

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6362964号  
(P6362964)

(45) 発行日 平成30年7月25日(2018.7.25)

(24) 登録日 平成30年7月6日(2018.7.6)

(51) Int.Cl. F I  
**GO 1 N 24/10 (2006.01)**  
 GO 1 N 24/10 5 1 O D  
 GO 1 N 24/10 5 1 O L  
 GO 1 N 24/10 5 2 O B

請求項の数 11 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2014-167768 (P2014-167768)	(73) 特許権者	504160781
(22) 出願日	平成26年8月20日 (2014. 8. 20)		国立大学法人金沢大学
(65) 公開番号	特開2016-45016 (P2016-45016A)		石川県金沢市角間町ヌ7番地
(43) 公開日	平成28年4月4日 (2016. 4. 4)	(74) 代理人	100121120
審査請求日	平成29年7月10日 (2017. 7. 10)		弁理士 渡辺 尚
		(74) 代理人	100094145
			弁理士 小野 由己男
		(72) 発明者	北川 章夫
			石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内
		(72) 発明者	河合 一樹
			石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子スピン共鳴測定装置、半導体装置、及び電子スピン共鳴の測定方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

測定対象物に対して第1方向に第1磁場を印加する磁場印加部と、  
 前記測定対象物に対して第2方向に交流磁場である第2磁場を印加するインダクタ部と、

前記インダクタ部と接続されて発振回路を形成し、素子パラメータを変化することにより前記第2磁場の周波数を変化させる発振回路形成部と、

前記第2磁場の周波数に対応する前記発振回路の発振周波数を計数する発振周波数計数部と、

前記発振周波数と前記素子パラメータとを関連づけて、前記発振周波数の前記素子パラメータについての関数として表現される前記測定対象物の電子スピン共鳴スペクトルを取得するスペクトル取得部と、

を備える電子スピン共鳴測定装置。

【請求項 2】

前記発振回路形成部は容量可変キャパシタを含み、前記素子パラメータは前記容量可変キャパシタのキャパシタンスである、請求項1に記載の電子スピン共鳴測定装置。

【請求項 3】

前記発振回路形成部は可変抵抗を含み、前記素子パラメータは前記可変抵抗の抵抗値である、請求項1又は2に記載の電子スピン共鳴測定装置。

【請求項 4】

10

20

前記インダクタ部と前記発振回路形成部とにより形成される前記発振回路は電圧制御発振器であり、前記素子パラメータは電圧である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電子スピン共鳴測定装置。

【請求項 5】

前記第 1 磁場は所定の強度を有する直流磁場である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電子スピン共鳴測定装置。

【請求項 6】

前記インダクタ部と前記発振回路形成部とは、同一の半導体装置上に形成されている、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の電子スピン共鳴測定装置。

【請求項 7】

測定対象物に対して第 1 方向に第 1 磁場を印加し第 2 方向に交流磁場である第 2 磁場を印加することにより、前記測定対象物において発生する電子スピン共鳴のスペクトルである電子スピン共鳴スペクトルを測定する電子スピン共鳴測定装置に用いられる半導体装置であって、

前記第 2 磁場を発生するインダクタ部と、

前記インダクタ部と接続されて発振回路を形成し、素子パラメータを変化することにより前記第 2 磁場の周波数を変化させる発振回路形成部と、を備え、

前記電子スピン共鳴スペクトルは、前記第 2 磁場の周波数に対応する前記発振回路の発振周波数の前記素子パラメータについての関数として表現される、半導体装置。

【請求項 8】

前記発振回路形成部は、キャパシタンスが印加する電圧により調整可能なバラクタを含む、請求項 7 に記載の半導体装置。

【請求項 9】

交流磁場である第 2 磁場を発生するインダクタ部と、前記インダクタ部と接続されて発振回路を形成し素子パラメータを変化することにより前記第 2 磁場の周波数を変化させる発振回路形成部と、を備える電子スピン共鳴測定装置における電子スピン共鳴の測定方法であって、

測定対象物に対して第 1 方向に第 1 磁場を印加するステップと、

前記素子パラメータを所定の範囲にて変化させながら前記第 2 磁場を前記測定対象物に対して第 2 方向に印加するステップと、

前記素子パラメータの各値における前記発振回路の発振周波数を計数するステップと、

前記発振周波数と前記素子パラメータとを関連づけて、前記発振周波数の前記素子パラメータについての関数として表現される前記測定対象物の電子スピン共鳴スペクトルを取得するステップと、

を含む電子スピン共鳴の測定方法。

【請求項 10】

前記第 2 磁場が前記測定対象物に印加されていないときの前記発振周波数と前記素子パラメータとの関係を表現するバックグラウンド関数を取得するステップをさらに含む、請求項 9 に記載の電子スピン共鳴の測定方法。

【請求項 11】

前記電子スピン共鳴スペクトルと前記バックグラウンド関数との交点を算出して前記測定対象物の電子スピン共鳴角周波数を算出するステップをさらに含む請求項 10 に記載の電子スピン共鳴の測定方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子スピン共鳴測定装置、電子スピン共鳴を測定するための半導体装置、及び、電子スピン共鳴の測定方法に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

従来、分子中や遷移金属に含まれる不対電子（互いに逆向きのスピンを有する2つの電子が対になっていない状態の電子）を測定するために、電子スピン共鳴を測定することが知られている。不対電子の存在は、例えば、分子の反応性及び遷移金属などの磁性特性に影響を及ぼす。

【0003】

電子スピン共鳴とは、分子中や磁性体材料などに所定の周波数（エネルギー）を有する磁界を印加した際に、分子中や磁性体材料に含まれる不対電子がより高いエネルギー準位に励起される現象である。電子スピン共鳴の発生時に測定対象に印加した磁界の測定対象による吸収量及びノ又は上記の所定の周波数などを測定することにより、測定対象の分子や磁性体材料などの種類や、測定対象の分子や磁性体材料などに含まれる不対電子量を測定できる。

10

【0004】

例えば、非特許文献1には、LC発振器と周波数分離器とを1チップの半導体装置上に形成した電子スピン共鳴検出器が開示されている。非特許文献1の電子スピン共鳴検出器においては、室温（ただし、冷却が必要）において $10^8$  スピン/(GHz)<sup>1/2</sup>の感度にて電子スピン（すなわち、不対電子量）を検出している。

【0005】

また、特許文献1には、サンプルに磁場を印加する磁石と、サンプルと一定関係の位置に配置されたインダクタと、インダクタに交流電流を供給する交流電圧源およびオペアンプと、その交流電流の周波数を変化させる周波数調整部と、変化された周波数ごとにインダクタのインダクタンスを計測するインダクタンス計測部と、を備えた磁気共鳴測定装置が開示されている。

20

特許文献1の磁気共鳴測定装置は、計測されたインダクタンスの虚部が特徴的な変化傾向を示す周波数に基づいて、サンプルの物性値を特定している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第5135578号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】ジェンス・アンダース (Jens Anders)、アレクサンダー・アンゲルホーファー (Alexander Angerhofer)、ジオヴァニ・ボエロ (Giovanni Boero)、「K-バンド・シングルチップ・電子スピン共鳴検出器 (K-band single-chip electron spin resonance detector)」、ジャーナル・オブ・マグネティック・レゾナンス (Journal of Magnetic Resonance)、エルゼビア (ELSEVIER) (オランダ)、2012年、第217巻、p. 19-26

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従来の電子スピン共鳴検出器及び磁気共鳴測定装置においては、不対電子量に対する測定信号（非特許文献1の電子スピン共鳴検出器において、測定信号はLC共振器の共振周波数変化。特許文献1の磁気共鳴測定装置において、測定信号はインダクタのインダクタンス。）の感度が低かった。そのため、例えば、非特許文献1においては、測定信号の測定感度を上げるために、PLL回路 (Phase Locked Loop、位相同期回路) とロックインアンプとを用いて測定信号を検出していた。

40

【0009】

また、従来の電子スピン共鳴検出器及び磁気共鳴測定装置においては、測定対象に印加する磁界の強度や周波数を直接変化することにより、上記の測定信号を得ていた。電子スピン共鳴の測定においては、測定対象に印加する磁界の強度は大きく、強磁界の磁界強度

50

を変化させるためには、大規模な電磁石などを用いる必要があった。

【0010】

さらに、測定対象に印加する磁界の周波数は高く（MHz～GHzオーダー）、従来の電子スピン共鳴の測定装置を扱うためには、高周波数の信号を扱うための専門的な知識を必要としていた。

【0011】

本発明の課題は、電子スピン共鳴測定装置において、測定装置の構造を単純化しより簡単に電子スピン共鳴を測定することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

以下に、課題を解決するための手段として複数の態様を説明する。これら態様は、必要に応じて任意に組み合わせることができる。

本発明の一見地に係る電子スピン共鳴測定装置は、磁場印加部と、インダクタ部と、発振回路形成部と、発振周波数計数部と、スペクトル取得部と、を備える。

磁場印加部は、測定対象物に対して第1方向に第1磁場を印加する。インダクタ部は、測定対象物に対して第2方向に第2磁場を印加する。第2磁場は交流磁場である。

発振回路形成部は、インダクタ部と接続されて発振回路を形成する。また、発振回路形成部は、素子パラメータを変化することにより第2磁場の周波数を変化させる。発振周波数計数部は、インダクタ部と発振回路形成部とにより形成される発振回路の発振周波数を計数する。発振回路の発振周波数は、第2磁場の周波数に対応する。

スペクトル取得部は、発振周波数と素子パラメータとを関連づけて、測定対象物の電子スピン共鳴スペクトルを取得する。電子スピン共鳴スペクトルは、発振周波数の素子パラメータについての関数として表現される。

【0013】

上記の電子スピン共鳴測定装置においては、磁場印加部が測定対象物に対して第1方向に第1磁場を印加した状態にて、インダクタ部が第2磁場を測定対象物に対して第2方向に印加する。このとき、発振回路形成部の素子パラメータを変化させることにより、インダクタ部から発生する第2磁場の周波数を変化させる。その結果、第2磁場が所定の周波数になった時に、測定対象物において電子スピン共鳴が発生する。

【0014】

測定対象物に第1磁場と第2磁場とが印加された状態にて、発振周波数計数部が、インダクタ部と発振回路形成部とにより形成される発振回路の発振周波数を計数する。このとき、発振回路の発振周波数は、第2磁場の周波数に対応している。その後、スペクトル取得部が、計数した発振周波数と素子パラメータとを関連づけて、電子スピン共鳴スペクトルを取得する。

【0015】

上記の電子スピン共鳴測定装置においては、発振回路形成部の素子パラメータを変化することにより、測定対象物に印加する第2磁場の周波数を変化している。これにより、高周波信号についての高度な知識を必要とすることなく、測定対象物に対して周波数を変化した第2磁場を印加できる。その結果、電子スピン共鳴の測定が簡単になる。

【0016】

また、上記の電子スピン共鳴測定装置においては、スペクトル取得部が、インダクタ部と発振回路形成部とにより形成される発振回路の発振周波数の、発振回路形成部の素子パラメータについての関数として電子スピン共鳴スペクトルを取得している。これにより、電子スピン共鳴により影響される測定信号（発振周波数）の測定感度を高めることなく、電子スピン共鳴スペクトルを取得できる。すなわち、上記の電子スピン共鳴測定装置においては、測定信号の測定感度を高める装置などが不要となる。その結果、電子スピン共鳴測定装置の構造を単純化できる。

【0017】

上記の電子スピン共鳴測定装置において、発振回路形成部は容量可変キャパシタを含ん

10

20

30

40

50

でもよい。このとき、素子パラメータは容量可変キャパシタのキャパシタンスである。これにより、容量可変キャパシタとインダクタ部とによりLC発振回路を形成できる。そして、容量可変キャパシタのキャパシタンスを変更して第2磁場の周波数を変化できる。

【0018】

上記の電子スピン共鳴測定装置において、発振回路形成部は可変抵抗を含んでもよい。このとき、素子パラメータは可変抵抗の抵抗値である。これにより、可変抵抗とインダクタ部とによりLR発振回路を形成できる。その結果、可変抵抗の抵抗値を変更して第2磁場の周波数を変化できる。

【0019】

上記の電子スピン共鳴測定装置において、インダクタ部と発振回路形成部とにより形成される発振回路は電圧制御発振器であってもよい。このとき、素子パラメータは電圧である。これにより、電圧を制御信号として第2磁場の周波数を変化できる。

【0020】

上記の電子スピン共鳴測定装置において、第1磁場は所定の強度を有する直流磁場であってもよい。これにより、上記の電子スピン共鳴測定装置においては、磁場の強度を変更するために大規模な電磁石などが不要となる。その結果、電子スピン共鳴測定装置を小規模化できる。

【0021】

上記の電子スピン共鳴測定装置において、インダクタ部と発振回路形成部とは、同一の半導体装置上に形成されていてもよい。これにより、電子スピン共鳴測定装置を小規模化できる。

【0022】

本発明の他の見地に係る半導体装置は、測定対象物に対して第1方向に第1磁場を印加し第2方向に交流磁場である第2磁場を印加することにより、測定対象物において発生する電子スピン共鳴のスペクトルである電子スピン共鳴スペクトルを測定する電子スピン共鳴測定装置に用いられる半導体装置である。半導体装置は、インダクタ部と発振回路形成部とを備える。

インダクタ部は、第2磁場を発生する。発振回路形成部は、インダクタ部と接続されて発振回路を形成する。また、発振回路形成部は、素子パラメータを変化することにより第2磁場の周波数を変化させる。

また、上記の半導体装置においては、電子スピン共鳴スペクトルは、第2磁場の周波数に対応する発振回路の発振周波数の素子パラメータについての関数として表現される。

【0023】

発振回路形成部は、キャパシタンスが印加する電圧により調整可能なバラクタを含んでもよい。これにより、電圧により簡単に発振回路の発振周波数を変更できる。

【0024】

本発明のさらに他の見地に係る電子スピン共鳴の測定方法は、電子スピン共鳴測定装置における電子スピン共鳴の測定方法である。電子スピン共鳴測定装置は、インダクタ部と発振回路形成部とを備える。インダクタ部は、交流磁場である第2磁場を発生する。発振回路形成部は、インダクタ部と接続されて発振回路を形成する。また、発振回路形成部は、素子パラメータを変化することにより第2磁場の周波数を変化させる。

