

低エネルギー逆光電子分光法の開発と 有機エレクトロニクスへの応用

吉田 弘幸

有機半導体の LUMO 準位 (空準位、電子親和力) のエネルギーについての情報は、電子伝導に関わることから有機エレクトロニクスにとって重要である。それにもかかわらず、これまで適当な実験手法がなく、測定が困難であった。我々は、低エネルギー逆光電子分光法という新しい測定法を開発し、有機デバイスと同じく薄膜試料についての空準位の精密測定が可能になった。本稿では、その原理や特徴について述べる。また、有機発光素子や有機太陽電池などの有機エレクトロニクスへの本手法の応用例についても紹介する。

Keywords: low-energy inverse photoemission spectroscopy, organic semiconductor, electron affinity, LUMO level, unoccupied states, organic light-emitting diode, organic photovoltaic cell

京都大学 化学研究所
yoshida@e.kuicr.kyoto-u.ac.jp
〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

Development of low-energy inverse photoemission spectroscopy and its application to organic electronics. Hiroyuki YOSHIDA.
Institute for Chemical Research, Kyoto University (Gokasho, Uji 611-0011)

1. まえがき

有機発光素子（有機 EL 素子、OLED）や有機太陽電池(OPV)など、有機半導体を利用したデバイスは、軽量、フレキシブルなどの物理的特徴をもち、製造に塗布プロセスが利用できるため大幅な製造コストの低減が期待される次世代の半導体デバイスとして注目されている。これらの半導体デバイスでは、ホールと電子が動くことで動作する。このことから、デバイス設計や材料選択、分子設計にあたっては、ホール伝導を担う HOMO（Highest Occupied Molecular Orbital）準位と電子伝導を担う LUMO（Lowest Unoccupied Molecular Orbital）準位の両方を正確に知ることが必要である。

例として、OLED と OPV のエネルギーダイアグラムの模式図を図 1 に示す。OLED では、図 1a に示すようにホール輸送層（HTL）、電子輸送層（ETL）、発光層（EL）などから成る多層構造が開発され、HOMO 準位、LUMO 準位のエネルギーを細かく調整することで、外部量子効率の改善や駆動電圧の低電圧化が図られてきた。一方、図 1b の OPV では、光励起により発生したエキシトンをドナー（p 型）とアクセプター（n 型）の 2 種類の有機半導体層の界面で電荷分離し発電する。変換効率と HOMO 準位、LUMO 準位の関係が提案されており、材料設計・選択の指針となっている¹。

このような HOMO、LUMO の電子準位の測定法には、要求される条件がある。まず、デバイスと同じく薄膜試料について測定すること、そしてホールや電子の伝導に関わるエネルギー準位が測定できることである。さらに、0.1 eV 以内の再現性があり、測定可能な試料に制約が少ないことも要件である。HOMO 準位の測定法として広く普及している光電子分光法（photoemission spectroscopy; PES）や光電子収量分光法（photoemission yield spectroscopy, PYS）は、これらの条件を満たす優れた実験手法である。これに対して、LUMO 準位については、これらに匹敵する測定法、すなわち前述の条件を満たす測定法はなかった。

最近、筆者は低エネルギー逆光電子分光法（low-energy inverse photoemission spectroscopy, LEIPS）という実験手法の開発に成功し、有機半導体の薄膜試料について、上記の条件を満たす LUMO 準位の精密測定が初めて可能になった^{2,3}。本稿では、その原理や特徴を紹介したい。

