

低エネルギー逆光電子分光法の開発秘話

京都大学化学研究所 ○吉田弘幸

1. はじめに

有機半導体では、価電子準位はホール伝導を、空準位は電子伝導をつかさどる。これらの情報は、有機半導体の電子物性を理解する上で不可欠な情報である。しかし、有機固体の空準位の信頼できる測定はこれまでできなかった。筆者は、新しい空準位測定法を実現し、低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPS) と名付けた。本稿では LEIPS の着想から開発に成功するまでの経緯を、未発表資料を中心にお伝えしたい。

図 1 に固体の電子準位についてまとめた。本稿では空準位、価電子準位と呼ぶが、電子伝導に重要な空準位の下端は最低非占有分子軌道 (LUMO) からなるので LUMO 準位、ホール伝導については価電子準位の上端が最高占有分子軌道 (HOMO) からなるので HOMO 準位と呼ぶこともある。一電子近似を仮定すれば、真空準位を基準としたそれぞれのエネルギーが電子親和力とイオン化エネルギーである。固体物理の教科書に登場する無機固体では、それぞれ価電子バンドと伝導バンドと呼ぶ。有機半導体ではバンドが形成されていない可能性を考慮し、バンドではなく準位と呼んでいる。

価電子準位については、図 2 に示した光電子分光法 (PES) や光量子収量分光法 (PYS) により、精密な情報が得られる。特に、日本では使いやすい PYS 測定装置が市販されており、有機半導体研究に広く利用されている。これに対して、これまで空準位を PES や PYS と同程度の精度で調べることのできる実験手法はなかった。サイクリックボルタンメトリーによる還元電位から電子親和力を見積もる方法は、簡便であることからしばしば利用されるが、固体での電子親和力と異なる。また、イオン化エネルギーに光学ギャップを加えるという方法もあるが、光学ギャップは実際のエネルギーギャップ (HOMO-LUMO ギャップ) よりも 0.2 ~1 eV 小さいため、正確な値は求まらない。逆光電子分光法 (IPES) は、PES の時間反転過程とみなすことができ、

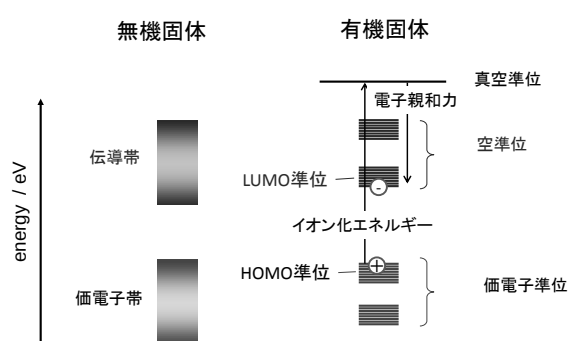


図 1：固体の電子構造と呼称

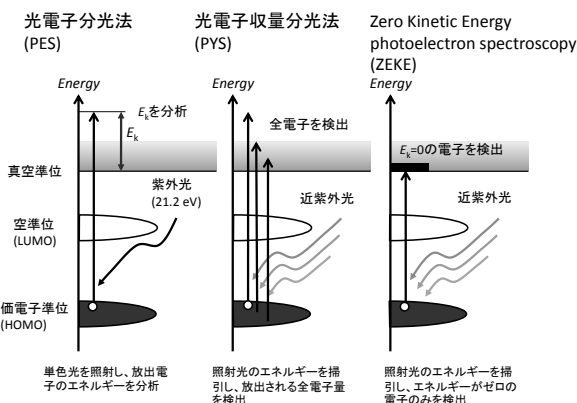


図 2：価電子準位の測定法

原理的には優れているが、後述のように信頼できる測定ができなかった。

なお、LEIPS についての学術的な解説は、論文¹⁾や総説²⁾、本会誌 24 巻 3 号(2013 年)を参考にしていきたい。また『応用物理』2015 年 3 月号にも掲載予定である。

2. 有機半導体の逆光電子分光 (IPES)

IPES は、電子を試料に照射し、この電子が空準位に緩和する際の発光を観測することで、空準位の状態密度を測定する実験手法である(図 3)。原理的には、PES の逆過程とみなすことができるが、断面積は 10^5 程度低い³⁾ため、実験は困難である。多くの研究者は、微弱光を検出するために Dose が 1970 年代に開発した特殊なバンドパス検出器⁴⁾を使っている。

