

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23540354

研究課題名(和文) 導電性高分子コーティングによる高安定・高信頼GEMの開発

研究課題名(英文) Development of high stability and high reliability GEM by the conductive polymer coating

研究代表者

中村 誠一(Seiichi, Nakamura)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・加速器科学支援センター・シニアフェロー

研究者番号：70391729

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：PEDOTフィルムは、GEMの壊滅的な損傷を抑制するために、高抵抗値材料としてチオフェン系導電性高分子PEDOT/PSSを用い、これをポリイミドフィルムに固定することに成功した。フィルム表面にジグリコールアミンを化学修飾させることによって可能とした。

この素材には特有の課題(難接着性や150℃以下の低温加工)があった。ウェットエッチング法では銀ナノ粒子焼結膜をベースとする金属エッチングマスクに目処ができた。また、レーザエッチングでは波長248nmの紫外レーザが熱問題を解決できることが判った。ともに、RE-GEMの完成には至っていないが、PEDOT/PSSという電極材料の課題は解決の見込みを得た。

研究成果の概要(英文)：A conductive polymer of polythiophene PEDOT/PSS is adopted as an element of a high-resistance material in order to suppress catastrophic damage of GEM and it is successfully secured to a surface of the polyimide film on which is chemically modified diglycolamine. Hereinafter, we call it the PEDOT film.

There were unique challenges with respect to the fine processing method of the PEDOT film which have the property of hardly adhesion and processing at a low temperature of 150℃ below and so on. The wet etching method was found for a metal etching mask to be achieved by being laminated on the sintered metal film of silver nanoparticles. Moreover, the laser-etching method was found that the ultraviolet laser with a wavelength of 0.248 microns can uniquely clear heat problems. Though both methods are not reached the completion of RE-GEM, a challenge of the electrode material with PEDOT/PSS was obtained the feasibility of resolution.

研究分野：素粒子物理

キーワード：RE-GEM 短絡抑制 導電性高分子 ウェットエッチング 銀ナノ粒子焼結膜 レーザエッチング KrFレーザ

1. 研究開始当初の背景

Gas Electron Multiplier (以下, GEM) [1] は, 図1の“Fig.2(a)”に典型例が示されているように, ガス検出器の信号増幅段である。例では, 両面銅張ポリイミドフィルムに, 孔径  $70 \mu\text{m}$ , 孔間隔  $140 \mu\text{m}$  の貫通細孔が多数施されている。混合ガス中で, その両電極間に高電圧を印加すると, 細孔内に高電場  $50 \sim 70 \text{ kV/cm}$  が形成され, 電子雪崩現象によるガス増幅が可能となる。図1の“Fig.2(b)”は, カソードパッドと GEM 3 段, アノードパッドから構成される放射線検出器の例である。

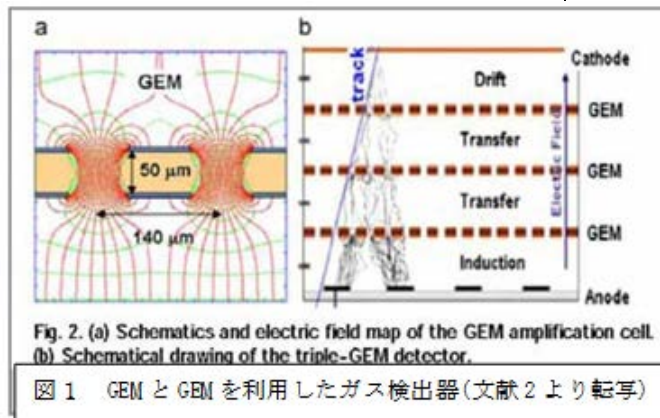


図1 GEMとGEMを利用したガス検出器(文献2より転写)

実際に, 欧州合同原子核研究機構の COMPASS 実験では, 先導的に, GEM が利用され, 放射線頻度  $25 \text{ kHz/mm}^2$  の厳しい環境下で, 検出効率  $100\%$ , 空間分解能  $100 \mu\text{m}$  以下, 時間分解能  $10 \text{ ns}$  程度, 等々の素晴らしい性能を示し, 積算放射線当量は, 最小電離損失荷電粒子に換算して,  $10^{11}$  個 /  $\text{mm}^2$  の放射線環境下でもびくともせず, GEM の長期的な堅牢性や信頼性を実証した [2]. 成功裏に実験を終えた影には工夫があった。GEM を高利得で動作させると危害を与え得る放電が起こるので, GEM 各段のガス利得は抑え, カスケード接続 3 段全体で  $10^4$  以上のガス増幅が安定して得られた。こうして, 危害を及ぼす放電のリスクを消した [2].

