組の差動電圧測定と前記第二組の差動電圧測定との間の差の温度変動として第二曲線を決定するステップと、

同じ前記温度範囲内において、温度に対する、前記第二曲線の差動電圧と前記第一曲線の差動電圧との間の差として第三曲線を決定するステップと、

前記第三曲線の電圧差の絶対値が所定の検出閾値よりも大きく安定である場合に、又は

10

20

30

40

50

所定の検出閾値よりも大きい大きさを有する転移が生じている温度区間を前記第三曲線が示す場合に、磁性粒子の存在を検出するステップと、を備え、前記所定の検出閾値が、 10 nT の検出可能な最小磁場シフトに対応する、微小磁気測定検出方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 から 1 3 のいずれか一項に記載の微小磁気測定システムによって行われる極少量の磁性粒子の存在を検出するための微小磁気測定検出方法であって、

第一磁気センサーの上に、スイッチング命令として機能するスイッチング物理特性に関する所定のスイッチング閾値を超えるとスイッチング可能な分子性ナノ粒子である磁性粒子を未知の量で堆積させるステップ（５０２）と、

10

20

同じ前記所定の物理特性範囲内において、前記スイッチング物理特性の大きさに対する、前記第一曲線の差動電圧と前記第二曲線の差動電圧との間の差として第三曲線を決定するステップ(508)と、

所定の検出閾値よりも大きな大きさを有する転移が生じているスイッチング物理特性区間を前記第三曲線が示す場合に、磁性粒子の存在を検出するステップ（510）と、を備え、前記所定の検出閾値が10 nTの検出可能な最小磁場シフトに対応する、微小磁気測定検出方法。

【請求項 16】

30

【請求項 17】

請求項 1 1 又は 1 2 に記載の微小磁気測定システムによって行われるナノスケール又はマイクロスケールの単一磁性粒子又は単一磁気物体にまで至る極少量の磁性粒子の存在を検出するための微小磁気測定検出方法であって、

未知の量の磁性粒子又は磁性物体を第一磁気センサー（４）の上に堆積させるステップ（５０２）と、

40

前記第一差と基準差との間の差としての第二差が、所定の検出基準値よりも大きな大きさを有する場合に、磁性粒子又は磁性物体の存在を検出するステップと、を備え、

前記基準差が、同じ前記既知の所定の物理条件の下での磁性粒子を有さない前記第一磁気センサー（４）によって行われる第一電圧測定と、磁性粒子を有さない前記第二磁気センサー（４０４）によって行われる第二電圧測定との間の差であり、前記所定の検出閾値が１０ｎＴの検出可能な最小磁場シフトに対応するか、

又は、

50

合に、

未知の量の磁性粒子又は磁性物体を第一磁気センサー（４）の上に堆積させるステップ（５０２）と、

所定の既知の物理条件の下で、所定の物理特性範囲にわたって前記物理特性の大きさを变化させることによって、磁性粒子を有する前記第一磁気センサー（４）によって行われる第一組の電圧測定と、磁性粒子を有さない前記第二磁気センサー（４０４）によって行われる第二組の電圧測定とを出力して、前記第一組の電圧測定と前記第二組の電圧測定との間の差の前記物理特性の大きさに対する変動として曲線を決定するステップと、

所定の検出閾値よりも大きな大きさを有する転移が生じているスイッチング物理特性区間を前記曲線が示す場合に磁性粒子又は磁性物体の存在を検出するステップと、を備え、前記所定の検出閾値が１０ｎＴの検出可能な最小磁場シフトに対応する、微小磁気測定検出方法。

10

【請求項１８】

請求項１から１３のいずれか一項に記載の微小磁気測定システムを備えた湿度又はガス感知測定システムであって、

前記磁性粒子が所定の温度スイッチング閾値を超えるとスイッチング可能な分子性ナノ粒子であり、前記所定の温度スイッチング閾値が、湿度、又は外部分子の蒸気的环境濃度に依存し、

前記処理ユニットが、前記湿度、又は前記外部分子の蒸気的环境濃度に対する感度を有する磁性粒子の磁場変化測定から、且つ、他の方法によって測定された較正湿度又は外部分子の蒸気の較正環境濃度と、請求項１４又は１５に記載の微小磁気測定検出方法によって検出された磁性粒子の磁気特性変化より決定される温度閾値、転移温度、又はヒステリシスループの幅である対応するパラメータとの間で予め決定されたマッピング曲線から、前記湿度、又は前記外部分子の蒸気的环境温度を決定するように構成されている、湿度又はガス感知測定システム。

20

【請求項１９】

検出可能な外部分子の蒸気が、 N_2 、 He 、 I_2 、 CO_2 、エタノール、メタノール、２プロパノール、アセトン、 D_2O 、 CS_2 、 CO 、ヨウ素（ I ）、臭素（ Br ）、塩素（ Cl ）、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ピラジン、ピリジン、ピロール、チオフェン、フラン、テトラヒドロフランから成る群の外部分子である、請求項１８に記載の湿度又はガス感知測定システム。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

最近では、ナノサイズのスピンクロスオーバー（ SCO , spin crossover）粒子が、メソスコピックスケールにおけるその物質の物理特性の探索のためだけでなく、新規機能材料の開発のためにも益々注目されている。現在までのところ、スピン転移特性の観測は、サイズ及び形状分布の程度の異なる複数のナノ粒子の大型の集合体における磁化又は光吸収の温度依存性の単純な調査に本質的には帰着する。単一のスピンクロスオーバー（ SCO ）粒子測定用の方法の開発は、多大な労力を伴うとしても、基礎的及び応用の観点の両方から望まれている。

40

【背景技術】

【０００２】

ナノスケール磁気測定の分野において、最先端技術の代表は、マイクロ $SQUID$ デバイス及びナノ $SQUID$ デバイスである。これらのデバイスは、マイクロブリッジ・ジョセフソン接合上にナノ粒子を直接堆積させることによって、少量の磁性ナノ粒子又は単一分子マグネットの磁化反転を検出することができる。

【０００３】

しかしながら、低ノイズ動作のため、通常、マイクロブリッジは、ニオブ等の定温超伝

50

導体で作られる。このようなデバイスは、例えば非特許文献 1 に記載されている。

【0004】

従来、このような磁気測定検出システムの動作温度は数十ケルビン未満に限定されている。

【0005】

そのため、従来のマイクロ S Q U I D 法は、室温範囲内で磁化特性を研究するには適していなく、特に、S C O 物質の少量又は単一のナノ粒子の室温スイッチング特性の正確な測定を行うには適していない。

【0006】

現状の超感度 S Q U I D 検出方法には、超低温で使用されること、持ち運び可能でなく柔軟性のない複雑な機器を必要とすることといった複数の欠点がある。

10

【0007】

代替法が、非特許文献 2、非特許文献 3、特許文献 1、特許文献 2 に記載されているように提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2006 / 194327 号明細書

【特許文献 2】米国特許出願公開第 2010 / 231213 号明細書

【非特許文献】

20

【0009】

【非特許文献 1】M. Jamet et al., "Magnetic Anisotropy of a Single Cobalt Nanocluster", Physical Review Letters, 第 86 巻、第 20 号

【非特許文献 2】Sunjong Oh et al., "Analytes kinetics in lateral flow membrane analyzed by cTnl monitoring using magnetic method", Sensors and Actuators B: Chemical International devoted to Research and Development of Physical and Chemical Transducers, Elsevier S.A., スイス、第 160 巻、第 1 号、2011 年 8 月 19 日、p. 747 - 752

30

【非特許文献 3】Sunjong Oh et al., "Hybrid AMR / PH R ring sensor", Solid State Communication s, Pergamon, 英国、第 151 巻、第 18 号、2011 年 5 月 29 日、p. 1248 - 1251

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

一技術的課題は、そうした欠点を回避して、室温において測定を行い、複雑ではなく、持ち運び可能で柔軟な実施を提供する超高感度磁気測定システムを提供することである。

40

【0011】

また、他の技術的課題は、センサー活性表面の近傍において“単一のマイクロ / ナノ物体”が発生させるナノテスラ又はピコテスラの磁場を検出するために感度検出性能を改善する磁気測定システム及び方法を提案することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

そこで、本発明は、ナノスケール又はマイクロスケールの単一磁性粒子又は単一磁気物体にまで至る極少量の磁性粒子の存在を検出するための第一微小磁気測定システムを提供し、そのシステムは、

50

基板上に堆積させた閉ループ状の磁気トラックを有する活性表面と、磁性体製の閉ループ状の磁気トラックと接触して互いに向き合う一対の電流端子を形成する第一電流端子及び第二電流端子と、閉ループ状の磁気トラックに接触して互いに向き合う一対の電圧端子を形成し且つ出力差動電圧 V_b を検出するための第一電圧端子及び第二電圧端子と、第一電流端子及び第二電流端子を通過し且つトラックの物質の交換バイアス場方向に平行であり且つ第一電圧端子及び第二電圧端子を通過する第二軸に垂直な第一軸とを有するハイブリッド AMR / P H R 多重リングの第一磁気センサー、

電流 I を注入するために第一電流端子と第二電流端子との間に接続された第一電流又は電圧源、

一対の電圧端子の間の差動電圧 V_b を測定するために第一電圧端子と第二電圧端子との間に接続された第一電圧測定デバイス、

第一磁気センサーの活性表面上に堆積された少なくとも一つの磁性粒子の組、及び、

測定された複数の差動電圧の組から、堆積された少なくとも一つの磁性粒子の存在を表す磁束シフトを検出するための処理ユニット、
を備え、

ハイブリッド AMR / P H R 多重リングの第一磁気センサーの磁気トラックが、

第一磁気センサーの第一クォーター表面内に区切られた 18 未満の所定のリング数 m の円形蛇行経路の第一組で形成された第一アームであって、最も外側の蛇行経路が第一電流端子に接続され、最も内側の蛇行経路が第一電圧端子に接続された、第一アーム、

第一磁気センサーの第二クォーター表面内に区切られた同じ所定の数 m の円形蛇行経路の第二組で形成された第二アームであって、最も外側の蛇行経路が第二電流端子に接続され、最も内側の蛇行経路が第一電圧端子に接続された、第二アーム、

第一磁気センサーの第三クォーター表面内に区切られた同じリング数 m の円形蛇行経路の第三組で形成された第三アームであって、最も外側の蛇行経路が第二電流端子に接続され、最も内側の蛇行経路が第二電圧端子に接続された、第三アーム、及び、

第一磁気センサーの第四クォーター表面内に区切られた同じリング数 m の円形蛇行経路の第四組で形成された第四アームであって、最も外側の蛇行経路が第一電流端子に接続され、最も内側の蛇行経路が第二電圧端子に接続された、第四アーム、
を備え、

磁気トラックが、強磁性膜及び反強磁性膜を含む二層構造、スピンバルブ構造、又は、強磁性膜と金属と反強磁性膜とを含む三層構造であり、

微小磁気測定システムが、各磁性粒子によって漂遊磁場を発生させるための励起磁場 H_{AC} を生成するための手段を備え、励起磁場 H_{AC} が、10 Hz から 3 kHz までの一定の周波数 で時間と共に振動し、

検出される磁性粒子が静止していて、磁気トラックの活性表面に近接して又は接触して配置され、

第一電流又は電圧源によって注入され電流端子を通過する電流 I が、直流 (DC)、交流 (AC)、又は直流及び交流の和であり、

処理ユニットが、

第一の既知の所定の環境物理条件の下で且つ第一電流又は電圧源によって注入される電流及び印加される励起磁場 H_{AC} に関する既知のシステム動作条件の第一組の下で、所定の温度範囲にわたって、磁性粒子を堆積させていない第一磁気センサーの較正バックグラウンド熱磁性応答の第一曲線を提供し、

第一磁気センサーの上に未知の量の磁性粒子を堆積させた後、同じ第一の既知の所定の環境物理条件の下で且つ同じ既知のシステム動作条件の第一組の下で、同じ所定の温度範囲にわたって温度を変化させることによって行われ第一磁気センサーから出力された差動電圧測定の組から、修正された又は修正されていない差動電圧測定の温度変動の第二曲線を決定し、

同じ所定の温度範囲にわたる第二曲線と第一曲線との間の差として第三曲線を決定し

10

20

30

40

50

、
第三曲線の全ての電圧差の絶対値が、 10 nT の検出可能な最小磁場シフトに対応する所定の検出閾値よりも大きい場合に、又は、所定の検出閾値よりも大きな大きさを有する転移が生じている温度区間を第三曲線が示す場合に、少なくとも一つの磁性粒子の存在を検出するように構成されるか、

