



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098170
(43) 공개일자 2018년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 27/30 (2006.01) GOIT 1/24 (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 27/308 (2013.01)
GOIT 1/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0022136
(22) 출원일자 2018년02월23일
심사청구일자 2018년02월23일
(30) 우선권주장
1020170024610 2017년02월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인
단국대학교 산학협력단
경기 용인시 수지구 죽전로 152, 내 (죽전동, 단국대학교)
(72) 발명자
강정원
경기도 성남시 분당구 중앙공원로 53 시범단지한신아파트 123동 801호
선혜지
경기도 용인시 수지구 죽전로 152 단국대학교 제2공학관 402-1호
(74) 대리인
특허법인이상

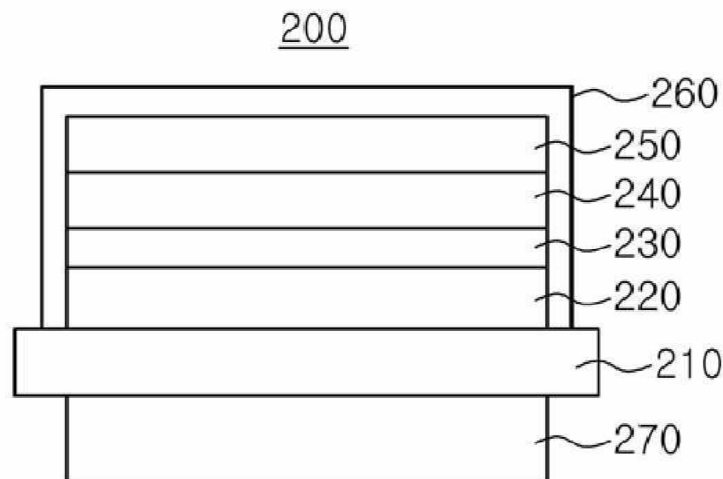
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 X-선 검출용 유기소자 및 그 제조방법

(57) 요약

X-선 검출용 유기소자의 신호 취득 효율을 높일 수 있는 X-선 검출용 유기소자 및 그 제조방법이 개시된다. 종래의 P3HT:PCBM를 기반으로 한 활성층을 포함하는 X-선 검출용 유기소자의 경우 가시광 영역의 흡광도가 저조하여 조사된 X-선이 설파광체에 의해 빛으로 변환되어 검출소자에 입사될 경우 그 흡수율이 낮은 단점을 가지고 있으나, 이를 개선하기 위해 활성층의 물질로 PCDTBT:PCBM를 사용하여 종래의 P3HT:PCBM 대비 가시광 영역의 흡광도를 개선함으로써 신호 취득 효율을 향상시킬 수 있는 X-선 검출용 유기소자 및 그 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01L 51/4206 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415146423
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국산업기술진흥원
 연구사업명 지역연고산업육성사업
 연구과제명 광응용기기 핵심전력부품 및 제품화 지원 사업
 기여율 1/2
 주관기관 단국대학교
 연구기간 2016.03.01 ~ 2017.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711043484
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 중견연구자지원사업/핵심연구(Ez)
 연구과제명 유기 반도체를 이용한 휨성 X-선 영상 검출기에 대한 연구(3/3)
 기여율 1/2
 주관기관 단국대학교
 연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

기관;

상기 기관 상부에 형성되는 제1 전극층;

상기 제1 전극층 상부에 형성되고, 정공의 수송을 향상시키는 정공수송층;

상기 정공수송층 상부에 형성되고, 상기 기관 하부에서 발생한 가시광선을 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성하는 활성층;

상기 활성층 상부에 형성되는 제2 전극층; 및

상기 기관 하부에 형성되며, X-선을 가시광선으로 변환하는 섬광체층(scintillator);을 포함하고,

상기 활성층은 PCDTBT:PCBM의 혼합물로 형성되는 것을 특징으로 하는 X-선 검출용 유기소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 PCDTBT:PCBM는 상기 PCDTBT 1중량부에 대하여 PCBM 2 내지 4.5중량부로 이루어지는 것인 X-선 검출용 유기소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 PCDTBT:PCBM는 상기 섬광체층의 스펙트럼 특성과 비교하여 높은 정합도를 갖도록 PCDTBT 1중량부에 대하여 PCBM 4중량부를 갖는 것인 X-선 검출용 유기소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 PCDTBT:PCBM이 혼합된 상기 활성층은 65nm 내지 90nm의 두께를 갖는 것인 X-선 검출용 유기소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 PCDTBT:PCBM이 혼합된 상기 활성층은 85nm의 두께를 갖는 것인 X-선 검출용 유기소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 섬광체층은 NaI:TI, CsI:TI, Y3Al5O12:Ce, CdWO4, LuAG:Ce 및 Gd2O2S:Tb로 이루어진 군에서 어느 하나로 형성되는 것인 X-선 검출용 유기소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 CsI:TI 물질로 형성된 섬광체층의 발광도와 상기 PCDTBT:PCBM이 혼합된 활성층의 흡광도가 500 내지 650nm 파장 영역에서 겹치는 것인 X-선 검출용 유기소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 섬광체층은 1mm이하의 두께를 갖는 것인 X-선 검출용 유기소자.

청구항 9

기판 상부에 제1 전극층을 형성하는 단계;

상기 제1 전극층 상부에 정공수송층을 형성하는 단계;

상기 정공수송층 상부에 PCDTBT:PCBM의 혼합물로 형성된 활성층을 형성하는 단계;

상기 활성층 상부에 제2 전극층을 형성하는 단계; 및

상기 기판 하부에 섬광체층(scintillator)을 형성하는 단계를 포함하는 X-선 검출용 유기소자의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 기판 상부에 제1 전극층을 형성하는 단계에서,

상기 기판은 ITO 투명 전극이 코팅된 무알칼리 글라스(Non-Alkali Glass) 기판인 것인 X-선 검출용 유기소자의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 활성층을 형성하는 단계에서,

상기 PCDTBT:PCBM는 상기 PCDTBT 1중량부에 대하여 PCBM 2 내지 4.5중량부로 이루어지는 것인 X-선 검출용 유기소자의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 활성층을 형성하는 단계에서,

상기 PCDTBT:PCBM이 혼합된 상기 활성층은 65nm 내지 90nm의 두께를 갖는 것인 X-선 검출용 유기소자의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 섬광체층을 형성하는 단계에서,