【0025】

上記の電子スピン共鳴の測定方法は、以下のステップを含む。

測定対象物に対して第1方向に第1磁場を印加するステップ。

素子パラメータを所定の範囲にて変化させながら第2磁場を測定対象物に対して第2方向に印加するステップ。

素子パラメータの各値における発振回路の発振周波数を計数するステップ。

発振周波数と素子パラメータとを関連づけて、電子スピン共鳴スペクトルを取得するステップ。

10

20

30

40

50

## 【0026】

上記の電子スピン共鳴の測定方法においては、発振回路形成部の素子パラメータを所定の範囲にて変化させながら第2磁場を測定対象物に印加している。これにより、高周波信号についての高度な知識を必要とすることなく、測定対象物に対して周波数を変化した第2磁場を印加できる。その結果、電子スピン共鳴の測定が簡単になる。

## 【0027】

また、上記の電子スピン共鳴の測定方法においては、電子スピン共鳴スペクトルは、インダクタ部と発振回路形成部とにより形成される発振回路の発振周波数と、発振回路形成部の素子パラメータとを関連づけることにより取得される。すなわち、電子スピン共鳴スペクトルは、上記の発振周波数の上記素子パラメータとしての関数として取得される。

10

これにより、電子スピン共鳴測定装置において、電子スピン共鳴により影響される測定信号の測定感度を高めることなく、電子スピン共鳴スペクトルを取得できる。

## 【0028】

上記の電子スピン共鳴の測定方法は、第2磁場が測定対象物に印加されていないときの発振回路の発振周波数と素子パラメータとの関係を表現するバックグラウンド関数を取得するステップをさらに含んでもよい。

これにより、測定対象物の電子スピン共鳴による影響を受けない場合の発振周波数の素子パラメータとしての関数（バックグラウンド関数）を取得できる。

## 【0029】

上記の電子スピン共鳴の測定方法は、電子スピン共鳴スペクトルとバックグラウンド関数との交点を算出して測定対象物の電子スピン共鳴角周波数を算出するステップをさらに含んでもよい。これにより、比較的簡単な方法により電子スピン共鳴角周波数を取得できる。

20

## 【発明の効果】

## 【0030】

上記の電子スピン共鳴測定装置、半導体装置、及び電子スピン共鳴の測定方法により、電子スピン共鳴の測定装置の構造を単純化できる。また、より簡単に電子スピン共鳴を測定できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0031】

30

【図1】電子スピン共鳴測定装置の全体構成を示す図。

【図2】半導体装置と磁場印加部の線A - A'における断面図。

【図3】半導体装置の構成を示す図。

【図4】素子パラメータ調整部と発振周波数計数部とを有する半導体装置を示す図。

【図5A】容量可変キャパシタを含んだ発振回路形成部の一例を示す図。

【図5B】AMOS構造を有するバラクタを示す図。

【図5C】IMOS構造を有するバラクタを示す図。

【図5D】本実施形態における容量可変キャパシタの構成を示す図。

【図5E】可変抵抗を含んだ発振回路形成部の一例を示す図。

【図6】制御部の構成を示す図。

40

【図7】電子スピン共鳴の原理を示す模式図。

【図8】発振回路の発振周波数とキャパシタンスとの関係を示す図。

【図9A】電子スピン共鳴スペクトルの取得方法を示すフローチャート。

【図9B】バックグラウンド関数を取得するステップを含む電子スピン共鳴スペクトルの取得方法を示すフローチャート。

【図9C】測定対象物の同定及び/又は定量方法を示すフローチャート。

【図10A】電子スピン共鳴スペクトルの一例を示す図。

【図10B】発振周波数の実測値からバックグラウンド周波数を差し引いて電子スピン共鳴スペクトルとした場合の、電子スピン共鳴スペクトルを示す図。

【図11】無影響スペクトル部分からバックグラウンド関数を算出する方法を模式的に示

50

す図。

【図 1 2】発振周波数のキャパシタンスとしての関数として表現される電子スピン共鳴スペクトルの一例を示す図。

【図 1 3】磁化率と発振周波数との関係に基づいた電子スピン共鳴スペクトルの一例を示す図。

【図 1 4】他の実施形態の発振周波数計数部の構成を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0032】

1. 第 1 実施形態

(1) 全体構成

第 1 実施形態に係る電子スピン共鳴測定装置 100 の構成について説明する。まず、電子スピン共鳴測定装置 100 の全体構成について、図 1 を用いて説明する。図 1 は、電子スピン共鳴測定装置の全体構成を示す図である。電子スピン共鳴測定装置 100 は、半導体装置 1 と、磁場印加部 3 と、素子パラメータ調整部 5 と、発振周波数計数部 7 と、制御部 9 と、を備える。

半導体装置 1 は、測定対象物 M に対して印加する第 2 磁場を発生する。第 2 磁場は、半導体装置 1 の 1 の主面上に形成されたインダクタ部 11 (図 3) から発生する。従って、第 2 磁場は、半導体装置 1 の当該 1 の主面の法線方向に向けて発生する。

【0033】

そのため、電子スピン共鳴を測定する際、測定対象物 M は、半導体装置 1 の 1 の主面上に形成されたインダクタ部 11 に対応する箇所に配置される。なお、第 2 磁場を測定対象物 M に十分に吸収させるため、測定対象物 M を半導体装置 1 に配置する際の測定対象物 M の厚み (高さ) はある程度の高さがある方が好ましい。

また、半導体装置 1 の構成の詳細については、後ほど詳しく説明する。

【0034】

磁場印加部 3 は、図 1 に示すように、例えば、半導体装置 1 の左右又は上下方向に、半導体装置 1 を挟むように配置される。その結果、磁場印加部 3 は、半導体装置 1 の主面に平行な方向の平行磁場を第 1 磁場として、測定対象物 M に印加できる。

【0035】

具体的には、図 2 に示すように、第 2 磁場は、半導体装置 1 (インダクタ部 11) の主面の法線方向 (第 2 方向) に向けて伝搬する一方、第 1 磁場は、半導体装置 1 の主面に平行な方向、すなわち、第 2 磁場とは垂直な方向 (第 1 方向) の平行磁場として発生する。図 2 は、半導体装置と磁場印加部の線 A - A' における断面図である。

なお、第 1 磁場が発生する第 1 方向と第 2 磁場が発生 (伝搬) する第 2 方向とは、垂直の関係にある場合に限られず、半導体装置 1 及び磁場印加部 3 の電子スピン共鳴測定装置 100 への収納効率などを考慮して、任意の角度としてもよい。

【0036】

また、本実施形態において、磁場印加部 3 から発生する第 1 磁場は、所定の強度を有する直流磁場である。従って、磁場印加部 3 としては、例えば、市販の永久磁石などを用いることができる。すなわち、電子スピン共鳴測定装置 100 においては、磁場の強度を変更するために大規模な電磁石などを特に必要としない。その結果、電子スピン共鳴測定装置 100 を小規模化できる。

【0037】

素子パラメータ調整部 5 は、制御部 9 (後述) から入力した素子パラメータ調整信号に基づいて、半導体装置 1 に形成された発振回路形成部 13 (図 3) の素子パラメータを調整する素子パラメータ制御信号を、発振回路形成部 13 に出力する。本実施形態において、発振回路形成部 13 の素子パラメータは、電圧信号などのアナログ信号により制御される (すなわち、素子パラメータは電圧であるということもできる) ため、素子パラメータ調整部 5 としては、例えば、D/A コンバータ (デジタル - アナログコンバータ) を用いることができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 8 】

発振周波数計数部 7 は、インダクタ部 1 1 と発振回路形成部 1 3 とにより形成される発振回路において発生する発振波の発振周波数を計数する。また、発振周波数計数部 7 は、計数した発振周波数を制御部 9 へ送信する。従って、発振周波数計数部 7 としては、例えば、周波数カウンタなどを用いることができる。

## 【 0 0 3 9 】

制御部 9 は、測定対象物 M の電子スピン共鳴を測定する際の測定条件（例えば、第 2 磁場の周波数走査範囲、及び / 又は、素子パラメータの変化走査範囲）に基づいて、素子パラメータを調整するための素子パラメータ調整信号を生成し、素子パラメータ調整部 5 に出力する。

10

## 【 0 0 4 0 】

また、制御部 9 は、発振周波数計数部 7 から、計数された発振回路の発振周波数  $f$  を入力する。その結果、制御部 9 においては、制御部 9 において設定された素子パラメータと、入力した発振回路の発振周波数  $f$  とを関連づけて、発振周波数  $f$  の素子パラメータとしての関数として表現される電子スピン共鳴スペクトルを取得できる。

なお、制御部 9 の構成、及び、電子スピン共鳴スペクトルと発振周波数及び素子パラメータとの関係については、後ほど詳しく説明する。

## 【 0 0 4 1 】

## ( 2 ) 半導体装置の構成

次に、半導体装置 1 の構成について、図 3 を用いて説明する。図 3 は、半導体装置の構成を示す図である。半導体装置 1 は、インダクタ部 1 1 と、発振回路形成部 1 3 と、外部接続端子 1 5 と、を有する。半導体装置 1 において、インダクタ部 1 1 と、発振回路形成部 1 3 と、外部接続端子 1 5 とは、半導体プロセスなどを用いて、半導体基板の 1 の主面上に形成されている。

20

## 【 0 0 4 2 】

インダクタ部 1 1 は、例えば、半導体装置 1 の 1 の主面上に形成された平面コイルである。インダクタ部 1 1 は、発振回路形成部 1 3（後述）と接続されて発振回路を形成している。その結果、インダクタ部 1 1 には、発振回路形成部 1 3 の素子パラメータにより決定される発振周波数にて変動する電流が流れる。これにより、インダクタ部 1 1 は、上記の発振周波数に対応する周波数を有する交流磁場（第 2 磁場）を、インダクタ部 1 1 の空間  $S$  内に発生できる。

30

## 【 0 0 4 3 】

発振回路形成部 1 3 は、インダクタ部 1 1 と接続されて発振回路を形成する。また、発振回路形成部 1 3 は、発振回路形成部 1 3 に含まれる電気素子の素子パラメータを変化することにより、インダクタ部 1 1 とともに形成される発振回路の発振周波数（インダクタ部 1 1 に流れる電流の周波数）を変化可能となっている。すなわち、発振回路形成部 1 3 は、素子パラメータを変化することにより、第 2 磁場の周波数を変化させる。

これにより、高周波信号についての高度な知識を必要とすることなく、測定対象物 M に対して周波数を変化した第 2 磁場を印加できる。その結果、電子スピン共鳴の測定が簡単になる。なお、発振回路形成部 1 3 の構成については、後ほど詳しく説明する。

40

## 【 0 0 4 4 】

外部接続端子 1 5 は、半導体装置 1 に、半導体装置 1 を駆動する電源（図示せず）、上記の素子パラメータ調整部 5、及び上記の発振周波数計数部 7 を接続するための接続端子を提供する。

## 【 0 0 4 5 】

上記のように、半導体装置 1 がインダクタ部 1 1 と発振回路形成部 1 3 とを有し、電子スピン共鳴測定装置 1 0 0 において半導体装置 1 を用いることにより、電子スピン共鳴測定装置 1 0 0 を小規模化できる。

## 【 0 0 4 6 】

なお、図 4 に示すように、素子パラメータ調整部 5 及び発振周波数計数部 7 が、半導体

50



装置 1 の 1 の主面上にさらに形成されていてもよい。すなわち、半導体装置 1 は、素子パラメータ調整部 5 と発振周波数計数部 7 とをさらに有していてもよい。図 4 は、素子パラメータ調整部と発振周波数計数部とを有する半導体装置を示す図である。

これにより、電子スピン共鳴測定装置 100 において、素子パラメータ調整部 5 及び発振周波数計数部 7 を個別に備える必要がなくなる。すなわち、図 4 に示すように、制御部 9 と半導体装置 1 のみにより電子スピン共鳴測定装置 100 を構成できる。その結果、電子スピン共鳴測定装置 100 をさらに小規模化できる。

#### 【0047】

また、半導体装置 1 が発振周波数計数部 7 をさらに有することにより、電子スピン共鳴測定装置 100 において、高周波信号を発生させる要素を 1 の半導体装置 1 に集約できる。すなわち、半導体装置 1 の外部に高周波信号を取り出す必要がなくなる。その結果、電子スピン共鳴測定装置 100 における高周波信号対策が簡単になる。具体的には、半導体装置 1 を用いた電子スピン共鳴測定装置 100 において、ケーブルなどを電波吸収材（例えば、アルミホイルなど）で覆ったり、装置間の接続のためのインピーダンス整合を行ったりといった高周波信号対策が不要となる。

#### 【0048】

なお、例えば周波数カウンタにて構成される発振周波数計数部 7、及び、例えば D/A コンバータにて構成される素子パラメータ調整部 5 の、半導体プロセスなどにより形成される半導体装置 1 における回路構成は、公知の回路構成を用いることができる。

#### 【0049】

##### (3) 発振回路形成部の構成

次に、発振回路形成部 13 の構成について、図 5 A 及び図 5 E を用いて説明する。図 5 A は、容量可変キャパシタを含んだ発振回路形成部の一例を示す図である。図 5 E は、可変抵抗を含んだ発振回路形成部の一例を示す図である。

図 5 A に示すように、発振回路形成部 13 は、容量可変キャパシタ 131 と、発振持続部 133 と、電流制御部 135 と、を有する。容量可変キャパシタ 131 は、インダクタ部 11 と並列に接続されている。

#### 【0050】

インダクタ部 11 と容量可変キャパシタ 131 とが並列に接続されることにより、LC 共振回路が形成される。その結果、インダクタ部 11 と容量可変キャパシタ 131 においては、インダクタ部 11 のインダクタンス  $L$  と容量可変キャパシタ 131 のキャパシタンス  $C$  とにより決定される発振周波数 ( $f = 1 / (2 \pi \sqrt{L \times C})$ ) を有する発振信号（発振波）が発生する。

