

山梨県若手研究者奨励事業 研究成果報告書

所属機関名

国立大学法人 山梨大学

職名・氏名

博士課程3年・藤田 貴紀

1 研究テーマ

高温超伝導体を用いた NMR 用高 Q 値サンプルコイルの開発

2 研究の目的

銅製のサンプルコイルを使用した従来の核磁気共鳴 (NMR : Nuclear Magnetic Resonance) プローブの信号対雑音比 (SNR : Signal to Noise Ratio) を高めるために、サンプルコイルを冷却することで銅の電気抵抗を低下させた NMR プローブが実用化されている。しかし、銅の電気抵抗をこれ以上小さくできないことから、SNR の改善は限界を迎えている。そこで、銅の 1/1000 以下の電気抵抗を実現する高温超伝導体 (HTS : High Temperature Superconductor) を用いてサンプルコイルを作製し、高い Q 値 (コイルの性能を表すパラメータ, $SNR \propto \sqrt{Q}$) を有する楕円形のサンプルコイルを開発した[1]。表 1 に HTS を用いて作製したサンプルコイル (以下, HTS コイル) の開発目標と楕円形 HTS コイルの結果および製品との比較を示す。楕円形 HTS コイルの Q 値は銅製コイルの 12 倍高く、Z 軸方向に 16 mm の試料を挿入する領域 (以下, 試料領域) に均一な高周波磁場を照射できることを示した。その一方で、試料領域を通過する直流磁場が楕円形 HTS コイルの上下端と交差し、HTS のマイスナー効果によって直流磁場が歪められる問題があった。また、試料の影響を受けやすい電界集中部が試料領域と重なるため、重水試料を挿入すると楕円形 HTS コイルの Q 値が著しく低下し、目標を満たさなかった。

本研究では均一な高周波磁場を試料領域に照射できることに加え、試料挿入時の Q 値の低下を抑制し、試料領域の直流磁場が歪みにくい新しい分割型 HTS コイルを開発した。これを用いて ^1H 核の NMR 信号を測定し、銅製コイルの SNR よりも高い SNR を実現した。

表 1. HTS コイルに要求される条件と楕円形 HTS コイルの結果および製品との比較

	HTS コイルの 開発目標	楕円形 HTS コイル	製品 (日本電子(株))
試料なしの Q 値	10 以上	12	1 (基準)
Z 軸方向の高周波磁場 (B_1) 均一度	15 mm 以上	16 mm	15 mm 以上
Z 軸方向の直流磁場 (B_0) 均一度 (相対値)	0.5 以下	1 (目標未達)	-
重水 (D_2O) を挿入した時 の Q 値 (相対値)	10 以上	9 (目標未達)	1
^1H 核観測時の SNR	4 以上	0.25	1

3 研究の方法

三次元電磁界シミュレータを使用し、HTS コイルに要求される条件を満たすコイル構造を設計した。フォトリソグラフィおよびイオンミリング加工により HTS コイルを作製した。作製した HTS コイルを NMR プローブに実装し、要求を満たしているか評価した。

4 研究の成果

4-1. 【分割型 HTS コイルの設計】

図 1 に設計した分割型 HTS コイルの外形を示す。平行に対面した $25 \times 50 \times 0.5$ mm の 2 枚のサファイア基板上に HTS コイルを作製することを想定し、コイル構造を設計した。試料挿入時の Q 値の低下を抑制するために、コイルの電界集中部を試料領域から離れた位置に配置した。また、試料領域における直流磁場の歪みを抑制するために、試料領域を避けるように HTS コイルを分割した分割型のコイル構造を提案する。14 T の直流磁場中において試料が放出する ^1H 核の NMR 信号は 600 MHz であることから、 ^1H 核の NMR 信号を検出するために HTS コイルの共振周波数を 600 MHz に一致させる必要がある。しかし、サファイア基板の誘電率や厚さがロットごとに異なるため、設計した HTS コイルの共振周波数と等しい共振周波数の HTS コイルを作製することは困難だった。

