

励起波長依存型高感度紫外光電子分光による  
高分子材料の電子構造に関する研究

2017 年 1 月

千葉大学大学院融合科学研究科  
ナノサイエンス専攻ナノ物性コース

佐藤 友哉

(千葉大学審査学位論文)

励起波長依存型高感度紫外光電子分光による  
高分子材料の電子構造に関する研究

2017 年 1 月

千葉大学大学院融合科学研究科  
ナノサイエンス専攻ナノ物性コース

佐藤 友哉

# 目次

|       |                                   |    |
|-------|-----------------------------------|----|
| 第 1 章 | 序論                                | 5  |
| 1.1   | 序論 . . . . .                      | 5  |
| 1.2   | 本研究の目的 . . . . .                  | 8  |
| 第 1 章 | 参考文献                              | 11 |
| 第 2 章 | 測定手法および原理                         | 13 |
| 2.1   | 光電子分光 . . . . .                   | 13 |
| 2.2   | 光電子収量分光 . . . . .                 | 16 |
| 2.2.1 | 光電子の検出方法 . . . . .                | 18 |
| 第 2 章 | 参考文献                              | 23 |
| 第 3 章 | 測定装置の概要および PYS 測定の高感度化            | 25 |
| 3.1   | 測定装置の概要 . . . . .                 | 25 |
| 3.1.1 | 励起光源ユニット . . . . .                | 26 |
| 3.1.2 | 試料準備槽 . . . . .                   | 29 |
| 3.1.3 | 測定槽 . . . . .                     | 29 |
| 3.1.4 | 電子エネルギー検出器（静電半球型アナライザー） . . . . . | 30 |
| 3.2   | PYS の高感度化 . . . . .               | 32 |
| 第 3 章 | 参考文献                              | 39 |
| 第 4 章 | 高感度紫外光電子分光による有機太陽電池の電子構造観測        | 41 |
| 4.1   | 有機太陽電池 . . . . .                  | 41 |
| 4.2   | 実験方法 . . . . .                    | 42 |
| 4.3   | 実験結果 . . . . .                    | 44 |
| 4.3.1 | CuPc/ITO 界面 . . . . .             | 44 |

---

|                                        |                                       |    |
|----------------------------------------|---------------------------------------|----|
| 4.3.2                                  | C <sub>60</sub> /CuPc 界面 . . . . .    | 45 |
| 4.3.3                                  | BCP/C <sub>60</sub> 界面 . . . . .      | 46 |
| 4.3.4                                  | Al/BCP 界面 . . . . .                   | 47 |
| 4.4                                    | 考察 . . . . .                          | 48 |
| 4.4.1                                  | ギャップ内準位 . . . . .                     | 48 |
| 4.4.2                                  | 素子構造のエネルギーダイアグラム . . . . .            | 50 |
| 4.5                                    | まとめ . . . . .                         | 52 |
| 第 4 章 参考文献                             |                                       | 55 |
| 第 5 章 励起波長依存型紫外光電子分光による PTB7 の状態密度分布計測 |                                       | 57 |
| 5.1                                    | はじめに . . . . .                        | 57 |
| 5.2                                    | 励起波長依存型高感度紫外光電子分光 . . . . .           | 58 |
| 5.3                                    | 実験方法 . . . . .                        | 60 |
| 5.4                                    | 結果および考察 . . . . .                     | 61 |
| 5.5                                    | まとめ . . . . .                         | 66 |
| 第 5 章 参考文献                             |                                       | 69 |
| 第 6 章 Nylon-6,6 薄膜のギャップ内準位の直接観測        |                                       | 71 |
| 6.1                                    | 絶縁性高分子の帯電現象 . . . . .                 | 71 |
| 6.2                                    | 様々な帯電モデル . . . . .                    | 73 |
| 6.3                                    | 実験方法 . . . . .                        | 76 |
| 6.4                                    | Nylon-6,6 のギャップ内準位を含む状態密度分布 . . . . . | 78 |
| 6.5                                    | 状態密度分布に基づく帯電時の表面電荷密度の評価 . . . . .     | 82 |
| 6.6                                    | まとめ . . . . .                         | 85 |
| 第 6 章 参考文献                             |                                       | 87 |
| 第 7 章 総括                               |                                       | 89 |

# 序論

## 第 1 章

### 1.1 序論

近年、軽量、柔軟性、作製プロセスの容易さ、分子設計の多様性などの利点から、有機材料を主とした有機 EL (organic light emitting diode: OLED)、有機薄膜太陽電池 (organic solar cell: OSC)、有機トランジスタ (organic field-effect transistor: OFET) といった電子デバイスが注目を集めており、産学問わず盛んに研究開発が行われている。OLED に関してはディスプレイなどの製品に利用され、いち早く一般市場に投入されており身近な製品になりつつある。有機太陽電池においても製品化を進められており、近い将来一般的な製品になることが期待される。しかし、素子寿命や動作安定性などの点に関しては、これまでの無機材料を用いた素子に比べ性能が低く改善の余地も多く残されている。

有機デバイスの動作原理は無機半導体の分野において確立されたモデルや理論に基づいて議論されてきた。しかし、研究が進むにつれ有機材料特有の現象が明らかとなり、素子性能の改善や動作機構の正確な理解のためには新たなデバイス物理の構築が必要不可欠となっている。デバイスの電気特性を議論するためには、有機-有機や有機-電極といった各界面やキャリアが伝導している有機材料のバルク領域、双方の電子構造を明らかにすることが重要である。

一般に、有機材料の電気伝導特性や界面におけるエネルギー準位接合などの諸現象は、材料の最高被占軌道 (HOMO) や最低空軌道 (LUMO) によって大きく左右されている。まずはじめに、孤立分子における電子状態を考える。この場合、図 1.1(a) のように孤立分子の HOMO や LUMO 準位は離散的な準位として描かれる。しかし、van der Waals 相互作用が分子間に働き膜を形成すると、孤立分子の時には離散的であった HOMO や LUMO 準位は、ある幅の広がりを持つガウス分布へと変化する (図 1.1(b))。また、不純物の混入や構造欠陥などの要因により HOMO-LUMO ギャップ内に微少な状態密度を有するギャップ内準位も存在しており、このようなギャップ内準位も界面のエネルギー準位

接合 [1] やデバイスの電気伝導と密接にかかわっている。例えば、有機太陽電池においてはギャップ内準位の存在がキャリアトラップやキャリアの再結合の要因として指摘されており、さらに開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) への関与も議論されている [2, 3]。一般に有機太陽電池の  $V_{oc}$  はドナー層およびアクセプター層の擬フェルミ準位 ( $E_{Fp}$ ,  $E_{Fn}$ ) の差に対応しており、次式のように書き表すことができる。

$$V_{oc} = E_{Fp} - E_{Fn} \quad (1.1)$$

図 1.2(a) に示すようなギャップ内準位がほぼ存在しない場合、ドナーの擬フェルミ準位は HOMO 準位近傍に、アクセプターの擬フェルミ準位は LUMO 準位近傍に位置すると考えられ、これにより高い  $V_{oc}$  が期待される。しかし、図 1.2(b) に示すようなギャップ内準位の密度が高い場合には、ギャップ内準位によってある程度の光キャリアが生じてしまうため、擬フェルミ準位がバンドギャップ中央付近へシフトしてしまうことが予想される。これにより、結果として  $V_{oc}$  が減少すると考えられる。この他にも、キャリア注入（放出）にも関与していると考えられる。一般にキャリア注入のしやすさは、電極のフェルミ準位と有機材料のイオン化エネルギー（もしくは電子親和力）の差から決定される注入障壁の大きさによって議論されている。しかし、単なるエネルギー差としての議論のみとなっており、HOMO や LUMO の広がりやギャップ内準位の存在などは考慮されていない。そのため、キャリア注入を正確に把握するためにはギャップ内準位の広がりや状態密度の大きさも考慮したモデルの構築が必要となる。

また、ギャップ内準位は有機デバイスのみならず絶縁性高分子の帯電現象にも深く関係している。絶縁性高分子の帯電メカニズムは明らかとなっていないが、表面準位モデル [4] や分子イオン状態モデル [5, 6] など多くの帯電モデルにおいてギャップ内準位への電荷移動を仮定した帯電メカニズムが提唱されている。

このように様々な物理現象と密接に関係してるギャップ内準位は、これまでに容量-周波数測定 [7–10] や光伝導測定 [2, 3, 11] などの電気測定によって実測され報告されてきた。しかしながら、これらの電気測定による電子構造観測は間接的な測定方法であるため、得られたデータからギャップ内準位の状態密度やそのエネルギー位置を決定することは容易ではなく、実測データの解析方法などにも大きく依存する。また、絶縁性材料の場合は導電性が極めて低いため電気測定の適用が難しいという問題がある。したがって、デバイス物理や動作機構の解明を進めるには、ギャップ内準位を含む状態密度分布を直接的に観測することが強く望まれる。

物質の電子構造に関する研究には、光電子分光 (PES) が有効なツールとして広く用いられてきた。PES 測定は、試料に対しエネルギーが一定の光を照射することによって試料表面から放出される光電子の運動エネルギー分布を計測する手法である。PES 測定によって得られた結果から、物質の状態密度分布に関する情報を得ることが可能である。

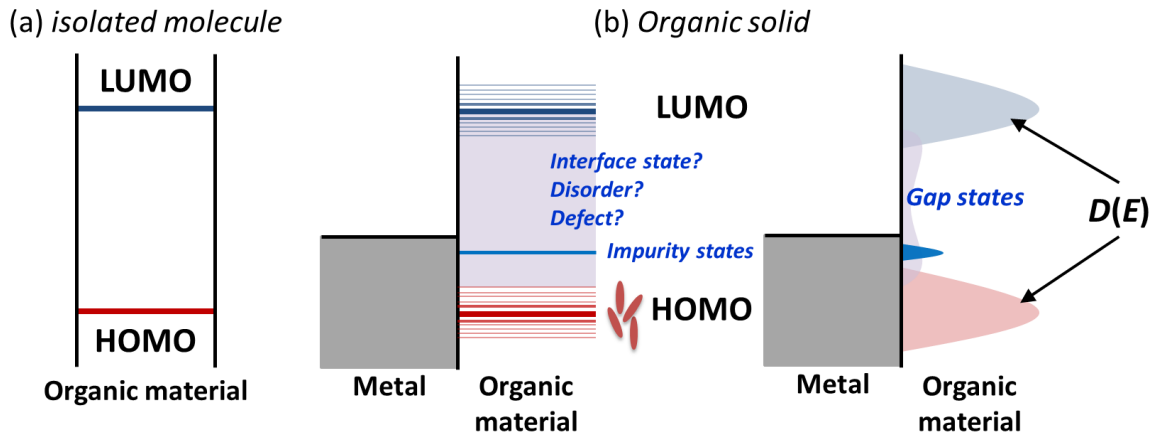


図 1.1 有機材料の電子状態の概略図 (a) 孤立分子の場合 (b) 有機固体の場合

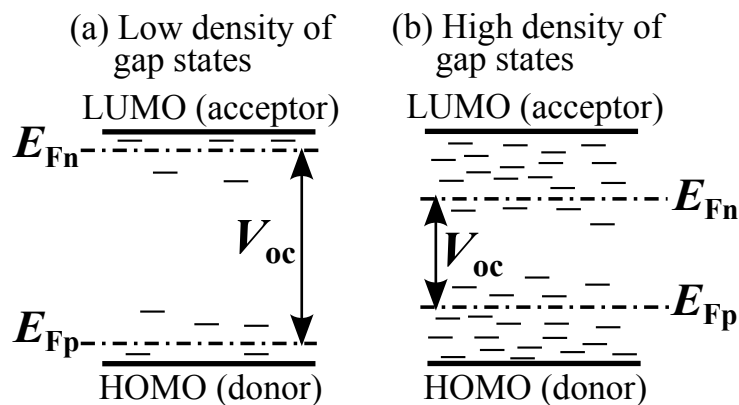


図 1.2 有機太陽電池の発電層におけるエネルギーダイアグラム (a) ギャップ内準位の密度が低い場合 (b) ギャップ内準位の密度が高い場合

このように、状態密度分布を直接評価する手法として PES は非常に有効的な手法であるが、その一方で通常の PES 測定では微少な状態密度で存在するギャップ内準位を実測することは容易ではない。なぜならば、ギャップ内準位の状態密度が HOMO などに比べかなり微少であるがゆえにシグナル強度が弱く、一般的な装置の検出感度ではギャップ内準位からのシグナルがバックグラウンドに埋もれてしまうからである。そのため、ギャップ内準位を直接観測するためには検出感度の改善が必要不可欠となる。その先駆けとして、2009 年に上野らのグループによって高感度紫外光電子分光 (HS-UPS) 装置が開発された。この装置では、励起光の高精度化や 2 次元検出器を用いて放出光電子を計測するなどの工夫によって検出感度が 10–100 ppm レベルまで改善されている。これにより、これまでにいくつかの有機半導体材料においてギャップ内準位を実測した結果が報告されてきた。[12–15]。

装置の高感度化に伴いギャップ内準位の実測が可能となってきたが、検出感度は十分であるとは言い難い。たとえば、デバイス性能を向上させるための一つ的手段としてドーピングが行われており、近年では数 ppm 以下の微量ドーピングによる性能改善も報告されている [16]。しかし、無機半導体に対するドーピングとは異なり、そのメカニズムに関しては未だ明らかとなっていない。ドーピングメカニズムを明らかにするためには、微量ドーピングによる電子状態の変化を直接的に観測する必要がある。したがって、このようなドーピングメカニズムを含め有機デバイスにおける諸問題を解明するためには、現状の検出感度では不十分であり、さらなる検出感度の改善が急務であると言える。