#### 【0051】

また、容量可変キャパシタ 131 は、その容量（キャパシタンス  $C$ ）を変化可能となっている。容量可変キャパシタ 131 のキャパシタンス  $C$  を変化することにより、上記の LC 共振回路における発振信号の周波数を変化できる。その結果、キャパシタンス  $C$  を変化することにより、インダクタ部 11 から発生する第 2 磁場の周波数（発振波の周波数に対応）を変化できる。従って、図 5 A に示す発振回路形成部 13 においては、第 2 磁場の周波数を変化する素子パラメータは、容量可変キャパシタ 131 のキャパシタンス  $C$  である。

#### 【0052】

本実施形態において、容量可変キャパシタ 131 は、「バラクタ」と呼ばれる容量可変キャパシタである。バラクタは、例えば、半導体装置 1 上に形成された MOS FET (Metal - Oxide - Semiconductor Field - Effect - Transistor) を用いて構成できる。MOS FET を用いたバラクタとしては、AMOS (Accumulation - Mode MOS) や IMOS (Inversion - Mode MOS) などがある。

#### 【0053】

AMOS 構造を有するバラクタは、図 5 B に示すように、半導体装置 1 の所定の位置に

10

20

30

40

50

設けられたn型井戸(n-well)1311a中に、不純物をさらに添加してn型井戸よりも電子密度がより高くなった2つの領域1312(図5Bの「n+」と示した領域)を形成し、当該2つの領域1312間のn型井戸1311a上に、絶縁層1313(例えば、酸化膜)を介してゲート電極1314を形成したMOS構造を用いて形成されるバラクタである。図5Bは、AMOS構造を有するバラクタを示す図である。

【0054】

AMOS構造のバラクタにおいては、図5BのMOS構造のより電子密度が高くなった2つの領域1312に正電圧である第1電圧V1が印加され、ゲート電極1314に負電圧である第2電圧V2が印加される。このような電圧がMOS構造に印加されたとき、ゲート電極1314下のn型井戸1311aの領域に存在する電子は、当該n型井戸1311aの領域から上記の2つの領域1312へと移動する。その結果、ゲート電極1314下のn型井戸1311aの領域表面においては、電子が存在しない層(空乏層1315)が形成される。

10

【0055】

このとき、上記の第1電圧V1と第2電圧V2とが印加された状態にて、ゲート電極1314と領域1312との間に交流信号が印加されていると、当該交流信号に対するキャパシタンスC( $C = dQ / dV$ 、Q:充電電荷、V:印加電圧)が、図5BのキャパシタンスCと直流電圧(V1-V2)の関係を示すグラフのように変化する。このように、AMOS構造のバラクタにおいては、上記の直流電圧である第1電圧V1と第2電圧V2とにより、ゲート電極1314と領域1312との間に印加された交流信号に対するキャパシタンスCを変化できる。

20

【0056】

一方、IMOS構造を有するバラクタは、図5Cに示すように、半導体装置1の所定の位置に設けられたp型井戸(p-well)1311b中に、電子密度が高い2つの領域1312a(図5Cの「n+」と示した領域)と、正孔の密度がp型井戸よりも高い領域1312b(図5Cの「p+」と示した領域)とを形成し、電子密度が高い2つの領域1312a間のp型井戸1311b上に絶縁層1313を介してゲート電極1314を形成したMOS構造を用いて形成されるバラクタである。図5Cは、IMOS構造を有するバラクタを示す図である。

【0057】

IMOS構造のバラクタにおいては、図5CのMOS構造の電子密度が高い2つの領域1312a及び正孔の密度が高い領域1312bに負電圧である第1電圧V1が印加され、ゲート電極1314に正電圧である第2電圧V2が印加される。このような電圧がMOS構造に印加されたとき、ゲート電極1314下のp型井戸1311bの領域に存在する正孔は、p型井戸1311bの領域から離れていく。その結果、ゲート電極1314下のp型井戸1311bの領域表面においては、正孔が存在しない空乏層1315が形成される。

30

【0058】

このとき、上記の第1電圧V1と第2電圧V2とが印加された状態にて、ゲート電極1314と領域1312a、1312bとの間に交流信号が印加されていると、当該交流信号に対するキャパシタンスC( $C = dQ / dV$ 、Q:充電電荷、V:印加電圧)が、図5CのキャパシタンスCと直流電圧(V1-V2)の関係を示すグラフのように変化する。このように、IMOS構造のバラクタにおいても同様に、上記の直流電圧である第1電圧V1と第2電圧V2とにより、ゲート電極1314と領域1312との間に印加された交流信号に対するキャパシタンスCを変化できる。

40

【0059】

本実施形態においては、図5Cに示すIMOS構造を有するバラクタを容量可変キャパシタ131として用いる。ただし、図5Aに示す発振回路形成部13において、発振持続部133を構成するMOSFETの容量可変キャパシタ131が接続されている側の左右の接点における電位を同じとする必要がある。そのため、本実施形態においては、図5C

50

に示した I M O S 構造を有するバラクタを 2 つ直列に接続して、容量可変キャパシタ 1 3 1 とする。

【 0 0 6 0 】

具体的には、図 5 D に示すように、2 つの I M O S 構造を有するバラクタの領域 1 3 1 2 a、1 3 1 2 b を 2 つのバラクタにおいて共通に接続し、2 つのバラクタの当該領域 1 3 1 2 a、1 3 1 2 b に素子パラメータ制御信号を入力する。また、一方のバラクタのゲート電極 1 3 1 4 をインダクタ部 1 1 の一端及び発振持続部 1 3 3 の一端に接続し、他方のバラクタのゲート電極 1 3 1 4 をインダクタ部 1 1 の他端及び発振持続部 1 3 3 の他端に接続する。図 5 D は、本実施形態における容量可変キャパシタンスの構成を示す図である。

10

【 0 0 6 1 】

従って、図 5 D に示す 2 つのバラクタから構成される容量可変キャパシタ 1 3 1 においては、素子パラメータ制御信号（図 5 B 及び図 5 C における第 1 電圧  $V_1$  に対応）の電圧値を変化させることにより、2 つのバラクタのゲート電極 1 3 1 4 と領域 1 3 1 2 a、1 3 1 2 b との間の電圧を変化できる。その結果、素子パラメータ制御信号の電圧値により、容量可変キャパシタ 1 3 1 の（発振波に対する）キャパシタンス  $C$  を制御できる。

【 0 0 6 2 】

すなわち、素子パラメータ制御信号の電圧値により、発振回路形成部 1 3 における発振周波数を制御できる。発振回路形成部 1 3 のように、素子パラメータ制御信号の電圧値より発振周波数を制御可能な発振回路（発振器）は、電圧制御発振器（Voltage Controlled Oscillator、VCO）と呼ばれる。

20

【 0 0 6 3 】

発振回路形成部 1 3 とインダクタ部 1 1 とにより形成される発振回路を、第 1 電圧  $V_1$  と第 2 電圧  $V_2$  の差を素子パラメータとした VCO として形成することにより、本実施形態の電子スピン共鳴測定装置 1 0 0 においては、電圧を素子パラメータ制御信号として、高周波信号に関する高度な知識を必要とすることなく、より簡単に第 2 磁場の周波数を変化できる。その結果、電子スピン共鳴の測定が簡単になる。

【 0 0 6 4 】

発振持続部 1 3 3 は、容量可変キャパシタ 1 3 1 とインダクタ部 1 1 とにより構成される LC 発振回路に接続され、LC 発振回路において発振信号を持続的に発振させる。一般的に、インダクタ部 1 1 を構成する平面コイルや容量可変キャパシタ 1 3 1 にはエネルギー損失成分（典型的には抵抗）が存在し、容量可変キャパシタ 1 3 1 とインダクタ部 1 1 とのみで LC 発振回路を形成すると、発振信号（発振波）は減衰（エネルギー損失）する。発振持続部 1 3 3 を LC 発振回路に接続して発振信号のエネルギー損失分を補うことにより、LC 発振回路において発振信号を持続的に発生できる。

30

【 0 0 6 5 】

電流制御部 1 3 5 は、上記の LC 発振回路においてインダクタ部 1 1 に流れる電流を制御する。検討の結果、インダクタ部 1 1 に流れる電流値によっては、測定対象物 M における電子スピン共鳴現象が飽和してしまうことが分かった。

電流制御部 1 3 5 によりインダクタ部 1 1 に流れる電流値を制御することにより、測定対象物 M における電子スピン共鳴現象が飽和することを抑制できる。その結果、より正確に電子スピン共鳴スペクトルを取得できる。なお、電流制御部 1 3 5 は、例えば、テール電流源である。

40

【 0 0 6 6 】

なお、変形例として、図 5 E に示すように、可変抵抗 1 3 1 ' を含む発振回路形成部 1 3 とインダクタ部 1 1 とを接続して発振回路を形成してもよい。この場合、素子パラメータは可変抵抗 1 3 1 ' の抵抗値である。これにより、可変抵抗 1 3 1 ' とインダクタ部 1 1 とにより LR 発振回路を形成できる。その結果、可変抵抗 1 3 1 ' の抵抗値を変更して第 2 磁場の周波数を変化できる。図 5 E は、可変抵抗を含んだ発振回路形成部の一例を示す図である。

50

また、この場合、可変抵抗131'は、例えば、FET(Field Effect Transistor、電界効果トランジスタ)などにより形成できる。可変抵抗131'をFETなどのトランジスタにより形成することにより、FETなどのトランジスタ(のゲート電極やベース電極)に印加する電圧を素子パラメータ制御信号として変化することにより、可変抵抗131'の抵抗値を変化できる(すなわち、第2磁場の周波数を変化できる)。

#### 【0067】

##### (4) 制御部の構成

次に、制御部9の構成について、図6を用いて説明する。図6は、制御部の構成を示す図である。本実施形態において、制御部9は、例えば、CPU(Central Processing Unit)と、RAM(Random Access Memory)、ROM(Read Only Memory)、ハードディスクなどの記憶装置と、各種インターフェースなどを備えたコンピュータである。また、以下に示す制御部9の各機能の一部又は全部は、コンピュータ上にて実行されるプログラムにより実現されていてもよい。また、制御部9の各機能の一部又は全部は、カスタムICなどにより実現されていてもよい。

10

#### 【0068】

制御部9は、素子パラメータ設定部91と、発振周波数受信部93と、スペクトル取得部95と、同定部97と、を有する。

素子パラメータ設定部91は、上記の発振回路形成部13の素子パラメータの設定値(素子パラメータ調整信号)を素子パラメータ調整部5に送信する。この結果、素子パラメータ調整部5は、素子パラメータ調整信号に基づいて、素子パラメータ制御信号を生成できる。

20

#### 【0069】

電子スピン共鳴測定装置100において電子スピン共鳴スペクトル及びノ又はバックグラウンド関数(後述)を取得する際、素子パラメータ設定部91は、素子パラメータを所定の範囲にて変化させる素子パラメータ調整信号を生成し、出力する。例えば、測定開始時の素子パラメータの値と、測定終了時の素子パラメータの値と、素子パラメータの変化割合(変化時間)を素子パラメータ設定部91にて設定することにより、素子パラメータを所定の範囲にて変化させる素子パラメータ調整信号を生成できる。

30

#### 【0070】

発振周波数受信部93は、発振周波数計数部7において測定された、上記の発振回路の発振周波数 $f$ の測定値を受信する。

スペクトル取得部95は、発振周波数受信部93にて受信した発振周波数 $f$ と、素子パラメータ設定部91にて設定された素子パラメータとを関連づけて、測定対象物Mの電子スピン共鳴スペクトルを取得する。すなわち、スペクトル取得部95は、素子パラメータ調整信号の各信号値(素子パラメータ値)と、上記各信号値(素子パラメータ値)における上記の発振回路の発振周波数とを関連づけて、電子スピン共鳴スペクトルを取得する。これにより、スペクトル取得部95は、電子スピン共鳴スペクトルを、素子パラメータ値と発振周波数データとの集合体として取得できる。

40

#### 【0071】

これにより、電子スピン共鳴により影響される測定信号(発振周波数)の測定感度を高めることなく、電子スピン共鳴スペクトルを取得できる。すなわち、電子スピン共鳴測定装置100においては、測定信号の測定感度を高める装置などが不要となる。その結果、電子スピン共鳴測定装置100の構造を単純化できる。

#### 【0072】

また、スペクトル取得部95は、バックグラウンド関数を取得する。バックグラウンド関数は、測定対象物Mに第2磁場が印加されていないときの発振回路の発振周波数(バックグラウンド周波数 $f_B$ )と素子パラメータとの関係を表現する関数である。スペクトル取得部95がバックグラウンド関数を取得することにより、スペクトル取得部95は、測

50

定対象物Mの磁化率の変化に起因する発振周波数変化のみを含む電子スピン共鳴スペクトルを取得できる。

【0073】

同定部97は、スペクトル取得部95から入力した電子スピン共鳴スペクトルを用いて測定対象物Mの同定を行う。本実施形態において、測定対象物Mの同定は、得られた電子スピン共鳴スペクトルから測定対象物Mの電子スピン共鳴角周波数（後述）を算出し、算出した電子スピン共鳴角周波数を用いて行う。なお、電子スピン共鳴スペクトルから測定対象物Mの電子スピン共鳴角周波数を算出する方法、及び、電子スピン共鳴角周波数を用いた測定対象物Mの同定方法については後述する。

【0074】

(5) 電子スピン共鳴測定装置の動作

I. 電子スピン共鳴の測定原理

(i) 電子スピン共鳴の原理

次に、本実施形態に係る電子スピン共鳴測定装置100の動作について説明する。まず、電子スピン共鳴の原理について、図7を用いて説明する。図7は、電子スピン共鳴の原理を示す模式図である。電子スピン共鳴は、測定対象物Mに磁場を印加する前と後において、測定対象物M中の不対電子の状態が変化することにより発生する。従って、以下においては、測定対象物Mに磁場を印加したときの不対電子の状態を説明しながら、電子スピン共鳴の原理を説明する。