そこで、一次作製した HTS コイルの周波数特性を測定し、シミュレーションで同様の周波数特性が得られるようにサファイア基板の誘電率を変化させ、実効誘電率を推定することで二次作製時の共振周波数のずれを小さくした。共振周波数の微調整を考慮した実用上の目標範囲を $604 \text{ MHz} \pm 4 \text{ MHz}$ とする。また、HTS コイルを収納する真空チャンバーや直流磁場を測定するための LOCK コイルが HTS コイルの Q 値と共振周波数に影響するため、三次元電磁界シミュレータ「CST Studio Suite (AET)」を使用し、実際の測定環境を模擬して HTS コイルを設計することで設計精度を高めた。

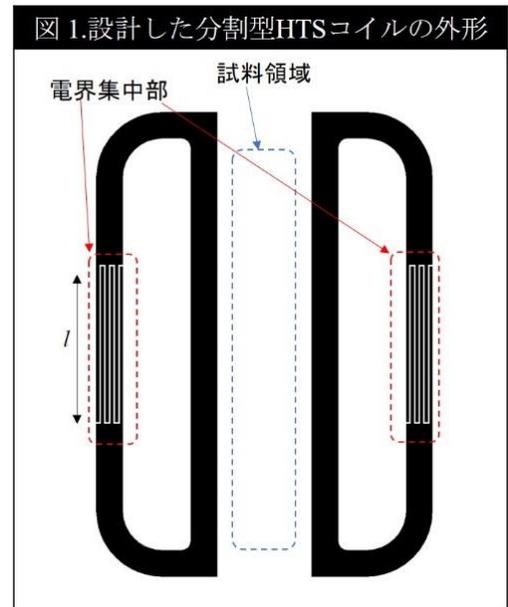
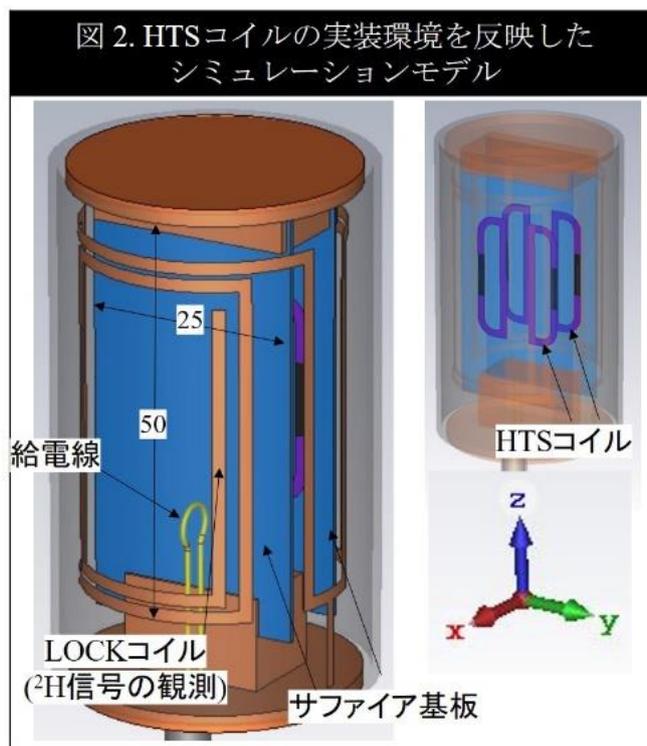