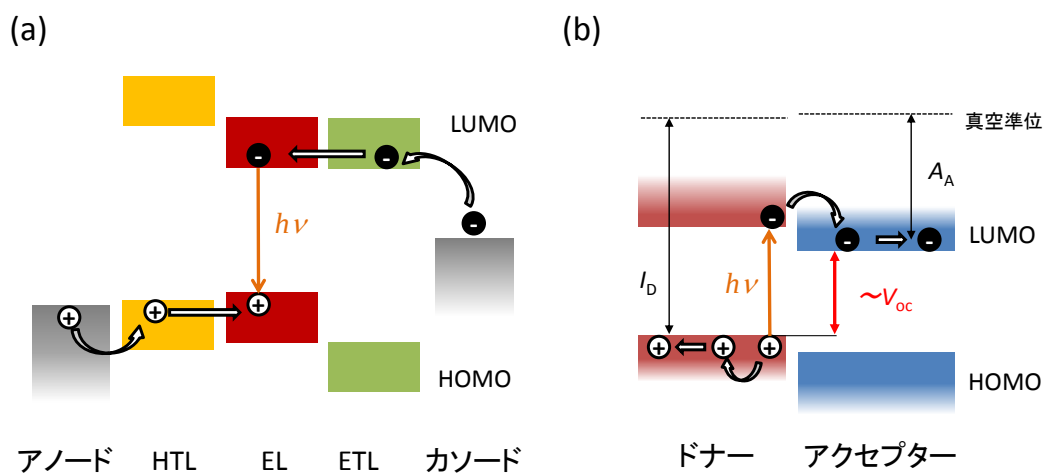


図 1 : (a)有機 EL 素子と(b)有機太陽電池のエネルギーダイアグラムの模式図。

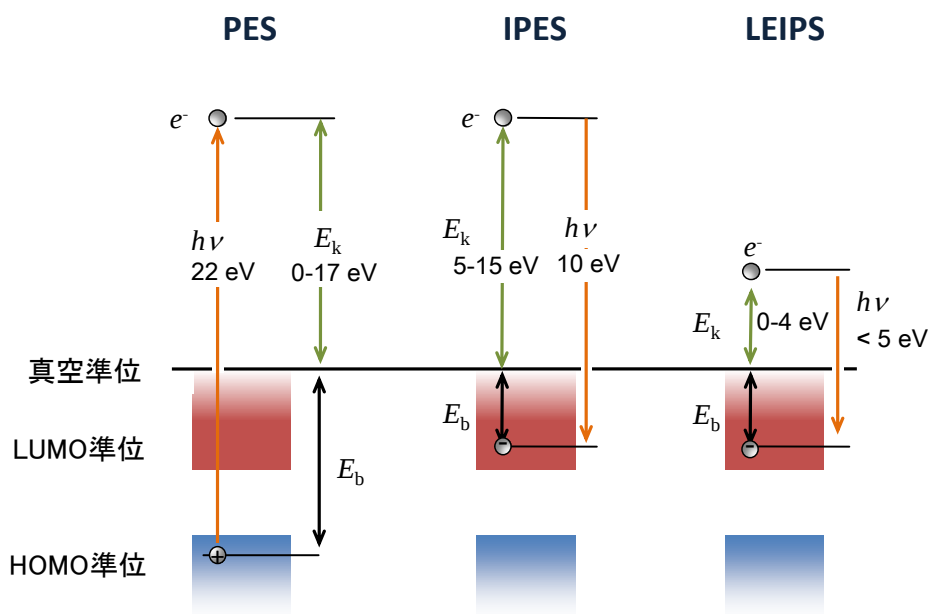


図 2 : エネルギー準位を調べる主な実験手法。光電子分光法 (PES)、従来の逆光電子分光法 (IPES)、低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPS) と典型的なエネルギーを示した。

2. 逆光電子分光法 (IPES)

図 2 に PES と IPES の原理を示す。PES では、エネルギー $h\nu$ のそろった真空紫外光や X 線を試料に照射し、放出される電子の運動エネルギー E_k を測定することで、HOMO 準位の電子束縛エネルギー E_b を調べる。光電子放出により、実効的にホールが注入されるので、ホール伝導準位を調べることができる実験手法である。真空準位を基準としたスペクトルの立ち上がりのエネルギーは、イオン化エネルギーに対応する。

逆光電子分光法 (IPES) では、試料にエネルギー E_k のそろった電子を照射し、この電子が LUMO 準位に緩和するときの発光 $h\nu$ を観測する。これにより、空準位の電子束縛エネルギー E_b を調べることができる。IPES は、PES の逆過程とみなすことができ、これが名前の由来である。スペクトルの立ち上がりは、電子親和力に対応する。PES も IPES も、デバイスと同じく薄膜試料に適用できること、伝導に関わる準位を直接測定することができることが特徴である⁴。また、測定されたスペクトルの強度は、状態密度を反映するため、電子構造の詳細な研究が可能である。

IPES は、このように LUMO 準位の測定法として原理的には優れており、価電子準位の PES と相補的な測定法である。しかし、信号強度がきわめて低いことから、実験が難しく、PES に比べるとほとんど使われていない。理論研究によれば、PES に対する IPES 過程の断面積は、エネルギーに依存し、X 線領域 (1 keV) では 10^{-3} 、真空紫外領域 (10 eV) では 10^{-5} 程度しかない⁵。このことから、IPES では、大量の電子を試料に照射し、微弱光のエネルギーを高感度で分析しなければならない。

