(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年1月2日(02.01.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/003603 A1

(51) 国際特許分類:
*G01T 1/24* (2006.01) *H01L 27/146* (2006.01)
*H01L 27/144* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/006625

(22) 国際出願日： 2019年2月21日(21.02.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

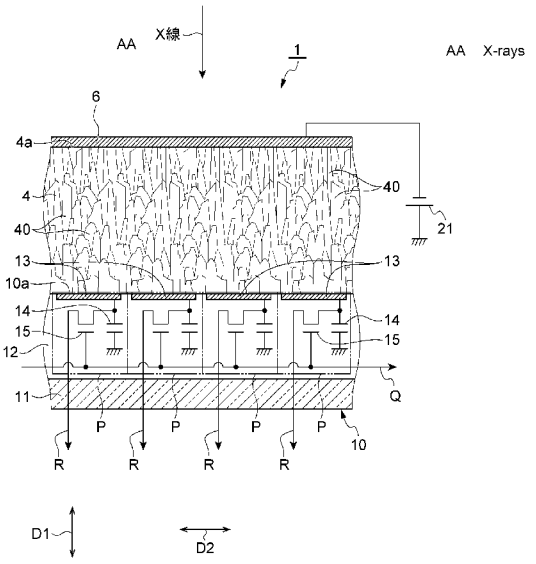
(30) 優先権データ：
特願 2018-120931 2018年6月26日(26.06.2018) JP

(71) 出願人: 国立大学法人京都大学 (**KYOTO UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ Kyoto (JP). 浜松ホトニクス株式会社 (**HAMAMATSU PHOTONICS K.K.**) [JP/JP]; 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町１１２６番地の１ Shizuoka (JP).

(72) 発明者: 阿部 桂治 (**ABE Keiji**); 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町１１２６番地の１ 浜松ホトニクス株式会社内 Shizuoka (JP). 井澤 利之 (**IZAWA Toshiyuki**); 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町１１２６番地の１ 浜松ホトニクス株式会社内 Shizuoka (JP). 牧野 健二 (**MAKINO Kenji**); 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町１１２６番地の１ 浜松ホトニクス株式会社内 Shizuoka (JP). 水野 誠一郎 (**MIZUNO Seiichiro**); 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町１１２６番地の１ 浜松ホトニクス株式会社内 Shizuoka (JP). 池之上 卓己 (**IKENOUE Takumi**); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 春田 優貴 (**HARUTA Yuki**); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 三宅 正男 (**MIYAKE Masao**); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大

(54) **Title:** RADIATION DETECTOR AND METHOD FOR MANUFACTURING RADIATION DETECTOR

(54) 発明の名称： 放射線検出器、及び放射線検出器の製造方法




(57) **Abstract:** This radiation detector is provided with: a substrate having a first electrode part; a radiation-absorbing layer disposed on one side with respect to the substrate and constituted from a plurality of perovskite crystals; and a second electrode part disposed on one side with respect to the radiation-absorbing layer, the second electrode part facing the first electrode part via the radiation-absorbing layer. In a region of the radiation-absorbing layer between the first electrode part and the second electrode part, each of the plurality of perovskite crystals is formed so as to extend so that the longitudinal direction thereof is a first direction in which the first electrode part and the second electrode part face each other.

(57) 要約：放射線検出器は、第１電極部を有する基板と、基板に対して一方の側に配置され、複数のペロブスカイト結晶によって構成された放射線吸収層と、放射線吸収層に対して一方の側に配置され、放射線吸収層を介して第１電極部と対向する第２電極部と、を備える。放射線吸収層のうち第１電極部と第２電極部との間の領域において、複数のペロブスカイト結晶のそれぞれは、第１電極部と第２電極部とが対向する第１方向を長手方向として延在するように形成されている。

WO 2020/003603 A1

［続葉有］

学内 Kyoto (JP). 平藤 哲司(**HIRATO Tetsuji**); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).

(74) 代理人：長谷川 芳樹，外(**HASEGAWA Yoshiki** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 放射線検出器、及び放射線検出器の製造方法

## 技術分野

[0001] 本開示は、放射線検出器、及び放射線検出器の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 放射線検出器の放射線吸収層に適用可能な材料として、ペロブスカイト材料が示唆されている。ペロブスカイト材料は、ＣｓＩ、ａ－Ｓｅ、ＣｄＴｅ等に比べて安価であることから、大面積の放射線検出器が必要とされる分野（例えば、医療分野、非破壊検査分野等）において優位性を持つと予想される。非特許文献１には、ペロブスカイト材料によって形成された放射線吸収層を備える直接変換型の放射線検出器が記載されている。

## 先行技術文献

## 非特許文献

[0003] 非特許文献1：「Detection of X-ray photons by solution-processed lead halide perovskites」、NATURE PHOTONICS、イギリス、Nature publishing Group、May 25, 2015、Vol. 9、ｐ．４４４－４４９

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0004] 上述したような直接変換型の放射線検出器においては、放射線の吸収効率を確保する観点では、放射線吸収層の厚さが大きいことが望ましい。しかし、放射線吸収層の厚さが大きくなると、放射線の吸収によって放射線吸収層において生じた電荷（電子及び正孔）の移動距離が大きくなるため、電荷の収集効率の低下や複数の画素間におけるクロストークの増大が懸念される。

[0005] そこで、本開示は、電荷の収集効率の低下や複数の画素間におけるクロストークの増大を抑制しつつ、放射線の吸収効率を確保することができる放射線検出器、及びそのような放射線検出器の製造方法を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一側面の放射線検出器は、第１電極部を有する基板と、基板に対して一方の側に配置され、複数のペロブスカイト結晶によって構成された放射線吸収層と、放射線吸収層に対して一方の側に配置され、放射線吸収層を介して第１電極部と対向する第２電極部と、を備え、放射線吸収層のうち第１電極部と第２電極部との間の領域において、複数のペロブスカイト結晶のそれぞれは、第１電極部と第２電極部とが対向する第１方向を長手方向として延在するように形成されている。

[0007] この放射線検出器では、放射線吸収層が複数のペロブスカイト結晶によって構成されており、放射線吸収層のうち第１電極部と第２電極部との間の領域において、複数のペロブスカイト結晶のそれぞれが、第１電極部と第２電極部とが対向する第１方向を長手方向として延在するように形成されている。これにより、放射線の吸収効率を確保するために放射線吸収層の厚さを大きくしたとしても、例えば第１電極部が複数の第１電極によって構成されている場合には、複数の第１電極での電荷の収集効率の低下や、複数の第１電極間でのクロストークの増大が抑制される。よって、この放射線検出器によれば、電荷の収集効率の低下や複数の画素間におけるクロストークの増大を抑制しつつ、放射線の吸収効率を確保することができる。

[0008] 本開示の一側面の放射線検出器では、第１電極部と第２電極部との間の領域において、第１方向におけるペロブスカイト結晶の長さは、第１方向に垂直な第２方向におけるペロブスカイト結晶の幅を１とすると、２以上であってもよい。これにより、電荷の収集効率の低下や複数の画素間におけるクロストークの増大をより確実に抑制することができる。

[0009] 本開示の一側面の放射線検出器では、第１電極部と第２電極部との間の領域において、第１方向におけるペロブスカイト結晶の長さは、１０μｍ以上であってもよい。これにより、放射線吸収層の厚さを大きくし易くなるため、放射線の吸収効率を容易に且つ確実に確保することができる。

[0010] 本開示の一側面の放射線検出器では、第１電極部は、複数の第１電極によ

って構成されており、第１電極部と第２電極部との間の領域において、第１方向に垂直な第２方向におけるペロブスカイト結晶の幅は、複数の第１電極の配列ピッチ以下であってもよい。或いは、本開示の一側面の放射線検出器では、第２電極部は、複数の第２電極によって構成されており、第１電極部と第２電極部との間の領域において、第１方向に垂直な第２方向におけるペロブスカイト結晶の幅は、複数の第２電極の配列ピッチ以下であってもよい。これらにより、複数の画素間におけるクロストークの増大をより確実に抑制することができる。

[0011] 本開示の一側面の放射線検出器では、第１電極部と第２電極部との間の領域において、ペロブスカイト結晶の存在率は、８０％以上であってもよい。これにより、放射線の吸収効率をより確実に確保することができる。

[0012] 本開示の一側面の放射線検出器では、第１電極部と第２電極部との間の領域において、ペロブスカイト結晶は、少なくとも１つの他のペロブスカイト結晶と接触していてもよい。これにより、放射線の吸収効率をより確実に確保することができる。

[0013] 本開示の一側面の放射線検出器では、第１電極部と第２電極部との間の領域において、第１方向におけるペロブスカイト結晶の長さは、第１方向における放射線吸収層の厚さよりも小さくてもよい。これにより、放射線の吸収効率を確保するために放射線吸収層の厚さを大きくしたとしても、それぞれが第１方向を長手方向として延在する複数のペロブスカイト結晶によって構成された放射線吸収層を確実に形成することができる。

[0014] 本開示の一側面の放射線検出器では、第１電極部と第２電極部との間の領域において、第１方向における放射線吸収層の厚さは、１００μｍ以上であってもよい。これにより、放射線の吸収効率をより確実に確保することができる。

[0015] 本開示の一側面の放射線検出器の製造方法は、ペロブスカイト材料を含む溶液からミストを生成する第１工程と、ミストをキャリアガスに混合する第２工程と、第１電極部を有する基板に対し、基板を加熱した状態で、ミスト

を含むキャリアガスを吹き付け、基板上の領域のうち第１電極部に対応する領域に、それぞれが基板の厚さ方向を長手方向として延在するように複数のペロブスカイト結晶を形成し、複数のペロブスカイト結晶によって構成された放射線吸収層を、基板に対して一方の側に形成する第３工程と、第１電極部に対応する領域を介して第１電極部と対向する第２電極部を、放射線吸収層に対して一方の側に形成する第４工程と、を備える。

[0016] この放射線検出器の製造方法によれば、上述したような放射線吸収層を備える放射線検出器を製造することができる。

[0017] 本開示の一側面の放射線検出器の製造方法では、第１工程においては、超音波振動によって溶液からミストを生成してもよい。これにより、好適なミストを容易且つ確実に生成することができる。

[0018] 本開示の一側面の放射線検出器の製造方法では、第２工程においては、希釈ガスをキャリアガスに混合してもよい。これにより、基板の厚さ方向を長手方向として延在するように複数のペロブスカイト結晶を形成するために重要なミストの濃度を調整することができる。

[0019] 本開示の一側面の放射線検出器の製造方法では、第３工程においては、基板を１１０℃以上１７０℃以下の温度に加熱してもよい。これにより、基板の厚さ方向を長手方向として延在する複数のペロブスカイト結晶を確実に形成することができる。

[0020] 本開示の一側面の放射線検出器の製造方法では、第３工程においては、基板を１３０℃以上１７０℃以下の温度に加熱してもよい。これにより、基板の厚さ方向を長手方向として延在する複数のペロブスカイト結晶をより確実に形成することができる。

[0021] 本開示の一側面の放射線検出器の製造方法では、第２工程においては、キャリアガスを０．２５Ｌ／分以上０．４５Ｌ／分未満の流量で供給してもよい。これにより、基板の厚さ方向を長手方向として延在する複数のペロブスカイト結晶を確実に形成することができる。

[0022] 本開示の一側面の放射線検出器の製造方法では、第２工程においては、キ

ャリアガスを０．３０Ｌ／分以上０．４５Ｌ／分未満の流量で供給してもよい。これにより、基板の厚さ方向を長手方向として延在する複数のペロブスカイト結晶をより確実に形成することができる。

[0023] 本開示の一側面の放射線検出器の製造方法では、第１工程においては、ＤＭＳＯ：ＤＭＦ＝１：０以上１０以下の体積比でＤＭＳＯ及びＤＭＦを含む溶媒にペロブスカイト材料を溶解させることで、ペロブスカイト材料を含む溶液を生成してもよい。これにより、基板の厚さ方向を長手方向として延在する複数のペロブスカイト結晶を確実に形成することができる。

[0024] 本開示の一側面の放射線検出器の製造方法では、第１工程においては、ＤＭＳＯ：ＤＭＦ＝１：０以上５以下の体積比でＤＭＳＯ及びＤＭＦを含む溶媒にペロブスカイト材料を溶解させることで、ペロブスカイト材料を含む溶液を生成してもよい。これにより、基板の厚さ方向を長手方向として延在する複数のペロブスカイト結晶をより確実に形成することができる。

[0025] 本開示の一側面の放射線検出器の製造方法では、第３工程においては、溶液の溶媒の沸点＋２０℃の温度を上限値として基板を加熱してもよい。これにより、基板の厚さ方向を長手方向として延在する複数のペロブスカイト結晶を確実に形成することができる。