상기 섬광체층은 NaI:TI, CsI:TI, Y3Al5O12:Ce, CdWO4, LuAG:Ce 및 Gd2O2S:Tb로 이루어진 군에서 어느 하나로 형성되는 것인 X-선 검출용 유기소자의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 CsI:TI 물질로 형성된 섬광체층의 발광도와 상기 PCDTBT:PCBM이 혼합된 활성층의 흡광도가 500 내지 650nm 파장 영역에서 겹치는 것인 X-선 검출용 유기소자의 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 제2 전극층을 형성하는 단계 이후에 봉지(Encapsulation)공정을 수행하는 단계를 더 포함하는 것인 X-선 검출용 유기소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 X-선 검출용 유기소자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 PCDTBT:PCBM을 이용한 X-선 검출용 유기소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 일반적으로, 사용빈도가 높은 디지털 X-선 영상장치는 크게 광도전체 (photoconductor)의 전기적 신호를 직접 받아 영상을 만들어내는 직접변환방식과 유도된 섬광체(scintillator)의 빛을 집광 소자를 이용하여 전기신호로 변환시켜 영상을 만들어내는 간접변환방식이 있다.
- [0003] 종래에는 반도체 무기재료 기반의 X-선 검출기가 일반적으로 사용되고 있으며 대체할 기술로써 유기태양전지 기술과 X-선 기술을 접목시킨 유기재료 기반의 검출소자의 연구가 진행되고 있다.
- [0004] 도 1은 종래의 X-선 검출용 유기소자를 나타내는 도면이다.
- [0005] 도 1을 참조하면, 종래의 X-선 검출용 유기소자(100)는 기관(110), 기관(110) 상부에 형성되는 제1 전극층(120), 제1 전극층(120) 상부에 형성되고 정공의 수송을 향상시키는 정공수송층(130), 정공수송층(130) 상부에 형성되고 인가되는 X-선으로부터 전자-정공쌍을 형성하는 활성층(140) 및 활성층(140) 상부에 형성되는 제2 전극층(150)을 포함한다.
- [0006] 이러한 종래의 X-선 검출용 유기소자(100)의 경우 1V 이하의 구동전압에서 동작하며, X-선이 인가되었을 때 변환효율은 반도체기반 검출기의 100분의 1정도의 검출 성능을 갖는다.
- [0007] 또한, 종래의 X-선 검출용 유기소자(100)는 활성층(140) 물질로써 일반적으로 P3HT:PCBM을 사용한다. 하지만, 간접변환방식에 있어서 P3HT:PCBM 활성층(140)이 적용된 검출소자의 경우 섬광체에서 변환되어 도달하는 광을 다시 전기신호로 변환하는 검출 효율이 낮기에 이에 대한 개선이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 10-1412896

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것이다. 즉, 종래의 물질 대비 우수한 흡광도를 기반으로 신호 취득 효율을 향상시킬 수 있는 X-선 검출용 유기소자 및 그 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 X-선 검출용 유기소자는 기관, 상기 기관 상부에 형성되는 제1 전극층, 상기 제1 전극층 상부에 형성되고, 정공의 수송을 향상시키는 정공수송층, 상기 정공수송층 상부에 형성되고, 상기 기관 하부에서 발생한 가시광선을 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성하는 활성층, 상기 활성층 상부에 형성되는 제2 전극층 및 상기 기관 하부에 형성되며, X-선을 가시광선으로 변환하는 섬광체층(scintillator)을 포함하고, 상기 활성층은 PCDTBT:PCBM의 혼합물로 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 상기 PCDTBT:PCBM는 상기 PCDTBT 1중량부에 대하여 PCBM 2 내지 4.5중량부로 이루어질 수 있다.
- [0012] 상기 PCDTBT:PCBM는 상기 섬광체층의 스펙트럼 특성과 비교하여 높은 정합도를 갖도록 PCDTBT 1중량부에 대하여 PCBM 4중량부를 갖을 수 있다.
- [0013] 상기 PCDTBT:PCBM이 혼합된 상기 활성층은 65nm 내지 90nm의 두께를 갖을 수 있다.
- [0014] 상기 PCDTBT:PCBM이 혼합된 상기 활성층은 85nm의 두께를 갖을 수 있다.
- [0015] 상기 섬광체층은 NaI:TI, CsI:TI, Y3Al5O12:Ce, CdWO4, LuAG:Ce 및 Gd2O2S:Tb로 이루어진 군에서 어느 하나로 형성될 수 있다.
- [0016] 상기 CsI:TI 물질로 형성된 섬광체층의 발광도와 상기 PCDTBT:PCBM이 혼합된 활성층의 흡광도가 500 내지 650nm 파장 영역에서 겹칠 수 있다.

- [0017] 상기 섬광체층은 1mm이하의 두께를 갖을 수 있다.
- [0018] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 X-선 검출용 유기소자의 제조방법은 기관 상부에 제1 전극층을 형성하는 단계, 상기 제1 전극층 상부에 정공수송층을 형성하는 단계, 상기 정공수송층 상부에 PCDTBT:PCBM의 혼합물로 형성된 활성층을 형성하는 단계, 상기 활성층 상부에 제2 전극층을 형성하는 단계 및 상기 기관 하부에 섬광체층(scintillator)을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0019] 상기 기관 상부에 제1 전극층을 형성하는 단계에서, 상기 기관은 ITO 투명 전극이 코팅된 무알칼리 글라스(Non-Alkali Glass) 기관일 수 있다.
- [0020] 상기 활성층을 형성하는 단계에서, 상기 PCDTBT:PCBM는 상기 PCDTBT 1중량부에 대하여 PCBM 2 내지 4.5중량부로 이루어질 수 있다.
- [0021] 상기 활성층을 형성하는 단계에서, 상기 PCDTBT:PCBM이 혼합된 상기 활성층은 65nm 내지 90nm의 두께를 갖을 수 있다.
- [0022] 상기 섬광체층을 형성하는 단계에서, 상기 섬광체층은 NaI:TI, CsI:TI, Y3Al5O12:Ce, CdWO4, LuAG:Ce 및 Gd2O2S:Tb로 이루어진 군에서 어느 하나로 형성될 수 있다.
- [0023] 상기 CsI:TI 물질로 형성된 섬광체층의 발광도와 상기 PCDTBT:PCBM이 혼합된 활성층의 흡광도가 500 내지 650nm 파장 영역에서 겹칠 수 있다.
- [0024] 상기 제2 전극층을 형성하는 단계 이후에 봉지(Encapsulation)공정을 수행하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따르면, 간접변환방식의 유기재료 기반의 X-선 검출소자를 제작함으로써 종래의 반도체기반의 검출소자보다 대면적, 경제성, 공정적인 부분 등의 측면에서 장점을 갖고 있다.
- [0026] 즉, 종래의 P3HT:PCBM의 혼합물질을 기반으로 한 활성층을 포함하는 X-선 검출소자의 경우 가시광 영역의 흡광도가 저조하여 조사된 X-선이 섬광체에 의해 빛으로 변환되어 검출소자에 입사될 경우 그 흡수율이 낮은 단점을 가지고 있으나, 본 발명에 따른 PCDTBT:PCBM 혼합물질을 기반으로 한 활성층을 포함하는 X-선 검출소자의 경우 종래의 P3HT:PCBM 대비 가시광 영역의 흡광도가 우수하여 신호 취득 효율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0027] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 종래의 X-선 검출용 유기소자를 나타내는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 X-선 검출용 유기소자를 나타내는 도면이다.
- 도 3은 X-선 검출용 유기소자의 두 가지 활성층 물질(P3HT:PCBM, PCDTBT:PCBM)의 흡광 곡선과 섬광체의 발광 곡선의 비교 그래프이다.
- 도 4 내지 도 8은 본 발명의 X-선 검출용 유기소자의 제작방법을 나타내는 도면이다.
- 도 9는 본 발명에 따른 X-선 검출소자의 X-선 노출시 검출된 전하량을 나타내는 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 PCDTBT:PCBM 혼합 비율에 따른 간접변환방식의 X-선 검출소자의 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 11은 본 발명의 PCDTBT:PCBM 혼합 비율에 따른 X-선 검출소자의 IPCE 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 12는 본 발명의 PCDTBT:PCBM이 혼합된 활성층의 두께에 따른 특성 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 13은 X-선 검출용 유기소자의 두 가지 활성층 물질(P3HT:PCBM, PCDTBT:PCBM)에 대한 민감도와 암 전류 밀도를 비교하기 위한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시 예를 가질 수 있는바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것

이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0030] 이하, 본 발명에 따른 실시 예들을 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0032] 실시예

[0033] 도 2는 본 발명의 X-선 검출용 유기소자(200)를 나타내는 도면이다.

