

平成 26 年度 修士論文

有機半導体を用いた放射線検出器の開発

Development of organic radiation detector



提出日 平成 27 年 3 月 13 日
所属 京都大学大学院
博士前期課程 理学研究科
物理学・宇宙物理学専攻物理学第二分野

石井 佑季

目次

第 1 章	序章	1
1.1	動機	1
1.2	α 凝縮相の探索	2
1.3	有機半導体を用いた大面積、極薄透過型検出器の開発	3
第 2 章	有機半導体検出器	7
2.1	Si 半導体検出器	7
2.2	有機半導体	7
2.3	有機 EL (Electro Luminescence)	8
2.4	有機半導体検出器についての先行研究	9
2.5	有機半導体検出器の開発	13
2.6	放射線検出器としての性能評価	19
第 3 章	実験	21
3.1	ビームライン	22
3.2	セットアップ	25
3.3	実験過程	31
第 4 章	実験結果	35
4.1	有機半導体素子 A の I-V 測定	35
4.2	初回実験の結果	36
4.3	有機半導体素子 B, C の I-V 測定	37
4.4	2 回目実験の結果	38
4.5	3 回目実験の結果	41
第 5 章	まとめ、今後の展望	45
5.1	まとめ	45
5.2	今後の展望	46
	謝辞	47

参考文献

49

目次

1.1	クラスターモデル計算による ^{12}C の 0_2^+ 状態と 0_1^+ (基底) 状態の密度分布 [1]	2
1.2	T. Yamada らの理論計算による α 凝縮状態と $N\alpha$ 崩壊閾値のエネルギーの相対値 [6]	2
1.3	$E - \Delta E$ 法の構造	3
1.4	$E - \Delta E$ 法による粒子弁別	4
1.5	TOF 法による粒子弁別	5
2.1	有機 EL 素子の構造例	8
2.2	有機 EL 照明	9
2.3	実験セットアップ	10
2.4	ポリアセチレン有機半導体検出器で観測した α 粒子による信号	10
2.5	ポリアセチレン有機半導体検出器で観測したパルス高の位置依存性	11
2.6	ポリアニリン有機半導体検出器の模式図と写真	11
2.7	ポリアニリン検出器で観測した信号	12
2.8	ポリアニリン検出器からの信号の MCA スペクトル	12
2.9	山形大学有機エレクトロニクスイノベーションセンター施設外観	13
2.10	有機 EL 素子の構造図	14
2.11	有機 EL 素子の写真	14
2.12	有機 EL 素子製作過程	15
2.13	洗浄前のガラス基板	15
2.14	超音波洗浄の様子	16
2.15	スクラブ洗浄の様子	16
2.16	スピン洗浄の様子	16
2.17	ドライ洗浄装置	16
2.18	蒸着装置	17
2.19	ガラス基板固定用の治具	17
2.20	蒸着用のマスク	17
2.21	マスクを取り付けた状態	17

2.22	封止膜用の接着剤を塗布する装置	18
2.23	UV による接着剤の仮乾燥の様子	18
2.24	加熱による本乾燥の様子	18
3.1	散乱層内部の模式図 1	21
3.2	散乱層内部の模式図 2	22
3.3	バンデグラフ加速器施設模式図 (側面図)	23
3.4	バンデグラフ加速器施設模式図 (上面図)	23
3.5	バンデグラフ加速器の原理	24
3.6	バンデグラフ加速器本体	24
3.7	バンデグラフ加速器本体内部	24
3.8	散乱標的および有機半導体素子の配置写真	26
3.9	1,4-ビス (1,10-フェナントロリン-2-イル) ベンゼン	27
3.10	8-キノリノラトリチウム	28
3.11	トリス (8-ヒドロキシノリナト) アルミニウム	28
3.12	N,N'-ジ (1-ナフチル) -N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル	28
3.13	ポリエチレンナフタレート	28
3.14	冷却機構模式図 (側面図)	29
3.15	水冷フランジ設計図	29
3.16	信号読み出し系回路	30
3.17	3 回目実験セットアップ模式図 (上面図)	33
3.18	コリメータを取り付けた Si 検出器	33
3.19	コリメータを取り付けた金標的	34
4.1	有機半導体素子 A の I-V 測定結果	35
4.2	オシロスコープで観測したノイズ信号	36
4.3	図 4.2 の波高分布をガウシアンでフィッティングした結果	36
4.4	リークカレントとノイズレベルの関係	37
4.5	有機半導体素子 B の I-V 測定結果	37
4.6	有機半導体素子 C の I-V 測定結果	37
4.7	電源電圧とノイズレベルの関係	38
4.8	常温の有機半導体素子のノイズ信号	38
4.9	低温の有機半導体素子のノイズ信号	39
4.10	素子の温度とノイズレベルの関係	39
4.11	有機半導体素子 B でとらえた、ビームチョッパーで区切ったビームからの信号	40
4.12	有機半導体素子 C でとらえた、ビームチョッパーで区切ったビームからの信号	40

4.13	有機半導体素子 B でとらえた、ビームチョッパーで区切ったビームからの信号の拡大図	40
4.14	ビームレートが高い状態で、Si 検出器で検出した信号	41
4.15	コリメータでビームレートを下げた状態で Si 検出器で検出した信号 . . .	42
4.16	Si 検出器 (紫) と有機半導体素子 (青) で観測した信号の比較 1	42

第 1 章

序章

1.1 動機

原子核物質の状態方程式は、原子核物質の特性、ひいては宇宙の進化に及ぶまでを支配する方程式であり、これを確立することは現代の原子核物理における究極の目標の一つである。核物質の状態方程式は、超新星爆発や中性子星などの天体核現象を記述する上で、極めて重要であり、中心付近の高密度から表面付近の低密度にわたる幅広い密度領域における核物質の物性を記述するものでなければならない。しかし、通常の原子核における密度は、標準核子密度で飽和しているため、これまで実験的に得られた核物質についての知見は、標準核子密度付近における物性に限られており、高密度や低密度領域における物性はほとんど知られていない。

近年の理論計算によると、低密度核物質では、高い束縛エネルギーを持つ α クラスターが生成され主要な構成要素になると指摘されている。低温度域において、ボソンである α クラスターは最低エネルギー状態に凝縮し、中性子星の表面に α 凝縮相を形成する。 α 凝縮相は核物質におけるボーズ・アインシュタイン凝縮相であり、これは核物質の全く新しい存在形態である。

低密度核物質は、巨大な原子核とも呼ぶべき中性子星の表面において重力の助けを借りて安定に存在しているが、地球上に存在する通常の原子核内部では安定に存在することができない。しかし、クラスター模型計算によると、 ^{12}C の $E_x = 7.65 \text{ MeV}$ (0_2^+) 状態は、空間的に発達した 3α クラスター構造を持ち、すべての α クラスターが最低エネルギー軌道に凝縮した α 凝縮状態であると指摘されている。図 1.1 に T. Yamada らのクラスター模型計算に基づく ^{12}C の基底 (0_1^+) 状態と 0_2^+ 状態における α クラスターの空間分布を示す [1]。 0_2^+ 状態では、基底状態に比べ α クラスターの空間分布が大きく拡がり、短寿命ながら標準核子密度の $1/4$ — $1/5$ という低密度 α 凝縮相が発現していることを示している。すなわち、 0_2^+ 状態は低密度核物質における α 凝縮相の前駆現象である可能性がある。

α 凝縮状態の存在は、 ^{12}C においてはほぼ確立したと考えられており、また ^{16}O については候補となる状態が提案されている。しかし、 ^{20}Ne より重い原子核における α 凝縮状態の実験的研究はほとんど手つかずの状態である [2][3][4][5]。そこで、我々は低密度核

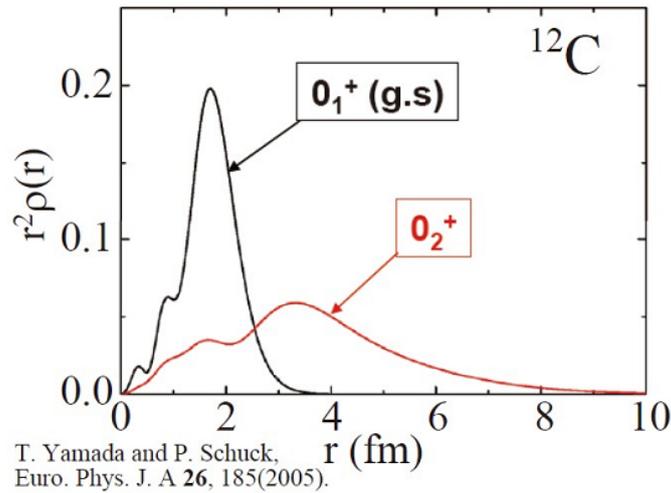


図 1.1 クラスターモデル計算による ^{12}C の 0_2^+ 状態と 0_1^+ (基底) 状態の密度分布。 0_2^+ 状態は 0_1^+ 状態に比べ低密度、かつ広範囲に分布している。

物質の存在形態としての α 凝縮相を確立してその物性を明らかにするために、 ^{12}C だけでなく、さらに重い原子核における α 凝縮状態の探索を計画した

1.2 α 凝縮相の探索

図 1.2 に T. Yamada らの理論計算によって予測される α 凝縮状態のエネルギーを $N\alpha$ 崩壊閾値からの相対値として示す [6]。 α 凝縮状態は $N\alpha$ 崩壊閾値の上であって、高励起

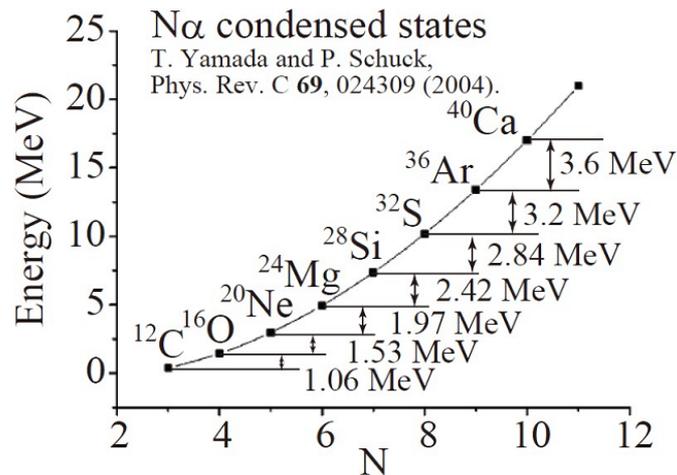


図 1.2 T. Yamada らの理論計算による α 凝縮状態と $N\alpha$ 崩壊閾値のエネルギーの相対値 [6]。崩壊によって生じた α 粒子は 1 ~ 3.6 MeV 程度のエネルギーを持つことが予想される。

エネルギー領域の連続スペクトルに埋もれてしまうと考えられるため、その探索は容易でない。そこで、陽子数と中性子数の等しい質量数 $A = 4N$ の原子核に対し 0 度を含む超

前方角度における α 非弾性散乱と低エネルギー崩壊 α 粒子の同時計測を行う方法が考案された。 α 凝縮状態は 0^+ のスピン・パリティを持つが、 0^+ 状態は運動量移行の最も小さい 0 度付近において最も効率的に励起される。スピンとアイソスピンを持たない α 粒子の非弾性散乱は、アイソスカラー型の自然パリティ遷移のみを選択的に引き起こすため、 α 凝縮状態を励起するには最適のプロープである。

α 凝縮状態では、いずれも α クラスターが最低エネルギー軌道である s 軌道に凝縮しており、 $A = 4N$ 核における α 凝縮状態の波動関数は、 $A = 4(N - 1)$ 核における α 凝縮状態の波動関数との重なりが非常に大きい。すなわち、ひとたび α 凝縮状態が励起されれば、 α 粒子を逐次放出しつつ軽い核の α 凝縮状態を経由して崩壊すると期待されるので、 0 度を含む超前方角度における α 非弾性散乱と崩壊 α 粒子の同時計測は α 凝縮状態を同定する画期的な新手法となる可能性を秘めている。

1.3 有機半導体を用いた大面積、極薄透過型検出器の開発

α 凝縮状態近傍の励起状態からは α 粒子だけではなく陽子や重陽子など種々の荷電粒子が放出されるため、これらの粒子種別を弁別すると同時に、大立体角をカバーして崩壊粒子を高い効率で検出することのできる大面積の粒子検出器が必要である。

しかし、低エネルギー粒子の粒子識別は非常に難しい。最も信頼性の高い粒子識別法は、図 1.3 のように粒子を透過型検出器と非透過型検出器に入射させる $E - \Delta E$ 法である。二つ検出器で測定される粒子の全エネルギー (E) と透過型検出器において測定され

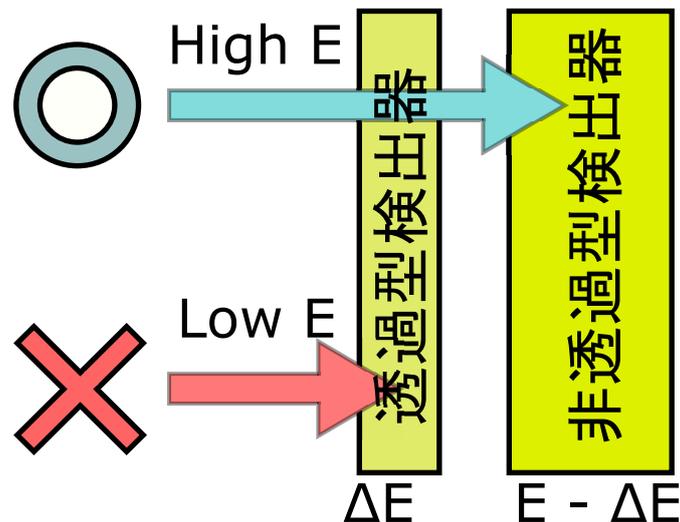


図 1.3 $E - \Delta E$ 法の構造。

る粒子のエネルギー損失 (ΔE) の間には、 $\Delta E \sim Z^2 A/E$ の関係が成り立つので、 E と ΔE を測定すれば粒子の種別 (A, Z) を特定できる。しかし、 $E - \Delta E$ 法を適用するためには入射粒子が透過型検出器を貫通しなければならないので、 α 凝縮状態から放出される低エネルギー粒子の識別を行うためには、透過型検出器の厚さを $4 \mu\text{m}$ 以下としなければ

ならない。入手可能な透過型 Si 検出器の中で、最も薄い製品の厚さは $20\ \mu\text{m}$ であり、既存の透過型 Si 検出器は本研究からの要請を全く満たしていない。

また、他の粒子識別方法として TOF (Time of Flight) 法と呼ばれる、粒子が散乱してから検出器に入射するまでの時間情報とエネルギーから粒子の種類を弁別する方法も存在する。現在はこちらの方法を利用しているが、粒子弁別の分解能が十分ではないという問題点が存在する。図 1.4, 1.5 はそれぞれ、我々が過去に行った低エネルギー α 粒子の測定実験において $E - \Delta E$ 法、TOF 法によって粒子弁別を行った様子である。