又は、

処理ユニットが、

スイッチング命令として機能するスイッチング物理特性に関する所定のスイッチング閾値を超えるとスイッチング可能な分子性ナノ粒子である磁性粒子を未知の量で第一磁気センサーの上に堆積させた後、既知の所定の物理条件の下で且つ既知のシステム動作条件の下で所定の物理特性範囲にわたって物理特性の大きさを変化させることによって、物理特性の大きさに対する第一磁気センサーによって行われる差動電圧測定の変動から、修正された又は修正されていない差動電圧測定の変動の第一曲線を決定し、

所定の物理特性範囲内に含まれ且つ所定のスイッチング閾値よりも小さな上限を有する下方区間に対応する第一曲線の下部から、所定の物理特性範囲にわたって、フィッティング曲線として第二曲線を決定し、

同じ所定の物理特性範囲内において、スイッチング物理特性の大きさに対する、第一曲線の差動電圧と第二曲線の差動電圧との差として第三曲線を決定し、

10 nT の検出可能な最小磁場シフトに対応する所定の検出閾値よりも大きな大きさを有する転移が生じているスイッチング物理特性区間を第三曲線が示す場合に、磁性粒子の存在を検出するように構成されていることを特徴としている。

【0013】

特定の実施形態によると、微小磁気測定システムは、以下の特徴のうち少なくとも一つを備える：

第一磁気センサーの活性表面近傍に配置された、環境温度を測定するための第一環境温度センサー及び／又は環境温度とは異なる物理特性を測定するための第二環境センサーを備え、温度又は温度とは異なる物理特性が所定のスイッチング閾値よりも大きくなるか又は小さくなると、磁性粒子の磁化のスイッチングが生じる；

環境温度及び／又は環境温度とは異なる物理特性を制御及び／又は調整するための手段を備える；

励起磁場 H_{AC} を生成するための手段が、AC電流を供給する第二電流源と、第二電流源に接続された少なくとも一つのコイルとを備え、少なくとも一つのコイルが、励起磁場 H_{AC} が第一軸と同一直線上の主成分を有するように第一磁気センサーに対して相対的に位置決めされる；

第一磁気センサーの動作点を最高感度領域にシフトさせるためのセンサーバイアス磁場 H_{DC} を生成するための手段を備え、センサーバイアス磁場 H_{DC} が時間に対して一定であり、励起磁場 H_{AC} を生成するための手段によって生成される励起磁場 H_{AC} と同一直線上にある；

第一電流端子及び第二電流端子を通過する第一軸とセンサーバイアス磁場 H_{DC} との間の角度が、第一磁気センサーの感度を最大にするように0度から90度までの範囲、好ましくは15度から25度までの範囲内で選択される；

励起磁場 H_{AC} を生成するための手段が、第一電流端子と第二電流端子との間に接続された電流又は電圧源であり、その電流又は電圧源が、 10 Hz から 3 kHz まで、好ましくは 50 Hz から 150 Hz までの一定の周波数で時間と共に振動する交流(AC)を発生させるように構成されている；

ハイブリッドAMR/PHR多重リングの第一磁気センサーと同じ構造を有するハイブリッドAMR/PHR多重リングの第二磁気センサーを更に備え、

ハイブリッドAMR/PHR多重リングの第一磁気センサー及びハイブリッドAMR/PHR多重リングの第二磁気センサーが、磁性粒子がセンサー上に堆積されていない場合に同じ磁場を測定するように、同じ既知の物理条件の下で同じ基板上に互いに近接して配

10

20

30

40

50

置され、

ハイブリッドAMR / PHR多重リングの第二磁気センサーが、ハイブリッドAMR / PHR多重リングの第一磁気センサーと同じ第一電流源を共有し並列に接続された一対の電流端子を形成する第一電流端子及び第二電流端子を有し、

その微小磁気測定システムが、

検出される磁性粒子を第一磁気センサーの上に堆積させ溶液中に含まれる場合には滴下して既知の環境物理条件及びシステム動作設定の組の下に置く第一構成に対応する第一磁気センサーによって行われる第一組の差動電圧測定と、同じ既知の環境物理条件及びシステム動作設定の組の下で磁性粒子を堆積させていない第二構成に対応する第二磁気センサーによって行われる第二組の基準差動電圧測定との差を取り、対応する差曲線を提供し

10

、
差曲線から、10 nTの最小磁場シフトに少なくとも対応する急激な変化を検出するように構成されている。

【0014】

また、本発明は、ナノスケール又はマイクロスケールの単一磁性粒子又は単一磁気物体にまで至る極少量の磁性粒子の存在を検出するための第二微小磁気測定システムにも関し、そのシステムは、

ハイブリッドAMR / PHRの第一磁気センサー及びハイブリッドAMR / PHRの第二磁気センサーを備え、

ハイブリッドAMR / PHRの第一磁気センサーが、基板上に堆積させた第一磁気トラックを含む第一活性表面と、磁性体製の第一磁気トラックに接触して互いに向き合う一対の電流端子を形成する第一電流端子及び第二電流端子と、第一磁気トラックに接触して互いに向き合う一対の電圧端子を形成し且つ出力差動電圧を検出するための第一電圧端子及び第二電圧端子と、第一電流端子及び第二電流端子を通過し且つトラックの物質の交換バイアス場方向に平行であり且つ第一電圧端子及び第二電圧端子を通過する第二軸に垂直な第一軸とを有し、

20

微小磁気測定システムが、磁性粒子がセンサー上に堆積されていない場合に同じ磁場を測定するように同じ既知の物理条件の下で同じ基板の上にハイブリッドAMR / PHRの第二磁気センサーに近接して配置されたハイブリッドAMR / PHRの第二磁気センサーを備え、

30

ハイブリッドAMR / PHR多重リングの第二磁気センサーが、同じ基板上に堆積させた第二磁気トラックを含む第二活性表面と、磁性体製の第二磁気トラックに接触して互いに向き合う一対の電流端子を形成する第一電流端子及び第二電流端子と、第二磁気トラックに接触して互いに向き合う一対の電圧端子を形成し且つ出力差動電圧を検出するための第一電圧端子及び第二電圧端子と、第一電流端子及び第二電流端子を通過し且つトラックの物質の交換バイアス場方向に平行であり且つ第一電圧端子及び第二電圧端子を通過する第二軸に垂直な第一軸とを有し、

第一磁気トラック及び第二磁気トラックが、十字形状と単一リング閉ループ形状と多重リング閉ループ形状のうちの同じ形状、及び同じ層構造を有し、

第一磁気トラック及び第二磁気トラックの層構造が、強磁性膜及び反強磁性膜を含む二層構造、スピナバルブ構造、又は、強磁性膜と金属と反強磁性膜とを含む三層構造であり、

40

微小磁気測定システムが、

ハイブリッドAMR / PHRの第一磁気センサー及びハイブリッドAMR / PHRの第二磁気センサーに接続され且つ電流Iを並列に供給する同一の第一電流又は電圧源、

ハイブリッドAMR / PHRの第一磁気センサー及びハイブリッドAMR / PHRの第二磁気センサーの第一及び第二電圧端子に入力部が接続され、且つ、第一磁気センサーの電圧端子において検出された増幅差動電圧と第二磁気センサーの電圧端子において検出された増幅差動電圧との間の電圧差を決定するように構成された第一電圧測定デバイス

50

第一磁気センサーの活性表面上に堆積させた少なくとも一つの磁性粒子の組、

第一電圧測定デバイスによって出力された複数の測定差動電圧の組から、第一磁気センサーの上に堆積させた少なくとも一つの磁性粒子の存在を表す磁束シフトを検出するための処理ユニット、及び、

各磁性粒子によって漂遊磁場を生じさせるための励起磁場 H_{AC} を生成するための手段、
を備え、励起磁場 H_{AC} が、10 Hz から 3 kHz までの一定周波数 で時間と共に振動し、

検出される磁性粒子又は磁性物体が静止していて、第一磁気トラックの活性表面に近接して又は接触して配置され、

第一電流又は電圧源によって注入され電流端子を通過する電流 I が、直流 (DC)、交流 (AC)、又は、直流及び交流の和であることを特徴としている。

【0015】

第二微小磁気測定システムの特定の実施形態によると、

ナノスケール又はマイクロスケールの磁性粒子又は磁性物体が第二磁気センサーの上に堆積されず、

処理ユニットが、

第一磁気センサーの上に未知の量の磁性粒子又は磁性物体を堆積させた後に、

既知の所定の物理条件の下で、第一差と基準差との間の差としての第二差が所定の検出閾値よりも大きな大きさを有する場合に、磁性粒子又は磁性物体の存在を検出するように構成され、

基準差が、同じ既知の所定の物理条件の下で磁性粒子を有さない第一磁気センサーによって行われる第一電圧測定と、磁性粒子を有さない第二磁気センサーによって行われる第二電圧測定との間の差であり、

第一差が、磁性粒子を有する第一磁気センサーによって行われる第一電圧測定と、磁性粒子を有さない第二磁気センサーによって行われる第二電圧測定との間の差として第一電圧測定デバイスによって決定され、

所定の検出閾値が、10 nT の検出可能な最小磁場シフトに対応するか、
又は、

処理ユニットが、

磁性粒子が、スイッチング命令として機能するスイッチング物理特性に関する所定のスイッチング閾値を超えるとスイッチング可能な分子性ナノ粒子又は磁性物体である場合に、

第一磁気センサーの上に未知の量の磁性粒子又は磁性物体を堆積させた後に、

既知の所定の物理条件の下で、所定の物理特性範囲にわたって物理特性の大きさを变化させることによって、

磁性粒子を有する第一磁気センサーによって行われる第一組の差動電圧測定と、磁性粒子を有さない第二磁気センサーによって行われる第二組の差動電圧測定との間の差の物理特性の大きさに対する変動として曲線を決定し、

10 nT の検出可能な最小磁場シフトに対応する所定の検出閾値よりも大きな大きさを有する転移が生じているスイッチング物理特性区間を曲線が示す場合に磁性粒子又は磁性物体の存在を検出するように構成されている。

【0016】

第一及び第二微小磁気システムの特定の実施形態によると、磁性粒子が以下の群に含まれる：

$A_h B_k [M(CN)_6]_l \cdot m H_2 O$ 型であって、 A が Co 、 Ni 、 Fe 等であり、 B 及び M が多様な遷移金属 (Fe^{II} 、 Fe^{III} 、 Mn^{II} 、 Mn^{III} 、 fml
 aCo^{II} 、 Co^{III} 等) であり、 C がアルカリ金属カチオンである、スイッチング可能な分子性ナノ粒子、

常磁性粒子 ($Fe_2 O_3$ 、 $Fe_3 O_4$ 、 $Fe @ Fe_3 O_4$ 、 $CoFe @ Fe_3 O_4$

10

20

30

40

50

、Ni等)、

強磁性粒子(Fe、CoFe、Ni)、

反強磁性粒子(多層構造Ti/Feの粒子、Crナノ粒子、NiOナノ粒子、Co₃O₄ナノ粒子、α-Fe₂O₃ナノ粒子、CuOナノ粒子、MnOナノ粒子、Cr₂O₃ナノ粒子)、

ポリマーマトリクス中のFe₃O₄製であり、球形であり、50nmから10μmまでの間のサイズを有する磁性ビーズ。

【0017】

また、本発明は、微小磁気測定システムによって行われる極少量の磁性粒子の存在を検出するための第一微小磁気測定検出方法にも関し、その方法は、

第一の既知の所定の物理条件の下で、較正バックグラウンド熱ノイズの第一曲線を提供することによって、微小磁気測定システムが第一磁気センサーのみを備える場合には第一磁気センサーを温度について較正し、微小磁気測定システムが第一磁気センサー及び第二磁気センサーを備える場合には第一磁気センサー及び第二磁気センサーを温度について較正するステップと、