図2にHTSコイルの実装環境を反映したシミュレーションモデルを示す。常伝導金属の真空チャンバー内部にHTSコイルを設置し、電力を入出力するための給電線、およびLOCKコイルをモデリングした。また、後述の一次作製の結果から得られたサファイア基板の実効誘電率 ($\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z = (9.00, 8.51, 11.28)$) を設定した。図3にシミュレーションから得られた分割型HTSコイルの周波数特性を示す。4つの共振器を磁界結合させているため、低周波側から(a), (b), (c), (d)の4つの共振ピークが出現することを確認した。図4にそれぞれの共振ピークにおける磁界分布のシミュレーション結果を示す。図4より、(b)の共振ピークにおいて試料領域に均一な高周波磁場が発生することを明らかにした。図5に(b)の共振ピークにおける $X = Y = 0$ のZ軸方向で解析した高周波磁場マップの計算結果を示す。図5から高周波磁場の均一度は16 mmであるため、目標としている15 mm以上の均一度を満たしている。次に(b)の共振ピークを設計目標範囲(604 MHz \pm 4 MHz)に収めるために、電界集中部の長さ l を変化させることで共振周波数を調整した。図6に電界集中部の長さに対する共振周波数のシミュレーション結果を示す。図6が示す通り、電界集中部の長さが8.4 mmのとき(b)の共振ピークが目標範囲内の602 MHzとなる。



の共振ピークにおける磁界分布のシミュレーション結果を示す。図4より、(b)の共振ピークにおいて試料領域に均一な高周波磁場が発生することを明らかにした。図5に(b)の共振ピークにおける $X = Y = 0$ のZ軸方向で解析した高周波磁場マップの計算結果を示す。図5から高周波磁場の均一度は16 mmであるため、目標としている15 mm以上の均一度を満たしている。次に(b)の共振ピークを設計目標範囲(604 MHz \pm 4 MHz)に収めるために、電界集中部の長さ l を変化させることで共振周波数を調整した。図6に電界集中部の長さに対する共振周波数のシミュレーション結果を示す。図6が示す通り、電界集中部の長さが8.4 mmのとき(b)の共振ピークが目標範囲内の602 MHzとなる。

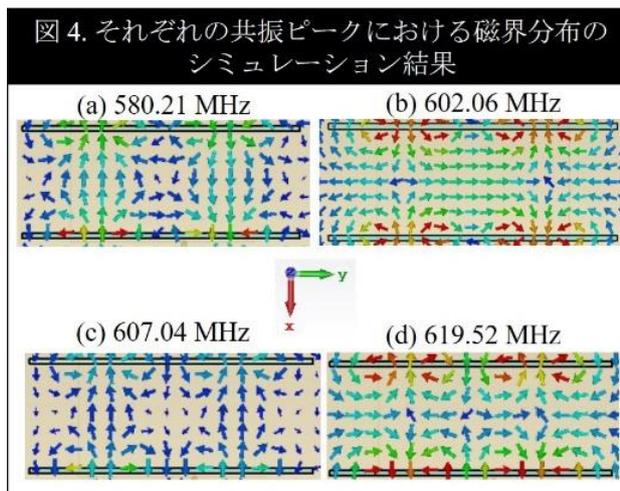
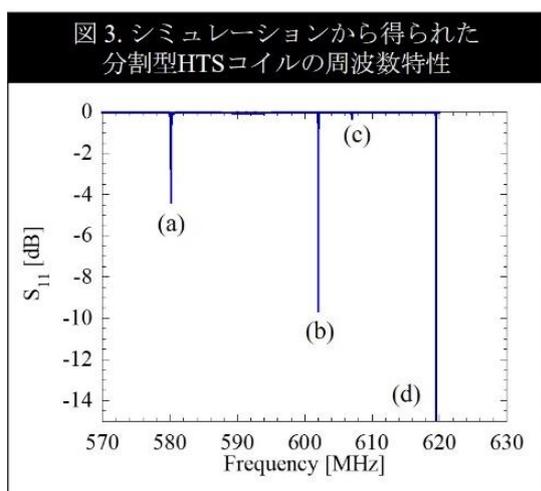