## 1.2 本研究の目的

そこで、本研究ではさらなる UPS 測定の実感度の向上を目指し、新たな測定法として励起波長依存型高感度紫外光電子分光 ( $h\nu$ -dependent HS-UPS) を考案するとともに、測定法の信頼性評価を行った。従来の UPS では単一の励起光エネルギーを用いて測定を行うのに対し、 $h\nu$ -dependent HS-UPS は励起光エネルギーを変えながら適宜 UPS 測定を行うことで多様なスペクトルを得る手法である。そして、最終的に得られた全てのスペクトルを接続することで物質の価電子帯領域からギャップ領域に対応する一連の状態密度分布を観測することができる。本研究では、まず通常の HS-UPS 測定を ITO/CuPc/C<sub>60</sub>/BCP/Al で構成された有機太陽電池と同等の膜厚のモデル積層膜に対して適用することで、試料帯電などの影響からこれまで十分に調べられてこなかった素子全体の電子構造の直接観測を試みた。次に  $h\nu$ -dependent HS-UPS 測定の確立と信頼性評価に向け、有機太陽電池のドナー材料として用いられている poly(4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)-3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl (PTB7) に対し  $h\nu$ -dependent HS-UPS を適用することでギャップ内準位を含む状態密度分布の直接観測を試みた。さらに  $h\nu$ -dependent HS-UPS の絶縁性試料への適用を検討することを目的として標準的な絶縁性高分子である Nylon-6,6 のギャップ内準位の定量的に評価することを試みた。

本論文は全 7 章で構成されている。第 1 章は研究背景などの序論を述べ、続く第 2 章では紫外光電子分光 (UPS) および光電子収量分光 (PYS) の原理について紹介する。第 3 章では、本研究で用いた高感度紫外光電子分光 (HS-UPS) および光電子収量分光 (HS-PYS) 複合装置について解説するとともに、PYS 測定の高感度化に対する取り組みについて説明する。第 4 章では、HS-UPS および HS-PYS により実測した ITO/CuPc/C<sub>60</sub>/BCP/Al で構成されたモデル積層膜のギャップ内準位を含む電子構造を直接観測した結果について報告する。第 5 章では、本研究にて考案した  $h\nu$ -dependent HS-UPS の詳細について述

べるとともに、PTB7 膜に適用することで直接観測に成功したギャップ内準位を含めた状態密度分布について報告する。さらに第 6 章では、 $h\nu$ -dependent HS-UPS を絶縁性高分子である Nylon-6,6 に適用することで実測された Nylon-6,6 の状態密度分布について報告する。また、実測した状態密度分布に基づいたギャップ内準位と帯電メカニズム関係性についても議論する。最後に第 7 章にて本研究の総括を述べる。



# 第1章 参考文献

- [1] K. Yonezawa, A. Hinderhofer, T. Hosokai, K. Kato, R. Makino, F. Schreiber, N. Ueno, and S. Kera, *Adv. Mater. Interfaces* **1**, 1400004 (2014).
- [2] R. A. Street, K. W. Song, J. E. Northrup, S. Cowan, *Phys. Rev. B* **83**, 165207 (2011).
- [3] S. A. Hawks, G. Li, Y. Yang, R. A. Street, *J. Appl. Phys.*, **116**, 074503 (2014).
- [4] J. Lowell, *Adv. in Phys.* **29**, 947 (1980).
- [5] T. J. Fabish, and C. B. Duke, *J. Appl. Phys.* **48**, 4256 (1977).
- [6] C. B. Duke, and T. J. Fabish, *J. Appl. Phys.* **49**, 315 (1978).
- [7] M. Samiee, P. Joshi, D. Aidarkhanov, and V. Dalal, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 133511 (2014).
- [8] J. Bhattacharya, R. W. Mayer, M. Samiee, and V. L. Dalal, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 193501 (2012).
- [9] P. P. Boix, G. G. Belmonte, U. Muñecas, M. Neophytou, C. Waldauf, and R. Pacios, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 233302 (2009).
- [10] N. Alves and D. M. Taylor, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 103312 (2008).
- [11] D. V. Lang, X. Chi, T. Siegrist, A. M. Sargent, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086802 (2004).
- [12] T. Sueyoshi, H. Fukagawa, M. Ono, S. Kera, and N. Ueno, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 183303 (2009).
- [13] T. Sueyoshi, H. Kakuta, M. Ono, K. Sakamoto, S. Kera, and N. Ueno, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 093303 (2010).
- [14] F. Bussolotti, S. Kera, K. Kudo, A. Kahn, and N. Ueno, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 267602 (2013).
- [15] F. Bussolotti, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **204**, 29 (2015).
- [16] S. Olthof, S. Singh, S. K. Mohapatra, S. Barlow, S. R. Marder, B. Kippelen, and A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 253303 (2012).



# 測定手法および原理

## 第 2 章

第 2 章では、本研究で用いた紫外光電子分光（UPS）および光電子収量分光（PYS）の測定原理について紹介する。まず 2.1 節では UPS を含む一般的な光電子分光の原理や測定によって得られる情報について説明する。続く 2.2 節では光電子収量分光の原理および放出光電子の検出方法について説明する。

### 2.1 光電子分光

物質に十分なエネルギーを持った光を照射すると、外部光電効果によって物質内部から光電子（Photoelectron）が物質外部へと放出される。この時、物質外部へ放出された光電子の運動エネルギー（ $E_k$ ）分布を計測することで、物質内部の電子状態に関する情報が得られる。この手法は光電子分光法（Photoelectron Spectroscopy: PES）[1, 2] と呼ばれ、観測されたスペクトルから物質のイオン化エネルギー（ $I_s$ ）や仕事関数（ $\phi_s$ ）を決定することができ、またスペクトル形状は物質内部の状態密度分布（density of states: DOS）を反映したものとなっている。さらに、放出光電子の  $E_k$  分布だけでなく放出角度分布も計測することによって物質のバンド構造に関する情報を得ることも可能である。PES 測定に用いる励起光は、真空紫外線（ $h\nu = 5 - 100$  eV）と X 線（ $h\nu > 100$  eV）の 2 種類に大別され、測定に用いる励起光の種類によって紫外光電子分光（ultraviolet photoelectron spectroscopy: UPS）や X 線光電子分光（X-ray photoelectron spectroscopy: XPS）などと区別して呼ばれている。

図 2.1 に光電子放出過程の概略図を示す。図 2.1 に示すようなある状態密度を有している固体に対し、その固体の  $I_s$  以上のエネルギーを持つ励起光を照射する場合を考える。励起光を照射されたことにより固体内部にある結合エネルギー（ $E_b$ ）で束縛されていた電子が光子からエネルギーを受け取り、真空準位（vacuum level）より高い準位に励起される。最終的に励起された電子は、ある  $E_k$  を有して固体外部へと放出される。このような光電子放出過程は一般的に以下のような 3 つのステップに分けて考えることができる [3]。

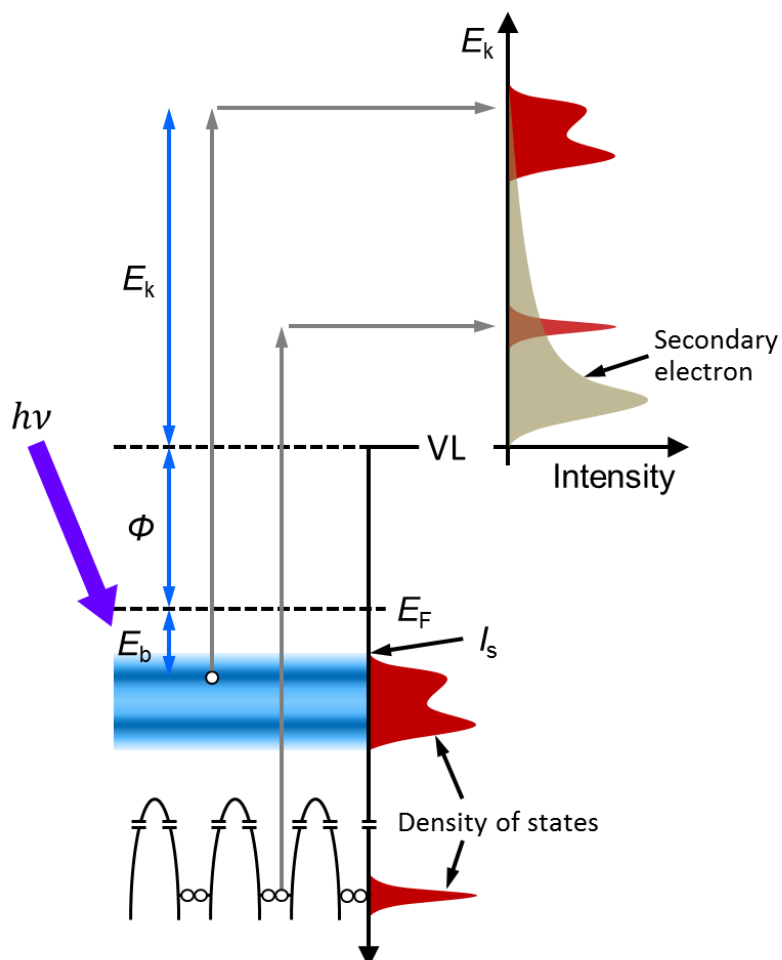


図 2.1 光電子分光 (PES) の原理図

1. 固体の光吸収および内部の電子励起
2. 励起された電子の固体内部から表面への輸送
3. 固体表面から外部への放出

過程 1 において、エネルギー ( $E_i$ ) の始状態に束縛されていた電子が、エネルギー ( $E_f$ ) の終状態へと励起された場合、次式に示すエネルギー保存則が成り立つ。

$$h\nu = E_f - E_i \quad (2.1)$$

外部光電効果により固体外部へ放出される光電子には、エネルギーを失わず励起前のエネルギーや運動量情報を持ったまま放出される 1 次電子と、周囲の電子との衝突によりエネルギーを失う非弾性散乱によって生じる 2 次電子の 2 種類に区別される。過程 2 において固体中の励起電子が表面へ移動する際に、非弾性散乱の影響を受けずに進める平均

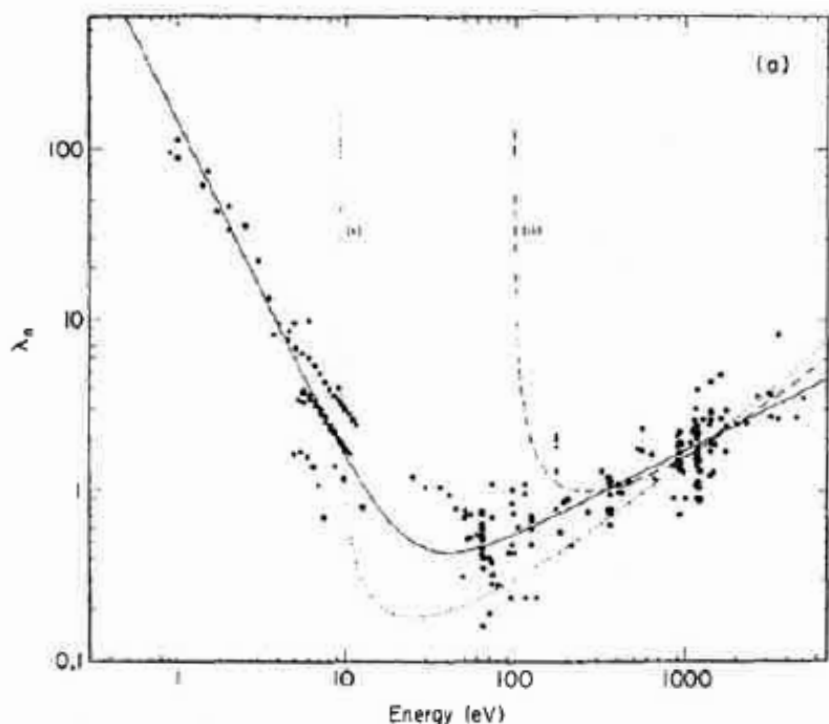


図 2.2 固体内の電子の平均自由行程と運動エネルギーの関係 [4]。横軸はフェルミ準位を基準とした電子の運動エネルギーである。

距離を平均自由行程と言い、この平均自由行程を励起電子の運動エネルギーに対しプロットすると図 2.2 に示すようなユニバーサルカーブを描く。このユニバーサルカーブを見ると、 $E_k = 50$  eV 付近で極小点が見受けられる [4]。この時の平均自由行程は 1 nm 以下である。このように PES では、見たい電子状態のエネルギーに合わせて測定に用いる  $h\nu$  を選択的に変更することで、試料表面近傍からのみの光電子を検出するような非常に表面敏感な測定が可能である。また、シンクロトロンにおいてエネルギーの高い硬 X 線などを用いることで、表面から深さ方向に対する分析も可能である。このような非弾性散乱を受けた電子は、励起前のエネルギーや運動量に関する情報を失い、実測スペクトル上では低運動エネルギー側へ緩やかに増大するバックグラウンドとして観測される。

一方、非弾性散乱を受けずエネルギーや運動量情報を保持したまま放出された光電子に対しては、次式のようなエネルギー保存則が成り立つ。

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_s \quad (2.2)$$

ここで  $E_k$  は固体内部から真空中に放出された光電子の運動エネルギーであり、 $\phi_s$  は試料の仕事関数である。つまり、式にあるように一定の励起光エネルギーを照射した際に放出された光電子の  $E_k$  を計測することにより、試料のフェルミ準位を基準とした電子の結

合エネルギー  $E_b$  を計測することが可能である。ただし、以下に述べるように、試料近傍での  $E_k$  と光電子検出器が計測する  $E_k$  は異なることに注意が必要である。PES 測定の際には、測定試料と光電子検出器はともに接地されており同電位となっている。言い換えると、試料と検出器はフェルミ準位で一致している。すなわち、真空準位は両者の間で一致しておらず、検出器の仕事関数を  $\phi_a$  すると両者の仕事関数差  $\phi_a - \phi_s$  に対応する接触電位差が生じている。検出器によって計測された試料からの放出光電子の運動エネルギー ( $E_k^{obs}$ ) はこの接触電位差によって加減速を受けていることになる。したがって、検出器の仕事関数まで含めたエネルギー保存則は次式で与えられる。

$$E_k^{obs} = h\nu - E_b - \phi_a \quad (2.3)$$

基本的に、光電子検出器の仕事関数は不変であり、1 度フェルミ準位が既知の標準試料（例えば金などの安定な金属）を用いて決定することによって校正が可能である。ただし、検出器は通常高真空（もしくは超高真空）で運用しているが装置整備などで大気暴露した際には、仕事関数が増加してしまう可能性もあるため注意が必要である。また、試料と検出器の仕事関数差に対応する接触電位差は、実測スペクトルの 2 次電子カットオフから決定することが可能である。研究室レベルでは、キセノン (Xe) やヘリウム (He) などの希ガス放電管を用いることで得られる共鳴線（例えば、 $\text{HeI}_\alpha$  線:  $h\nu = 21.22 \text{ eV}$  や  $\text{HeI}_\beta$  線:  $h\nu = 23.09 \text{ eV}$  など）を励起光に用いた UPS 測定が行われる場合が多く、フェルミ準位から価電子帯領域にかけての比較的束縛エネルギーが小さい準位の測定が行われている。また、XPS では、フィラメントから放出される熱電子を高電圧で加速し金属の陰極に衝突させることで発生する特性 X 線を励起光として用いた XPS によって、試料の内殻準位に関する観測が行われている。