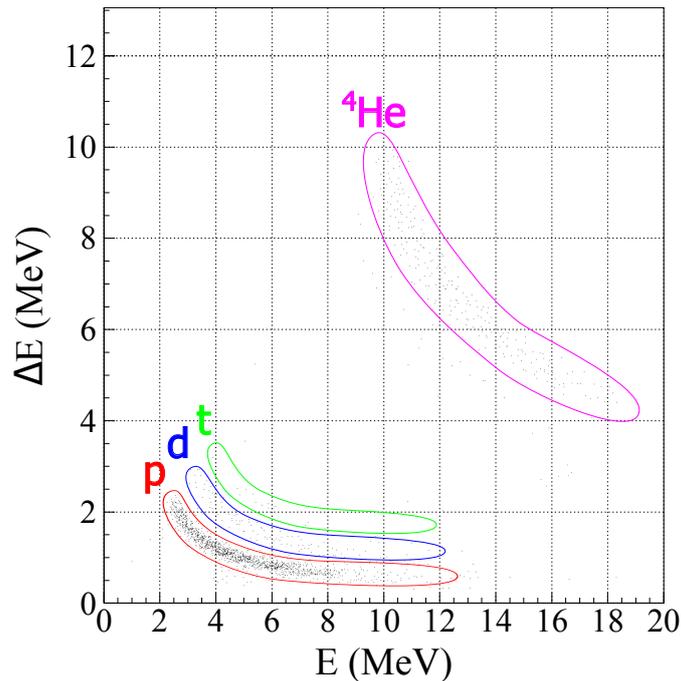


図 1.4 $E - \Delta E$ 法による粒子弁別。

図 1.4 は、透過型検出器で測定されたエネルギー (ΔE) と粒子の全エネルギー (E) の相関を示した図である。また、図 1.5 は粒子の飛行時間 (TOF) と粒子の全エネルギー (E) の相関を示した図である。図 1.4 では左下の p, d, t と右上の ^4He の 4 つの粒子がそれぞれはっきりと分離できているのに対し、図 1.5 では $^4\text{He} (+ t)$ と $p (+ d)$ の 2 つにしか分離できておらず、 $E - \Delta E$ 法が粒子弁別の分解能に優れていることが見て取れる。ただし、2 つの図中の ^4He 粒子を見比べると、図 1.5 では $0.5\ \text{MeV}$ という低エネルギーのものまで検出できているのに対し、図 1.4 では $E = 10\ \text{MeV}$ 以上のものしか検出できていない。これは、先に述べたように、 $E - \Delta E$ 法を用いるには粒子が透過型検出器を貫通しなければならないという制限によるものである。このように、現在は $E - \Delta E$ 法と TOF 法のいずれも一長一短である。

図 1.5 の実験において、TOF 法を行うために $50\ \text{mm} \times 50\ \text{mm}$ の大きさの Si 検出器を 4 枚、標的から $20\ \text{cm}$ の位置に配置して使用したが、この配置では Si 検出器は全立体角の $1/64$ 程度しかカバーすることができず、検出効率はきわめて低い。我々が行おうとし

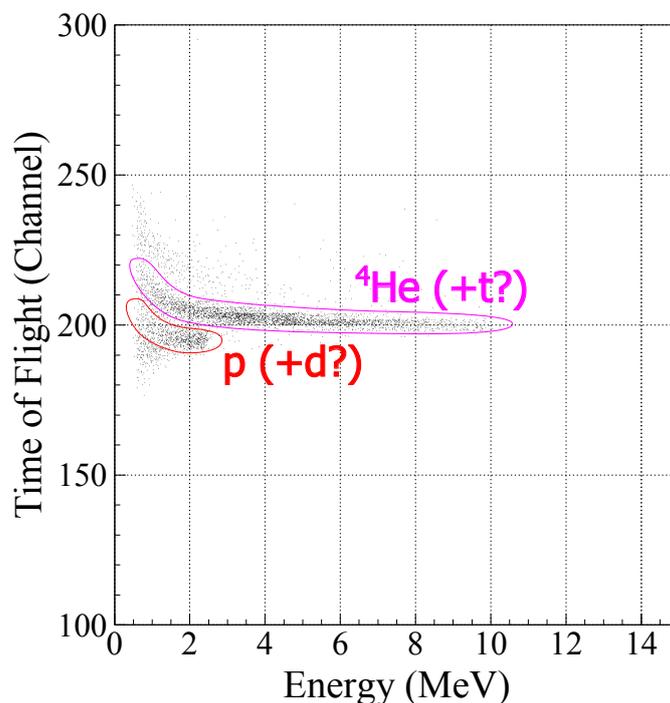


図 1.5 TOF 法による粒子弁別。

ている n 個の粒子の同時計測においては、たとえば立体角を 2 倍にすれば検出効率を 2^n 倍も向上させることができるので、検出器の立体角を高めることは非常に重要である。

仮に検出器の数をふやして立体角を増やすとすると、全立体角の $1/4$ をカバーするためには 64 枚の Si 検出器が必要となる。この実験で使用した Si 検出器の価格は 1 枚約 100 万円であり、これに加えて必要な読み出し回路も増えることから、64 枚の検出器を用意することは現実的でない。一方、検出器を標的に近づけて立体角を増やすこともできるが、標的と検出器の距離を短くしてしまうと TOF 法による粒子弁別の分解能は悪くなるため、TOF 法で十分に α 粒子を弁別できなくなる恐れが出てくる。

そのため、後者の方法で立体角を稼ぐには、低エネルギー α 粒子に対して $E - \Delta E$ 法を行うことが必要である。 $E - \Delta E$ 法による α 粒子の弁別を行うことができるのであれば、たとえば図 1.5 の実験において使用した 4 枚の Si 検出器を標的から 5 cm の位置に配置すれば、目標である全立体角の $1/4$ 程度を覆うことができる。しかし $E - \Delta E$ 法を行うためには、高々 4 MeV の低エネルギー α 粒子が貫通することのできる透過型検出器が必要である。これは、Si 検出器であれば $4 \mu\text{m}$ 以下の厚さのものとなるが、現在入手可能なもので最も薄いものの厚さが $20 \mu\text{m}$ であり、条件を満たしていない。

そこで本研究では、有機物半導体を用いた極薄の透過型検出器の開発に挑戦する。有機半導体デバイスは、有機半導体物質をフィルム上に蒸着して製作されるため、極薄で大面積の透過型検出器の製作に適している。有機半導体デバイスは、Si に代表される無機半導体デバイスに比べてはるかに簡易なプロセスで製作が可能である。有機半導体は無機半導体に比べキャリア移動度に劣るため、これまで放射線検出器としての応用は極めて限定的

であったが、近年の技術開発により無機半導体に匹敵する素子の作成も報告されるようになっており、有機半導体検出器を開発する素地は十分に整っている。本研究によって、有機半導体検出器が実用化されれば、低エネルギー粒子測定に画期的なブレイクスルーをもたらすことができる。

第 2 章

有機半導体検出器

2.1 Si 半導体検出器

Si 半導体検出器は、エネルギー分解能に優れた放射線検出器として広く用いられている。電子を多く含む n 型半導体と電子の不足している p 型半導体を接合させることでその境界に空乏層を形成するという構造をしており、空乏層に放射線が入射すると、電子が励起されて電子・正孔対が生成され、印可された逆バイアス電圧によってそれぞれが極板方向へと引っ張られ、電気信号として取り出される。半導体物質はバンドギャップが小さいため、この際にエネルギーあたり多くの電子・正孔対が生成され、高いエネルギー分解能を生み出している [7]。

通常、Si 半導体検出器による信号の読み出しには電荷積分型のアンプを用いて信号の増幅が行われるが、この際に、アンプ特有のノイズが現れる。それらは大きくシリアルノイズ、パラレルノイズと区別され、前者には熱雑音の成分が、後者にはリーク電流による成分が分類される [8]。熱雑音によるノイズは抵抗体内の電子の熱運動により生じるもので、Si 検出器の電気容量が大きくなると増大する。

Si 半導体検出器では、動作のために逆バイアス電圧を印加するとノイズレベルが低下するという現象がみられる。これは、逆バイアス電圧を印加することによって空乏層の厚さが増し、Si 検出器の電気容量が小さくなり、熱雑音によるシリアルノイズ成分が小さくなるためである。

2.2 有機半導体

有機半導体とは、その名の通り半導体としての性質を示す有機物のことである。多くの有機物は絶縁体であるが、構造の中に広い π 結合をもつ有機物の場合には、その結合を担う π 電子が Si 等の無機半導体でいう伝導電子と似た役割を果たし、半導体としての性質を示す。これらの有機物半導体は無機半導体と同様に不純物のドーピングによって電気伝導性を高めることが可能であり、その結果有機物中に生じる電荷伝導を担うキャリアの正負によって n 型、p 型半導体と分類される。n 型、p 型それぞれの有機半導体において電

流を担うキャリアは無機半導体の場合と同様に電子、正孔と呼ばれる。しかし、無機半導体では電子の波動関数が一様に広がり電荷が自由に移動することができるのに対し、有機半導体は分子ごとの間にエネルギー障壁が存在するため、無機半導体よりも電荷伝導度が劣る [9]。

2.3 有機 EL (Electro Luminescence)

図 2.1 は、今回の実験で用いた有機 EL 素子の構造の一例である。

この層構造は有機 EL 素子の発光デバイスとしての性能を高めるためのものであり、図 2.1 中で上の層から順に

- 電極
- 電子輸送層 (電子生成層)
- 電子輸送層
- ホール輸送層
- ホール発生層
- 電極

と呼ばれる役割を果たしている。電荷輸送層では、層物質間のエネルギーレベルの差によって生じる障壁を軽減することで、電荷の移動と発光の効率を上げている [10]。電荷生成層では、外部から注入された電子とホールが有機物質中でキャリアとしてイオンの形をとる [11]。ここで、AL と DPB:Liq 25wt% と Alq₃ の間では、アルカリ金属など低仕事関数金属を含む金属錯体有機化合物 (Liq など) と電子輸送材料 (Alq₃ など)、熱還元性金属 (Al など) の接触によって電子生成層を形成する方法が用いられており、さらに Liq₃ と DPB を混合することで低電圧駆動と長駆動寿命を実現させている [12]、[13]。



図 2.1 有機 EL 素子の構造例。基板となる物質の上に多層の薄膜が重なった形をとっている。

有機 EL 素子は本来、極板間に順方向の電圧を加えることで蛍光を発するデバイスである。n 型、p 型の有機半導体の層を重ね合わせることでダイオードを作り出し、印可した電圧によって電子、ホール対が電極に注入され、接合部にて対消滅を起こして発光する。

一般的な無機発光ダイオードとの大きな差異は、各物質がそれぞれ薄い膜構造をとっており、それらが多層に積み重なった構造をしている点である。図 2.2 は施設に展示されていた有機 EL 照明である。発光領域 1 か所の大きさが約 $15\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ 、厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下という形状をしており、これと同じ形状で性能の良い検出器を作成することができれば非常に有用であると思われる。

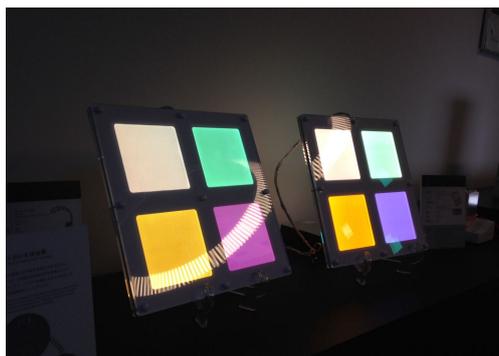


図 2.2 有機 EL 照明。山形大学有機エレクトロニクスイノベーションセンターにて展示されていた。将来的にはこれと同程度のサイズの検出器の作成を目指す。

2.4 有機半導体検出器についての先行研究

P. Beckerle, H. Ströbele らは、 $10, 50, 100\text{ }\mu\text{m}$ のポリアセチレン有機半導体膜を用いた検出器を作成し、 α 線の測定を行った [14]。図 2.3(a) は作成した検出器の詳細である。ポリアセチレン検出器本体は図の上部、プラスチック板の上に配置されており、電極は膜の左右両端に形成されている。検出器内で生じた電荷は電極からのバイアス電圧によって誘引されて検出器中を平面に平行な向きに移動し、電極へ到達する。電極はシールドによって周囲の荷電粒子による影響からしっかりと守られている。

図 2.3(b), (c) は α 粒子による信号を取得する際に使用したセットアップであり、時間特性を見るために α 粒子を貫通させ、2 つの検出器で検出している。特性を調べたい有機半導体検出器の厚さによって 2 つのセットアップを使い分けている。薄い有機半導体検出器の場合は (b) の、有機半導体検出器の後ろにシンチレータを配置するセットアップを、 5.4 MeV の α 粒子が貫通できない厚い有機半導体検出器の際には薄い膜を手前に配置する (c) のセットアップを用いる。

図 2.4 は、この検出器によって得られた α 粒子の波形である。上がプリアンプ出力、下が整形アンプ出力の信号である。このように、 α 粒子の波形がはっきりと観測されている。

しかし、この検出器では検出波高に大きな位置依存性があることが確認されている。図 2.5 は電荷のドリフト距離とパルス波高の関係である。ドリフト距離が長くなるにつれて急激にパルス波高が減少していることがわかる。

これは、有機半導体の電荷移動度の低さによるものと考えられる。電荷が検出器中を平

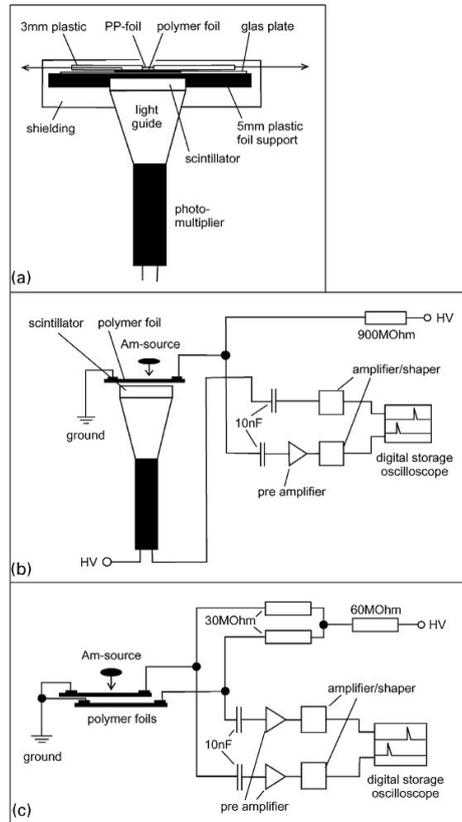


図 2.3 実験セットアップ [14]。

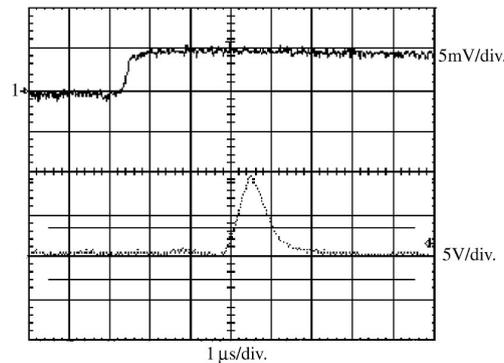


図 2.4 ポリアセチレン有機半導体検出器で観測した α 粒子による信号 [14]。上はプリ
アンプによって増幅した後の信号、下は整形アンプで波形処理をした後の信号。

面に沿って長い距離を移動するというこの検出器の構造のためにドリフト距離が長くなっ
てしまい電子正孔対が電極に到達する前に再結合して消滅してしまうものと考えられる。

彼らによって開発された検出器は上記のように強い位置依存性を持っているうえ、厚さ
も最低 $10 \mu\text{m}$ であり、我々が目標とする $4 \mu\text{m}$ 以下の厚さのものには届かないため、この
検出器をそのまま利用することはできない。我々は素子内部での電荷の移動方向を厚さ方
向にすることでドリフト距離を短くし、位置依存性の除去を行う。