光の分析には分光器が一般的である。しかし、分光器は光検出の効率が低いことから、IPES では 1970 年代後半に Dose により開発されたバンドパス光検出器が使われてきた(図 3a)⁶。この光検出器では、ヨウ素ガス (I_2) を充填したガイガー・ミュラー管が I_2 のイオン化エネルギーである 9.23 eV 以上のエネルギーの光に対して感度をもち、フッ化カルシウム板 (CaF_2) が 10.2 eV 以上の光を通さないことから、中心エネルギー 9.7 eV (波長 130 nm の真空紫外光)、半値幅 0.8 eV のバンドパス特性が得られる。量子収率が高く、光の捕集効率もよいことから、検出効率が高い。その後、分解能を向上させるため、バンドパス検出器のフィルター材料やフィルター温度を変える、ガイガー・ミュラー管の充填ガスを変えるなど多くの工夫がされてきた。

しかし、この光検出器の感度特性は、バンドパス検出器を構成する物質の性質で決定されるため、分解能や中心波長を大きくは変えられない。実用的なバンドパス検出器の分解能は約 0.4 eV であり、そのために IPES の分解能は 0.5 eV 程度に制限される。

多くの有機半導体の電子親和力は 5 eV 以下である。このバンドパス光検出器は 10 eV 付近の光を検出することから、有機半導体の空準位測定をするには、電子線のエネルギーを 5 ~ 15 eV の範囲で走査しなければならない。このような高いエネルギーの電子を大量に照射するため、IPES では有機試料は損傷を受けるというもう一つの問題がある。

このように、原理的には IPES は有機半導体の LUMO 準位を測定する理想的な手法であるが、低分解能と試料損傷という二つの問題を解決しなければ実用にならない。

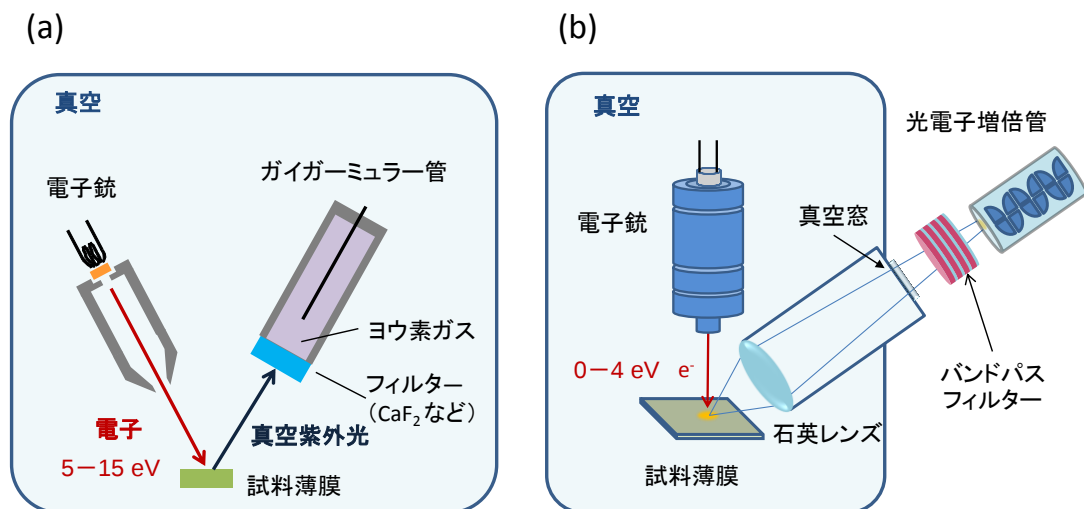


図 3 : (a) 従来の逆光電子分光法 (IPES) ⁶ と (b) 低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPS) ⁷ の実験装置。

3. 低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPS) の開発と原理・特徴

筆者は、このような IPES の根本的な改良に取り組んできた。まず電子線による試料損傷を防ぐアイデアとして、電子の運動エネルギーを有機分子の損傷閾値⁸よりも低い 4 eV 以下にした(図 2)。これにより、有機試料の損傷をほぼ無視できる程度にまで低減することができる。電子の運動エネルギーを下げると、エネルギー保存則により放出される光のエネルギーも 5 eV 以下 (波長で 250 nm 以上) の近紫外光になる。

このような近紫外光の検出には、波長選択に誘電多層膜バンドパスフィルターが使える。このフィルターは、屈折率の異なる 2 種類の物質をそれぞれ 1/4 波長の厚さで積層した多層膜で構成されており、光の干渉効果を用いてバンドパス特性を実現する。このため、分解能は 0.1~0.2 eV と従来の IPES 用バンドパス検出器の 2 倍~7 倍に向上した。また、中心波長を近赤外から近紫外域で変えられる。しかもフィルターの透過率は 60%~90% と高いため、高感度の光電子増倍管と組み合わせることで、高い光検出効率を実現できる。