今から 20 年近く前、私は京都大学化学研究所の佐藤直樹先生の研究室に助手として採用され、初めて IPES に出会った。私が着任したとき装置が搬入された直後で、私は装置の立ち上げを担当することになった。一年余りかけて、電子銃や光検出器などを改良し、制御エレクトロニクスやソフトウェアを整備した。初めて IPES の光検出器にオシロスコープをつないで信号を観測したときには、弱いと予想していた固体からの IPES 信号が、私が学生のころにやっていた気相クラスターの信号に比べあまりにも強く、電気ノイズかと思った。気体にくらべると固体試料に含まれる原子数が桁違いに大きいのである。積算してみたところ、スペクトルらしいと気づき、あっさりと信号を検出することに成功した。

装置が立ち上がり、さまざまな有機半導体試料を測定してみると、分解能が低い、ノイズが多いという問題に直面した。また、測定後の試料を取り出すと、目で見てわかるぐらいはっきりと変色していることがあり、試料損傷が深刻であることも分かった。電子親和力を求めようとしても、スペクトルの立ち上がりがはっきりせず、定量的な議論をするのは難しかった。しかたなくスペクトル形状を中心にデータ解析した。例えば 3d 軌道が閉殻の Zn を中心金属とするフタロシアニンを基準とした差スペクトルを見ると、3d 金属由来の軌道(部分状態密度)が見えているという議論をした⁵⁾。

当時、有機半導体の逆光電子分光は、1980 年代に E. E. Koch らが先駆的な研究を行

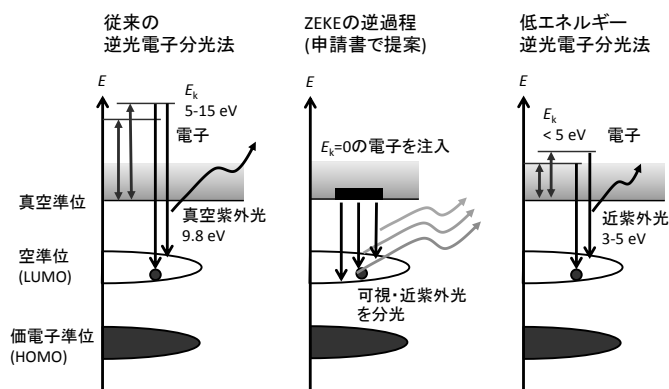


図 3 : 空準位測定法

った後⁶⁾、プリンストン大学の Kahn が、最初の逆光電子分光の論文を出したところだった⁷⁾。同時期に IPES 装置を立ち上げた研究グループはいくつかあったようである。しかし、多くのグループは私たちと同じように低分解能と試料損傷という問題に直面し、やめていった。ちなみに、IPES の分解能が低いことは論文でもしばしば言及されてきたが^{8,9)}、

試料損傷の問題はほとんど論文には書かれていない¹⁰⁾。有機半導体の IPES を経験した研究者は、試料損傷が深刻な問題だと認識していたはずであるが、一般にはそれほど認知されていなかったようである。このような問題がありながら、IPES 装置は、基本的な改良がなされることなく 40 年以上も使われていた。

3. 低エネルギー逆光電子法の着想

この Dose のバンドパス検出器を使った IPES 装置からは期待したような空準位についての情報が得られないことがわかった。しかし、有機 EL 素子や有機トランジスタ、有機太陽電池などの有機半導体研究はますます盛んになり、空準位測定の重要性は増していた。一方、有機半導体の光電子分光の専門家の間では、PES を使った界面電子構造研究が盛り上がりを見せていた。また、角度分解 PES でバンド分散が測定されたのもこのころだった。新しい空準位の測定法を開発しようという機運はなかった。

私は、応用物理学会で石井久夫先生の PYS を用いた研究発表に興味を持った。PYS では、全電子量を検出し、電子エネルギーを分析しないため、PES よりもはるかに装置が簡単である。状態密度を求めることは難しいがイオン化エネルギーは高い精度で求められる。

有機半導体研究で必要とされるのは、まずは信頼できる電子親和力である。電子親和力だけでも精密測定できる簡便な方法はないだろうか、と考えた。PES の逆過程が IPES であるならば、PYS の逆過程はどうだろうか？しかし、PYS の逆過程にはメリットがないことが分かった。照射電子線のエネルギー幅は広くても良いが、高エネルギー側の分布が裾を引いていると分解能の低下につながる。十分な分解能が得られるような「切れの良い」エネルギー分布を持つ電子線を生成するのは、従来の IPES と同じぐらい難しく、メリットがない。