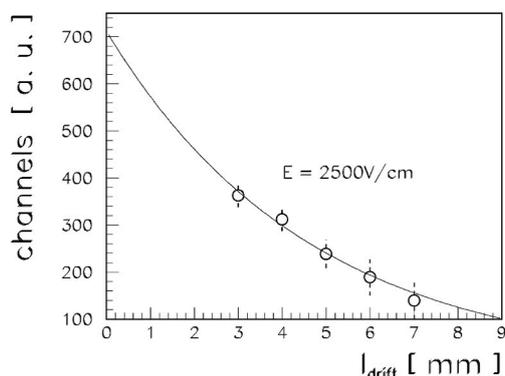


図 2.5 ポリアセチレン有機半導体検出器で観測したパルス高の位置依存性 [14]。

T.Suzuki、H.Miyata、M.Katsumata、S.Nakano、K.Matsuda、M.Tamura らはポリアニリン有機半導体を用いた放射線検出器による α 線と β 線の検出を行った [15]。図 2.6 は作成した検出器の模式図と写真である。(a) 図のように、プリント基板にスパッタされた金電極上にポリアニリンと 1-methyl-2-pyrrolidone の混合物でできた円柱固体をのせ、円柱の上部にアノードワイヤーを埋め込む構造をしている。円柱を粒子が通過すると内部に電荷が生まれ、電子がアノードワイヤーへと向かって移動する。アノードワイヤーの近くまで来ると、ワイヤー近傍の高電場によりそこでアバランシェが起き信号が増幅される仕組みになっている。

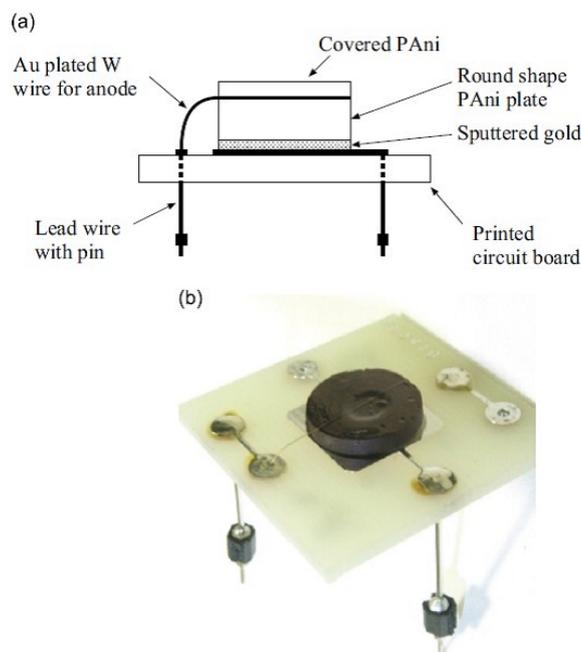


図 2.6 ポリアニリン有機半導体検出器の模式図と写真 [15]。

図 2.7 はこの検出器によって得られた α 線の信号を示したものである。(a) の図は線源が無い時、(b) の図は α 線を照射したときにオシロスコープで観測した波形である。 α 線

による波形がしっかり確認できている。

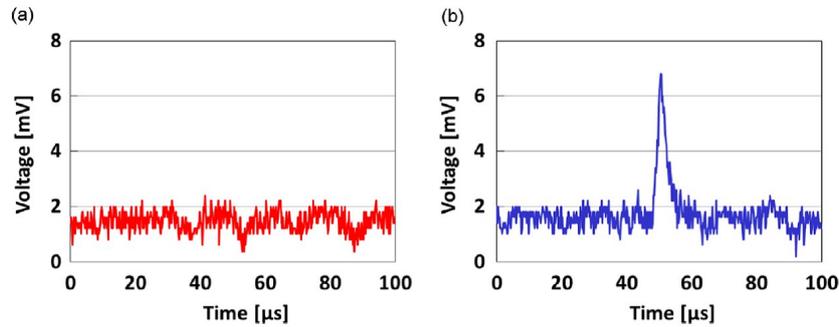


図 2.7 ポリアニリン検出器で観測した信号 [15]。左はバックグラウンド、右は α 線を照射したときのもの。

図 2.8 は α 線、 β 線を当てたときの信号データを MCA を用いて取得したものである。(a) の青いスペクトルは 1100 V のバイアス電圧の下で α 線を照射したときのもの、(b) の青いスペクトルは 2100 V のバイアス電圧の下で α 線を照射したときのもの、(c) の青いスペクトルは 2100 V のバイアス電圧の下で β 線を照射したときのものである。赤いスペクトルはそれぞれのバックグラウンドである。いずれのデータでも、放射線の照射によって高波高成分が増えてはいるが、波高は全く安定していない。

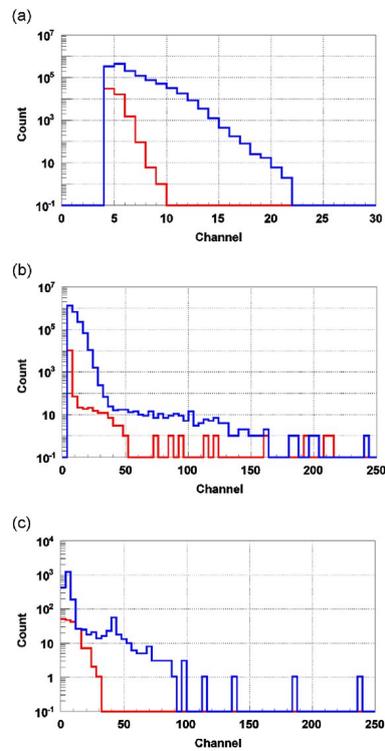


図 2.8 ポリアニリン検出器からの信号の MCA スペクトル [15]。(a), (b) の青いスペクトルは α 線を照射したときのもので、印可した電圧が異なる。(c) の青いスペクトルは β 線を照射したときのもの。赤いスペクトルはそれぞれのバックグラウンドを表す。

彼らが開発した検出器は、薄い検出器を求めている我々のニーズとは大きく異なる形状をしており、またエネルギー分解能の面でも不十分であるため、低エネルギー α 粒子の検出に利用することはできない。

その他

光検出器としての有機半導体の利用は多くの人によって研究が進められている [16][17][18] が、上記のような荷電粒子検出器としての利用はまだまだ少ない。

2.5 有機半導体検出器の開発

我々は Si 半導体検出器と有機 EL がいずれも pn 接合によるダイオードを利用しているという類似点に着目し、有機 EL をもとにした放射線検出器の開発を試みた。今回の実験ではその第一段階として、通常の有機 EL 素子での放射線信号の読み出し、及び性能評価を目的として実験を行った。

実験に用いた有機 EL 素子は、山形県米沢市にある山形大学有機エレクトロニクスイノベーションセンターにて作成した。図 2.9 は、施設の外観である。本施設は 2013 年 4 月



図 2.9 山形大学有機エレクトロニクスイノベーションセンター施設外観 [21]。

に開所、施設内には 1200m² のクリーンブースに、高性能印刷装置、グローブボックス連結真空蒸着装置等の機器を備えている。主に企業向けの有機 EL 照明や有機太陽電池、有機トランジスタ等といった製品の開発を進めており、本開発はこの施設の有機 EL プロジェクト研究員・小林秀幸氏とともに行った。

2.5.1 製作手順

実験で使用した有機 EL 素子の構造と写真をそれぞれ図 2.10～2.11 に示す。図 2.10 のようにガラス基盤電極(青)、有機層(黄色)、上電極(赤)の順に積層させて有機 EL となる部分を作成する。さらに、有機半導体物質は酸素や水分に弱いため、有機層を保護する

ようにフィルム (水色) と接着剤 (ピンク) で封止して空気から保護する。この時、乾燥剤 (黒) を封止の中に入れることでより寿命を延ばすことができる。

図 2.11 は図 2.10 中の有機 EL 素子の平面図の様子を写真で写した様子である。図中の青、黄、赤の点線で描いた四角は図 2.10 中で同じ色で示された下電極、有機層、上電極と対応している。緑で示した部分は下電極、有機層、上電極が全て重なっている領域であり、それぞれの ch に順方向の電圧 (図 2.10 中の素子下部参照) を加えると緑色の蛍光を発する。

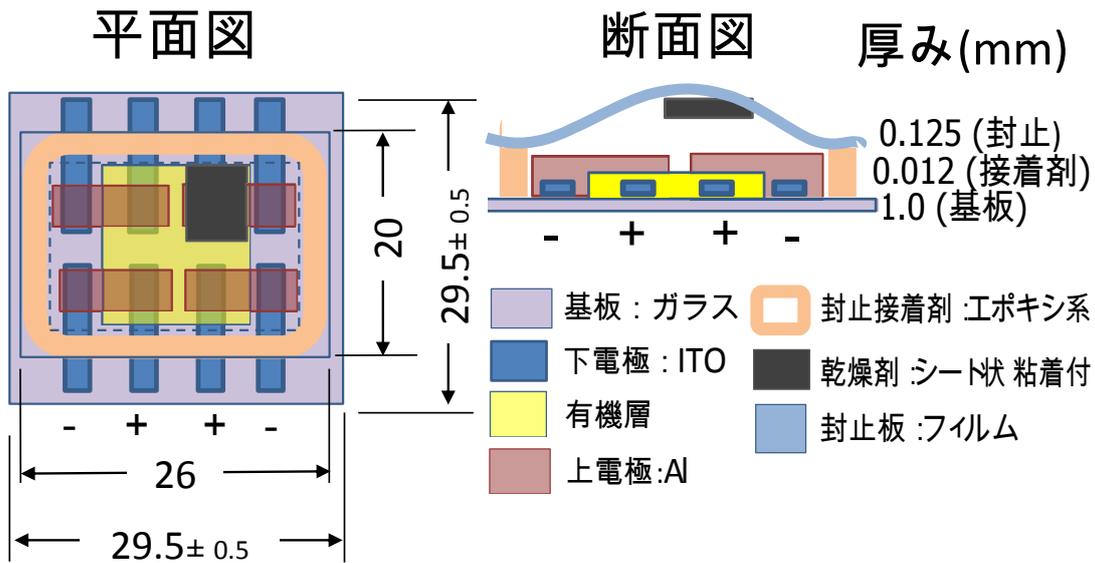


図 2.10 有機 EL 素子の構造図。有機層はさらにいくつかの物質の層からなる (表 3.2~ 3.3)。

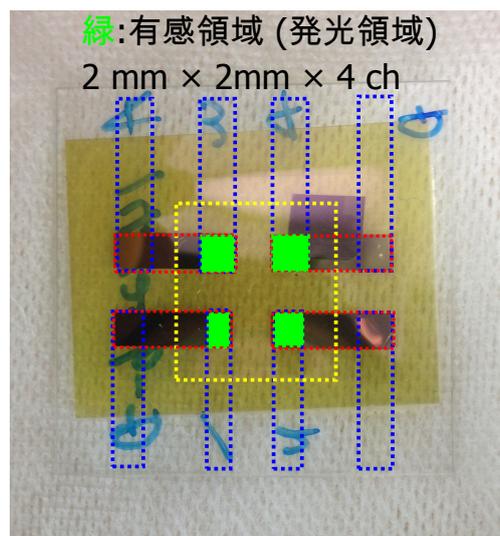


図 2.11 有機 EL 素子の写真。

図 2.12 は、上記の素子の製作プロセスである。

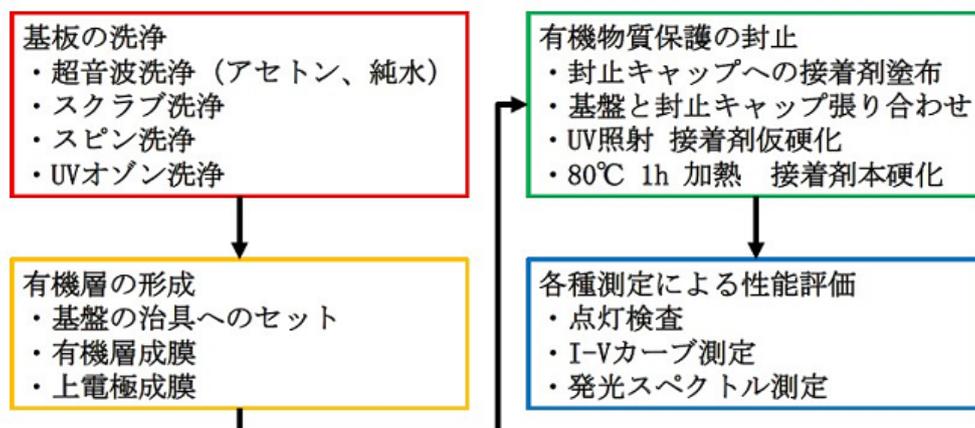


図 2.12 有機 EL 素子製作過程。

大まかに分けると

1. 基板の洗浄
2. 有機層の形成
3. 有機物質保護の封止
4. 測定による性能評価

の 4 つの過程からなり、1～3 の過程はクリーンルーム内で行われる。

ガラス基板の洗浄

ガラス基板にはあらかじめ下電極の ITO (インジウムスズ酸化物) パターンの作成までがなされているものが用意されており、以下ではそれ以降の過程について説明する。

初めに、基盤となるガラスプレート (図 2.13) の洗浄を行う。洗浄は多段階にわたって



図 2.13 洗浄前のガラス基板。大きさは 2 cm × 2 cm.

行われ、図 2.14～ 2.16 はそれらの作業風景である。

まずアセトンを用いて超音波洗浄を行い有機物を除去した後に純水で洗浄する(図 2.14)。その後中性洗剤をしみこませたスポンジでのスクラブ(こすり)洗浄(図 2.15)を行い、さらにスピン洗浄(図 2.16)では機械の中心にセットした基板に超音波を導入しつつ純水を滴下し、高速回転させることで汚れを吹き飛ばす。最後に UV 照射によって発生するオゾンで有機物を酸化させて除去するドライ洗浄(図 2.17)を行い、洗浄が完了する。洗浄に要する時間はおよそ 1 時間である。



図 2.14 超音波洗浄の様子。

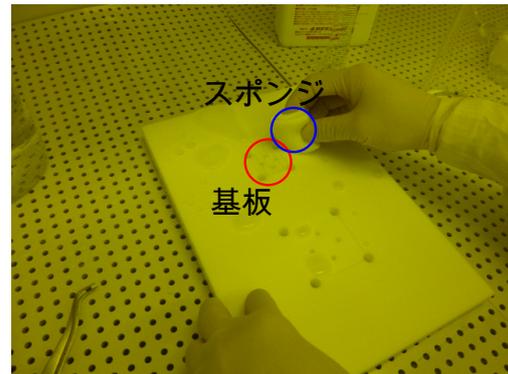


図 2.15 スクラブ洗浄の様子。

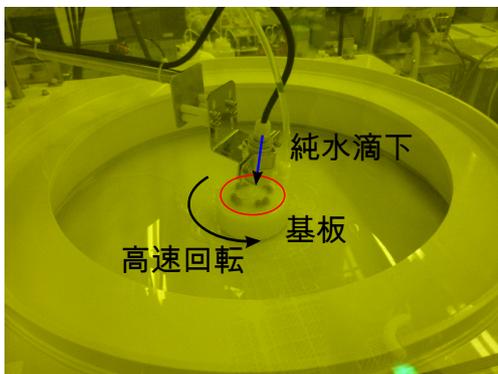


図 2.16 スピン洗浄の様子。

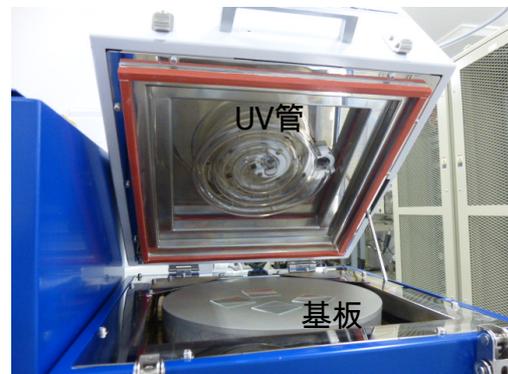


図 2.17 ドライ洗浄装置。

有機層の形成

洗浄が完了すると、本体である有機物層を形成する段階に入る。層の形成は図 2.18 の蒸着装置を用いて行われる。

層形成の方法には蒸着とイオンパッタが存在し、前者は層となる物質を加熱、蒸発させて資料の上に降り積もらせて層を形成する方法であり、後者は層となる物質に加速させたイオンを衝突させることで層物質をはじき出し、資料に衝突、付着することで層を形成する方法である。それぞれ製膜速度や生成される膜の性質に特徴を持っているが、今回作成した有機 EL 素子に関しては、後者の方法を用いるとはじき出された層物質のエネル