## 2.2 光電子収量分光

PES では一定の  $h\nu$  を用いて測定を行うのに対し、光電子収量分光 (PYS) [5, 6] では試料に照射する  $h\nu$  を変えながら測定を行い、試料表面から放出される全光電子数を励起光エネルギーの関数として計測する手法である。そのため、PYS では試料から放出された光電子の運動エネルギーを考慮する必要はない。低エネルギー側から励起光を順に照射していくと、 $h\nu$  が小さいうちは光電子放出が起こらないが、 $h\nu$  がある閾値 ( $I_{th}$ ) に達したとき光電子放出が起こり始める。この光電子放出の開始閾値が物質の  $I_s$ （金属の場合は仕事関数 ( $\phi_m$ )）に対応する。ただし、実際の測定結果から光電子放出閾値を決める際には、光電子収量 (Photoelectron Yield:  $Y$ ) と  $I_{th}$  の間に次式のような関係を仮定して  $I_{th}$  を求めることが行われている。

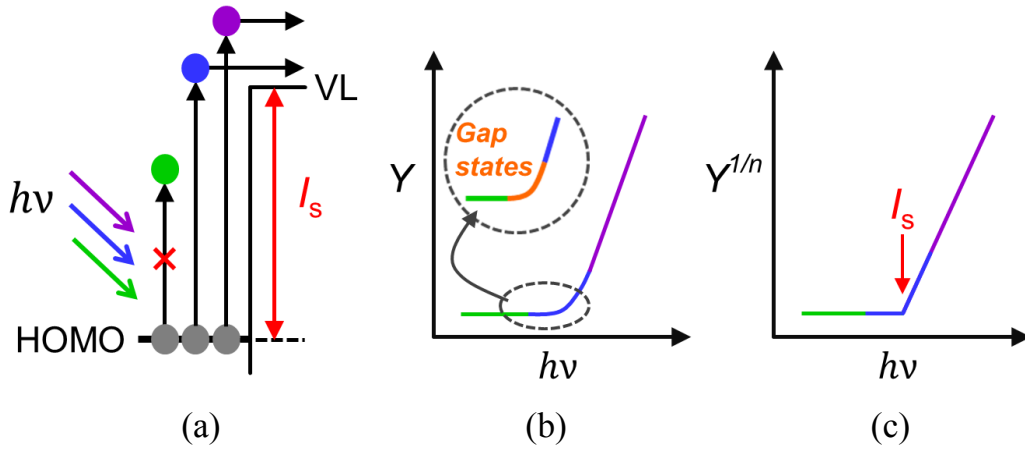


図 2.3 (a) 光電子収量分光 (PYS) の概略図 (b) 光電子収量 (photoelectron yield) スペクトル (c) 光電子収量スペクトルの  $\frac{1}{n}$  乗スペクトル

$$Y \propto (h\nu - I_{th})^n \quad (2.4)$$

通常、指数  $n$  に適当な値を代入し縦軸を  $Y^{1/n}$  としてプロットしたスペクトルにおいて、閾値近傍の立ち上がり領域を直線で外挿した際の  $Y = 0$  との交点を  $I_{th}$  とするといった方法が一般的である (図 2.3(c))。指数  $n$  の値に関しては様々な議論がなされているが、未だに確立した値はない。本研究は金属ならば  $n = 2$  [7]、有機物ならば  $n = 3$  [8, 9] とする報告例に従い実験・解析を行った。もし、ギャップ内準位のような微少準位がバンドギャップ内に存在している場合は、イオン化閾値よりも低エネルギー側からのスペクトルの増加が観測される。

また、PYS は先に述べたように  $h\nu$  を徐々に大きくしていき、それに伴って放出される全光電子数を計測しているため、観測される光電子収量は試料の状態密度の積分値を反映したものとなる。このことから、光電子収量を  $h\nu$  に関して微分することで試料の状態密度分布に関する情報を引き出すことができるとされている [10]。ただし、最近では 1 階微分ではなく 2 階微分の方が適しているとの提案もなされている [11]。

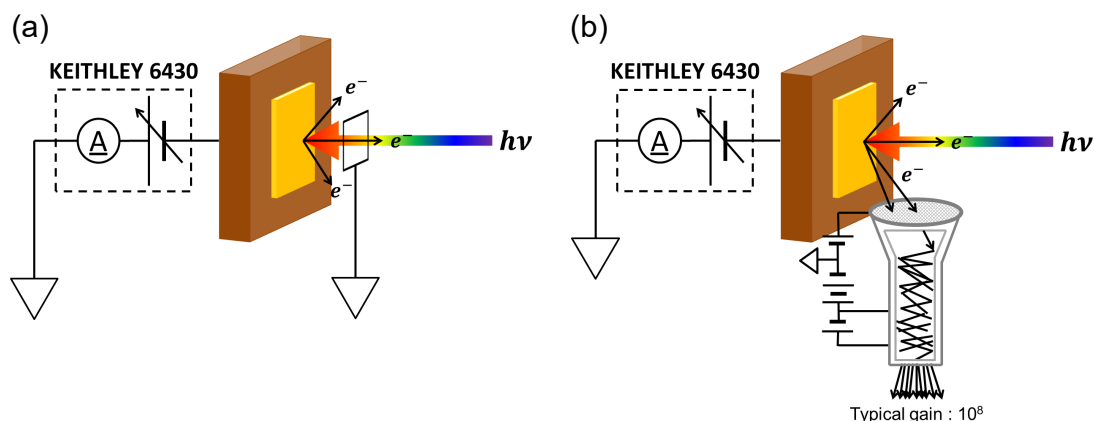


図 2.4 (a) 電流モード (b) パルスカウントモード

### 2.2.1 光電子の検出方法

PYS では、光電子の検出方法を使い分けることで、PES では得られない利点を生かすことが可能である。チャンネルترونなどの電子増倍管を光電子検出に用いる方法では、放出された光電子を電子増倍管内部で増幅させ、そのパルス数を計測する。この検出方法では、放出光電子を 1 個から検出可能であるため非常に高感度な測定を行うことが可能である。しかし、高真空または超高真空中で動作する電子増倍管を用いるため、測定環境が真空下のみに制限されてしまう。そこで、PYS 測定を大気中で行うべく光電子の付着により生成される酸素イオンを検出するオープンカウンターを利用した方法 [12] や、外部電界により光電子を大気中に引き出して電流として検出する方法 [13] など、いくつかの光電子検出技術が開発されてきている。このような検出技術の進歩により PYS 測定を用いた大気中での電子構造観察が可能となり、実際に大気成分による物質のイオン化エネルギーの変化も観測され報告されている [14]。本研究では、微少電流計 (KEITHLEY 6430) を用いて光電子放出に伴う光電流を検出する「電流モード」(図 2.4(a)) とチャンネルترونを用いて試料から放出された光電子を増幅し、そのパルス数を計測する数える「パルスカウントモード」(図 2.4(b)) の 2 種類の光電子検出方法で PYS 測定を行った。それぞれの特徴を以下に記述する。

#### 電流モード

電流モードとは、放出光電子数を光電子放出に伴う光電流あるいはその補償電流として計測する方法である。この測定では、真空下から常圧下（もしくは高圧下）までの任意の測定雰囲気下において放出光電子の計測が可能となっている。しかし、常圧下においてこの手法を用いる際には工夫が必要となってくる。高圧の気体分子の存在下における放出光

電子の平均自由行程は真空下に比べ極端に短くなる。そのため、試料表面近傍に空間電荷が形成されてしまい、光電子放出が抑制され計測が困難となってしまう。そこで、試料に負の電圧を印加することや、もしくは正の電圧を印加した引出し電極を試料の前方に設置し試料-電極間にドリフト電界をかけて空間電荷を低減することで、真空下よりも光電子の検出効率は低いものの常圧下での測定が可能となる。

また、PYS 測定でのこのような電界印加は試料帯電（チャージアップ）対策にも有効であることが知られている。一般に光電子放出過程では、光電子放出に伴い試料表面に正孔が残される。導電性の高い試料の場合では、アースから補償電荷が試料へと流れ込むことで残された正孔が中和され電荷中性条件が保たれるため試料帯電は生じない。しかし、導電性が低い場合では十分な量の補償電荷が試料へ注入されないため正孔の中和が不十分となり、試料帯電が引き起こされてしまう。結果として、光電子放出が抑制されてしまったり、また PES 測定では試料帯電に伴う電位降下によって観測される光電子の運動エネルギーが変化するためスペクトルに歪みが生じきちんとした測定が困難となる。一方、PYS 測定では放出される全光電子数を計測しているため試料帯電に伴う電位降下を打ち消すような電圧を試料に印加することで、その影響を排除した測定が可能となる。PYS 測定の試料帯電への耐性は「リーク電流モード」と「キャパシタモード」の 2 つの機構で説明することができ、以下でその原理を簡単に説明する。詳細については、文献を参照されたい [6, 15, 16]。

試料の絶縁性がそれほど高くない場合には、光電子放出に伴う光電流を絶縁性試料内を流れるリーク電流として計測する「リーク電流モード」によって測定が可能である（図 2.5）。測定前における試料周りのエネルギー準位図は図 2.5(a) のようになっており、引き出し電極に正の電圧を、もしくは試料に負の電圧を印加することで試料ホルダーと引き出し電極の間に加速電位 ( $V_{appl}$ ) だけの電位差が生じる。 $h\nu$  を低エネルギー側から掃引していき、試料の  $I_s$  より大きくなると光電流が流れ始め、オームの法則により試料ホルダーと試料表面との間に電位差 ( $V = J_{leak}R$ ) が生じる（図 2.5(b)）。この電位差に応じたリーク電流を計測することで絶縁性材料の PYS 測定が可能となる。測定が進み、放出光電子量が増加するにつれて試料表面の電位がさらに減少し、やがて引き出し電極の電位と等しくなる（図 2.5(c)）。その結果、それ以上試料に光電流の増加が観測されなくなる。このリーク電流モードでは、試料を通過して流れるリーク電流が光電子放出に伴って試料表面に蓄積する正孔を埋め合わせることにより、試料帯電の影響を受けることなく PYS 測定を行うことが可能となっている。

試料の絶縁性が極めて高い ( $10^{15} \Omega$  以上) 場合では、リーク電流では十分な光電流を得られなくなってくるが、試料の電気容量を増すことで測定が可能となる。光電子放出に伴う正孔の蓄積によって試料表面が正に帯電すると、試料ホルダーに等量の補償電荷が誘起される。その結果、試料周りが図 2.6 のような平行平板コンデンサを形成した状態とな

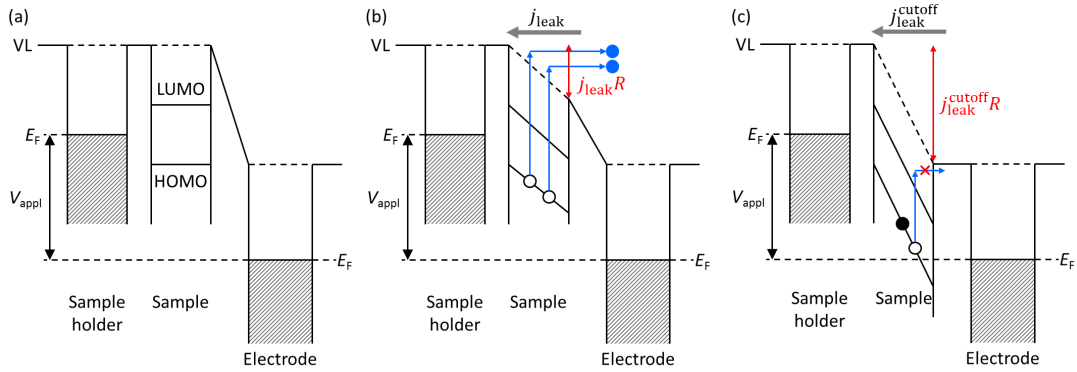


図 2.5 PYS 測定時のエネルギー準位図 (a) 光照射前 (b) 光電子放出による試料帯電の進行過程 (c) 試料帯電により光電子が放出されていない状態

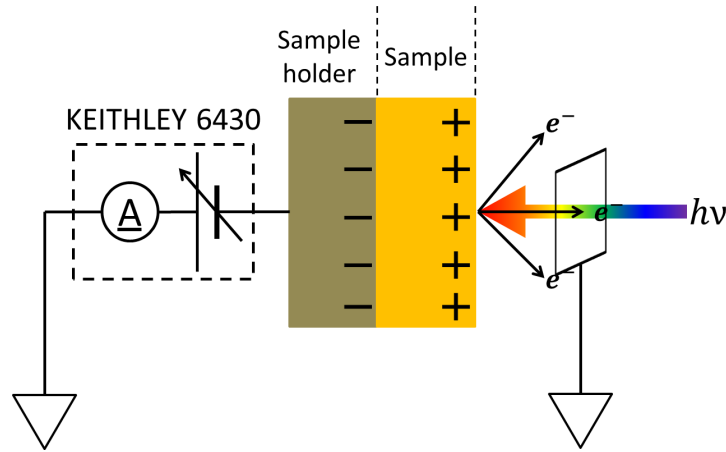


図 2.6 PYS 測定時に形成されるコンデンサ構造

り、光電子放出に伴う光電流は変位電流として計測できるようになる。これを「キャパシタモード」と呼ぶ。このキャパシタモードでは、光電子放出に伴って試料表面に蓄積する電荷量 ( $Q(t)$ ) と試料帯電に伴うコンデンサの充電作用によってコンデンサにかかる電位差 ( $\Delta V$ ) の関係は次式で書き表すことができる。

$$\Delta V = \frac{Q(t)}{C_{eff}} = \frac{1}{C_{eff}} \int_0^t i dt \quad (2.5)$$