[0034] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 X-선 검출용 유기소자(200)는 기판(210), 제1 전극층(220), 정공수송층(230), 활성층(240), 제2 전극층(250) 및 섬광체층(scintillator)(270)을 포함하며, 하부로부터 섬광체층(270), 기판(210), 제1 전극층(220), 정공수송층(230), 활성층(240) 및 제2 전극층(250)의 순서로 형성될 수 있다.

[0035] 기판(210)은 유리 또는 유연성이 있는 플라스틱으로 형성될 수 있다. 기판(210)이 유연성이 있는 플라스틱일 경우, PET(polyethylene terephthalate), PES (polyester), PT(polythiophene), PI(polyimide)중에서 어느 하나인 플라스틱으로 형성되거나, 알루미늄 포일(aluminum foil), 또는 스테인리스 스틸 포일(stainless steel foil)인 유연한 재료로 형성되어 유연성을 가진다. 바람직한 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 기판(210)은 ITO 투명 전극이 코팅된 무알칼리 글라스(Non-Alkali Glass) 기판(210)일 수 있다.

[0036] 제1 전극층(220)은 기판(210) 상부에 형성될 수 있으며, 제1 전극층(220)은 투명하거나 전도성 물질일 수 있다. 제1 전극층(220)을 이루는 물질은 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide: ITO), 안티몬 틴 옥사이드(antimony tin oxide: ATO), 플루오린 틴 옥사이드(fluorine tin oxide: FTO), 알루미늄 도핑된 징크 옥사이드(Al-doped Zinc Oxide: AZO) 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 인듐 틴 옥사이드(ITO)를 사용하여 제1 전극층(220)이 형성될 수 있다.

[0037] 정공수송층(230)은 제1 전극층(220) 상부에 형성될 수 있으며, 활성층(240)과 제1 전극층(220) 사이에 계면 특성을 개선하여 전하 전달 효율을 향상시킬 수 있다. 정공수송층(230)의 재료로는 정공을 수송하는 능력을 갖고, 전자를 차단하는 특성 뿐 아니라 박막 형성 능력이 우수한 화합물일 수 있다. 예를 들어, 정공수송층(230)의 재료는 TPD, PEDOT:PSS, G-PEDOT, PANI:PSS, PANI:CSA, PDBT, NPB, 아릴아민기(arylamine group)를 가지는 저분자와 고분자, 방향족아민기(aromatic amine group)를 가지는 저분자와 고분자 동일 수 있다. 정공수송층(230)의 형성방법으로는 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 바(bar) 코팅법, 닥터블레이드 코팅법, 그라비아 프린팅법 등이 적용될 수 있다.

[0038] 활성층(240)은 정공수송층(230) 상부에 형성될 수 있으며, 활성층(240)에서는 인가된 X-선으로부터의 전자와 정공이 각각의 전극으로 분리되어 수송 및 주입된다. 활성층(240)은 다양한 형태로 구현이 가능한데, 도너(donor)물질과 억셉터(acceptor)물질의 혼합박막층의 1층구조를 취할 수도 있으며, 도너물질과 억셉터 물질이 각각 적층된 형태의 2층구조를 취할 수도 있다.

[0039] 도너물질로는 CuPc(copper phthalocyanine)과 같은 프탈로 시아닌계 안료, 인디고, 티오인디고계 안료, 펠로시아닌 화합물, 시아닌 화합물 등의 저분자 화합물과 폴리파라페닐렌비닐렌(poly-p-phenylenevinylene; PPV)등과 같은 페닐렌비닐렌계 고분자 유도체, 폴리티오펜(polythiophene), PCPDTBT, P3HT등과 같은 싸이오펜계 고분자 유도체 등을 포함하는 전도성 고분자가 이용될 수 있으나, 본 발명에 따른 바람직한 실시예에 따르면 도너물질로 PCPDTBT가 사용될 수 있다.

[0040] 억셉터 물질로는 풀러렌(fullerene; C60), ICBA, ICBM, PCBM, PC70BM과 같은 풀러렌 유도체, 페릴렌(perylene), PTCBI와 같은 페릴렌 유도체, CdS, CdSe, CdTe, 또는 ZnSe와 같은 반도체 나노입자가 사용 될 수 있으나, 본 발명에 따른 바람직한 실시예에 따르면 억셉터 물질로 PCBM이 사용될 수 있다.

[0041] 즉, 본 발명에 따른 X-선 검출용 유기소자(200)의 활성층(240) 물질로써 도너물질인 PCPDTBT와 억셉터 물질인 PCBM를 혼합한 PCDTBT:PCBM 혼합물이 활성층(240)으로 사용될 수 있다. 일례로써, 종래의 P3HT:PCBM의 혼합물질을 기반으로 한 활성층(240)을 포함하는 유기 검출소자의 경우 가시광 영역의 흡광도가 저조하여 조사된 X-선이 섬광체에 의해 빛으로 변환되어 검출소자에 입사될 경우 그 흡수율이 낮은 단점을 가지고 있으나, 본 발명에 따른 PCDTBT:PCBM 혼합물질을 기반으로 한 활성층(240)을 포함하는 X-선 검출용 유기소자(200)의 경우 종래의

P3HT:PCBM 대비 가시광 영역의 흡광도가 우수하여 신호 취득 효율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