しかし, 実験者は, 高ガス利得で危害の与える放電の少ない GEM を要請している。だが, それは GEM のガス利得を上げることになり, 危害を与える放電のリスクが増大すること

になる。この危害を与え得る放電は, プラズマの大きさが  $10^7$  イオン対を越えると (Reather limit), 放電形式が比例計数モードからストリーマモードに移行し, ストリーマ放電路が, 電極間隔が短いこともあり, GEM の両電極を短絡することに始まる。GEM という優秀なコンデンサに蓄積された静電エネルギーが, 何かの原因で GEM のどこか一つの細孔に放電路が作られれば, 良導体の銅箔を通じ, その細孔に集中し, スパーク放電と化す [3]. この大電流が GEM 本体や読み回路にも危害を及ぼす。せいぜいストリーマ放電のうちで放電を抑えることができれば壊滅的な事態を避けることができる。

高抵抗値電極の使用がストリーマ放電を初期段階で終端させ, 大放電電流に進展させないことが肝心である。実際に, GEM ではないが, GEM の構造をスケールアップした Resistive Electrode Thick GEM (以下, RET-GEM) に, 高抵抗値ポリイミ

ドフィルム [4] やカーボン塗装膜を電極 [5] とした事例がある。GEM をスケールアップした形の Thick GEM (以下, T-GEM) では, 高電圧印加でスパーク放電に進展し使用不能となることがある。これとは対照的に, RET-GEM は, さらに高い電圧印加でも緩和なストリーマ放電で終息できるから, さらに高いガス利得が可能であり, 本体や電子回路に危害を及ぼさない。実際に, RET-GEM のストリーマ電流は T-GEM でのスパーク電流の  $1/1000$  倍程度小さく, 単独で  $10^4$  以上のガス利得を得ている [4]. しかし, 通常の GEM に高抵抗値電極を用いたもの (RE-GEM, Resistive Electrode GEM) は未だに実用化されていない。RET-GEM の電極は, 典型的な基板フィルムの厚さ  $50 \mu\text{m}$  に比べ, 高抵抗値カプトンフィルムでは厚さ  $50 \mu\text{m}$  と厚く, また, カーボン塗装膜も厚膜である。しかし,

RE-GEM には、GEM に適した厚さ 1  $\mu\text{m}$  程度の高抵抗値電極が望まれる。また、放射線バックグラウンドの低減の観点から、物質量の小さい材料、例えば、有機化合物の導電性高分子であることがより好ましい。

そこで、高抵抗値電極として導電性高分子に注目した。なかでも、PEDOT/PSS (導電性高分子・ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) とドーパント高分子・ポリスチレンスルホネート (PSS) との高分子錯体) [6] は、入手が容易で、電極材料として次の特徴を持つ[7]。すなわち、良成膜性 (塗布と乾燥で成膜が可能、平坦性が良い、屈曲に強い)、透明性、成膜の比抵抗が 10  $\Omega\text{cm}$  程度 (0.1  $\mu\text{m}$  厚の薄膜なら表面抵抗が  $10^6 \Omega / \text{sq.}$  となり、研究課題には最適)、等々。しかし、実際に市販の PEDOT/PSS の水分散液である水系透明塗料 (商品名 CONISOL F205) を使用してみると、表面抵抗率は想定値の  $10^6 \Omega / \text{sq.}$  程度になるが、基材のポリイミドとの濡れが良くない、成膜してもコンタクトの仕方に工夫がいる、 $\text{CO}_2$  レーザ加工に難がある、等々の問題点が見つかった。

この一連の作業を通して、PEDOT/PSS 膜は、熱耐性が比較的良いとはいえ、デブリの発生する強烈な  $\text{CO}_2$  レーザ加工には向かないのではないかと考えた。また、フォトリソグラフィ技術を見れば、感光性ポリイミドコーティング剤が実用化され、これと導電性フィラーとして PEDOT/PSS を混ぜた感光性かつ導電性コーティング剤ができれば、導電性塗層膜による電極が容易にでき、フォトリソグラフィ技術により、微細加工ができると考えた。この方法は、ウェットエッチング法を使え、精度の揃った細孔の、大面積かつ安価な REGEM を作れる。さらに、基材であるポリイミドフィルムにも感光性のあるものを用い、その両面に感光性かつ導電性のコーティングができれば、一度の露光で、大量の細孔加工が一度