$C_{eff}$  は試料の実効的な電気容量である。キャパシタモードでは、 $\Delta V \geq V_{appl}$  になると、試料帯電の影響が PYS スペクトルに現れてくる。上記の式からもわかるように、試料の  $C_{eff}$  を大きくすることで試料帯電に伴う  $\Delta V$  を抑制することができる。したがって、 $C_{eff}$  を大きくするように固定方法を工夫することで試料帯電の影響が排除でき、絶縁性が極めて高い材料でも PYS 測定が可能となる。

### パルスカウントモード

先に説明した電流モードを用いた PYS 測定では、ノイズ対策により暗電流のばらつきを抑えることができればある程度高感度な測定が可能となるが、高感度化には限界がある。主な要因として、測定に用いる微少電流計の検出限界が挙げられる。例えば、光電子放出に伴い試料を流れる 1 fA 程度の微少な光電流を計測するためには、約 6000 electrons/sec の光電子が放出される必要がある。そのため、HOMO-LUMO ギャップ内に存在する微少な準位からの光電子放出を光電流として計測することは容易ではない。一方、光電子検出方法にはチャンネルトロンのような電子増倍管を用いて直接検出する方法がある。試料表面からの放出光電子が電子増倍管内へ導かれ内壁へ衝突すると、そこから複数個の 2 次電子が生じる。さらに、複数個生じた 2 次電子が電子増倍管に印加された加速電圧によって奥へと導かれ、内壁との衝突を繰り返すことでさらに増幅される。その結果、1 個の放出光電子が  $10^8$  個程度まで増幅され、最終的に陽極へ到達し、電気パルスに変換される。パルスカウントモードでは、この電気パルス数を計測することで放出光電子数を計測しており、放出光電子を 1 個から計測可能なため非常に高感度な PYS 測定が可能となる。しかし、その一方で動作環境が高真空もしくは超高真空下である電子増倍管を検出器として用いているため、測定雰囲気制限されてしまうという欠点もある。



## 第2章 参考文献

- [1] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy –Principles and Applications* 2nd Edition, Springer
- [2] 高橋隆, 「光電子固体物性」, 朝倉書店 (2011).
- [3] C. N. Berglund, and W. E. Spicer, Phys. Rev. A **136**, 1030 (1964).
- [4] M. P. Seah, and W. A. Dench, Surf. Interface. Anal. **1**, 2 (1979).
- [5] M. Pope, and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd Edition, Chap. 4 (Oxford Science, New York, 1999).
- [6] H. Ishii, H. Kinjo, T. Sato, S. Machida, and Y. Nakayama, in *Electronic Processes in Organic Electronics: Bridging Nanostructure, Electronic States and Device Properties*, ed. by H. Ishii, K. Kudo, T. Nakayama, and N. Ueno, Chap. 8 (Springer, 2015).
- [7] R. H. Fowler, Phys. Rev. **38**, 45 (1931).
- [8] E. O. Kane, Phys. Rev. **127**, 131 (1962).
- [9] M. Kochi, Y. Harada, T. Hirooka, and H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 2690 (1970).
- [10] J. Szuber, Vacuum, **57**, 209 (2000).
- [11] 但野将平, 千葉大学 修士論文, (2016).
- [12] H. Kiriara, and M. Uda, Rev. Sci. Instrum. **52**, 68 (1981).
- [13] K. Inumaru, Y. Okudo, T. Fuji, and S. Yamanka, Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 3681 (2000).
- [14] M. Honda, K. Kanai, K. Komatsu, Y. Ouchi, H. Ishii, and K. Seki, J. Appl. Phys. **102**, 103704 (2007).
- [15] Y. Nakayama, S. Machida, D. Tsunami, Y. Kimura, M. Niwano, Y. Noguchi, and H. Ishii, Appl. Phys. Lett. **92**, 153306 (2008).
- [16] 町田真一, 中山泰生, 石井久夫, 表面科学, **29**, 543 (2009).



# 測定装置の概要およびPYS測定の高感度化

## 第 3 章

第 3 章では、本研究にて用いた高感度紫外光電子分光（HS-UPS）および高感度光電子収量分光（HS-PYS）複合装置について紹介するとともに、本研究で取り組んだ PYS 測定の高感度化についても報告する。本研究で用いた複合装置は励起光源ユニット、試料準備槽および測定槽の 3 つのユニットで構成されている。3.1 節では複合装置全体の概要について述べた後、各ユニットの詳細について説明する。3.2 節では、チャンネルトロンを取り付けることによる PYS の高感度化の結果について報告する。

### 3.1 測定装置の概要

本研究で用いた高感度紫外光電子分光（HS-UPS）および高感度光電子収量分光（HS-PYS）複合装置の概略図を図 3.1 に示す。この複合装置は励起光源ユニット、測定槽、試料準備槽の 3 つの部分で構成されている。測定槽と試料準備槽の間はゲートバルブにより仕切られており、排気系が独立して組まれている（図 3.2）。試料準備槽には蒸着用のポートが 6 つ取り付けられており、真空蒸着により作製した試料を大気に曝すことなく測定することが可能である。また膜厚計が 2 つ取り付けられているため単一の蒸着のみならず共蒸着による試料作製も可能となっている。測定槽には、HS-UPS における光電子検出用の静電半球型電子検出器（アナライザー）および HS-PYS 用の電子増倍管（チャンネルトロン）がそれぞれ独立に取り付けられている。試料ホルダー周りには微少電流計が接続されており、測定時の電圧印加および光電子放出に伴う光電流計測が可能である。励起光源としては、重水素（ $D_2$ ）ランプとキセノン（Xe）ランプが取り付けられており、ミラーを切り替えることによって使い分けることが可能となっている。また、本研究では用いていないが、測定槽に常設されているヘリウム放電管を励起光に用いた UPS 測定も可能である。

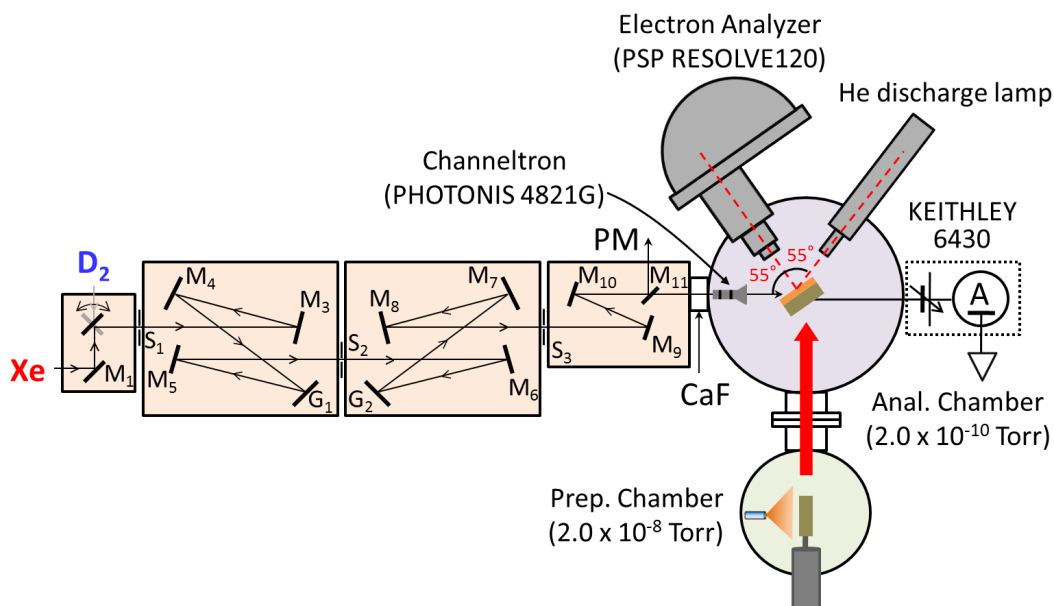


図 3.1 高感度紫外光電子分光および高感度光電子収量分光複合装置の概略図

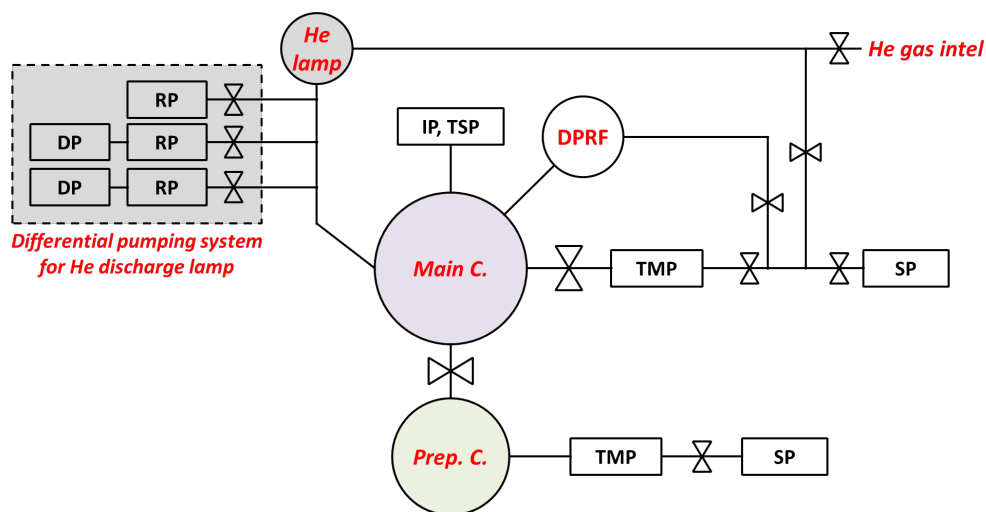


図 3.2 複合装置の排気システムの概略図

### 3.1.1 励起光源ユニット

励起光源ユニットは、光源部、分光器、励起光集光および出射部、光量計測用光電子増倍管の4つのユニットで構成されている。分光光源としては150 WのD<sub>2</sub>ランプ（浜松ホトニクス L1835）と500 WのXeランプ（ウシオ電機 UXL-500D）の2種類の白色ランプが取り付けられており、反射ミラーによって適宜切り替えることが可能である。HS-UPS および HS-PYS 測定時に励起光として用いる際には、各ランプから発せられた

表 3.1 分光ユニットに付属している光学フィルター一覧

| フィルター番号 | 各フィルターの型番      | 使用可能波長領域      |
|---------|----------------|---------------|
| F1      | U330           | 250 – 390 nm  |
| F2      | L37            | 390 – 680 nm  |
| F3      | R64            | 680 – 1200 nm |
| F4      | 合成石英           | 220 – 250 nm  |
| F5      | open (フィルターなし) | < 250 nm      |

白色光を分光器で目的の波長に分光し、フッ化カルシウム (CaF) 窓を通して測定槽内の試料に照射する。集光部には高次光をカットするために、表 3.1 に示すような数種類の光学フィルターが内臓されており、図 3.3 にあるように透過波長が異なるため使用する波長に応じて切り替えて測定を行う。また一般に、 $h\nu > 6.2$  eV の光は大気中の酸素に吸収されオゾンが発生してしまうため、そのまま励起光として用いることが困難である。そのため、本装置の励起光源ユニット全体に窒素ガスを常時導入し窒素で満たすことによって、酸素による吸収を防ぐことで高い  $h\nu$  での測定を実現している。

D<sub>2</sub> または Xe ランプから発せられた白色光は、まず入射スリット (S<sub>1</sub>) を通過し、第 1 分光器内のコリメータ鏡 (M<sub>3</sub>) によって平行光に変換される。その後、平面鏡 (M<sub>4</sub>) により反射された光が回折格子 (G<sub>1</sub>) によって回折される。回折後の光はカメラ鏡 (M<sub>5</sub>) によって集光され、中間スリット (S<sub>2</sub>) を通過し第 2 分光器内へ導かれる。第 2 分光器内に設置されたもう 1 つの回折格子によって回折された光は、第 2 分光器内のカメラ鏡 (M<sub>8</sub>) によって集光され、出射スリット (S<sub>3</sub>) を通過したのち、2 つの平面鏡 (M<sub>9</sub> および M<sub>10</sub>) によって測定槽内へ導入される。複合装置の励起光源ユニットで使用されている分光器は非対称ツェルニターナマウント方式を採用したゼロ分散型ダブルモノクロメータ (分光計器 BIP-M25-GTM) であり、多重回折による迷光を大幅に軽減 (< 10<sup>-9</sup> @632 nm) する。また、回折格子は 1200 本/mm のうちブレイズ波長が 150 nm、200 nm、500 nm の 3 種類が搭載されており、基本的には 150 nm のものを用いて実験を行っているが、測定条件に合わせて適宜手動で切り替えることも可能である。

また、試料に照射される光の一部は M<sub>11</sub> で反射され光電子増倍管に導かれており、測定と同時に照射光の光量をモニターすることが可能である。図 3.4 に各光源により得られた光量分布を示す。これを見ると、 $h\nu = 5.5$  eV 付近を境に強度が逆転していることがわかる。このことから、本研究では  $h\nu \geq 5.5$  eV の領域は D<sub>2</sub> ランプ、 $h\nu < 5.5$  eV の領域は Xe ランプと使用光源を使い分けて実験を行った。