## 発明の効果

[0026] 本開示によれば、電荷の収集効率の低下や複数の画素間におけるクロストークの増大を抑制しつつ、放射線の吸収効率を確保することができる放射線検出器、及びそのような放射線検出器の製造方法を提供することが可能となる。

## 図面の簡単な説明

[0027] [図1]図１は、実施形態の放射線検出器の部分断面図である。

[図2]図２は、図１の放射線検出器の構成図である。

[図3]図３は、図１の放射線検出器の製造方法を説明するための模式図である。

[図4]図４は、基板の温度を変更した場合における放射線吸収層の断面図であ

る。

[図5]図５は、基板の温度を変更した場合におけるＸ線回折の結果を示す図である。

[図6]図６は、キャリアガスの流量を変更した場合における放射線吸収層の断面図である。

[図7]図７は、キャリアガスの流量を変更した場合におけるＸ線回折の結果を示す図である。

[図8]図８は、実施例１における放射線吸収層の平面図及び断面図である。

[図9]図９は、比較例１～３における放射線吸収層の平面図及び断面図である。

[図10]図１０は、実施例２，３における放射線吸収層の平面図及び断面図である。

[図11]図１１は、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶が形成されない場合のメカニズムを説明するための模式図である。

[図12]図１２は、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶が形成される場合のメカニズムを説明するための模式図である。

## 発明を実施するための形態

[0028] 以下、本開示の実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、各図において同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明を省略する。

［放射線検出器の構成］

[0029] 図１に示されるように、放射線検出器１は、パネル（基板）１０と、放射線吸収層４と、電極６と、を備えている。放射線検出器１は、例えばＸ線透過画像を形成するために、放射線としてＸ線を検出する固体撮像装置である。放射線検出器１では、１つの電極６によって第２電極部が構成されている。

[0030] パネル１０は、ガラス等の絶縁材料からなる支持基板１１と、複数の画素Ｐが設けられた機能層１２と、を有している。各画素Ｐは、電極１３と、キ

ャパシタ１４と、薄膜トランジスタ１５と、を含んでいる。放射線検出器１では、複数の電極１３によって第１電極部が構成されている。キャパシタ１４の一方の電極は、電極１３に電気的に接続されている。キャパシタ１４の他方の電極は、グランド電位に電気的に接続されている。薄膜トランジスタ１５の一方の電流端子は、キャパシタ１４の一方の電極と電極１３とを電気的に接続する配線に電気的に接続されている。薄膜トランジスタ１５の他方の電流端子は、読出用配線Ｒに電気的に接続されている。薄膜トランジスタ１５の制御端子は、行選択用配線Ｑに電気的に接続されている。

[0031] 薄膜トランジスタ１５は、電界効果トランジスタ（ＦＥＴ）又はバイポーラトランジスタとしての構成を有している。薄膜トランジスタ１５がＦＥＴとしての構成を有している場合には、制御端子はゲートに相当し、電流端子はソース又はドレインに相当する。薄膜トランジスタ１５がバイポーラトランジスタとしての構成を有している場合には、制御端子はベースに相当し、電流端子はコレクタ又はエミッタに相当する。

[0032] 図２に示されるように、パネル１０において、複数の画素Ｐは、マトリックス状に配置されている。画素$P_{m,n}$は、第ｍ行第ｎ列に位置する画素を意味する。ｍは１以上Ｍ（２以上の整数）以下の整数であり、ｎは１以上Ｎ（２以上の整数）以下の整数である。第ｍ行に配置されたＮ個の画素$P_{m,n}$のそれぞれが含む薄膜トランジスタ１５の制御端子（図１参照）は、第ｍ行に配置された１本の行選択用配線$Q_m$に電気的に接続されている。第ｎ列に配置されたＭ個の画素$P_{m,n}$のそれぞれが含む薄膜トランジスタ１５の他方の電流端子（図１参照）は、第ｎ列に配置された１本の読出用配線$R_n$に電気的に接続されている。

[0033] 図１に示されるように、放射線吸収層４は、パネル１０における一方の側の表面１０ａに配置されている。つまり、放射線吸収層４は、パネル１０に対して一方の側に配置されている。放射線吸収層４は、複数のペロブスカイト結晶４０によって構成されている。ペロブスカイト結晶４０を構成するペロブスカイト材料としては、$PbX_2$（Ｘ＝Ｃｌ，Ｂｒ，Ｉ）及びＣｓＹ（Ｙ

＝Ｃｌ，Ｂｒ，Ｉ）（例えば、ＣｓＰｂＢｒ$_3$等）が例示される。放射線吸収層４では、入射したＸ線が吸収されると、その吸収量に応じて電荷（電子及び正孔）が生じる。

[0034] 放射線吸収層４の厚さは、例えば１μｍ～２ｍｍである。放射線吸収層４の厚さが１００μｍ以上であると、Ｘ線の吸収効率が向上する。放射線吸収層４の厚さが１ｍｍ以下であると、Ｘ線の吸収によって生じた電荷の消滅（つまり、電子と正孔との再結合による消滅）が抑制されて電荷の収集効率が向上する。

[0035] 電極６は、放射線吸収層４における一方の側の表面４ａに配置されている。つまり、電極６は、放射線吸収層４に対して一方の側に配置されている。電極６は、放射線吸収層４を介して複数の電極１３と対向している。電極６は、導電性材料によって形成されている。当該導電性材料としては、アルミニウム、金、銀、白金、チタン等の金属、スズ添加酸化インジウム（ＩＴＯ）、フッ素添加酸化スズ（ＦＴＯ）、酸化スズ（$SnO_2$）、インジウム亜鉛酸化物（ＩＺＯ）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）等の導電性金属酸化物、導電性高分子等を含む有機系の導電性材料等が例示される。

[0036] 以上のように構成された放射線検出器１は、次のように使用される。図２に示されるように、放射線検出器１の電極６は、バイアス電圧供給電源２１に電気的に接続される。電極６には、バイアス電圧供給電源２１によって、パネル１０が有する複数の電極１３に対して負の電位差が生じるように、バイアス電圧が印加される。放射線検出器１の行選択用配線$Q_m$は、ゲートドライバ２２に電気的に接続される。放射線検出器１の読出用配線$R_n$は、電荷－電圧変換器群２３を介してマルチプレクサ２４に電気的に接続される。マルチプレクサ２４は、画像処理部２５に電気的に接続され、画像処理部２５は、画像表示部２６に電気的に接続される。なお、ゲートドライバ２２、電荷－電圧変換器群２３及びマルチプレクサ２４等は、放射線検出器１の構成として、パネル１０に形成される場合もある。

[0037] この状態で、図１に示されるように、撮像対象に照射されたＸ線が放射線

吸収層４に入射し、当該Ｘ線が放射線吸収層４で吸収されると、放射線吸収層４では、Ｘ線の吸収量に応じて電荷（電子及び正孔）が生じる。放射線吸収層４において生じた電子は、各画素Ｐの電極１３に収集されて、各画素Ｐのキャパシタ１４に蓄積される。その一方で、放射線吸収層４において生じた正孔は、電極６に収集される。

[0038] そして、図１及び図２に示されるように、ゲートドライバ２２から、第ｍ行の行選択用配線$Q_m$を介して制御信号が送信されて、第ｍ行の各画素$P_{m,n}$の薄膜トランジスタ１５がＯＮとされる。ゲートドライバ２２は、この制御信号の送信を全ての行選択用配線$Q_m$について順次に実施する。これにより、第ｍ行の各画素$P_{m,n}$のキャパシタ１４に蓄積された電荷（電子）が、対応する各読出用配線$R_n$を介して電荷－電圧変換器群２３に入力され、その電荷量に応じた電圧信号がマルチプレクサ２４に入力される。マルチプレクサ２４は、各画素$P_{m,n}$のキャパシタ１４に蓄積された電荷量に応じた電圧信号を画像処理部２５に順次に出力する。画像処理部２５は、マルチプレクサ２４から入力された電圧信号に基づいて撮像対象のＸ線透過画像を形成し、当該Ｘ線透過画像を画像表示部２６に表示させる。

［ペロブスカイト結晶の構成］

[0039] 図１に示されるように、放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域において、ペロブスカイト結晶４０は、方向（第１方向）Ｄ１を長手方向として延在するように形成されている。つまり、ペロブスカイト結晶４０では、或る方向においてペロブスカイト結晶４０の外幅が最大となる場合に、その方向が方向Ｄ１に沿う方向となっている。換言すれば、ペロブスカイト結晶４０は、方向Ｄ１を長手方向とする柱状結晶若しくは長尺状結晶、又は、方向Ｄ１に沿うように延在する柱状結晶若しくは長尺状結晶ともいえる。ペロブスカイト結晶４０は、例えば、ペロブスカイト材料の多結晶である。なお、方向Ｄ１は、複数の電極１３と電極６とが対向する方向であり、パネル１０の厚さ方向に一致している。

[0040] 放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域において、方

向Ｄ１におけるペロブスカイト結晶４０の長さは、方向Ｄ１に垂直な方向（第２方向）Ｄ２におけるペロブスカイト結晶４０の幅を１とすると、２以上である。放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域において、方向Ｄ１におけるペロブスカイト結晶４０の長さは、１０μｍ以上である。放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域において、方向Ｄ１におけるペロブスカイト結晶４０の長さは、方向Ｄ１における放射線吸収層４の厚さよりも小さい。なお、本実施形態では、方向Ｄ１における放射線吸収層４の厚さは、１００μｍ以上である。

[0041] 放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域において、方向Ｄ２におけるペロブスカイト結晶４０の幅は、複数の電極１３の配列ピッチ以下である。放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域において、方向Ｄ２におけるペロブスカイト結晶４０の幅は、５０μｍ以下である。放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域において、ペロブスカイト結晶４０の存在率は、８０％以上である。放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域において、ペロブスカイト結晶４０は、少なくとも１つの他のペロブスカイト結晶４０と接触している。なお、複数の電極１３の配列ピッチとは、隣り合う電極１３の中心間距離を意味する。また、或る領域におけるペロブスカイト結晶４０の存在率とは、その領域の体積に対して、その領域に存在する複数のペロブスカイト結晶４０の体積が占める割合を意味する。

[0042] 上述したペロブスカイト結晶４０の形状、長さ、幅及び存在率は、次のように確認することができる。まず、放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域が方向Ｄ２において４等分され、且つ当該領域が方向Ｄ１及び方向Ｄ２に垂直な方向において４等分されるように、放射線吸収層４を切断する。そして、放射線吸収層４の各切断面（向かい合っていた一対の切断面については、いずれか一方の切断面でよい）において、複数の電極１３と電極６との間の断面領域を観察する。当該断面領域におけるペロブスカイト結晶４０の形状、長さ、幅及び存在率を、上述したペロブスカイト結晶

４０の形状、長さ、幅及び存在率と推認することができる。

［作用及び効果］

[0043] 放射線検出器１では、放射線吸収層４が複数のペロブスカイト結晶４０によって構成されており、放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域において、複数のペロブスカイト結晶４０のそれぞれが、複数の電極１３と電極６とが対向する方向Ｄ１を長手方向として延在するように形成されている。これにより、放射線の吸収効率を確保するために放射線吸収層４の厚さを大きくしたとしても、複数の電極１３での電荷の収集効率の低下や、複数の電極１３間でのクロストークの増大が抑制される。複数の電極１３での電荷の収集効率の低下が抑制されるのは、放射線吸収層４において粒界ギャップが減ることで電荷の移動速度が上がるためである。よって、放射線検出器１によれば、電荷の収集効率の低下や複数の画素Ｐ間におけるクロストークの増大を抑制しつつ、放射線の吸収効率を確保することができる。

[0044] また、放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域において、方向Ｄ１におけるペロブスカイト結晶４０の長さは、方向Ｄ１に垂直な方向Ｄ２におけるペロブスカイト結晶４０の幅を１とすると、２以上である。これにより、電荷の収集効率の低下や複数の画素間におけるクロストークの増大をより確実に抑制することができる。なお、この観点では、方向Ｄ１におけるペロブスカイト結晶４０の長さは、方向Ｄ２におけるペロブスカイト結晶４０の幅を１とすると、２０以上であることが、より好ましい。

[0045] また、放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域において、方向Ｄ１におけるペロブスカイト結晶４０の長さは、１０μｍ以上である。これにより、放射線吸収層４の厚さを大きくし易くなるため、放射線の吸収効率を容易に且つ確実に確保することができる。