第一磁気センサーの上に未知の量の磁性粒子を堆積させるステップと、

同じ第一の既知の所定の物理条件の下で所定の温度範囲にわたって温度を変化させることによって、微小磁気測定システムが第一磁気センサーのみを備える場合には、第一磁気センサーによって行われる差動電圧測定の温度変動として第二曲線を出し、又は、微小磁気測定システムが第一磁気センサー及び第二磁気センサーを備える場合には、磁性粒子を有する第一磁気センサーによって行われる第一組の差動電圧測定と、磁性粒子を有さない第二磁気センサーによって行われる第二組の差動電圧測定とを出力して、第一組の差動電圧測定と第二組の差動電圧測定との間の差の温度変動として第二曲線を決定するステップと、

同じ温度範囲内において、温度に対する、第二曲線の差動電圧と第一曲線の差動電圧との間の差として第三曲線を決定するステップと、

第三曲線の電圧差の絶対値が所定の検出閾値よりも大きく安定である場合に、又は所定の検出閾値よりも大きい大きさを有する転移が生じている温度区間を第三曲線が示す場合に、磁性粒子の存在を検出するステップと、を備え、所定の検出閾値が、10nTの検出可能な最小磁場シフトに対応する。

【0018】

また、本発明は、微小磁気測定システムによって行われる極少量の磁性粒子の存在を検出するための第二微小磁気測定検出方法にも関し、その方法は、

第一磁気センサーの上に、スイッチング命令として機能するスイッチング物理特性に関する所定のスイッチング閾値を超えるとスイッチング可能な分子性ナノ粒子である磁性粒子を未知の量で堆積させるステップと、

既知の所定の物理条件の下で、所定の物理特性範囲にわたって物理特性の大きさを変化させることによって、微小磁気測定システムが第一磁気センサーのみを備える場合には、第一磁気センサーによって行われる差動電圧測定の物理特性の大きさに対する変動として第一曲線を出し、又は、微小磁気測定システムが第一磁気センサー及び第二磁気センサーを有する場合には、磁性粒子を有する第一磁気センサーによって行われる第一組の差動電圧測定と、磁性粒子を有さない第二磁気センサーによって行われる第二組の差動電圧測定とを出力し、第一組の差動電圧測定と第二組の差動電圧測定との間の差の物理特性に対する変動として第一曲線を出し、

所定の物理特性範囲にわたって、所定の物理特性範囲内に含まれ且つ所定のスイッチング閾値よりも小さな上限を有する下方区間に対応する第一曲線の下部から、フィッティング曲線として第二曲線を決定するステップと、

同じ所定の物理特性範囲内において、スイッチング物理特性の大きさに対する、第一曲線の差動電圧と第二曲線の差動電圧との間の差として第三曲線を決定するステップと、

所定の検出閾値よりも大きな大きさを有する転移が生じているスイッチング物理特性区

10

20

30

40

50

間を第三曲線が示す場合に、磁性粒子の存在を検出するステップと、を備え、所定の検出閾値が10 nTの検出可能な最小磁場シフトに対応する。

【0019】

極少量の磁性粒子の存在を検出するための第二検出方法の特定の実施形態によると、スイッチング物理特性は、温度、圧力、光照射、電場、磁場、化学的ゲスト分子である。

【0020】

また、本発明は、微小磁気測定システムによって行われるナノスケール又はマイクロスケールの単一磁性粒子又は単一磁気物体にまで至る極少量の磁性粒子の存在を検出するための第三微小磁気測定検出方法にも関し、その方法は、

未知の量の磁性粒子又は磁性物体を第一磁気センサーの上に堆積させるステップと、

既知の所定の物理条件の下で、磁性粒子を有する第一磁気センサーによって行われる第一電圧測定と、磁性粒子を有さない第二磁気センサーによって行われる第二電圧測定とを出力し、第一電圧測定と第二電圧測定との間の第一差を決定するステップと、

第一差と基準差との間の差としての第二差が、所定の検出基準値よりも大きな大きさを有する場合に、磁性粒子又は磁性物体の存在を検出するステップと、を備え、

基準差が、同じ既知の所定の物理条件の下での磁性粒子を有さない第一磁気センサーによって行われる第一電圧測定と、磁性粒子を有さない第二磁気センサーによって行われる第二電圧測定との間の差であり、所定の検出閾値が10 nTの検出可能な最小磁場シフトに対応するか、

又は、

磁性粒子が、スイッチング命令として機能するスイッチング物理特性に関する所定のスイッチング閾値を超えるとスイッチング可能な分子性ナノ粒子又は単一物体である場合に、

未知の量の磁性粒子又は磁性物体を第一磁気センサーの上に堆積させるステップと、

所定の既知の物理条件の下で、所定の物理特性範囲にわたって物理特性の大きさを变化させることによって、磁性粒子を有する第一磁気センサーによって行われる第一組の電圧測定と、磁性粒子を有さない第二磁気センサーによって行われる第二組の電圧測定とを出力して、第一組の電圧測定と第二組の電圧測定との間の差の物理特性の大きさに対する変動として曲線を決定するステップと、

所定の検出閾値よりも大きな大きさを有する転移が生じているスイッチング物理特性区間を曲線が示す場合に磁性粒子又は磁性物体の存在を検出するステップと、を備え、所定の検出閾値が10 nTの検出可能な最小磁場シフトに対応する。

【0021】

また、本発明は、微小磁気測定システムを備えた湿度又はガス感知測定システムにも関し、そのシステムは、

磁性粒子が所定の温度スイッチング閾値を超えるとスイッチング可能な分子性ナノ粒子であり、所定の温度スイッチング閾値が、湿度、又は外部分子の蒸気的环境濃度に依存し、

処理ユニットが、湿度、又は外部分子の蒸気的环境濃度に対する感度を有する磁性粒子の磁場変化測定から、且つ、他の方法によって測定された較正湿度又は外部分子の蒸気の較正環境濃度と対応するパラメータ（上述のような微小磁気測定検出方法によって検出された磁性粒子の磁気特性変化より決定される温度閾値、転移温度、ヒステリシスループの幅等）との間で予め決定されたマッピング曲線から、湿度、又は外部分子の蒸気的环境濃度を決定するように構成されている。

【0022】

湿度又はガス感知測定システムの特定の実施形態によると、検出可能な外部分子の蒸気が、 N_2 、 He 、 I_2 、 CO_2 、エタノール、メタノール、2-プロパノール、アセトン、 D_2O 、 CS_2 、 CO 、ヨウ素（ I ）、臭素（ Br ）、塩素（ Cl ）、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、プロモベンゼン、ヨードベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ピラジン、ピリジン、ピロール、チオフェン、フラン、テトラヒドロフラン

から成る群の外部分子である。

【 0 0 2 3 】

本発明のより良い理解は、図面を参照して、単に例として与えられる以下の説明を読むことによって深まるものである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 4 】

【図 1】励起磁場 H_{AC} をセンサー外部の手段によって発生させる本発明の第一実施形態に係る微小磁気測定システムの構造図である。

【図 2】図 1 の微小磁気測定システムによって使用されるハイブリッド AMR / P H R 多重リング磁気センサーの詳細平面図である。

【図 3】図 2 のハイブリッド AMR / P H R 多重リング磁気センサーの電気回路図である。

【図 4】バイアス磁場に対する検出電圧の異なるプロファイルの図であり、各プロファイルは、磁気センサーの容易軸と外部磁場方向との間の配向角度 によって特徴付けられている。

【図 5】配向角度 に対する、図 4 のプロファイルから導出された感度の 変動 の図である。

【図 6】第一磁気センサー自体によって励起磁場 H_{AC} を部分的に発生させる本発明の第二実施形態に係る微小磁気測定システムの構造図である。

【図 7】第二磁気センサーが較正磁気センサーとして追加された本発明の第三実施形態に係る微小磁気測定システムの構造図である。

【図 8】磁性粒子が、スイッチング命令として機能するスイッチング物理特性に関する所定のスイッチング閾値を超えるとスイッチング可能な分子性ナノ粒子である場合に行われる本発明の第一実施形態に係る微小磁気測定検出方法の流れ図の一例である。

【図 9】 S C O 粒子を第一磁気センサーの活性表面上に堆積させ、温度が 3 0 0 K から 3 5 0 K までの場合に図 1 の微小磁気測定システムによって提供される測定電圧の 温度変動 の第一曲線と、図 6 の方法によって決定される対応フィッティング第二曲線との例示図である。

【図 1 0】図 6 の方法に従って図 7 の第一及び第二曲線から決定される第三曲線の図である。

【図 1 1】磁化スイッチング可能分子性ナノ粒子、常磁性粒子、強磁性粒子、反強磁性粒子、ポリマーマトリクス中の Fe_3O_4 製の磁性ビーズ等の広範な群に対して行われる本発明の第二実施形態に係る微小磁気測定検出方法の流れ図の一例である。

【図 1 2】磁性粒子を堆積させていない第一磁気センサーの熱磁気応答を表す較正バックグラウンドノイズ曲線の図である。

【図 1 3】 8 0 %、 6 0 % の二つの異なる湿度の下で検出された S C O 粒子の転移温度の図である。

【図 1 4】二つの多重リング磁気センサーが十字形状磁気センサーに置換されている図 7 の微小磁気測定システムの一変形例の部分図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 5 】

図 1 を参照すると、極少量の磁性粒子の存在を検出するための微小磁気測定システム 2 は、第一磁気ハイブリッド異方性磁気抵抗 (*anisotropic magnetoresistive* , AMR) / プレーナーホール抵抗 (*planar Hall resistive* , P H R) 多重リング磁気センサー 4、第一電流又は電圧源 6、第一電圧測定デバイス 8、第一磁気センサー 4 の活性表面 1 4 上に堆積される少なくとも一つの磁性粒子 1 2 の組 1 0、第一環境温度センサー 1 6、磁性粒子の環境温度を制御及び / 又は調整するための手段 1 8、各磁性粒子によって漂遊磁場を生成させるための交番励起磁場 H_{AC} を生成するための手段 2 0、センサーバイアス磁場 H_{DC} を生成するための手段 2 1、及び、処理ユニット 2 2 を備える。

【 0 0 2 6 】

第一磁気ハイブリッド A M R / P H R 多重リング磁気センサー 4、つまり第一磁気センサーは、その活性表面 1 4 上に、基板 2 6 上に堆積させた閉ループ形状の磁気トラック 2 4 を含む。

【 0 0 2 7 】

第一磁気センサー 4 は、第一電流端子 2 8 及び第二電流端子 3 0 を有し、閉ループ磁気トラック 2 4 に接触して互いに向き合う一対の電流端子を形成する。

【 0 0 2 8 】

第一磁気センサー 4 は、第一電圧端子 3 2 及び第二電圧端子 3 4 を有し、閉ループ磁気トラック 2 4 に接触して互いに向き合う一対の電圧端子を形成し、そこから出力差動電圧が検出される。

10

【 0 0 2 9 】

第一磁気センサー 4 は第一軸 4 0 又は容易軸を有し、その第一軸 4 0 は、第一電流端子 2 8 及び第二電流端子 3 0 を通過し、物質の交換バイアス場方向に平行であり、また、第一電圧端子 3 2 及び第二電圧端子 3 4 を通過する第二軸 4 2 に垂直である。

【 0 0 3 0 】

第一電流又は電圧源 6 は、第一電流端子と第二電流端子の間に接続され、第一電流端子 2 8 及び第二電流端子 3 0 の対を介して第一磁気センサー 4 に D C (直流) バイアス電流 I を注入するように構成される。第一電流源 6 は、例えば、ケースレー (K e i t h l e y) 2 4 0 0 電流源であり、D C バイアス電流の大きさは 1 m A に設定される。

20

【 0 0 3 1 】

第一電圧測定デバイス 8 は、一対の電圧端子 3 2、3 4 の間の差動電圧 V_b を測定するために、第一電圧端子 3 2 と第二電圧端子 3 4 との間に接続される。

【 0 0 3 2 】

第一電圧測定デバイス 8 は、検出された差動電圧を増幅して、得られた出力信号を、フェーズロックループに基づいた同期増幅デバイス 4 6 に送るための利得 2 0 d B の低ノイズ増幅器 4 4 を備える。同期増幅器は、測定された差動電圧信号を交番励起磁場信号にロックして、一対の電圧端子 3 2、3 4 の出力において測定されるピーク測定差動電圧を検出するように構成される。

【 0 0 3 3 】

30

第一環境温度センサー 1 6 は、磁性粒子 1 2 及び第一磁気センサー 4 の実際の環境温度 (周囲温度) T を表す温度を測定するように構成され、好ましくは、第一磁気センサー 4 の活性表面 1 4 近くに配置される。例えば、環境温度センサー 1 6 は、1 0 0 のプラチナ抵抗器である。