図 5. X=Y=0のZ軸方向のB1マップのシミュレーション結果

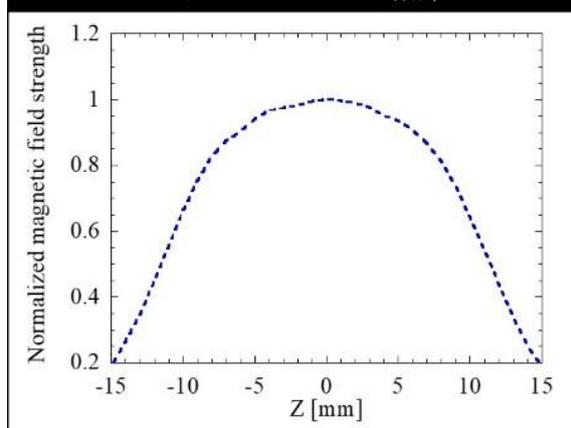
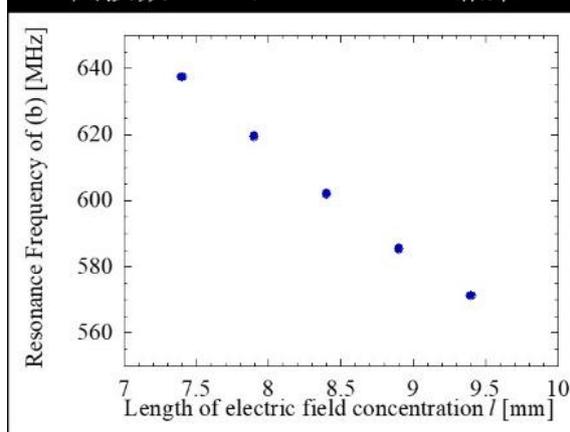
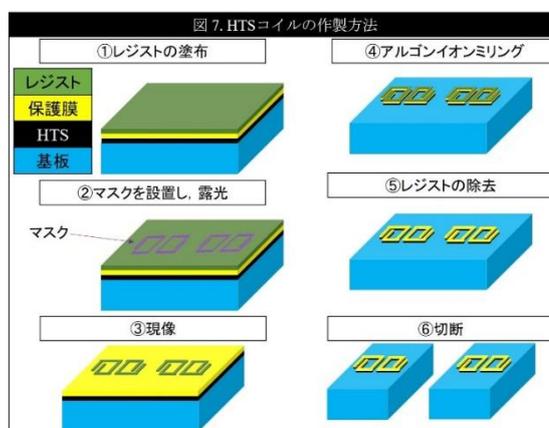


図 6. 電界集中部の長さに対する共振周波数のシミュレーション結果



4-2. 【分割型 HTS コイルの作製】

図 7 に HTS コイルの作製方法を示す. $50 \times 50 \times 0.5$ mm のサファイア基板の上に厚さ 300 nm の HTS 薄膜 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) を成膜したものを購入した. 設計した分割型のコイル構造を 2 つ配置したフォトマスクを作製し, フォトリソグラフィとイオンミリングによって, HTS 薄膜を分割型のコイル構造に加工した. 最後にサファイア基板を中央で切断することで, $25 \times 50 \times 0.5$ mm の分割型 HTS コイルを 2 枚作製した.



一次作製ではフォトリソグラフィおよびイオンミリングの加工は成功したが, サファイア基板を切断する工程で基板に亀裂が入り, 分割型 HTS コイルの 2 枚のうち 1 枚を破損した. サファイア基板に亀裂が生じた原因は, 構造的に脆弱な結晶欠陥が基板に含まれていた可能性が考えられる. 1 枚の分割型 HTS コイルだけではサンプルコイルとして使用できないため, NMR 信号を検出できなかった.

その一方で, 破損しなかった分割型 HTS コイルの周波数特性を測定し, シミュレーションで同様の周波数特性が得られるようにサファイア基板の誘電率を変化させた結果, サファイア基板の実効誘電率は $(\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z) = (9.00, 8.51, 11.28)$ であることを明らかにした.