この他にも近紫外光を検出することの利点として、集光用レンズや光電子増倍管などの光学部品に、安価で実績のある市販品が使えること、酸素による検出光の吸収がないため大気中に光検出器を設置できることが挙げられる。また、バンドパスフィルターの代わりに小型分光器を使うことで、さらに分解能を改善することも可能である⁹。

このようなアイデアに基づいて製作した装置の概略を、従来の IPES と比較して図 3 に示す⁷。LEIPS では、真空中で電子銃からの電子を試料に照射し、放出された光を石英のレンズで集光して真空外に取り出す（図 3b）。これをバンドパスフィルターと光電子増倍管を用いて検出する。この装置を用いて測定した銅フタロシアニン(CuPc)のスペクトルを図 4a に示す。検出光のエネルギーを変化させると、それに応じてスペクトルが形状を変えずにシフトする。これは、スペクトルが、エキシトンの発光や始状態の影響ではなく、LUMO 準位を正しく観測していることを示している。真空準位（図 4a 点線）を基準とした LUMO 準位の下端である LEIPS スペクトルの立ち上がり（図 4a の矢印）から、CuPc の電子親和力を 3.1 eV と決定した。本研究の方法では、バンドパスフィルターの波長を変えて測定することで、系統誤差を除くことができる。このため、分解能の向上と相まって、精密な電子親和力決定が可能である。

図 4b は、電子線照射による試料損傷を評価するため、CuPc について 1 回約 1 時間の測定を繰り返してスペクトルの変化を観察したものである。14 時間の測定後でも試料損傷は認められない。これに対して、従来の IPES と同条件で電子を照射すると、通常の測定時間である 30 分から 1 時間後には、スペクトルの形状が大きく変化しており、試料が損傷していることがわかる。フタロシアニンは、有機分子の中で電子線照射に対して強く¹⁰、他の有機半導体を従来の IPES で試料損傷なく測定することは困難であることがわかる。

装置の分解能を調べるために、光検出に半値幅 0.05 eV のバンドパスフィルターを使用して高配向熱分解黒鉛(HOPG)の鏡像準位を測定したのが図 4c である。ピーク幅が装置の全分解能に対応し、0.25 eV と見積られる。この分解能は、従来の IPES の 2 倍である。装置の分解能は、電子線のエネルギー広がりや光検出器の分解能で決まる。従来の IPES の分解能は光検出器により制限されていたが、本方式では、光検出の分解能が大きく向上したことから電子線のエネルギー広がり約 0.25 eV により制限されている。このことは、電子線をエネルギー分析器などにより単色化すれば¹¹、さらに高分解能が達成できることを示している。

