

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 10 月 18 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04377

研究課題名（和文）表面放射電波を利用した弱磁場・低RF方式NMRの測定原理とコア技術の開発

研究課題名（英文）Research and development of nuclear magnetic resonance system with low magnetic field and frequency of radio wave

研究代表者

孫 勇（Sun, Yong）

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：60274560

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,600,000円

研究成果の概要（和文）：核磁気共鳴計測は、先端医療や新薬開発などをはじめ、医療診断や新材料開発に欠かせない重要な分析技術である。より高い分解能を追求するため、各国では競って、強磁場・高電波周波数の方向に突き進んでいる。一方、先端材料の研究開発や地球外空間での利用では、空間的分解能より、高感度や小型化などは最優先の課題として要求されている。

本研究では、従来のコイル型電波送受信方式を改め、容量型の電波送受信方式を開発し、高い感度とパワーでの電波送受信を通じて、核磁気共鳴計測における最大課題のノイズ問題を解決し高感度と小型化を実現する。本研究では、容量型電波送受信方式の確立とそのコア技術の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

核磁気共鳴計測の最大課題はノイズの問題である。ノイズは試料自身からのものよりも、環境（機器自身含む）からのものの方が遥かに大きい。機器ノイズを減らすためには、信号の増強とノイズの遮蔽から着手する必要がある。

本研究ではまず、容量型の電波送受信方式を開発し、電波のハイパワーを実現する。更に、試料周辺での受信電波を音波に変換して試料の遠方で再び電気信号として取り出し、ノイズの影響を遮蔽する。以上の方法でNMR計測の高感度と小型化を実現する。

現在、理論と技術設計が既に完了した。また、容量型電波送受信デバイスの作製とテストも行った。知的財産

研究成果の概要（英文）：Nuclear magnetic resonance (NMR) measurement is an important technique that is indispensable for medical diagnosis and material development, including advanced medicine and drug development. In order to pursue higher resolution, strong magnetic field and high radio frequency are used. On the other hand, in research on advanced materials, high sensitivity and miniaturization of the NMR system are also required.

In this research, the conventional coil radio wave transmission/reception system was changed, and a capacitive transmission/reception system was developed to solve the noise problem in NMR system with high sensitivity and power through realizing miniaturization. Specifically, we established a capacitive radio transmission and reception system and developed its core technique.

研究分野：電気計測

キーワード：低磁場と低周波数核磁気共鳴 非コイル型電波照射と検出 弾性表面波素子 表面型電波アンテナ 表面型電波検出器 グラフェン薄膜 容量型電波発信機器 容量型電波受信器

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

核磁気共鳴(NMR)装置は名の通り、原子核中の核スピンの量子情報を取り出すものである。この情報の取得に外部磁場 B と RF 電波が必要である。磁場強度により、核スピンの傾斜角度(準位分裂)が決められ、準位分裂が RF 電波エネルギーと同程度である。磁場印加しながら適切な RF を照射すれば、核スピンの励起され、ある角度へ傾ける。励起状態は不安定で、時間が経てば再び RF 電波を放出し元の状態に戻る。その時に放出した RF を検出すれば核スピン情報が得られるわけである。

磁場強度 B と RF 角周波数 ω の間に $\omega = \gamma B$ のような関係が成立する。 γ は核磁気回転比と呼ばれ原子核による定数である。 $\omega = \gamma B$ 定数なので、磁場を強くすれば高い周波数で測定しなければならない。逆に、低い周波数での精密測定ができれば強力な磁場は要らない。弱磁場が装置の小型化に繋がるが、低周波数では電波エネルギー密度が低く高精度の検出技術が必要となる。これは NMR 磁石大型化要因の一つである。

NMR 装置応用の多様性が求められている。化学、バイオ及び材料科学の分野では、広い温度範囲や真空中での測定、極微量な試料、表面測定、液体やナノ粒子の測定或いは地球外の天体上での測定などが要求される。例えば、ナノ粒子や DNA、タンパク質等の計測では、fg (10^{-9} mg) 試料への対応が必要となってくる。従って、感度の低い従来のコイルでの RF 検出は難しくなり、磁場強度を増やしても解決できる問題ではない。

現在、最小のコイルは直径 450 μ m のものがある。また、平面型のものには、長さ 1mm、幅 500 μ m、厚さ 38 μ m のものもあるが、いずれも実用化されていない。本研究で開発するのは、無コイル RF 発生・検出・試料台を一体化したもので、弾性表面波(SAW)デバイスの表面放射電波を利用したものである。