ギーが高いために先に形成された膜の内部に入り込み、純粋な層が形成できないという理由から前者の方法を用いた。

図 2.19 の治具に 4 枚の基板をセットした上に図 2.20 のマスクをかぶせ、図 2.21 のようにマスクを固定して蒸着を行うことで特定の位置に層を生成する。先に有機物用のマスクをかぶせて有機物質を積層し、その後電極用マスクに付け替えて上電極を積層する。全ての有機層と上電極の蒸着に要する時間は 90 分程度である。



図 2.18 蒸着装置。基板を内部にセットし、蒸着作業を行う。

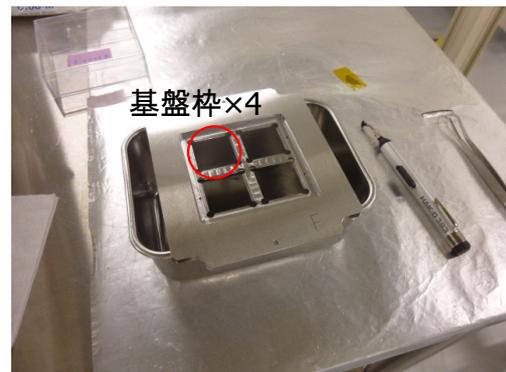


図 2.19 ガラス基板固定用の治具。



図 2.20 蒸着用のマスク。これを基板にかぶせた状態で蒸着を行う。

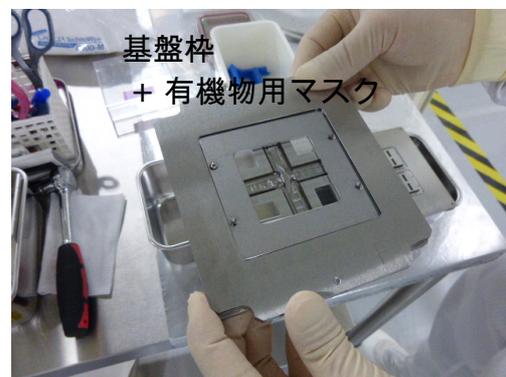


図 2.21 マスクを取り付けた状態。4 つある小さな四角窓の部分に層を形成する。

有機物質保護の封止

通常の有機半導体は酸素や水に弱く、空気中ではすぐに劣化してしまうため、フィルムで保護をする必要がある。図 2.22 は封止フィルムに UV 硬化型の接着剤を塗布する装置であり、ステージが前後に、接着剤を出すノズルが左右に動くようになっており、あらかじめ作成したプログラムに従って接着剤を塗布する。図 2.23 は基板にフィルムを張り付けたのち、UV を照射して仮硬化させる様子、図 2.24 はその後加熱して接着剤を硬化させる様子である。UV 硬化と加熱硬化はそれぞれ 1 時間行う。

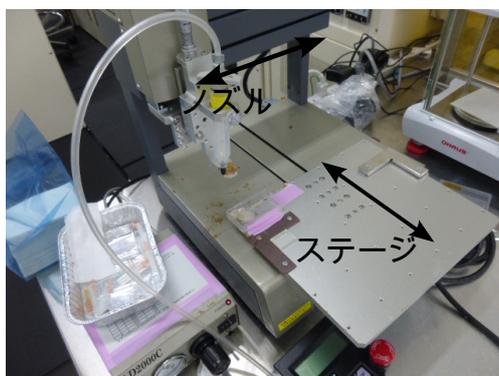


図 2.22 封止膜用の接着剤を塗布する装置。

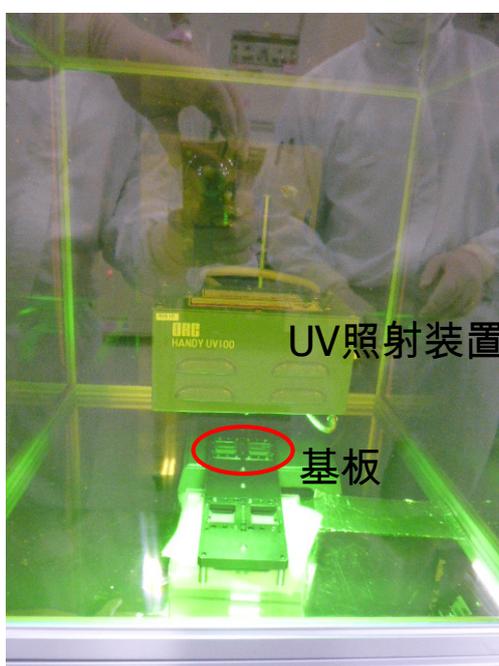


図 2.23 UV による接着剤の仮乾燥の様子。



図 2.24 加熱による本乾燥の様子。

測定による性能評価

有機エレクトロニクスイノベーションセンターでは

- 点灯検査
- 電気特性
- 発光測定

の3種類の性能評価を行った。この性能評価を参考にして状態の良いサンプルを選択し、実験に用いた。

2.6 放射線検出器としての性能評価

製作した放射線検出器は京都大学へ持ち帰り、放射線検出器としての性能評価を行った。

2.6.1 放射線検出器としての問題点

有機半導体素子を用いて放射線を計測するにあたって、予想される問題点が存在した。それは、素子の有感領域となりうる部分が薄いために粒子のエネルギー損失が小さい、すなわち読みだされる信号の波高が小さくなり、信号がノイズに埋もれてしまうことである。

我々は、前述した $E - \Delta E$ 法による粒子識別のための透過型検出器として、より薄い検出器を作成するために有機半導体検出器の開発に着手した。しかし、開発の初期段階である現状で容易に入手できる有機 EL 素子は、山形大学有機エレクトロニクスイノベーションセンターにて平常時に作成されている素子と同様の構造を持つものに限られ、素子の厚さが要求されるものよりはるかに薄いものであったためである。

この課題に対し、

1. エネルギー損失の大きな粒子を入射し、信号の波高を大きくする。
2. 有機半導体素子の冷却によって、ノイズを小さくする。

の二つの手段にてアプローチを試みた。

前者に関しては、 α 粒子よりもエネルギー損失の大きな粒子として、 ^{12}C 、 ^{16}O を用いた。表 2.1 は各粒子の有機 EL 素子中での予想エネルギー損失である。粒子のエネルギーは、線源ないし加速器で実際に利用できるものを想定し、また素子の有感領域は4層のうちの一層程度と想定し、50 nm とした。予想されるノイズレベルの値は使用したプリアンブ (MPR-16) のカタログスペックである $5 \text{ keV} + 0.04 \text{ keV/pF}$ と、計算によって求めた有機半導体素子の電気容量 (300 pF) から算出した値である。有機半導体素子の電気容量は、素子の有感領域の面積と電極間距離から見積もった。有機半導体の比誘電率は概ね 1.7 である。本研究の本来の目標である低エネルギー α 粒子の測定から外れてしまうが、今後開

表 2.1 入射粒子とエネルギー損失

粒子	Energy (MeV)	素子での予想エネルギー損失 (keV)	予想されるノイズレベル (keV)
α	5.5	4.5	17
^{12}C	6.0	42	17
^{16}O	4.5	63	17

発を順調に進めれば、多数の n, p 型層と極板を縦に積み重ねるタンデム構造を用いることで α 粒子の検出に適した厚さの有機 EL 素子の入手を期待できるため、今回はあくまで粒子検出のテストのためにこの実験を行った。

後者は、有機半導体検出器の冷却により空乏層中での電子正孔対の熱励起を防ぎ、リーク電流を減らすことで平行ノイズ成分の軽減を狙った。

第 3 章

実験

実験は 11/7~8, 12/19~21, 1/6~7 の日程で 3 度、大阪大学豊中キャンパスにあるバンデグラフ加速器施設にて行われた。

^{12}C 、 ^{16}O ビームを金箔標的に入射、ラザフォード散乱させて有機 EL 素子に入射させる。図 3.1、3.2 は散乱槽内部の模式図である。有機 EL 素子が金標的に対して正面を向いている状態 (図 3.1) と斜めを向いている状態 (図 3.2) で設置できるようにし、2 パターンの有感領域の厚さで測定を行うことを試みた。実際の実験では、初回実験の前半では正面の状態、後半及び 2, 3 回目の実験では斜めの状態で実験を行った。また、最下流にはファラデーカップを配置しビーム量の測定も行った。

有機半導体検出器からの信号の確認と、信号の形状及びノイズレベルから素子の性能の評価を行うことを目的とした。

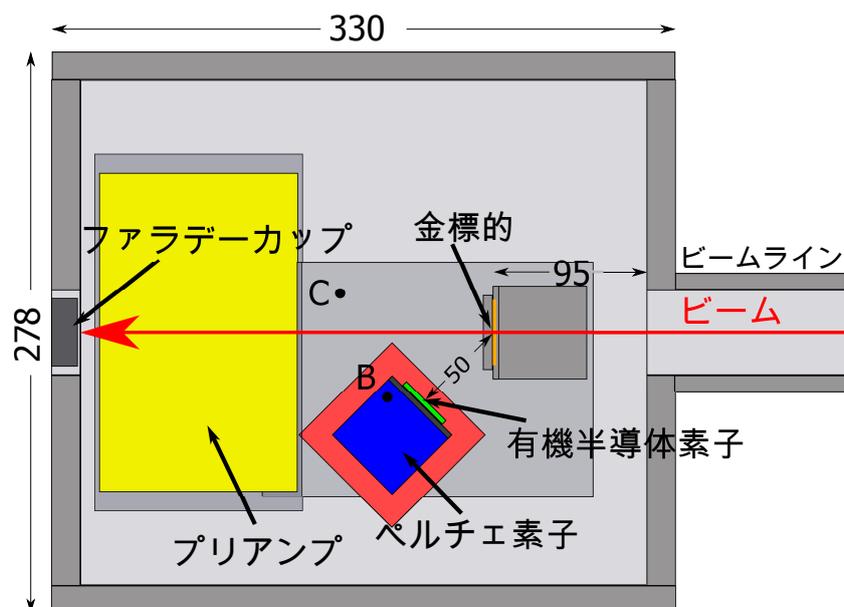


図 3.1 散乱層内部の概略図 1 (上面図)。有機 EL 素子が標的に対して正面を向いている状態 (角度を除く数字の単位は mm)。緑が有機半導体素子、橙が金標的、赤と青がペルチェ素子、黄色がプリアンプをあらわす。

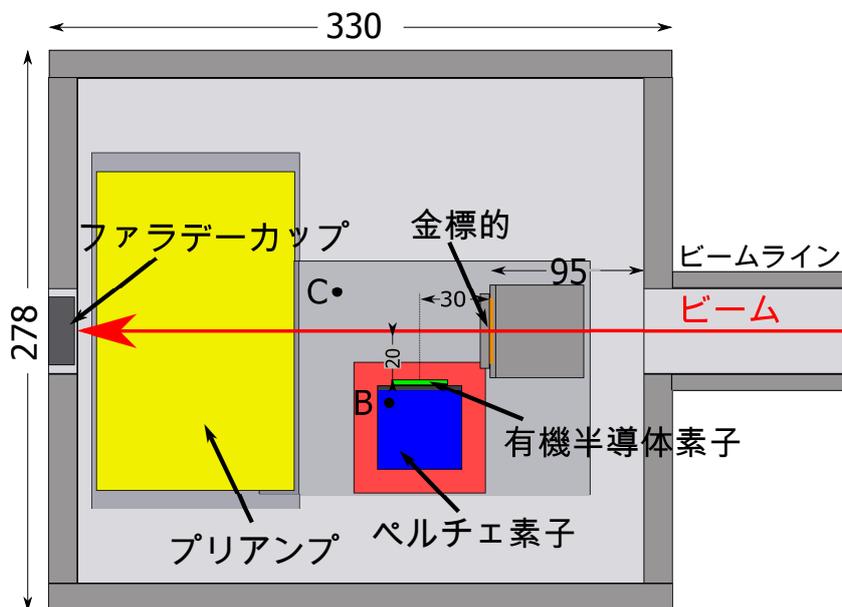


図 3.2 散乱層内部の概略図 2 (上面図)。有機 EL 素子が標的に対して斜め 34 度に向いている状態。緑が有機半導体素子、橙が金標的、赤と青がペルチェ素子、黄色がプリアンプをあらわす。

3.1 ビームライン

図 3.3, 3.4 は大阪大学バンデグラフ加速器施設の概観である。

図 3.3 はビームラインを縦に割った断面図であり、イオン源で生成したイオンを中央の加速管で鉛直下向きに加速、下部にある分析磁石で実験室へとビームを導く。

図 3.4 はビームラインを上方から見た図であり、ビームははじめ中央の分析器室の位置で生成され、紙面奥方向に向かって加速される。その後、分析磁石によって 4 つある実験室へと導かれる。本実験では、実験室 2 コースを使用した。

バンデグラフ加速器による粒子加速の原理を図 3.5 に示す。

絶縁体のベルトを帯電させ、ローラーで回転させて電荷を上部のターミナルに次々と移動させることで非常に高い電圧を作り出し、内部イオン源で生成したイオンを電場から受ける力で鉛直下向きに加速させる。さらに加速させた粒子を、地下にある分析磁石で曲げ、運動量の選択を行うとともに実験室へと導く。

図 3.6, 3.7 はバンデグラフ加速器本体の外観、および内部の様子である。高電圧を図 3.7 の加速管まわりにある多数の環状電極間に分割して加え、内部に一樣な高電場を生成し、粒子を加速する。

イオン源には、ビームチョッパーと呼ばれる加速前のイオンを弾き飛ばして入射を制限する装置があり、これを用いることで任意の時間間隔、時間幅で周期的なビームの on, off 操作を行うことができる。本実験においてもビーム on の時間幅を操作し、オシロスコープの信号と見比べることでビームによる信号とそれ以外の区別を行うなどの利用をした。