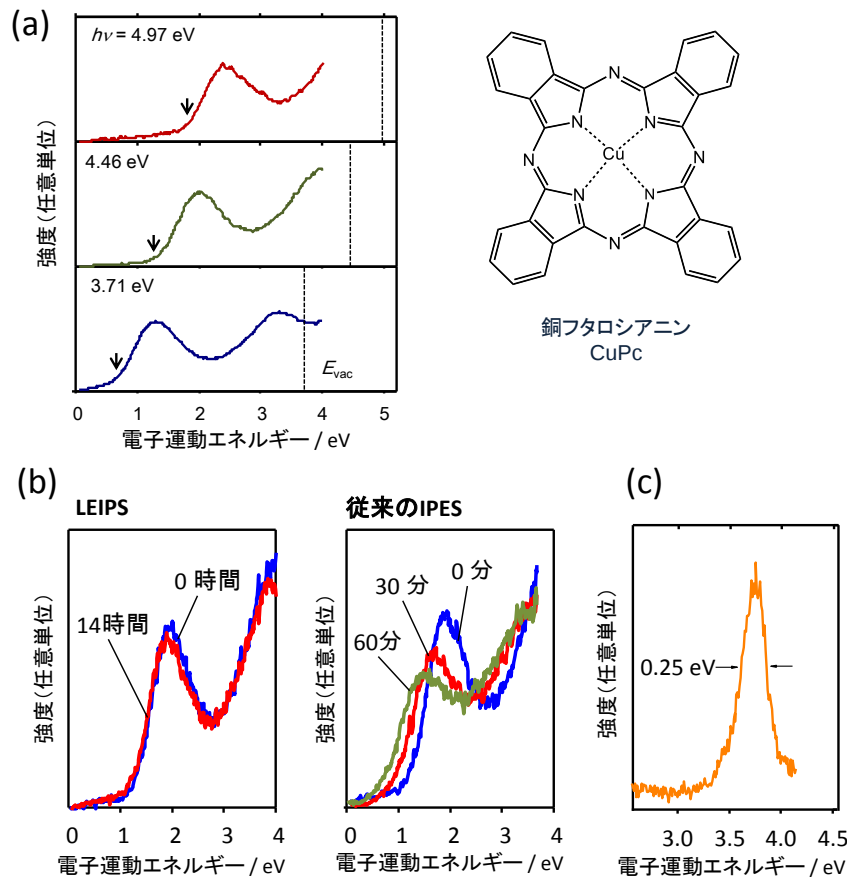


図 4 : (a)銅フタロシアニン (CuPc) の分子構造と低エネルギー逆光電子分光 (LEIPS) のスペクトル。数値は検出光エネルギー、点線は真空準位、矢印はスペクトルの立ち上がりを示す。真空準位を基準としたスペクトルの立ち上がりが電子親和力である。(b) 電子線照射による CuPc の試料損傷を調べたもの。LEIPS では 14 時間の測定でも試料損傷は見られないが、従来の IPES と同じ 10 eV の電子を照射すると一時間以内に試料損傷によりスペクトル変化する。(c) HOPG の鏡像準位の LEIPS スペクトルで、線幅が装置の分解能を示す。

4. 有機デバイス研究への応用

このように開発した LEIPS を、これまでに、有機半導体のバンドギャップ (transport gap) を決定したり¹²、有機薄膜トランジスタの電子注入障壁を調べる¹³、OPV の代表的なアクセプターであるフラーレン誘導体 PCBM の結晶化に伴う電子準位の変化を詳細に追跡する¹⁴など、基礎研究やデバイス研究に適用してきた。以前は、困難であった固体試料の電子親和力が精密に測定可能となったことで、従来の常識を覆す新しい知見が多く得られている。

その中から、最近の OLED と OPV 研究への応用例を 2 つ紹介する。有機エレクトロニク

スでは、従来は、電子親和力を、(1) PES や PYS で求めたイオン化エネルギーから、紫外可視分光法により測定した光学ギャップの値を差し引く、(2) 溶液中でのサイクリックボルタンメトリーで求めた還元電位から見積もるという方法が広く使われてきた。以下の例は、従来法で求めた電子親和力では詳細な研究ができないことを示す好例でもある。

4.1 有機 EL 材料の電子親和力の測定

有機 EL 材料に使われる代表的な材料であるホール輸送材料 tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine (TCTA)、ホスト材料 4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP)、
燐光材料 tris(2-phenylpyridinato)iridium(III) (Ir(ppy)_3)、電子輸送材料 (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) (BCP)、tris(8-hydroxyquinolato)aluminium (Alq_3)と、近年開発された熱活性化遅延蛍光材料(thermally activated delayed-fluorescent material; TADF)である 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN)の電子親和力を LEIPS により決定した(図 5)¹⁵。

従来は、これらの材料の電子親和力は、HOMO—LUMO ギャップの代わりに光学ギャップをイオン化エネルギーから引くという方法で見積もられてきた¹⁶⁻¹⁸。比較のため、図 5 にこれらの値を点線で示す。光学ギャップは、実際のバンドギャップよりもエキシトン束縛エネルギーのため 0.2—1 eV 程度狭い¹⁹⁻²¹。また、電子遷移には選択率があるため、すべての HOMO—LUMO 遷移が観測されるわけではない。たとえば、 C_{60} の HOMO-LUMO 遷移は禁制遷移である。

TCTA と 4CzIPN 以外では、従来値に比べて LEIPS で決定した LUMO 準位は 1 eV 以上高く、大きなエキシトン束縛エネルギーをもつことがわかる。このため、カソードから有機層への電子注入障壁は、従来信じられていた値よりも 1 eV 以上大きいことになる。カソード材料としてよく使われるアルミニウムや銀などの仕事関数は 4 eV 以上であるから、電子注入障壁は 2 eV 以上になると考えられる。今後、電子注入過程については、再検討が必要であろう。

