

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：53203

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23561017

研究課題名(和文)素子のナノ構造化・単結晶化による新型有機半導体放射線検出器の開発

研究課題名(英文)Development of a new radiation detector with organic semiconductor by fabricating nano structure and mono-crystallization

研究代表者

高田 英治 (Takada, Eiji)

富山高等専門学校・専攻科・教授

研究者番号：00270885

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：素子のナノ構造化による放射線測定効率の向上のため、ヘテロ型有機ホトダイオードに対してナノ構造製作を試み、その効果を検討した。X線照射実験を行ったところ、平板インプリントを行った場合に比べ、ナノ構造を持つ素子はX線誘起電流が23%増加し、ナノ構造化の効果が見られた。しかし、この効果は製作素子ごとに異なっており、溶剤によるナノ構造溶解の可能性も支援され、今後、製作プロセスの検討が必要である。一方、素子の結晶化による誘起電流の増加効果を、材料塗布後の冷却時間をパラメータとして調べた。冷却時間を150分とした場合にX線誘起電流が大きくなる傾向が見られた。今後、検討を継続する予定である。

研究成果の概要(英文)：To increase the radiation detection efficiency of heterojunction organic photodiode, we fabricated nano structures between the n-type and p-type layers. From the X-ray irradiation experiments, it has been shown that the X-ray induced current increased by 23 % compared with the device without the nano structure. However, as the device properties were different between the fabrication batch processes, investigation of the fabrication process should be continued. Effect of the crystallization of the device has been studied with changing the cooling time after the annealing process of the device. When the cooling time was set to 150 minutes, the X-ray induced current was at maximum value. Further study is necessary to know the best fabrication process.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：原子力計測・放射線物理 有機半導体 X線 測定 ナノ構造 結晶化

1. 研究開始当初の背景

放射線計測分野においては無機半導体による高性能な検出器が実用化されている。しかし線量計測を考える場合には、生体の構成物質と検出器材料が異なるために、測定結果が直接生体組織へのエネルギー付与を表していないという制約があった。また無機半導体検出器は形状の可変性に乏しく、大面積でフレキシブルな検出器を製作するのが難しい状況にあった。

一方、有機半導体光検出器（有機 Photo Diode: PD）は形状のフレキシビリティなどの長所により、構造や材料について盛んに研究が行われ実用化段階にある。我々は、生体等価な放射線検出器を開発するため、有機 PD の放射線計測への適用を目指し研究を行ってきた。これまでの研究において、X線照射時には電流が発生し、X線強度と概ね線形の関係を示すこと、またシンチレータと併用し、シンチレーション光による電荷生成も用いる構造とした場合には電流量が増加すること、しかし、従来の検出器構造では感度が低く、放射線に対する感度が低いこと、などが分かっていた。そのため、素子構造を放射線計測に適した形に最適化することが必要であった。

2. 研究の目的

本研究においては、ナノモルディング技術による素子のナノ構造化や材料の単結晶化等を通じて、効率向上を図り、最終的には中性子有感なイメージング素子の開発を目指す。これらの検討を通じ、生体等価な有機材料で構成される全く新しい放射線検出器を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

ナノモルディング技術を用いてヘテロ型有機フォトダイオード（有機 PD）の pn 界面の面積を増加させ、シンチレーション光の吸収によって生成された励起子を失活することなく有効に電荷分離し、放射線測定効率の向上を図った。また、有機 PD 制作における条件を最適化するため、特にスピコート、アニール後の冷却時間を変化させて素子の結晶性向上を図った。

4. 研究成果

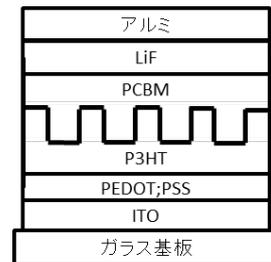
(1)素子のナノ構造化による効率向上の検討

は図 1 に示すように P3HT(p 型半導体)と PCBM(n 型半導体)をスピコート法により積層することで、有機 PD を製作した。ナノモルディングによるナノ構造化の効果を検証するため、平板モルディングを行った素子も製作し、X線照射時の電流発生量等を比較した。平板インプリントデバイスは図 1 (a)のように P3HT に対して平板モールドを 180、5Mpa、10min でプレスした後 PCBM をスピコートし作製した。一方インプリントデバイスは、図 1 (b)に示すようにスピコートした P3HT にナノスケールのモールドを平板インプリントと同じ温度、時間、圧力条件でプレスし凹凸形状の形成を行った後、