PYS の次に頭に浮かんだのは、zero kinetic energy photoelectron spectroscopy (ZEKE) であった。ZEKE では、図 2 に示すように単色光を試料に照射し、放出される電子のうち運動エネルギーがゼロに近いものだけを検出する。照射光エネルギーを掃引して電子数を計測することで、光電子スペクトルを得る。電子の運動エネルギー検出の分解能を高くすることができるため、極めて高い分解能が得られる。ZEKE の逆過程ということは、運動エネルギーがゼロに近い電子を試料に照射し、放出光を分光するという測定法である(図 3)。電子線のエネルギーが低いから、試料損傷は抑えられるであろう。光の波長を見積ると、近紫外から可視光になるから検出可能である。低速電子線の発生には工夫が必要だが、有機半導体の研究で必要とされる 0.1~0.2 eV ぐらいの分解能を目標にできる。これならば実現できそうである。

次の問題は予算であった。当時、私には自由になる予算がなかった。そんな時、JST さきがけで「太陽光と光電変換機能」（研究総括：早瀬修二先生、2009 年開始）の募集があった。電子親和力の精密測定が可能になれば、有機太陽電池研究に大いに役に立つだろう。太陽電池の知識は皆無に等しかったので、一般向けの教科書や解説書を

買いこんで勉強した。太陽電池についての付焼き刃の知識と上記の「ZEKE の逆過程」というアイデアをまとめて申請書を書いた。幸いに書類審査を通過し、7月に面接にすすんだ。8月末、もう採用されないとあきらめて忘れようとしていたところに、採用内定通知が届いた。これで、新しい研究手法の開発を本格的に始めることになった。

4. 低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)の開発

当初の実験装置の構想を図4に示す。装置は、大きく分けて電子源と光検出器の二つの部分からなる。別々に開発を進めて、所定の性能が得られたところで合体させることにした。まずは、低速電子源の開発に取り組んだ。電子源には、分解能が高い（エネルギー広がり狭い）こととともに、可視光から近紫外光を発生しないことが求められる。通常の電子銃の電子源（カソード）には熱カソードが使われる。例えばタングステンの細線に電流を流し $T=2500\text{ K}$ に加熱すると、表面から熱電子が放出される。この熱電子のエネルギー分布はマクスウェルの速度分布に従い、しばしば $2k_{\text{B}}T$ で近似される。ここで、 k_{B} はボルツマン定数である。このため、温度が高ければエネルギー広がりも大きくなり、タングステンなら 0.6 eV 程度である。また、同時に黒体放射による光も発生するため、光検出を妨害する。白熱電球の原理である。このようなことから、最初は本研究の目的には合わないと考えた。

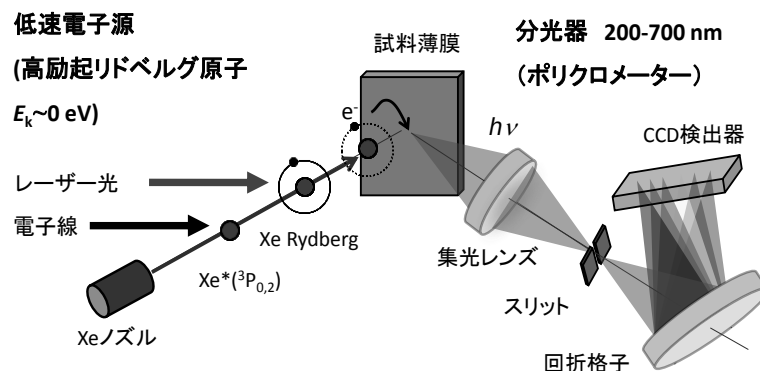


図4：当初の空準位測定装置の概略。低速電子源（左）に高励起リドベルグ原子を用い、光の分析（右）には分光器を用いる構想だった。

そこで、ゼロエネルギーの電子線源として候補に挙げたのは、希ガスの高励起リドベルグ原子であった。高励起リドベルグ原子というのは、価電子が大きな主量子数をもつ励起状態である。この価電子は、原子核の遠くをゆっくりと運動しており、運動エネルギー 100 meV 以下の極めて分解能の高い低速電子源として利用できる¹¹⁾。これが成功すれば、画期的に分解能の高い空準位測定法が成立する。しかし、専門家に聞いたところ、この電子源は本研究の目的には不適格であることがわかった。高励起リドベルグ原子は、希ガス原子を電子衝撃や紫外レーザー励起により生成する。リドベルグ原子の生成効率は低く、しかも同時に準安定励起状態が大量に生成するというのである。準安定励起が固体試料に衝突すれば、電子や光を発生し強いバックグラウン