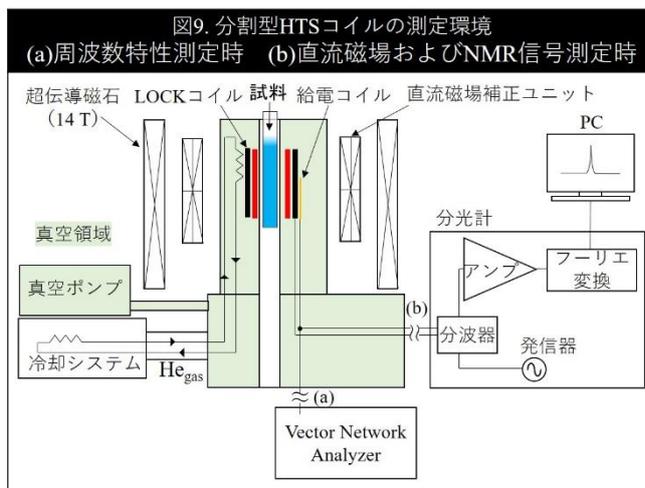
図 8 に二次作製した分割型 HTS コイルを示す.

図 8. 作製した分割型 HTS コイル



4-3. 周波数特性の測定

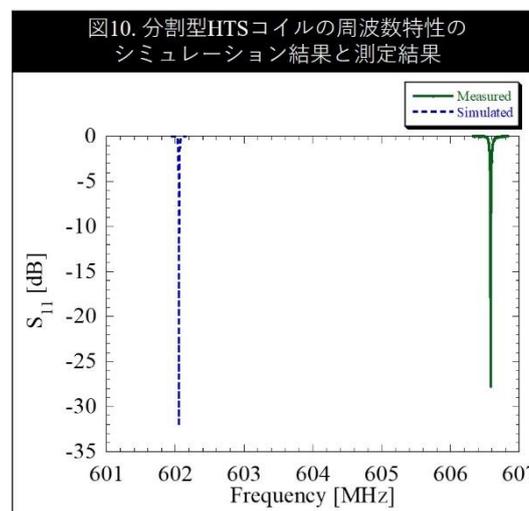
図9 (a)に分割型 HTS コイルの周波数特性の測定環境を示す. 作製した分割型 HTS コイルを NMR プロブ (日本電子株式会社) に実装した. これにターボ分子ポンプを接続し 5×10^{-2} Pa 以下の真空度になるまで排気を行った後, 冷却システムを使用し, 分割型 HTS コイルを 20 K 以下に冷却した. 分割型 HTS コイルと電氣的に結合させた給電コイルにベクトルネットワークアナライザ (N9923A, Agilent Technologies) を接続し, 分割型 HTS コイルの周波数特性を測定した. また, Q 値は式(1)から算出した.



$$Q = \frac{f_0}{f_2 - f_1} \quad (f_2 > f_1) \quad (1)$$

ここで, f_0 はコイルの共振周波数, f_1 および f_2 はベースラインから 3 dB 低下した周波数を表す. また, 分割型 HTS コイル単体の特性と試料挿入時の特性を明確に区別するために, 試料なし・ありのそれぞれの測定環境で分割型 HTS コイルの周波数特性を測定した.

図10に試料を挿入しない環境における分割型 HTS コイルの周波数特性のシミュレーション結果と測定結果の比較, および測定結果の拡大図をそれぞれ示す. 図10より, シミュレーションから得られた分割型 HTS コイルの共振周波数は 602.052 MHz であり, 測定結果は 606.589 MHz だった. シミュレーション結果に対する測定結果の差は僅か 4.537 MHz (+0.76%) であるため, 非常によく一致することを確認した. 作製した分割型 HTS コイルの共振周波数が僅かに増加した原因は, 設計時に設定したサファイア基板の厚みや誘電率と比べて, 実際に使用した基板の厚みや誘電率が異なるためである. 式(1)から算出した Q 値は市販の銅製コイルと比べて約 21 倍の非常に高い値を有していることを示した.