PCBM をスピコートする方法で作製した。



(a) 平板インプリントデバイスの構造



(b) ナノインプリントデバイスの構造

図-1 各インプリントデバイスの構造

作製した素子に対して 60 mW/m² のハロゲンランプ光を照射した際の太陽電池特性(I-V特性)を図-2 に示す。平板インプリントデバイスとインプリントデバイスの両者を比較すると、平板インプリントデバイスに比べ、インプリントデバイスは解放電圧がわずかに減少しているが、短絡電流は増大している。また、最大電力点も増大しており、結果として曲線因子(効率)も増大していることが分かる。

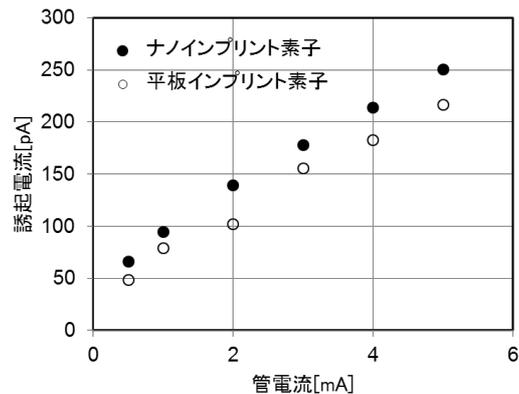


図-2 可視光照射時の IV 特性比較

また、同素子に対して白色 X 線を照射し、X 線誘起電流を評価した。X 線発生装置としては GE 社製 160MF4 を使い、加速電圧を 50 kV とし、管電流を 0.5 mA から 5 mA の間で変化させた際の X 線誘起電流を測定した。平板インプリント素子と比較した結果を図-8 に示す。平板インプリント素子に比べて凹凸インプリント素子の誘起電流が約 23%増加していることが確認でき、界面面積の増大による感度の向上が確認できた。

しかしながら、このようなナノ構造化によ

る効果は表れる場合と現れない場合があった。そこで、凹凸構造を形成し、PCBMをスパインコートした後の素子構造をSEM観察してみると、図-3のような結果が得られる場合があった。この図を見ると、ナノモルディングによって形成したP3HTの凹凸構造が、PCBMのスパインコートにより消滅していることがわかる。PCBMの溶剤により、凹凸構造が消滅した可能性がある。

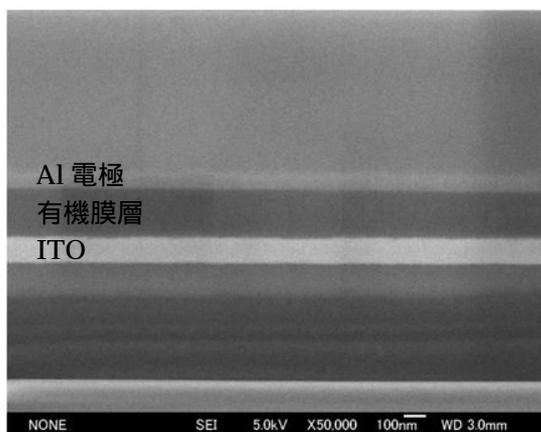


図-3 スピンコート後のSEM写真例

溶剤による構造の消滅を防ぐためにはn型半導体を乾式プロセス(真空蒸着)によって形成することが考えられる。そこで、本研究ではn型半導体としてフラーレンを用い、真空蒸着によってナノ構造素子の製作を行った。このような素子素子は可視光照射時には性能の向上が確認できており、今後、X線照射特性評価を行っていく予定である。

(2)結晶化による効率向上

洗浄したITO(150 nm)ガラス基板に、正孔輸送層であるPEDOT:PSS(40 nm)及び、混合有機層であるP3HT:PCBM(350 nm)をスパインコート法により製膜した。P3HT:PCBMの塗布後、140℃に熱したヒータによって4分間ベークした。その後、冷却時間を60分~180分にそれぞれ設定し、真空中で徐冷を行った。更にAl電極(70 nm)を真空蒸着した。冷却時間を変化させることで混合有機層内での結晶化の度合いが変化し、何らかの冷却時間においてX線照射特性が最適となることを期待した。