圧電体表面に弾性波を走らせアンテナを設置すれば、電荷の発生・移動・消滅に伴い RF 電波が放射される。表面付近 1 波長範囲内において、電波エネルギー密度の高い空間領域が形成される。これは、弾性波によって放射電波が圧縮されたからである。例えば、1GHz 電波の波長が約 1m であり、エネルギーは 1m の空間に分散される。しかし、同周波数の電波は、圧電体中での波長は 1 μ m しかないので、エネルギー密度は真空中より 10^6 倍も大きくすることができる。従って、極微量の試料でも圧電体表面に設置すれば効率的照射・高精度検出が可能となり、弱磁場・低 RF 方式 NMR の実現が保障される。

本研究室では、SAW デバイスからの放射電波を利用して、各種材料の物性評価を行い、ノウハウを積み重ねてきた。まず、ナノ材料 C_{60} 及び C_{70} 薄膜吸収係数の温度依存性を測定したり、カーボンナノチューブに金属 非金属転移特性の存在も確認したりしてきた。また、Si、Ge 及び SiC 結晶に対してドナーとアクセプター不純物の量子物性の計測を行った。最近、グラフェン、金属ガラス、DNA、表面超伝導などについても評価しており、吸蔵合金中水素残存量計測、バイオ材料中の抗原・抗体反応の同定も行った。

2. 研究の目的

NMR 装置は、生命・材料科学や医療・医薬品・食品開発などの幅広い分野に欠かせない精密な分析手段となっている。原理上、次世代 NMR 装置の開発には二つの流れがある。一つは強磁場・高い無線周波数方式で、強磁場技術は決め手となっている。もう一つは弱磁場・低 RF 方式で、微弱 RF 信号の発生・検出及び試料への照射などに新たな技術突破が求められている。現在、超伝導磁石の実用化に伴い強磁場方式は主流となっているが、本研究では、従来のコイル RF 方式を改め、表面放射電波を利用した無コイル RF 発生・検出・試料照射一体化のコア技術を開発する。これによって RF 電波エネルギー密度は従来方式の 10^6 倍まで高められ、試料への効率的電波照射及び精密的検出を実現し、携帯可能な小型 NMR 装置の開発を目指す。

3. 研究の方法

本研究は、弱磁場・低 RF 方式 NMR 用の RF 発生・検出・試料台一体化のコア技術開発を目的として、研究期間内には理論設計、性能評価及び NMR 原理機の試作を行う。そのためには RF 発生・検出用 SAW デバイスの周波数帯域の拡張が重点になる。その解決策として、各周波数帯域 SAW デバイスの組み合わせ方式と広帯域・高調波方式を採用する。また、試料への効率的電波照射および試料からの放射電波の高精度検出を実現するためには、電波の空間的分布について光学および電氣的に計測し確認する。更に、理論計算も行いシミュレーションと実測結果の両面から、電波放射用 SAW デバイスの設計と作製を行う。

4. 研究成果

(1) 放射電波の検出 電波の強さも含め、SAW デバイス表面付近での分布は、NMR 測定に重要なファクターである。また、空間的分布は、電波の効率的試料照射においても重要である。理論予測に加え、実測でその分布を確認する必要がある。

光学的及び電氣的実測法は、SAW デバイス表面付近の電波分布の確定には有効であるが、測定法の空間分解能などの問題もある。実際、これらの方法を使わなくても、特性既知の試料を SAW デバイス表面付近に設置し、その特性評価を通じて電波の特性を間接的に評価することもできる。まず、グラフェン薄膜を付けた Si 結晶を用いて評価を行った。

図 1 (a)に測定原理の概念図、(b)と(c)に SAW デバイス(LiNbO₃)の入出力信号パターン、(d)に出力信号のフーリエ処理の結果および(e)に 15K と 300K の温度における出力信号の時間遅延を示している。

(001)Si 単結晶の基板に 100nm の SiO₂ 絶縁薄膜を付け、その上に 1 層から 5 層までのグラフェン膜を作製した。グラフェン層の数によって、特性既知の Si への入射電波強度を制御した。また、矩形波入力信号 (b)に対して、出力信号は SAW デバイスの基本周波数 50MHz のパルス(c)が時間遅延をもって観測された。この出力波形に低周波成分が混ざっていることも明らかである。フーリエ処理を通じてノイズの低周波成分を除き、その包絡線から出力信号の遅延時間を求めた。また、出力信号の強さは図 1 (d)の RMS を用いた。