[0046] また、放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域において、方向Ｄ１に垂直な方向Ｄ２におけるペロブスカイト結晶４０の幅は、複数の電極１３の配列ピッチ以下である。これにより、複数の画素Ｐ間におけるクロストークの増大をより確実に抑制することができ、尖鋭度の高いＸ線

透過画像を得ることが可能となる。

[0047] また、放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域にいて、ペロブスカイト結晶４０の存在率は、８０％以上である。これにより、放射線の吸収効率をより確実に確保することができる。

[0048] また、放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域において、ペロブスカイト結晶４０は、少なくとも１つの他のペロブスカイト結晶４０と接触している。これにより、放射線の吸収効率をより確実に確保することができる。

[0049] また、放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域において、方向Ｄ１におけるペロブスカイト結晶４０の長さは、方向Ｄ１における放射線吸収層４の厚さよりも小さい。これにより、放射線の吸収効率を確保するために放射線吸収層４の厚さを大きくしたとしても、それぞれが方向Ｄ１を長手方向として延在する複数のペロブスカイト結晶４０によって構成された放射線吸収層４を確実に形成することができる。

[0050] 放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域において、方向Ｄ１における放射線吸収層４の厚さは、１００μｍ以上である。これにより、放射線の吸収効率をより確実に確保することができる。

［放射線検出器の製造方法］

[0051] まず、ペロブスカイト材料を溶媒に溶解させ、前駆体溶液を生成する。ペロブスカイト材料は、例えば、$PbX_2$（Ｘ＝Ｃｌ，Ｂｒ，Ｉ）及びＣｓＹ（Ｙ＝Ｃｌ，Ｂｒ，Ｉ）である。溶媒は、例えば、γ－ブチロラクトン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルスルホシキド（ＤＭＳＯ）等の有機溶媒である。ただし、溶媒は、ペロブスカイト材料を溶解させることができるものであればよく、１種類の溶媒からなるものであってもよいし、或いは、２種類以上の溶媒からなるものであってもよい。ペロブスカイト材料として$PbX_2$及びＣｓＹを用いる場合、ペロブスカイト材料のモル比は、例えば、$PbX_2$：ＣｓＹ＝１：１～２：１であり、前駆体溶液におけるペロブスカイト材料の濃度は、例えば、１０～

１００ｍモル／Ｌである。

[0052] 続いて、図３に示されるように、生成した前駆体溶液Ｓを霧化容器５１に入れ、超音波振動によって、前駆体溶液ＳからミストＭを発生させる。つまり、ペロブスカイト材料を含む溶液である前駆体溶液Ｓから、超音波振動によってミストＭを生成する（第１工程）。超音波振動の振動数は、例えば２．４ＭＨｚである。超音波振動の振動数を調整することで、ミストＭのサイズを調整することができる。ミストＭの粒子サイズは、１０μｍを超えると空気中でのミストＭの沈降速度が１ｍｍ／秒を超えて空気中でのミストＭの滞留が不可能となるため、１０μｍ以下が好ましい。

[0053] 続いて、ミストＭが十分に生成されて霧化容器５１内のミスト量が安定化したら、キャリアガスＧ１及び希釈ガスＧ２を流してミストＭ、キャリアガスＧ１及び希釈ガスＧ２を混合し、ミストＭを含むキャリアガスＧ１を、流路５２を介してノズル５３に運ぶ。つまり、ミストＭ及び希釈ガスＧ２をキャリアガスＧ１に混合する（第２工程）。本実施形態では、ミストＭ、キャリアガスＧ１及び希釈ガスＧ２を混合するが、この混合ガスを、ミストＭを含むキャリアガスＧ１という。

[0054] 続いて、加熱装置付きのステージ５４にセットされて所定温度（例えば、１５０～２００℃）に加熱されたパネル１０に対し、ノズル５３から、ミストＭを含むキャリアガスＧ１を吹き付ける。このとき、ステージ５４を動作させることで、ノズル５３に対してパネル１０を例えば往復移動させ、パネル１０の表面１０ａに所定量のミストＭを付着させる。これにより、複数のペロブスカイト結晶４０によって構成された放射線吸収層４をパネル１０の表面１０ａに形成する。つまり、パネル１０に対し、パネル１０を加熱した状態で、ミストＭを含むキャリアガスＧ１を吹き付け、パネル１０上の領域のうち複数の電極１３に対応する領域に、それぞれがパネル１０の厚さ方向を長手方向として延在するように複数のペロブスカイト結晶４０を形成し、複数のペロブスカイト結晶４０によって構成された放射線吸収層４を、パネル１０に対して一方の側に形成する（第３工程）。

[0055] この工程では、パネル１０の表面１０ａへのミストＭの付着とミストＭからの溶媒の揮発（すなわち、ペロブスカイト材料の析出）とが繰り返されることで、パネル１０の表面１０ａに複数のペロブスカイト結晶４０が形成される。ミストＭは、マイクロサイズオーダ又はサブマイクロサイズオーダの液滴である。このサイズの液滴は、「液滴微粒子」と称され、液状且つガス状の性質を持ち合せる。そのため、パネル１０の表面１０ａの周囲を溶媒雰囲気として保持しながら、気相成長法としての成膜が可能となる。その結果、パネル１０の表面１０ａに、それぞれがパネル１０の厚さ方向を長手方向として延在するように複数のペロブスカイト結晶４０が形成される。

[0056] なお、パネル１０の表面１０ａに所定量のミストＭを付着させることができれば、ノズル５３を動作させてもよいし、或いは、ノズル５３及びステージ５４を動作させなくてもよい。また、パネル１０の表面１０ａにメタルマスク又はレジストを予め形成しておくことで、放射線吸収層４の形成領域をパターニングしてもよい。

[0057] 続いて、放射線吸収層４の表面４ａに電極６を形成する。つまり、パネル１０上の領域のうち複数の電極１３に対応する領域を介して複数の電極１３と対向する電極６を、放射線吸収層４に対して一方の側に形成する（第４工程）。電極６は、スプレーコート、スクリーン印刷、スピンコート等を用いて形成することができる。或いは、電極６は、蒸着法、スパッタリング法等を用いて形成することができる。

[0058] 以上により、放射線検出器１を得る。上述した放射線検出器１の製造方法によれば、上述したような放射線吸収層４を備える放射線検出器１を製造することができる。

[0059] また、ペロブスカイト材料を含む溶液である前駆体溶液Ｓからミストを生成する工程においては、超音波振動によって前駆体溶液Ｓからミストを生成する。これにより、好適なミストＭを容易且つ確実に生成することができる。

[0060] また、ミストＭをキャリアガスＧ１に混合する工程においては、希釈ガス

Ｇ２をキャリアガスＧ１に混合する。これにより、パネル１０の厚さ方向を長手方向として延在するように複数のペロブスカイト結晶４０を形成するために重要なミストＭの濃度を調整することができる。

［変形例］

[0061] 本開示は、上述した実施形態に限定されるものではない。例えば、放射線吸収層４は、放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域において、方向Ｄ１を長手方向として延在するように形成された複数のペロブスカイト結晶４０を含んでいれば、その一部として、長尺状でない結晶や空隙等を含んでいてもよい。特に、放射線吸収層４のうち複数の電極１３と電極６との間の領域以外の領域（例えば、方向Ｄ１から見た場合における放射線吸収層４の外縁領域）には、方向Ｄ１を長手方向として延在するように形成された複数のペロブスカイト結晶４０が含まれていなくてもよい。

[0062] また、放射線検出器１は、Ｘ線以外の放射線を検出するように構成されていてもよい。また、電極６には、パネル１０が有する複数の電極１３に対して正の電位差が生じるように、バイアス電圧が印加されてもよい。その場合、各電極１３は、Ｘ線の吸収によって放射線吸収層４において生じた正孔を収集する。また、上述した実施形態では、放射線吸収層４を介して複数の電極１３と対向する１つの電極６によって、第２電極部が構成されていたが、第２電極部は、放射線吸収層４を介して複数の電極１３と対向する複数の電極６によって構成されていてもよい。その場合、各電極６は、放射線吸収層４を介して少なくとも１つの電極１３と対向していればよい。また、上述した実施形態では、第１電極部を構成する複数の電極１３が画素電極としての機能を有していたが、第２電極部を構成する複数の電極６が画素電極としての機能を有していてもよい。その場合、第１電極部は、放射線吸収層４を介して複数の電極６と対向する少なくとも１つの電極１３によって構成されていればよい。更に、その場合、放射線吸収層４のうち電極１３と複数の電極６との間の領域において、方向Ｄ１に垂直な方向Ｄ２におけるペロブスカイト結晶４０の幅は、複数の電極６の配列ピッチ以下であってもよい。これに

より、複数の画素Ｐ間におけるクロストークの増大をより確実に抑制することができ、尖鋭度の高いＸ線透過画像を得ることが可能となる。なお、複数の電極６の配列ピッチとは、隣り合う電極６の中心間距離を意味する。

[0063] また、支持基板１１としては、ガラス基板だけでなく、シリコン基板等を用いることも可能である。その場合、薄膜トランジスタではなく、シリコン基板に形成されたＦＥＴを用いて、ＣＭＯＳＡＳＩＣを構成してもよい。つまり、パネル１０は、複数の電極１３を有する基板であれば、上述した構成に限定されない。

[0064] また、放射線検出器１は、パネル１０、放射線吸収層４及び電極６の外表面を覆う防湿層を備えていてもよい。蒸着等によって樹脂膜を形成することで、或いは、ＡＬＤ、ＣＶＤ等によって酸化膜又は窒化膜を形成することで、そのような防湿層を得ることができる。

[0065] また、上述した放射線検出器１の製造方法では、超音波振動によって前駆体溶液Ｓからミストｍを生成したが、加圧式（圧力を加え流速を増加させたキャリアガスＧ１を前駆体溶液Ｓに衝突させて、ミストｍを発生させる方法）、回転ディスク式（高速回転しているディスクに前駆体溶液Ｓを滴下して、遠心力によってミストｍを発生させる方法）、オリフィス振動式（オリフィス板の間に前駆体溶液Ｓを通す際に、圧電素子等によって振動を加えて、ミストｍを発生させる方法）、静電式（前駆体溶液Ｓを噴霧する細管に電圧をかけて、ミストｍを発生させる方法）等によって、前駆体溶液Ｓからミストｍを生成してもよい。

[0066] また、放射線検出器１が備える各構成には、上述した材料及び形状の一例に限定されず、様々な材料及び形状を適用することができる。また、上述した一の実施形態又は変形例における各構成は、他の実施形態又は変形例における各構成に任意に適用することができる。

［実施例及び比較例］

[0067] ホウケイ酸ガラスからなる厚さ０．７ｍｍの基板を用意し、下記の表１の条件で、当該基板の表面に放射線吸収層を形成した。温度検証では、基板の

温度のみを変更して、基板の表面に放射線吸収層を形成した。流量検証では、キャリアガスの流量のみを変更して、基板の表面に放射線吸収層を形成した。

[表1]

| 条件 | 温度検証 | 流量検証 |
|---|---|---|
| Precursor (mol) | $PbBr_2$:CsBr=1:1 | $PbBr_2$:CsBr=1:1 |
| Pb Concentration | 50mmol/L | 50mmol/L |
| Solvent (vol.) | DMSO:DMF=1:1 | DMSO:DMF=1:1 |
| Ultra-sonic generator | 2.4MHz | 2.4MHz |
| Carrier gas | $N_2$ 0.3L/分 | $N_2$ 0.25-0.5L/分 |
| Dilution gas | $N_2$ 5.0L/分 | $N_2$ 5.0L/分 |
| Substrate Temp. | 110-190℃ | 160℃ |
| Nozzle Temp. | 50℃ | 50℃ |
| Stage motion | 0.16mm/秒 | 0.16mm/秒 |

[0068] 図４は、基板の温度を変更した場合における放射線吸収層の断面図（ＳＥＭ画像）である。図４において、（ａ）は基板の温度が１１０℃の場合、（ｂ）は基板の温度が１３０℃の場合、（ｃ）は基板の温度が１５０℃の場合、（ｄ）は基板の温度が１６０℃の場合、（ｅ）は基板の温度が１７０℃の場合、（ｆ）は基板の温度が１９０℃の場合である。図５は、基板の温度を変更した場合におけるＸ線回折の結果を示す図である。

[0069] 図４及び図５に示されるように、それぞれが基板の厚さ方向を長手方向として延在する複数のペロブスカイト結晶（以下、「長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶」という）を確実に形成するためには、上述した第３工程において基板を１１０℃以上１７０℃以下の温度に加熱することが好ましいことが分かった。また、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶をより確実に形成するためには、上述した第３工程において基板を１３０℃以上１７０℃以下の温度に加熱することが好ましいことが分かった。