【 0 0 3 4 】

温度 T を制御及び / 又は調整するための手段 1 8 は、ヒーター 4 8 によって、磁性粒子 1 2 の周囲環境を制御された方法で加熱するように構成され、好ましくは、第一磁気センサー 4 の活性表面 1 4 近くに配置される。ヒーター 4 8 は、例えば、ミンコ (M i n c o) 社の抵抗器であり、第一磁気センサー 4 に取り付けられ、レイクショア (L a k e s h o r e) 3 3 2 温度制御装置 5 0 に接続され、その温度制御装置 5 0 は、3 0 0 K から 3 5 0 K まで温度 T を変化させることによって環境温度 T の変動を制御する。

40

【 0 0 3 5 】

交番励起磁場 H_{AC} を生成するための手段 2 0 は、各磁性粒子 1 2 によって、1 0 H z から 3 K H z (ここでは 1 0 0 H z に設定) の範囲内の一定周波数 で時間と共に振動する漂遊磁場を発生させるように構成される。

【 0 0 3 6 】

ここでは、交番励起磁場 H_{AC} を生成するための手段 2 0 は、1 0 0 H z の周波数で振動する A C (交流) 電流を供給する第二電流源 5 2 と、第二 A C 電流源 5 2 に接続された少なくとも一つのコイル (ここでは二つのヘルムホルツコイル 5 4) とを備える。

【 0 0 3 7 】

50

二つのヘルムホルツコイル 5 4 は、励起磁場 H_{AC} の主成分が第一軸 4 0 と同一線上になるように、第一磁気センサー 4 に対して相対的に位置決めされる。

【 0 0 3 8 】

交番センサーバイアス磁場 H_{DC} を生成するための手段 2 0 は、第一磁気センサー 4 の動作点を最高感度領域にシフトさせるように構成され、センサーバイアス磁場 H_{DC} は、時間に対して一定であり、交番励起磁場 H_{AC} と同一直線上にある。

【 0 0 3 9 】

第一及び第二電流端子を通過する第一軸 4 0 と、センサーバイアス磁場 H_{DC} の軸とが成すバイアス角度 θ は、第一磁気センサー 4 の感度 S が最大になるように、[0 度, 9 0 度] の範囲内で選択される。ここでは、この角度 θ は 2 0 度である。

10

【 0 0 4 0 】

第一磁気センサー 4、そしてその上に堆積される全ての磁性粒子 1 2 が全体的に、ハイブリッド交番及び連続磁場 ($H_{AC} + H_{DC}$) の下に配置され、その磁場方向は、第一磁気センサー 4 の容易軸 4 0 と 2 0 度の角度を成す。

【 0 0 4 1 】

H_{AC} 及び H_{DC} の場の組み合わせによって、第一磁気センサー 4 の感度 S が増強する。

【 0 0 4 2 】

ここでは、 H_{DC} が、磁気センサー 4 の動作点を最高感度領域にシフトさせて、ここでは、磁場の最適の大きさは 1 . 4 m T である。

20

【 0 0 4 3 】

SCONANO 粒子 1 2 の漂遊磁場を発生させるために導入される磁場 H_{AC} は、ここで、1 0 0 H z の周波数における rms (二乗平均平方根) の値において 0 . 5 m T である。

【 0 0 4 4 】

少なくとも一つの磁性粒子 1 2 の組 1 0 は、磁気センサーの表面上に堆積される。

【 0 0 4 5 】

ここでは、磁性粒子 1 2 は、クロロホルムの均一溶液中に合成された $[Fe(hpt rz)_3](OTs)_2$ スピנקロスオーバーナノ粒子であり、第一磁気センサーの活性表面 1 4 全体に直接滴下される。

【 0 0 4 6 】

30

従って、検出される磁性粒子 1 2 は、静止していて、第一磁気センサー 4 の活性表面 1 4 に近接して又は接触して配置される。

【 0 0 4 7 】

これら磁性 SCONANO 粒子 1 2 は、反磁性から常磁性への転移に対応する磁気シグネチャ (磁気特性、磁気的痕跡) を示し、所定の湿度における外気の下での転移温度又はスイッチング温度は、冷却及び加熱それぞれにおいて、 $T_{1/2} = 325 K$ 、 $T_{1/2} = 331 K$ である。

【 0 0 4 8 】

これらの転移温度は、同じ湿度条件の下においては同じ値を示す光反射率変化試験によって確かめられている。

40

【 0 0 4 9 】

処理ユニット 2 2 は、第一電圧測定デバイス 8 によって測定される複数の異なる差動電圧の組から、第一磁気センサー 4 の活性表面 1 4 上に堆積させた少なくとも一つの磁性粒子 1 2 の存在を表す磁気フラックスシフトを検出するように構成される。

【 0 0 5 0 】

磁性粒子 1 2 は、ここでは、所定の温度スイッチング閾値を超えた際に二つの磁性状態の間での転移という点においてスイッチング可能な分子性ナノ粒子とされ、温度がスイッチング又は作動の命令として機能する。

【 0 0 5 1 】

処理ユニット 2 2 は、未知の量の磁性粒子 1 2 を第一磁気センサー 4 の上に堆積させて

50

、所定の温度範囲にわたって温度 T を変化させた後で、既知の環境物理条件及び動作システム設定において行われ第一電圧測定デバイス 8 によって出力された差動電圧測定結果の温度変動の第一曲線を決定するように構成される。

【 0 0 5 2 】

次に、処理ユニット 22 は、所定の温度範囲にわたって、第一曲線の下部からフィッティング曲線として第二曲線を決定するように構成され、その第一曲線の下部は、所定の温度範囲内に含まれる下方区間に対応し、その下方区間は、スイッチング温度閾値よりも低い上限を有する。

【 0 0 5 3 】

次に、処理ユニット 22 は、温度に対する第一曲線の差動電圧及び第二曲線の差動電圧の差としての第三曲線を、同じ温度範囲内、具体的には [3 0 0 K , 3 5 0 K] において決定するように構成される。

【 0 0 5 4 】

次に、処理ユニット 22 は、第三曲線が電圧転移の生じている温度区間を示す場合であって、その転移の大きさが所定の検出閾値よりも大きい場合に、少なくとも一つの磁性粒子の存在を検出するように構成され、その所定の検出閾値は、10 nT の検出可能な最小磁場シフトに対応する。

【 0 0 5 5 】

一変形例として、微小磁気測定システムは、温度とは異なる物理特性を測定するための第二センサーを備え、その第二センサーはアクティブセンサーの活性表面近くに配置され、二つの磁化状態の間での磁性粒子の磁化のスイッチングは、その温度と異なる物理特性が所定のスイッチング閾値よりも大きくなるか小さくなると行われる。

【 0 0 5 6 】

一変形例として、微小磁気測定システムは、温度とは異なる物理環境特性を制御及び/又は調整するための第二手段を備え、その第二手段は、好ましくは、アクティブセンサーの活性表面近くに配置される。

【 0 0 5 7 】

一変形例として、処理ユニットは、既知の所定の第一物理条件の下で、磁性粒子を有さない第一磁気センサーを温度について較正することによって、第一較正バックグラウンド熱ノイズ曲線を提供するように構成される。

【 0 0 5 8 】

次に、処理ユニットは、未知の量の磁性粒子を第一磁気センサーの上に堆積させた後に、同じ既知の所定の第一物理条件下での所定の温度範囲に対して温度を変化させることによって、第一磁気センサーによって行われた差動電圧測定の変動から、差動電圧測定（修正されているか又はされていない）の温度変動の第二曲線を決定するように構成される。

【 0 0 5 9 】

次に、処理ユニットは、同じ温度範囲内における第二曲線の差動電圧と第一曲線の差動電圧との間の差として、温度に対する第三曲線を決定するように構成される。

【 0 0 6 0 】

処理ユニットは、第三曲線の電圧差の絶対値が、所定の検出閾値よりも大きく安定なままである場合、又は、所定の検出閾値よりも大きな大きさを有する転移が生じている温度区間を第三曲線が示す場合に、磁性粒子の存在を検出するように構成され、その所定の検出閾値は、10 nT の検出可能な最小磁場シフトに対応する。

【 0 0 6 1 】

図 2 を参照すると、第一磁気センサー 4 は、多重リング構造に基づいていて、リフトオフプロセスを用いたクラス 1000 のクリーンルーム内におけるリソグラフィ法で製造される。

【 0 0 6 2 】

ここでは、磁気トラック 24 は三層物質であり、例えば、Ta (3 nm) / NiFe (20 nm) / Cu (0.2 nm) / IrMn (10 nm) / Ta (3 nm) である。この

10

20

30

40

50

構造において、軟磁性層 NiFe が感知物質であり、数原子 Cu 層を介した長距離交換バ
 イアス場によって反強磁性層 (IrMn) に弱く結合する。

【0063】

三層構造 $\text{Ta} (3 \text{ nm}) / \text{NiFe} (20 \text{ nm}) / \text{Cu} (0.2 \text{ nm}) / \text{IrMn} (10 \text{ nm}) / \text{Ta} (3 \text{ nm})$ を、略 10^{-8} Torr の基準真空での 6 ガンマグネトロンス
 パッタリングシステムによって堆積させる。

【0064】

汚染を防止するため、磁気センサーを、公称厚さ 200 ナノメートルの $\text{Si}_2\text{O}_3 / \text{Si}_3\text{N}_4$ 二層でパッシベーションする。

【0065】

ここでは、第一磁気センサー 4 の外径は $300 \mu\text{m}$ であり、磁気トラック 24 の幅 w は
 $10 \mu\text{m}$ である。

【0066】

第一磁気センサー 4 の磁気トラック 24 は以下のものを有する：

磁気センサー 4 の第一クォーター（四分の一、象限）表面 106 内に区切られた所
 定のリング数 m の円形蛇行経路 104 の第一組で形成された第一アーム 102（その最も
 外側の蛇行経路 128 は第一電流端子 30 に接続され、その最も内側の蛇行経路 110 は
 第一電圧端子 32 に接続される）、

磁気センサー 4 の第二クォーター表面 116 内に区切られた同じ所定数 m の円形蛇
 行経路 114 の第二組で形成された第二アーム 112（その最も外側の蛇行経路 118 は
 第二電流端子 30 に接続され、その最も内側の蛇行経路 120 は第一電圧端子 32 に接続
 される）、

磁気センサー 4 の第三クォーター表面 126 内に区切られた同じリング数 m の円形
 蛇行経路 124 の第三組で形成された第三アーム 122（その最も外側の蛇行経路 128
 は第二電流端子 30 に接続され、その最も内側の蛇行経路 130 は第二電圧端子 34 に接
 続される）、

磁気センサー 4 の第四クォーター表面 136 内に区切られた同じリング数 m の円形
 蛇行経路 134 の第四組で形成された第四アーム 132（その最も外側の蛇行経路 138
 は第一電流端子 30 に接続され、その最も内側の蛇行経路 140 は第二電圧端子 34 に接
 続される）。

【0067】

この多重リング構造が、小さな領域内において磁気センサーの感度を増強する。

【0068】

アームの長さはリング数と共に増大するので、感知蛇行経路を充満させていくと、活性
 感知領域が増強される。

【0069】

電流方向は、連続的なリング経路のため交互に変化し、つまり、図 2 の挿入図に示され
 る経路 1 についての $\theta = 0 \sim 180^\circ$ と、図 2 の挿入図の経路 2 についての $\theta = 180^\circ$ から 360°
 $/ 2$ との電流角度範囲が存在する。経路 1 及び 2 についての計算値の符号は同じであり、
 これは、両方の電流の AMR 効果が加法的であることを意味している。従って、アーム抵
 抗のプロファイル、つまりは磁場感度の最大電圧変動が、リング数と共に増える。

【0070】

磁気リング全体の電圧プロファイル、つまり、AMR 効果及び PMR 効果の和は、リン
 グアーム抵抗の自己バランス化のため印加場に対する反対称性を示し、電圧変動は全ての
 接合成分について加法的である。

【0071】

小さな交換結合場及び高い活性電流を有する三層構造を用いることによって、第一磁気
 センサーの感度が増強される。

【0072】

この多重リング構造が、磁気センサーの磁場感度及び活性領域を増強する。

10

20

30

40

50

【0073】

従って、第一磁気センサーは、異方性磁気抵抗 (AMR) 及びプレーナーホール効果 (planar Hall effect, PSE) を組み合わせた高感度ハイブリッド磁気抵抗 (magnetoresistive, MR) センサーであり、SCO ナノ粒子のスピン状態のスイッチングを検出することができる。