図 1(a)に示した SAW デバイスと試料との位置設定で、SAW デバイスの入力電極から高周波信号を入れると、弾性表面波が発生し出力電極の方向に伝搬すると同時に、圧電ポテンシャルが空間に広がり試料に導入される。試料表面にグラフェン膜を形成すれば試料に導入する電界の強度が制御できる。

以上の測定条件下では、出力信号の強さから Si 試料の電波吸収強度、更に信号の時間遅延から Si 試料中キャリアとの相互作用強度(或は粘性)が評価でき、つまり、本研究が目指している SAW デバイス表面から放射する電波の強度が計測できるようになる。

図 2 には、SAW デバイスだけ、SiO₂/Si、1,2,5 層グラフェン/SiO₂/Si の五つの試料に対する測定結果をまとめて示したものである。250K 以下の低温領域では、SAW デバイスから放射された電波は、その近傍に設置された試料中のキャリアとの強い相互作用が、電波の吸収と伝搬時間の遅延という現象から初めて確認されている。

SAW デバイスの表面から漏れている圧電ポテンシャルは、その近傍に設置された試料に導入できることが確認された。特性既知の Si 試料を用いて実験した結果、電界が相当な強度を持ち単層グラフェン膜を透過できることを判明した。今後の課題として、グラフェン膜を通じて、磁界成分の少ないこの局在電界を放射電波への変換を実現することであり、磁気的エネルギーの割合を増やすことである。そうすることによって、局在電界は電波となり、NMR 装置に利用されることを期待している。

(2) 放射アンテナの設計 弾性表面波が通過する際には SAW デバイス表面付近に交流電界が励起されるが、電波として放射するためにはアンテナが必要である。図 3 に作製した電波放射デバイスの設計図を示す。通常の SAW デバイスの入出力櫛状電極の間の弾性表面波通路に、異なる長さをもつ棒状アンテナを形成する。異なる長さによって、電波放出の効率を調整する。放射電波周波数は、櫛状電極の周波数と同程度である。

測定試料は直接的にアンテナ上に密着させ照射効率を増加させる。従来の電波照射では試料をコイルの中に設置することより、照射効率の増加だけでなく、電極と試料を丸ごと電磁遮蔽できる。

また、電波の検出も従来の方法と異なり、試料から放射した電波を検出することではなく、アンテナから放射した電波エネルギーの減少から直接換算する。具体的には、SAW デバイスの入出力信号強度の差から検出する。入出力信号の差は放出した電波の強度に相当する。

この電波の照射と検出方法では、試料付近での電波は音波に変換され、全く電波と相互作用の性質を持っていないのが特徴である。音波による NMR 情報の伝搬で電磁ノイズの影響を