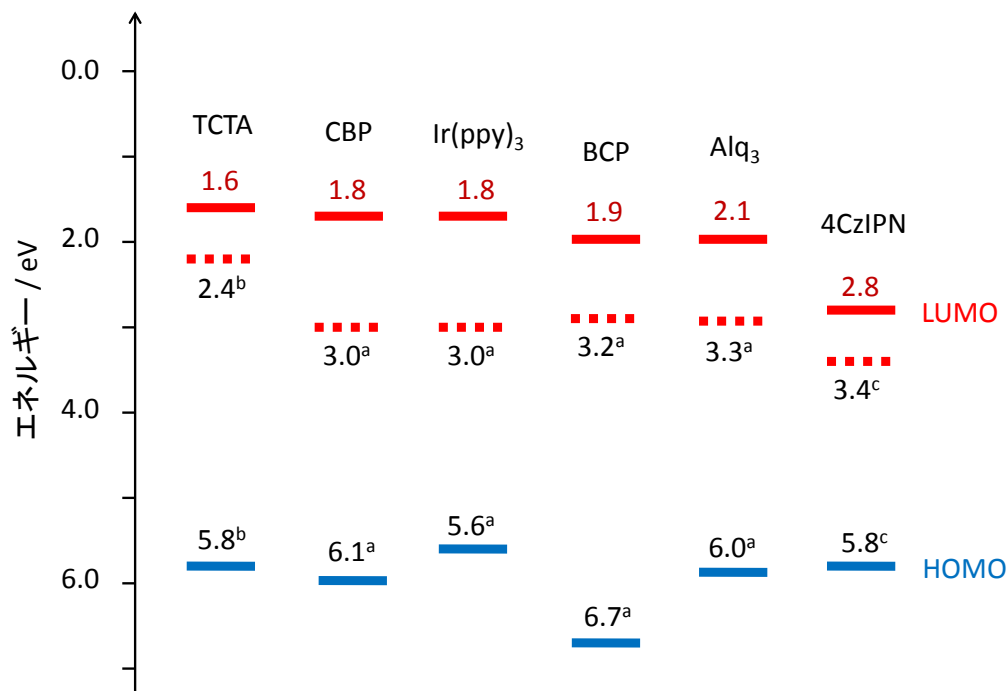


図 5：有機 EL 材料の電子親和力（赤、実線）とイオン化エネルギー（青）、イオン化エネルギーと光学ギャップから求めた電子親和力（赤、点線）¹⁵。文献値 a¹⁶、b¹⁷、c¹⁸。

4.2 有機太陽電池のアクセプター材料の電子親和力と開放端電圧

有機太陽電池（OPV）では、C₆₀ や C₇₀ などのフラーレン誘導体がアクセプターとして広く用いられている。そこで、C₆₀、C₇₀、[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM)、[6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₁BM)、[6,6]-diphenyl C₆₂ bis(butyric acid methyl ester) (bis-PCBM)、indene-C₆₀ bisadduct (ICBA)の電子親和力を決定して、OPVの開放端電圧 V_{oc} との関係を検討した²²。主な分子の分子構造と電子親和力を図 6a に示す。図 1b に示したエネルギーダイヤグラムのように、有機太陽電池の開放端電圧 V_{oc} と、ドナーのイオン化エネルギー I^D とアクセプターの電子親和力 A^A の差には、電子の素電荷を e とすると、次のような関係があることが広く受け入れられている²³。

$$e V_{oc} = (I^D - A^A) - \Delta E \quad (1)$$

ここで、 ΔE は 0.3 ~0.5 eV の定数である。5 種類のドナーと前述の 6 種類のアクセプター（フラーレン誘導体）とを組み合わせで作製した 28 種類の太陽電池の V_{oc} について、 $(I^D - A^A)$ と V_{oc} の関係を比較したのが図 6b である。なお、 I^D には薄膜試料について PES または PYS により測定した文献値を、また V_{oc} にはバルクヘテロ接合についての文献値を用いた。束縛をかけずに一次式でフィッティングしたのが黒の点線であり、青の実線の (1) 式の関係とはよく一致しない。むしろ、赤の実線、

$$e V_{oc} = a (I^D - A^A) \quad (2)$$

のように、比例定数 $a=0.6$ の原点を通る直線がよくあらわされる。

一致しない理由としては、いくつかの要因が考えられる。文献 23 の Brabec らは、(1)式を導く際に薄膜について測定した I^D , A^A の代わりに、サイクリックボルタンメトリーにより溶液中で測定した酸化還元電位を用いたことは一因である。我々は、これまでも酸化還元電位から求めた準位では太陽電池動作が説明できず、PYS と LEIPS で求めたイオン化エネルギーと電子親和力で説明できる例を見つけている²⁴。これらの例は、OPV の動作を詳細に議論する際には、PES/PYS と LEIPS により薄膜についての測定値を用いなければならないことを示している。