で済み、工程の大幅な簡素化ができると考えた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、第一に、導電性高分子を用いた高抵抗率を持つコーティング剤を開発し、次に、REGEM (該塗装膜を電極とした GEM) を作成し、最後に、該 REGEM を利用したガス検出器を実際に作り、REGEM が放電に関する安定性を向上させること、ガス検出器として信頼性を高めること、を実証する。GEM を利用したガス検出器が、高頻度の放射線環境下で優れた性能を示しているが、弱点がある。高ガス利得動作では、意図しない大放電を起こすことがあり、GEM 本体や読出し回路を壊滅的な事態に落とす。この放電電流を抑制するために、高抵抗率を持つ電極に替える。導電性材料には導電性高分子を試みる。導電性高分子は物質量低減の意味合いもある。

## 3. 研究の方法

REGEM の開発は、次の三段階に分けられる。すなわち、第一段階として、導電性コーティング剤の開発と導電性コーティング薄膜フィルム製作。第二段階として、該導電性コーティング薄膜フィルムによる REGEM の作製と試験。第三段階として、該 REGEM を使ったガス検出器の作製と安定性・信頼性の検証。各段階を一段ずつ着実に踏まないと、研究目的を達成できない。この研究課題では、REGEM の長期安定性や信頼性の検証が重要と認識する。そのためには、第一段階及び第二段階における REGEM の作製が肝心であり、加工精度が優れ、十分な機械的な強度があり、耐放射線性に優れる RE-GEM を手に入れなければならない。導電性素材として、第一に、導電性高分子を採り上げたが、これに限定されることはない。また、手法も然り、ウェットエッチング法でなくとも良い。かくして、RE-GEM を利用したガス検出器の長期的な安

定性を見極める。

研究期間では第二段階を終えてはいないが、RE-GEM の可能性には大きく近づけた。

#### 4. 研究成果

##### (1) PEDOT フィルムの製作

###### ① PEDOT コーティング液

GEM 電極形成は、導電性高分子 PEDOT/PSS とメラミン樹脂をバインダとするコーティング液によって成された。その薄膜は、良成膜性(塗布・焼付が容易であり、平坦性が良く、屈曲に強く、0.1  $\mu\text{m}$  厚の薄膜が可能)や耐水性、成膜の比抵抗が 10  $\Omega\text{cm}$  程度(0.1  $\mu\text{m}$  厚なら表面抵抗率は  $10^6 \Omega/\text{sq}$ . となり、研究課題には最適)等々の性能をもつ GEM 電極材料を得た。

###### ② ポリイミドフィルムの表面改質

ポリイミド基板へのコーティングは、ポリイミドの表面を改質することによって、密着性に優れた PEDOT フィルムを得た。ポリイミドフィルムの表面に、ジエチレン・グリコールアミン(以下、DGA)をトリアジン系縮合剤 DMT-MM を介して表面に化学修飾させた。ポリイミドフィルム表面に化学修飾した DGA のヒドロキシル基がメラミン樹脂と熱縮合反応で結びつき、メラミン樹脂内の窒素と PEDOT/PSS がイオン会合で結びつくことによって、ポリイミドフィルム表面に PEDOT/PSS を強固に固定できた。

##### (2) PEDOT

フィルムのウェットエッチング加工

① PEDOT フィルムに適したウェットエッチング法

通常、銅張基



板に使われるウェットエッチング法では、PEDOT フィルムに精度の良い GEM 孔が出来ない。図 2 は PEDOT フィルムをエッチングした結果を示す。開口径が設計値(70  $\mu\text{m}$ )より大きく拡大してしまった。

###### ② 銀ナノ粒子焼成膜 (PEDOT フィルム用の金属製エッチングマスクの検討)

PEDOT フィルムに直接銀ナノ粒子を焼結できた。焼結条件は 150 $^{\circ}\text{C}$ ×120 分であり、セロハンテープ剥離テストではほぼ 100/100 の結果を得、密着性の良い銀薄膜が形成できた。150  $^{\circ}\text{C}$  以下であれば、PEDOT 薄膜は劣化を起さない(図 3)。銀薄膜にさらに銅めっき重ね、膜厚 5 ミクロンとすれば、エッチングマスクとしての強度も得られる見込みを得た。