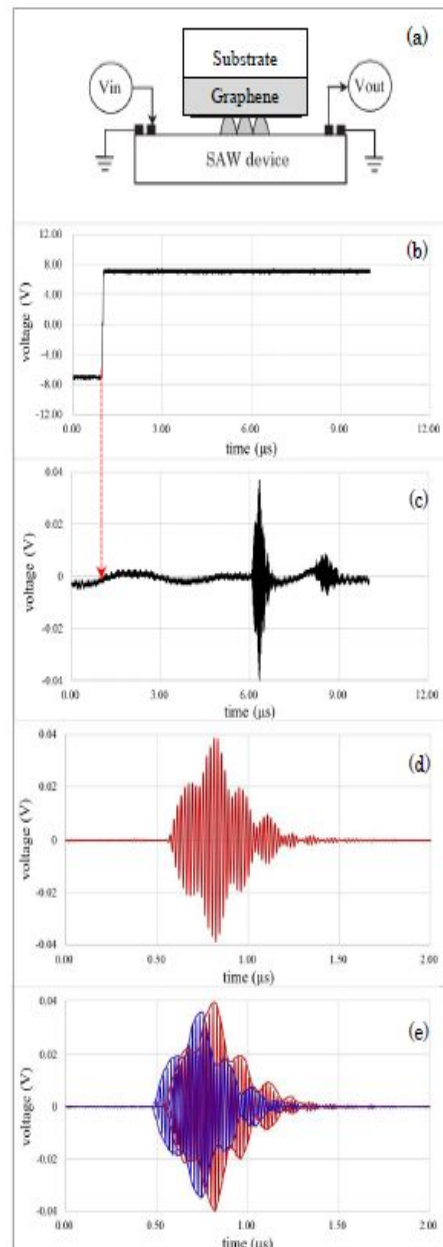


図 1. SAW デバイス表面付近にグラフェン膜付きの Si 結晶を設置し、放射電波の特性を評価する

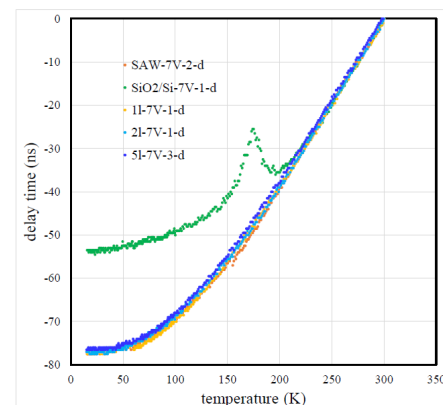


図 2. $V_{pp}=5V, 7V, 9V$ での入力パルス信号における各種試料設置状態下、表面波遅延時間の温度依存性

回避できた。また、試料を通過した後、音波信号は、再び出力電極によって電気信号に変換される。

(3) グラフェンアンテナ電極の特性 本研究では、試料と電波送受信電極と直接接触するため、化学的安定性を考慮し、グラフェンを電極材料として利用した。しかし、グラフェンと基板とは弱い分子間力で結合されること、伝導率は基板からの影響を受けること、基板との界面間熱応力が大きいこと等は予想外に無視できないことを判明した。図4にグラフェンとLiNbO₃基板界面間の熱応力特性を示す。室温付近において、グラフェンの熱膨張係数は負で、LiNbO₃の熱膨張係数は正である。この差により、グラフェンの電気的特性に不安定性をもたらす。

図5には、音波がグラフェン電極を通過したときの弾性表面波強度の入力信号強度依存性を示す。グラフェンの成長温度は292Kである。成長温度付近±0.5Kの範囲で弾性表面波は著しく不安定であることはよく分かる。ただし、成長温度以外の領域では、温度に対しても入力信号強度に対しても安定である。この結果から分かるようにグラフェン電極の作製温度は、NMR装置の使用温度範囲を考慮して設定する必要があると理解できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 22 件)

Y. Sun, K. Kirimoto, H. Kamada, K. Onishi, D. Etoh, S. Yoshimura, and S. Kanemitsu: Sliding-friction-dependent stress at the graphene /LiNbO₃ interface around the critical temperature of stress-free state, AIP Advances 9, 025316 (1-10) (2019). 査読あり、DOI: 10.1063/1.5050861、<https://doi.org/10.1063/1.5050861>

G. Jin, K. Okamura, Y. Suzuki, Y. Sun, Y. Chikaura, and M. Ando: Small Angle X-Ray Scattering Imaging of Soft Tissue by Using Laue Diffraction Optical System, Open Journal of Medical Imaging 8, (2018) 54-63. 査読あり、DOI: 10.4236/ojmi.2018.83007

K. Onishi, K. Kirimoto and Y. Sun, Coupling behaviors of graphene/SiO₂/Si structure with external electric field, AIP Advances, 査読有, Vol.7, No.2, 2017, 025113, pp.1-17. 7.

R. Skibiński, J. Golak, K. Topolnicki, H. Witała, E. Epelbaum, H. Kamada, H. Krebs, Ulf-G Meißner, A. Nogga, Modern chiral forces applied to the nucleon–deuteron radiative capture, Few-Body Systems, 査読有, Vol.58, No.2, 2017, 28. DOI: 10.1007/s00601-016-1190-1.

H. Kamada, O. Shebeko, A. Arslanaliev, Triton binding energy of Kharkov potential, Few-Body Systems, 査読有, Vol.58, No.2, 2017, 70. DOI: 10.1007/s00601-017-1241-2.