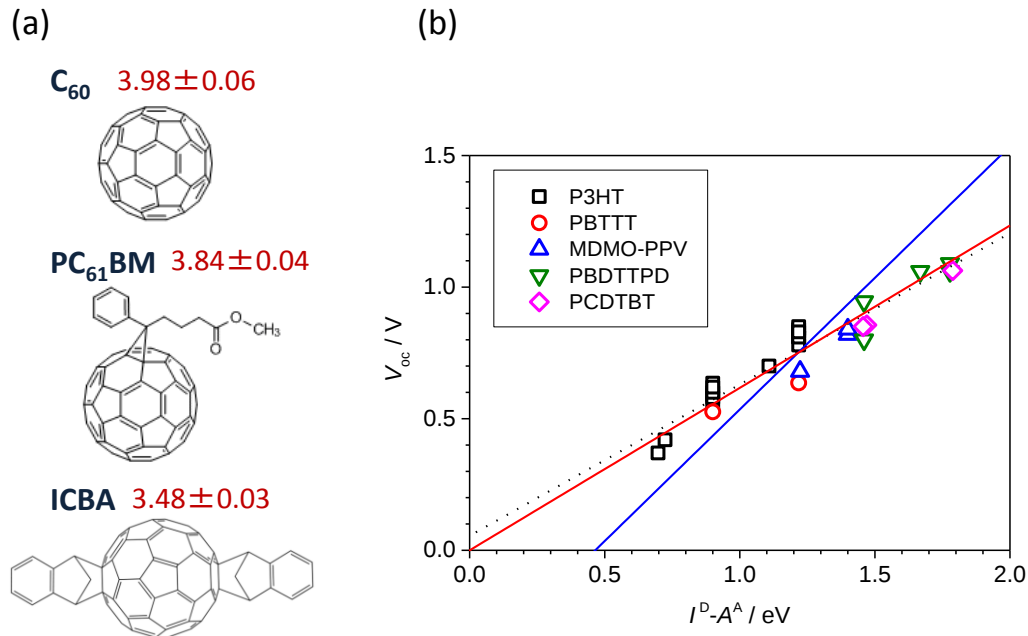


図 6: (a)フラーレンとその誘導体の分子構造と電子親和力。(b)ドナーのイオン化エネルギー I^D とアクセプターの電子親和力 A^A の差を開放端電圧 V_{oc} と比較。最小二乗法により最適化した直線関係を黒点線で示す。式 1 (青実線) の関係²³ は広く受け入れられているが、式 2 (赤実線) のほうが実験値とよく一致する。

5. むすび

有機半導体の空準位 (LUMO 準位) と電子親和力の新しい測定法である低エネルギー逆光電子分光法を紹介した。この方法は、有機半導体の薄膜試料について、高精度、低試料損傷で測定可能である。これにより、価電子状態 (HOMO 準位) についての測定法である光電子分光法とほぼ同程度の精度での LUMO 準位の測定が可能になってきた。導電性基板

上に製膜できるものであれば、どのような有機半導体でも測定できることも特徴である。今までに、70 種類以上の有機半導体を測定してきたが、測定できなかった材料はない。高精度の測定が可能であるにも関わらず、近紫外光を検出することで装置の製作や調整は従来の IPES に比べはるかに容易である。このようなことから、今後、有機半導体の LUMO 準位測定の標準的な手法として有機エレクトロニクス研究に広く普及すると考えられる。市販装置の開発を装置メーカー2社と進めており、2014 年度中には製品が出る予定である。