[0070] 図６は、キャリアガスの流量を変更した場合における放射線吸収層の断面図（ＳＥＭ画像）である。図６において、（ａ）はキャリアガスの流量が０．２５Ｌ／分の場合、（ｂ）はキャリアガスの流量が０．３０Ｌ／分の場合、（ｃ）はキャリアガスの流量が０．３５Ｌ／分の場合、（ｄ）はキャリアガスの流量が０．４０Ｌ／分の場合、（ｅ）はキャリアガスの流量が０．４

５Ｌ／分の場合、（ｆ）はキャリアガスの流量が０．５０Ｌ／分の場合である。図７は、キャリアガスの流量を変更した場合におけるＸ線回折の結果を示す図である。

[0071] 図６及び図７に示されるように、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶を確実に形成するためには、上述した第２工程においてキャリアガスを０．２５Ｌ／分以上０．４５Ｌ／分未満の流量で供給することが好ましいことが分かった。また、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶をより確実に形成するためには、上述した第２工程においてキャリアガスを０．３０Ｌ／分以上０．４５Ｌ／分未満の流量で供給することが好ましいことが分かった。

[0072] ここで、ペロブスカイト材料を含む溶液（前駆体溶液）を生成するための溶媒として、ジメチルスルホシキド（ＤＭＳＯ）及びＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）を用いる場合について検討する。

[0073] ＤＭＳＯの粘度（２５℃で１．９９ｃｐ）は、ＤＭＦの粘度（２５℃で０．７９ｃＰ）よりも高い。そのため、ＤＭＳＯの単溶媒で前駆体溶液を生成すると、振動数２．４ＭＨｚの超音波振動では、ミストの発生量を十分に得ることができない。したがって、ミストの発生量を十分に得るためには、溶媒として、ＤＭＳＯにＤＭＦを混合することが好ましい。

[0074] 一方、ペロブスカイト材料（$PbX_2$（Ｘ＝Ｃｌ，Ｂｒ，Ｉ）及びＣｓＹ（Ｙ＝Ｃｌ，Ｂｒ，Ｉ）の飽和溶解度については、ＤＭＦの飽和溶解度は、ＤＭＳＯの飽和溶解度よりも小さい。そのため、前駆体溶液を生成するに際しＤＭＳＯへのＤＭＦの混合比を大きくし過ぎると、流路中でのミストの結露量が多くなり、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶の形成に悪影響を及ぼすおそれがある。

[0075] 以上により、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶を確実に形成するためには、上述した第１工程においてＤＭＳＯ：ＤＭＦ＝１：０以上１０以下の体積比でＤＭＳＯ及びＤＭＦを含む溶媒にペロブスカイト材料を溶解させることで、ペロブスカイト材料を含む溶液を生成することが好ましい。ま

た、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶をより確実に形成するためには、上述した第１工程においてＤＭＳＯ：ＤＭＦ＝１：０以上５以下の体積比でＤＭＳＯ及びＤＭＦを含む溶媒にペロブスカイト材料を溶解させることで、ペロブスカイト材料を含む溶液を生成することが好ましい。なお、上述した体積比でＤＭＳＯ及びＤＭＦを含む溶媒であれば、ＤＭＳＯ及びＤＭＦ以外の他の溶媒を含んでもよい。

[0076] ところで、ＤＭＳＯの単溶媒で前駆体溶液を生成した場合にも、超音波振動の周波数を下げれば、ミストの発生量を増加させることができるが、ミストの粒子サイズが大きくなり、ミストとしての流動性が損なわれる。一方、ＤＭＳＯの単溶媒で前駆体溶液を生成した場合に、超音波振動の周波数を上げると、上述したように、ミストの発生量を十分に得ることができない。ただし、前駆体溶液を生成するに際しＤＭＳＯへのＤＭＦの混合比を大きくし過ぎると、上述したように、流路中でのミストの結露量が多くなる。そこで、超音波振動の周波数は、１００ｋＨｚ以上１０ＭＨｚ以下が好ましく、１ＭＨｚ以上５ＭＨｚ以下がより好ましい。

[0077] 上述した各数値範囲は、好ましい数値範囲、或いは、より好ましい数値範囲を示す一例である。基板の温度を高くしたとしても、キャリアガスの流量を増加させたり、溶液におけるペロブスカイト材料の濃度を高くしたりすることで、基板に対するペロブスカイト材料の供給量を増加させれば、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶を形成することができる。例えば、溶媒の沸点＋２０℃の温度まで基板を加熱したとしても、基板に対するペロブスカイト材料の供給量を増加させれば、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶を形成することができる。長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶を確実に形成するためには、上述した第３工程において、溶媒の沸点＋２０℃の温度を上限値として基板を加熱することが好ましい。なお、複数種の溶媒が混合された溶媒では、溶媒の沸点とは、最高の沸点を有する溶媒の沸点を意味する。例えば、ＤＭＳＯ及びＤＭＦが混合された溶媒では、ＤＭＳＯの沸点が１８９℃であり、ＤＭＦの沸点が１５３℃であるから、２０９℃（１

８９℃＋２０℃）を上限値として基板を加熱することが好ましい。

[0078] 実施例及び比較例として、ホウケイ酸ガラスからなる厚さ０．７ｍｍの基板を用意し、下記の表２の条件で、当該基板の表面に放射線吸収層を形成した。

[表2]

| 条件 | 実施例１ | 比較例１ | 比較例２ |
|---|---|---|---|
| Precursor (mol) | $PbBr_2$:CsBr=1:1 | $PbBr_2$:CsBr=1:1 | $PbBr_2$:CsBr=1:1 |
| Pb Concentration | 50mmol/L | 60mmol/L | 80mmol/L |
| Solvent (vol.) | DMSO:DMF=1:4 | DMSO:DMF=1:4 | DMSO:DMF=1:4 |
| Ultra-sonic generator | 2.4MHz | 2.4MHz | 2.4MHz |
| Carrier gas | $N_2$ 0.4L/分 | $N_2$ 2.0L/分 | $N_2$ 2.0L/分 |
| Dilution gas | $N_2$ 4.0L/分 | $N_2$ 3.0L/分 | $N_2$ 3.0L/分 |
| Substrate Temp. | 150℃ | 230℃ | 150℃ |
| Nozzle Temp. | 50℃ | 50℃ | 50℃ |
| Stage motion | 0.08mm/秒 | 0.16mm/秒 | 0.16mm/秒 |

| 条件 | 比較例３ | 実施例２ | 実施例３ |
|---|---|---|---|
| Precursor (mol) | $PbBr_2$:CsBr=1:1 | $PbBr_2$:CsBr=1:1 | $PbBr_2$:CsBr=1:1 |
| Pb Concentration | 80mmol/L | 50mmol/L | 50mmol/L |
| Solvent (vol.) | DMSO:DMF=1:4 | DMSO:DMF=1:4 | DMSO:DMF=1:4 |
| Ultra-sonic generator | 2.4MHz | 2.4MHz | 2.4MHz |
| Carrier gas | $N_2$ 2.0L/分 | $N_2$ 0.4L/分 | $N_2$ 0.5L/分 |
| Dilution gas | $N_2$ 3.0L/分 | $N_2$ 5.0L/分 | $N_2$ 6.0L/分 |
| Substrate Temp. | 180℃ | 190℃ | 190℃ |
| Nozzle Temp. | 50℃ | 50℃ | 50℃ |
| Stage motion | 0.16mm/秒 | 0.16mm/秒 | 0.01mm/秒 |

[0079] その結果、実施例１では、図８の（ａ）及び（ｂ）に示されるように、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶が形成された。実施例１は、上述した基板の温度に関するより好ましい条件（１３０℃以上１７０℃以下）及びキャリアガスの流量に関するより好ましい条件（０．３０Ｌ／分以上０．４５Ｌ／分未満）を満たしている。なお、図８の（ａ）及び（ｂ）において、左側は放射線吸収層の平面図（ＳＥＭ画像）であり、右側は放射線吸収層の断面図（ＳＥＭ画像）である。

[0080] 比較例１では、図９の（ａ）に示されるように、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶が形成されなかった。比較例１では、実施例１に比べ、ミストの密度が増え、ミストの乾燥速度が速まっていると想定される。比較例１は、上述した基板の温度に関する好ましい条件（１１０℃以上１７０℃以

下）及びキャリアガスの流量に関する好ましい条件（０．２５Ｌ／分以上０．４５Ｌ／分未満）を満たしていない。なお、図９の（ａ）において、左側は放射線吸収層の平面図（ＳＥＭ画像）であり、右側は放射線吸収層の断面図（ＳＥＭ画像）である。

[0081] 比較例２では、図９の（ｂ）に示されるように、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶が形成されなかった。比較例２では、実施例１に比べ、ミスト中の前駆体の濃度、ミストの密度、及びステージの移動速度が大きい。比較例２は、上述した基板の温度に関するより好ましい条件（１３０℃以上１７０℃以下）を満たしているが、上述したキャリアガスの流量に関する好ましい条件（０．２５Ｌ／分以上０．４５Ｌ／分未満）を満たしていない。なお、図９の（ｂ）において、左側は放射線吸収層の平面図（ＳＥＭ画像）であり、右側は放射線吸収層の断面図（ＳＥＭ画像）である。

[0082] 比較例３では、図９の（ｃ）に示されるように、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶が形成されなかった。比較例３では、実施例１に比べ、ミスト中の前駆体の濃度、ミストの密度、及びステージの移動速度が大きい。比較例３は、上述した基板の温度に関する好ましい条件（１１０℃以上１７０℃以下）及びキャリアガスの流量に関する好ましい条件（０．２５Ｌ／分以上０．４５Ｌ／分未満）を満たしていない。なお、図９の（ｃ）において、左側は放射線吸収層の平面図（ＳＥＭ画像）であり、右側は放射線吸収層の断面図（ＳＥＭ画像）である。

[0083] 実施例２，３では、それぞれ、図１０の（ａ）及び（ｂ）に示されるように、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶が形成された。キャリアガスの流量を増やすと、運ばれるミスト量が増えるので、実施例３では、実施例２よりも希釈ガスの流量を増やして（すなわち、ミストの密度を減らして）、バランスをとっている。実施例２は、上述した基板の温度に関する好ましい条件（１１０℃以上１７０℃以下）を満たしていないが、上述したキャリアガスの流量に関するより好ましい条件（０．３０Ｌ／分以上０．４５Ｌ／分未満）を満たしている。実施例３は、上述した基板の温度に関する好まし

い条件（１１０℃以上１７０℃以下）及びキャリアガスの流量に関する好ましい条件（０．２５Ｌ／分以上０．４５Ｌ／分未満）を満たしていない。長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶を形成することができた。なお、図１０の（ａ）において、左側は放射線吸収層の平面図（ＳＥＭ画像）であり、右側は放射線吸収層の断面図（ＳＥＭ画像）である。図１０の（ｂ）には、放射線吸収層の断面図（ＳＥＭ画像）のみが示されている。

[0084] なお、基板として、ホウケイ酸ガラス以外のガラス、ＩＴＯ、Ｐｔ等からなる基板、Ｓｉ等からなる半導体基板、集積回路等を用いてもよい。

[0085] ここで、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶４０が形成されない場合のメカニズム、及び長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶４０が形成される場合のメカニズムについて、それぞれ想定として説明する。

[0086] 長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶４０が形成されない場合には、図１１の（ａ）に示されるように、基板１００の表面にミストＭが付着すると、図１１の（ｂ）に示されるように、ミストＭが内側に縮む前にミストＭの外側から多くの溶媒１０１が揮発することで、ミストＭの中央部が薄くなり、図１１の（ｃ）に示されるように、ペロブスカイト材料１０２がリング状に析出する（いわゆるコーヒーリング現象）。このように、ペロブスカイト材料１０２がリング状に析出する条件では、その上へのミストＭの付着とミストＭからの溶媒１０１の揮発（すなわち、ペロブスカイト材料１０２の析出）とが繰り返されても、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶４０が成長し難いと想定される。

[0087] 一方、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶４０が形成される場合には、図１２の（ａ）に示されるように、基板１００の表面にミストＭが付着すると、図１２の（ｂ）に示されるように、ミストＭが内側に縮みつつミストＭから溶媒１０１が揮発することで、ミストＭの中央部が薄くならず、図１２の（ｃ）に示されるように、ペロブスカイト材料１０２が円形状に析出する。このように、ペロブスカイト材料１０２が円形状に析出する条件では、その上へのミストＭの付着とミストＭからの溶媒１０１の揮発（すなわち