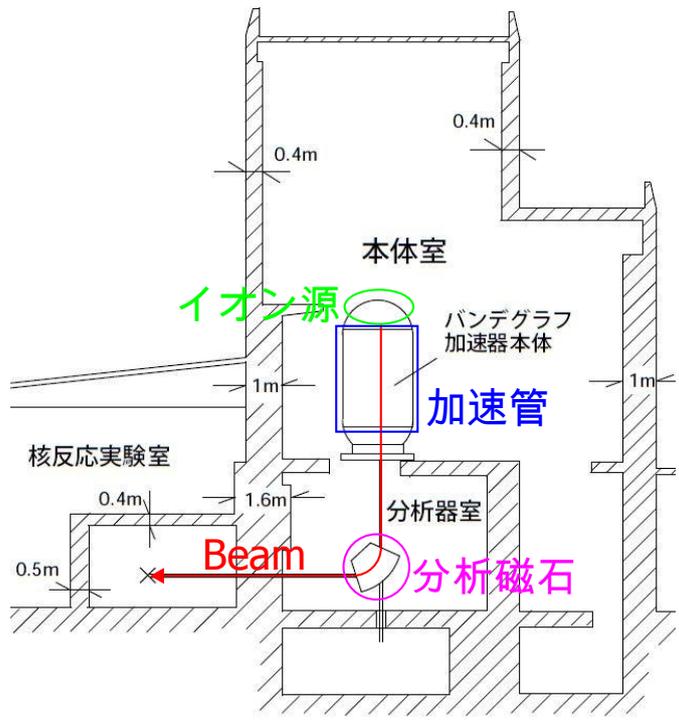


図 3.3 バンデグラフ加速器施設模式図 (側面図)。

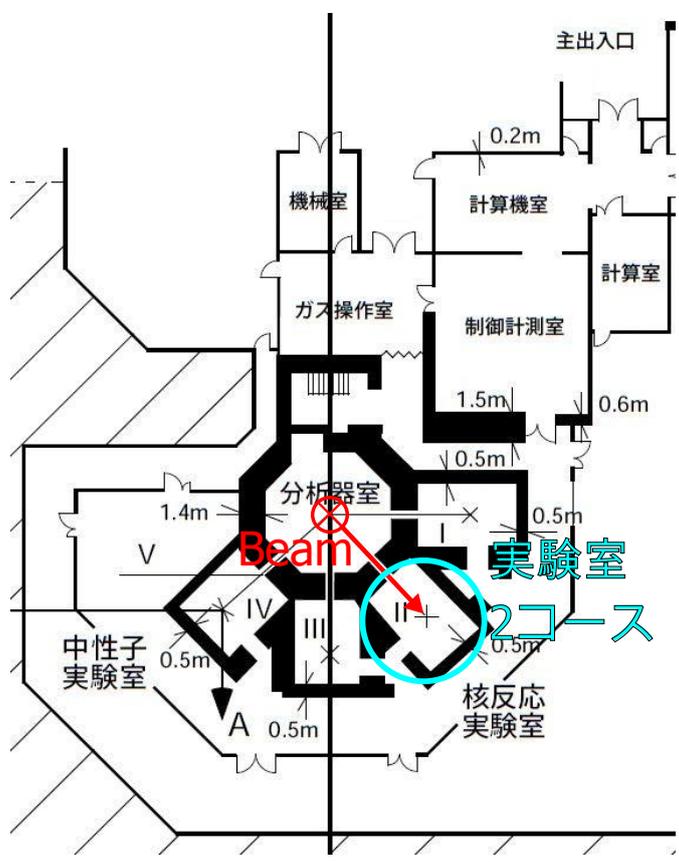


図 3.4 バンデグラフ加速器施設模式図 (上面図)。

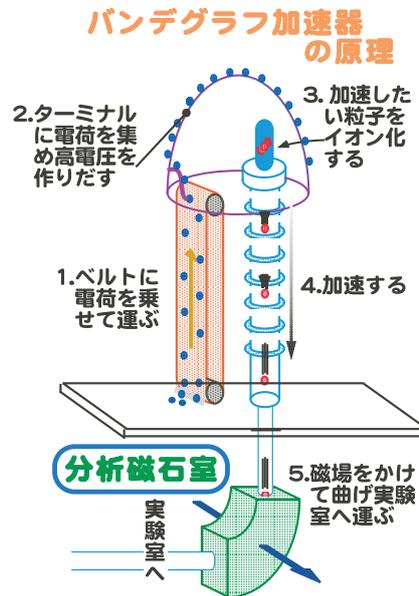


図 3.5 バンデグラフ加速器の原理。



図 3.6 バンデグラフ加速器本体。



図 3.7 バンデグラフ加速器本体内部。

また、バンデグラフ加速器ではビームの一部を利用し、ビームを安定させる方向の磁場をかけるフィードバックを行うことで稼働時の安定性を保っているため、イオン源側でビームの量を一定以下に減らすことはできない。

本実験で使用したビームの情報を表 3.1 に記す。本実験では、分析磁石の磁場をバンデグラフ施設において最も多くの加速実績のある 4.5 MeV の ${}^4\text{He}^+$ ビームと同じ値に固定し、 ${}^{12}\text{C}^{2+}$ 、 ${}^{16}\text{O}^{2+}$ のビームエネルギーは、分析磁石の磁気剛性に合わせて決定した。

表 3.1 使用したビーム

粒子	粒子の価数	磁気剛性 (Tm)	エネルギー (MeV)	ビーム強度 (nA)
${}^4\text{He}$	1+	0.6	4.5	未使用
${}^{12}\text{C}$	2+	0.6	6.0	0.5~2
${}^{16}\text{O}$	2+	0.6	4.5	0.01~2

3.2 セットアップ

本実験のセットアップは、大きく分けて

- 散乱標的および有機半導体素子
- 有機半導体素子の冷却機構
- 冷却機構周りの温度測定系
- 信号読み出し系

の 4 種類である。

3.2.1 散乱標的および有機半導体素子

散乱標的 (金箔) および有機半導体素子の配置模式図は図 3.1, 3.2 の通りであり、また実験時の写真が図 3.8 である。標的や検出器、ペルチェ素子などを固定する構造部品は全て自作した。

測定した質量と面積から求めた金箔標的の厚さは $0.17 \mu\text{m}$ であり、有機半導体素子は表 3.2~3.5 の 4 種類の組成を用意した。4 種類の素子は各 4 枚ずつの基盤を用意し、1 枚の基板に 4 ch の有感領域が形成されているので、1 種の素子について合計 16 ch の読み出し ch が利用可能であった。本実験では、山形大学における性能評価で良好な性質を示した素子に対して測定の直前にノイズレベルの測定を行い、ノイズレベルの小さな ch を選択して測定に使用した。素子 A は初回の実験、素子 B と C は 2,3 回目の実験で使用した。素子 D については、測定時間の都合上、今回の実験では使用できなかった。各素子についての解説は 3.3.3 項にて後述する。

以下には表 3.2~3.5 中に現れる物質の名称を述べるとともに、図 3.9~3.13 にそれぞれの物質の構造式を示す。

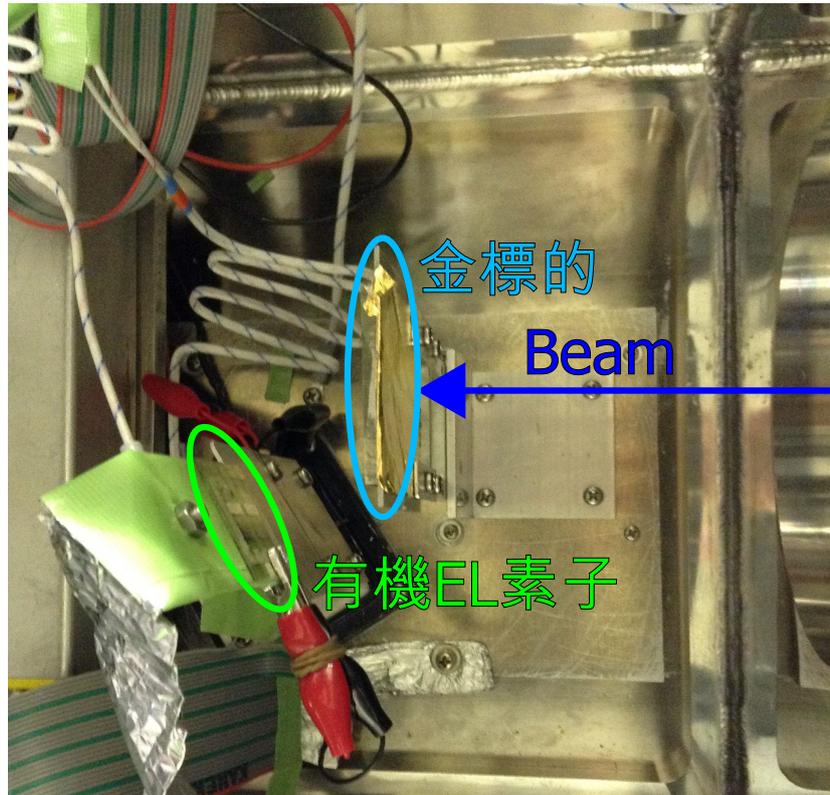


図 3.8 散乱標的および有機半導体素子の配置写真。

表 3.2 有機半導体素子 A の組成 (粒子の入射側から順に)。

物質	役割	厚さ (nm)
Al	電極	100
DPB:Liq 25wt%	電子発生層	43.5
Alq ₃	n 型電荷輸送層	30
αNPD	p 型電荷輸送層	40
MoO ₃	ホール発生層	5
IZO	電極	280
PEN	基板	$1.25 * 10^5$
ガラス	基板	$1 * 10^6$

- DPB: 1,4-ビス (1,10-フェナントロリン-2-イル) ベンゼン (図 3.9)
- Liq: 8-キノリノラトリチウム (図 3.10)
- Alq₃: トリス (8-ヒドロキシノリナト) アルミニウム (図 3.11)
- α NPD: N,N'-ジ (1-ナフチル) -N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル (図 3.12)
- PEN: ポリエチレンナフタレート (図 3.13)
- ITO: Indium Tin Oxide = インジウムスズ酸化物

表 3.3 有機半導体素子 B の組成。

物質	役割	厚さ (nm)
Al	電極	100
DPB:Liq 25wt%	電子発生層	43.5
Alq ₃	n 型電荷輸送層	30
αNPD	p 型電荷輸送層	120
MoO ₃	ホール発生層	5
ITO	電極 (EC 加工有)	150
ガラス	基板	1 * 10 ⁶

表 3.4 有機半導体素子 C の組成。

物質	役割	厚さ (nm)
Al	電極	100
DPB:Liq 25wt%	電子発生層	130.5
Alq ₃	n 型電荷輸送層	30
αNPD	p 型電荷輸送層	40
MoO ₃	ホール発生層	5
ITO	電極 (EC 加工有)	150
ガラス	基板	1 * 10 ⁶

表 3.5 有機半導体素子 D の組成。

物質	役割	厚さ (nm)
Al	電極	100
αNPD	p 型電荷輸送層	120
MoO ₃	ホール発生層	5
DPB:Liq 25wt%	電子発生層	43.5
Alq ₃	n 型電荷輸送層	30
ITO	電極 (EC 加工有)	280
ガラス	基板	1 * 10 ⁶

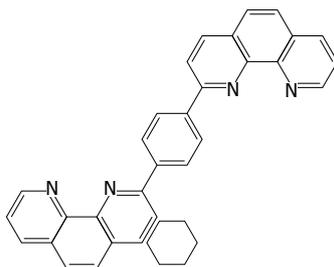


図 3.9 1,4-ビス (1,10-フェナントロリン-2-イル) ベンゼン。

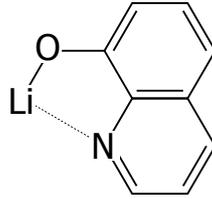


図 3.10 8-キノリノラトリチウム。

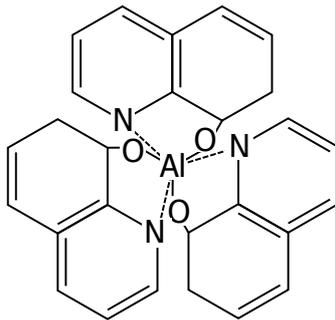


図 3.11 トリス(8-ヒドロキシノリナト)アルミニウム。

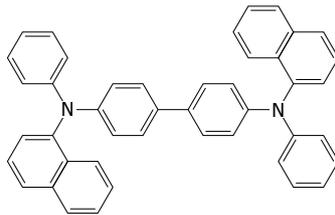


図 3.12 N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル。

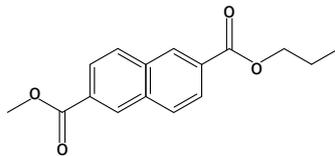


図 3.13 ポリエチレンナフタレート。

3.2.2 有機半導体素子の冷却機構

図 3.14 は、有機半導体素子を冷却し、ノイズを軽減するための機構の模式図である。有機半導体素子およびそれを取り付けたアルミ製の架台をペルチェ素子の上面で冷却、同時に加熱されるペルチェ素子の底面を水冷フランジと接することで冷却し、上面の冷却効率を向上させている。図 3.14 が水冷フランジの設計図である。図中の蛇行した部分が水路になっており、そこに流水を流し続けることで低温を維持する。

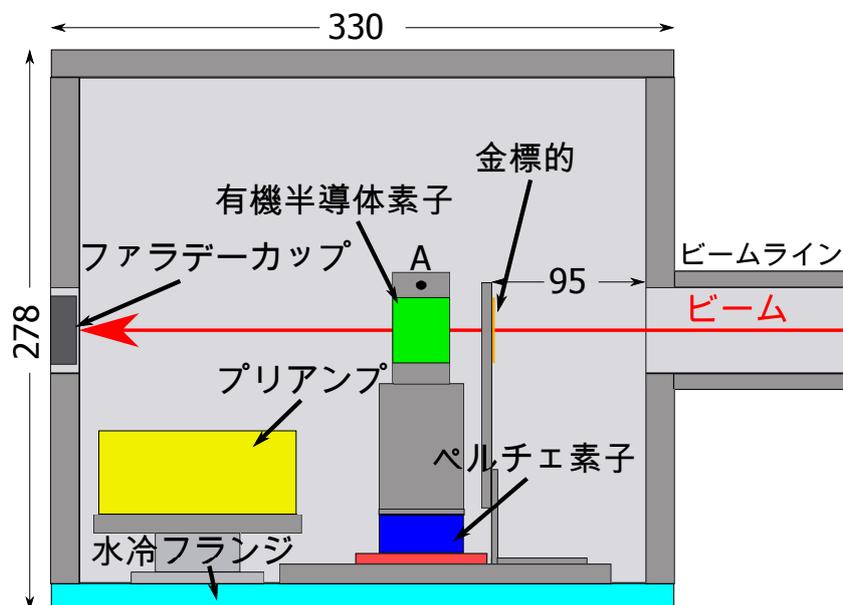


図 3.14 冷却機構模式図 (側面図)。緑が有機半導体素子、橙が金標的、赤と青がペルチエ素子、黄色がプリアンプをあらわす。

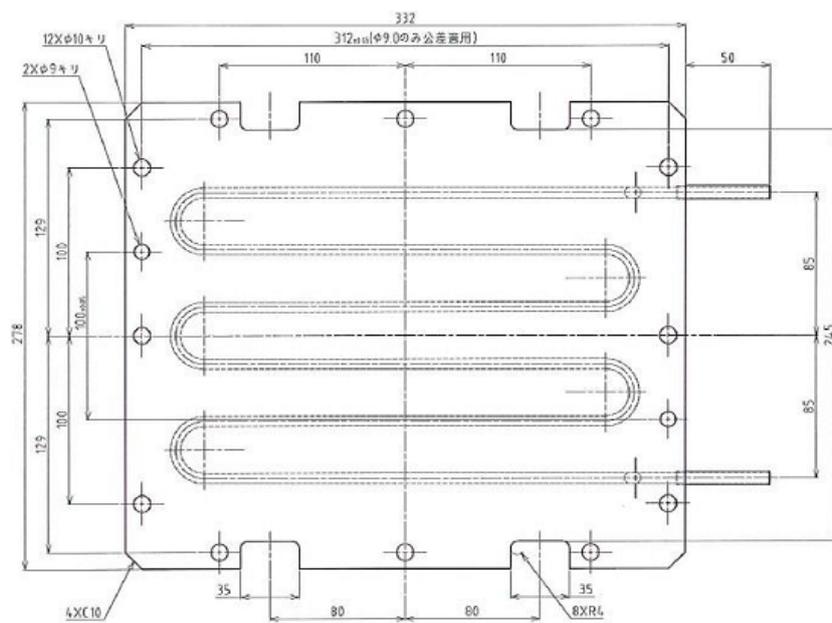


図 3.15 水冷フランジ設計図。

3.2.3 冷却機構周りの温度測定系

上記のペルチェ素子による冷却の効果を測定するために、K型熱電対による温度測定を行った。温度を測定した点は、有機半導体素子の上部直近(図 3.14 中の点 A、有機半導体素子の温度)、ペルチェ素子の上面(図 3.1、3.2 中の点 B、最低温の部分)、ペルチェ素子の底面近く(図 3.1、3.2 中の点 C、加熱、水冷される部分)の3点である。

熱電対からの信号はデジタルマルチメータ (Keithley, Model 2000 Multimeter) によって温度情報に変換、GPIB-ENET (National Instruments) を介してネットワーク越しに実験室外部で読み取り、記録ができるようにした。