【0074】

好ましくは、円形蛇行経路のリング数 m は、9 から 13 の間である。ここでは、各アームは、11 個の蛇行経路 (つまり、円形リングの四分の一) を有し、この数が、第一磁気センサー 4 の感度を最大にする。

【0075】

この多層積層体は、略 $S = 15 \text{ ボルト} \cdot \text{T}^{-1}$ の非常に高い感度と、 100 Hz における略 $1 \text{ nV} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ の低いホワイトノイズとを示す。

【0076】

図3の電気回路図を参照すると、トラックの多重リング形状及び四つのアームの接続性が、ホイートストンブリッジ構造をもたらす。

【0077】

第一磁気センサーの出力電圧は、プレーナーホール効果として分かり、以下の式で与えられる：

$$V_{PHE} = V_0 \sin \theta \cdot \cos \theta$$

ここで、 V_0 は、センサーの磁化に対する平行抵抗率 R_{\parallel} 及び垂直抵抗率 R_{\perp} 、センサーの厚さ t 、センサーのサイズ等のセンサーの構造パラメータに依存し、 θ は、実際の磁化の方向と印加磁場の方向との間の角度である。

【0078】

リング構造は、ホイートストンブリッジ構造に起因する高感度性能を有利に提供する。

【0079】

一般的な場合、第一電圧端子の第一電圧 V_1 と第二電圧端子の第二電圧 V_2 との間で検出される差動電圧 V_b は、以下の式で記述される：

【数1】

$$V_b = \left(\frac{R_4}{R_3 + R_4} - \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) \cdot V_0$$

ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ、第一アーム 102、第二アーム 112、第三アーム 122、第四アーム 132 の抵抗を表す。

【0080】

三つの異なる検出負荷構成が考えられる。

【0081】

第一の構成は、“クォーターブリッジ構成”と呼ばれ、磁性粒子が、単一のアーム、例えば第四アーム 132 の上に堆積され、残りの三つのアーム 102、112、122 は磁性粒子を有さない。

【0082】

この第一の構成では、第一アーム 102、第二アーム 112、第三アーム 122 の抵抗 R_1 、 R_2 、 R_3 は同じ基準抵抗値 R に等しく、第四アーム 132 の抵抗 R_4 は $R + R$ に等しい。

【0083】

この第一の構成では、検出される差動電圧 V_{b1} は以下の式に従う：

10

20

30

40

【数 2】

$$V_{b1} = \left(\frac{\Delta R / R}{2(2 + \Delta R / R)} \right) \cdot V_0$$

【0084】

第二の構成は、“ハーフブリッジ構成”と呼ばれ、磁性粒子12が二つの対向するアーム、例えば、第二アーム112及び第三アーム122の上に堆積され、残りの二つのアーム102、132は磁性粒子を有さない。

10

【0085】

この第二の構成では、第一アーム102、第四アーム132の抵抗 R_1 、 R_4 は、同じ基準抵抗値 R に等しく、負荷のかかった第二アーム112、第三アーム122の抵抗 R_2 、 R_3 は $R + \Delta R$ に等しい。

【0086】

この第二の構成では、検出される差動電圧 V_{b2} は以下の式に従う：

【数 3】

20

$$V_{b2} = \left(\frac{\Delta R / R}{2 + \Delta R / R} \right) \cdot V_0$$

【0087】

第三の構成は、“フルブリッジ構成”と呼ばれ、磁性粒子が、磁気センサーの表面全体、つまり四つのアームの上に堆積される。

【0088】

30

この第三の構成では、第一アーム102、第四アーム132の抵抗 R_1 、 R_4 は同じ抵抗値 $R + \Delta R$ に等しく、一方、負荷のかかった第二アーム112、第三アーム122の抵抗 R_2 、 R_3 は $R - \Delta R$ に等しい。

【0089】

この第三の構成では、検出される差動電圧 V_{b3} は以下の式に従う：

【数 4】

$$V_{b3} = \frac{\Delta R}{R} \cdot V_0$$

40

【0090】

上述の三つの構成の中では、フルブリッジ構成が最高の感度を示す。

【0091】

図4を参照すると、磁気センサーの容易軸40とバイアス磁場方向との間のバイアス角度の多様な値に対して、図3に示されるような第一微小磁気測定磁気センサーが特性付けられている。

【0092】

50

複数のプロファイル 202、204、206、208、210、212 の組 200 が、それぞれ対応する 0 度、10 度、20 度、45 度、60 度、90 度のバイアス角度 に対して示されている。

【0093】

磁気センサー 4 のバイアス電流は 1 mA に設定される。バイアス磁場 H_{DC} は、-20 から 20 mT の範囲で掃引される。

【0094】

傾き dV/dH として定義されるプロファイル点での感度 S が、電圧プロファイルから導出され、各バイアス角度 の値についての感度の最大値が、図 5 に示される曲線 220 に描かれている。

10

【0095】

バイアス磁場 H_{DC} と容易軸 40 との間のバイアス角度 は、感度 S が最大になるように選択される。

【0096】

図 5 に示される曲線 220 から、 が 20 度に等しいと、感度 S が最大になり、 $16 V \cdot T^{-1}$ に等しい。バイアス角度 についての 20 度という値は、図 1 において選択されている。

【0097】

微小磁気測定システム 2 を用いると、二つの電圧端子の間において測定されて電圧測定デバイスから出力される有効電圧 V_{eff} は以下の二つの寄与成分を含む：凹電圧応答 V_{drift} と、磁性粒子が発生させる漂遊磁場によって水平に生じる電圧応答 V_{stray} 。

20

【0098】

従って、有効電圧 V_{eff} を以下のように表すことができる：

$$V_{eff} = V_{drift} + V_{stray}$$

【0099】

センサーの電圧応答を以下のようにうまく表すことができる：

【数 5】

$$V_{drift} = C \frac{I}{t} (\rho_{||} - \rho_{\perp})$$

30

ここで、 I は、磁気センサー 4 に印加される DC バイアス電流であり、 t 、 $\rho_{||}$ 、 ρ_{\perp} は、感知層の、厚さ、磁化に対して平行な抵抗率、垂直な抵抗率である。

【0100】

図 6 を参照すると、本発明に係る第二実施形態の微小磁気測定システム 302 が、図 1 の微小磁気測定システム 2 から導出され、図 1 と同じ参照符号で指称される部品をいくつか備える。

40

【0101】

図 6 の微小磁気測定システム 302 が図 1 の微小磁気測定システムと異なる点は、第一磁気センサー 4 外部の励起磁場 H_{AC} 生成手段 20 が取り除かれて、第一磁気センサー 4 と、第一電流端子 28 と第二電流端子 30 との間に接続された修正第一電流源 326 との組 320 に置換されている点である。

【0102】

この第二実施形態では、修正第一電流源が、10 Hz から 3 kHz の範囲（ここでは 100 Hz に設定）の一定周波数 で時間と共に振動する交流（AC）を発生させるように構成されている。

50

【0103】

修正第一電流源326から交流(AC)を供給される第一磁気センサー4の磁気トラック24は、自己誘導によって、励起磁場 H_{AC} を発生させて、その励起磁場が各磁性粒子に漂遊磁場を生じさせて、その漂遊磁場が第一磁気センサーによって検出可能である。

【0104】

つまり、ACバイアス電流 I を第一磁気センサー4に印加すると、磁気センサー4が、容易軸40を全体的に取り囲む磁場を発生させ、その磁束の方向はアンペールの法則に従う。

【0105】

電圧端子間で測定される電圧 V_b を以下のように表すことができる：

$$V_b = S_0 \cdot H + I \cdot R_{offset}$$

ここで、 I は磁気センサーの電流であり、 S_0 は磁気センサーの感度であり、 H は磁気センサーの表面にわたって平均化した磁場である。

【0106】

その測定においては、センサーの活性表面近くに堆積させた静止磁性粒子を、センサーの自己磁場 H_{self} によって磁化させる。

【0107】

H_{self} が I に比例することを利用し、また、粒子の磁化が印加場に正比例すると仮定すると、磁気センサー表面にわたって平均化された磁性粒子からの漂遊磁場 H_{stray} を以下のように表すことができる：

$$H_{stray} = \dots \cdot I$$

ここで、 \dots は磁性粒子の感受率であり、 \dots は、磁気センサーの形状及び磁性粒子の体積分布に依存した比例定数である。

【0108】

磁性粒子を磁化させる自己場を用いることで、第一磁気センサーの活性表面近くに堆積させた磁性粒子のみが磁化することを保証する。

【0109】

図1の微小磁気測定システムと同様に、二つの電圧端子間で測定されて電圧測定デバイスから出力される有効電圧 V_{eff} は以下の二つの寄与成分を含み：凹電圧応答 V_{drift} と、磁性粒子が発生させる漂遊磁場によって水平に生じる電圧応答 V_{stray} 、そして、以下のように表される：

$$V_{eff} = V_{drift} + V_{stray}$$

【0110】

図7を参照すると、本発明に係る第三実施形態の微小磁気測定システム402が、図1の微小磁気測定システム2から導出され、図1と同じ参照符号で指称される部品をいくつか備える。

【0111】

図7の微小磁気測定システム402が図1の微小磁気測定システムと異なる点は、第二ハイブリッドAMR/PHR多重リング磁気センサー404を更に備え、図1の第一電圧測定デバイス8が修正電圧測定デバイス408に置換されている点である。

【0112】

第二磁気センサー404は、第一磁気センサーと同じ構造を有し、また、同じ形状パターンの閉ループ磁気トラック424を有する。

【0113】

第二磁気センサー404は、第一電流端子428及び第二電流端子430を有し、閉ループ磁気トラック424に接触して互いに向き合う一対の電流端子を形成する。

【0114】

第二磁気センサー404は、第一電圧端子432及び第二電圧端子434を有し、閉ループ磁気トラック424に接触して互いに向き合う一対の電圧端子を形成し、そこから出力差動電圧が検出される。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 5 】

第二磁気センサー 4 0 4 は、第一電流端子 4 2 8 及び第二電流端子 4 3 0 を通過する軸として定義される容易軸 4 4 0 を有する。

【 0 1 1 6 】

第一磁気センサー 4 及び第二磁気センサー 4 0 4 は、それらの容易軸 4 0、4 4 0 が同一直線上にあるように配置される。

【 0 1 1 7 】

第一磁気センサー 4 及び第二磁気センサー 4 0 4 は、既知の同一の物理条件のもので同じ基板上に互いに近接して配置され、磁性粒子がセンサー上に堆積されていない場合には、同じノイズを有する同じ磁場を受けてそれを検出するようにされる。

10

【 0 1 1 8 】

第二磁気センサーの第一電流端子 4 2 8、第二電流端子 4 3 0 はそれぞれ、第一磁気センサー 4 の第一電流端子 2 8、第二電流端子 3 0 に接続される。

【 0 1 1 9 】

従って、第一電流又は電圧源 6 は、第一磁気センサー 4 及び第二磁気センサー 4 0 4 に対して並列に、同一のノイズ特性を有する電流をそれぞれ供給する。

【 0 1 2 0 】

修正第一電圧測定デバイス 4 0 8 は、図 1 の第一電圧測定デバイス 8 に基づいていて、第二低ノイズ増幅器 4 4 4 及び差動ユニット 4 5 0 を有する。

20

【 0 1 2 1 】

利得 2 0 d B の第二低ノイズ増幅器 4 4 4 の入力部を第一電圧端子 4 3 2 及び第二電圧端子 4 3 4 に接続し、その出力部を差動ユニット 4 5 0 の第一入力部に接続する。

【 0 1 2 2 】

第一低ノイズ増幅器 4 4 の出力部を差動ユニット 4 5 0 の第二入力部に接続する。

【 0 1 2 3 】

差動ユニット 4 5 0 は、フェーズロックループに基づいた同期増幅デバイス 4 6 に接続される出力部を有する。

【 0 1 2 4 】

差動ユニット 4 5 0 は、第一磁気センサー 4 の電圧端子において検出される増幅差動電圧と、第二磁気センサー 4 0 4 の電圧端子において検出される増幅差動電圧との差を決定するように構成される。