【0075】

測定対象物Mに磁場が印加されていない場合、測定対象物M中に含まれる不対電子は、ランダムな方向を向いている（図7の(1)）。このような測定対象物Mに直流磁場である第1磁場（磁界強度： $H_1$ ）が印加されると、不対電子の自転（スピン）の軸が、不対電子のスピンの回転方向によって、平行（図7では右回りのスピン）又は反平行（図7では左回りのスピン）に向く。

【0076】

このとき、不対電子は、より高いエネルギー準位 $E_1$ に存在するもの（自転軸が第1磁界に対して反平行に向いた電子）と、より低いエネルギー準位 $E_2$ に存在するもの（自転軸が第1磁界に対して平行に向いた電子）とに分離する（図7の(2)）。

このとき、より高いエネルギー準位 $E_1$ とより低いエネルギー準位 $E_2$ との差 $E_1 - E_2$ は、第1磁場の磁界強度 $H_1$ に比例することが知られている。すなわち、 $E_1 - E_2 = g H_1$ と表現されることが知られている。上記の式において、 $g$ は定数である。また、 $g$ は「 $g$ 値」と呼ばれ、測定対象物Mに特有の定数である。従って、測定された電子スピン共鳴（スペクトル）から $g$ 値を算出することにより、測定対象物Mが同定できる。

【0077】

測定対象物Mに第1磁場を印加した状態（図7の(2)の状態）において、さらに交流磁場である第2磁場を印加したとき、第2磁場がある所定の周波数（電子スピン共鳴角周波数（後述））を有する場合に、第2磁場は測定対象物Mに最も吸収される。このとき、測定対象物Mにおいては、より低いエネルギー準位 $E_2$ に存在していた不対電子が、より高いエネルギー準位 $E_1$ に遷移する（図7の(3)）。

【0078】

これは、第2磁場のエネルギー（ $h \nu$ 、 $h$ ：プランク定数）がエネルギー差 $E_1 - E_2$ （ $g H_1$ ）と一致したとき（すなわち、 $h \nu = g H_1$ のとき）に、より低いエネルギー準位 $E_2$ に存在する不対電子が第2磁場からエネルギーを受けた結果、より高いエネルギー準位 $E_1$ に遷移できることにより生じる現象である。

【0079】

上記の式から、第1磁場が所定の強度を有する場合（すなわち、磁界強度 $H_1$ が一定値の場合）、上記の電子スピン共鳴角周波数は、測定対象物Mに固有の値となる。従って、第1磁場を所定の強度を有する直流磁場としておくことにより、第2磁場の周波数がある固有の周波数（電子スピン共鳴角周波数）となったときに第2磁場の大きな吸収が生

10

20

30

40

50

じることを利用して、測定対象物Mの電子スピン共鳴を検出できる。また、第2磁場の周波数をある所定の範囲にて変化し、当該範囲内に上記の固有の周波数（電子スピン共鳴角周波数）が存在した場合には、測定対象物Mの電子スピン共鳴スペクトルを測定できる。

【0080】

(ii) 電子スピン共鳴が発振回路に及ぼす影響

次に、測定対象物Mにおいて発生した電子スピン共鳴の、インダクタ部11と発振回路形成部13とにより形成される発振回路の動作への影響について説明する。

図7に示すように、第1磁場のみが印加されているときの不对電子のエネルギー状態（またはスピン状態）は、第2磁場が印加されて電子スピン共鳴が発生したときの不对電子のエネルギー状態（スピン状態）から変化している。このような場合、測定対象物Mにおいては、磁化率が変化する。

10

【0081】

その結果、電子スピン共鳴が発生していない場合と発生している場合において、測定対象物Mが配置されたインダクタ部11のインダクタンスLが変化する。なぜなら、磁化率が変化するに伴い、インダクタ部11の空間Sの透磁率が変化するからである。

【0082】

すなわち、測定対象物Mにおいて電子スピン共鳴が発生していない（または、測定対象物Mがインダクタ部11に配置されていない）場合のインダクタ部11のインダクタンスを $L_0$ とし、電子スピン共鳴の影響を考慮したインダクタンスをLとした場合、電子スピン共鳴の影響を考慮したインダクタンスLは、以下のように表現される。

20

$$L = (1 + \mu_r - j \mu_i) L_0$$

【0083】

上記の式において、 $\mu_r$ は、電子スピン共鳴の発生に伴う磁化率変化の実数部である。

$\mu_i$ は、電子スピン共鳴の発生に伴う磁化率変化の虚数部である。jは、虚数（すなわち $j^2 = -1$ ）である。また、上記の $\mu_r$ 、 $\mu_i$ は、第1磁場の磁束密度と第2磁場の周波数（発振回路の発振周波数）との関数である。

ここで、 $\mu_i$ が十分に小さく無視できると仮定した場合、インダクタ部11のインダクタンスLは、 $L = (1 + \mu_r) L_0$ と近似できる。

【0084】

30

ここで、測定対象物Mにおいて電子スピン共鳴が発生していない（または、測定対象物がインダクタ部11に配置されていない）場合の発振回路の発振周波数 $f_n$ と、電子スピン共鳴を考慮した場合の発振回路の発振周波数 $f_r$ とを比較する。

今、図5Aに示すような、容量可変キャパシタ131を含む発振回路形成部13を用いた場合の発振回路の発振周波数を考える。容量可変キャパシタ131のキャパシタンスをCとすると、電子スピン共鳴が発生していない場合の発振周波数 $f_n$ は、以下のように表現される。

$$f_n = 1 / (2 \times (L_0 C)^{0.5})$$

【0085】

一方、電子スピン共鳴を考慮した場合の発振周波数 $f_r$ は、以下のように表現される。

40

$$f_r = 1 / (2 \times (L C)^{0.5}) = 1 / (2 \times (L_0 C)^{0.5} \times (1 + \mu_r))$$

$$\text{すなわち、} f_r = f_n / (1 + \mu_r)$$

【0086】

上記のように、インダクタ部11と発振回路形成部13とにより形成される発振回路の発振周波数は、磁化率が変化的ることにより、磁化率が変化しない（ $\mu_r = 0$ ）（電子スピン共鳴が発生していない）ときの発振周波数 $f_n$ から変化することがわかる。すなわち、インダクタ部11と発振回路形成部13とにより形成される発振回路の発振周波数を測定することにより、測定対象物Mにおける電子スピン共鳴を検出できる。なお、上記の磁化率が変化しないときの発振周波数 $f_n$ は、後述するバックグラウンド周波数 $f_B$ に対応

50

する周波数である。一方、磁化率の影響を考慮した発振周波数  $f_r$  は、発振周波数計数部 7 にて計数される発振周波数の実測値 ( $f$ ) に対応する。

【0087】

(iii) 素子パラメータと発振周波数

次に、電子スピン共鳴の影響を考慮した発振周波数と、発振回路形成部 13 における素子パラメータとの関係について説明する。電子スピン共鳴の影響を考慮した発振周波数と素子パラメータとの関係は、以下に示す  $f_r$  の公知の解析式と、上記の  $f_r = f_n / (1 + \dots)^{0.5}$  との式から導き出される。 $f_r$  の公知の解析式は、以下のように表現される。

【数1】

$$\chi_r(\omega, B) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0(B) T_2^2 \frac{\omega - \omega_0(B)}{1 + (\omega - \omega_0(B))^2 T_2^2 + \gamma^2 B_{ac}^2 T_1 T_2}$$

10

【0088】

上記の式(数1)において、 $\omega_0$ 、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $\gamma$ 、及び  $B_{ac}$  は定数である。また、 $\omega_0(B)$  は上記において説明した、電子スピン共鳴が発生するときの条件  $g H_1 = h$  が成立するときの  $\omega$  に 2 を掛けた(すなわち、 $2 \omega_0(B)$ ) 値である。従って、ここでは、 $\omega_0(B)$  を電子スピン共鳴角速度と呼び、 $\omega_0(B) / 2\pi$  を電子スピン共鳴角周波数と呼ぶことにする。上記の電子スピン共鳴角速度  $\omega_0(B)$  は第1磁場の関数として与えられる。本実施形態においては、第1磁場は一定であるため、電子スピン共鳴角速度  $\omega_0(B)$  は、(第1磁場の大きさにより決定される)一定値である。さらに、上記の数1において、 $\chi_r$  は発振回路における発振周波数  $f$  に 2 を掛けた値(角速度)の実測値である。

20

【0089】

一方、 $f_r = f_n / (1 + \dots)^{0.5}$  の式から、 $\dots = (f_n / f_r)^2 - 1$  と表現され、また、 $2 \pi f_n = 1 / (L_0 C)^{0.5}$ 、 $2 \pi f_r = 1 / (L_0 C \times \dots)^{0.5}$  であるから、 $\dots = 1 / (L_0 C \times \dots)^2 - 1$  とさらに表現できる。ここで、上記の解析式(数1)の右辺と、 $1 / (L_0 C \times \dots)^2 - 1$  とが等しいため、 $\dots = 2 \pi f$  と容量可変キャパシタ 131 のキャパシタンス  $C$  との関係は、以下のように表現できる。

【数2】

$$\frac{1}{L_0 C \omega^2} = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0(B) T_2^2 \frac{\omega - \omega_0(B)}{1 + (\omega - \omega_0(B))^2 T_2^2 + \gamma^2 B_{ac}^2 T_1 T_2} + 1$$

30

【0090】

上記の数2を満たすような発振周波数  $f$  ( $f = \omega / (2\pi)$ ) を数値解析法などにより算出することにより、発振回路の発振周波数  $f$  のキャパシタンス  $C$  (素子パラメータ) についての関数(すなわち、電子スピン共鳴スペクトル)を、図8に示すように算出できる。図8は、発振回路の発振周波数(電子スピン共鳴の影響を考慮した発振周波数  $f$  (発振周波数の実測値) と電子スピン共鳴の影響を考慮していない発振周波数(バックグラウンド周波数  $f_B$  (後述))との差  $f - f_B$ ) と、キャパシタンス  $C$  との関係を示す図である。

【0091】

なお、数2において、発振回路の発振周波数  $f$  が電子スピン共鳴角周波数  $\omega_0(B)$  と等しくなるとき、 $L_0 C (2 \omega_0(B))^2 = 1$  となる。すなわち、 $\omega_0(B) = 1 / (2 \times (L_0 C)^{0.5})$  と表現される。これは、電子スピン共鳴角周波数  $\omega_0(B)$  が、バックグラウンド周波数  $f_B$  ( $f_B = 1 / (2 \times (L_0 C)^{0.5})$ ) と等しいことを表している。図8に示した差  $f - f_B$  とキャパシタンス  $C$  との関係を表したグラフにおいては、当該グラフと横軸との交点におけるキャパシタンス  $C_0$  (電子スピン共鳴キャパシタンス  $C_0$  (後述))におけるバックグラウンド周波数  $f_B$  が、電子スピン共鳴角周波数  $\omega_0(B)$  に対応する。

40

【0092】

後述するように、図8における差  $f - f_B$  とキャパシタンス  $C$  との関係を表したグラフと横軸との交点は、測定対象物  $M$  に第1磁場及び第2磁場を印加したときに得られる電子スピン共鳴スペクトルと、電子スピン共鳴の影響を考慮しないとき(第2磁場が測定対象

50

物Mに印加されていないとき)の発振回路の発振周波数と素子パラメータとの関係を表すバックグラウンド関数(後述)とを同一座標軸上にプロットした場合の、電子スピン共鳴スペクトルを表すグラフとバックグラウンド関数を表すグラフとの交点(図11を参照)に対応する。

【0093】

このように、本実施形態の電子スピン共鳴測定装置100においては、電子スピン共鳴スペクトルと上記のバックグラウンド関数との交点を算出するという比較的簡単な方法により、電子スピン共鳴角周波数を算出できる。すなわち、比較的簡単な方法により、測定対象物Mを同定できる。

【0094】

II. 電子スピン共鳴スペクトルの取得方法

次に、本実施形態の電子スピン共鳴測定装置100における電子スピン共鳴スペクトルの取得方法について、図9Aを用いて説明する。図9Aは、電子スピン共鳴スペクトルの取得方法を示すフローチャートである。以下に説明する電子スピン共鳴スペクトルの取得方法においては、発振回路形成部13として、図5Aに示す容量可変キャパシタ131を含んだ発振回路形成部13を用いた例を説明する。すなわち、以下の例において、素子パラメータは、容量可変キャパシタ131のキャパシタンスC、または、素子パラメータ制御信号の電圧値である。

【0095】

電子スピン共鳴スペクトルの取得を開始する際、まず、測定対象物Mが電子スピン共鳴測定装置100に配置される(ステップS1)。具体的には、測定対象物Mは、半導体装置1のインダクタ部11が形成された主面の、インダクタ部11(の空間S)に対応する位置に配置される。なお、本実施形態においては、測定対象物Mの例としてDPPh(1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl)を用いた。

【0096】

次に、制御部9の素子パラメータ設定部91において、素子パラメータ(本実施形態においては、容量可変キャパシタ131のキャパシタンスC、または、容量可変キャパシタ131のキャパシタンスCを制御する電圧値)の走査範囲を設定する(ステップS2)。素子パラメータの走査範囲は、例えば、走査したい発振回路の発振周波数範囲(すなわち、第2磁場の周波数の走査範囲)から算出できる。

【0097】

その後、測定対象物Mに対して第1方向に、所定の強度を有する直流磁場である第1磁場を印加する(ステップS3)。具体的には、例えば、磁場印加部3である永久磁石が、測定対象物Mを載置した半導体装置1を挟むように、半導体装置1の主面に垂直に配置される(図1)。その結果、半導体装置1上の測定対象物Mに対して、半導体装置1の主面に平行な方向である第1方向に第1磁場が印加される。

このとき、測定対象物M中の不対電子は、図7の(2)のような状態となっている。すなわち、測定対象物M中の不対電子が、不対電子のスピン方向によって、より高いエネルギー準位E1に存在する不対電子と、より低いエネルギー準位E2に存在する不対電子とに分離される。