それぞれの素子に対して加速電圧50kV、管電流5mAの条件で白色X線を照射した際のX線誘起電流を図-4に示す。作成した素子ごとに特性が異なるため、ばらつきの大きい実験データとなった。しかし、冷却時間が120分程度の場合に平均値が最も大きくなり、この程度の条件の時に最も電荷輸送特製の良い素子ができている可能性があることが示された。

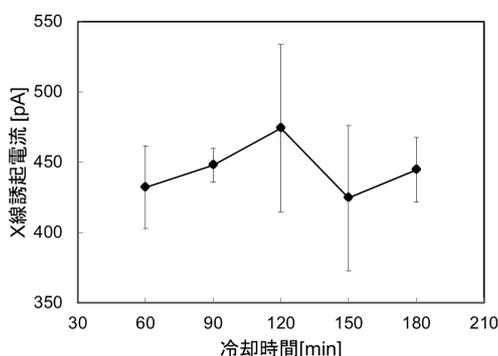


図-4 冷却時間とX線誘起電流の関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

- K. Tada, E. Takada, K. Fujii, K. Uemura, K. Tomohiro and Y. Hirai, "Ordered P3HT/PCBM Heterostructured Organic Photodiode for Radiation Detection using Direct Nanoimprint Lithography", J. Photopolym. Sci. Technol., 26 (1), 79-82 (2013). (DOI: 10.2494/photopolymer.26.79) (査読有)
- E. Takada, A. Takada, A. Inoue, H. Imai, H. Okada, S. Naka, J. Kawarabayashi, T. Nakamura and Y. Namito, "Application of Organic Photodiodes to X-ray Measurements - Feasibility Study", Journal of Nuclear Science and Technology, 35(8), 547-553(2011). (DOI: 10.1080/18811248.2011.9711801) (査読有)

[学会発表](計8件)

- E. Takada, K. Fujii, Y. Namito and T. Nakamura, "Response of Organic Photodiodes with Glass/PET Substrates to X-rays Combined with Plastic Scintillator", IEEE Nuclear Science Conference 2013 (Seoul, Korea, October 27 - November 2, 2013).
- K. Tada, E. Takada, K. Uemura, K. Fujii, H. Noma, H. Kawata, Y. Hirai, "Sensitivity improvement of heterostructured organic photodiode for radiation detection using nanoimprint lithography", Digest of Papers of 2013 Int. Microprocesses and Nanotechnology Conf. (Hokkaido, Japan, November 5 - 8, 2013).
- K. Tada, E. Takada, K. Uemura, K. Fujii, H. Noma, H. Kawata, Y. Hirai, "Heterostructured Organic Photodiode for radiation detection with Nanoimprinted Structure", Digest of Papers of 11th Int. Conf. on

Nanoimprint and Nanoprint Technology,
(Barcelona, Spain, October 21 - 23,
2013).

K. Tada, E. Takada, K. Tomohiro, K.
Fujii, Y. Masuyama and Y. Hirai ,”
Nanoimprinted organic photodiode for
radiation detection”, Abstracts of Int.
Conf. on Materials for Advanced
Technologies 2013 (Singapore, June 30
- July 5, 2013).

K. Tada, E. Takada, K. Tomohiro, K.
Fujii, Y. Masuyama and Y. Hirai ,
“ Novel Organic Radiation Detector
with Nanoimprinted Structure ”, Digest
of Papers of 2012 Int. Microprocesses
and Nanotechnology Conf. (Kobe, Japan,
October 30 - November 2, 2012).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高田 英治 (TAKADA, Eiji)
富山高等専門学校・専攻科・教授
研究者番号：00270885

(2) 研究分担者

平井 義彦 (HIRAI, Yoshihiko)
大阪府立大学・工学研究科・教授
研究者番号：50285300

浅井 圭介 (ASAI, Keisuke)
東北大学・工学研究科・教授
研究者番号：60231859

(3) 連携研究者

多田 和弘 (TADA, Kazuhiro)
富山高等専門学校・電気制御システム工学
科・助教
研究者番号：90579731