H. Witała, J. Golak, R. Skibiński, K. Topolnicki, E. Epelbaum, K. Hebeler, H. Kamada, H. Krebs, U-G Meißner, A. Nogga,

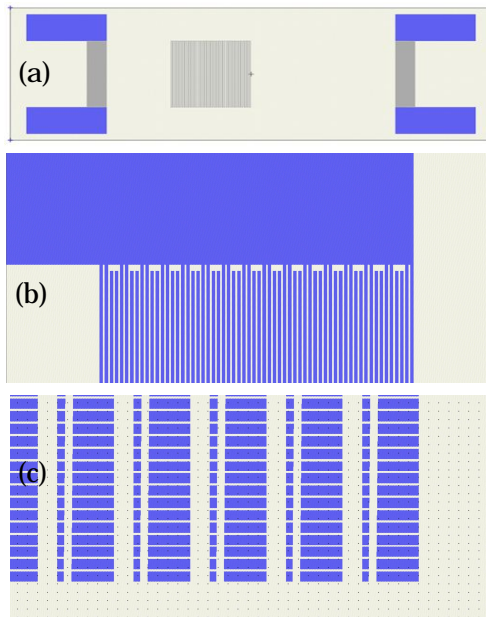


図3. (a)SAW デバイス及びアンテナの配置。(b) 櫛状電極の拡大図。(c)アンテナの拡大図

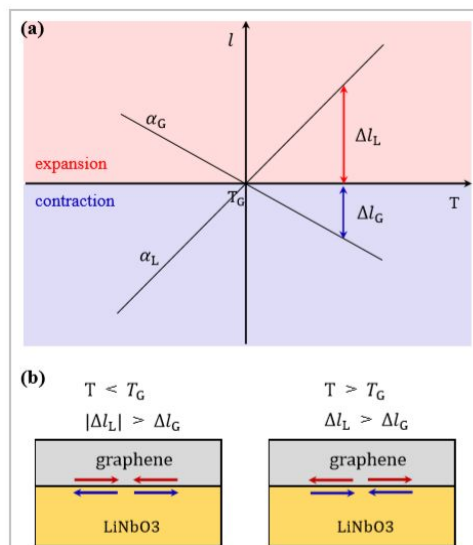


図4. グラフェン電極とLiNbO₃基板界面間の応力特性

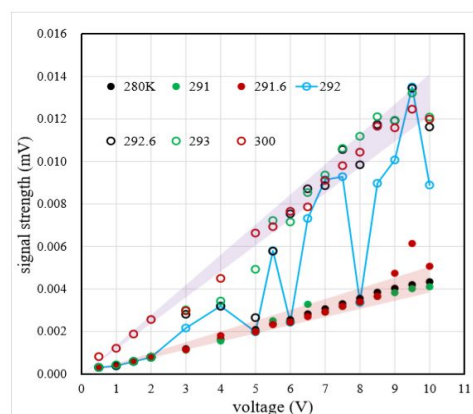


図5. グラフェン電極を通過した弾性表面波強度の入力信号強度依存性

Role of the total isospin 3/2 component in three-nucleon reactions, *Few-Body Systems*, 査読有, Vol.57, No.12, 2016, pp.1213-1225. DOI: 10.1007/s00601-016-1156-3.

J. Golak, R. Skibiński, H. Witała, K. Topolnicki, H. Kamada, A. Nogga, L. E. Marcucci, Muon capture on 3H, *Phys.Rev.C*, 査読有, Vol.94, No.3, 2016, 034002. DOI: 10.1103/PhysRevC.94.034002.

〔学会発表〕(計 36 件)

D. Eto, S. Yosimura, Y. Sun: Propagation properties of surface acoustic wave passing through graphene/LiNbO₃ interface, 1P1-5, 15:40~17:40, The 39th Symposium on Ultrasonic Electronics (USE 2018), Monday 29th – Wednesday 31th, October 2018, Doshisha University Muromachi Campus Kambaikan Kamigyo-ku, Kyoto, Japan, 査読有.

G. Jin, S. J. Seo, N. Sunaguchi, Y. Suzuki, Y. Sun, J. K. Kim, R. Gupta, M. Ando, Improving the spatial resolution by thinning Laue Angular Analyzer in X-ray Dark-Field Imaging Optics, PC1-14, Wednesday, June 13, The 13th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI 2018), June 10 to 15, 2018, Taipei International Convention Center, Taiwan, 査読有.

R. Inagaki, T. Noge, K. Sonoda, K. Kirimoto, Y. Sun: Mechanical properties of lithium-ion battery electrode, 1P2-15, 15:40~17:40, The 38th Symposium on UltraSonic Electronics (USE2017), Wednesday 25th – Friday 27th, October 2017, Tagajo City Cultural Center, Tagajo, Miyagi, Japan, 査読有.