【0098】

第1磁場を印加後、インダクタ部11と発振回路形成部13とにより形成される発振回路を動作させる。具体的には、発振回路形成部13の素子パラメータ(キャパシタンスC)を、素子パラメータの走査範囲内の所定の値に設定し、インダクタ部11のインダクタンスと素子パラメータ(キャパシタンスC)により決定される発振周波数を有する発振波を発振回路内に発生させる。これにより、インダクタ部11には、上記の発振周波数に対応した周波数を有する交流電流が流れ、その結果、インダクタ部11の空間Sから上記の発振周波数に対応する周波数を有する交流磁場である第2磁場が発生する(ステップS4)。

【0099】

10

20

30

40

50



発振回路の発振周波数（第2磁場の周波数）が上記の電子スピン共鳴角周波数に近い値となった時、測定対象物Mの磁化率が変化し、これにより、インダクタ部11のインダクタンスが、測定対象物Mに第2磁場が印加されていない場合とは異なる値となる。その結果、所定の素子パラメータ値（キャパシタンスC）におけるバックグラウンド周波数 $f_B$ と、当該所定の素子パラメータ値と同じ素子パラメータ値における発振周波数 $f$ の実測値とが異なる。すなわち、差 $f - f_B$ が0（に近い値）でなくなる（ただし、電子スピン共鳴角周波数においては0となる）。

#### 【0100】

測定対象物Mに第1磁場と第2磁場とを印加した状態にて、発振周波数計数部7が発振回路の発振周波数を計数する（ステップS5）。次に、制御部9のスペクトル取得部95が、素子パラメータ設定部91から現在の素子パラメータ値を取得し、発振回路の発振周波数を、発振周波数受信部93を介して、発振周波数計数部7から取得する。その後、スペクトル取得部95は、取得した素子パラメータ値と取得した発振周波数とを関連づけて、制御部9の記憶部などに記憶する（ステップS6）。この結果、現在の素子パラメータ設定値と、現在の素子パラメータ設定値における発振回路の発振周波数とが、関連づけられて記憶部などに記憶される。

10

#### 【0101】

素子パラメータの設定値と、当該素子パラメータの設定値における発振周波数とを関連づけて記憶後、制御部9は、ステップS2にて設定した全走査範囲にて素子パラメータを走査したかどうかを確認する（ステップS7）。

20

制御部9が全走査範囲にて素子パラメータを走査していないと判断した場合（ステップS7において「No」の場合）、素子パラメータ設定部91が素子パラメータの設定値を次の設定値に変更し（ステップS8）、ステップS4に戻る。

#### 【0102】

これにより、素子パラメータの設定値を設定した全ての走査範囲にて走査するまで、素子パラメータの設定値と当該素子パラメータの設定値における発振周波数とを関連づけて記憶できる。その結果、素子パラメータの各設定値と当該素子パラメータの各設定値における発振周波数とが関連づけられているデータの集合体として、電子スピン共鳴スペクトルを所得できる。

30

#### 【0103】

上記のステップS1～S8を実行することにより、第2磁場は、発振回路形成部13の素子パラメータ（キャパシタンスC）を所定の範囲にて変化させながら測定対象物Mに印加されている。これにより、高周波信号についての高度な知識を必要とすることなく、測定対象物Mに対して周波数を変化した第2磁場を印加できる。その結果、電子スピン共鳴の測定が簡単になる。

#### 【0104】

一方、制御部9が全走査範囲にて素子パラメータを操作したと判断した場合（ステップS7において「Yes」の場合）、電子スピン共鳴スペクトルの取得を終了する。その後、必要に応じて、取得した電子スピン共鳴スペクトルを用いて、測定対象物Mの同定及び/又は定量を行う（ステップS9）。なお、ステップS9における測定対象物Mの同定及び/又は定量方法については、後述する。

40

#### 【0105】

上記のステップS1～S8までを実行することにより取得された電子スピン共鳴スペクトルの一例を図10Aに示す。図10Aは、電子スピン共鳴スペクトルの一例を示す図である。発振回路の発振周波数（GHzオーダー）と比較して、測定対象物Mの電子スピン共鳴に起因した磁化率の変化による周波数変化は小さいため、図10Aにおいて、電子スピン共鳴に起因する周波数変化が見られていない。

#### 【0106】

電子スピン共鳴に起因する周波数変化を明瞭にするために、図10Aにて示した電子スピン共鳴スペクトル（発振周波数 $f$ の実測値）から、第2磁場が測定対象物Mに印加され

50

ていないとき（または、測定対象物Mが半導体装置1に配置されていないとき）の発振回路の発振周波数（バックグラウンド周波数  $f_B$ ）と素子パラメータ（キャパシタンスC）との関係を表したバックグラウンド関数を差し引いて、新たな電子スピン共鳴スペクトル（ $f - f_B$ ）とする。

【0107】

図10Bに示すように、発振周波数  $f$  の実測値からバックグラウンド周波数  $f_B$  を差し引いて表現した電子スピン共鳴スペクトル（ $f - f_B$ ）においては、電子スピン共鳴スペクトルにおいてピークが見られる。図10Bは、発振周波数の実測値からバックグラウンド周波数を差し引いて電子スピン共鳴スペクトルとした場合の、電子スピン共鳴スペクトルを示す図である。

10

【0108】

なお、本実施形態において、バックグラウンド関数は、図9Bに示すように、測定対象物Mの電子スピン共鳴スペクトルを測定する前に取得する（ステップS1'）。図9Bは、バックグラウンド関数を取得するステップを含む電子スピン共鳴スペクトルの取得方法を示すフローチャートである。なお、図9Bに示すステップS2'～S10'は、それぞれ、図9Aに示すステップS1～S9に対応するため、説明を省略する。

【0109】

具体的には、バックグラウンド関数は、(i)素子パラメータを所定の範囲にて変化させながら、第2磁場を測定対象物Mに印加することなく（すなわち、測定対象物Mを半導体装置1上に配置することなく）発生し、(ii)素子パラメータの各値における、第2磁場を測定対象物Mに印加しない（測定対象物Mを半導体装置1上に配置しない）ときの発振回路の発振周波数（バックグラウンド周波数  $f_B$ ）を計数し、(iii)素子パラメータとバックグラウンド周波数  $f_B$  とを関連づける、ことによる取得される。

20

上記のようにしてバックグラウンド関数を取得することにより、バックグラウンド関数を、電子スピン共鳴測定装置100における実測値に基づいて取得できる。

【0110】

または、バックグラウンド関数は、図9Aに示したステップS1～S8を実行することにより得られる電子スピン共鳴スペクトルから算出されてもよい。具体的には、バックグラウンド関数は、取得された電子スピン共鳴スペクトルにおいて、測定対象物Mの電子スピン共鳴による影響が少ない部分（電子スピン共鳴による影響が少ない発振周波数（素子パラメータ）範囲）のデータを用いて算出できる。

30

上記の測定対象物Mの電子スピン共鳴による影響が少ない電子スピン共鳴スペクトルの部分を、「無影響スペクトル部分」と呼ぶことにする。

【0111】

例えば、図11に示す、発振周波数の容量可変キャパシタ131のキャパシタンスCとしての関数として表現される電子スピン共鳴スペクトルにおいては、図11の丸にて囲んだ範囲の電子スピン共鳴スペクトルが、測定対象物Mの電子スピン共鳴（磁化率変化）による影響を受けていない無影響スペクトル部分に対応する。図11は、無影響スペクトル部分からバックグラウンド関数を算出する方法を模式的に示す図である。

【0112】

無影響スペクトル部分においては、インダクタ部のインダクタンスLは、バックグラウンド関数の取得（算出）時のインダクタンス  $L_0$  とほぼ等しい一定値となるため、無影響スペクトル部分において、発振周波数は、素子パラメータ（キャパシタンスC）のみの関数（ $1 / (2 \times (L_0 C)^{0.5}) = A / C^{0.5}$ （A：定数））となる。このため、例えば、無影響スペクトル部分に含まれる素子パラメータ（キャパシタンスC）の各設定値と上記の各設定値における発振周波数とのデータを用いて、最小二乗法などにより上記の定数Aを算出することにより、バックグラウンド関数を算出できる。

40

【0113】

上記の無影響スペクトル部分を用いてバックグラウンド関数を算出することにより、バックグラウンド関数を取得するために、測定対象物Mが存在しないときの発振周波数を測

50

定する必要がなくなる。その結果、電子スピン共鳴測定装置における測定回数を減少できる。また、測定対象物Mを半導体装置1に配置しないときの発振周波数の実測値によりバックグラウンド関数を取得する場合と比較して、測定対象物Mが半導体装置1上に配置された場合の磁化率（インダクタ部11のインダクタンス）を考慮してバックグラウンド関数を算出できる。すなわち、より正確なバックグラウンド関数を算出できる。

【0114】

図5Aに示した発振回路形成部13においては、素子パラメータ（素子パラメータ制御信号）として電圧を変化することにより、容量可変キャパシタ131のキャパシタンスCを変化している。従って、図10A及び図10Bに示す電子スピン共鳴スペクトルは、発振周波数fの電圧の関数として表現されている。しかし、これに限られず、図10A及び図10Bに示す電子スピン共鳴スペクトルは、素子パラメータを容量可変キャパシタ131のキャパシタンスCとして表現し直すこともできる。

10

【0115】

本実施形態においては、例えば、上記のバックグラウンド関数を用いて容量可変キャパシタ131のキャパシタンスCを算出できる。その他、容量可変キャパシタ131に入力する素子パラメータ制御信号としての電圧と、容量可変キャパシタ131のキャパシタンスCとの関係が分かっている場合には、当該関係を用いて、容量可変キャパシタ131に入力した電圧から、素子パラメータとしてのキャパシタンスCを算出してもよい。

【0116】

発振周波数（ $f - f_B$ ）のキャパシタンスCとしての関数として表現される電子スピン共鳴スペクトルは、図12に示すように、図8における数値解析結果と類似したスペクトルとなっていることが分かる。すなわち、図12に示す電子スピン共鳴スペクトルにおいて、キャパシタンスCが（電子スピン共鳴発生キャパシタンス $C_0$ （後述）よりも）小さいときに極大値が現れ、（電子スピン共鳴発生キャパシタンス $C_0$ よりも）大きいときに極小値が現れている。図12は、発振周波数のキャパシタンスとしての関数として表現される電子スピン共鳴スペクトルの一例を示す図である。

20

【0117】

上記のステップS1～S8（または、図9BのステップS1'～S9'）を実行することにより、測定対象物Mの電子スピン共鳴スペクトルは、インダクタ部11と発振回路形成部13とにより形成される発振回路の発振周波数と、発振回路形成部13の素子パラメータ（キャパシタンスC）とを関連づけることにより取得される。すなわち、電子スピン共鳴スペクトルは、発振周波数の素子パラメータ（キャパシタンスC）としての関数として取得される。

30

【0118】

これにより、電子スピン共鳴測定装置100において、電子スピン共鳴により影響される測定信号の測定感度を高めることなく、電子スピン共鳴スペクトルを取得できる。なぜなら、図12に示す差 $f - f_B$ は、数百kHzオーダーの大きさを有しており、このように大きな発振周波数変化は、一般的な周波数カウンターを発振周波数計数部7として使用しても、正確に計数できるからである。

【0119】

上記のステップS1～S8（または、ステップS1'～S9'）を実行することにより電子スピン共鳴スペクトルを取得後、測定対象物Mの同定及び/又は定量を行う（ステップS9、又は、ステップS10'）。具体的には、図9Cに示すフローチャートに従って、測定対象物Mの同定及び/又は定量を行う。図9Cは、測定対象物の同定及び/又は定量方法を示すフローチャートである。

40

【0120】

測定対象物Mの同定及び/又は定量を開始すると、まず、同定部97が、電子スピン共鳴角周波数を算出する（ステップS91）。具体的には、図11に示すように、電子スピン共鳴スペクトル（発振周波数fの実測値）とバックグラウンド関数との交点を算出し、当該交点における発振周波数を電子スピン共鳴角周波数とする。

50

## 【 0 1 2 1 】

また、図 1 2 に示すように、発振周波数  $f$  の実測値とバックグラウンド周波数  $f_B$  との差分により電子スピン共鳴スペクトルが表現されているときには、関数  $f = f_B$  (又は、関数  $f - f_B = 0$ ) がバックグラウンド関数となる。

例えば、発振周波数  $f$  の実測値とバックグラウンド周波数  $f_B$  との差分により電子スピン共鳴スペクトルが表現されているときには、まず、電子スピン共鳴スペクトルとバックグラウンド関数の交点におけるキャパシタンス  $C_0$  (電子スピン共鳴発生キャパシタンス  $C_0$  と呼ぶことにする) を算出し、その後、電子スピン共鳴発生キャパシタンス  $C_0$  におけるバックグラウンド周波数  $f_B$  をバックグラウンド関数から算出することにより、当該算出されたバックグラウンド周波数  $f_B$  を電子スピン共鳴角周波数として算出できる。

10

## 【 0 1 2 2 】

電子スピン共鳴角周波数を算出後、同定部 9 7 は、測定対象物 M の  $g$  値と、必要に応じて電子スピン共鳴スペクトルの振幅を算出する (ステップ S 9 2)。

測定対象物 M の  $g$  値は、上記に説明した電子スピン共鳴が発生する条件を表す式  $h = g H_1$  より算出できる。一方、電子スピン共鳴スペクトルの振幅は、バックグラウンド関数から電子スピン共鳴スペクトルの極大値及び / 又は極小値までの高さ (差分) から算出できる。または、電子スピン共鳴スペクトルの極大値と極小値との高さ (差分) を 2 で除算して電子スピン共鳴スペクトルの振幅を算出してもよい。

## 【 0 1 2 3 】

測定対象物 M の  $g$  値及び / 又は電子スピン共鳴スペクトルの振幅を算出後、同定部 9 7 は、上記の  $g$  値から測定対象物 M の同定を行う。また、電子スピン共鳴スペクトルの振幅から、測定対象物 M 中の不対電子数の定量を行う (ステップ S 9 3)。