- [0042] 도 3은 X-선 검출용 유기소자의 두 가지 활성층 물질(P3HT:PCBM, PCDTBT:PCBM)의 흡광 곡선과 섬광체의 발광 곡선의 비교 그래프이다.
- [0043] 도 3을 참조하면, 간접변환방식의 유기재료 기반의 X-선 검출소자에 대해 종래의 활성층 물질인 P3HT:PCBM과 본 발명에 따른 활성층(240) 물질인 PCDTBT:PCBM의 발광 곡선을 섬광체(scintillator)의 발광 곡선과 비교하였다.
- [0044] 도 3에 도시한 그래프에서와 같이 종래의 P3HT:PCBM가 혼합된 활성층의 경우 약 520nm의 파장대역에서 흡광도(absorbance)가 최고치를 보인 이후 파장이 증가할수록 흡광도가 낮아지다가 600nm 중반 이후부터는 빛을 거의 흡수하지 못하는 양상을 보인다. 그러나, 본 발명의 PCDTBT:PCBM가 혼합된 활성층의 경우 전체 가시광 영역 대역에서 P3HT:PCBM에 비해 상대적으로 우수한 흡광도를 보이며, 특히, CsI(Tl) 섬광체의 발광 곡선을 고려할 경우 피크 레벨 560nm 대비 56% 감소한 영역인 500nm ~ 650nm 영역에서 정합도가 높기 때문에 많은 빛의 흡수로 전류 발생에 우수한 특성을 보인다.
- [0045] 또한, PCDTBT:PCBM의 혼합 비율은 PCDTBT 1중량부에 대하여 PCBM 2 내지 4.5중량부로 이루어지는 것이 바람직하다. 더욱 상세하게는, PCDTBT:PCBM는 섬광체의 스펙트럼 특성과 비교하여 높은 정합도를 갖도록 PCDTBT와 PCBM의 중량비율로 1:4를 갖는 것이 바람직하다.
- [0046] 만약, PCDTBT 1중량부에 대하여 PCBM 2중량부 이하가 되면, 수집 전류 밀도(Collected CurrentDensity, CCD)가 낮아지기 때문에 검출감도가 혼합 비율 1:4 대비 8%이상 급격히 감소하며, 혼합 비율이 1:1에서는 검출감도가 38%나 감소되는 경향을 보인다. 또한, PCDTBT 1중량부에 대하여 PCBM 4.5중량부 이상이 되면, 암 전류 밀도(Dark CurrentDensity, DCD)의 증가와 수집 전류 밀도의 감소로 인한 검출감도의 손실을 보인다. 즉, PCDTBT:PCBM의 혼합 비율이 1:2 이하가 되거나 1:4.5 이상이 되면, 검출감도가 감소되기 때문에 검출감도를 향상시키기 위해 X-선의 선량(dose) 증가가 요구되나, 이는 인체 X-선 검출기 적용시 환자에게 조사되는 피폭량이 증가되는 단점을 초래하게 된다.
- [0047] 계속해서, 제2 전극층(250)은 활성층(240) 상부에 형성될 수 있으며, 전자를 수집하는 역할 즉, 활성층(240)에서 분리된 전자를 받아들이는 역할을 수행한다. 이러한 제2 전극층(250)의 재료는 일함수가 작은 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물 중 하나 또는 하나 이상일 수 있으나 이에 한정하지 않는다. 구체적으로 제2 전극층(250)의 재료는 알루미늄(Al), 아연(Zn), 타타늄(Ti), 인듐(In), 알칼리 금속, 나트륨-칼륨(Na:K)합금, 마그네슘-은(Mg:Ag)합금, 리튬-알루미늄(Li/Al)이층전극, 리튬플루오라이드-알루미늄(LiF/Al)이층전극 중 하나 또는 하나 이상일 수 있으나 이에 한정하지 않는다. 제2 전극층(250)은 DC스퍼터링방식, 열증착 또는 이와 달리 화학적 증착법(CVD), 원자층증착(ALD), 전기도금 및 각종 프린팅기술과 같은 습식방식 등에 의해 형성될 수 있다. 또한, 도 2에서는 생략되었으나 활성층(240)과 제2 전극층(250) 사이에는 생성된 전하의 취득효율을 높이기 위해 Alq3과 같은 전자수송층(미도시)이 더 포함될 수도 있다.
- [0048] 일반적으로, X-선 검출용 유기소자는 크게 광도전체(photoconductor)의 전기적 신호를 직접 받아 영상을 만들어내는 직접변환방식과 유도된 섬광체층(scintillator)(270)의 빛을 집광 소자를 이용하여 전기신호로 변환시켜 영상을 만들어내는 간접변환방식이 있다. 보다 구체적으로, 직접검출방식의 경우 입사되는 X-선에 의해 유기소자의 활성층(240)에서 생성되는 전하를 측정하는 방식이며, 간접검출방식의 경우 검출소자에 섬광체층(270)을 부착하여 섬광체층(270)에 의해 변환된 가시광에 의하여 유기소자의 활성층(240)에서 생성되는 전하를 측정하는 방식이다.
- [0049] 본 발명에 따른 X-선 검출용 유기소자(200)는 상기한 간접변환방식을 적용하기 위해 유기소자의 기판(210) 하부에 섬광체층(270)이 형성된다. 따라서 형성된 섬광체층(270)에 의해 입사되는 X-선이 가시광으로 변화하게 되고, 변화된 가시광이 활성층(240)에 도달하여 활성층(240)에서 생성되는 전하를 측정하게 된다.
- [0050] 섬광체층(270)에 사용될 수 있는 물질로는, 예를 들어, NaI:TI, CsI:TI, Y3Al5O12:Ce, CdWO4, LuAG:Ce,Gd2O2S:Tb등이 사용될 수 있으나, 바람직하게는 표 1에서와 같이 Maximum emission이 540nm를 갖고, PL output이 59000photons/MeV인 CsI:TI가 사용될 수 있다.

표 1

[0051]	Density [g/cm ³]	4.51
	Maximum emission [nm]	540
	Lower wavelength cutoff[nm]	320

Refractive index at maximum emission	1.79
PL output (Photons/MeV)	59000

- [0053]

섬광체층으로 CsI:TI를 사용하였을 때는 섬광체층의 두께를 1mm이하의 두께를 갖도록 하는 것이 바람직하다. 이는, 1mm 보다 두꺼운 섬광체층(270)은 섬광체층(270) 내부에서 생성된 가시광 Photon이 섬광체층(270) 내에서 재흡수가 일어나거나, 후면이 아닌 다른 방향으로 이동되는 이유에 기인하기 때문이다.
- [0054]

도 4 내지 도 8은 본 발명의 X-선 검출용 유기소자의 제작방법을 나타내는 도면이다.
- [0055]

도 4 내지 도 8을 참조하면, 본 발명의 X-선 검출용 유기소자(200)의 제작방법은 기판(210) 상부에 제1 전극층(220)을 형성하는 단계, 제1 전극층(220) 상부에 정공수송층(230)을 형성하는 단계, 정공수송층(230) 상부에 PCDTBT:PCBM의 혼합물로 형성된 활성층(240)을 형성하는 단계, 활성층(240) 상부에 제2 전극층(250)을 형성하는 단계 및 기판(210) 하부에 섬광체층(270)을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0056]

기판(210) 상부에 제1 전극층(220)을 형성하는 단계에서는 도 4에 도시한 바와 같이, 투명 유리나 유연성을 갖는 폴리머 기판(210) 상에 DC 스퍼터링 방식 또는 이와 달리 화학적 증착법(CVD), 원자층 증착(ALD), 졸겔 코팅(sol-gel coating), 전기도금 등에 의해 투명전극인 제1 전극층(220)이 형성될 수 있다. 기판(210)은 사용 직전에 세정공정을 거치며, 아세톤, 알콜, 물 혹은 이들의 혼합 용액에 담근 후 초음파 세정을 실시할 수도 있다. 이러한 투명전극의 두께는 바람직하게는 100~1,000nm일 수 있다. 또한, 사용되는 기판(210)은 바람직하게는 ITO 투명 전극이 코팅된 무알칼리 글라스(Non-Alkali Glass) 기판(210)일 수 있다.
- [0057]

제1 전극층(220) 상부에 정공수송층(230)을 형성하는 단계는 도 5에 도시한 바와 같이, 제1 전극층(220) 상부에 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 바(bar) 코팅법, 닥터블레이드 코팅법, 그라비아 프린팅법 등을 이용하여 정공수송층(Hole Transfer Layer, HTL)(230)을 형성할 수 있다. 이와 같이 형성된 정공수송층(230)의 두께는 바람직하게는 5~300nm일 수 있다. 정공수송층(230) 물질로는 TPD, PEDOT:PSS, G-PEDOT, PANI:PSS, PANI:CSA, PDBT, NPB, 아릴아민기(arylamine group)를 가지는 저분자와 고분자, 방향족아민기(aromatic amine group)를 가지는 저분자와 고분자 동일 수 있다.
- [0058]

