

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：53203

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05336

研究課題名(和文)有機半導体検出器の性能向上のための高移動度極性有機半導体の開発

研究課題名(英文) Development of high mobility polared organic semiconductors for organic radiation detectors

研究代表者

山岸 正和 (Yamagishi, Masakazu)

富山高等専門学校・物質化学工学科・講師

研究者番号：20615827

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では有機半導体による放射線の直接検出器を実現するため、炭素よりも放射線との相互作用が大きい硫黄を多く含んだ含硫置換基をもつ有機半導体の開発と有機半導体による放射線検出のメカニズムの理解を行った。含硫置換基をもつ有機半導体は期待した放射線検出能は得られなかったものの、材料開発の過程で有機半導体の集合体構造をシミュレートする手法を開発した。また、現状の有機半導体では、極めて電極近傍で放射線を検出していることなどが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した有機半導体は期待した放射線検出能を示さなかったが、研究の過程で得られた放射線検出用の有機半導体および放射線検出のメカニズムに関する知見は、今後の放射線検出用有機半導体の分子設計やデバイス設計にとって有用である。また、得られた有機半導体の集合体構造のシミュレーション手法は、放射線検出以外の用途にとっても重要な高移動度の有機半導体を効率的に探索できるようになるため、有機エレクトロニクスを開発を大きく促進させる。

研究成果の概要(英文)：In this work, toward organic direct radiation detectors, new organic semiconductors with high content rate of sulfur atoms were developed and the mechanism of organic radiation detectors were studied. The new organic semiconductors have substituents including sulfur atoms that interact with radiation rays more effectively than carbon atoms. The organic semiconductors cannot show detection ability had been expected, but the new method to simulate aggregation structures of organic semiconductors were established during the material development. As their detection mechanism, it was unveiled that radiation ray is detected only at sections extremely near to a positive electrode.

研究分野：有機半導体科学

キーワード：有機半導体単結晶 分子ダイポール 放射線検出

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機半導体は、人体の構成元素である炭素や水素からなる分子に由来する高い生体等価性、人体の曲部に巻き付けて使用できる軽さと柔軟性、容易かつ安価に大面積化が可能な溶液プロセス性などの特長を有している。これらの特長から、有機半導体を用いた新しい放射線検出器は、国際会議でも個別のワークショップが開催されるなど大きな注目を集めている。有機放射線検出器による線量測定、パルス計測、高エネルギー分解能が実現すれば、医療や放射線作業における被曝量のリアルタイムモニタリングを通じて、患者・作業者のリスク低減に大きく貢献できることから、素子性能の向上を求めて研究が進められている。これまでの有機放射線検出器には有機発光ダイオード (OLED) や有機電界効果トランジスタ (OFET) などのために開発された有機半導体材料が適用されており、放射線計測分野への適用を目指した材料開発は行われていない。

2. 研究の目的

検出器開発にあたっては、高エネルギー荷電粒子によるがん治療のように放射線による励起密度が大きい場合には、直接法の検討が重要である。しかし、直接検出に関して、いくつかの有機半導体分子が検討されているが、放射線計測を目的とした分子ではない上に、共通の選定指針もなく、十分な性能も発揮されていない。また、放射線検出のメカニズムについても十分に理解が進んでいない現状にある。そこで、本研究では、放射線計測を指向した有機半導体の分子設計とともに、有機半導体による放射線検出のメカニズムについて明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、高移動度を有する有機半導体骨格に対して置換基を導入することで、放射線誘起電流を狙い高キャリア移動度、長キャリア寿命、励起子生成の効率化を指向した放射線検出用の有機半導体を合成し、伝導輸送特性評価および放射線検出能の評価を行った。また、有機半導体検出器における放射線検出のメカニズムを明らかにすべく、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のフォトンファクトリーにおいて既報の有機半導体検出器に照射面積を限定して放射線を照射する実験を行った。

4. 研究成果

本研究で設定した上記の条件を満たすため、次の通り分子を設計した。高キャリア移動度については、高移動度有機半導体骨格の新規開発は容易ではないため、本研究では高移動度を示す有機半導体骨格として、提案者が開発に携わった元素架橋有機半導体を骨格として検討を進めた。長キャリア寿命については、電子-正孔間の静電ポテンシャルが遮蔽し、キャリアのクエンチの一要因である励起子の再結合を抑制することを目論み、分子ダイポールや局所的なダイポールを分子に導入することとした。励起子生成の効率化については、放射線との相互作用が炭素よりも高くケイ素と同程度の硫黄含有率の向上とパイ拡張によるバンドギャップの減少、厚膜化を目指した。以上を満たす化合物として、元素架橋有機半導体骨格 TBBT にアルキルチエニルスルファニル基を導入した有機半導体 C_nS -Th-TBBT ($n = 6, 9, 10$) を合成した (図 1)。これらはいずれも総収率 30% 程度で合成可能であった。