ドノイズを生成するであろう。結局、このアイデアは実験開始前に断念した。

次に試したのは冷陰極である。冷陰極とは、尖った針状のカソードに高電圧を印加し、電界放出により電子線を取り出す電子源である。近年、電子顕微鏡に利用されて、顕微鏡の分解能が飛躍的に向上した。電子源の動作温度が低いから、光が発生せず、エネルギー分布の熱広がりも小さいと考えた。カソード先端は、尖鋭であるほうが電界が集中するため、低電圧で電子が取り出せる。電子顕微鏡の専門家に相談したところ、電子顕微鏡で使われるタングステン針は汚れに弱く、扱いが難しいとのことであった。そこで、比較的安定に使えるような新材料であるカーボンナノチューブを試すことにした。カーボンナノチューブ電子源を製作していた会社を訪ね¹²⁾、サンプルを分けていただいた。新たに真空槽を立ちあげて条件を変えながらカーボンナノチューブからの電子放出を試みた。このカーボンナノチューブからの電子放出について、さきがけの領域会議で報告したところ、アドバイザーの先生に GRANC というカーボン材料を紹介していただいた。さっそく GRANC の専門家を筑波の研究所を訪ね、GRANC を分けていただき試した¹³⁾。放電電圧を下げるために、電極間隔を短くするための工夫なども繰り返した。カーボンナノチューブも GRANC も、カーボンのナノ材料は、ばらつきが大きく、同じ条件でも電子が取り出せるものと取り出せないものがあることがわかってきた。しかも、取り出せる電流が 1 nA 程度しかなく、電流もエネルギーも時間とともに頻繁に変化した¹⁴⁾。電子放出点が多数あって、そちらこちらと変わるとともに、電流もエネルギーも変わってしまうのである。一年ぐらひは試行錯誤を繰り返したが、結局断念した。

残る電子源の候補は熱陰極である。上述のように、カソードの放出する光と熱によるエネルギー広がりを防ぐためには、できる限り低温で動作するカソードが望ましい。各種カソード検討し、動作温度が 1150K と最も低い酸化バリウムを選択した。かつてはテレビの CRT などに広く使われており、従来の IPES でも標準的なカソード材料である。カソードから電子を取り出し、加速・収束するためには電子銃が必要である。低速電子に適していて自作可能な電子銃には、Stoffel-Johnson 型¹⁵⁾と Erdmann-Zipf 型¹⁶⁾がよく使われる。電子レンズを数枚交換すれば、どちらのタイプにでも交換可能なように電子銃を設計した。この電子銃を真空中に導入し、ファラデーカップや蛍光板を使ってテストしたところ、動作が安定で、分解能も 0.25 eV と満足できる性能が得られた。

電子源ができたので、次は光検出器の開発である。私は、光検出の経験が乏しかったので、光学機器メーカーのベテラン技術者 I さんに相談した。I さんは、「ともかくやってみましょう」と小型のツェルニー・ターナー型分光器と必要なオプティックスを持って研究室に来てくださり、一緒に実験した。この時には、結局、逆光電子過程による発光は全く観測できなかった。

分光器を使ったときの信号強度が低いことは、当初から予想されたことだった。一番の理由は、光を波長により分散させるためには、サンプルから出た光をコリメート

して分光器の細いスリットに入射する必要がある。そのためにサンプルから出た光の一部しか活用できない。電子線を収束して発光点を小さくし、集光光学系の増倍率を大きくすれば、光捕集効率を上げながら同時に分光器に集光することはできる。しかし、電子線の密度を高くしなければならないので試料の帯電や損傷を起こしやすくなる。このような困難に加えて、近紫外光に対する回折格子の反射率がそもそも高くない。このようなことから、分光器による光検出は無駄が多く、効率が低い。

あるエネルギーの光だけを透過するバンドパスフィルターならば、入射光の光束が大きくできるため、光捕集効率を大きくすることができる。開発当初から光学メーカーのカタログやインターネット、学会の展示場を探しまわっていたが、条件の合うバンドパスフィルターは見つかっていなかった。バンドパス領域の中心波長が 200~300 nm、幅（分解能）が 20 nm 以より狭く、透過率は 50%以上欲しい。一方で、バックグラウンドノイズを防ぐために、阻止域での透過率は 0.1% (ID4) 以下、光検出に使うホトマルの帯域内で他には透過領域がないことが必要である。そもそも 400 nm 以下の短波長域で満足な性能を有するバンドパスフィルターが見当たらなかった。たとえば、350 nm を半値幅 10 nm で透過するフィルターがあっても、透過領域で透過率が 20%程度しかなく、バンド外の阻止率も 1%などと、とても目的には合わないものばかりだった。このような折に、共同研究をしていた S 先生の実験室を訪れ、Semrock 社のラマン・蛍光用のフィルターが近紫外域で優れた特性をもつことを教えてもらった。これならば、使えるかもしれない。