30

【 0 1 2 5 】

従って、二つの磁気センサーに共通のノイズ源が、除算ユニット 4 5 0 によって相殺される。

【 0 1 2 6 】

図 7 の微小磁気測定システム 4 0 2 の一変形例では、第一磁気センサー 4 外部の励起磁場 H_{AC} 生成手段 2 0 が取り除かれ、第一磁気センサー 4 と、第一電流端子 2 8 と第二電流端子 3 0 との間に接続された修正第一電流源 3 2 6 との組 3 2 0 に置換される。

【 0 1 2 7 】

図 8 を参照すると、極少量の磁性粒子の存在を検出するための第一実施形態の微小磁気測定検出方法 5 0 0 が、図 1、図 6 及び図 7 で定められるような微小磁気測定システムによって行われる。

40

【 0 1 2 8 】

この方法 5 0 0 は、スイッチング命令として機能するスイッチング物理特性に関する所定のスイッチング閾値を超えることでスイッチング可能な分子性ナノ粒子である任意の磁性粒子に適用可能である。そのような磁性粒子は、 $A_h B_k [M(CN)_6]_l \cdot m H_2 O$ 型のスイッチング可能分子性ナノ粒子であり、ここで、A は Co、Ni、Fe 等であり得て、B 及び M は多様な遷移金属 (Fe^{II} 、 Fe^{III} 、 Mn^{II} 、 Mn^{III} 、 $fml_a Co^{II}$ 、 Co^{III} 等) であり得て、C はアルカリ金属である。

【 0 1 2 9 】

50

微小磁気測定検出方法 5 0 0 は、順に行われる以下のステップを備える。

【 0 1 3 0 】

第一ステップ 5 0 2 では、未知の量の磁性粒子を第一磁気センサー上に堆積させ、それら磁性粒子は、スイッチング命令として機能するスイッチング物理特性に関する所定のスイッチング閾値を超えることでスイッチング可能な分子性ナノ粒子である。

【 0 1 3 1 】

次のステップ 5 0 4 では、既知の所定の物理条件の下で、所定の物理特性範囲にわたって物理特性の大きさを変化させることによって、以下のいずれかを行う：

磁気測定システムが単一の第一磁気センサーを備える場合、物理特性の大きさに対する、第一センサーによって行われる差動電圧測定の変動として第一曲線を提供するか、又は、

10

磁気測定システムが第一磁気センサー及び第二磁気センサーを備える場合、磁性粒子を有する第一センサーによって行われる第一組の差動電圧測定と、磁性粒子を有さない第二センサーによって行われる第二組の差動電圧測定とを出力し、第一曲線を、物理特性に対する、第一組の差動電圧測定と第二組の差動電圧測定との間の差の変動として決定する。

【 0 1 3 2 】

そして、次のステップ 5 0 6 では、所定の物理特性範囲にわたって、第一の曲線の下部からフィッティング曲線として第二曲線を決定し、その第一曲線の下部は、所定のスイッチング閾値よりも低い上限を有する所定の物理特性範囲内に含まれる下方区間に対応する。

20

【 0 1 3 3 】

そして、ステップ 5 0 8 では、スイッチング物理特性の大きさに対する、第一曲線の差動電圧と第二曲線の差動電圧との差として、第三曲線を、物理特性の大きさの同一の範囲内において決定する。

【 0 1 3 4 】

次のステップ 5 1 0 では、転移の生じているスイッチング物理特性区間を第三曲線が示し、また、転移の大きさが所定の検出閾値よりも大きい場合に、磁性粒子の存在を検出し、その所定の検出閾値は、1 0 n T の検出可能な最小磁場に対応する。

【 0 1 3 5 】

図 9 を参照すると、表示フレーム 5 2 0 内に、環境温度 T に対する、微小磁気測定システム 2 によって出力された有効電圧 V_{eff} の変動の代表的な電圧プロファイル 5 2 2、及びフィッティング曲線 5 2 4 が示されている。

30

【 0 1 3 6 】

表示フレーム 5 2 0 は、m V 単位の出力電圧の縦軸 5 2 6 と、ケルビン単位の環境温度の横軸 5 3 8 とを有する。

【 0 1 3 7 】

電圧プロファイル 5 2 2 は以下の二つの寄与成分を示す：凹電圧応答 V_{drift} と、S C O 粒子から発生する漂遊磁場が水平方向に生じさせる電圧応答 V_{stray} 。

【 0 1 3 8 】

従って、有効電圧 V_{eff} を以下のように表すことができる：

$$V_{eff} = V_{drift} + V_{stray}$$

【 0 1 3 9 】

また、電圧プロファイル 5 2 2 はヒステリシスループ 5 3 0 も示し、加熱方向 5 3 2 における上方曲線部と、冷却方向 5 3 4 における下方曲線部とを有する。このヒステリシスループ 5 3 0 は、S C O 粒子の転移の磁気シグネチャである。

40

【 0 1 4 0 】

実際には、磁気センサーの電圧応答の V_{drift} 曲線 5 2 4 が、[3 0 0 K , 3 5 0 K] の温度範囲にわたって、電圧プロファイル 5 2 2 の下部からフィッティング曲線として決定され、この電圧プロファイル 5 2 2 の下部は、所定のスイッチング閾値よりも低い

50

上限を有する所定の物理特性範囲内に含まれる下方温度区間に対応する。例えば、下方温度区間は、[300 K , 320 K] である。

【 0 1 4 1 】

図 10 を参照すると、表示フレーム 550 内に、環境温度 T に対する、漂遊磁場電圧 $V_{s t r a y}$ の電圧プロファイル 552 の変動が示されている。

【 0 1 4 2 】

漂遊磁場電圧 $V_{s t r a y}$ の電圧プロファイル 552 の変動は、有効電圧 $V_{e f f 5 2}$ から電圧ドリフト $V_{d r i f t}$ 曲線 524 を引くことによって導出される。

【 0 1 4 3 】

表示フレーム 550 は、mV 単位の漂遊磁場電圧 $V_{s t r a y}$ の縦軸 554 と、ケルビン単位の環境温度の横軸 556 とを有する。

10

【 0 1 4 4 】

電圧プロファイル 552 はヒステリシスループ 560 を示し、加熱方向 564 における下方曲線部 562 と、冷却方向 568 における上方曲線部 566 とを有する。

【 0 1 4 5 】

このヒステリシスループ 560 は、SCO 粒子の転移の磁気シグネチャである。

【 0 1 4 6 】

転移温度は、ヒステリシスループ 560 のヒステリシス曲線の間の高さにとられる。

【 0 1 4 7 】

上述のような第一磁気センサー 4 の寸法及び性能、並びに SCO 粒子についての 250 nm の平均直径では、磁気センサーによって検出可能な最小磁場は 10 nT である。

20

【 0 1 4 8 】

磁力計 2 の検出性能はセンサー面積に依存するので、磁気センサーのサイズを 500 nm にすることによって、単一の磁性粒子について 25 nV の量が推定される。これが、室温における単一の SCO 粒子の磁気シグネチャの検出を可能にする。

【 0 1 4 9 】

磁気センサーの近傍に、又は差動構成の二つの磁気センサーの近くに増幅器を集積することによって、最小 1 ピコテスラ (10^{-12} T) までの局所磁場を検出することができる。

【 0 1 5 0 】

30

一般的に、センサーリングの一つのアームの幅は、ナノスケールからマイクロスケールまでの範囲内にあり、磁気測定の有効サイズは 50 nm から 1 mm までの範囲内にある。

【 0 1 5 1 】

図 11 を参照すると、極少量の磁性粒子の存在を検出するための第二実施形態の微小磁気測定検出方法 600 が行われる。

【 0 1 5 2 】

この方法 600 は、スイッチング命令として機能するスイッチング物理特性に関する所定のスイッチング閾値を超えることでスイッチング可能な分子性ナノ粒子である任意の磁性粒子に適用可能である。そのような磁性粒子は、 $A_h B_k [M(CN)_6]_l \cdot m H_2 O$ 型のスイッチング可能分子性ナノ粒子であり、ここで、A は Co、Ni、Fe 等であり得て、B 及び M は多様な遷移金属 (Fe^{II} 、 Fe^{III} 、 Mn^{II} 、 Mn^{III} 、 $f m l a C o^{II}$ 、 $C O^{III}$ 等) であり得て、C はアルカリ金属カチオンである。

40

【 0 1 5 3 】

また、この方法は、常磁性粒子 ($Fe_2 O_3$ 、 $Fe_3 O_4$ 、 $Fe @ Fe_3 O_4$ 、 $Co Fe @ Fe_3 O_4$ 、Ni 等)、強磁性粒子 (Fe、Co Fe、Ni 等)、反強磁性粒子 (つまり多層構造 Ti / Fe の粒子、Cr、NiO、 $Co_3 O_4$ 、 $a Fe_2 O_3$ 、CuO、MnO、 $Cr_2 O_3$ ナノ粒子)、ポリマーマトリクス中の $Fe_3 O_4$ 製の磁性ビーズ (球形であり、50 nm から 10 μm までのサイズを有する) にも適用可能である。

【 0 1 5 4 】

極少量の磁性粒子の存在を検出するための微小磁気測定検出方法 600 は、図 1、図 6

50

及び図7で定められるような微小磁気測定システムによって実行可能である。

【0155】

微小磁気測定検出方法600は、順に行われる以下のステップを備える。

【0156】

第一ステップ602では、第一の既知の所定の物理条件の下で、システムが単一の第一磁気センサー4を備える場合には第一磁気センサーを温度について校正し、磁気測定システムが第一磁気センサー4及び第二磁気センサー404を備える場合には第一磁気センサー及び第二磁気センサーの組を温度について校正し、第一校正バックグラウンド熱ノイズ曲線を与える。

【0157】

次のステップ604では、未知の量の磁性粒子12を第一磁気センサー4の上に堆積させる。

【0158】

そして、次のステップ606では、同じ第一の既知の所定の物理条件の下で、所定の温度範囲にわたって温度を変化させることによって、磁気測定システム2、302が第一磁気センサー4のみを備える場合には、第一センサーによって行われる差動電圧測定の温度変動として第二曲線を出力し、又は、磁気測定システム402が第一磁気センサー4及び第二磁気センサー404を備える場合には、磁性粒子を有する第一センサー4によって行われる第一組の差動電圧測定と、磁性粒子を有さない第二センサー404によって行われる第二組の差動電圧測定とを出力する。同じステップ606において、第一組の差動電圧測定と第二組の差動電圧測定との間の差の温度変動として、第二曲線を決定する。

【0159】

次のステップ608では、同じ温度範囲内において、温度に対する、第二曲線の差動電圧と第一曲線の差動電圧との間の差として、第三曲線を決定する。

【0160】

そして、次のステップ610では、第三曲線の電圧差の絶対値が所定の検出閾値よりも大きく安定なままであるか、又は、所定の検出閾値よりも大きな大きさを有する転移が生じている温度区間を第三曲線が示す場合に、磁性粒子の存在が検出され、その所定の検出値は、10 nTの検出可能な最小磁場シフトに対応する。

【0161】

図12を参照すると、第一校正バックグラウンド熱ノイズ650のプロファイルの一例が示されている。

【0162】

第一磁気センサー4、又は第一磁気センサー4及び第二磁気センサー404の組の校正は、検出方法600のステップ602において行われる。

【0163】

この熱校正ステップ中においては、第一磁気センサー4に負荷が与えられず、つまり、その上に堆積された磁性粒子を有さず、一回温度を上昇させ、次に一回温度を低下させることによって、温度を変化させる。

【0164】

プロファイル650は、加熱方向に対応する第一曲線652と、冷却方向に対応する第二曲線654とを有する。これらの曲線は同じであり、校正プロファイル650はヒステリシスサイクルを示さない。

【0165】

図13を参照すると、二つの異なる湿度条件80%、60%の下で検出された同じSCO粒子についての、二つの異なるヒステリシスサイクル又はループ672、674の組が、対応する転移温度と共に示されている。