정공수송층(230) 상부에 PCDTBT:PCBM로 형성된 활성층(240)을 형성하는 단계에서, 활성층(240)은 도너물질로 CuPc(copper phthalocyanine)과 같은 프탈로 시아닌계 안료, 인디고, 티오인디고계 안료, 멜로시아닌 화합물, 시아닌 화합물 등의 저분자 화합물과 폴리파라페닐렌비닐렌(poly-p-phenylenevinylene; PPV)등과 같은 페닐렌비닐렌계 고분자 유도체, 폴리티오펜(polythiophene), PCPDTBT, P3HT등과 같은 싸이오펜계 고분자 유도체 등을 포함하는 전도성 고분자가 이용될 수 있으나, 본 발명에 따른 바람직한 실시예에 따르면 도너물질로 PCPDTBT가 사용될 수 있다. 또한, 엑셉터 물질로는 풀러렌(fullerene; C60), ICBA, ICBM, PCBM, PC70BM과 같은 풀러렌 유도체, 페릴렌(perylene), PTCBI와 같은 페릴렌 유도체, CdS, CdSe, CdTe, 또는 ZnSe와 같은 반도체 나노입자가 사용될 수 있으나, 본 발명에 따른 바람직한 실시예에 따르면 엑셉터 물질로 PCBM이 사용될 수 있다.
- [0059]

즉, 본 발명에 따른 X-선 검출용 유기소자(200)의 활성층(240) 물질로써 도너물질인 PCPDTBT와 엑셉터 물질인 PCBM를 혼합한 PCDTBT:PCBM 혼합물이 활성층(240)으로 사용될 수 있다. 여기서, PCDTBT:PCBM는 PCDTBT 1중량부에 대하여 PCBM 2 내지 4.5중량부로 이루어지는 것이 바람직하다. 더욱 상세하게는, PCDTBT:PCBM는 섬광체의 스펙트럼 특성과 비교하여 높은 정합도를 갖도록 PCDTBT와 PCBM의 중량비율로 1:4를 갖는 것이 바람직하다.
- [0060]

상기한 PCDTBT:PCBM를 이용하여 활성용액이 형성되면, 활성용액을 정공수송층(230) 상부에 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 스크린 인쇄 공정, 바 코팅, 닥터블레이드 코팅 및 그라비아 프린팅등을 이용하여 활성층(240)을 형성한다. 이렇게 형성된 PCDTBT:PCBM 혼합물을 포함하는 활성층 기반의 X-선 검출용 유기소자(200)는 종래의 P3HT:PCBM 혼합물을 포함하는 활성층 기반의 X-선 검출용 유기소자에 비해 가시광 영역의 흡광도가 우수하여 신호 취득 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0061]

활성층(240) 상부에 제2 전극층(250)을 형성하는 단계에서는 도 7에 도시한 바와 같이, 활성층(240) 상부에 활성층(240)에서 분리된 전자를 받아들이는 역할을 수행하는 제2 전극층(250)이 형성된다. 제2 전극층(250)은 알루미늄(Al), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 인듐(In), 알칼리 금속, 나트륨-칼륨(Na:K)합금, 마그네슘-은(Mg:Ag)합금, 리튬-알루미늄(Li/Al)이층전극, 리튬플루오라이드-알루미늄(LiF/Al)이층전극과 같이 금속전극일 수 있으며, 활성층(240) 상부에 DC 스퍼터링방식, 열증착 또는 이와 달리 화학적 증착법(CVD), 원자층증착(ALD), 전기도금 및 각종 프린팅기술과 같은 습식방식 등에 의해 형성될 수 있다. 도시하지는 않았지만 활성층(240)과 제2 전극층

(250) 사이에는 생성된 전하의 취득효율을 높이기 위해 Alq3과 같은 전자수송층(미도시)이 활성층(240) 상부에 잉크젯방식, 오프셋 인쇄방식, 그라비아 인쇄방식 등으로 더 형성될 수 있다.

[0062] 제2 전극층(250)을 형성하는 단계 이후에는, 봉지(Encapsulation) 공정을 수행하는 단계를 더 포함할 수 있다. 봉지 공정은 유기소자를 공기 중의 수분과 산소로부터 보호하기 위해 제1 전극층(220), 정공수송층(230), 활성층(240) 및 제2 전극층(250)의 외부를 감싸도록 봉지층(260)이 형성될 수 있다.

[0063] 기관(210) 하부에 섬광체층(270)을 형성하는 단계는 도 9에 도시한 바와 같이, 상술한 봉지 공정에 의해 봉지층(260)을 형성한 이후에, 제작된 유기소자와 섬광체층(270) 사이의 광학적 손실을 최소화하기 위한 광학적 접착제(Optical Glue)등을 이용하여 섬광체층(270)이 유기소자의 기관(210)하부에 형성될 수 있다.

[0065] 실험예

[0066] 도 9는 본 발명에 따른 X-선 검출소자의 X-선 노출시 검출된 전하량을 나타내는 그래프이다.

[0067] 도 9를 참조하면, 본 발명에 따른 실험예는 PCDTBT:PCBM를 기반으로 제작된 간접 방식 검출소자에서 X-선을 온, 오프하여 X-선을 조사하였을 때 생성된 전하량을 통해 소자의 성능을 평가하는 방식으로 진행하였다. 본 실험을 위해 의료용으로 주로 이용되는 관전압 80kVp, 63mAs의 인가 조건에서 본 발명의 유기소자(200)에 0.2~1.0V의 직류전압을 인가하여 X-선이 조사되었을 때 생성된 전하량을 음극에서 측정하였다.

[0068] 측정결과 도 9에 도시한 바와 같이, 0.2V에서 1.0V로 인가전압이 증가할수록 음극에서 측정되는 전하량이 증가되는 것을 확인할 수 있다.

[0069] 측정된 전하량을 기반으로 하여 본 발명에 따른 간접변환방식의 X-선 검출소자(200)에 대한 수집 전류 밀도(Collected Current Density, CCD), 암 전류 밀도(Dark Current Density, DCD) 및 X-선 검출감도(Sensitivity)를 각각 계산할 수 있다.

[0070] 수집 전하 밀도를 계산하기 위한 수식을 수학적 식 1에 나타내었다.

수학적 식 1

$$Collected\ Current\ Density\ [mA/cm^2] = \frac{Charges\ during\ X - ray\ ON\ [nC]}{Exposed\ Time\ [s] \cdot Detection\ Area\ [cm^2]}$$

[0071]

[0072] 여기서, Exposed Time[s]*Detection Area[cm²]는 X-선 검출 영역을 의미하고, Charges during X-ray ON[nC]는 X-선이 조사될 때의 측정된 전하량을 의미한다.

[0073] 또한, 암 전류 밀도를 계산하기 위한 수식은 수학적 식 2에, 검출감도를 계산하기 위한 수식은 수학적 식 3에 각각 나타내었다.