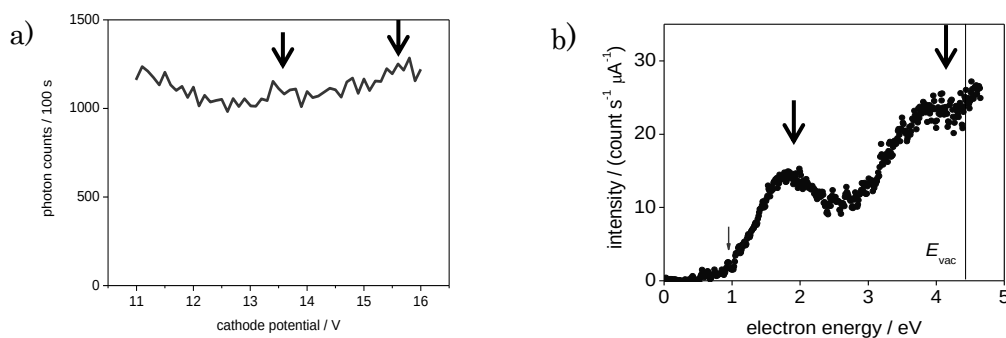


図 5 : CuPc の IPES スペクトル(バンドパスフィルターは 4.43 eV)。

a) 最初に測定したスペクトルと b) 装置改良後のスペクトル。

さっそく、フィルターを 2 個借りて測定を試みた。一刻も早く確認したかったので、できる限り単純で確実なセットアップを組んだ。制御用コンピュータのソフトウェアが間に合わなかったので、手動で電子銃への印加電圧を変えながら、オルテックの光子カウンターに表示される数値を 100 秒ごとにノートに書き取った。このようにして、最初に測定したスペクトルが図 5a である。ほとんどノイズだけである。普通ならば、あきらめるところかもしれない。私は学生のころから装置の立ち上げをやってきて、わずかに見える信号を「育て」て、スペクトル測定に成功してきた。その経験から、この時も何かあると直感した。よくよくスペクトルを見ると、矢印で示すカソード電

圧 13.5 と 15.5 V の二つのピークがあるように見える。しかも、このピークの間隔が 2 eV と、従来報告されていた銅フタロシアニンの IPES スペクトルと対応する。

装置の立ち上げでは、どんなに弱くても信号を見つけてしまえば、あとはそれほど難しくない。技術的にも解決すべき点が見えてくるし、また精神的に楽になるからであろう。条件を系統的に変えながら測定を繰り返すうちに、バックグラウンドノイズの原因が電子銃のカソードから出る光であることを突き止めた。近赤外に感度を持つ CCD カメラでこの迷光を確認しながら、カソードからの光を遮光した。一方で光学部品の配置を微調整して光の捕集効率を高めることで、信号強度も上昇した。こうして、図 5b のスペクトル測定に成功した。

5. 装置開発のその後

測定条件をさらに検討することで、図 5b のスペクトルは、さらにノイズが少なくなり、論文¹⁾に掲載したようなスペクトルが得られるようになった。集光技術が高くなって分光器を使ったスペクトル観測にも成功した¹⁷⁾。これらの装置では透明基板しか使えなかった。そこで、光検出器の配置を変えて不透明な金属や半導体基板が使えるように改良するとともに、集光レンズを試料近くに配置することで、信号強度を約 10 倍に高めることができた¹⁸⁾。より多くの研究者が LEIPS を標準的な測定法として活用できるように、現在、市販装置の開発も進めている。また、有機半導体の空準位の精密測定を進めており、従来の常識を覆すデータも出てきた。応用研究に貢献するとともに、有機半導体の電子構造の本質的な理解にも一歩ずつ迫っている。