本研究で得られた C_nS -Th-TBBT は、既報の C_{10} -Th-TBBT (0.019 wt% in toluene at 60 °C) に比べて溶解性が高く、最大で 10 倍程度の溶解

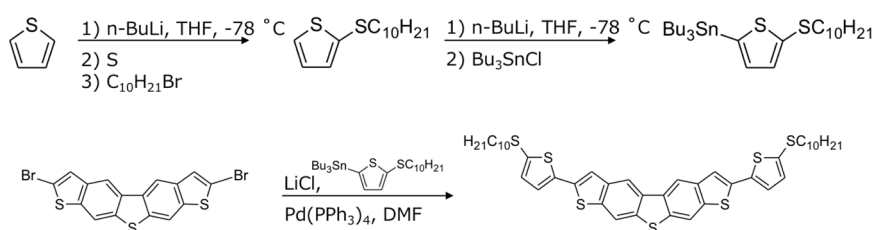


図 1. $\alpha\text{-C}_{10}\text{S-Th-TBBT}$ の合成。

性を示した (0.19 wt% , 0.065 wt% , 0.10 wt% for C_6S -, C_9S -, $C_{10}S$ -Th-TBBT)。この溶解性から C_nS -Th-TBBT では比較的厚い(数百 nm-数 μm) 結晶薄膜の成長が期待されたが、最も高い溶解性を示した C_6S -Th-TBBT では不連続の薄膜が得られたのみであった。 C_9S -および $C_{10}S$ -Th-TBBT では厚い結晶性薄膜が得られたものの、 C_9S では結晶成長方向および直交方向に割れを生じており、 $C_{10}S$ 誘導体では短冊状の結晶が集合した薄膜であった。結晶形状やひび割れの様子から、高移動度有機半導体に見られるヘリンボーン型の集合体構造が得られていないことが推測されるが、結晶性の低さから単結晶 X 線構造解析に耐えうる C_nS -Th-TBBT 単結晶は現在のところ得られていない。

得られたC9S-およびC10S-Th-TBBT 結晶成膜について、トランジスタを作製し、電荷輸送特性を評価した(図2)。電圧掃引に伴うヒステリシスや電圧印加によるバイアスストレスが見られたものの、正孔が伝導するp型有機半導体として動作しており、伝達特性の傾きから移動度を算出したところ、C9S-Th-TBBTで 10^{-2} cm²/Vs オーダー、C10S-Th-TBBTで0.1 cm²/Vs オーダーの正孔移動度を示した。C10S-Th-TBBTは、これまでに放射線検出が報告されているルブレン以外の有機半導体と同程度の移動度を示した。

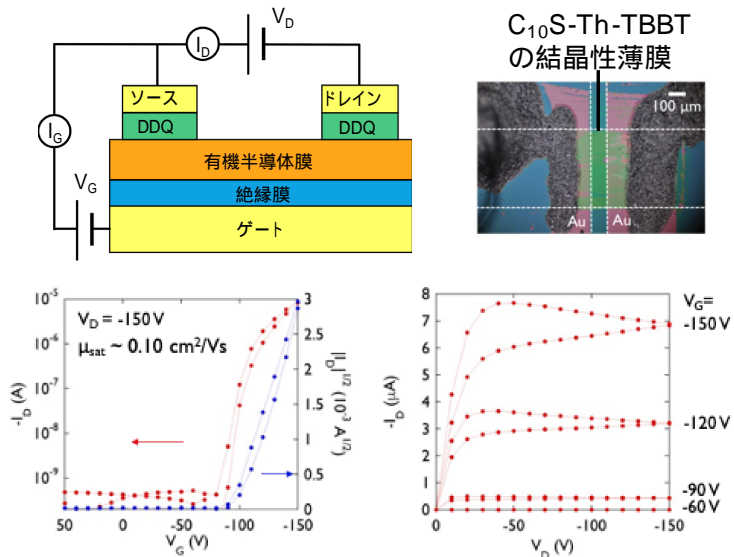


図2. α -C10S-Th-TBBT のトランジスタ特性。

放射線検出能を評価すべく、polymethyl methacrylate (PMMA) をコートした ABS 樹脂上にC10S-Th-TBBT 結晶性薄膜を構築し、金蒸着した素子に KEK で放射光を照射したところ、オフ電流の変化は見られたものの、放射線誘起電流(オン電流)は得られなかった。C10S-Th-TBBT 結晶薄膜が μm オーダーの厚みであるのに対し、本研究で放射線誘起電流が確認された有機半導体が数 100 μm から数 mm の厚みであることを鑑みると、より厚い薄膜を成長させる必要があると考えられる。また、後述の通り、炭素、水素の他に酸素や窒素などの第 2 周期の元素から成る有機半導体で放射線検出が実現していることは、硫黄のスピン-軌道相互作用により、励起子のクエンチが起こっていることが懸念される。そこで、アルキルフラニル基を有する酸素架橋屈曲型有機半導体の合成を進めているが、現時点で放射線検出能の評価には至っておらず、今後継続して検討を行う。