수학적 식 2

$$Dark\ Current\ Density\ [mA/cm^2] = \frac{Charges\ during\ X - ray\ OFF\ [nC]}{Exposed\ Time\ [s] \cdot Detection\ Area\ [cm^2]}$$

[0074]

수학적 식 3

$$Sensitivity\ [mA/Gy \cdot cm^2] = \frac{Current\ during\ X - ray\ ON\ [mA] - Current\ during\ X - ray\ OFF\ [mA]}{Absorbed\ Dose\ [Gy] \cdot Detection\ Area\ [cm^2]}$$

[0075]

- [0077] 여기서, Absorbed Dose[Gy]는 피폭 선량, Detection Area[cm²]는 X선 검출 영역을 의미하고, CurrentduringX-ray ON은 X선이 조사될 때의 측정된 전하량을 의미한다.
- [0078] 상술한, 수집 전류 밀도, 암 전류 밀도 및 X-선 검출감도를 이용하여 본 발명에 따른 PCDTBT:PCBM 혼합 물질로 형성된 활성층을 포함하는 X-선 검출소자를 종래의 P3HT:PCBM 혼합 물질로 형성된 활성층을 포함하는 X-선 검출소자를 비교군으로 선정하여 비교 실험을 실시하였다.
- [0079] 도 10은 본 발명의 PCDTBT:PCBM 혼합 비율에 따른 간접변환방식의 X-선 검출소자의 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0080] 도 10을 참조하면, PCDTBT:PCBM 혼합 비율중 1:2 ~ 1:4.5에서 수집 전류 밀도, 암 전류 밀도 및 X-선 검출감도 특성이 높게 측정 되었으며, 특히, PCDTBT:PCBM의 혼합 비율중 1:4에서 수집 전류 밀도(CCD)=215.23nA/cm², 암 전류 밀도(DCD)=7.59 nA/cm², X-선 검출감도(Sensitivity)=1.55mA/Gy ·²로 가장 우수한 특성이 나타남을 확인할 수 있다.
- [0081] 즉, 혼합 비율이 1:2 이하가 되면, 도 10에서와 같이, 수집 전류 밀도가 낮아지기 때문에 검출감도가 가장 높은 혼합 비율 1:4 대비 8%이상 급격히 감소하며, 혼합 비율이 1:1에서는 검출감도가 38%나 감소되는 경향을 보인다. 또한, 혼합 비율이 1:4.5 이상이 되면, 암 전류 밀도의 증가와 수집 전류 밀도의 감소로 인한 검출감도의 손실을 보인다. 즉, PCDTBT:PCBM의 혼합 비율이 1:2 이하가 되거나, 1:4.5 이상이 되면, 검출감도가 감소되기 때문에 검출감도를 향상시키기 위해 X-선의 선량(dose) 증가가 요구되나, 이는 인체 X-선 검출기 적용시 환자에게 조사되는 피폭량이 증가되는 단점을 초래하게 된다.
- [0082] 도 11은 본 발명의 PCDTBT:PCBM 혼합 비율에 따른 X-선 검출소자의 IPCE 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0083] 도 11을 참조하면, 도 11은 회전속도(spin rate)를 1100rpm으로 고정하고 PCDTBT:PCBM의 혼합 비율을 변경하며, IPCE(Incident Photon-to-Current Efficiency) 특성을 측정한 그래프이다.
- [0084] 도 11에 도시한 바와 같이, 섬광체의 발광 파장에 인접한 부분에서 PCDTBT:PCBM의 혼합 비율이 1:2 ~ 1:4.5 범위가 상대적으로 우수한 IPCE 특성이 나타남을 확인할 수 있다. 또한, PCDTBT:PCBM의 혼합 비율중 1:4에서 가장 우수한 IPCE 특성이 나타남을 확인할 수 있다. 따라서, PCDTBT:PCBM의 혼합 비율이 1:4로 형성된 활성층이 섬광체와 결합 시 X-선 검출소자의 검출감도를 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0085] 도 12는 본 발명의 PCDTBT:PCBM이 혼합된 활성층의 두께에 따른 특성 변화를 나타내는 그래프이다.
- [0086] 도 12를 참조하면, 도 12는 PCDTBT:PCBM의 혼합 비율중 특성이 가장 우수한 1:4 혼합 비율로 형성된 활성층의 두께를 변경하며 실험한 결과이며, 활성층의 두께 변경에 따른 수집 전류 밀도, 암 전류 밀도 및 X-선 검출감도를 측정한 결과를 나타낸다.
- [0087] 도 12에 도시된 바와 같이, PCDTBT:PCBM이 혼합된 활성층의 두께가 65nm ~ 90nm 범위에서 수집 전류 밀도, 암 전류 밀도 및 X-선 검출감도가 향상되는 것을 확인할 수 있다. 만약, 활성층의 두께가 65nm 이하인 경우, 얇은 두께로 인한 급격한 암 전류 밀도의 증가(85nm 두께 대비 98%이상 증가)로 도 12에서와 같이, 검출감도가 감소하는 경향을 보이며, 활성층의 두께가 90nm 이상의 두께를 가지면 X-선 검출기의 경우, 활성층에서 생성된 전하가 전극으로 이동하며 발생하는 손실로 인한 수집 전류 밀도의 감소로 검출감도가 감소하게 된다. 따라서, 활성층의 두께가 90nm 이상이 되면 검출감도를 증가시키기 위해 X-선의 선량(dose) 증가가 요구되기 때문에 환자에게 조사되는 피폭량이 증가되는 단점을 초래하게 된다.
- [0088] 또한, PCDTBT:PCBM이 혼합된 활성층의 두께 중에서는 두께가 85nm 일 때, 수집 전류 밀도=235.58nA/cm², 암 전류 밀도=9.68nA/cm², X-선 검출감도=1.69mA/Gy ·²로 가장 우수한 특성이 나타남을 확인할 수 있다.
- [0089] 도 13는 X-선 검출용 유기소자의 두 가지 활성층 물질(P3HT:PCBM, PCDTBT:PCBM)에 대한 민감도와 암 전류 밀도를 비교하기 위한 그래프이다.
- [0090] 또한, 도 13에 도시된 그래프에 따른 데이터를 표 2에 나타내었다.

표 2

Active Layer Materials	Sensitivity	Dark CurrentDensity
	[nC/mR*cm ²]	[nA/cm ²]
P3HT:PCBM	1.12	11.49
PCDTBT:PCBM	1.69	9.68
Rate of change	+ 33.7 %	- 18.7 %

[0091]

[0092]

[0093]

[0094]

[0095]

도 13 및 표 2를 참조하면, 본 발명에 따른 PCDTBT:PCBM 기반 X-선 검출용 유기소자(200)의 경우 종래의 P3HT:PCBM 기반 X-선 검출용 유기소자에 비해 동일 전압 조건에서 X-선 검출감도가 33.7% 향상된 것을 확인할 수 있으며, 암 전류(X-선이 없는 상황에서 동일 전압을 인가 시 유기검출소자에서 측정되는 전류) 밀도의 경우 18.7% 감소된 효과를 확인할 수 있다.