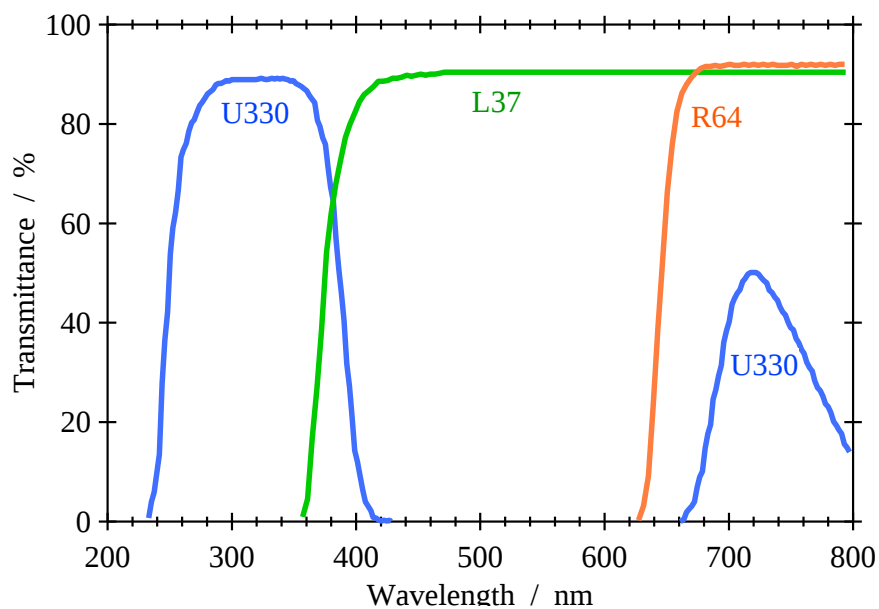
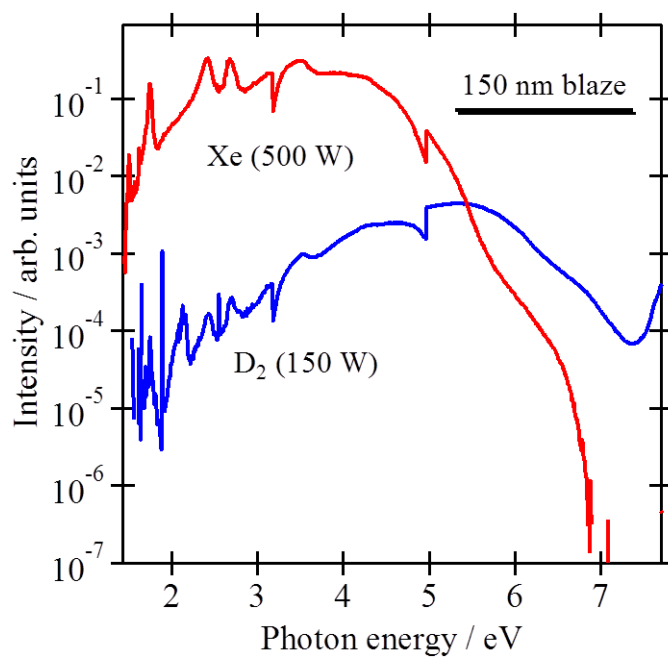


図 3.3 各フィルターの光学特性

図 3.4 D<sub>2</sub> および Xe ランプの光量分布 [1]

### 3.1.2 試料準備槽

多くの有機固体は、van der waals 力で支配されている分子間相互作用が弱い集合体である。そのため、常圧下ないし真空中において容易に昇華してしまう材料も多く、超高真空中での測定が困難な場合がある。また、昇華によって測定槽内に飛散した有機分子の影響によって真空度の低下が引き起こされたり、計測機器に付着し測定データ自体に影響を及ぼすこともある。測定槽の真空度が低い場合、試料表面に残留ガス分子や他の有機分子が吸着してしまう確率が高くなり、これによって表面形状や電子状態の変化が引き起こされてしまい、結果として材料本来の物性の正確が評価が困難となる。したがって、試料のチャンバーへの導入や試料作製は測定槽とは別のチャンバーで行うことが望ましい。さらに、残留ガスや飛散した有機分子による測定への影響を抑制するために検出器などが常設してある測定槽内は、常に超高真空中に保持されている状態が望ましい。本複合装置はゲートバルブによって測定槽と試料準備槽を分離している。試料準備槽では大気からの試料導入のみならず、蒸着ポートが 6 つあるため真空中での試料作製が可能となっている。真空蒸着を行う際には、蒸着セルにセットした材料を通电加熱することで昇華させ、準備槽内の試料ホルダー上に設置した基板に対し蒸着する。有機分子の場合には、パイレックスもしくは石英でできたセルに対し、通电加熱用のモリブデン線を巻き付け電流導入端子に固定した上でチャンバーに取り付けている。また、本装置には蒸着源を覆うシャッターと独立した 2 つの膜厚計が常設されているため、必要に応じて 2 種類の分子を同時に蒸着する共蒸着も可能となっている。本装置の試料準備槽の到達真空度は  $2.0 \times 10^{-8}$  Torr である。

### 3.1.3 測定槽

測定槽には、UPS 測定用の静電半球型アナライザー（PSP 社製 RESOLVE 120）と PYS 測定用のチャンネルトロン（PHOTONIS 社製 4821G）が常設されている。励起光源ユニットとはフッ化カルシウム製の窓を介して接続されており、試料準備槽とはゲートバルブで仕切られている。測定槽の到達真空度は  $2.0 \times 10^{-10}$  Torr であり、常に超高真空を保持している。また、試料には測定時の電圧印加および電流計測用の微少電流計（KEITHLEY 6430）が接続されている。本研究では用いていないが、UPS 測定用の励起光としてのヘリウム放電管も取り付けられており、垂直放出の測定条件時ではアナライザーに対して分光ユニットおよびヘリウム放電管はどちらも  $55^\circ$  の角度で取り付けられている。さらに、アナライザーの直上のポートには石英製の窓が取り付けられており、レーザーを励起光に用いることや、疑似太陽光などの補助光源を照射しながらの UPS/PYS 測定も可能となっている。また、UPS や PYS などの光電子分光測定は地磁

気のような微弱な磁気によって発生するローレンツ力の影響を受ける場合がある。この影響を最小限に抑制するために測定槽内の各所に透磁率の高いミューメタルが挿入されており、また内部で用いているボルトなどは全て非磁性（SUS314 やチタン）のものを消磁して用いている。

### 3.1.4 電子エネルギー検出器（静電半球型アナライザー）

本研究の HS-UPS 測定において光電子計測に用いた静電半球型アナライザーの模式図を図 3.5 に示す。本研究で用いたアナライザーは放出光電子の集束および運動エネルギーを加減速する電子レンズ部分と半球部分、そして光電子を計測するチャンネルトロンによって構成されている。測定槽内へ図に示したような円筒形の電子レンズが伸びており、これによって試料表面から放出された光電子が適切な運動エネルギーになるよう加減速されながら入射スリットまで導かれ、半球電極部分を通りチャンネルトロンまで導かれ計測される。本研究で用いたアナライザーには放出光電子を計測するためのチャンネルトロンが 5 つ組み込まれている。半球内部の内径を  $R_1$ 、外径を  $R_2$ 、電極間の電位差を  $V_D$  とすると、半球電極間を通過する光電子の運動エネルギー ( $E_{pass}$ ) は次式で与えられる。

$$E_{pass} = \frac{eV_D}{R_2/R_1 - R_1/R_2} \quad (3.1)$$

この運動エネルギーをパスエネルギーと言い、試料表面から放出された様々な運動エネルギーを持つ光電子のうち適切な  $E_{pass}$  に加減速された光電子のみが 2 つの半球電極間を通過する。その後、通過した光電子は出射スリットを通り、内部に設置されているチャンネルトロンにより計測される。ここで、半球の平均半径を  $R = (R_1 + R_2)/2$  とし、また入射および出射スリットの平均幅を  $S = (S_1 + S_2)/2$  とすると、静電半球型アナライザーのエネルギー分解能  $\Delta E$  は理論的に次式で与えられる。

$$\Delta E = \frac{S}{2R} E_{pass} \quad (3.2)$$

上記の式に従うと、 $S$  を小さくする、または  $E_{pass}$  を小さくすることによってアナライザーのエネルギー分解能を向上させることができる。ただし、どちらを小さくする場合でも計測される光電子数が減少してしまうため、得られるシグナル強度が弱くなってしまうことに注意が必要である。

本研究で用いた静電半球型アナライザー RESOLVE 120 には入射スリットとして 3 種類の円筒型スリット ( $\phi = 1, 5, 10$ ) および 3 種類の矩形型スリット ( $1 \times 10$  mm、 $2 \times 10$  mm、 $5 \times 10$  mm) が取り付けられている。また、出射スリットとしては  $1 \times 10$  mm、 $5 \times 10$  mm の 2 種類の矩形型スリットが 5 つのチャンネルトロンにそれぞれ設置されている。測定プログラム上では、 $E_{pass}$  として、1、2、5、10、20、50、100 eV の全

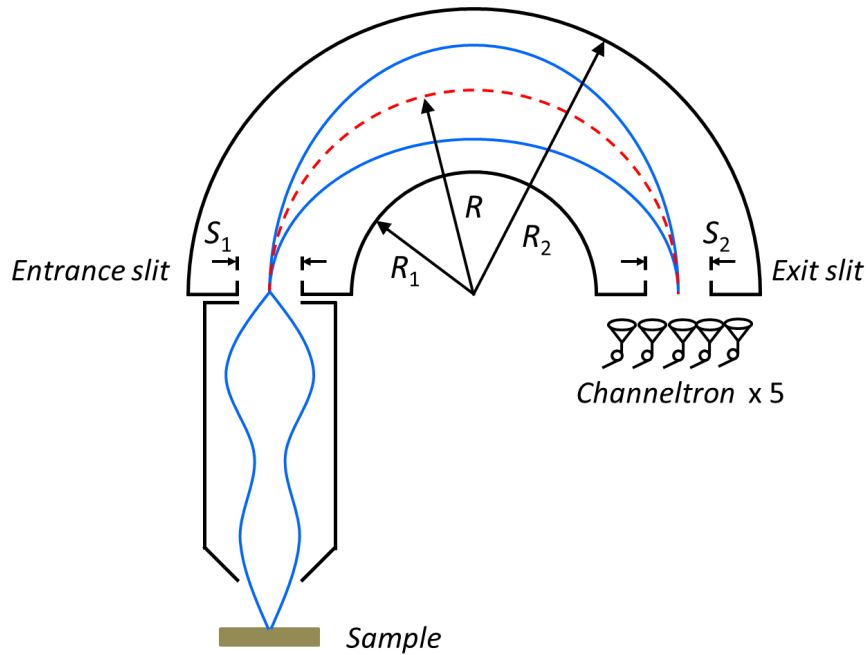


図 3.5 本研究で用いた静電半球型アナライザーの模式図

6 種類の中から選択することができる仕様となっている。本研究における HS-UPS 測定は基本的にすべて  $S_1 = 5 \times 10 \text{ mm}$ 、 $S_2 = 5 \times 10 \text{ mm}$ 、 $E_{pass} = 2 \text{ eV}$  の条件で測定を行っている。この測定条件下での理論分解能はおよそ  $83 \text{ meV}$  となる。しかし、実際に in-situ で製膜した Au 膜のフェルミエッジから見積もった分解能は  $200 \text{ meV}$  と理論値よりもかなり大きい値となっている。分光器の分解能は  $100 \text{ meV}$  以下であり [2]、アナライザーの理論分解能との間にそれほど大きな違いはない。このことから、理論分解能とフェルミエッジからも積もった分解能との間の大きなずれは、分光器によるものではないと考えられる。考えられる要因としては、ミューメタルを挿入してはいるものの完全には地磁気の影響を抑制できていないこと、試料周りに用いている部品が磁化している可能性などが挙げられる。また、本装置にはデバイス構造の試料に対し駆動状態での光電子分光測定も行える仕様になっており、その測定用に試料周りには様々な部品が取り付けられている。そのため、それらの部品の一部が帯電している場合には電子レンズ-試料間の電場に歪み生じてしまい、これにより分解能の低下が引き起こされている可能性も考えられる。今後、改めて試料周りを見直し改善することで分解能の向上が期待される。

## 3.2 PYS の高感度化

近年、高感度光電子分光や容量一周波数測定などの電気測定によって有機材料の HOMO-LUMO ギャップ内に存在するギャップ内準位が実測されつつある。[3–5]。しかしながら、ギャップ内準位はその状態密度が HOMO などに比べ極めて微少な準位であるため、一般的な光電子分光装置では検出感度が不十分なため、シグナルを検出することは容易ではない。さらに、試料帯電の影響も考慮する必要があるため、測定可能な試料が限定されてしまう。また、電気測定での電子構造観測は、間接的な測定であるためギャップ内準位の絶対的なエネルギー位置を決定することは容易ではなく、解析方法などに大きく依存する。ましてや、絶縁性高分子などの絶縁体は導電性が乏しいため、いずれの測定方法でも電子構造を観測することは困難である。

このような問題点を克服しギャップ内準位を直接観測する方法として、試料帯電の影響を受けず、また絶縁性試料に対しても適用可能な光電子収量分光 (PYS) が有効なツールの 1 つとして挙げられる。我々のグループではこれまでに電流モードでの PYS 測定において、シグナル線をガード線付の二重シールド線にすることでバックグラウンドのばらつきを 3 fA 以下に抑えることに成功し、高感度な測定を実現してきた [1]。しかしながら、このような電流モードの高感度化には限界がある。前章でも述べたが、1 fA 程度の光電子放出に伴う光電流を検出するためには、単位時間当たり約 6000 個の光電子が放出される必要がある。そのため、ギャップ内準位のような微少準位からのシグナルは、測定に用いる微少電流計の検出限界を下回ってしまい、計測が困難となる。ギャップ内準位からの光電子放出を検出するためには検出感度を向上させる必要があり、その方法としてチャンネルترونなどの電子増倍管を用いた放出光電子の直接検出が有効な手段となる。実際に無機半導体分野においては、宮崎らが静電半球型アナライザーを用いた PYS 測定によってギャップ内準位を実測した結果が報告されている [6]。本研究では、有機半導体のみならず絶縁性高分子のギャップ内準位の精密な計測を目指し、チャンネルترونを用いることによる PYS 測定の高感度化に取り組んだ。

我々のグループの測定装置には、以前はチャンネルترونなどの電子増倍管が取り付けられていなかったため、電流モードのみの測定しか行うことができなかった。そこで、まず初めに測定装置にチャンネルترونを取り付けパルスカウントモードによる光電子検出に向けた装置改良を行った。本研究で用いたチャンネルترونは図 3.6 のように電流導入端子に固定したものを測定槽内に配置した。電流モードによる PYS 測定は、システム開発ソフトウェア (LabVIEW) を用いて測定プログラムが構築されており、PC 制御にて自動で行っている。そこで、図 3.7 の赤枠に示すようなチャンネルترونの動作プログラムを構築し、既存の電流モードによる PYS 測定プログラムに組み込むことで、PC 制御による電流モードとの同時測定を可能にした。