、ペロブスカイト材料１０２の析出）とが繰り返されることで、長尺状を呈する複数のペロブスカイト結晶４０が成長し易いと想定される。

## 符号の説明

[0088] １…放射線検出器、４…放射線吸収層、６…電極（第２電極、第２電極部）、１０…パネル（基板）、１３…電極（第１電極、第１電極部）、４０…ペロブスカイト結晶、Ｄ１…方向（第１方向）、Ｄ２…方向（第２方向）、Ｇ１…キャリアガス、Ｇ２…希釈ガス、Ｍ…ミスト、Ｓ…前駆体溶液（溶液）。

# 請求の範囲

[請求項1] 第１電極部を有する基板と、

前記基板に対して一方の側に配置され、複数のペロブスカイト結晶によって構成された放射線吸収層と、

前記放射線吸収層に対して前記一方の側に配置され、前記放射線吸収層を介して前記第１電極部と対向する第２電極部と、を備え、

前記放射線吸収層のうち前記第１電極部と前記第２電極部との間の領域において、前記複数のペロブスカイト結晶のそれぞれは、前記第１電極部と前記第２電極部とが対向する第１方向を長手方向として延在するように形成されている、放射線検出器。

[請求項2] 前記第１電極部と前記第２電極部との間の前記領域において、前記第１方向における前記ペロブスカイト結晶の長さは、前記第１方向に垂直な第２方向における前記ペロブスカイト結晶の幅を１とすると、２以上である、請求項１に記載の放射線検出器。

[請求項3] 前記第１電極部と前記第２電極部との間の前記領域において、前記第１方向における前記ペロブスカイト結晶の長さは、１０μｍ以上である、請求項１又は２に記載の放射線検出器。

[請求項4] 前記第１電極部は、複数の第１電極によって構成されており、

前記第１電極部と前記第２電極部との間の前記領域において、前記第１方向に垂直な第２方向における前記ペロブスカイト結晶の幅は、前記複数の第１電極の配列ピッチ以下である、請求項１～３のいずれか一項に記載の放射線検出器。

[請求項5] 前記第２電極部は、複数の第２電極によって構成されており、

前記第１電極部と前記第２電極部との間の前記領域において、前記第１方向に垂直な第２方向における前記ペロブスカイト結晶の幅は、前記複数の第２電極の配列ピッチ以下である、請求項１～３のいずれか一項に記載の放射線検出器。

[請求項6] 前記第１電極部と前記第２電極部との間の前記領域において、前記

ペロブスカイト結晶の存在率は、８０％以上である、請求項１～５のいずれか一項に記載の放射線検出器。

[請求項7] 前記第１電極部と前記第２電極部との間の前記領域において、前記ペロブスカイト結晶は、少なくとも１つの他の前記ペロブスカイト結晶と接触している、請求項１～６のいずれか一項に記載の放射線検出器。

[請求項8] 前記第１電極部と前記第２電極部との間の前記領域において、前記第１方向における前記ペロブスカイト結晶の長さは、前記第１方向における前記放射線吸収層の厚さよりも小さい、請求項１～７のいずれか一項に記載の放射線検出器。

[請求項9] 前記第１電極部と前記第２電極部との間の前記領域において、前記第１方向における前記放射線吸収層の厚さは、１００μｍ以上である、請求項１～８のいずれか一項に記載の放射線検出器。

[請求項10] ペロブスカイト材料を含む溶液からミストを生成する第１工程と、

前記ミストをキャリアガスに混合する第２工程と、

第１電極部を有する基板に対し、前記基板を加熱した状態で、前記ミストを含む前記キャリアガスを吹き付け、前記基板上の領域のうち前記第１電極部に対応する領域に、それぞれが前記基板の厚さ方向を長手方向として延在するように複数のペロブスカイト結晶を形成し、前記複数のペロブスカイト結晶によって構成された放射線吸収層を、前記基板に対して一方の側に形成する第３工程と、

前記第１電極部に対応する前記領域を介して前記第１電極部と対向する第２電極部を、前記放射線吸収層に対して前記一方の側に形成する第４工程と、を備える、放射線検出器の製造方法。

[請求項11] 前記第１工程においては、超音波振動によって前記溶液から前記ミストを生成する、請求項１０に記載の放射線検出器の製造方法。

[請求項12] 前記第２工程においては、希釈ガスを前記キャリアガスに混合する、請求項１０又は１１に記載の放射線検出器の製造方法。

[請求項13] 前記第３工程においては、前記基板を１１０℃以上１７０℃以下の温度に加熱する、請求項１０～１２のいずれか一項に記載の放射線検出器の製造方法。

[請求項14] 前記第３工程においては、前記基板を１３０℃以上１７０℃以下の温度に加熱する、請求項１３に記載の放射線検出器の製造方法。

[請求項15] 前記第２工程においては、前記キャリアガスを０．２５Ｌ／分以上０．４５Ｌ／分未満の流量で供給する、請求項１０～１４のいずれか一項に記載の放射線検出器の製造方法。

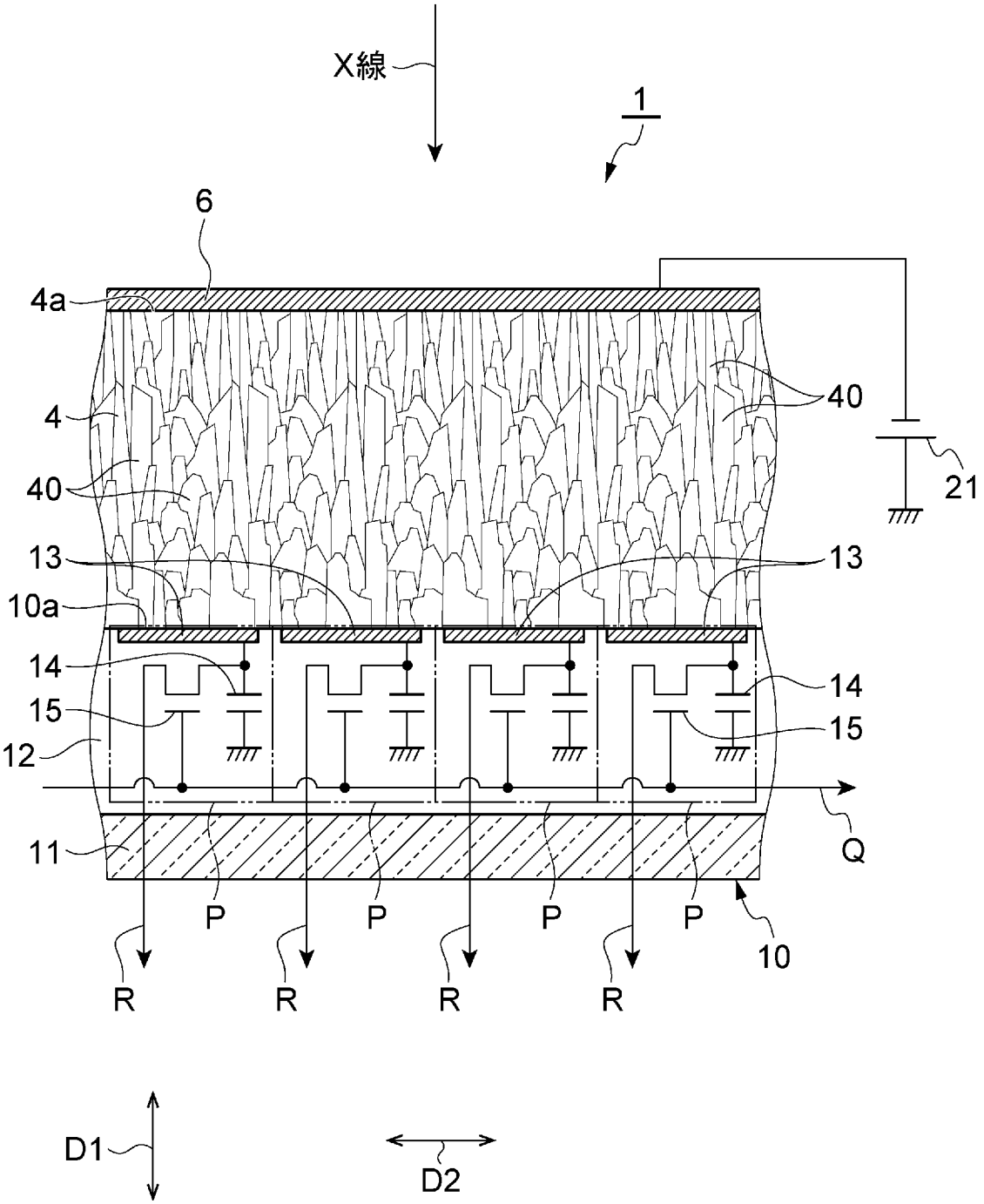
[請求項16] 前記第２工程においては、前記キャリアガスを０．３０Ｌ／分以上０．４５Ｌ／分未満の流量で供給する、請求項１５に記載の放射線検出器の製造方法。

[請求項17] 前記第１工程においては、ＤＭＳＯ：ＤＭＦ＝１：０以上１０以下の体積比でＤＭＳＯ及びＤＭＦを含む溶媒に前記ペロブスカイト材料を溶解させることで、前記ペロブスカイト材料を含む前記溶液を生成する、請求項１０～１６のいずれか一項に記載の放射線検出器の製造方法。

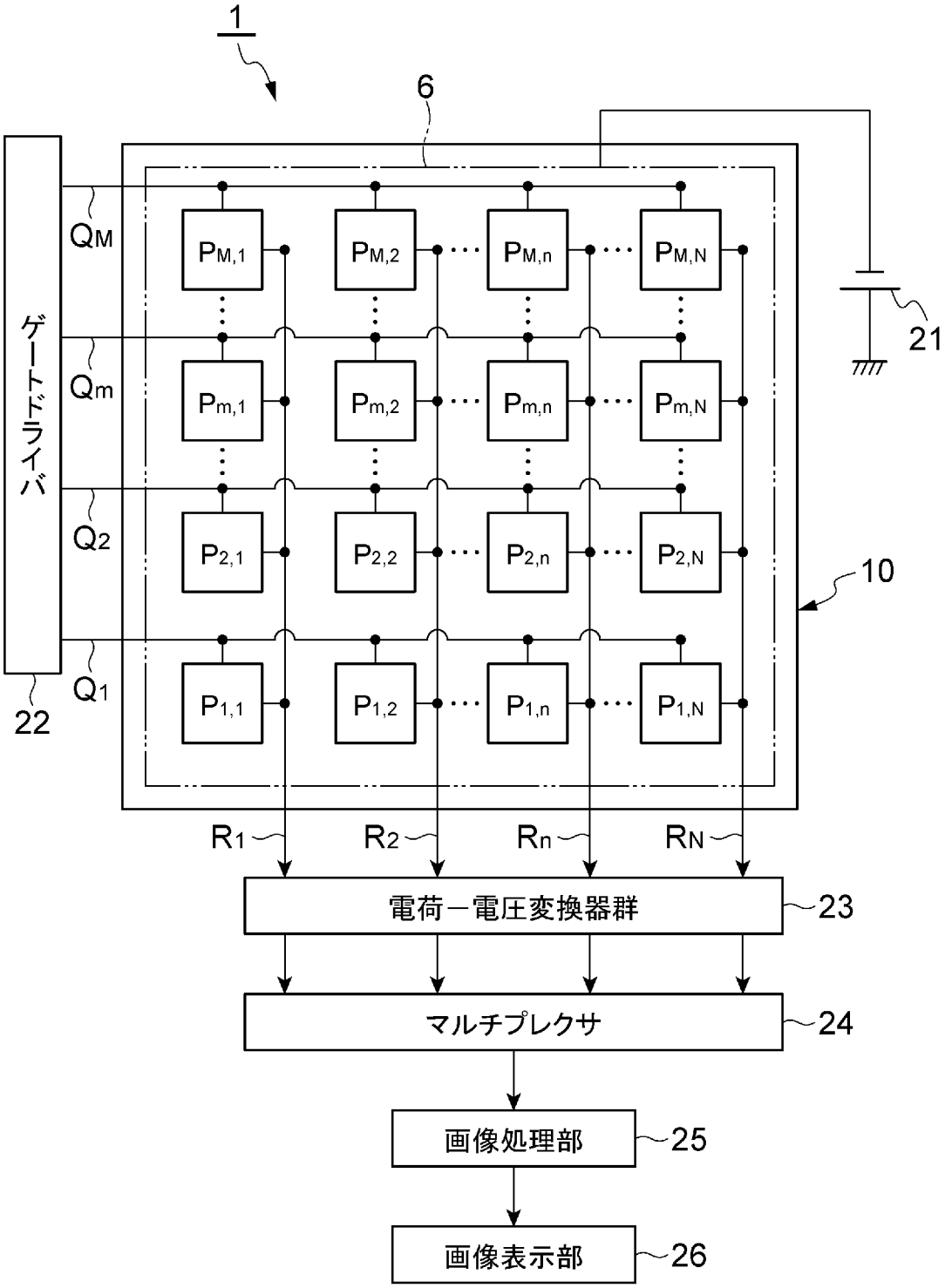
[請求項18] 前記第１工程においては、ＤＭＳＯ：ＤＭＦ＝１：０以上５以下の体積比でＤＭＳＯ及びＤＭＦを含む溶媒に前記ペロブスカイト材料を溶解させることで、前記ペロブスカイト材料を含む前記溶液を生成する、請求項１７に記載の放射線検出器の製造方法。