상술한 바와 같이, 종래의 P3HT:PCBM의 혼합물질을 기반으로 한 활성층(240)을 포함하는 X-선 검출용 유기소자의 경우 가시광 영역의 흡광도가 저조하여 조사된 X-선이 섬광체에 의해 빛으로 변환되어 검출소자에 입사될 경우 그 흡수율이 낮은 단점을 가지고 있으나, 본 발명에 따른 PCDTBT:PCBM 혼합물질을 기반으로 한 활성층(240)을 포함하는 X-선 검출용 유기소자(200)의 경우 종래의 P3HT:PCBM 대비 가시광 영역의 흡광도가 우수하여 신호 취득 효율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

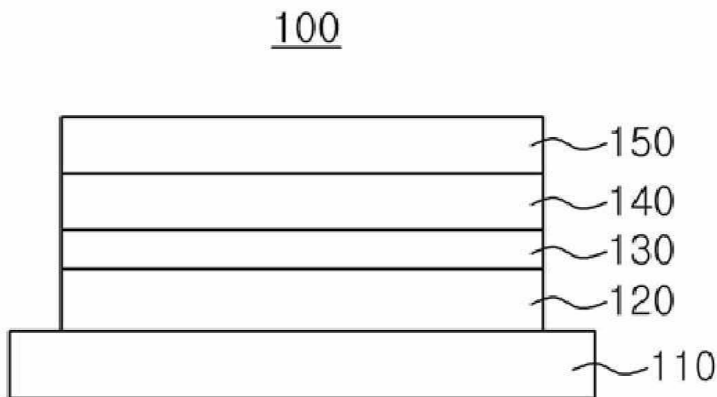
한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

부호의 설명

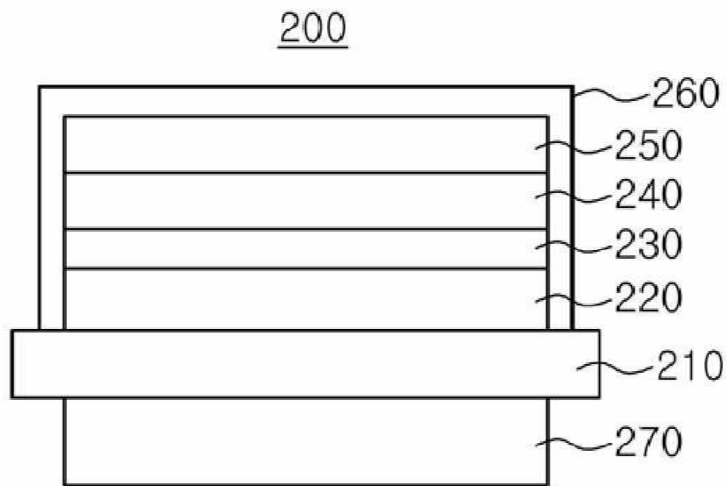
- 210 : 기판 220 : 제1 전극층
- 230 : 정공수송층 240 : 활성층
- 250 : 제2 전극층 260 : 봉지층
- 270 : 섬광체층