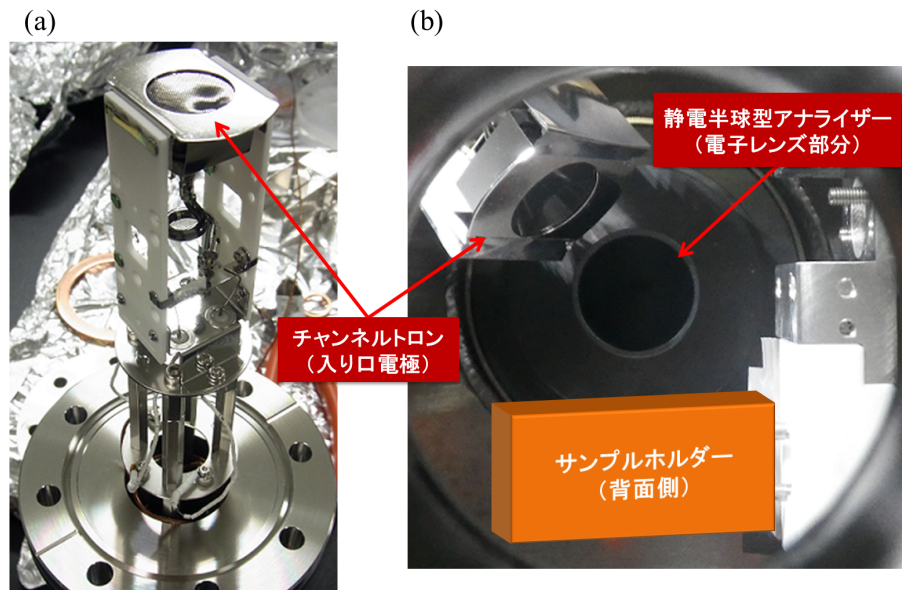


図 3.6 (a) 本研究で取り付けしたチャンネルトロン (b) チャンネルトロン取り付け後の試料周りの配置の概要

図 3.8(a) に電流モードおよびパルスカウントモードによる金蒸着膜の光電子収量 ( $Y$ ) スペクトルを片対数プロットしたものを示す。従来の電流モードでの検出感度が 4 桁程度であったのに対し、チャンネルトロンを用いたパルスカウントモードでは 7 桁程度と、電流モードに比べ 3 桁程度の検出感度の向上に成功した。しかし、検出感度は向上したものの、同じ金薄膜を測定しているにもかかわらず両者の PYS スペクトルには大きなずれが生じている。また、図 3.8(b) に示した  $Y^{1/2}$  乗スペクトルにおいて、直線領域を外挿することで閾値を見積もると、およそ 0.4 eV ほどのずれが確認された。このようなずれの原因として、試料表面からの散乱光によるチャンバー内壁やチャンネルトロンの入り口電極など試料以外からの光電子放出の影響が考えられる (図 3.9(a))。これまでは図 3.9(b) のように試料に対し垂直に励起光を照射し測定を行っていた。そのため、試料の前方に配置されたチャンネルトロンの入り口電極に試料表面からの散乱光が照射されることで光電子放出が起こり、その光電子も同時に計測されていた可能性が考えられる。また、図 3.9(c) のように試料に対しては  $-200$  V を印加していたためチャンネルトロンの入り口電極-試料間は放出光電子を引き込む電位条件となっていたが、その一方でチャンネルトロンの入り口電極-チャンバー間は同電位であり、試料表面からの散乱光がチャンバー内壁に照射されたことによるチャンバー内壁からの放出光電子も検出されてしまう電位条件であった。そこで、測定条件を見直し図 3.10 のように変更することで、散乱光による入り

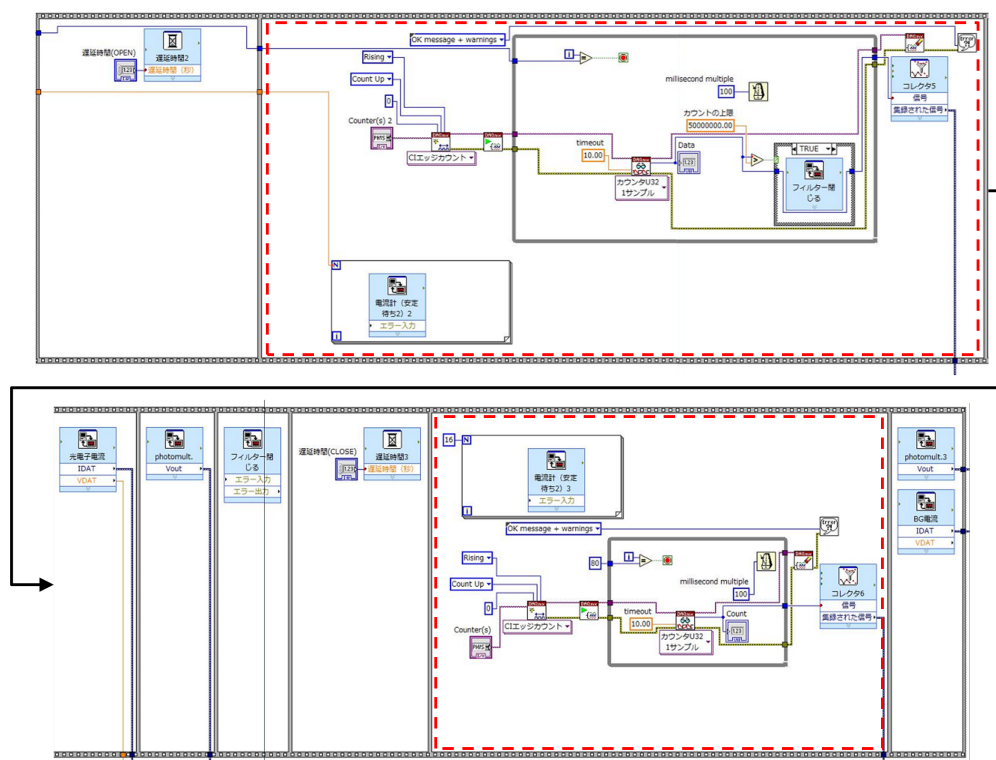


図 3.7 チャンネルトロン動作プログラムの概要。測定プログラムは上段の左側から順に動作していく。本研究にて構築した測定プログラムでは、電流モードとパルスカウントモードの同時測定が行えるようになっており、電流モード PYS 測定時の光／暗電流を計測する際の微小電流計のバックグラウンド信号が安定するのを待つ間（8 秒間）にチャンネルトロンで放出光電子を計測するような測定プログラムとなっている。赤い破線で囲まれた部分にチャンネルトロンの動作に関するプログラムが記述されている。

口電極やチャンバー内壁からのゴースト光電子の抑制を試みた。これまでの測定では試料表面とチャンネルトロンが向き合った状態で測定を行っていたが、散乱光が照射される位置をずらすために図 3.10(b) のように試料表面を励起光に対し  $55^\circ$  傾けるように変更した。さらに、チャンネルトロンの入り口電極に対し  $-50\text{ V}$  の電圧を印加し測定を行った (3.10(c))。このチャンネルトロンの入り口電極-チャンバー間に印加した阻止電位によって、チャンバー内壁からの放出光電子の影響を抑制できると考えられる。

以上のような条件下で測定した結果を図 3.11 に示す。図 3.11(a) に示した  $Y$  スペクトルの片対数プロットを見ると、検出感度を維持したまま両スペクトルは比較的よい一致を示していることが確認できる。また、両測定モードで得られた  $Y^{1/2}$  スペクトルから見積もった閾値はともに  $4.5\text{ eV}$  であった (図 3.11(b))。このことから、従来の測定条件に比べゴースト光電子の影響をかなり抑えることに成功したものと考えられる。さらに、本研究では両測定モードで得られた PYS スペクトルに対し Fowler 関数 [7] によるフィッティ

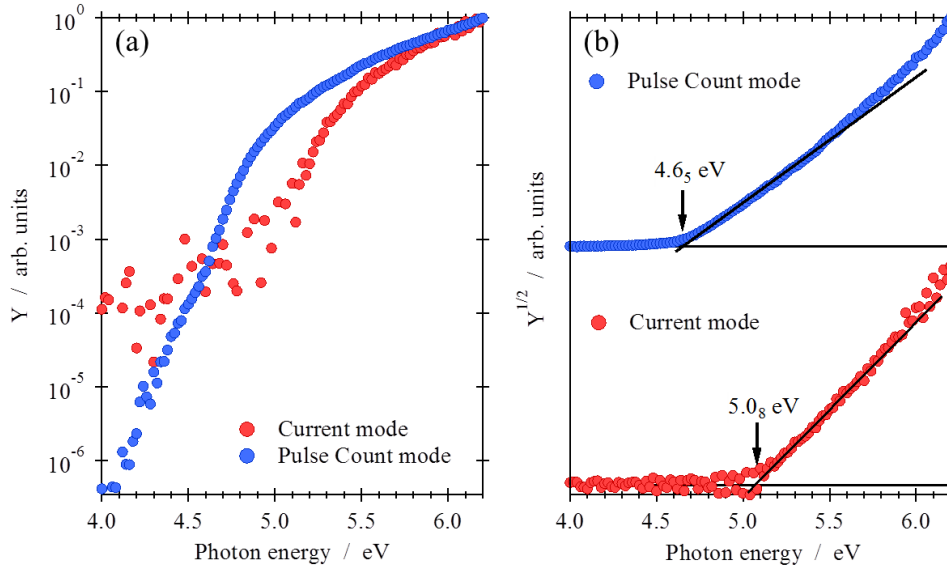


図 3.8 金蒸着膜の電流モードおよびパルスカウントモードによる PYS 測定結果  
(a)  $Y$  スペクトルの片対数プロット (b)  $Y^{1/2}$  スペクトル

ングを行った (図 3.11(c)). Fowler 関数とは金属からの光電子放出量と入射光のエネルギーの関係を表す関数であり、その関係は次式のように表すことができる。

$$\ln \left( \frac{Y}{T^2} \right) = \ln b + \ln \left[ F \left( \frac{h\nu - \phi}{kT} \right) \right]$$

$$F(\mu) = e^\mu - \frac{e^{2\mu}}{2^2} + \frac{e^{2\mu}}{3^2} - \cdots \quad (\mu \leq 0) \quad (3.3)$$

$$= \frac{\pi^2}{6} + \frac{\mu^2}{2} - \left[ e^{-\mu} - \frac{e^{-2\mu}}{2^2} + \frac{e^{-3\mu}}{3^2} - \cdots \right] \quad (\mu \leq 0)$$

$T$  は試料の温度を表しており、測定は室温で行っていることから  $T = 273 \text{ K}$  としてフィッティングを行った。基本的に金属試料の PYS スペクトルはこの関数に一致するため、フィッティングすることによって測定の正確さを確かめることが可能となる。図 3.11(c) のフィッティング結果を見ると、両測定モードのスペクトルが Fowler 関数と比較的よく一致していることが確認できる。しかしながら、パルスカウントモードでは低エネルギー領域でわずかに Fowler 関数からずれている。この結果は、測定条件を最適化することでゴースト光電子の影響をかなり抑制できているものの、完璧に抑制できていないことを示唆している。測定の際にはフッ化カルシウム製の窓を通して試料に励起光を照射しているが、そこに擦り傷がある場合、励起光が窓についた傷で散乱され試料以外の部分に光が照射されてしまう可能性が考えられる。これにより、わずかにゴースト光電子の影響が残っているものと思われる。今後、完全にゴースト光電子の影響を抑制するためには、チャンネルトロン の 入 口 電 極 の 前 方 に 電 子 レ ン ズ を 配 置 する 必 要 が あ る。チャンネルト

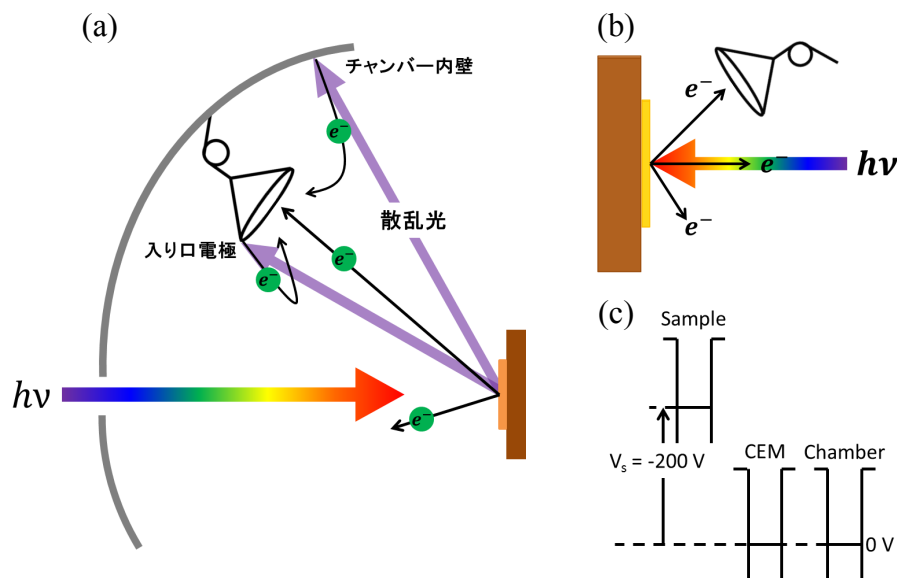


図 3.9 (a) ゴースト光電子対策前の放出光電子検出時の模式図 (b) ゴースト光電子対策前の測定時の配置図 (c) 測定条件の最適化前の電位関係

ロンの入り口電極が電子レンズの背後に隠れることで、散乱光が直接照射されることを完全に防ぐことが可能となる。実際に、Ibach らは電子レンズをチャンネルトロン前方に配置することでゴースト光電子の排除に成功している [8]。また、電子レンズを用いることで試料表面からの放出光電子を効率よくチャンネルトロンまで導くことが可能となり、放出光電子の捕集効率も向上する。したがって、電子レンズを配置することでゴースト光電子の影響を防ぐとともに、さらなる測定感度の向上が期待される。