[請求項19] 前記第３工程においては、前記溶液の溶媒の沸点＋２０℃の温度を上限値として前記基板を加熱する、請求項１０～１８のいずれか一項に記載の放射線検出器の製造方法。

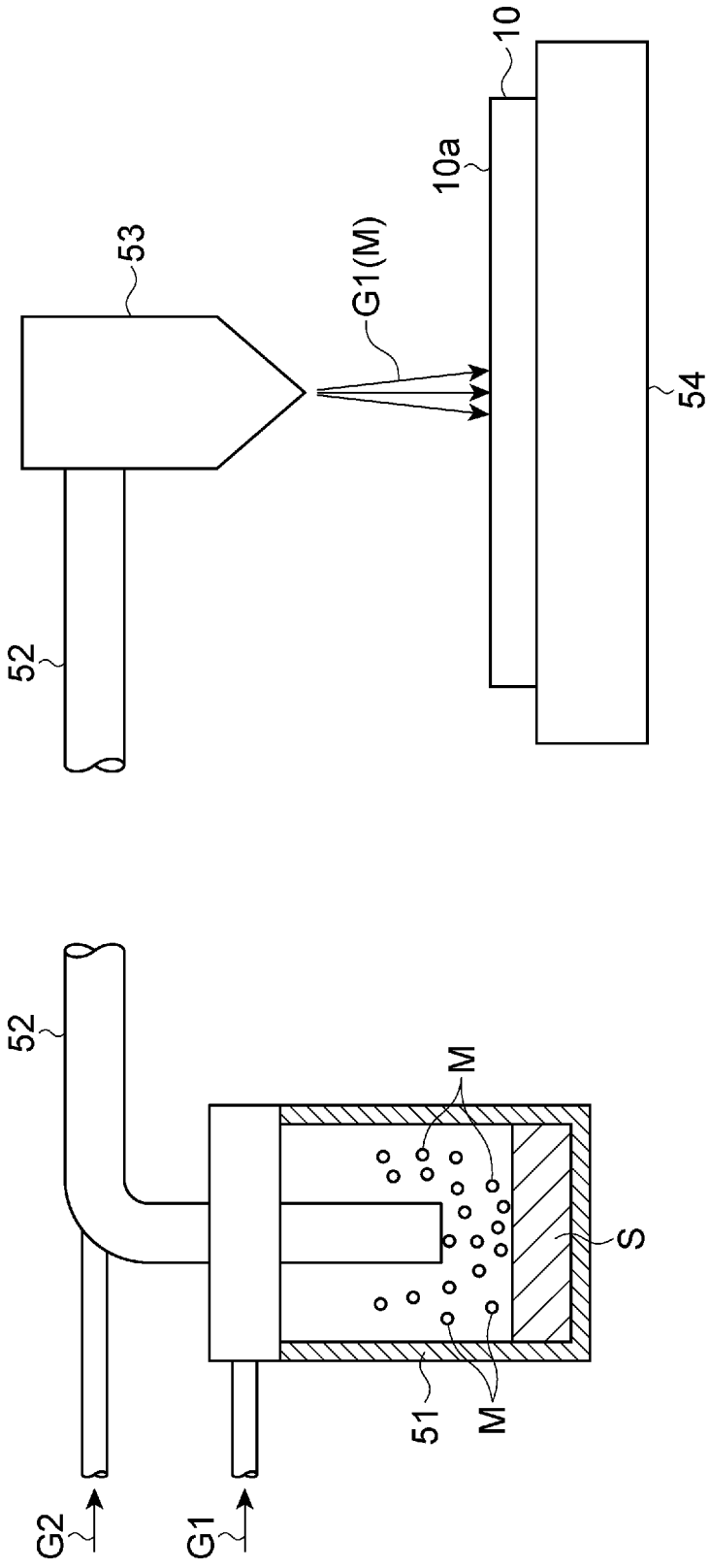
[図1]



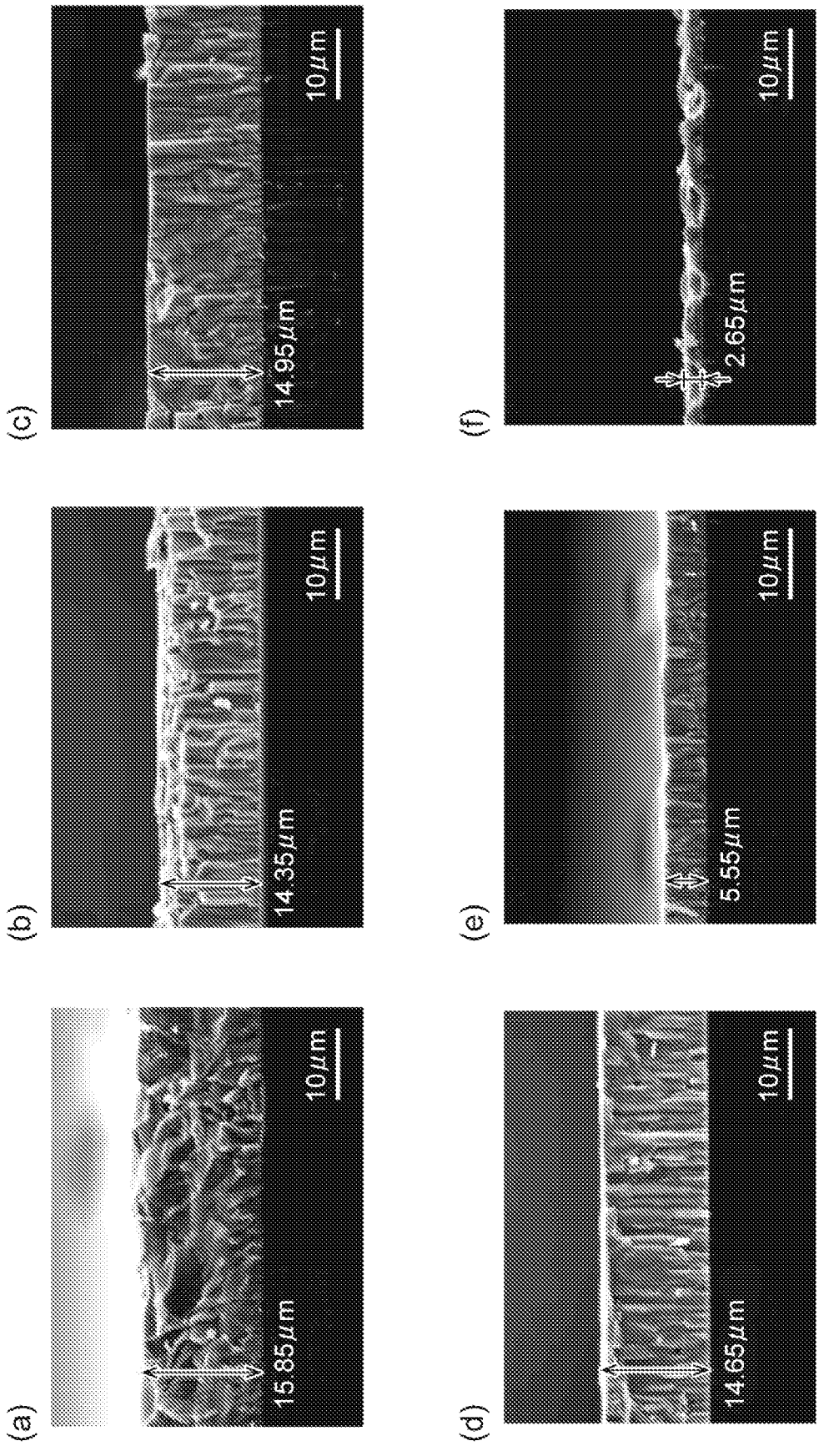
[図2]


1
6
ゲートドライバ
22
QM
Qm
Q2
Q1
PM,1
PM,2
PM,n
PM,N
Pm,1
Pm,2
Pm,n
Pm,N
P2,1
P2,2
P2,n
P2,N
P1,1
P1,2
P1,n
P1,N
21
10
R1
R2
Rn
RN
電荷－電圧変換器群
23
マルチプレクサ
24
画像処理部
25
画像表示部
26

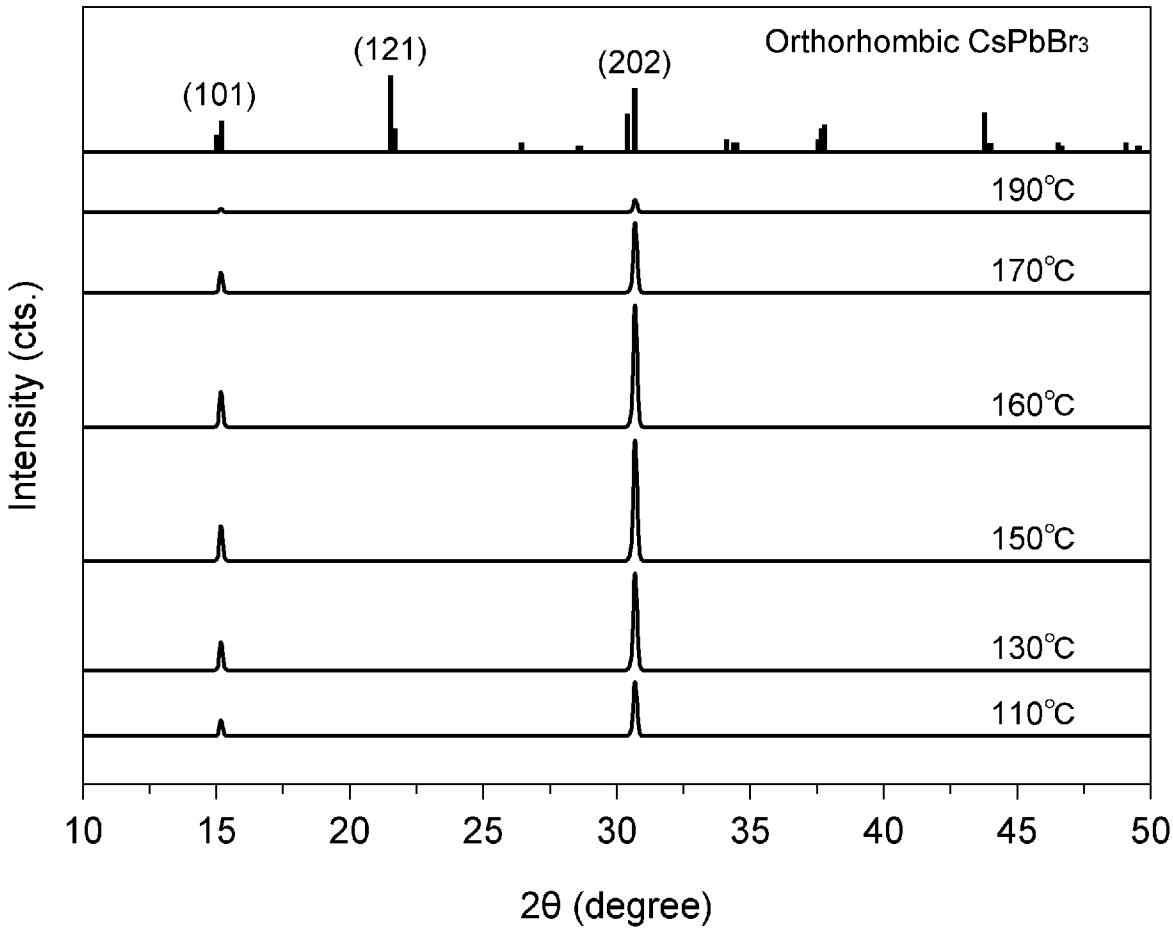
[図3]