4-4. 試料を挿入した時の周波数特性の測定結果

0.1 % Ethylbenzene in Aceton-d₆ (以下, 0.1 % EB) は ¹H 核の NMR 信号の SNR を評価するための標準試料であり, D₂O は様々な試料の重溶媒として使用される. 分割型 HTS コイルに 0.1% EB を挿入すると共振周波数は 0.202 MHz 減少し, D₂O を挿入すると 0.343 MHz 減少した. D₂O の誘電率が 0.1 % EB の誘電率よりも高いため, D₂O 挿入時に分割型 HTS コイルの共振周波数がより低下したと考えられる. 試料挿入時の分割型 HTS コイルの Q 値および楕円形 HTS コイルの Q 値を測定した結果, 試料なしの分割型 HTS コイルの Q 値を 100%としたとき, 0.1 % EB および D₂O 挿入時の Q 値はそれぞれ 90.3 %, 72.3%であり, 同様に楕円形 HTS コイルは 85.6 %, 63.5%だった. したがって, 電界集中部を試料領域から遠ざけた分割型 HTS コイルの方が試料挿入時の Q 値の減少を抑制することを明らかにした.

4-5. 高周波磁場分布の測定方法および測定結果

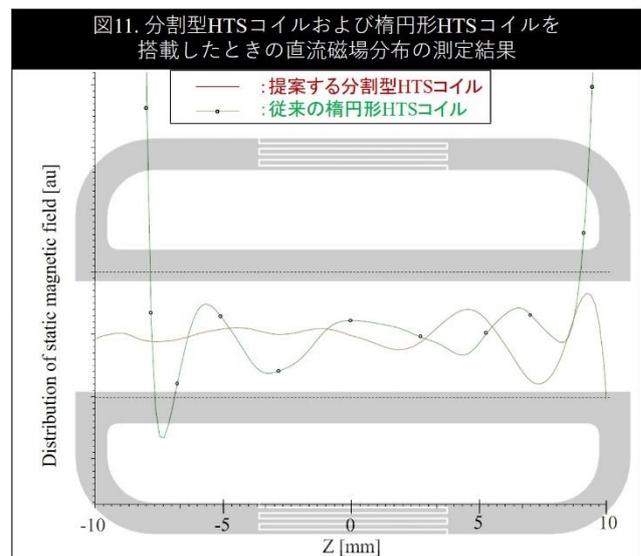
冷却環境は図 9(a)と同様であり, スペースの都合により高周波磁場の測定器を超伝導磁石に固定できないため, ゼロ磁場環境下で測定した. 試料領域に金属球を挿入し, 金属球の高さを変えながら分割型 HTS コイルの共振周波数を測定し, 変換式に代入することで高周波磁場の強度を算出した[2].

測定された高周波磁場マップはシミュレーション結果と非常によく一致し, 16 mm の試料領域に高周波磁場を発生していることから, 高周波磁場の均一度の目標 (15 mm 以上) を満たしていることを明らかにした.

4-6. 直流磁場分布の測定方法および測定結果

図 9 において(b)を接続した構成で直流磁場分布を測定した. 分光計に搭載される発信器から ²H の共鳴周波数である 92 MHz のパルスを出し, LOCK コイルに入力した. 試料から放出される ²H 核の NMR 信号を LOCK コイルで受信し, 信号強度が強くなるように直流磁場補正ユニットに入力する電流を調整することで直流磁場をできるだけ均一にした.

図 11 にスケールを合わせた分割型 HTS コイルの外形と分割型 HTS コイルおよび楕円形 HTS コイルを搭載したときの直流磁場分布の測定結果を示す. 従来の楕円形 HTS コイルは試料領域においてコイルの上下が直流磁場と交差するため, 直流磁場分布の端部が大きく歪む. 一方で, 分割型 HTS コイルは試料領域において直流磁場と交差しないため, 分割型 HTS コイル搭載時の直流磁場分布の歪みを楕円形 HTS コイルの歪みに対して 0.5 以下に抑制できた.