本研究では、チャンネルトロンを検出器として用いることで PYS 測定の高感度化に成功した。測定条件を最適化することでゴースト光電子の影響をかなり抑制することができたものの、完全に排除することは困難であった。現状の測定条件において、ゴースト光電子によるものと考えられるシグナルは常に 4.2–4.3 eV から観測されている。そのため、ギャップ内準位からのシグナルと考えられるような低エネルギー領域からの光電子放出閾値が 4.2–4.3 eV の場合は、ゴースト光電子の影響を考慮した上で議論する必要がある。

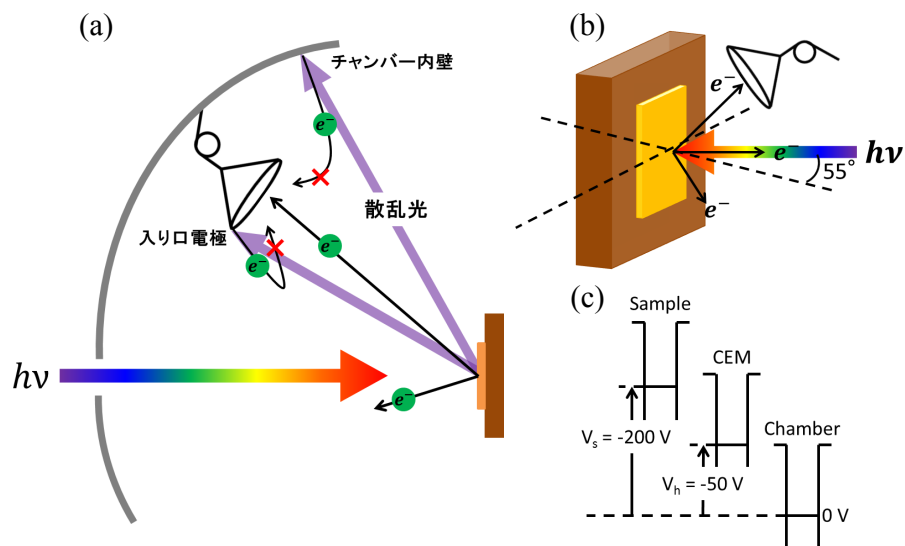


図 3.10 (a) ゴースト光電子対策後の放出光電子検出時の模式図 (b) ゴースト光電子対策後の測定時の配置図 (c) 測定条件の最適化後の電位関係

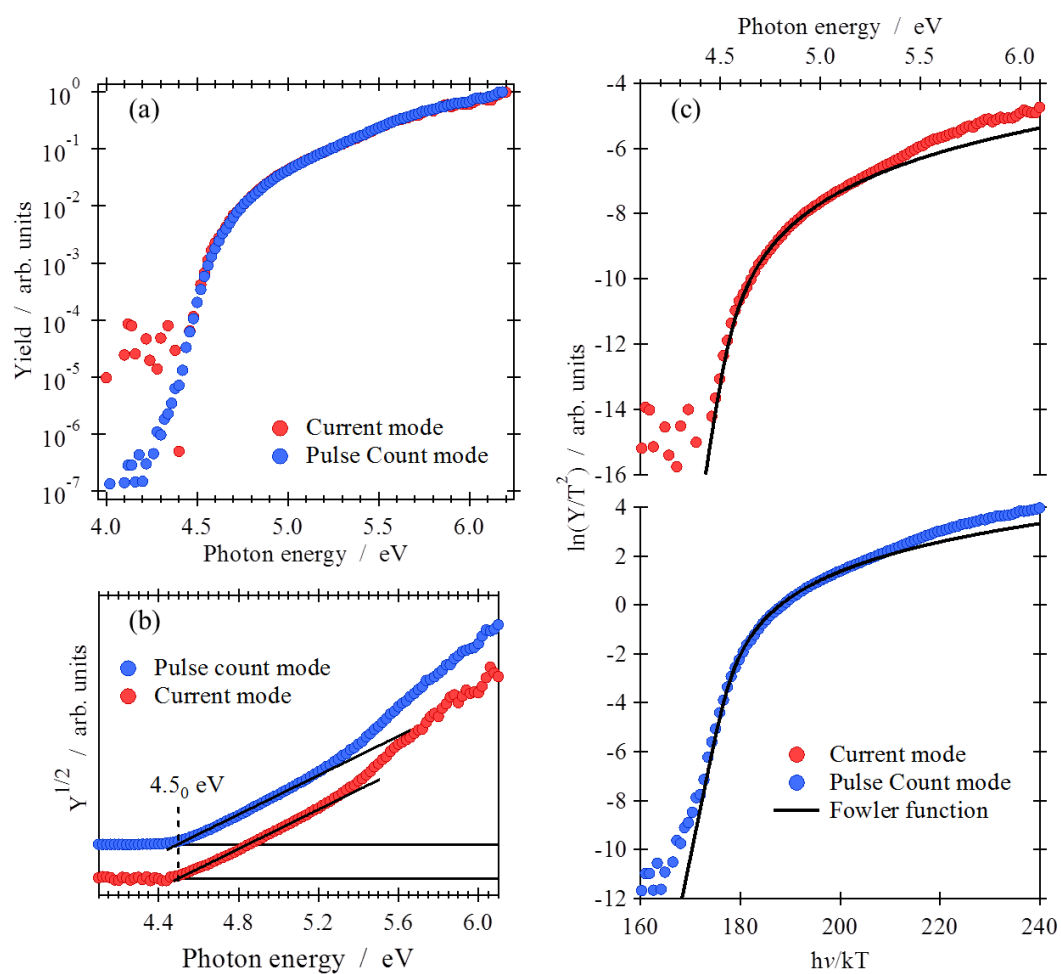


図 3.11 測定条件が最適化後の金蒸着膜の電流モードおよびパルスカウントモードによる PYS 測定結果 (a)  $Y$  スペクトルの片対数プロット (b)  $Y^{1/2}$  スペクトル (c) 各 PYS スペクトルに対する Fowler 関数によるフィッティング結果

## 第3章 参考文献

- [1] 町田真一, 千葉大学 博士論文, (2013).
- [2] 金城拓海, 千葉大学 博士論文, (2016).
- [3] T. Sueyoshi, H. Fukagawa, M. Ono, S. Kera, and N. Ueno, Appl. Phys. Lett. **95**, 183303 (2009).
- [4] Y. Nakayama, T. L. Nguyen, Y. Ozawa, S. Machida, T. Sato, H. Tokairin, Y. Noguchi, and H. Ishii, Adv. Energy Mater. **4**, 1301354 (2014).
- [5] D. V. Lang, X. Chi, T. Sierist, A. M. Sargent, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. Lett. **93**, 086802 (2004).
- [6] 宮崎誠一, 表面科学, **29**, 84 (2008).
- [7] R. H. Fowler, Phys. Rev. **38**, 45 (1931).
- [8] J. Schäfer, J. Ristein, L. Ley, and H. Ibach, Rev. Sci. Instrum. **64**, 653 (1993).



# 高感度紫外光電子分光による有機太陽電池の電子構造観測

## 第 4 章

本研究では、高感度紫外光電子分光（HS-UPS）および（HS-PYS）を用いて、ITO 基板上にドナー材料として CuPc、アクセプター材料として C<sub>60</sub>、そしてバッファ層として BCP を蒸着した有機太陽電池のモデル積層膜の電子構造の直接観測を試みた。まず、4.1 節で有機太陽電池について紹介する。4.2 節で実験方法について説明し、続く 4.3 節では CuPc/ITO、C<sub>60</sub>/CuPc、BCP/C<sub>60</sub>、Al/BCP の 4 種類の界面の電子構造について測定した結果について報告する。最後に 4.4 節では観測された各材料のギャップ内準位について報告するとともに、一連の測定結果に基づいて推定された膜全体の電子構造について報告する。

### 4.1 有機太陽電池

有機太陽電池は、低コスト、軽量、フレキシブルなどの特徴を併せ持つため、シリコン系太陽電池に代わる、安価かつ自由度の高い次世代型太陽電池として注目されている。固体型有機太陽電池の歴史は古く、1986 年に C.W.Tang らが銅フタロシアニン（CuPc）とペリレン顔料の有機半導体を積層した簡単な素子において 1 % の変換効率を報告している [1]。その後、低分子材料を用いたヘテロ積層構造によってエネルギー変換効率の向上が図られた。一方、1991 年には平本らによって低分子を用いたバルクヘテロ構造が提案され [2]、また Heeger らによって高分子材料を用いた素子においてバルクヘテロ構造が確立された [3]。現在では 10 % を超えるエネルギー変換効率が報告されている。しかし、無機太陽電池に比べ寿命や動作の安定性などの点においては、まだ劣っており製品化に向けて改善すべき課題が多く残されている。

基本的な動作原理としては、まず素子に光を照射すると有機層が光を吸収して励起子が生成される。その後、生成された励起子は有機層の界面で電子と正孔に分離し、正孔が陽

極側に、電子が陰極側にそれぞれ移動し捕集されることで発電する仕組みとなっている(図 4.1)。しかし、有機半導体中に生成された励起子の拡散可能な距離が数 nm 以下と非常に短いため、電荷分離が生じるドナー/アクセプター界面に到達できる励起子が界面近傍で生成したものに限られてしまう。そのため、積層型素子において界面から離れたところで生成された励起子は、界面に到達する前に失活し光電流は発生しない。また、界面近傍の領域だけでは太陽光をすべて吸収することができないため有機層をある程度厚くする必要があるが、その場合、前述の励起子拡散長の影響も考慮しなければならず積層型太陽電池での効率向上にはまだまだ課題が残されている。そこで最近では、ドナー層とアクセプター層が相互に絡み合ったバルクヘテロ構造がしばしば用いられている。この素子構造によってドナー/アクセプター界面の割合が増加し、効率よく電荷分離できるようになるため高い変換効率が得られている。いずれの素子構造においても、素子特性を議論する際には無機太陽電池において確立されたモデルがそのまま用いられているのが現状である。有機太陽電池の素子性能を改善し製品化するためには、有機半導体独自のデバイス物理を確立することが非常に重要であり、そのためには、まず素子の電子構造を詳細に明らかにすることが必要不可欠である。

電子構造を直接観測する手法としては紫外光電子分光 (UPS) が有効なツールとして広く用いられているが、試料帯電の影響から実際の素子のような 100 nm を超える厚膜の試料に対しての適用は難しいという問題がある。そのため、これまでの UPS 測定を用いた研究では実際の素子よりも薄いモデル積層膜を測定対象とし、得られた結果からエネルギー準位接合などが議論されてきた。しかしながら、薄いモデル積層膜の電子構造が実際の素子の電子構造と同じかどうかという点に関しては十分に確かめられていない。そこで、本研究では試料帯電の影響を受けにくく厚膜試料に対しても適用可能な HS-UPS および HS-PYS を用いて実際の素子と同じ膜厚のモデル積層膜を測定試料とし、その電子構造を直接観測することを試みた。

## 4.2 実験方法

本研究では、透明電極として用いられている ITO 基板上に標準的な有機太陽電池素子を真空蒸着により製膜し、高感度紫外光電子分光および高感度光電子収量分光を用いて、その電子構造の実測を試みた。ドナー材料として銅フタロシアニン (CuPc)、アクセプター材料としてフラーレン (C<sub>60</sub>) を用いており、バッファ層として BCP を順に逐次蒸着しながら測定を行った。基板に用いた ITO の洗浄は以下の手順で行っている。

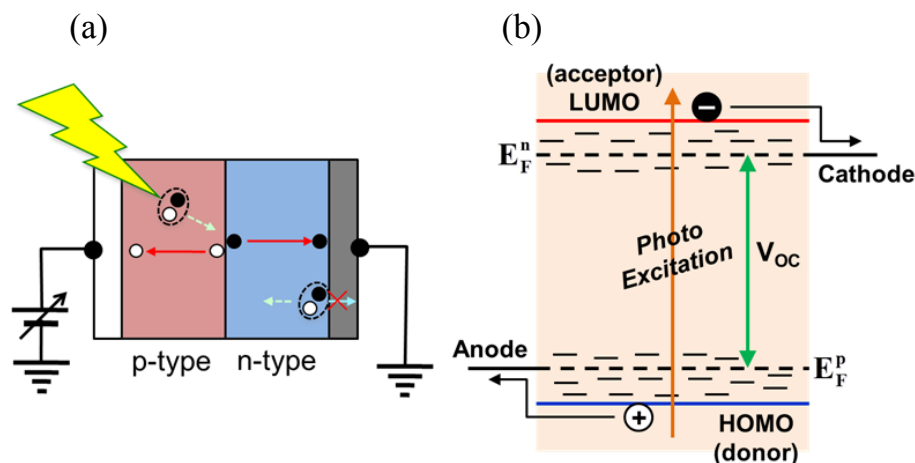


図 4.1 (a) 積層型有機太陽電池の動作機構の模式図および (b) 有機太陽電池のエネルギー準位図。光照射によって生成された励起子は、ドナー/アクセプター界面で電荷分離する。その後、正孔はドナーの HOMO 準位を介して陽極側へ、電子はアクセプターの LUMO 準位を介して陰極側へそれぞれ移動し素子外部へ取り出される。

1. 中性洗剤をつけた不織布で基板を磨く
2. 超純水を用いて薄めた中性洗剤に基板をつけて超音波洗浄 (10 分 × 2 回)
3. 超純水に基板を浸けて超音波洗浄 (10 分 × 2 回)
4. アセトンに基板を浸けて超音波洗浄 (5 分 × 2 回)
5. イソプロパノールに基板を浸けて超音波洗浄 (5 分 × 2 回)
6. UV-O<sub>3</sub> 洗浄 (10 分)

UV-O<sub>3</sub> 洗浄後は速やかに ITO 基板を試料準備槽へ導入した。試料の蒸着は図 4.2 に示した膜厚になるよう順に蒸着し、蒸着終了後は大気暴露することなく測定槽に移動し HS-UPS および HS-PYS 測定を行った。蒸着時はどの材料についても 0.01–0.02 nm/s のレートで蒸着を行い、蒸着中は膜厚計を用いて蒸着レートおよび膜厚をモニターした。