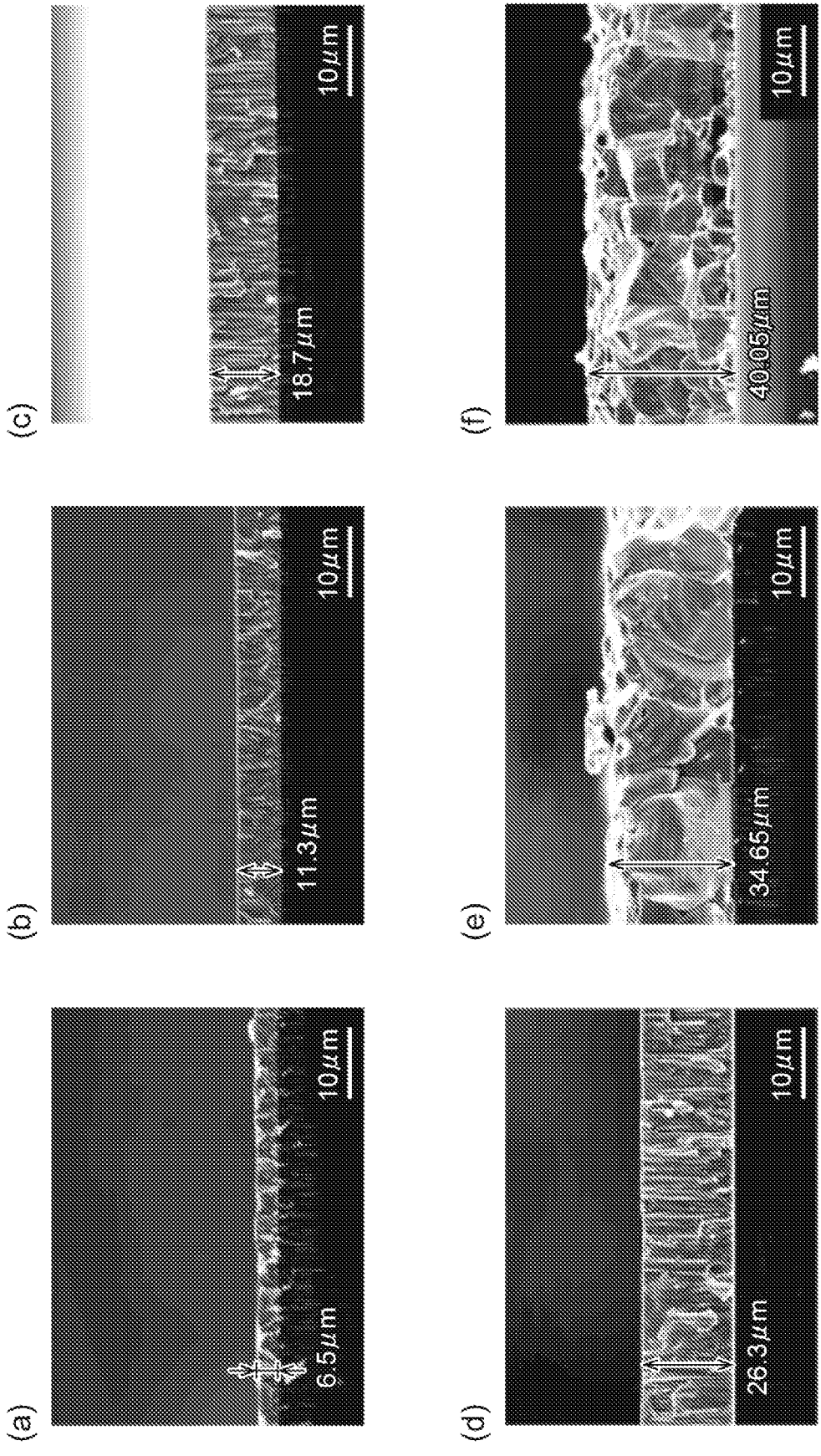
[図4]


(a)
15.85μm
10μm
(b)
14.35μm
10μm
(c)
14.95μm
10μm
(d)
14.65μm
10μm
(e)
5.55μm
10μm
(f)
2.65μm
10μm

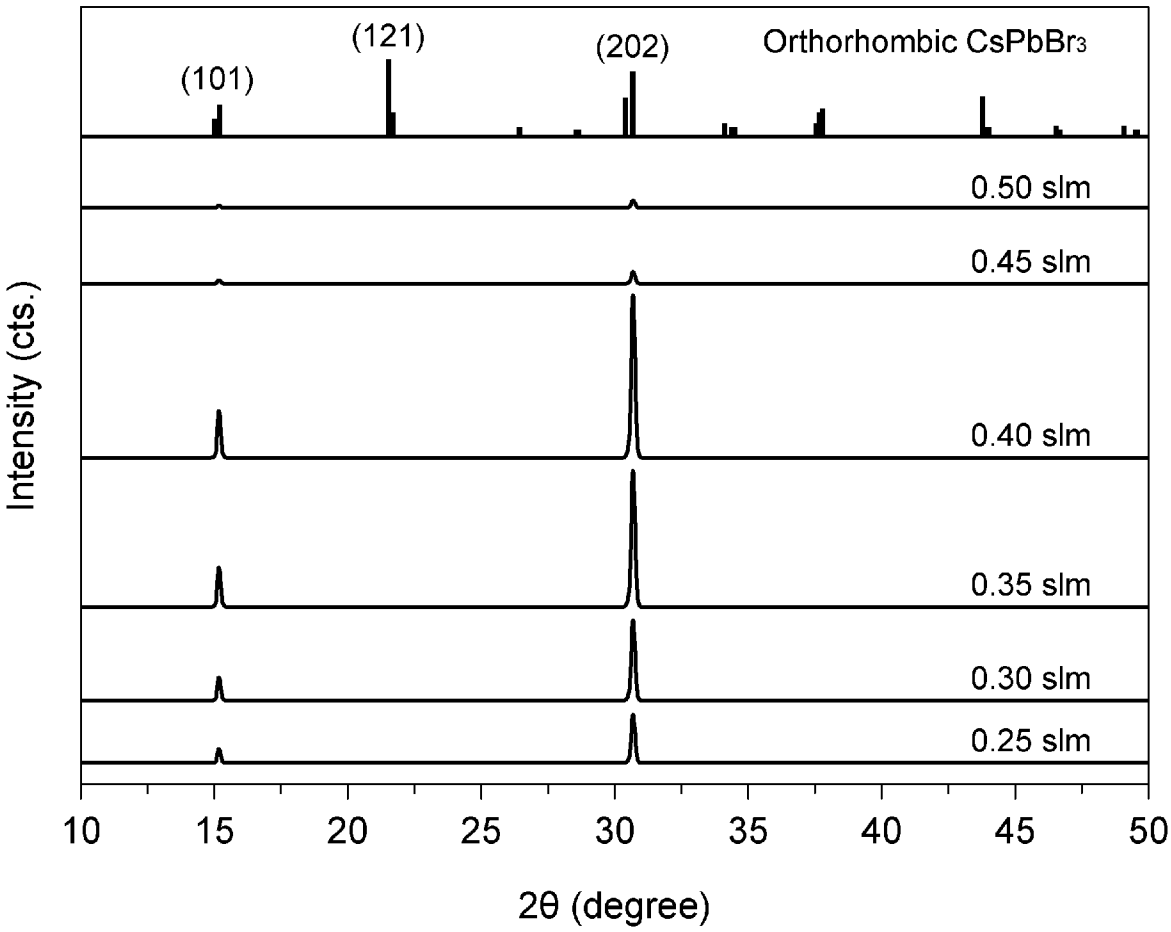
[図5]


(101)
(121)
(202)
Orthorhombic CsPbBr3
190℃
170℃
160℃
150℃
130℃
110℃
Intensity (cts.)
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2θ (degree)

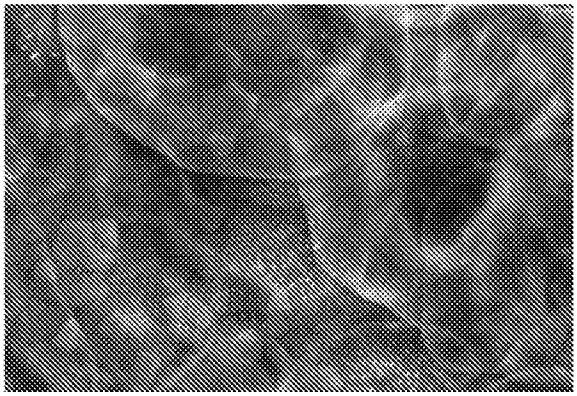
[図6]

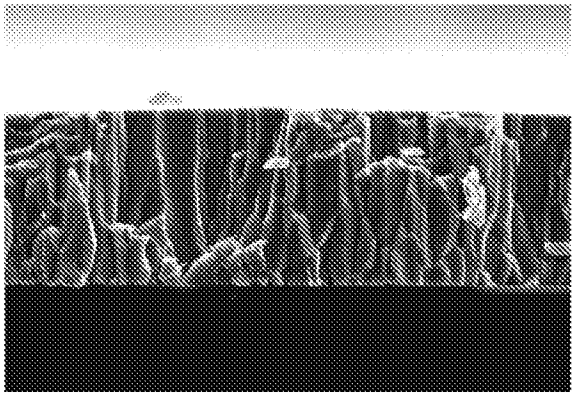

(a)
6.5μm
10μm
(b)
11.3μm
10μm
(c)
18.7μm
10μm
(d)
26.3μm
10μm
(e)
34.65μm
10μm
(f)
40.05μm
10μm

[図7]

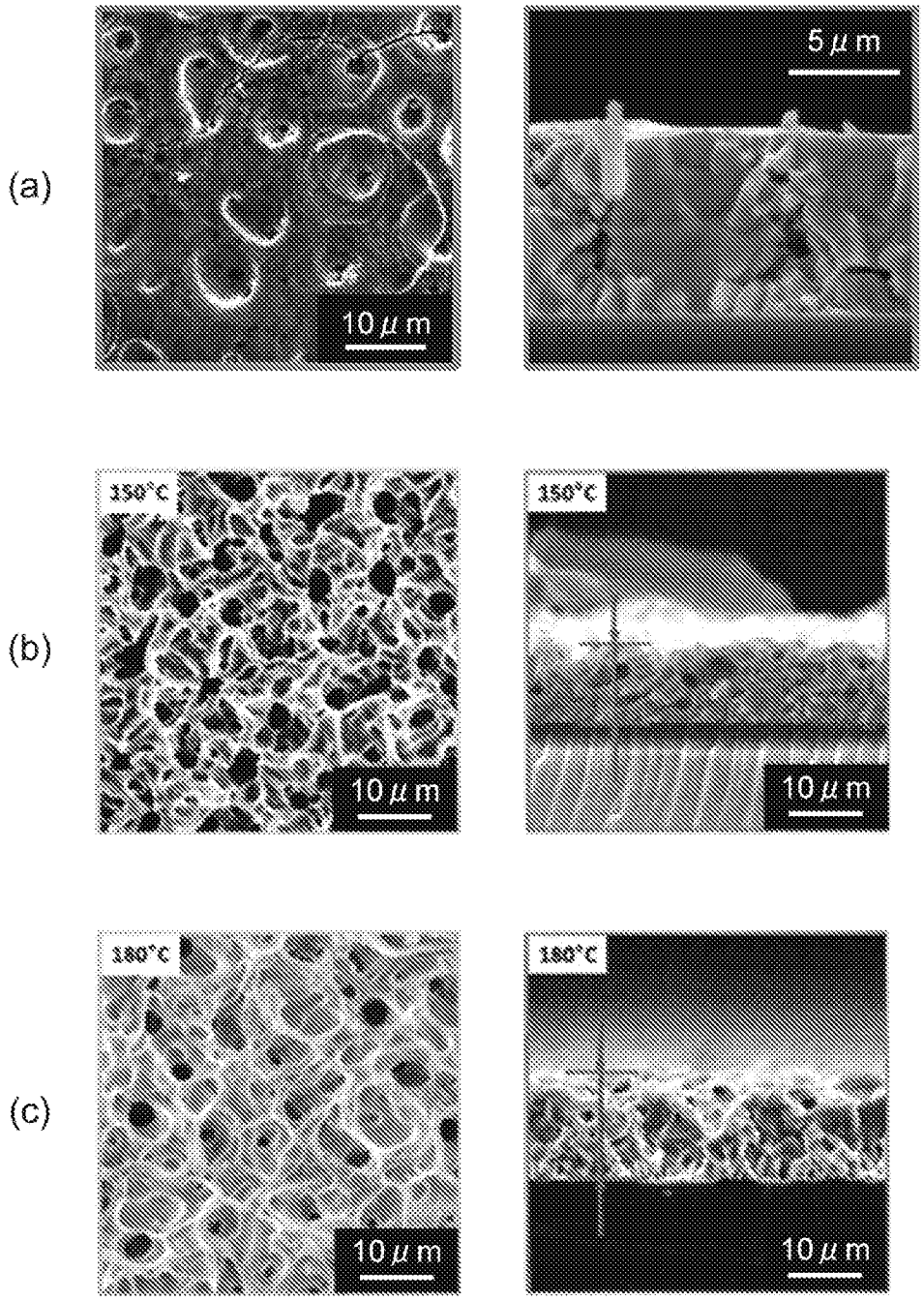

(101)
(121)
(202)
Orthorhombic CsPbBr3
0.50 slm
0.45 slm
0.40 slm
0.35 slm
0.30 slm
0.25 slm
Intensity (cts.)
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2θ (degree)