3.2.4 信号読み出し系

図 3.16 に信号読み出し系回路を示す。

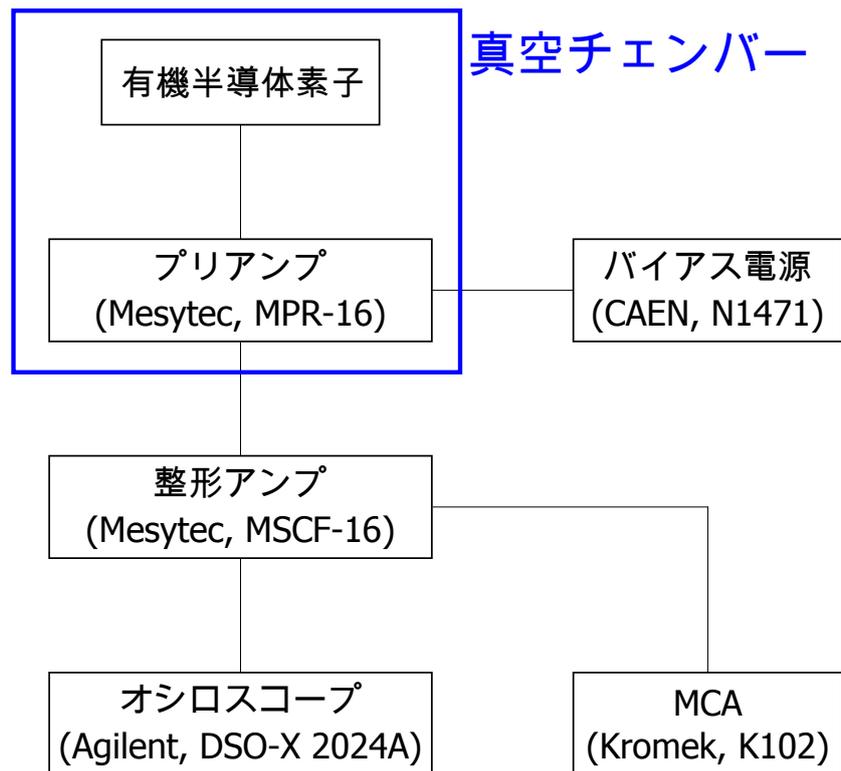


図 3.16 信号読み出し系回路。

回路は非常に単純で、プリアンプ (Mesytec, MPR-16) を介してバイアス電圧を加え、有機半導体素子からの信号をプリアンプで増幅、整形アンプ (Mesytec, MSCF-16) を用いて波形処理した後にオシロスコープ (Agilent, DSO-X 2024A) ないしマルチチャンネルアナライザ (Kromek, MCA, K102) にてデータを取得する。プリアンプより前の段階で入ってくるノイズを可能な限り減らすため、有機半導体とプリアンプは真空チェンバー内

部に配置し、その他のモジュールはチェンバー外側に配置した。使用したプリアンプの decay time は $25\mu\text{s}$ 、また、得られる信号の幅は広いことが予想されたので、整形アンプの $\text{CR}(\text{RC})^5$ フィルターの時定数は最大の $2\mu\text{s}$ に設定した。

3.3 実験過程

3.3.1 実験準備

上記の実験セットアップの準備を行うとともに、小林氏より送付された有機半導体素子 A の I-V カーブ測定による特性評価を行った。

3.3.2 実験初回 (11/7~8)

有機半導体素子 A を用いて測定を行った。測定系に素子を接続したのち、素子に逆バイアス電圧を印可すると大きくノイズが増大してしまい、信号を確認することはできなかった。印可逆バイアス電圧とリーク電流、ノイズレベルのデータを取得した。

3.3.3 素子の改良

初回実験ののちに山形大学有機イノベーションセンターを訪問し、共同で開発を行っている小林秀幸プロジェクト研究員と相談し、新しい有機半導体素子 (B~D) の作成を行った。改良した点は

1. ITO 電極周りに EC (エッジカバー) 加工を行うことによる、リーク電流の軽減 (素子 B~D)。
2. 特定の有機層の厚さ増大 (素子 B: αNPD 、素子 C: DPB:Liq 、素子 D: αNPD)。
3. 有機層の順序変更 (素子 D のみ)。

の 3 点である。

1. は、初回の実験において逆バイアス電圧とともにノイズレベルが大きく増大した原因を有機半導体素子のリーク電流が大きかったためと考え、行った加工である。通常作成している有機半導体素子に対しても行うことのある加工であり、ガラス基板に蒸着した ITO 電極の縁を樹脂でコーティングして電極の細かな凹凸によるリークを防ぐ。作成した素子に対して I-V 測定を行った結果、実際にリーク電流が大きく減少していることが確認できた。

2. は、有機半導体素子が薄すぎることによる Energy-Loss の小ささを改善するために採用した構造である。有機層のどの部分が有感領域として動作するのかが不明瞭なため、この操作によって読みだす信号が大きくなるかは不確かであったが、その事実確認のためにもこの操作を実行した。

3. は、有機半導体素子を照明として使用した時と放射線検出器として使用した時とで、有機半導体中を移動する電荷の向きが逆であるという点を考慮して採用した構造である。つまり、通常通りに照明として使用した時には素子の外側から内側へ電荷が移動しており、検出器として使用した時には内側から外側へ電荷が移動するので、その通り道となる有機物質層の向きも同様に反転させるべきであるという考えである。素子 A~C において中心部に位置していた n、p 型電荷輸送層を外側に、外側にあった電子、ホール発生層を中心部へと移動した。この構造を持つ素子は CGL-only 素子 (CGL:Charge Generation Layer、電荷発生層) と呼ばれており、正バイアスで電流を流し、逆バイアスで電流を流さない、また正バイアスでも発光はしないという特徴を持つことが知られている。

3.3.4 実験 2 回目 (12/19~21)

新しく作成した素子を用いて、2 度目の実験を行った。セットアップは初回と全く同様で、変更点は素子を新しいものに変えた点のみである。本実験によって、初めて ^{16}O ビームと同期した信号を確認することができた。しかし、得られた信号は複数の粒子分の信号がパイルアップしたものと考えられ、一粒子分の信号としての解析を行うことができなかったため、望む信号を得るために 3 回目の実験に臨んだ。

また、初回の実験では冷却フランジと流水ホースの接続部分の不備のために行えなかった素子の冷却も行い、冷却によるノイズレベルの大きな減少を観測した。

上記の ^{16}O ビームと同期した信号と、冷却によるノイズレベルの減少のデータを取得した。

3.3.5 実験 3 回目 (1/6~7)

初回及び 2 回目のセットアップに以下の要素を追加して実験を行った。

- 図 3.17 のように、ビームに対して有機半導体素子と対称な位置にコリメータを取り付けた Si 検出器 (図 3.18) を配置し、有機半導体素子に入射しているのと同等の数の ^{16}O 粒子の数を測定した。
- 金箔標的にコリメータを取り付け (図 3.19)、 ^{16}O ビームを制限して粒子数を減らすことができるようにした。

図 3.17 は、3 回目の実験のセットアップの模式図である。前述の通り、これまでのセットアップに Si 検出器をビームに対して有機半導体素子と対称な位置に追加した。

図 3.18 のように厚さ 0.2mm のプラスチック製の板に有機半導体の有感領域 1 ch 分と同じ大きさの穴 (2 mm × 2 mm) をあけて Si 検出器用のコリメータとして利用した。これにより、Si の有感領域のうち、ビームに対して有機半導体素子の有感領域と対称な部分にのみ ^{16}O 粒子が入射できるようにした。

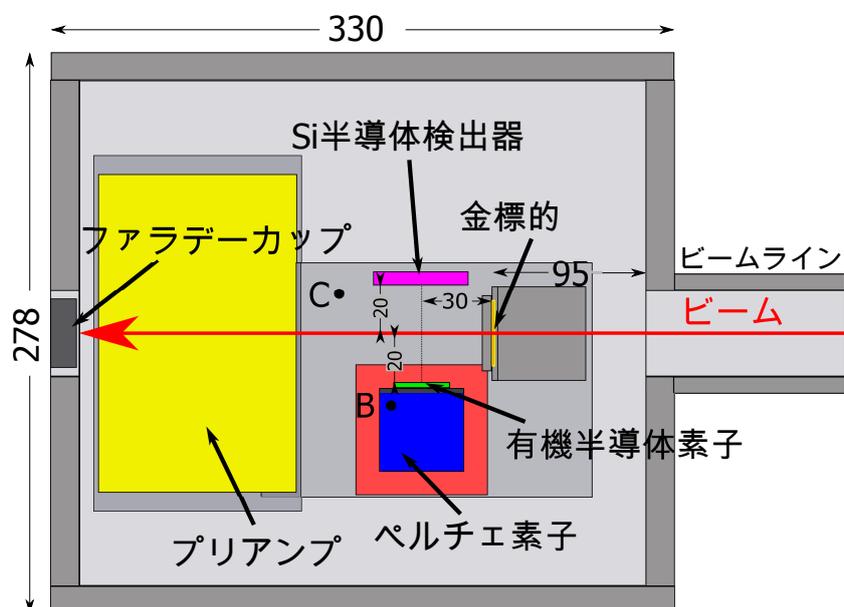


図 3.17 3 回目実験セットアップ模式図 (上面図)。

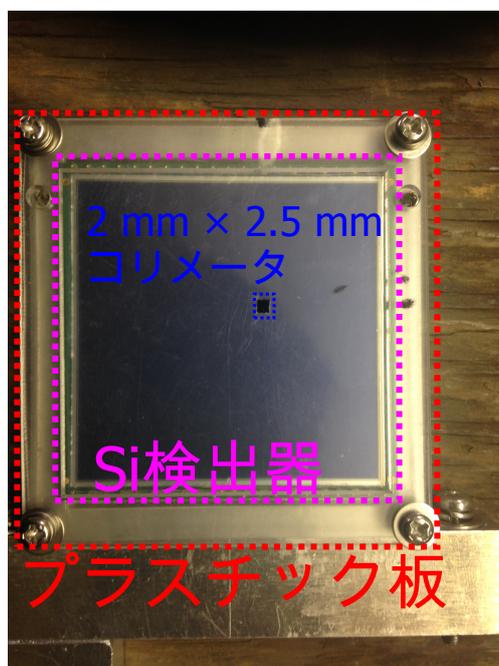


図 3.18 コリメータを取り付けた Si 検出器。

また同様に、図 3.19 のようにプラスチックの板に 4φ の穴をあけて金標的用のコリメータとして利用した。金標的の前に図 3.19 のように配置し、 ^{16}O ビームのレート低下を行った。

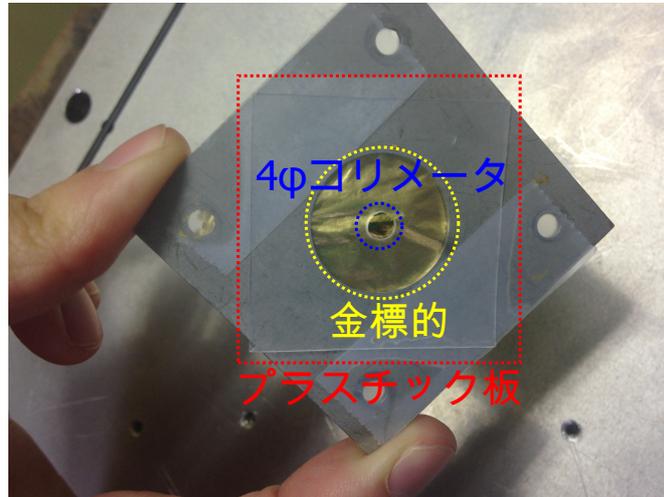


図 3.19 コリメータを取り付けた金標的。

有機半導体素子は、2 回目の実験にて使用した有機半導体素子 B をそのまま使用した。大気中の水分や酸素などに弱い有機半導体は、実験のために防護である PEN フィルム封止をはがしてしまうと数時間で劣化し有機半導体としての特性を失ってしまうが、前実験の後すぐに真空中に保存し、本実験においても使用した。目標とした一粒子分の信号は測定を開始しようとした矢先に発生したノイズもあり、オシロスコープで観測することはできなかった。Si 検出器で観測した ^{16}O ビームの信号と有機半導体素子と Si 検出器で観測した信号の比較のデータを取得した。

第 4 章

実験結果

4.1 有機半導体素子 A の I-V 測定

初回実験の前に、有機半導体素子 A の I-V 測定を行った。結果を図 4.1 に示す。測定は 3 度行い、図中では赤丸が 1 回目、緑四角が 2 回目、青三角が 3 回目の測定結果である。電圧の + 方向は順バイアス、- 方向は逆バイアス電圧である。

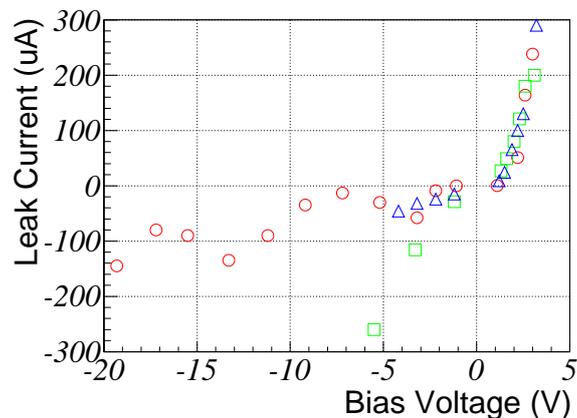


図 4.1 有機半導体素子 A の I-V 測定結果。赤丸、緑四角、青三角のマークがそれぞれ 1, 2, 3 度目の測定の結果を示す。

順方向では急峻に電流が立ち上がり、逆方向は順方向に比べて電流が小さいと、不完全ではあるがダイオードとしての特性を示している。しかし、一般的な Si 検出器で観測されるリーク電流の値は高々 $1 \mu\text{A}$ 程であり、図 4.1 中に見られる逆バイアス電圧によるリーク電流の値は明らかに大きい。さらに、逆バイアス電圧を加えた際に Si 検出器と同じように電流が一定値で安定することがなく、上昇を続けた。3 度の測定は間を置かずに続けて行ったが、図 4.1 のように測定回ごとに、とくに逆バイアス方向のリーク電流の値に大きな変化がみられた。

これらの原因は有機半導体素子の ITO 電極のエッジ部分の細かな凹凸によるものと考えられる。前者は凹凸により電流の通り道が生まれてしまうことによるリーク電流の発

生、後者は電流が流れるたびに凹凸が変異し、性質が変わってしまうことによるものであったと考えられる。

4.2 初回実験の結果

図 4.2,4.3 は、初回実験で得られた有機半導体素子のノイズ信号のデータの一部 (バイアス電圧:10V) と各時刻における波高の分布をガウシアンでフィッティングした図である。

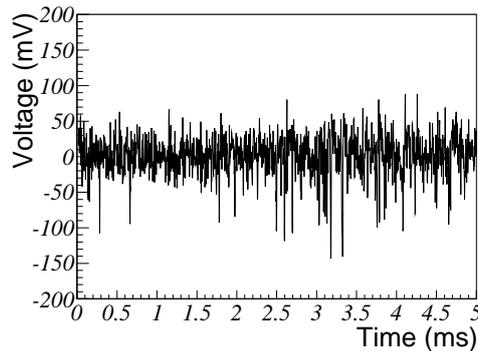


図 4.2 オシロスコープで観測したノイズ信号。

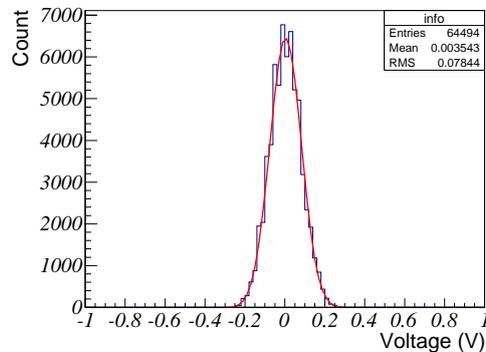


図 4.3 図 4.2 の波高分布をガウシアンでフィッティングした結果。

以下、これと同様にフィッティングをして得られたガウシアン の σ 値をノイズレベルと呼ぶことにする。

図 4.4 は初回実験で用いた有機半導体素子に逆バイアス電圧を加えたときのリーク電流とノイズレベルの関係である。前述の通り、ノイズレベルはオシロスコープを用いてデータを採取したが、その際ノイズレベルに 10 数秒周期で 1.5 倍程度の変動がみられた。しかし、この誤差の時間スケールは取得データのそれ (5 ms) と比べて大きく、数値データが得られていないため、図 4.4 中にエラーとしては表示できていない。リーク電流の増大とともにノイズレベルも大きくなっていることが読み取れる。