도면

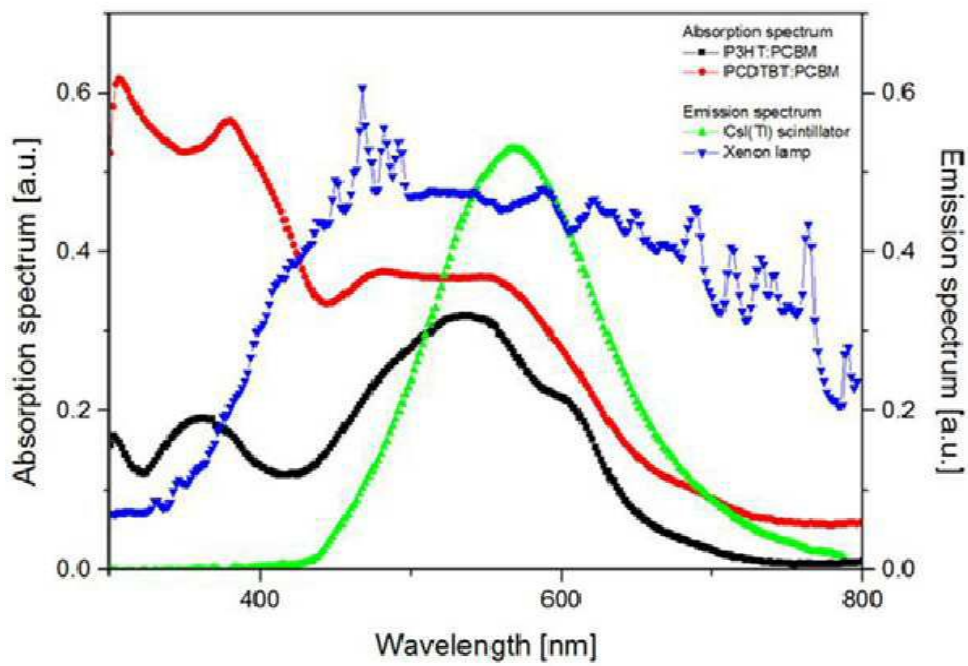
도면1



도면2



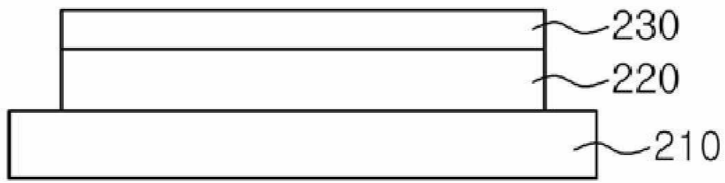
도면3



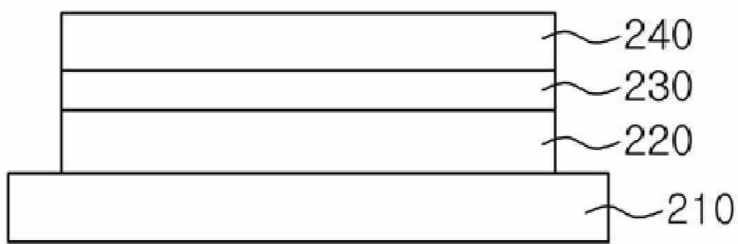
도면4



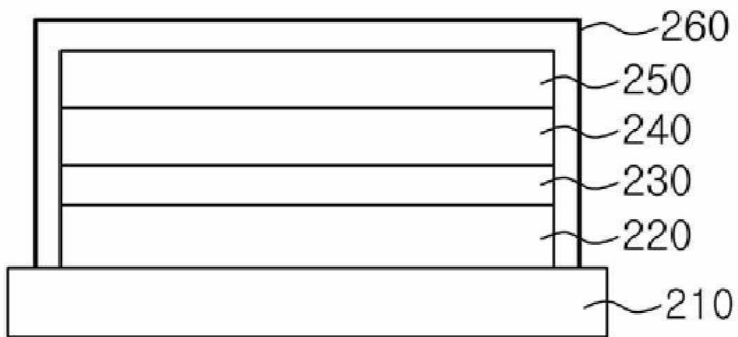
도면5



도면6



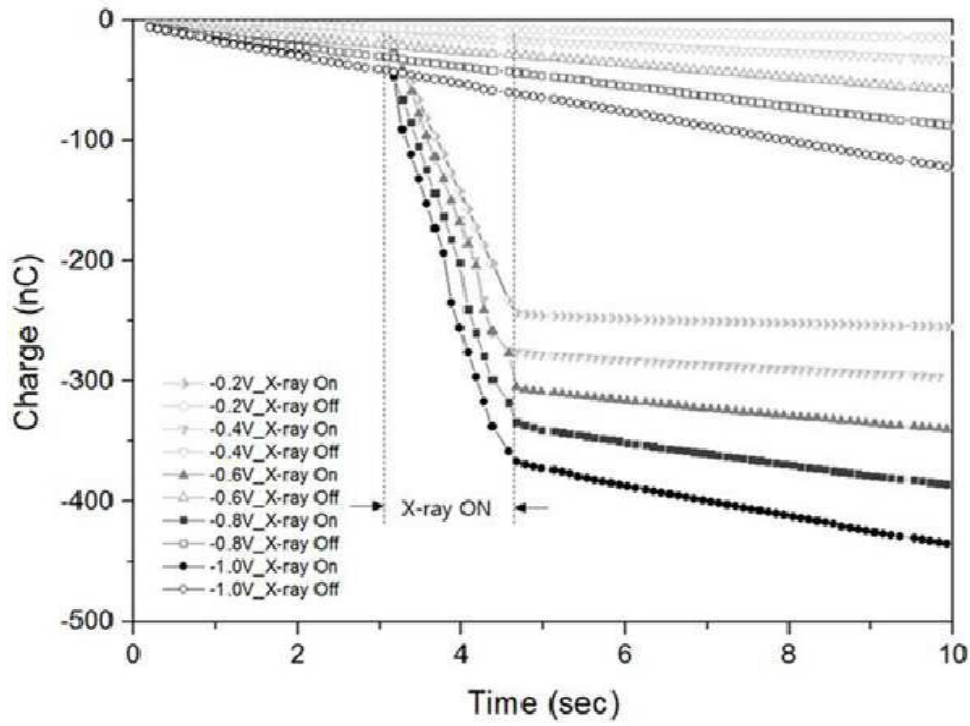
도면7



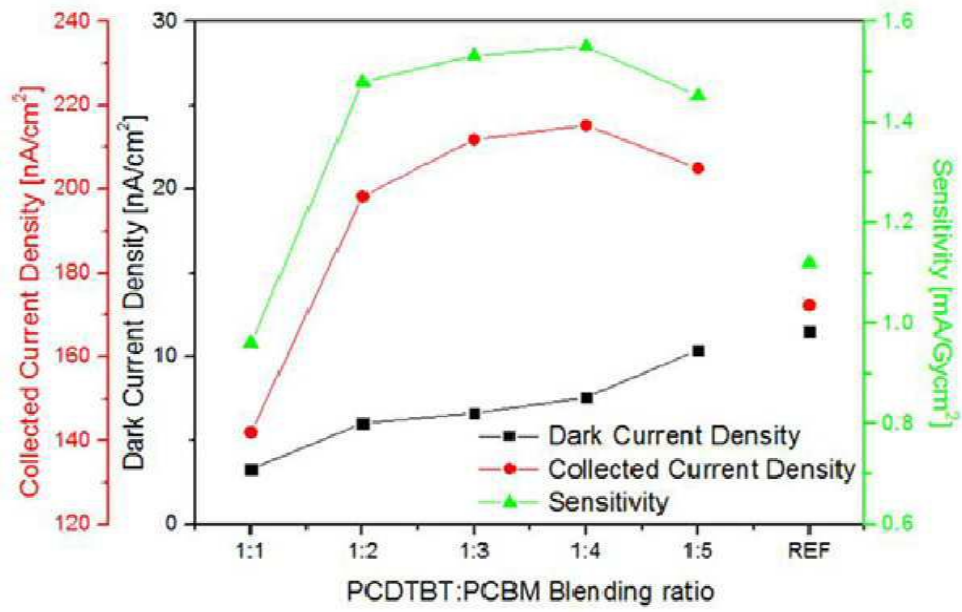
도면8



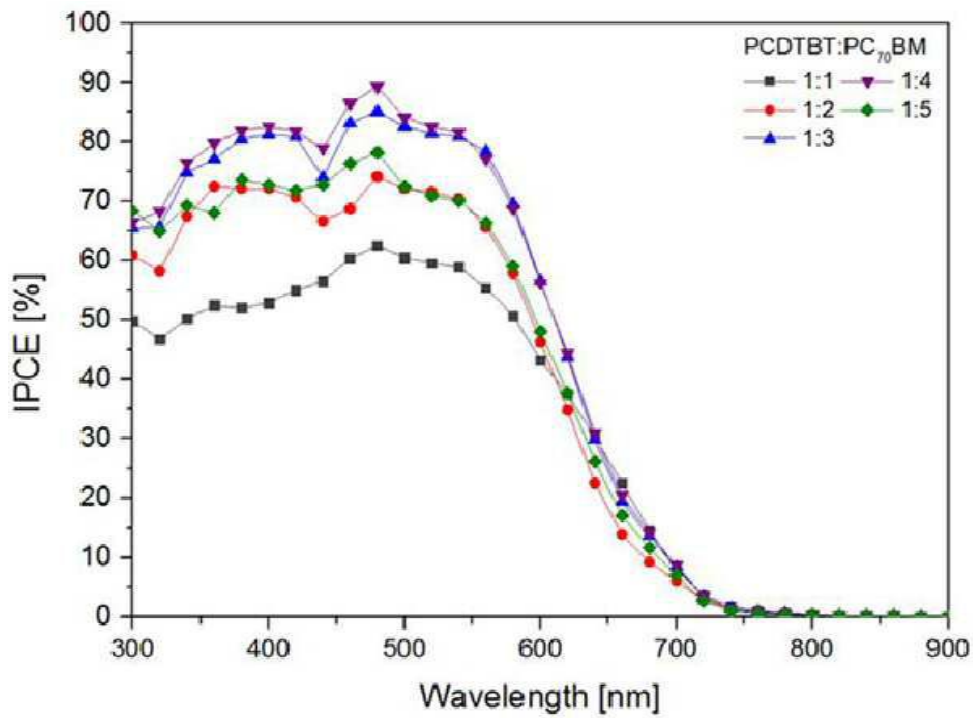
도면9



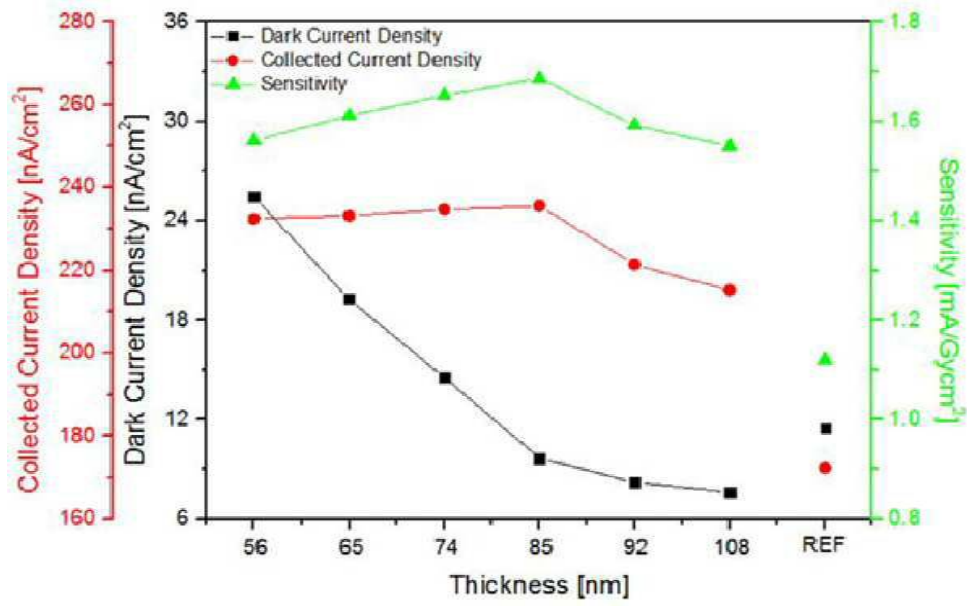
도면10



도면11



도면12



도면13