M. Ando, A. Badrutdinov, K. Deasy, R. Gupta, Y. Higashi, K. Hyodo, S. Ichihara, G. Jin, J. K. Kim, G. Li, K. Mori, S.J. Seo, D. Shimao, Y. Sun, N. Sunaguchi, Y. Suzuki, T. Yuasa, Technical Aspect of X-ray Dark-Field Imaging, The 12th Asian Meeting on Synchrotron Radiation Biomedical Imaging (AMSI2017), 20-23 Jule, 2017, Huanqiu International Hotel, Urumqi, China, 査読有.

G. Jin, S. J Seo, N. Sunaguchi, Y. Suzuki, Y. Sun, J. K. Kim, T. Yuasa, M. Ando, S. Ichihara, R. Gupta, Installation of X-ray Dark Field Imaging Optics at the Pohang Light Source Beamline BL6C-PLS, The 12th Asian Meeting on Synchrotron Radiation Biomedical Imaging (AMSI2017), 20-23 Jule, 2017, Huanqiu International Hotel, Urumqi, China, 査読有.

西島大矢, 小副川 裕太, 中尾 基, 坪田 敏樹, 長町 信治, Ge 基板上での CVD ダイヤモンドの合成による GeV センターの形成, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-412-7, 2017, 査読無.

小田 勝, 西行響, 赤木啓人, 近藤久雄, コロイド状半導体量子ドットにおける増幅キャリア抽出法の新開発, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年 9 月 13 日 ~ 9 月 16 日, 査読無.

K. Sezaimaru, F. Nakashima, Y. Sun and K. Onishi, Meyer-Neldel temperature on carrier transport of C₇₀ molecular solid, Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference 2016, Wednesday, 9th November 13:30 Poster Session Gallery Poster presentation-Abstract ID: 373. pp. 33-34, Book of Abstracts, University Pompeu Fabra, Barcelona Nov 9-11, 2016, 査読有.

R. Inagaki, T. Noge, K. Sonoda, K. Onishi, K. Kirimoto and Y. Sun, Mechanical properties of lithium-ion battery electrode, 1P1-7, 15:10~17:10, The 37th Symposium on UltraSonic Electronics (USE2016), Wednesday 16th – Friday 18th, November 2016, Pukyong National University, Busan, Korea, 査読有.

矢野岳人, 赤木啓人, 小田 勝, 近藤久雄, コロイド状半導体量子ドットにおける増幅キャリア抽出法の提案と開発, 平成 28 年度応用物理学会九州支部学術講演会, 2016 年 12 月 3 日 ~ 12 月 4 日, 査読無.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称: 励振装置及び励振方法

発明者: 孫 勇、鎌田 裕之、大澤 綾之、桐本 賢太

権利者: 国立大学法人 九州工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2017-109184

出願年: 平成 29(2017)年 6 月 1 日

国内外の別: 日本国

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

https://research02.jimu.kyutech.ac.jp/html/174_ja.html

<http://www.ccr.kyutech.ac.jp/professors/tobata/t5/t5-1/entry-537.html>

<http://www.ccr.kyutech.ac.jp/professors/tobata/t5/t5-2/entry-2710.html>

http://www.tobata.kyutech.ac.jp/professor/kamada_hiroyuki

<https://www.kct.ac.jp/seeds/dennkidenshi/kirimoto.html>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 鎌田 裕之

ローマ字氏名: (KAMADA, Hiroyuki)

所属研究機関名: 九州工業大学

部局名: 大学院工学研究院

職名: 教授

研究者番号(8桁): 80343333

研究分担者氏名: 中尾 基

ローマ字氏名: (NAKAO, Motoki)

所属研究機関名: 九州工業大学

部局名: 大学院工学研究院

職名: 教授

研究者番号(8桁): 70336816

研究分担者氏名: 小田 勝

ローマ字氏名: (ODA, Masaru)

所属研究機関名: 九州工業大学

部局名: 大学院工学研究院

職名: 准教授

研究者番号(8桁): 30345334

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 桐本 賢太

ローマ字氏名: (KIRIMOTO, Kenta)

研究協力者氏名: 森元 史朗

ローマ字氏名: (MORIMOTO, Fumio)