[図8]



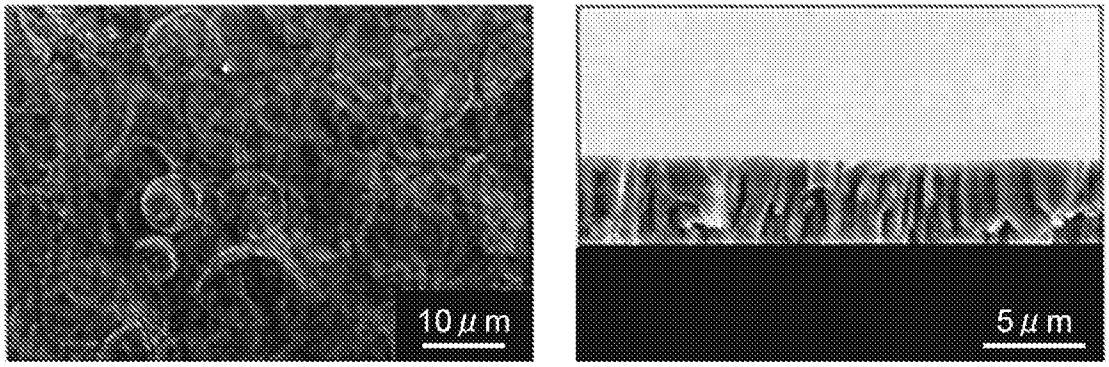


[図9]

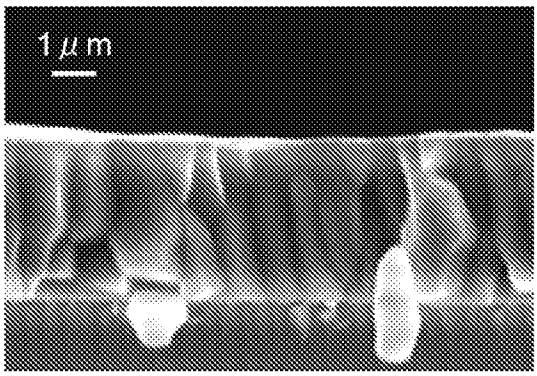


[図10]

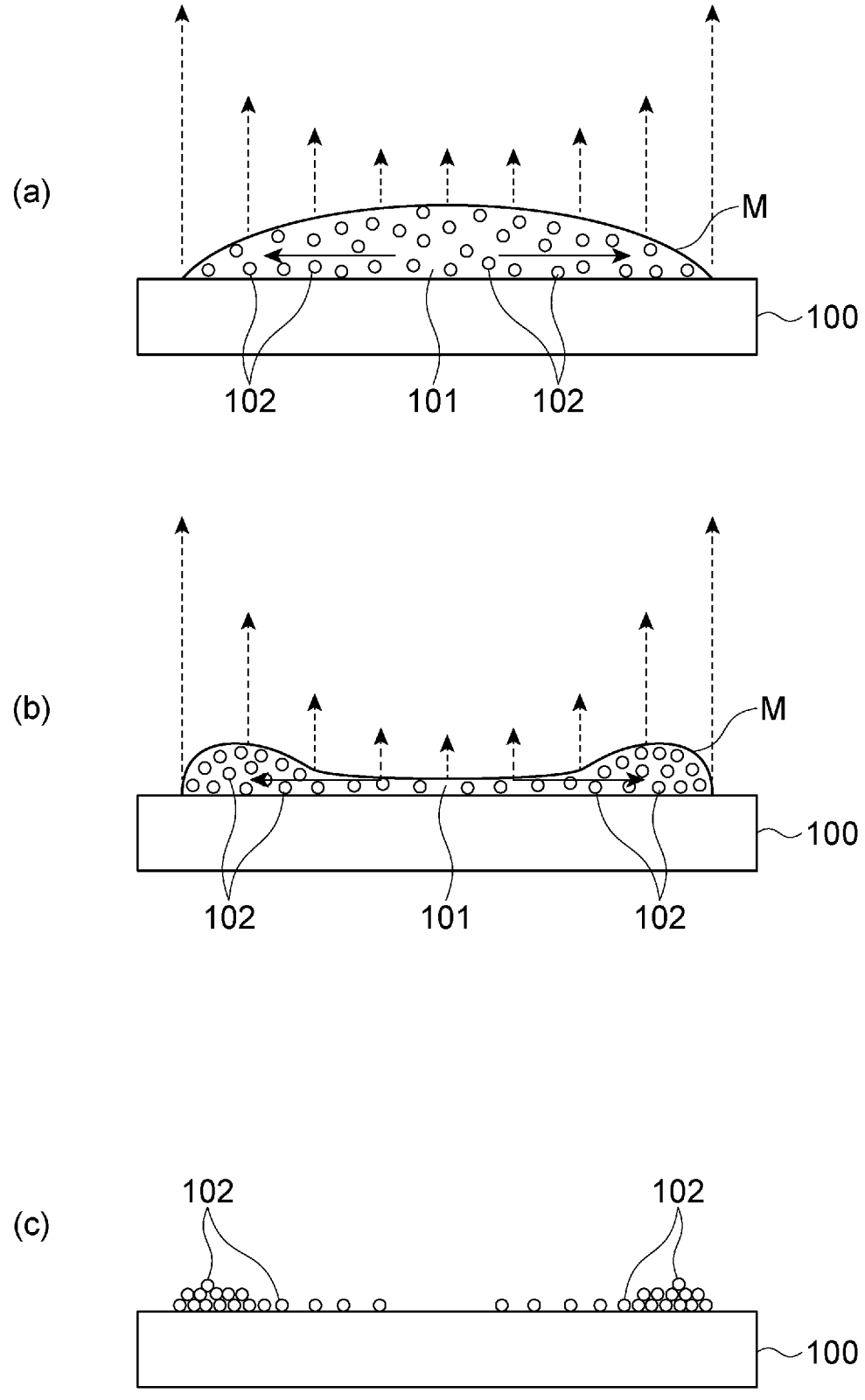
(a)



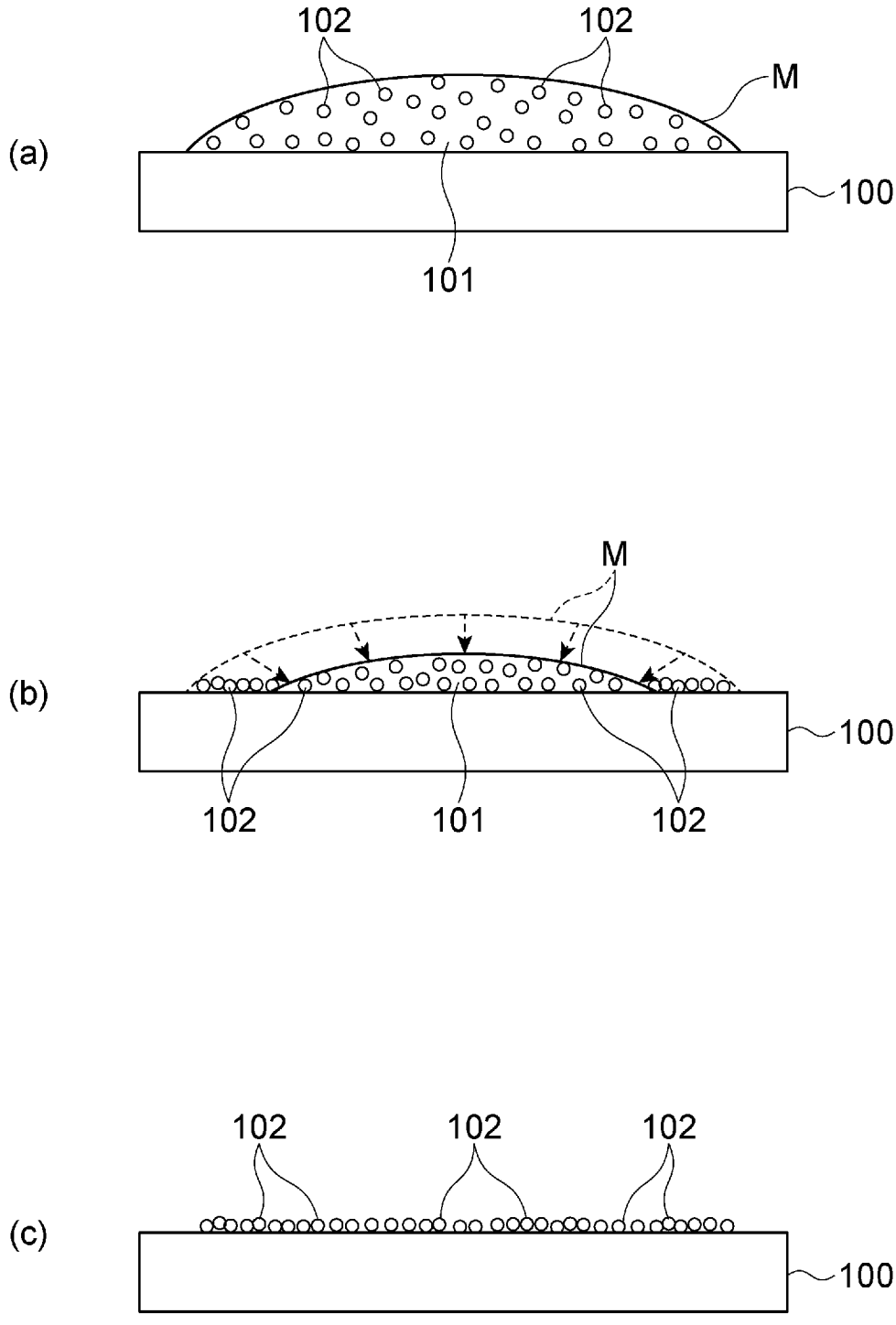

(b)



[図11]



[図12]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/006625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. G01T1/24(2006.01)i, H01L27/144(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. G01T1/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | WO 2017/046390 A1 (KONINKLIJKE PHILIPS N.V.) 23 March 2017, abstract, fig. 1, page 8, lines 17-20, page 10, lines 4-13 & CN 108028263 A & US 2018/0277608 A1 & JP 2018-535537 A | 1-19 |
| Y | JP 4-145668 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 19 May 1992, fig. 2-5, paragraphs [0006]-[0009] & US 5079425 A, column 1, line 49 to column 2, line 41 | 1-19 |
| Y | JP 2007-103846 A (TOSHIBA CORP.) 19 April 2007, paragraphs [0006], [0007], [0034] (Family: none) | 1-19 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 15.04.2019 | 07.05.2019 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2019/006625

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | 西中浩之, 新規有機無機ペロブスカイト半導体の発光素子応用に向けた研究, 研究開発助成 成果報告書, 公益財団法人 京都技術科学センター, 2015, #4 (NISHINAKA, Hiroyuki. Organic-inorganic perovskite semiconductor for application of light-emitting devices. R&D Grant, Final Research Report, Kyoto Technoscience Center.) | 1-19 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／００６６２５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01T1/24(2006.01)i, H01L27/144(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01T1/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１９年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１９年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１９年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| Y | WO 2017/046390 A1 (KONINKLIJKE PHILIPS N.V.) 2017.03.23,<br>要約；図1；8頁17-20行，10頁4-13行<br>& CN 108028263 A & US 2018/0277608 A1 & JP 2018-535537 A | 1-19 |
| Y | JP 4-145668 A (住友電気工業株式会社) 1992.05.19,<br>図2-5；段落0006-0009<br>& US 5079425 A, 1欄49行-2欄41行 | 1-19 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| １５．０４．２０１９ | ０７．０５．２０１９ |

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｇ　９８０８
右▲高▼　孝幸
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２２６

C（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| Y | JP 2007-103846 A（株式会社東芝）2007.04.19,<br>段落 0006-0007,0034（ファミリーなし） | 1-19 |
| Y | 西中 浩之，新規有機無機ペロブスカイト半導体の発光素子応用に向けた研究，研究開発助成 成果報告書,<br>公益財団法人 京都技術科学センター，2015，#4 | 1-19 |