引用文献

1. M. C. Scharber, D. Wuhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger and C. L. Brabec, *Adv. Mater.* **18**, 789-794 (2006).
2. H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **539-540**, 180-185 (2012).
3. H. Yoshida, *Anal. Bioanal. Chem.* **406**, 2231-2237 (2014).
4. S. Krause, M. B. Casu, A. Scholl and E. Umbach, *New J. Phys.* **10**, 085001 (2008).
5. J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1356-1358 (1980).
6. V. Dose, *Appl. Phys.* **14**, 117-118 (1977).
7. H. Yoshida, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 016101 (2014).
8. B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels and L. Sanche, *Science* **287**, 1658-1660 (2000).
9. H. Yoshida, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 103901 (2013).
10. L. Reimer, in *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Springer Series in Optical Sciences*, edited by P. W. Hawkes (Springer, Berlin, 1997), Vol. 36.
11. M. Budke, V. Renken, H. Liebl, G. Rangelov and M. Donath, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 083903 (2007).
12. W. Han, H. Yoshida, N. Ueno and S. Kera, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 123303 (2013).
13. S. Fabiano, H. Yoshida, Z. H. Chen, A. Facchetti and M. A. Loi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 4417-4422 (2013).
14. Y. Zhong, S. Izawa, K. Hashimoto, K. Tajima, T. Koganezawa and H. Yoshida, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 23-28 (2015).
15. H. Yoshida and K. Yoshizaki, *Org. Electron.* **20**, 24-30 (2015).
16. C. Adachi, R. Kwong and S. R. Forrest, *Org. Electron.* **2**, 37-43 (2001).
17. S. H. Kim, J. Jang and J. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 083511 (2007).
18. H. Nakanotani, K. Masui, J. Nishide, T. Shibata and C. Adachi, *Sci Rep* **3**, 2127

- (2013).
19. J. L. Bredas, J. Cornil and A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **8**, 447-452 (1996).
 20. I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos and R. A. Pascal, *Chem. Phys. Lett.* **327**, 181-188 (2000).
 21. M. Knupfer, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **77**, 623-626 (2003).
 22. H. Yoshida, *J. Phys. Chem. C* **118**, 24377-24382 (2014).
 23. C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez and J. C. Hummelen, *Adv. Func. Mater.* **11**, 374-380 (2001).
 24. Y. Ie, M. Karakawa, S. Jinnai, H. Yoshida, A. Saeki, S. Seki, S. Yamamoto, H. Ohkita and Y. Aso, *Chem. Comm.* **50**, 4123-4125 (2014).

著者紹介

東京大学大学院理学系研究科博士課程、フランス国立研究センター研究員などを経て、1996年より京都大学化学研究所助手、2007年より現職。2009年から2013年まで科学技術振興機構さがけ「太陽光と光変換機能」研究者を兼任。有機半導体の電子構造や薄膜構造の解析を専門とし、最近は自ら開発した低エネルギー逆光電子分光法を駆使した有機半導体の LUMO 準位や負イオン状態の研究を精力的に進めている。主な受賞歴は、応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会第 12 回論文賞（2014）。

用語解説

HOMO 準位

電子構造において外側の電子殻を占める電子から成る準位を価電子準位と呼ぶ。化学的性質を決定づけるほか、半導体では、価電子準位の上端は正の電荷を担うホールの通り道であることから重要である。有機分子の集合体である有機半導体では、価電子準位の上端は分子の最高被占分子軌道 (**highest occupied molecular orbital; HOMO**) からなることから、HOMO 準位とも呼ばれる。無機半導体では、バンド構造（帯構造）が形成されていて価電子帯と呼ばれるが、有機半導体ではバンドが形成されているかどうか議論があるため、価電子準位または HOMO 準位という呼び方がされている。

LUMO 準位

物質中の電子の入っていない準位を空準位と呼ぶ。特に、空準位の底は、負の電荷を担う電子の通り道であることから、電子伝導に関連し重要である。有機分子の集合体である有機半導体では、空準位の下端は分子の最低空軌道 (**lowest unoccupied molecular orbital; LUMO**) からなることから、LUMO 準位とも呼ばれる。無機半導体の伝導帯に相当する。無機半導体との呼び方の違いについては、HOMO 準位の項を参照。

イオン化エネルギー

電氣的に中性な物質から電子をひとつ取り出して正イオンを生成するのに必要なエネルギー。このことから、光電子分光（PES）や光電子収量分光（PYS）のスペクトルの立ち上がりはイオン化エネルギーに対応する。一電子近似が成り立つ場合には、真空準位を基準にした HOMO 準位の上端のエネルギーがイオン化エネルギーである。

電子親和力

電氣的に中性な物質に電子をひとつ受け取り、負イオンを生成するときに放出されるエネルギー。逆光電子分光スペクトルの立ち上がりは電子親和力に対応する。一電子近似が成り立つときには、真空準位を基準とした LUMO 準位の下端のエネルギーが電子親和力である（ただしエネルギーの低い方を正となるように符号を決める）。

エキシトン束縛エネルギー

ここでは、可視紫外分光のスペクトルの立ち上がりのエネルギーを光学ギャップと呼び、光学ギャップとバンドギャップのエネルギー差をエキシトン束縛エネルギーと呼んでいる。有機半導体の場合、この値が無機物質で定義されるエキシトン束縛エネルギーと同じように解釈できるかどうかには議論の余地がある。