【0166】

これら二つのヒステリシスサイクル672、674は表示フレーム670内に示されていて、その表示フレーム670は、ヒステリシスサイクルの最高電圧及び最低電圧に対し

10

20

30

40

50

て正規化された出力電圧の縦軸 6 7 6 と、ケルビン単位の環境温度の横軸 6 7 8 とを有する。

【 0 1 6 7 】

8 0 % の湿度に対応するヒステリシスループ 6 7 2 は、第一転移温度 6 8 0 と、第二転移温度 6 8 2 とを示す。

【 0 1 6 8 】

6 0 % の湿度に対応するヒステリシスループ 6 7 4 は、第一転移温度 6 9 2 と、第二転移温度 6 9 4 とを示す。

【 0 1 6 9 】

転移温度と、ヒステリシスループの幅とを用いて、湿度を推定することができるが 10
見て取れる。

【 0 1 7 0 】

従って、このような振る舞いを利用して、図 1、図 6 及び図 7 に関して説明したような微小磁気測定システムを備えた湿度測定システムを構築することができ、粒子は、所定の温度スイッチング閾値を超えるとスイッチング可能であり、湿度に対して感度を有する分子性ナノ粒子であり、その所定の温度スイッチング閾値又はヒステリシスループの幅が、湿度環境に依存する。

【 0 1 7 1 】

処理ユニットは、磁性粒子の磁気変化測定、及び、他の湿度測定法によって測定された校正湿度と図 8 又は図 1 1 に関して説明したような微小磁気測定法によって測定された対 20
応する温度転移又はヒステリシスサイクル幅との間の予め決定されたマッピング曲線から、湿度を決定するように構成される。

【 0 1 7 2 】

実際には、図 8 又は図 1 1 の磁気測定法とスピנקロスオーバーとを組み合わせることによって、そのシステムを、ガスを検出するためのガスセンサーとして用いることができる。湿気等のシステムに影響を与える外部ガスも、環境ガス濃度の関数としてスピנקロスオーバー曲線をシフトさせる。

【 0 1 7 3 】

従って、所定の温度スイッチング閾値を超えるとスイッチング可能な任意の分子性ナノ粒子が使用可能であり、その所定の温度スイッチング閾値は、外部分子の蒸気的环境濃度 30
に依存する。

【 0 1 7 4 】

このような場合、処理ユニットは、外部分子の蒸気的环境温度に対して感度を有する磁性粒子の磁気変化測定から、また、他の方法によって測定された外部分子の蒸気の校正環境温度と対応するパラメータ（図 8 又は図 1 1 に関して説明したような微小磁気測定法によって検出された磁性粒子の磁気特性の変化から決定された温度閾値、転移温度、ヒステリシスループ等）との間の予め決定されたマッピング曲線から、外部分子の蒸気的环境濃度を決定するように構成される。

【 0 1 7 5 】

検出可能な外部分子の蒸気又はガスとして、例えば以下のものが挙げられる： 40

N_2 、 He 、 I_2 、 CO_2 、エタノール、メタノール、2-プロパノール、アセトン、 D_2O 、 CS_2 、 CO 、ヨウ素（ I ）、臭素（ Br ）、塩素（ Cl ）、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ピラジン、ピリジン、ピロール、チオフェン、フラン、テトラヒドロフラン。

【 0 1 7 6 】

図 1 1 に関して上述したような検出方法 6 0 0 を用いて、以下の粒子を検出することができる：

$A_h B_k [M(CN)_6]_l \cdot mH_2O$ 型のスイッチング可能分子性ナノ粒子、ここで、 A は Co 、 Ni 、 Fe 等であり得て、 B 及び M は多様な遷移金属（ Fe^{II} 、 Fe^{III} 、 Mn^{II} 、 Mn^{III} 、 Co^{II} 、 Co^{III} 等）であり得て、 C はアルカリ金 50

属カチオンである。

常磁性粒子： Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoFe}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 Ni 等

強磁性粒子： Fe 、 CoFe 、 Ni 等

反強磁性粒子：多層構造 Ti/Fe の粒子、 Cr 、 NiO 、 Co_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 CuO 、 MnO 、 Cr_2O_3 ナノ粒子

ポリマーマトリクス中の Fe_3O_4 製の磁性ビーズ（球形であり、50nmから10 μm までのサイズを有する）。

【0177】

本システムを用いて、異なる形態（微結晶粉末、ナノ粒子、薄層等）の全ての磁性体（常磁性、反磁性、強磁性、反強磁性、フェリ磁性）の磁化変動（磁化転換）を任意の温度において検出することができる。代表的な例として以下のものが挙げられる：金属物質、酸化金属、希土類元素、有機金属錯体、配位錯体（磁性分子、マグネット鎖、特に、スピントロニクスオーバー物質、電荷移動物質等）。

【0178】

[金属、酸化金属]

代表的な金属誘導体として、以下のものが挙げられる： Co 、 Ni 、 Fe 等の化合物、合金 AB 、ここで $\text{A}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 等、 $\text{B}=\text{Pt}$ 、 Fe 等。

【0179】

代表的な酸化金属誘導体として、以下のものが挙げられる： FeO 、 Fe_2O_3 、 CuO 、 ZnO 等。

【0180】

[磁性化合物及び分子錯体]

代表的な磁性化合物及び分子錯体として、マグネット分子（ $\text{Mn}12$ 等）、マグネット鎖（ホモ多核化合物、ヘテロ多核化合物等）等が挙げられる。

【0181】

ヘテロ多核磁性化合物として、プルシアンブルー、及び一般式 $\text{M}_x[\text{M}'(\text{CH})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{A}_x\text{M}_y[\text{M}'(\text{CH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のその類似体が挙げられ、ここで、 A はアルカリ性カチオンを表し、 M 及び M' は、二価又は三価の遷移金属のカチオンを表し、 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CsNi}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ 等が挙げられる。

【0182】

スピントロニクスオーバー物質としては、鉄錯体、特に以下の式（I）のものが挙げられる：



ここで、

L は、配位子を表し、 trz （トリアゾール）、 NH_2trz 、 Fatrz （4ホルミルアミノ 1, 2, 4 トリアゾール）、 Hptrz （ヘプチルトリアゾール）等が挙げられる；

X は、アニオン性の対イオンを表し、 OTf （トリフラートや、トリフルオロメタンスルホン酸）、 ptol 又は tof （ p トリルスルホン酸、トシル）、テトラフルオロホウ酸塩、硝酸塩、 Br 、 Cl 等が挙げられる；

x は0から10の間の整数である。

【0183】

代替的なスピントロニクスオーバー物質として、以下の一般式（II）の誘導体が挙げられる：



ここで、

M は、 Ni や Co 等の金属を表す；

M' は、 M と同じであるか又は異なる金属を表し、 Ni 、 Pd 、 Pt 等から選択さ

10

20

30

40

50

れる；

L は、ビス 単座配位子を表し、ピラジン (p z)、アゾピリジン (a z p y)、ビス (4 ピリジル) アセチレン (b p a c) 等が挙げられる；

y は、0 から 1 の間であるが、0 及び 1 を除く。

【 0 1 8 4 】

電荷移動化合物としては、ドナー / アクセプター対によって形成された誘導体が挙げられ、例えば、式 $[Fe(Cp^*)_2][TCNE]$ (TCNE = テトラシアノエチレン)、 $[Mn(Cp^*)_2][TCNQ]$ (TCNQ = テトラシアノキノジメタン) 等の化合物である。

【 0 1 8 5 】

本発明に係る他の電荷移動物質として、一般式 $A_x M_y [M'(CH)_6] \cdot nH_2O$ のプルシアンブルーの類似体が挙げられ、A はアルカリ性カチオンであり、M 及び M' は二価又は三価の遷移金属のカチオンを表し、例えば、 $Na_x Co_y [Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$ 等が挙げられる。

【 0 1 8 6 】

図 8 に関して上述したような検出方法 5 0 0 を用いて、上述のようなスイッチング可能分子性ナノ粒子を検出することができる。

【 0 1 8 7 】

一変形例では、第一電流源によって注入され電流端子を通過する電流は、直流 (DC) と交流 (AC) との和である。

【 0 1 8 8 】

一般的に、磁気トラックは、強磁性膜と反強磁性膜とを含む二層構造であるか、又はスピバルブ構造であるか、又は強磁性膜と金属と反強磁性膜とを含む三層構造である。

【 0 1 8 9 】

図 7 の微小磁気測定システム 4 0 2 の一変形例では、ハイブリッド AMR / PHR 多重リングの第一磁気センサー 4 及び第二磁気センサー 4 0 4 が、同じ磁気構造及び同じ形状 (十字形状又は単一リング閉ループ形状) を有する複数の磁気センサーに置換される。

【 0 1 9 0 】

同じ形状 (十字形状又は単一リング閉ループ形状) を有する第一磁気センサー及び第二磁気センサーは、それらの容易軸が方向に関して同一直線上にあり、つまり互いに平行となるように配置される。

【 0 1 9 1 】

第一磁気センサー及び第二磁気センサーは、同じ既知の物理条件の下で同じ基板上において可能な限り近く配置され、磁性粒子がセンサー上に堆積されていない場合に同じノイズで同じ磁気応答及び温度応答を受け取り検出するようにされる。

【 0 1 9 2 】

第二磁気センサーの第一電流端子、第二電流端子はそれぞれ第一磁気センサーの第一電流端子、第二電流端子に接続される。

【 0 1 9 3 】

従って、第一電流源は、第一磁気センサー及び第二磁気センサーに対して並列で、同じノイズ特性を有する電流を供給する。

【 0 1 9 4 】

修正電圧測定デバイス 4 0 8 の構造は同じままであるが、修正電圧測定デバイスは、第一磁気センサーの電圧端子において検出された増幅差動電圧と、第二磁気センサーの伝達端子において検出された増幅差動電圧との間の電圧差を決定するように構成される。

【 0 1 9 5 】

従って、二つのノイズセンサーに共通のノイズ源が相殺される。

【 0 1 9 6 】

図 7 の微小磁気測定システム 4 0 2 について、第一磁気センサー 4 外部の励起磁場 H_A 生成手段を取り除いて、第一磁気センサーと、第二磁気センサーと、第一磁気センサー

10

20

30

40

50

の第一電流端子と第二電流端子との間及び第二磁気センサーの第一電流端子及び第二電流端子の間に交流を発生させる修正第一電流源との組に置換することができる。

【 0 1 9 7 】

実際には、電流バイアスに関して上述したような一つ又は二つの多重リング磁気センサーと外部磁場を生成するための手段とを用いる磁気測定システムについて説明した全ての變形例を、同一形状（十字形状又は単一リング閉ループ形状）を有し、互いに差動的に接続された二つの磁気センサーを用いた磁気測定システムについて用いることができる。

【 0 1 9 8 】

図 5 及び図 8 に関して上述したのと同じ検出方法を用いることもできる。

【 0 1 9 9 】

このような微小磁気測定システム 7 0 2 の變形例の一つが図 1 4 に示されていて、図 7 の二つの多重リング磁気センサー 4、4 0 4 が、二つの十字形状磁気センサー 7 0 6、7 2 6 に置換されている。

【 0 2 0 0 】

同じ十字形状の第一磁気センサー 7 0 6 及び第二磁気センサー 7 2 6 が、同じ既知の物理条件の下で同じ基板上に互いに近接して配置され、磁性粒子がセンサー上に堆積されていない場合には同じノイズで同じ磁場を受け取り検出するようにされる。

【 0 2 0 1 】

第一磁気センサー 7 0 6 及び第二磁気センサー 7 2 6 は、それらの容易軸が方向に関して同一直線上にあるように、つまり互いに平行になるように配置される。

【 0 2 0 2 】

一變形例では、図 7 に関して上述したようなハイブリッド A M R / P H R 多重リングの第一磁気センサー 4 及び第二磁気センサー 4 0 4 を備えるか、又は同じ磁気構造及び同じ形状（特に十字形状又は単一リング閉ループ形状）を有する二つの磁気センサーを備えた微小磁気測定システムを用いて、直接検出方法を行うことができる。

【 0 2 0 3 】

このような微小磁気測定直接検出方法を用いて、最小においてナノスケール又はマイクロスケールの単一磁性粒子又は単一磁性物体にまで至る極少量の磁性粒子を検出することができる。

【 0 2 0 4 】

第一実施形態に係る微小磁気測定直接検出方法は、以下のステップを備える。

【 0 2 0 5 】

第一ステップでは、既知の所定の物理条件の下で、未知の量の磁性粒子又は磁性物体を第一磁気センサーの上に堆積させた後、磁性粒子を有する第一センサーによって行われた第一電圧測定と、磁性粒子を有さない第二センサーによって行われた第二電圧測定とを出力する。