6. おわりに

「低エネルギー逆光電子分光を開発するにあたって、何が一番大変でしたか？」と多くの方に聞かれた。もう少し遠慮のない方には、「どうして（こんな単純なことを）40 年間も誰も挑戦しなかったのですか？」と質問されたこともある。なぜ他の人が開発しなかったか、という問いに対しては、一応の説明は可能である。IPES 開発者の多くが表面科学者であり、角度分解測定を狙っていたこと。角度分解 IPES では、電子ビームに高い指向性が必要であるため、電子線のエネルギーを上げるほうが有利である。また、伝統的な表面科学者は、有機分子を本気で測定対象と考えなかったこともあろう。このようなことから、低エネルギーの電子線で有機物を測定するという発想が生まれにくかったと想像できる。また、人間の思考は意外と保守的で、根本原理を変えるというのには相当のエネルギーがいる。実際に、Dose のバンドパス検出器の改良型は現在に至るまで多数の論文があるが、光検出法を根本的に改良しようという試みは散発的にみられるだけで、いずれもあまり成功していない。

本稿では、そのような歴史的・心理的な説明ではなく、私自身が実際に何に一番苦労したか、研究手法の開発の現場で実際に何が起こったかを紹介した。LEIPS の開発に成功してプレスリリースのときに、JST さきがけ担当の K さん（当時）に「何がブ

ブレークスルーだったのか、マスコミの方にもわかるように解説して下さい」と言われた。なぜ、最初から「電子エネルギーを下げて、近紫外光を検出する IPES」という発想ではなく、「ZEKE の逆過程」という遠回りをしたのか？それは良いバンドパスフィルターを知らなかったからだろうと考え、「バンドパスフィルターに出会ったことがブレークスルーです」と答えたら、「既存の市販製品を知ったというのはブレークスルーではありません。それでは成功ストーリーとして成立しません」と言い返された。実験は簡単ではなかった。低エネルギー電子を扱うし、微弱光の測定をするので、たくさんのことに同時に細心の注意を払う必要がある。しかし、良い計画、観察力、集中力、忍耐力など細かいことの積み重ねであり、ブレークスルーではないだろう。成功の秘訣、他人がやらずに私がやったことは何か？それは良い研究テーマを見出し、その解決法に気づいたことだと考えた。そこで、K さんに「アイデアに至るまでの過程がブレークスルーでしょう。アイデアが浮かんだ時には、もう半分成功したようなものでした」と返事したが、この答えも K さんを満足させなかった。本稿が K さんや皆さんの疑問に答えていればと希望する次第である。

最後に、LEIPS を開発するにあたって、多くの方に助言をいただき、また精神的・物質的なサポートをいただいた。また、JST さきがけのおかげで実行することができた。この場をお借りしてお世話になった方ひとりひとりに感謝したい。

参考文献

- 1) H. Yoshida: Chem. Phys. Lett., 539-540 (2012) 180.
- 2) H. Yoshida: Anal. Bioanal. Chem., 406 (2014) 2231.
- 3) J.B. Pendry: Phys. Rev. Lett., 45 (1980) 1356.
- 4) V. Dose: Applied Physics, 14 (1977) 117.
- 5) H. Yoshida, K. Tsutsumi, N. Sato: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 121 (2001) 83.
- 6) K.H. Frank, R. Dudde, E.E. Koch: Chem. Phys. Lett., 132 (1986) 83.
- 7) C.I. Wu, Y. Hirose, H. Sirringhaus, A. Kahn: Chem. Phys. Lett., 272 (1997) 43.
- 8) D.R.T. Zahn, G.N. Gavrila, M. Gorgoi: Chem. Phys., 325 (2006) 99.
- 9) P.I. Djurovich, E.I. Mayo, S.R. Forrest, M.E. Thompson: Org. Electron., 10 (2009) 515.
- 10) K. Tsutsumi, H. Yoshida, N. Sato: Chem. Phys. Lett., 361 (2002) 367.
- 11) T. Kondow, J. Phys. Chem.: 91 (1987) 1307.
- 12) J. Yotani, S. Uemura, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., 43 (2004) L1459.
- 13) T. Matsumoto, H. Mimura: J. Vac. Sci. Technol. B, 23 (2005) 831.
- 14) 吉田弘幸, 大津彰良: Molecular Science, 6 (2012) NP0019.
- 15) N.G. Stoffel, P.D. Johnson: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A, 234 (1985) 230.
- 16) P.W. Erdman, E.C. Zipf: Rev. Sci. Instrum., 53 (1982) 225.
- 17) H. Yoshida: Rev. Sci. Instrum., 84 (2013) 103901.
- 18) H. Yoshida: Rev. Sci. Instrum., 85 (2014) 016101.