20

## 【 0 1 2 4 】

上記のステップ S 9 1 ~ S 9 3 を実行することにより、取得した電子スピン共鳴スペクトルから、測定対象物 M の同定及び不対電子数の定量を行える。すなわち、取得した電子スピン共鳴スペクトルから、測定対象物 M の反応性や磁性特性などの特性を知ることができる。

## 【 0 1 2 5 】

上記においては、発振周波数  $f$  とバックグラウンド周波数  $f_B$  との差  $f - f_B$  のキャパシタンス  $C$  に対する関数を電子スピン共鳴スペクトルとしていたが、これに限られない。例えば、(測定対象物 M の設置時の) 発振周波数  $f$  と、 $(f_B / f)^2 - 1$  との関係性を電子スピン共鳴スペクトルとしてもよい。上記にて説明した  $r = (f_n / f_r)^2 - 1$  の式から、 $(f_B / f)^2 - 1$  の発振周波数  $f$  に対する関数は、磁化率  $r$  の発振周波数  $f$  の関数であるといえる。

30

## 【 0 1 2 6 】

従来の電子スピン共鳴スペクトル測定においては、磁化率の周波数に対する関数を電子スピン共鳴スペクトルとしていた場合が多かったため、磁化率  $r$ 、すなわち、 $(f_B / f)^2 - 1$  の発振周波数  $f$  に対する関数を電子スピン共鳴スペクトルとすることにより、電子スピン共鳴測定装置 1 0 0 のユーザは、電子スピン共鳴スペクトルの解析を行いやすくなる。

40

## 【 0 1 2 7 】

また、上記の電子スピン共鳴測定装置 1 0 0 においては、容量可変キャパシタ 1 3 1 のキャパシタンス  $C$  を実際に測定することは困難であるため、バックグラウンド周波数  $f_B$  からの算出値を用いている。上記のように、実際に測定可能な発振周波数  $f$  を関数としたパラメータを用いて電子スピン共鳴スペクトルを生成することにより、測定困難なパラメータ (本実施形態においては、例えば、キャパシタンス  $C$ ) を測定することなく、電子スピン共鳴スペクトルを生成できる。また、電子スピン共鳴スペクトルを生成するために必要となる実測データに対する計算の回数も減少できる。

## 【 0 1 2 8 】

上記の図 1 2 に示す電子スピン共鳴スペクトルを生成した同じ実測データを用いると、

50

図 13 に示すような、磁化率  $\chi$  を発振周波数  $f$  についての関数とした場合の電子スピン共鳴スペクトルが得られる。図 13 は、磁化率と発振周波数との関係に基づいた電子スピン共鳴スペクトルの一例である。

【0129】

なお、上記においてフローチャートなどを用いて説明した電子スピン共鳴測定装置 100 の動作（及び、電子スピン共鳴スペクトルの取得方法）は、本発明の範囲内において、必要に応じて、処理の順番を入れ替えたり、処理自体に対して変更などを加えたりすることができる。

【0130】

(6) 実施形態の効果

上記の第 1 実施形態の効果は、以下のように記載できる。

電子スピン共鳴測定装置 100（電子スピン共鳴測定装置の一例）は、磁場印加部 3（磁場印加部の一例）と、インダクタ部 11（インダクタ部の一例）と、発振回路形成部 13（発振回路形成部の一例）と、発振周波数計数部 7（発振周波数計数部の一例）と、スペクトル取得部 95（スペクトル取得部の一例）と、を備える。

磁場印加部 3 は、測定対象物 M（測定対象物の一例）に対して第 1 方向に第 1 磁場を印加する。インダクタ部 11 は、測定対象物 M に対して第 2 方向に第 2 磁場を印加する。第 2 磁場は交流磁場である。

発振回路形成部 13 は、インダクタ部 11 と接続されて発振回路を形成する。また、発振回路形成部 13 は、素子パラメータを変化することにより第 2 磁場の周波数を変化させる。発振周波数計数部 7 は、インダクタ部 11 と発振回路形成部 13 とにより形成される発振回路の発振周波数  $f$ （発振周波数の一例）を計数する。発振回路の発振周波数  $f$  は、第 2 磁場の周波数に対応する。

スペクトル取得部 95 は、発振周波数  $f$  と素子パラメータとを関連づけて、測定対象物 M の電子スピン共鳴スペクトルを取得する。電子スピン共鳴スペクトルは、発振周波数  $f$  の素子パラメータについての関数として表現される。

【0131】

電子スピン共鳴測定装置 100 においては、磁場印加部 3 が測定対象物 M に対して第 1 方向に第 1 磁場を印加した状態にて、インダクタ部 11 が第 2 磁場を測定対象物 M に対して第 2 方向に印加する。このとき、発振回路形成部 13 の素子パラメータを変化させることにより、インダクタ部 11 から発生する第 2 磁場の周波数を変化させる。その結果、第 2 磁場が所定の周波数になった時に、測定対象物 M において電子スピン共鳴が発生する。

【0132】

測定対象物 M に第 1 磁場と第 2 磁場とが印加された状態にて、発振周波数計数部 7 が、インダクタ部 11 と発振回路形成部 13 とにより形成される発振回路の発振周波数  $f$  を計数する。このとき、発振回路の発振周波数  $f$  は、第 2 磁場の周波数に対応している。その後、スペクトル取得部 95 が、計数した発振周波数  $f$  と素子パラメータとを関連づけて、電子スピン共鳴スペクトルを取得する。

【0133】

電子スピン共鳴測定装置 100 においては、発振回路形成部 13 の素子パラメータを変化することにより、測定対象物 M に印加する第 2 磁場の周波数を変化している。これにより、高周波信号についての高度な知識を必要とすることなく、測定対象物 M に対して周波数を変化した第 2 磁場を印加できる。その結果、電子スピン共鳴の測定が簡単になる。

【0134】

また、電子スピン共鳴測定装置 100 においては、スペクトル取得部 95 が、インダクタ部 11 と発振回路形成部 13 とにより形成される発振回路の発振周波数  $f$  の、発振回路形成部 13 の素子パラメータについての関数として電子スピン共鳴スペクトルを取得している。これにより、電子スピン共鳴により影響される測定信号（発振周波数  $f$ ）の測定感度を高めることなく、電子スピン共鳴スペクトルを取得できる。すなわち、電子スピン共鳴測定装置 100 においては、測定信号の測定感度を高める装置などが不要となる。その

10

20

30

40

50

結果、電子スピン共鳴測定装置 100 の構造を単純化できる。

【0135】

電子スピン共鳴測定装置 100 において、発振回路形成部 13 は容量可変キャパシタ 131 (容量可変キャパシタの一例) を含んでいる。このとき、素子パラメータは容量可変キャパシタ 131 のキャパシタンス  $C$  (キャパシタンスの一例) である。これにより、容量可変キャパシタ 131 とインダクタ部 11 とにより LC 発振回路を形成できる。そして、容量可変キャパシタ 131 のキャパシタンス  $C$  を変更して第 2 磁場の周波数を変化できる。

【0136】

電子スピン共鳴測定装置 100 において、発振回路形成部 13 は可変抵抗 131' (可変抵抗の一例) を含んでいてもよい。このとき、素子パラメータは可変抵抗の抵抗値である。これにより、可変抵抗 131' とインダクタ部 11 とにより LR 発振回路を形成できる。その結果、可変抵抗 131' の抵抗値を変更して第 2 磁場の周波数を変化できる。

10

【0137】

電子スピン共鳴測定装置 100 において、インダクタ部 11 と発振回路形成部 13 とにより形成される発振回路は電圧制御発振器である。このとき、素子パラメータは電圧である。これにより、電圧を素子パラメータ制御信号 (制御信号の一例) として第 2 磁場の周波数を変化できる。

【0138】

電子スピン共鳴測定装置 100 において、第 1 磁場は所定の強度を有する直流磁場である。これにより、電子スピン共鳴測定装置 100 においては、磁場の強度を変更するために大規模な電磁石などが不要となる。その結果、電子スピン共鳴測定装置 100 を小規模化できる。

20

【0139】

電子スピン共鳴測定装置 100 において、インダクタ部 11 と発振回路形成部 13 とは、同一の半導体装置 1 (半導体装置の一例) 上に形成されている。これにより、電子スピン共鳴測定装置 100 を小規模化できる。

【0140】

半導体装置 1 は、測定対象物 M に対して第 1 方向に第 1 磁場を印加し第 2 方向に交流磁場である第 2 磁場を印加することにより、測定対象物 M において発生する電子スピン共鳴のスペクトルである電子スピン共鳴スペクトルを測定する電子スピン共鳴測定装置 100 に用いられる半導体装置である。半導体装置 1 は、インダクタ部 11 と発振回路形成部 13 とを備える。

30

インダクタ部 11 は、第 2 磁場を発生する。発振回路形成部 13 は、インダクタ部 11 と接続されて発振回路を形成する。また、発振回路形成部 13 は、素子パラメータを変化することにより第 2 磁場の周波数を変化させる。

また、半導体装置 1 においては、電子スピン共鳴スペクトルは、第 2 磁場の周波数に対応する発振回路の発振周波数  $f$  の素子パラメータについての関数として表現される。

【0141】

発振回路形成部 13 は、キャパシタンス  $C$  (キャパシタンスの一例) が印加する電圧により調整可能なバラクタを含んでいてもよい。これにより、電圧により簡単に発振回路の発振周波数を変更できる。

40

【0142】

電子スピン共鳴の測定方法は、電子スピン共鳴測定装置 100 における電子スピン共鳴の測定方法である。電子スピン共鳴測定装置 100 は、インダクタ部 11 と発振回路形成部 13 とを備える。インダクタ部 11 は、交流磁場である第 2 磁場を発生する。発振回路形成部 13 は、インダクタ部 11 と接続されて発振回路を形成する。また、発振回路形成部 13 は、素子パラメータを変化することにより第 2 磁場の周波数を変化させる。

【0143】

電子スピン共鳴の測定方法は、以下のステップを含む。

50

測定対象物に対して第1方向に第1磁場を印加するステップ。

素子パラメータを所定の範囲にて変化させながら第2磁場を測定対象物に対して第2方向に印加するステップ。

素子パラメータの各値における発振回路の発振周波数を計数するステップ。

発振周波数と素子パラメータとを関連づけて、電子スピン共鳴スペクトルを取得するステップ。

#### 【0144】

電子スピン共鳴の測定方法においては、発振回路形成部13の素子パラメータを所定の範囲にて変化させながら第2磁場を測定対象物に印加している。これにより、高周波信号についての高度な知識を必要とすることなく、測定対象物Mに対して周波数を変化した第2磁場を印加できる。その結果、電子スピン共鳴の測定が簡単になる。

10

#### 【0145】

また、電子スピン共鳴の測定方法においては、電子スピン共鳴スペクトルは、インダクタ部11と発振回路形成部13とにより形成される発振回路の発振周波数 $f$ と、発振回路形成部13の素子パラメータとを関連づけることにより取得される。すなわち、電子スピン共鳴スペクトルは、発振周波数 $f$ の素子パラメータとしての関数として取得される。

これにより、電子スピン共鳴測定装置100において、電子スピン共鳴により影響される測定信号の測定感度を高めることなく、電子スピン共鳴スペクトルを取得できる。

#### 【0146】

電子スピン共鳴の測定方法は、第2磁場が測定対象物に印加されていないときの発振回路の発振周波数と素子パラメータとの関係を表現するバックグラウンド関数を取得するステップをさらに含んでいる。

20

これにより、測定対象物Mの電子スピン共鳴による影響を受けない場合の発振回路の発振周波数の素子パラメータとしての関数（バックグラウンド関数）を取得できる。

#### 【0147】

電子スピン共鳴の測定方法は、電子スピン共鳴スペクトルとバックグラウンド関数との交点を算出して測定対象物の電子スピン共鳴角周波数（電子スピン共鳴角周波数の一例）を算出するステップをさらに含んでいる。これにより、比較的簡単な方法により電子スピン共鳴角周波数を取得できる。

#### 【0148】

### 2. 他の実施形態

30

以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。特に、本明細書に書かれた複数の実施形態及び変形例は必要に応じて任意に組み合わせ可能である。

#### (A) 測定対象物についての他の実施形態

上記の第1実施形態においては、電子スピン共鳴スペクトルを測定する測定対象物Mは1種類であった。しかし、これに限られない。例えば、測定対象物Mに加えて、 $g$ 値が既知である参照用試料をインダクタ部11が形成された半導体装置1の主面上に配置して、測定対象物Mの電子スピン共鳴スペクトルと、上記の参照用試料の電子スピン共鳴スペクトルとを同時に測定してもよい。

40

#### 【0149】

このとき、発振周波数の素子パラメータの関数として得られるデータ（電子スピン共鳴スペクトル）には、測定対象物Mの電子スピン共鳴スペクトルと参照用試料の電子スピン共鳴スペクトルとが含まれる。従って、上記の2つの電子スピン共鳴スペクトルが含まれたデータからは、測定対象物Mの電子スピン共鳴角周波数 $\omega_1$ と、参照用試料の電子スピン共鳴角周波数 $\omega_2$ とが算出できる。

#### 【0150】

上記のように2つの電子スピン共鳴角周波数が算出されている際、測定対象物Mの電子スピン共鳴の発生条件は $g_{\text{sample}} H_1 = h \omega_1$ （ $g_{\text{sample}}$ ：測定対象物Mの $g$ 値）と表現され、参照用試料の電子スピン共鳴の発生条件は $g_{\text{ref}} H_1 = h \omega_2$

50

( $g_{ref}$ : 参照用試料の  $g$  値) と表現される。従って、上記 2 つの式から、さらに、 $h_{1} / g_{sample} = h_{2} / g_{ref}$  という式が導かれる。その結果、 $g_{sample} = g_{ref} \times (h_{1} / h_{2})$  との式がさらに導かれる。

【0151】

参照用試料の  $g$  値 ( $g_{ref}$ ) は既知であるため、測定対象物 M の電子スピン共鳴角周波数  $\nu_{1}$  と参照用試料の電子スピン共鳴角周波数  $\nu_{2}$  とを算出するだけで、上記の  $g_{sample} = g_{ref} \times (h_{1} / h_{2})$  との式を用いて測定対象物 M の  $g$  値 ( $g_{sample}$ ) を算出できる。すなわち、第 1 磁場の磁界強度  $H_{1}$  が不明であっても、測定対象物 M の  $g$  値を正確に算出できる。