以上の点より、この実験で見られたノイズの原因はリーク電流によるものである可能性が高いと考え、2 回目の実験に向けてその対策を行った。

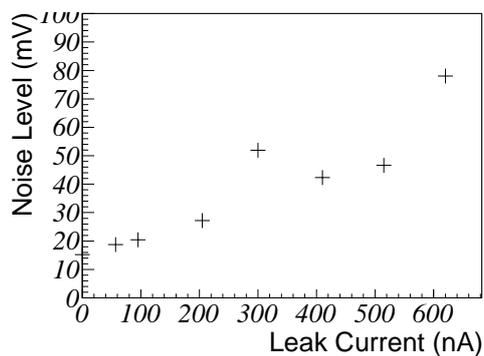


図 4.4 リークカレントとノイズレベルの関係。

4.3 有機半導体素子 B, C の I-V 測定

初回実験と 2 回目実験の間にリーク電流を減らすための改良を施した有機半導体素子 B, C を作成し、4.1 節と同様に I-V 測定を行った。図 4.5, 4.6 はそれぞれ有機半導体素子 B, C の I-V 測定の結果である。図 4.1 の測定と同様に、それぞれ 3 回ずつ続けて測定を行った。

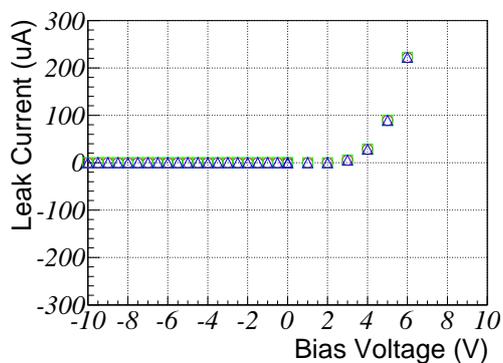


図 4.5 有機半導体素子 B の I-V 測定結果。マークの意味は図 4.1 と同じ。

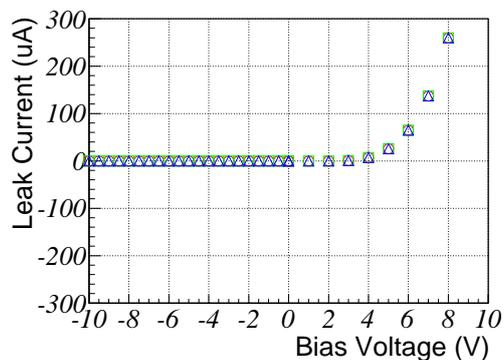


図 4.6 有機半導体素子 C の I-V 測定結果。マークの意味は図 4.1 と同じ。

図 4.5, 4.6 においても赤丸が 1 回目、緑四角が 2 回目、青三角が 3 回目の測定結果としてプロットしたが、どちらの図においても 3 つのマークがほぼ重なっている。有機半導体素子 A に対する同測定の結果 (図 4.1) と比較して、いずれの素子も逆バイアス電圧に対するリーク電流が大きく減少、また測定回ごとの違いも小さくなっている。

4.4 2 回目実験の結果

4.4.1 ノイズレベル

図 4.7 は 2 回目の実験で用いた素子へ加えた逆バイアス電圧とノイズレベルの関係である。

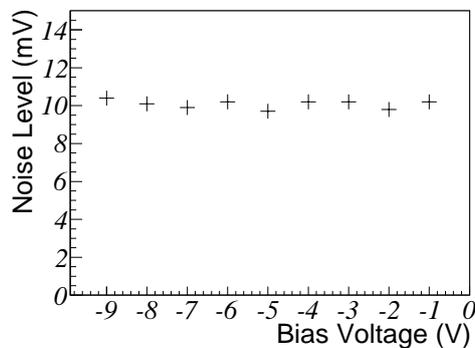


図 4.7 電源電圧とノイズレベルの関係。電圧を上げててもノイズレベルの変動は見られない。

初回実験で得られた図 4.4 と比較して、ノイズレベルは下がり、かつ安定している。また、この時のリークカレントは測定に使用した電源モジュールでは観測できない程度 (1 nA 以下) であった。ただし、Si 検出器において見られる逆バイアス電圧を加えた際のノイズレベル低下は観測されなかった。逆バイアス電圧を加えても、空乏層が広がり電気容量が低下する、という現象は起きていないと考えられる。

図 4.8~4.10 は、有機半導体素子の冷却によるノイズ軽減の効果を示した図である。

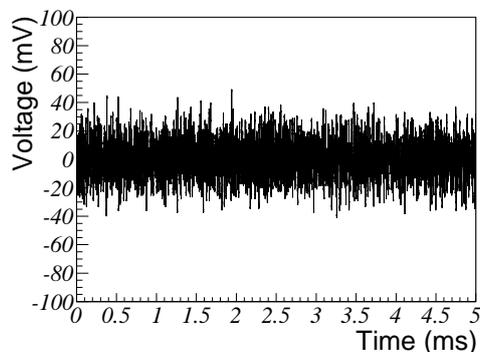


図 4.8 常温の有機半導体素子のノイズ信号。

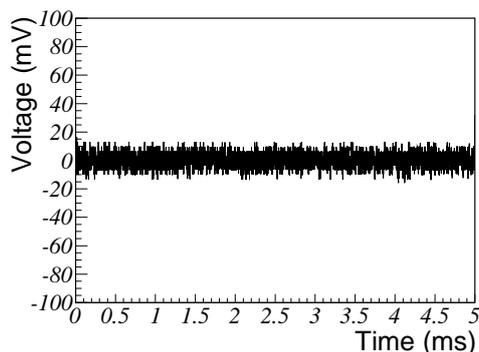


図 4.9 低温の有機半導体素子のノイズ信号。

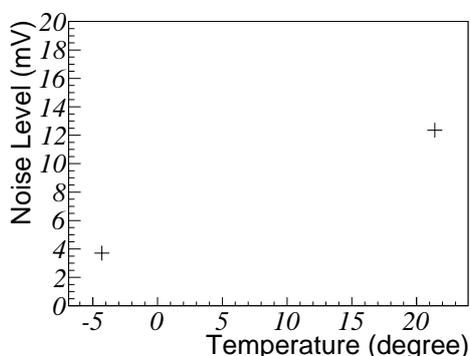


図 4.10 素子の温度とノイズレベルの関係。21 度から-4 度程度までの冷却で飛躍的にノイズを落とすことができた。

図 4.8, 4.9 はそれぞれ有機半導体素子 B の温度が常温 (21.4 度) のときと低温 (-4.3 度) のときのノイズ信号をオシロスコープで観測した時の様子である。図 4.10 は図 4.8, 4.9 のノイズレベルを求め、プロットしたグラフである。表 2.1 から予測されるノイズレベルである 2.8 mV にはわずかに届かないが、冷却により大きくノイズレベルが低下している様子が見られる。

以上の図 4.7 のようにリーク電流を安定させることでノイズレベルが安定した。また、冷却による効果は主として熱によるリーク電流を減らし、パラレルノイズを軽減することによるものであると考えられる。一方で、冷却によってパラレルノイズを軽減した状態でもバイアス電圧を印可した際のシリアルノイズ軽減効果が見られなかった点は Si 検出器とは異なっており、空乏層周りの構造に Si 検出器と比べて差異があると考えられる。

4.4.2 ^{16}O ビームからの信号

図 4.11, 4.12 は、 ^{16}O ビームをビームチョッパーによって 70 μs の間 on、1 ms の間 off、とパルス化して照射した際に得られた信号をオシロスコープで測定したものである。それぞれの場合のパラメータは表 4.1 の通りである。

いずれの素子でもビームチョッパーによってパルス化したビームと全く同期した信号が

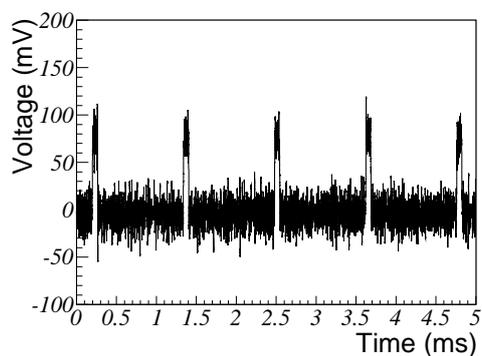


図 4.11 有機半導体素子 B でとらえた、ビームチョッパーでパルス化したビームを標的に照射したときの信号。ビームが照射されている時間と同期した信号が観測されている。

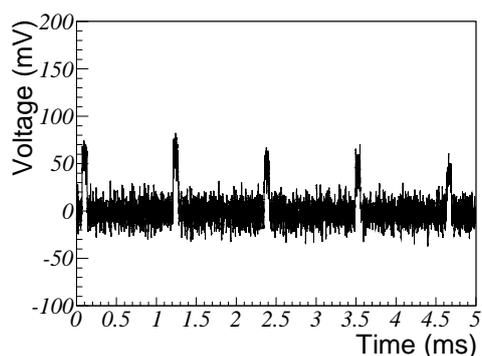


図 4.12 有機半導体素子 C でとらえた、ビームチョッパーでパルス化したビームを標的に照射したときの信号。ビームが照射されている時間と同期した信号が観測されている。

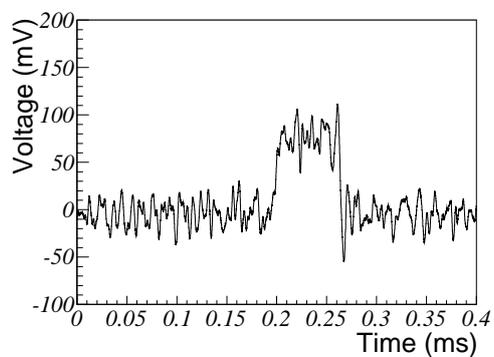


図 4.13 有機半導体素子 B でとらえた、ビームチョッパーでパルス化したビームを標的に照射したときの信号拡大図。ビームが照射されている間、常に波高が高くなっている。

表 4.1 図 4.11, 4.12 のデータを取得した際のパラメータ。

有機半導体素子	逆バイアス電圧 (V)	ビーム強度 (enA)
B	9	0.14
C	9	0.04

観測され、 ^{16}O ビーム由来の信号であると考えられる。図のように、周期ごとに毎回必ず波形が見えており、かつ隣り合う周期では波高も見た目には大きく変化していない。また、ビームの強度の変化に応じて信号の波高が変化していたことも確認できた。また、図 4.11 の拡大図である図 4.13 では、ビームの照射されている間常に波高が高くなる台形状の信号が観測された。以上の点から、この波形は多数の粒子による信号がパイルアップしたものだと考えた。 ^{16}O と ^{197}Au のラザフォード散乱計算から予想される有機半導体素子への入射粒子数は 5.2 (count/pulse, @0.14 nA) であった。

有機半導体素子 B, C の違いについてだが、ノイズレベルは同種の素子の間であってもそれぞれの ch ごとに個体差があり、図 4.11, 4.12 の間に見られる差もその範囲内である。さらに、信号の波高がビーム強度に依存してしまったため、ノイズレベル及び波高の観点から有機半導体素子 B, C の間の違いは観測することはできなかった。

ビーム量を減らすなどしてレートを減らして ^{16}O の 1 粒子による信号を測定し、有機半導体素子の検出器としての性能を評価することが望まれたが、3.1 節で述べたバンデグラフ加速器の性質上、ある程度より低いビーム強度で運転することはできず、他の手段で容易にレートを下げることができなかったため、再度の実験でその測定を行うこととした。

4.5 3 回目実験の結果

4.5.1 粒子検出レートの減少

金標的にコリメータを取り付けることで ^{16}O ビームを制限し、ファラデーカップで測ったビームの強度を約 0.09 nA から 0.02 nA まで落とすことができた。図 4.14, 4.15 は、レートを減らした様子を Si 検出器で見た様子である。図 4.14 と 4.15 を比較すると 1 パ

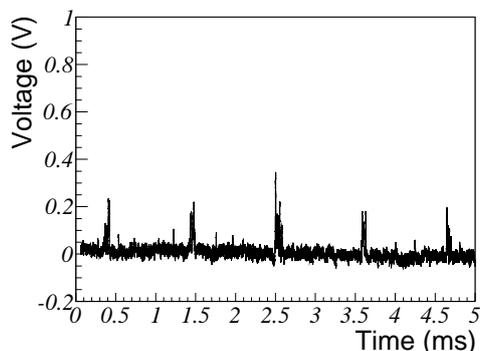


図 4.14 ビームレートが高い状態で、Si 検出器で検出した信号。

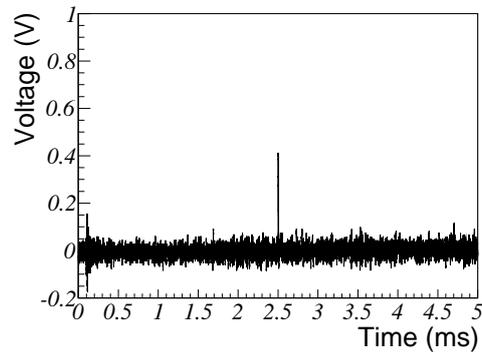


図 4.15 コリメータでビームレートを下げた状態で Si 検出器で検出した信号。

ルス ($1070 \mu\text{s}$) の間に、前者では必ず信号が見えているのに対し、後者では必ずしも毎回信号が見えているわけではない。この信号はビーム由来のものと考えられるので、期待通り検出器に入射する粒子の数を大きく減らすことができた。

4.5.2 Si 検出器と有機半導体素子で見えた信号の比較

ビームに対して対称な位置に置いた Si 検出器と有機半導体素子で同時に ^{16}O ビームからの信号を読み出し、比較を行った。図 4.16 はビームチョッパーで ^{16}O ビームを on:200 μs , off:1 ms にパルス化して入射した際にオシロスコープで観測された信号である。ここで、2つの検出器はビームを挟んで互いに反対側に設置されたので、常に同時に粒子が入射するわけではない点に注意する。

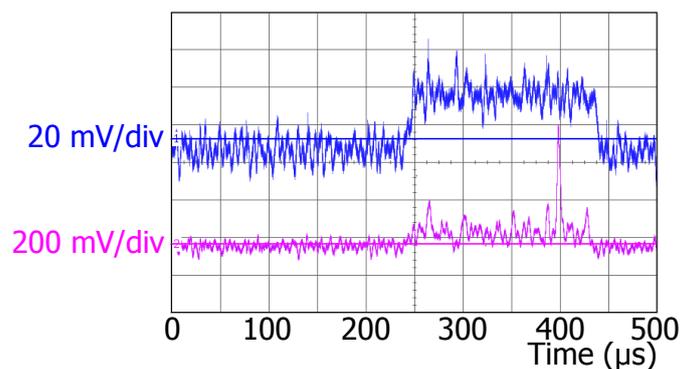


図 4.16 Si 検出器 (紫) と有機半導体素子 (青) で観測した信号の比較。

2.6.1 項で予想した ^{16}O によるエネルギー損失の値と、有機半導体素子を標的に対して斜めに配置したことによる有感領域増大 (1.4 倍)、 ^{241}Am 線源を用いて校正したアンプのゲイン値 (3.72 V/pC)、W 値が Si と同じ (3.62 eV) であるという仮定から計算すると、有機半導体で観測される予想波高は約 15 mV である。図 4.16 中の有機半導体素子の信号のノイズと比較して、予想波高が正しければオシロスコープにて観測が可能である。しかし、実際にはそれらしき信号は観測できなかった。原因としては、電荷収集効率と W 値