有機半導体の移動度を向上させることを考えると、集合体構造の変調によって移動度向上の余地を評価する必要があった。そこで、新しい集合体構造をシミュレートする新しい手順を確立した。その結果、シミュレートした構造で得られるトランスファー積分の値と実際の集合体構造中で得られる値がよく一致した(図3)。この手法により、各誘導体の集合体構造の最適化による移動度向上の余地を評価できるようになった。本手法は汎用性が高く、放射線検出用有機半導体のみならず、他の有機エレクトロニクス用有機半導体にも適用可能である。効率的な高移動度有機半導体の探索を実現する本手法は、新規有機半導体開発において有用な手法である。本手法に関する論文は Advanced Electronic Material 誌に掲載が決定している。

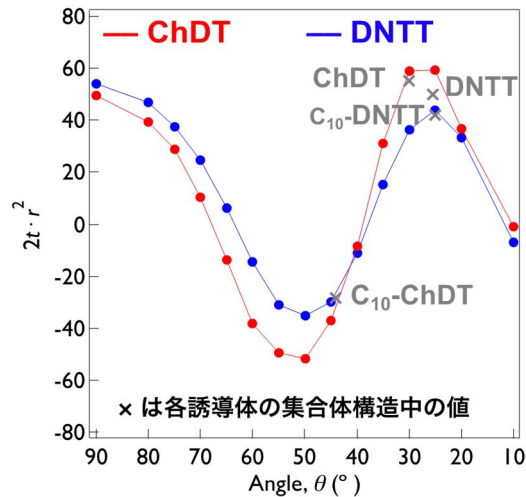


図3. シミュレートした集合体構造中のトランスファー積分と誘導体結晶中の実測値の比較。

有機半導体による放射線検出のメカニズムを明らかにするために、放射線検出が報告されている p-cyanopnenol (pCP) および rubrene 単結晶に KEK フォトンファクトリーにて放射線照射実験を行った。コリメータによってビームサイズを 500 μm 角または 300 μm 角として放射線を照射し二次元マッピングしたところ、正極上に照射したときに電流の増加が確認できた。したがって、有機半導体による放射線検出は、極めて正極近傍もしくは正極/有機半導体界面で検出していることがわかった。また、負極上で電流増加が小さかったことから、これらの単結晶では正孔が主として誘起電流に寄与していると考えられ、帯電に対策する必要性が高いことが示唆される。放射線照射によるオフ電流の変化が見られることも帯電の可能性を支持する。また、CnS-Th-TBBT も含め、検討した有機半導体の中で最も大きなダイポールを持つ pCP が最も顕著な電流増加を示しており、キャリア寿命を向上させることが肝になることも示唆される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Okamoto, C. Yu, C. Mitsui, M. Yamagishi, H. Ishii, J. Takeya	4. 巻 142
2. 論文標題 Bent-Shaped p-Type Small Molecule Organic Semiconductors: A Molecular Design Strategy for Next-Generation Practical Applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 9083-9096
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.9b10450	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Mitani, S. Kumagai, C. P. Yu, A. Oi, M. Yamagishi, S. Nishinaga, H. Mori, Y. Nishihara, D. Hashizume, T. Kurosawa, H. Ishii, N. Kobayashi, J. Takeya, T. Okamoto	4. 巻 -
2. 論文標題 -Extended Zigzag-Shaped Diphenanthrene-Based p-Type Semiconductors Exhibiting Small Effective Masses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 嘉藤幹也、大井綾子、山本廉、山岸正和
2. 発表標題 ルブレン/アクセプタ/金属界面における接触抵抗の経時および熱ストレスによる変化
3. 学会等名 2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大井綾子、山岸正和、石井宏幸、岡本敬宏
2. 発表標題 高移動度有機半導体設計のための計算化学的アプローチ
3. 学会等名 第10回 CSJ科学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	高田 英治 (Takada Eiji) (00270885)	富山高等専門学校・その他部局等・教授 (53203)	
研究 分担者	岡本 敏宏 (Okamoto Toshihiro) (80469931)	東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授 (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------