【 0 2 0 6 】

第二ステップでは、第一電圧測定と第二電圧測定との間の第一差を決定する。

【 0 2 0 7 】

第三ステップでは、第一差と基準差との間の差としての第二差が、所定の検出閾値よりも大きな大きさを有する場合に、磁性粒子又は磁性物体の存在を検出し、その基準差は、同じ既知の所定の物理条件の下での磁性粒子を有さない第一センサーによって行われた第一電圧測定と、磁性粒子を有さない第二センサーによって行われた第二電圧測定との間の差であり、所定の検出閾値は、1 0 n T の検出可能な最小磁場シフトに対応する。

【 0 2 0 8 】

第二実施形態に係る微小磁気測定直接検出方法は、磁性粒子が、スイッチング命令として機能するスイッチング物理特定に関して所定のスイッチング閾値を超えるとスイッチング可能な分子性ナノ粒子又は単一物体である場合に、適用可能である。

【 0 2 0 9 】

その直接検出方法は以下のステップを備える。

10

20

30

40

50

【 0 2 1 0 】

第一ステップでは、既知の所定の物理条件の下で、未知の量の磁性粒子又は磁性物体を第一磁気センサー上に堆積させた後で、物理特性の大きさを、その物理特性の所定の範囲にわたって変化させる。

【 0 2 1 1 】

第二ステップでは、第一ステップと平行して、磁性粒子を有する第一センサー（ 4 ）によって行われる第一組の電圧測定と、磁性粒子を有さない第二センサー（ 4 0 4 ）によって行われる第二組の電圧測定とを出力する。

【 0 2 1 2 】

第三ステップでは、物理特性の大きさに対する、第一組の電圧測定と第二組の電圧測定との間の差の変動としての曲線を決定する。

10

【 0 2 1 3 】

第四ステップでは、所定の検出閾値よりも大きな大きさを有する転移が生じているスイッチング物理特性区間をその曲線が示す場合に、磁性粒子又は磁性物体の存在を検出し、その所定の検出閾値は、 10 nT の検出可能な最小磁場シフトに対応する。

【 符号の説明 】

【 0 2 1 4 】

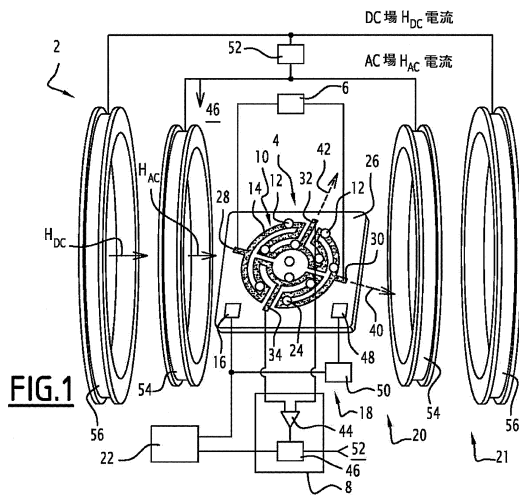
- 2 微小磁気測定システム
- 4 第一ハイブリッドAMR / PHR多重リング磁気センサー
- 6 第一電流源
- 8 第一電圧測定デバイス
- 1 2 磁性粒子
- 1 4 活性表面
- 1 6 第一環境温度センサー
- 1 8 環境温度制御 / 調整手段
- 2 0 交番励起磁場生成手段
- 2 1 センサーバイアス磁場生成手段
- 2 2 処理ユニット
- 2 4 閉ループ磁気トラック
- 2 6 基板
- 2 8 第一電流端子
- 3 0 第二電流端子
- 3 2 第一電圧端子
- 3 4 第二電圧端子
- 4 0 容易軸
- 4 2 第二軸
- 4 4 第一低ノイズ増幅器
- 4 6 同期増幅デバイス
- 4 8 ヒーター
- 5 0 温度制御装置
- 5 2 第二電流源
- 5 4 ヘルムホルツコイル

20

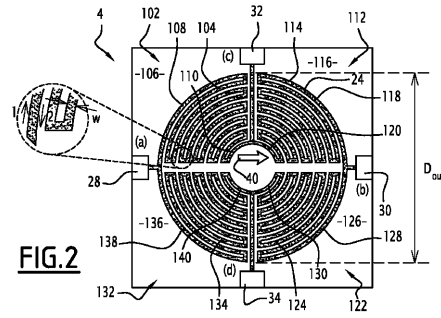
30

40

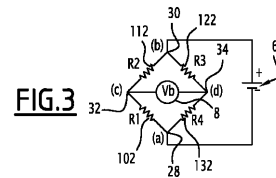
【図 1】



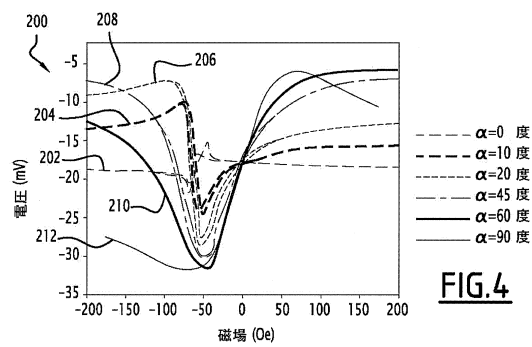
【図 2】



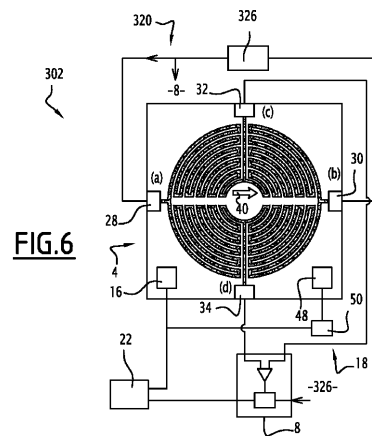
【図 3】



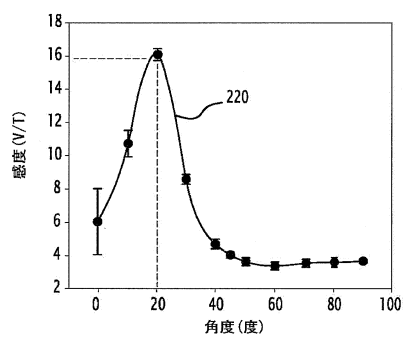
【図 4】



【図 6】



【図 5】



【図 7】

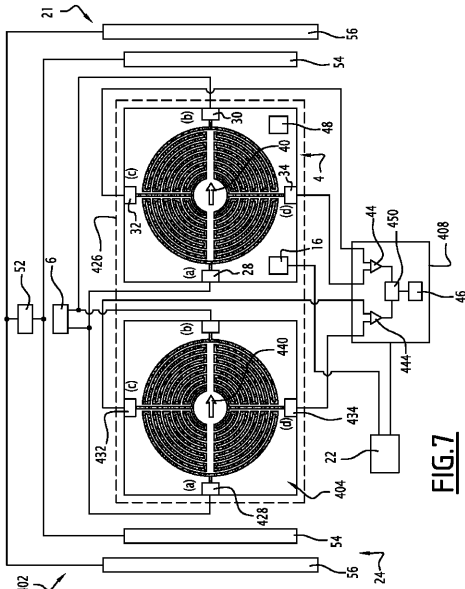


FIG.7

【図 8】

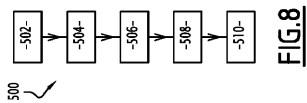


FIG.8

【図 10】

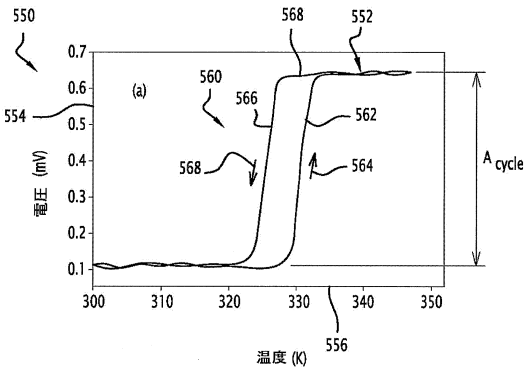


FIG.10

【図 9】

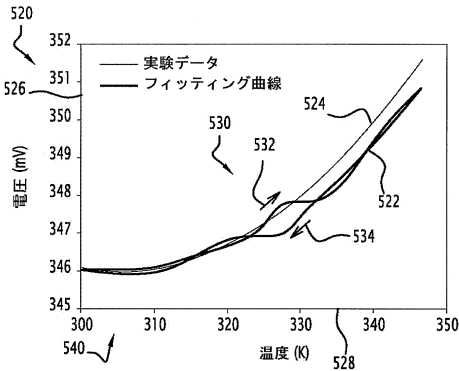


FIG.9

【図 11】

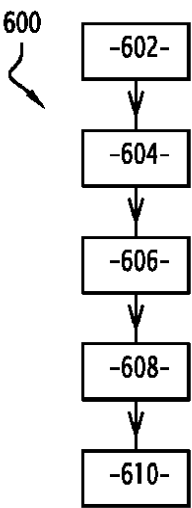


FIG.11

【図 1 2】

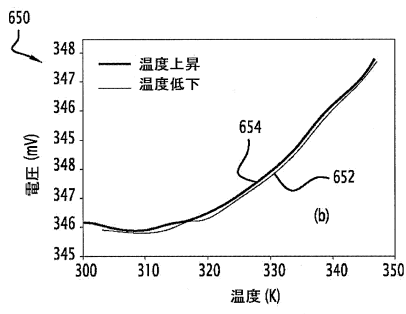


FIG.12

【図 1 3】

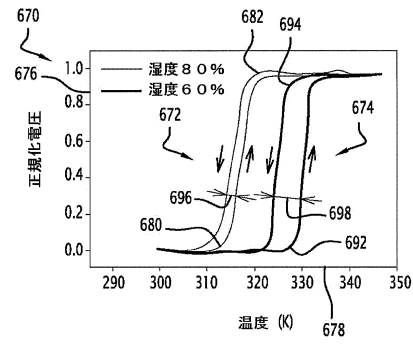


FIG.13

【図 1 4】

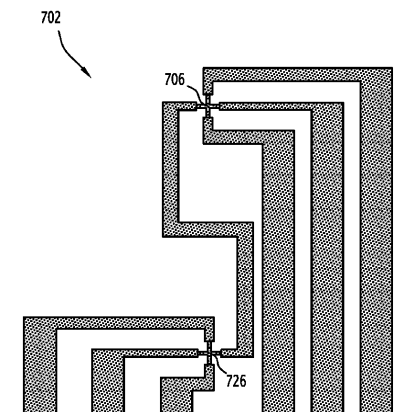


FIG.14

フロントページの続き

- (74)代理人 100133400
弁理士 阿部 達彦
- (72)発明者 フェリアル・ターキ
フランス・34270・ル・トリアドゥー・シュマン・ドゥ・ラ・ベルジュリ・1
- (72)発明者 アズエディーヌ・ブセクソー
フランス・31100・トゥールーズ・リュ・デュ・メドサン・コロネル・カルベラック・8
- (72)発明者 クアン・フン・トラン
デンマーク・2800・リユンビュー・ブレッドヴォーヴァイ・37・5・フロア
- (72)発明者 スレイマン・カマラ
フランス・34090・モンペリエ・アレー・ドゥ・ボン・アキュイユ・27・アバルトマン・4
- (72)発明者 チョルギ・キム
大韓民国・305-759・テジョン・ユソング・ハギドン・(番地なし)・ソンリム・アパート
・509-203
- (72)発明者 クン・ウ・キム
大韓民国・テジョン・305-335・ユソング・グンドン・1-10・302
- (72)発明者 フィリップ・ガンディット
フランス・38250・サン・ニジエ・デュ・ムシエロット・シュマン・デュ・デヴィエ・292

審査官 小川 浩史

- (56)参考文献 特表2007-500347(JP, A)
特表2009-531706(JP, A)
米国特許出願公開第2011/0175605(US, A1)
Sunjong OH et al., "Analytes kinetics in lateral flow membrane analyzed by cTnI monitoring using magnetic method", Sensors and Actuators B: Chemical, 2011年12月15日, Volume 160, Issue 1, pp.747-752, DOI:10.1016/j.snb.2011.08.058
Sunjong OH et al., "Hybrid AMR/PHR ring sensor", Solid State Communications, 2011年9月, Volume 151, Issue 18, pp.1248-1251, DOI:10.1016/j.ssc.2011.05.049

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01R 33/00-33/26