が Si と同等だと仮定してしまっていることが考えられる。実際には、有機半導体素子の電荷収集効率は Si 検出器よりも低いと考えられる。

^{16}O に起因するピークは図 4.16 中では $400\ \mu\text{s}$ の位置に一つだけ見えている。また、別のタイミングで観測をした際にも、図 4.16 と同様に、1 パルス中に 0~2 程度の数の ^{16}O 粒子による信号が観測された。このことは、 ^{16}O と ^{197}Au のラザフォード散乱計算の結果 (0.7 count/pulse) とも一致する。

それにもかかわらず、図 4.16 中には、ビームが入射している時間 ($240\ \mu\text{s}\sim 440\ \mu\text{s}$) の間に、およそ 30mV の信号が Si でも有機半導体素子でも見え続けている。よって、「先の実験で有機半導体を用いて見えた信号が毎周期、同程度の高さで見えていたのは多数の ^{16}O 粒子による信号がパイルアップしていたためである」という仮説は間違いであったと思われる。はっきりとした原因は不明であるが、ビームが照射している間休むことなく信号が見え続けていることから、何か非常に大量の粒子による信号を検出していると考えられる。実験の前提条件に間違いがあったと考えられるが、使用したビームの強度と標的の厚さについては大きく疑う余地は考えにくい。

考える 1 つの仮説は、オシロスコープで観測したピークが有機半導体で発生した電子正孔対によるものではなく、素子のガラス基板全体に衝突した散乱 ^{16}O の電荷に由来するのではないかという解釈である。ガラス基板の面積は $29.5\ \text{mm} \times 29.5\ \text{mm}$ であり、発光層の面積 $2\ \text{mm} \times 2.5\ \text{mm}$ に対し 170 倍大きい。ゆえに、ガラス基板全体でとらえた ^{16}O の電荷に由来する信号を観測していたとすれば、大量の粒子に由来する信号を検出しているかもしれないという状況を説明できる。

有機半導体素子を固定した板は表面に養生テープを巻いて絶縁されていた。このことにより、荷電粒子の入射でガラス基板全体が帯電してしまい、蓄積された電荷が唯一の逃げ場である電極から信号として読み出されてしまった可能性がある。Si 検出器の場合にも、取り付けたプラスチックコリメータが同様に帯電し、Si 表面の読み出し電極との間で同様のことが起きた可能性がある。

第5章

まとめ、今後の展望

5.1 まとめ

低密度核物質の状態方程式の研究のために、原子核の α 凝縮状態の探索が計画された。 α 凝縮状態の観測には、陽子数と中性子数の等しい質量数 $A = 4N$ の原子核に対し 0 度を含む超前方角度における α 非弾性散乱と低エネルギー崩壊 α 粒子の同時計測を行う方法が考案されたが、低エネルギー α 粒子の粒子識別は困難である。現在は TOF 法を用いているが、より信頼性の高い $E - \Delta E$ 法を行うために、低エネルギー ($1 \sim 4$ MeV) α 粒子が貫通することのできる透過型検出器が求められた。

そこで、有機半導体を用いた極薄透過型検出器の開発を試みた。開発は山形大学有機エレクトロニクスイノベーションセンターの有機 EL プロジェクト研究員・小林秀幸氏と共同で行った。この施設では有機 EL 照明や有機太陽電池の開発などを行っており、それらの作成に用いる機器を使って本実験用の有機 EL 素子を作成した。

大阪大学豊中キャンパスにあるバンデグラフ加速器施設にて、 6.0 MeV の ^{12}C ビームおよび 4.5 MeV の ^{16}O ビームを用いて、有機 EL 素子を半導体検出器として利用するテストを行った。実験は 11 月～1 月の間に 3 度、改良を加えながら行った。

初回実験では、用意した素子のリークカレントが大きいためにノイズレベルが高く、 ^{12}C ビームおよび ^{16}O ビームによる信号を観測することはできなかった。初回実験のうちに山形大学を訪問し、改良した素子の作成を行った。

2 回目実験では改良した素子を用いて実験を行い、リークカレントとノイズの改善、 ^{16}O ビームによる信号の観測、有機 EL 素子の冷却によるノイズレベル軽減の観測の結果を得た。ただし、この際に確認した ^{16}O ビームによる信号は複数の粒子による信号がパイルアップしたものだと考えられたため、レートを減らして一粒子による信号を得るために 3 回目の実験に臨んだ。

3 回目実験ではコリメータを用いてビームレートを下げ、Si 検出器を配置して有機 EL 素子に入射しているのと同等と考えられる粒子の数を観測しながら実験を行った。コリメータを取り付け、Si 検出器で十分にレートが下がっていることは確認できたが、有機 EL 素子側では期待した形の信号を得ることはできなかった。

5.2 今後の展望

2回、3回目実験にて有機 EL 素子によって観測された ^{16}O ビームによる信号が、想定していたものとは大きく異なる様相をなしていたため、この原因の究明と改善による 1 粒子スペクトルの採取が求められる。

そのためには、有効体積を増やしてエネルギー損失を上げることと電荷収集効率を上げることが必要になる。有効体積の増大に関しては、構造を縦に何段も重ね合わせたタンデム構造を利用した素子を作成することで改善が期待される。

電荷収集効率の改善に関しては、有機半導体中で入射粒子によって励起された電子正孔対を如何に分離し、電極まで導くかが重要になる。無機半導体であれば生成した電子正孔対はそれぞれが自由に動くことができるため、比較的簡単に信号として取り出すことが可能である。しかし、有機半導体の場合は生成した電子正孔対は励起子 (exciton) と呼ばれ、無機半導体と比べて分離が難しい。分離のためには、高い電場を掛けるほかに、n 型半導体物質と p 型半導体物質の境界で分離しやすいという性質を利用する方法がある。

後者の性質を効率よく利用した構造として、ヘテロジャンクションと呼ばれる構造がある。この構造は、本実験にて使用した有機半導体素子のように n 型半導体物質と p 型半導体物質を順番に積層させるのではなく、同時に積層させることで混合物の層を作る、という構造である。ヘテロジャンクション構造では、層の内側に効率よく n 型半導体物質と p 型半導体物質の境界が生まれるため、励起子の分離が容易となる。荷電粒子検出器ではなく、光検出器としてであればこの構造を利用した有機半導体素子が開発されている [16]。

本実験にて作成したが使用することのできなかつた有機半導体素子 D の性能評価実験を行う。

スペクトルの取得後、有機 EL 素子の W 値と有感領域、時定数などを求め、検出器としての性能を評価する。目標である低エネルギー α 粒子の測定に必要な性能に達していなければ、有機 EL 素子に用いる物質や構造の改善などによって性能を引き上げ、目標の達成を目指す。

謝辞

本開発、実験、および論文の執筆までにあたっては、多くの方々のお力添えをいただきました。

まず、指導教官である川畑先生にお礼を申し上げます。先生には学部4回生の課題研究P4のころから現在に至るまで直接のご指導を頂いておりましたが、3回生のころも講義という形で指導を受けておりました。親しみやすく、また物理に関しても非常に丁寧な説明をしてくださっていて、当時から魅力的な先生だと感じていたので、直接ご指導を頂けることになりとても楽しみだったことを覚えています。その後も勉強不足な私に懇切丁寧な指導をいただいたおかげで修論研究を進めることができました。実験準備の相談、夜通しとなった実験の実施、修論の執筆にいたるまでのあらゆることでお世話になりました。普段のグループメンバーとのたわいもない話や食事、時々イベントはもちろん、大変であったはずの実験においても、川畑先生のおかげでいつも楽しい時間でありました。3年間、本当にありがとうございました。

本開発とともに携わった、小林氏に感謝申し上げます。有機半導体を使っでの放射線検出器開発という、これまで私が見てきた検出器とは大きく異なるものの開発ということで興味を持ち、開発に関わらせていただくことになりました。本年度の前半は顔合わせ以降私と直接連絡を取ることもなく、またかなり早い時期に有機EL素子を頂いたのにこちらの準備がなかなか整わず、長い間お待たせしてしまったのは申し訳ありませんでした。その後、山形へ伺わせていただいた際は、有機ELについての指導から周辺の案内まで、手厚い待遇を頂きまして本当にありがとうございました。本実験において望ましい結果を得ることができず、氏の期待に応えることができなかったことは非常に心苦しく思っております。残念ながら私は来年度からの本開発に参加することはできませんが、後任となって携わってくれる方が現れましたら、どうぞその方ともよろしく願います。本当にありがとうございました。

本実験を行った、大阪大学バンデグラフ加速器施設の松多さん、福田さんと、彼らをはじめとする大阪大学核物質学グループの方々にお世話になりました。特に加速器の運転をしていただいた松多さん、福田さんには3度の実験中、昼夜を問わずお付き合いいただきました。約3か月もの間実験室を使わせていただき、また急なビームタイムのお願いにも快く引き受けていただいたお二方の力添えが無ければ、3度にわたるこの実験を行うことはできませんでした。謹んでお礼申し上げます。

本実験に使用した機器のいくつかは、大阪大学核物理センターの吉田さんにご都合いただいたものもありました。長い間、私を信用して手元に置かせて頂き、ありがとうございました。また、核物理センターの皆様には、この2年間何度もお世話になることができました。ありがとうございました。

大学院での2年間籍を置かせていただき、ともに研究の日々を送った京都大学原子核ハドロン物理学研究室の皆様にお礼を申し上げます。同じ川畑先生の下で働いた、足立さん、馬場さん、津村さん、古野さん、村田君とは特に長い時間を一緒に過ごしました。足立さんには4回生のころからお世話になりました。たびたび質問のために部屋を訪れた際、快く相談にのってくださりありがとうございました。当時から博士課程の人は本当にすごい方々なんだと実感していました。馬場さんと過ごした期間は4回生と修士1年の間でした。同じ就職組ということもあり、よくアドバイスをくださったりと、何かと気にかけてくださいました。津村さんとは修士1年のときに同室でお世話になりました。よく川畑先生たちと楽しい話をされていて、部屋にいただけで非常に明るい空気を運んでくださいました。また、本実験には3回ともご協力いただき、本当にお世話になりました。古野さんの研究に対する熱意は、学年が一つ上なだけであるとはとても思えず、研究者のお手本とさせていただけにいました。何事に対しても積極的に取り組んでいく姿勢見ていると、私も少しだけ掛け同じ心構えを持つことができました。村田君とは、同級生同グループと研究室で最も近い友人であり、先輩方の実験や与えられた仕事の多くをともにこなしてきました。勉強不足な私が最も質問しやすい相手であり、たびたびお世話になりました。津村さん、古野さん、村田君には本実験にも快く協力していただき、本当に感謝しています。同級生であった金子君、竹中君、山上君とは気軽に話せる間柄で、互いの近況を語りったり就活などの相談をしたり、修論時期には励ましあいながら執筆を進めていきました。一人だけでは完成までこぎつけられたか怪しいと思います。同室であった水谷さん、中塚さんにも質問させていただいたり励ましをいただくことができました。他の皆様にも、2年間の間に研究についての助言など様々な形でお世話になることができました。心より感謝しております。

最後に、生まれてから今まで、常に私を支え続けてくれた両親をはじめとする、これまでに私がかかわったすべての方々に、この場を借りてお礼を申し上げます。本当に、ありがとうございました。

参考文献

- [1] T. Yamada and P. Schuck, *Euro. Phys. J. A* 26, 185 (2005).
- [2] M. Itoh, S. Ando, T. Aoki, H. Arikawa, S. Ezure, K. Harada, T. Hayamizu, T. Inoue, T. Ishikawa, K. Kato, H. Kawamura, Y. Sakemi, and A. Uchiyama, Further Improvement of the Upper Limit on the Direct 3α Decay from the Hoyle State in ^{12}C , *Phys. Rev. Lett.* 113 102501 (2014).
- [3] M. Itoh, H. Akimune, M. Fujiwara, U. Garg, N. Hashimoto, T. Kawabata, K. Kawase, S. Kishi, T. Murakami, K. Nakanishi, Y. Nakatsugawa, B. K. Nayak, S. Okumura, H. Sakaguchi, H. Takeda, S. Terashima, M. Uchida, Y. Yasuda, M. Yosoi, and J. Zenihiro, Candidate for the 2^+ excited Hoyle state at $E_x \sim 10$ MeV in ^{12}C , *Phys. Rev. C* 84, 054308 (2011).
- [4] A. Tohsaki, H. Horiuchi, P. Schuck, and G. Röpke, Alpha Cluster Condensation in ^{12}C and ^{16}O , *Phys. Rev. Lett.* 87, 192501 (2001).
- [5] Y. Funaki, T. Yamada, A. Tohsaki, H. Horiuchi, G. Röpke, and P. Schuck, Microscopic study of 4α -particle condensation with inclusion of resonances, *Phys. Rev. C* 82, 024312 (2010).
- [6] T. Yamada and P. Schuck, *Phys. Rev. C* 69, 024309 (2004).
- [7] W. R. Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments: A How-to Approach*, (1994).
- [8] グレン・F. ノル, *放射線計測ハンドブック* (2001).
- [9] 有機半導体の電気伝導, <http://www.astec.kyushu-u.ac.jp/hat-lab/FPD/OSC.pdf>.
- [10] Takayuki Chiba, Yong-Jin Pu, Ryoichi Miyazaki, Ken-ichi Nakayama, Hisahiro Sasabe, Junji Kido, Ultra-high efficiency by multiple emission from stacked organic light-emitting devices, *Organic Electronics* 12 (2011) 710–715.
- [11] Jin-Peng Yang, Qin-Ye Bao, Yan Xiao, Yan-Hong Deng, Yan-Qing Li, Shuit-Tong Lee, Jian-Xin Tang, Hybrid intermediate connector for tandem OLEDs with the combination of MoO_3 -based interlayer and p-type doping, *Organic Electronics* 13 (2012) 2243–2249.
- [12] Xinyou Zheng, Youzhi Wu, Runguang Sun, Wenqing Zhu, Xueyin Jiang, Zhilin Zhang, Shaohong Xu, Efficiency improvement of organic light-emitting diodes using 8-

- hydroxy-quinolinato lithium as an electron injection layer, *Thin Solid Films* 478 (2005) 252-255
- [13] 城戸 淳二、水上 時雄、遠藤 潤、公開特許公報 特開平 11-233262、日本国特許庁 (1999年 8 月 27 日)
- [14] P. Beckerle, H. Ströbele, Charged particle detection in organic semiconductors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 449 (2000) 302-4310
- [15] T.Suzuki, H.Miyata, M.Katsumata, S.Nakano, K.Matsuda, M.Tamura, Organic semiconductors as real-time radiation detectors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 763 (2014) 304-307
- [16] M. Binda et al., Organic based photodetectors: Suitability for X- and γ -rays, *NIMA* 624, 443-448 (2010).
- [17] P. Peumans, V. Bulovic, and S. R. Forrest, Efficient, high-bandwidth organic multilayer photodetectors, *Appl. Phys. Lett.* 76, 3855-3857 (2000).
- [18] Gang Yu et al., High sensitivity polymer photosensors for image sensing applications, *Synthetic Metals* 102, 904-907 (1999).
- [19] P. Beckerle and H. Strobele, Charged particle detection in organic semiconductors, *NIMA* 449, 302-310 (2000).
- [20] Organic semiconductors as real-time radiation detectors, T. Suzuki et al., *NIMA* 763, 304-307 (2014).
- [21] 有機エレクトロニクス研究センター, <http://organic.yz.yamagata-u.ac.jp/view.cgi?p=428>