4-7. 共振周波数の微調整および周波数調整用のパドルの作製・評価

分割型 HTS コイルの共振周波数 (606.62 MHz) を ^1H の共鳴周波数である 599.57 MHz に近づけるために、コイル基板の裏面にサファイア基板を接着した。また、測定する試料ごとに誘電率が異なりコイルの共振周波数が変化するため、冷却中にコイルの共振周波数を調整可能なサファイアパドルを作製した。これを回転可能なシャフトと連結させることでサファイアパドルの位置を任意に変化させることができ、コイルの共振周波数を ^1H 核の 599.57 MHz に一致させた。その一方で、サファイア基板を接着したことによりコイルの Q 値は半減してしまった。Q 値が低下した原因は、サファイア基板を接着したことにより、不要共振がメインピークのすぐ近くに現れたためである。しかしながら、銅製コイルの Q 値と比較すると 10 倍以上の高い Q 値を維持しているため、銅製コイルの感度を上回ることが期待できる。

4-8. SNR の測定結果

^1H 核観測時の SNR を測定した。従来の楕円形 HTS コイルで測定された SNR は製品の SNR の 4 分の 1 以下だった。これは直流磁場が不均一であったことに加え、コイルの共振周波数を調整した結果、Q 値が目標値の 2 分の 1 以下にまで低下したことが原因である。一方、提案する分割型 HTS コイルを使用して測定した SNR は楕円形 HTS コイルで測定した SNR の 5.3 倍で、製品の SNR の 1.3 倍高い結果が得られた。したがって、提案する分割型 HTS コイルを使用することで SNR を改善できることを実証した。しかしながら、目標としていた銅コイルの 4 倍以上の感度は実現できなかった。感度が予想よりも上昇しなかった一つの原因は、①コイルの共振周波数を調整した際に Q 値が半減してしまっことが考えられる。また、従来の楕円形 HTS コイルよりも Z 軸方向の直流磁場が均一になったが、②XY 平面の直流磁場が十分に均一ではなかったことが考えられる。加えて、実装の都合上、分割型 HTS コイルと試料との距離は製品の銅製コイルと試料との距離よりも離れているため、③充填率が低下し、SNR の低下を引き起こしたと予想される。

4-9. 結論

均一な高周波磁場を 16 mm の試料領域に照射できることに加え、D₂O 試料挿入時に 72 % の Q 値を維持し、試料領域における直流磁場の歪みを従来の楕円形コイルの半分以下に抑制した分割型 HTS コイルを開発した。これを用いて ^1H 核の NMR 信号を測定し、従来の銅製コイルの SNR よりも 1.3 倍高い SNR を実現した。

5 今後の展望

① Q 値の回復

コイルの Q 値を回復するためにはメインピークのすぐ近くに現れた不要共振を小さくする必要がある。そこで、給電線の位置を微調整し、不要共振と給電線の整合を悪化させ、不要共振を小さくすることを検討している。

② XY 平面の直流磁場の均一性改善

XY 平面の均一性を高める一つの方法として、通常は製品保護のために入力電流が制

限されている直流磁場補正ユニットに、より強い電流を入力することで、直流磁場の均一性を高められる可能性がある。

③ 充填率の改善

すでに、充填率を改善する新しいコイル構造の設計に着手している。新しいコイル構造は今回提案した分割型 HTS コイルよりも試料に近い位置に配置しており、シミュレーションの結果から充填率の上昇が期待できる。

6 研究成果の発信方法（予定を含む）

1. 16th European Conference on Applied Superconductivity, “Development of High-Temperature Superconducting Split-type RF Coil for NMR Probe,” T. Fujita, K. Toshima, K. Sakuma, N. Sekiya, 1-EP-MD-13S
2. （予定）国際学会（Applied Superconductor Conference 2024）で研究成果を報告するとともに、学術論文に投稿する。

【参考文献】

- [1] N. Sekiya, et al., “Design of NMR RF Probe Constructed With High-Temperature Superconducting Elliptical-Coupled Resonators,” *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 29, no. 5, Aug. 2019.
- [2] W. Barry, et al., *Proceeding, Particle Accelerator Conference*, 1987.