【0152】

(B) 容量可変キャパシタについての他の実施形態

上記の第 1 実施形態においては、図 5 A に示した発振回路形成部 13 に用いられる容量可変キャパシタ 131 はバラクタであった。しかし、これに限られず、上記の容量可変キャパシタ 131 は、デジタル制御キャパシタであってもよい。この場合、制御部 9 からのデジタル信号をアナログ変換することなく、容量可変キャパシタ 131 のキャパシタンス  $C$  を変化できる。

【0153】

(C) 発振回路の発振周波数の測定方法についての他の実施形態

上記の第 1 実施形態においては、発振周波数計数部 7 により発振回路の発振周波数をそのまま測定していた。しかし、これに限られず、より高感度な測定方法を用いて発振周波数を測定してもよい。

例えば、図 14 に示すように、発振周波数計数部 7 が、固定周波数信号発生部 71 と、ミキサ部 72 と、周波数電圧変換部 73 と、ロックインアンプ 74 と、信号変換部 75 と、を有するように構成してもよい。図 14 は、他の実施形態の発振周波数計数部の構成を示す図である。

【0154】

固定周波数信号発生部 71 は、固定の周波数  $f_{LO}$  を有する固定周波数信号を発生する。ミキサ部 72 は、発振回路形成部 13 とインダクタ部 11 とにより形成される発振回路の発振周波数 ( $f_{OSC}$ ) を有する発振波と、固定周波数信号発生部 71 からの固定周波数信号とをミキシング (乗算) して、周波数  $f_{OSC} - f_{LO}$  を有するダウンコンバートされた信号を発生する。

【0155】

周波数電圧変換部 73 は、ダウンコンバートされた信号の周波数の変化量を電圧信号の変化量に変換し、周波数変換電圧信号を出力する。従って、周波数電圧変換部 73 は、例えば、PLL 回路 (Phase Locked Loop 回路、位相同期回路) である。

【0156】

ロックインアンプ 74 は、内部にて生成した参照信号 (周波数:  $f_{ref}$ ) を素子パラメータ調整部 5 に出力する。これにより、素子パラメータ調整部 5 は、入力した参照信号を変調信号として用いて、素子パラメータ制御信号を変調し出力する。

その結果、発振回路形成部 13 の素子パラメータは、ロックインアンプ 74 内部にて生成した参照信号に同期して変化する。また、これにより、発振回路の発振周波数 (周波数変換電圧信号) には、参照信号に同期して変化する成分が含まれる。

【0157】

また、ロックインアンプ 74 は、周波数変換電圧信号に含まれる信号のうち、ロックインアンプ 74 の内部にて発生する参照信号の周波数  $f_{ref}$  と同一の周波数にて変化する信号成分を増幅して抽出する (位相敏感検出)。これにより、ロックインアンプ 74 は、発振回路の発振周波数に含まれる、上記の参照信号に同期して変化する成分を抽出できる。

【0158】

信号変換部 75 は、ロックインアンプ 74 から出力されるアナログ信号 (発振回路の発

10

20

30

40

50



振周波数に含まれる、参照信号に同期して変化する成分に対応)をデジタル信号に変換して、制御部9へ送信する。従って、信号変換部75は、例えば、A/D変換器(アナログ-デジタル変換器)である。

【0159】

発振周波数計数部7が上記の構成を有することにより、素子パラメータ制御信号をロックインアンプ74から出力される参照信号により変調し、参照信号に同期して素子パラメータを変化できる。

また、素子パラメータを参照信号により変化させることにより、発振回路の発振周波数に参照信号に同期して変化する成分を含ませることができる。さらに、ロックインアンプ74が、発振回路の発振周波数に含まれる参照信号に同期して変化する成分を抽出することにより、発振周波数に含まれるノイズ成分による影響を極力減少して、発振周波数をより高感度に計数できる。

10

【0160】

(D)半導体装置についての他の実施形態

上記の第1実施形態においては、半導体装置1は、インダクタ部11と発振回路形成部13とを、それぞれ、1つだけ有していた。しかし、インダクタ部11と発振回路形成部13の個数は1つに限られない。

例えば、複数のインダクタ部11と発振回路形成部13とを半導体装置1に集積化して形成してもよい。この場合、1つのインダクタ部11と対応する発振回路形成部13との組により形成される複数の発振回路のそれぞれにおいて異なる発振周波数にて発振するよう、素子パラメータ制御信号を発振回路形成部13毎に異ならせてもよい。

20

【0161】

複数のインダクタ部11と発振回路形成部13とを集積化した半導体装置1において、発振回路形成部13毎に素子パラメータ制御信号を異ならせることにより、電子スピン共鳴スペクトルを生成するためのデータを取得するために、素子パラメータ制御信号を所定の範囲内にて走査する必要がなくなる。あるいは、それぞれの素子パラメータ制御信号の走査範囲を狭くできる。すなわち、データ取得時間を大幅に短縮できる。

【0162】

その結果、例えば、一般的に不安定と言われているラジカル(ラジカルは、化学反応過程において一瞬だけ現れるため)を捉える確率を大幅に増加できる。または、化学反応過程におけるラジカルの経時変化(ラジカル数の経時変化、及び/又は、ラジカルの種類の経時変化)を正確に測定できる。

30

【産業上の利用可能性】

【0163】

本発明は、電子スピン共鳴を測定する電子スピン共鳴測定装置に広く適用できる。

【符号の説明】

【0164】

100 電子スピン共鳴測定装置

1 半導体装置

11 インダクタ部

40

13 発振回路形成部

131 容量可変キャパシタ

1311a n型井戸

1311b p型井戸

1312、1312a、1312b 領域

1313 絶縁層

1314 ゲート電極

1315 空乏層

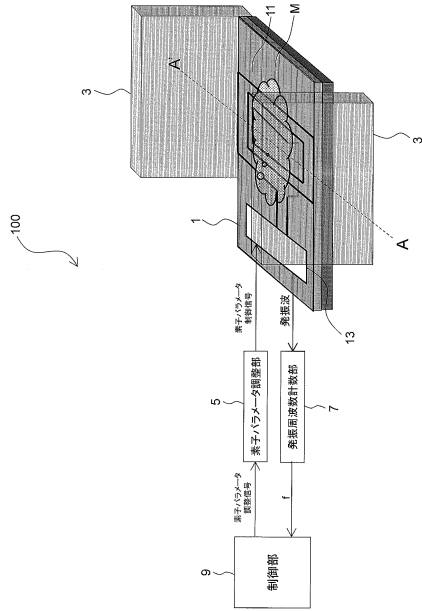
1316 第1出力電極

1317 第2出力電極

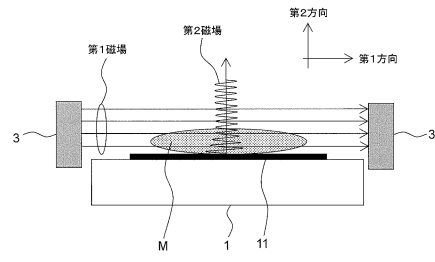
50

1 3 1	' 可変抵抗	
1 3 3	発振持続部	
1 3 5	電流制御部	
1 5	外部接続端子	
3	磁場印加部	
5	素子パラメータ調整部	
7	発振周波数計数部	
7 1	固定周波数信号発生部	
7 2	ミキサ部	
7 3	周波数電圧変換部	10
7 4	ロックインアンプ	
7 5	信号変換部	
9	制御部	
9 1	素子パラメータ設定部	
9 3	発振周波数受信部	
9 5	スペクトル取得部	
9 7	同定部	
A	定数	
C	キャパシタンス	
C <sub>0</sub>	電子スピン共鳴発生キャパシタンス	20
E <sub>1</sub>	より高いエネルギー準位	
E <sub>2</sub>	より低いエネルギー準位	
E <sub>a</sub>	エネルギー	
H <sub>1</sub>	磁界強度	
L、L <sub>0</sub>	インダクタンス	
M	測定対象物	
S	空間	
f、f <sub>r</sub> 、f <sub>n</sub>	発振周波数	
f <sub>B</sub>	バックグラウンド周波数	
f <sub>LO</sub> 、f <sub>OSC</sub> 、f <sub>ref</sub>	周波数	30
、 <sub>1</sub> 、 <sub>2</sub>	電子スピン共鳴角周波数	
0	電子スピン共鳴角速度	