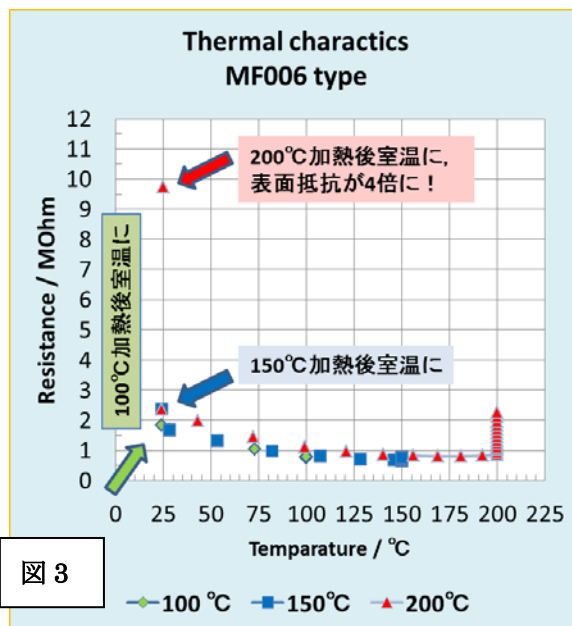


図 3

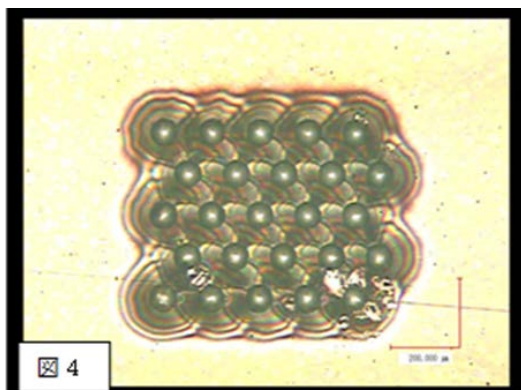
##### (3) レーザ微細加工

GEM 穴の微細加工にはレーザーエッチング法もある。エッチング角度が小さくとれ利得の安定性が向上するが、大面積、大量生産向きとは言い難い。YAG 3 倍波や二酸化炭素レーザーは熱影響が酷く PEDOT フィルムの微細加工には適さないことが判った。唯一、熱影響の少ないエキシマ加工に実現性を得た。

### ① 両面 PEDOT フィルムへの加工

波長 248 nm の KrF レーザによるアブレーションは光化学的作用によるため、レーザパワーが短時間に極短い深さに吸収されれば、被照射物は周囲にエネルギー緩和される暇もなく瞬時に蒸散される。特に、ポリイミド樹脂は、248 nm のレーザ光を良く吸収し、熱影響を及ぼさない。しかし、アブレーションに伴うデブリはなくてはならない。

両面 PEDOT フィルムへの加工性テストはマスクイメージ法で行った。マスクが PEDOT フィルムと接しないため、レーザ光がマスクを掃引する際に生じる熱は PEDOT 面に直接には伝わらない。レーザは、縮小率  $M=1/4$  で、PEDOT 膜上のエネルギー密度  $0.7 \text{ J} / \text{cm}^2 / \text{pulse}$  で PEDOT 膜を掃引した。可能性テストでは、専用のマスクを用意する前に、典型的な GEM 孔 25 個を、1 個ずつ開け、熱影響を見た。PEDOT 表面には、厚さ  $3 \mu\text{m}$  程度のポリビニルアルコール系樹脂層を保護層とした。照射後、保護層表面は、細孔中心に  $140 \mu\text{m}$  の範囲が焼け焦げ(図 4)、PEDOT 面にも影響した。ただし、ポリイミド基板の熱変形は見られなかった。このテストから、熱に強くない PEDOT 薄膜のような素材を用いる場合には、耐熱性があり、ある程度の厚みのある保護層が必要であることが判った。この可能性テストによって、デブリ対策を強化することによって、両面 PEDOT-GEM の実現性を得



標準条件での加工結果：デブリが保護層を焼きつけた。細孔の中心から  $140 \mu\text{m}$  程度まで変色した。

た。

### ② 片面 PEDOT フィルムへの加工

レーザ加工に伴う熱変形は、炭酸ガスレーザや YAG レーザ 3 倍波による加工に比べると、外見上、ほとんどない。細孔の加工精度には多少の改善点はあった、PEDOT 薄膜の表面抵抗率は  $14 \sim 41 \%$  増え、熱影響があった。