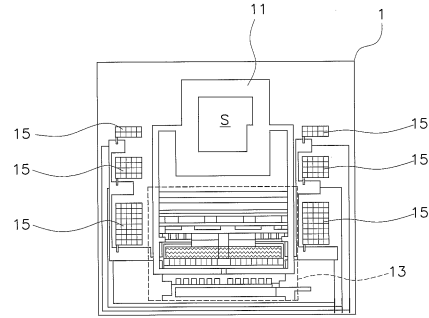
【図1】



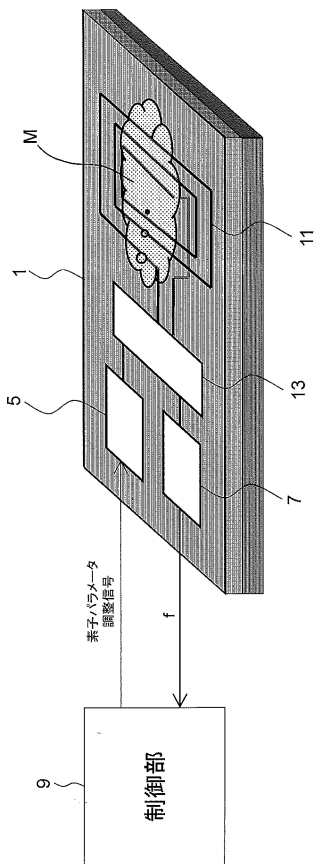
【図2】



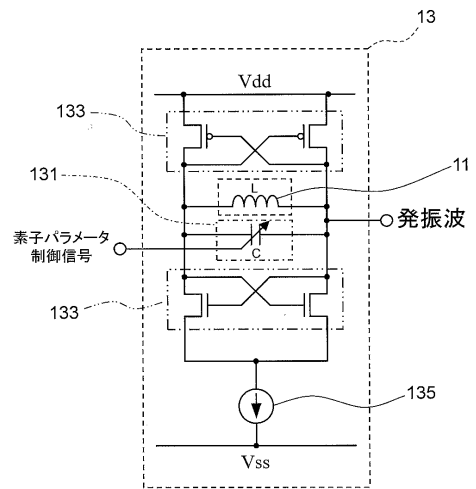
【図3】



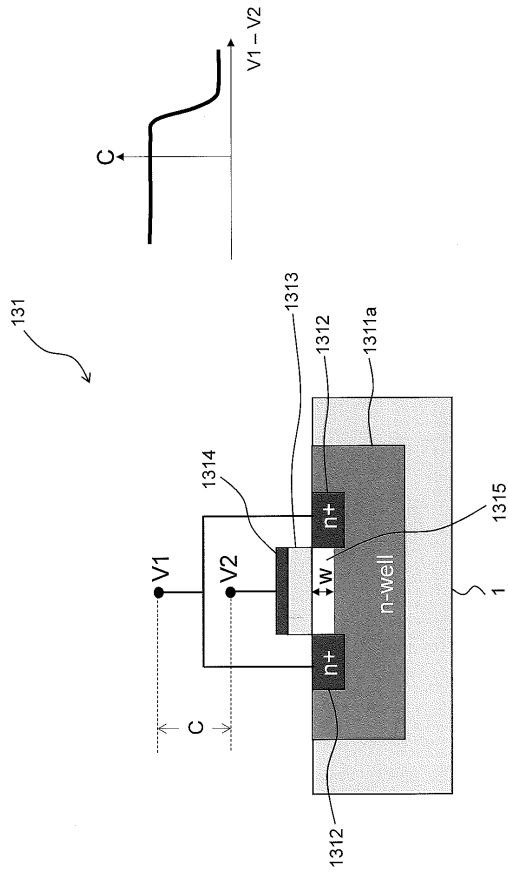
【図4】



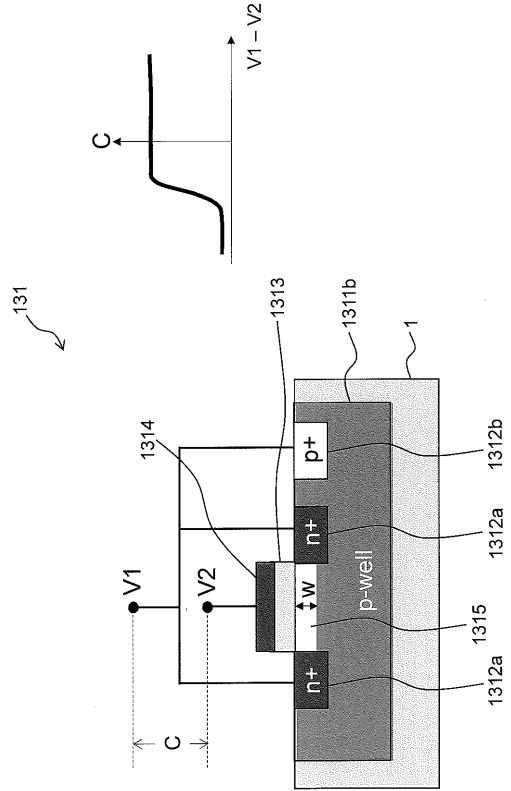
【図5A】



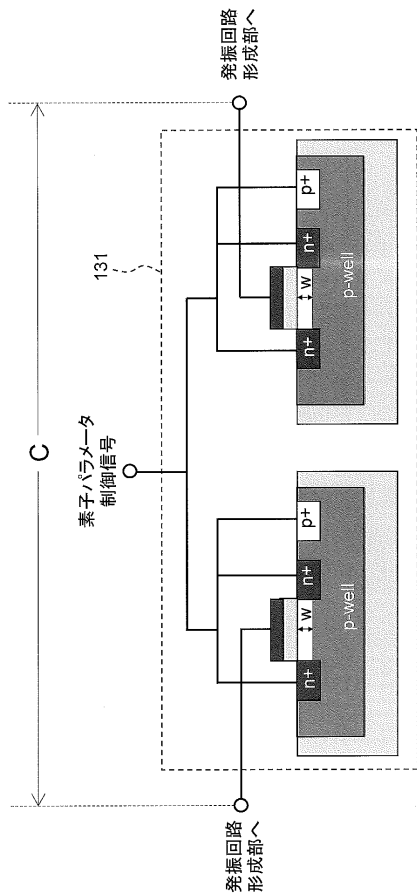
【図5B】



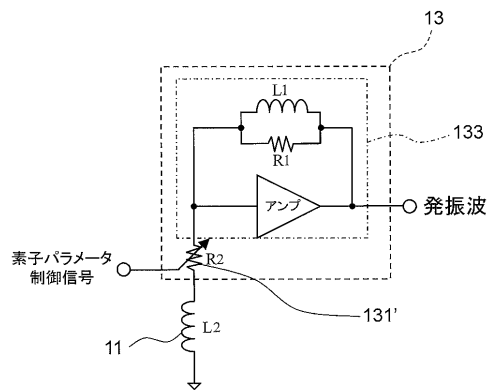
【図5C】



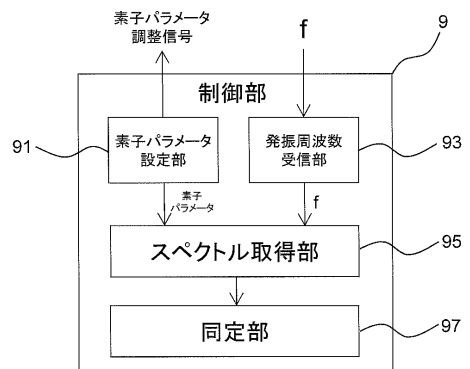
【図5D】



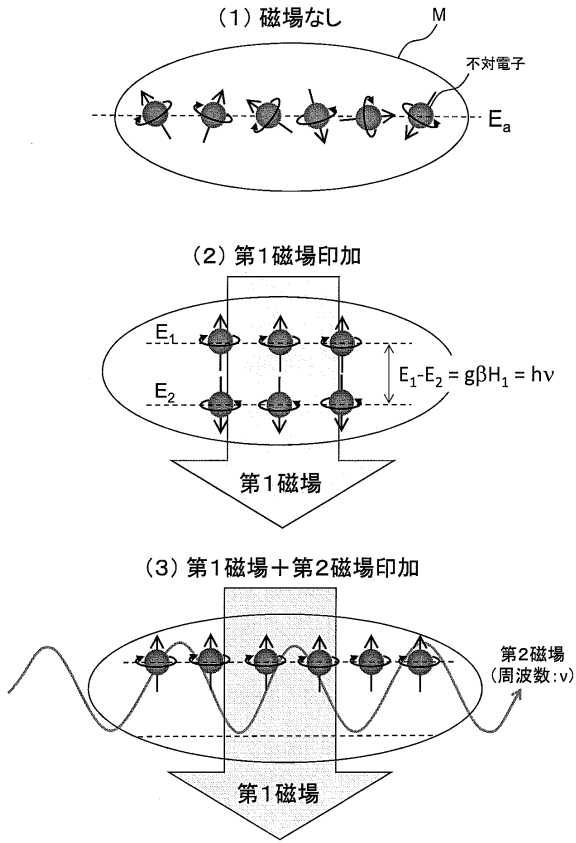
【図5E】



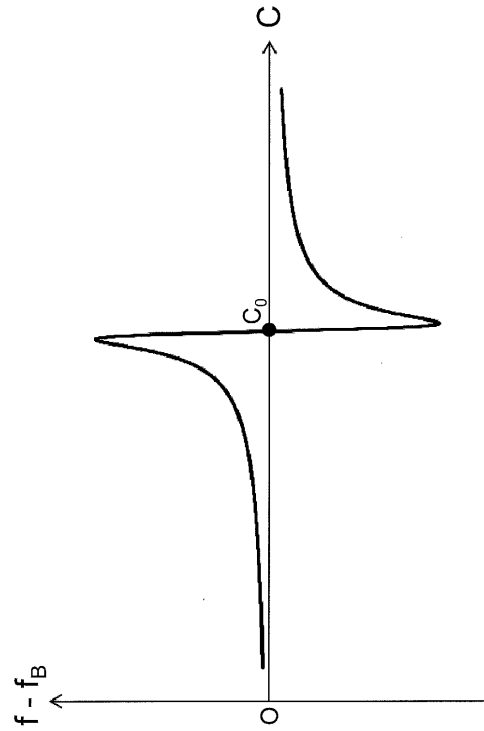
【図6】



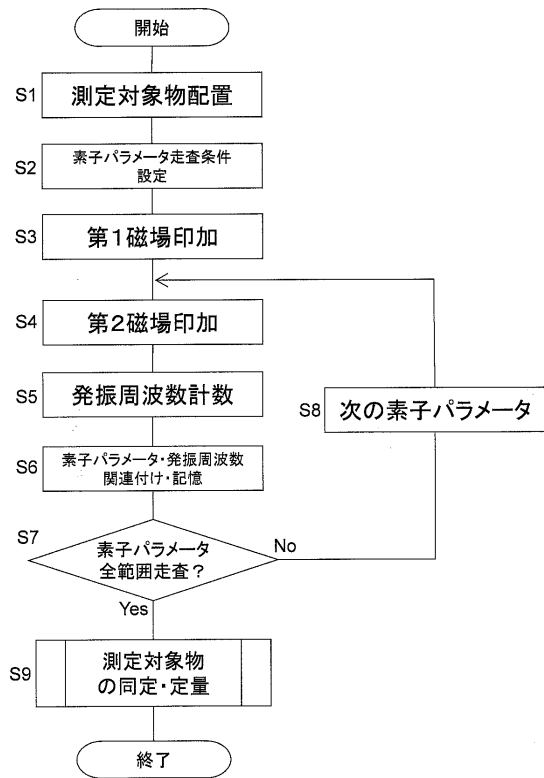
【図7】



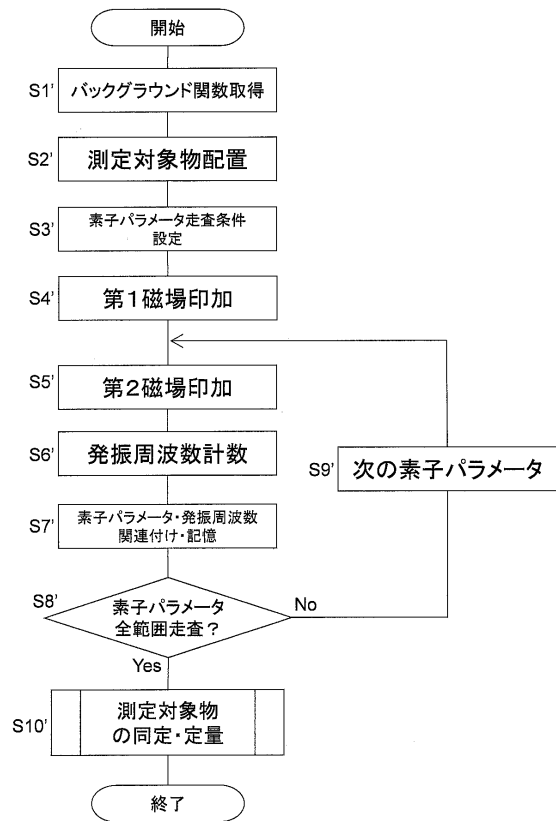
【図8】



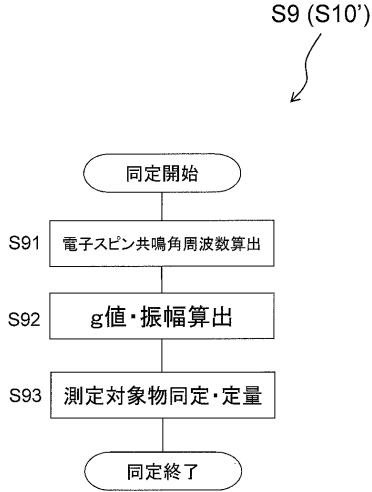
【図9A】



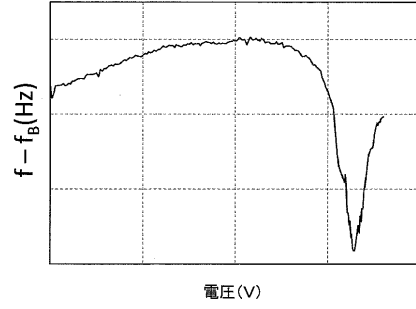
【図9B】



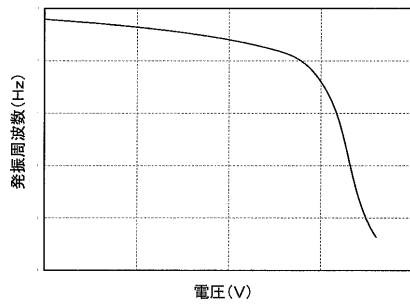
【図9C】



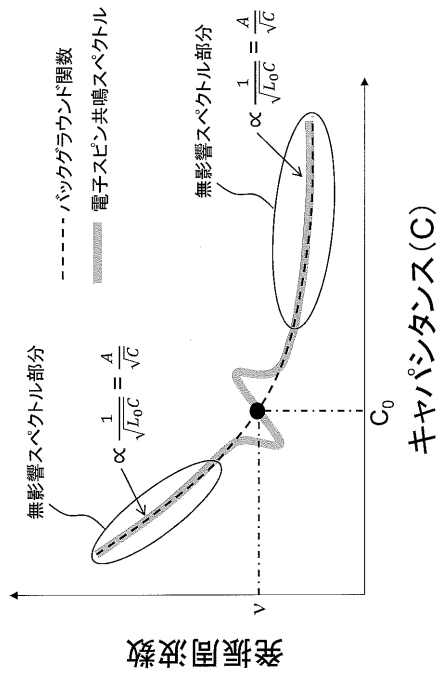
【図10B】



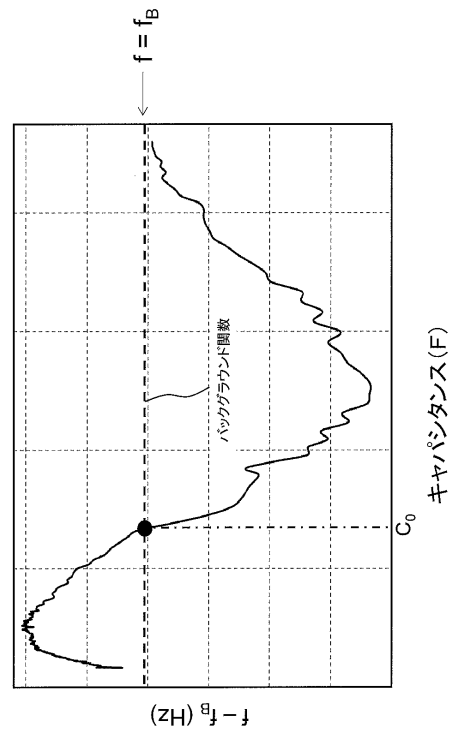
【図10A】



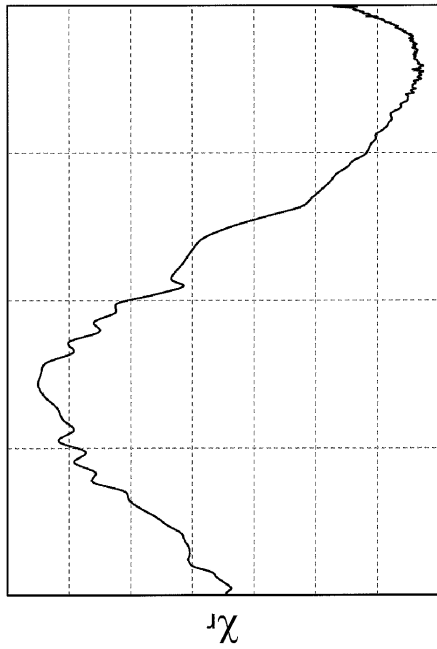
【図11】



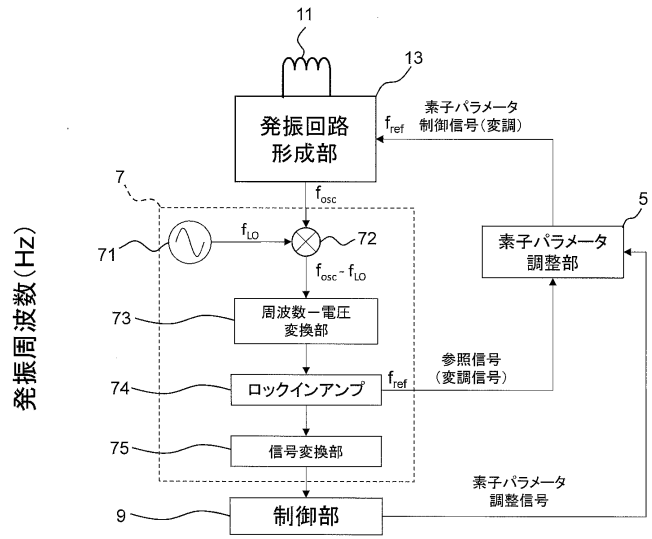
【図12】



【図13】



【図14】



---

フロントページの続き

(72)発明者 林 雅隆

石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内

審査官 藤田 都志行

(56)参考文献 特許第5135578(JP, B2)

特開2000-237165(JP, A)

実開平4-126184(JP, U)

特開2009-192514(JP, A)

特開昭54-68693(JP, A)

米国特許第5302898(US, A)

野手 翔太, 秋田 純一, 北川 章夫, 「マイクロ電子スピン共鳴センサの基礎検討」, 映像情報メディア学会技術報告, 2007年 6月21日, Vol.31, No.28, pp.13-16

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 24/00 - 24/14

G01R 33/20 - 33/64

JSTPlus/JST7580(JDreamIII)