片面 PEDOT フィルムの銅箔側をマスクとして利用した(コンフォーマルマスク法)。試料は大きさ  $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 、中央部の  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  にレーザ加工を施した。PEDOT 膜には、保護膜(厚さ  $3 \mu\text{m}$ 、PVA 系樹脂)を施し、さらに、裏張フィルム(全厚  $59 \mu\text{m}$ 、主材ポリエステル)を粘着した。マスクは、加熱による剥離を考慮した結果、 $10 \mu\text{m}$  厚とした。レーザ光はマスク表面を掃引するので、マスクは加熱され高温になった。PEDOT 面は、加熱面より  $50 \mu\text{m}$  離れているが、熱伝導による加熱により、表面抵抗率が劣化する可能性があった。また、レーザ加工に伴うデブリは銅箔上に降下するので熱問題は少なかった。

GEM 領域を  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  に拡大する場合には熱が問題となる。ポリイミドへの熱の蓄積は緩慢なので、大雑把に、100 倍程度の熱の蓄積が見積もられるが、熱の放散を工夫することによって PEDOT 薄膜の加熱を抑制することは可能である。入射側のマスクを冷却すれば良い。 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$  の PEDOT フィルムの場合、レーザ照射域の  $1.5 \text{ mm} \times 3.7 \text{ mm}$  が加熱されるが、その外が冷却されていれば、PEDOT 薄膜への加熱はかなり抑えられよう。

### <文献>

(NIM = Nucl. Instr. and Meth)

- [1] F. Sauli, NIM A 386 (1997) 531.
- [2] M. Titov, NIM A 581 (2007) 25.
- [3] S. Bachmann, et al., NIM A 479 (2002)



294.

[4] R. Oliveira et al., NIM A 576 (2007) 362

[5] J.M. Bidault, et al., Nucl. Phys. B 158 (Proc. Suppl.) (2006) 199.

[6] WO/2008/132955

[7] WO/2010/082428, WO/2009/087848,

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 8 件)

(1) 中村誠一, 上原秀雄, 幅淳二.

「MPGD のための導電性素材探索 III / REGEM の実用化に向けて」.

日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 19 日, 佐賀大学.

(2) 中村誠一, 上原秀雄, 幅淳二.

「特許文献による導電性高分子コーティング (IV) / REGEM に向けて～レーザ加工～」

第 11 回 MPEG 研究会, 2014 年 12 月 20 日, 東北大学

(3) 中村誠一, 上原秀雄, 幅淳二.

「MPGD のための導電性素材探索 II / REGEM の実用化に向けて」.

日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 21 日, 高知大学,

(4) 中村誠一, 上原秀雄, 幅淳二.

「特許文献による導電性高分子コーティング (III) / REGEM に向けて～レーザ加工～」.

第 10 回 MPEG 研究会, 2013 年 12 月 14 日, 京都大学.

(5) 中村誠一, 上原秀雄, 幅淳二.

「MPGD のための導電性素材探索 / REGEM の実用化に向けて」.

日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 13 日, 京都産業大学.

(6) 中村誠一, 上原秀雄, 幅淳二.

「特許文献による導電性高分子コーティング (III) / REGEM に向けて -GEM 穴の

精度をあげる-」

第 9 回 MPEG 研究会, 2012 年 12 月 8 日, 長崎総合科学大学

(7) S. Nakamura, H. Uehara A, and J. Haba

“Electro conductive polymer complex PEDOT/PSS to be coated on film for RE-GEM”

PoS, 2nd International Conference on Micro Pattern Gaseous Detectors, 29 August - 1 September 2011, Kobe, Japan.

(8) 中村誠一, 上原秀雄, 幅淳二.

「特許文献にみる導電性高分子コーティング (II)」

第 8 回 MPEG 研究会, 2011 年 12 月 10 日, 近畿大学

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 誠一 (NAKAMURA, Seiichi),  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・加速器科学支援センター・シニアフェロー,  
研究者番号: 70391729.

(2) 研究分担者

幅 淳二 (HABA, Junji),  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・素粒子原子核研究所・教授,  
研究者番号: 60180923.

(3) 研究協力者

上原 秀雄 (UEHARA, Hideo),  
レイテック株式会社・R&D チーフ・アドバイザー.