HS-UPS および HS-PYS 測定は測定槽内の超高真空下 ( $2.0 \times 10^{-10}$  Torr) で行った。HS-UPS 測定では光源に D<sub>2</sub> ランプを用いており、 $h\nu = 6.7, 7.7$  および  $8.0$  eV を用いて行った。励起光は試料表面に対し  $55^\circ$  の角度で照射し、垂直放出の条件で試料から放出された光電子の運動エネルギーを静電半球型アナライザーを用いて計測した。また、測定時は加速電圧として試料に対し  $-10$  V を印加した。HS-PYS 測定の際には、D<sub>2</sub> ランプだけでなく Xe ランプも用いており、測定条件に合わせて適宜切り替えて測定を行った。

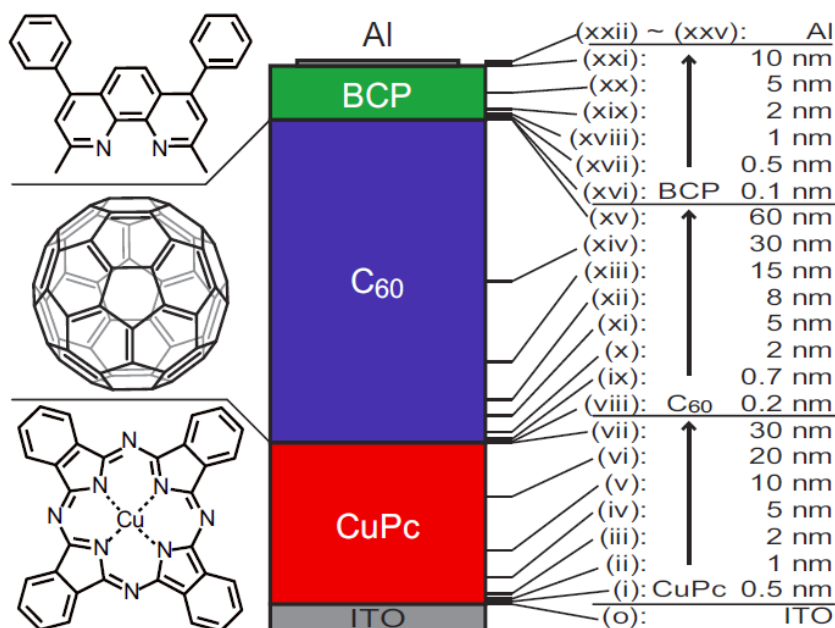


図 4.2 本研究にて作製された素子構造。図の右側には各層で HS-UPS および HS-PYS 測定を行った際の膜厚条件を記載してある。

## 4.3 実験結果

### 4.3.1 CuPc/ITO 界面

図 4.3(a) および (b) に  $h\nu = 6.7$  eV で測定した際に得られた 2 次電子カットオフおよび HOMO 領域の HS-UPS スペクトルを示す。2 次電子カットオフおよび HOMO の立ち上がり閾値はどちらも線形フィッティングすることで見積もり、HOMO のピーク位置はガウス関数によるフィッティング結果から推定した。また図 4.3(c)、(d) に真空準位、HOMO の立ち上がり閾値およびピーク位置を CuPc の膜厚に対してプロットした結果を示す。CuPc の膜厚が 2 nm 以下の領域では、CuPc の膜厚増加に伴って真空準位が下がっているのに対し、HOMO はほぼ一定の値となっている。その後、膜厚が増加すると真空準位はおよそ 19 meV/nm の割合で減少し、最終的に膜厚が 30 nm の時には基板である ITO の仕事関数 (4.77 eV) に対し  $-0.7$  eV ほどの変化が観測された。一方、HOMO は膜厚が 10 nm になるまでシフトが観測されず、その後膜厚の増加に伴って真空準位と同じ割合で高  $E_B$  側へのシフトが観測された。

このようなシフトの描像は PYS より見積もられたイオン化エネルギー ( $I_s$ ) の変化からも確認され (図 4.3(e))、蒸着初期では  $I_s = 5.02$  eV であったのに対し、5 nm では 4.9 eV まで減少した。さらに膜厚が 10 nm 以上になると  $I_s = 4.86$  eV となり、この値

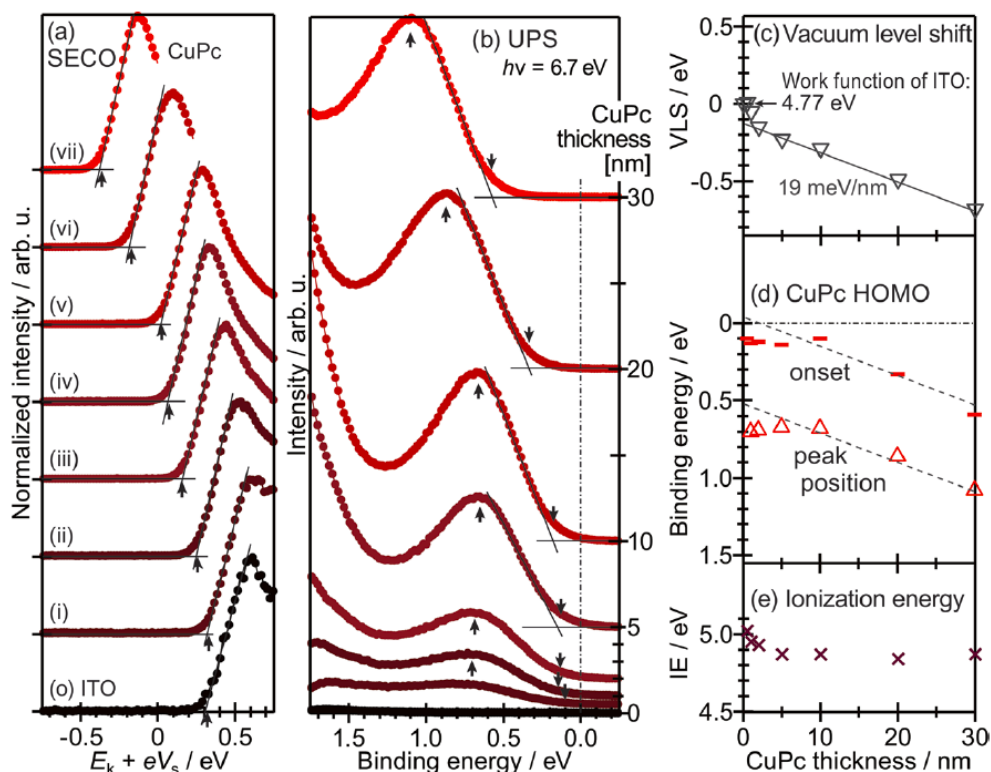


図 4.3  $h\nu = 6.7$  eV で測定した際に得られた HS-UPS スペクトルの (a)2 次電子カットオフ領域、および (b)HOMO 領域。(c) および (d) は CuPc の膜厚変化に対する試料の (c) 真空準位シフトと (d)HOMO の閾値およびピーク位置の変化。(e)CuPc の膜厚変化に対する PYS スペクトルから決定されたイオン化エネルギーの変化。

は CuPc のバルクの  $I_s$  を示しているものと考えられる。

### 4.3.2 $C_{60}$ /CuPc 界面

pn ヘテロ構造を形成するために、本研究では膜厚が 30 nm の CuPc 上に  $C_{60}$  を蒸着した。図 4.4 に一連の測定で得られた HS-UPS スペクトルと、スペクトルから推定された真空準位、HOMO の閾値およびピーク位置を  $C_{60}$  の膜厚変化に対してプロットした結果を示す。図 4.4(b) に示した結果を見ると、 $C_{60}$  の膜厚増加に伴って CuPc の HOMO 由来のピーク ( $E_B \sim 1$  eV) が減少するとともに  $C_{60}$  の HOMO 由来のピーク ( $E_B \sim 2.5$  eV) が増加していることが確認できる。これは、膜厚増加に伴って  $C_{60}$  が layer-by-layer で成長していることを示唆している。また、 $C_{60}$  をおよそ 0.2 nm 蒸着した場合には、真空準位および CuPc の HOMO がともにわずかに下がることが確認された。同様の真空準位の変化はケルビンプローブによる実験でも報告されている [4]。  $C_{60}$  層の膜厚がさらに増加した際には真空準位の上方へのシフトが観測され、蒸着前の位置よりもおよそ 0.3

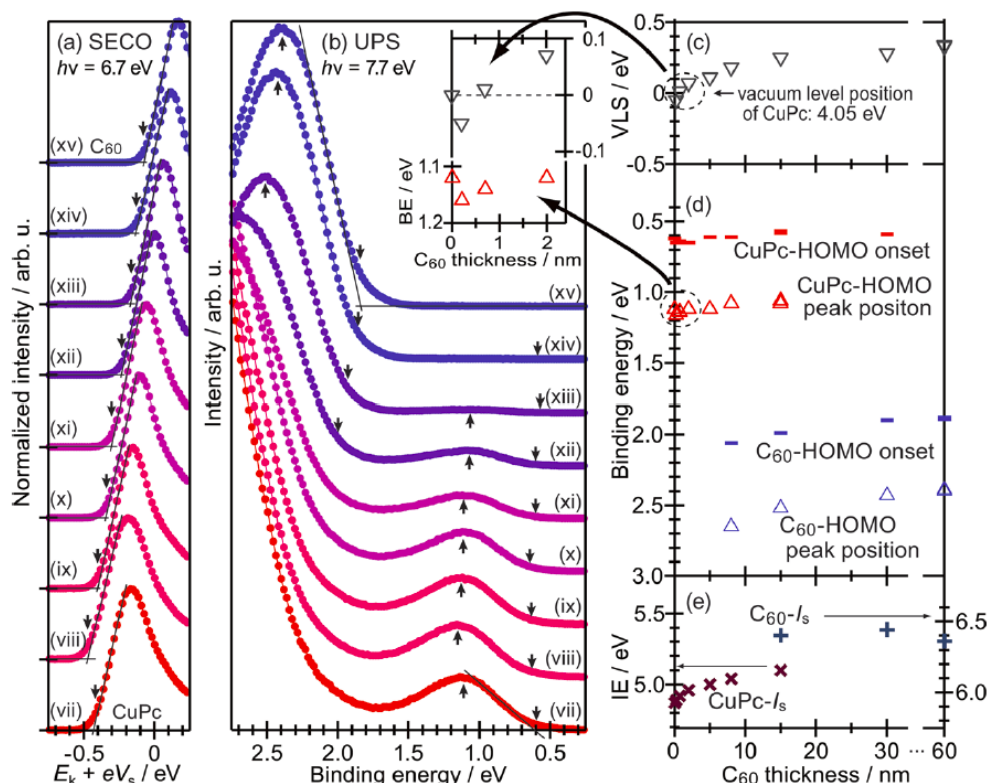


図 4.4 (a)  $h\nu = 6.7$  eV で測定した際に得られた 2 次電子カットオフ領域のスペクトル。(b)  $h\nu = 7.7$  eV で測定した際に得られた HOMO 領域のスペクトル。(c)  $C_{60}$  の膜厚増加に対する試料の真空準位の変化。(d)  $C_{60}$  の蒸着による CuPc-HOMO の閾値およびピーク位置の変化。(e) PYS スペクトルから見積もった  $C_{60}$  および CuPc のイオン化エネルギーの変化。

eV シフトしたのち飽和した。最終的な値は、CuPc 上に蒸着した  $C_{60}$  薄膜の UPS 測定によって報告されている文献値と概ね一致している [5]。また、 $C_{60}$  層の膜厚増加に伴い CuPc の HOMO は低  $E_B$  側へシフトしているが、そのシフト量は真空準位に比べ小さい。 $C_{60}$  の HOMO ピークは膜厚が 8 nm 以上になるとはっきりと確認できるようになり、真空準位シフトに伴って HOMO も同様にシフトしている。HS-UPS 測定で観測されたこのような一連のシフト挙動は PYS でも観測され、図 4.4(e) からわかるように CuPc の  $C_{60}$  の膜厚増加に伴って CuPc の  $I_s$  は増加している。一方、 $C_{60}$  の  $I_s$  には変化が見られなかった。

### 4.3.3 BCP/ $C_{60}$ 界面

図 4.5 に  $C_{60}$  上に BCP を逐次蒸着し HS-UPS 測定によって得られた一連のスペクトルを示す。BCP の膜厚が 2 nm よりも薄い領域では、2 次電子カットオフおよび  $C_{60}$  由

来の HOMO ピークの急激な高  $E_B$  側へのシフトが観測された。これは BCP/ $C_{60}$  界面において BCP の蒸着によって誘起された  $C_{60}$  層の下方へのバンドベンディングの発生を強く示唆しているものと考えられる。真空準位の下方へのシフトは膜厚が 10 nm の場合まで観測され、およそ単調に変化している。一般に、 $Alq_3$  などの典型的な有機 EL 材料は永久双極子を持っており、真空蒸着によって製膜すると膜厚に比例して表面電位が増加する現象が報告されている [6]。このような膜厚の増加に伴う膜表面の静電ポテンシャルの増加現象は巨大表面電位 (giant surface potential: GSP) と呼ばれ、本研究で用いた BCP を含む様々な有機材料で報告されている。UPS スペクトルから見積もられる真空準位のシフト量が膜厚の変化に対してよい線形性を示しており、またその変化量がこれまでに報告されている BCP の GSP (33 mV/nm) と一致している [7]。このことから、この真空準位のシフトは明らかに BCP の GSP によるものであると考えられる。また、膜厚が 10 nm のスペクトルには BCP の HOMO がピークとして観測されていない。しかし、そのスペクトル形状が分子軌道計算により得られた DOS の近似曲線や ITO 基板上に直接蒸着した際に観測されたスペクトルを再現していることから、今回実測されたスペクトルの立ち上がりは BCP の HOMO の閾値と判断でき、BCP の  $I_s$  を 6.3 eV と見積もった。この値はこれまでに通常の UPS 測定結果から報告されている文献値とよく一致している [8,9]。

#### 4.3.4 Al/BCP 界面

最後に、実際の OSC 構造を実現するために、BCP 層の上に上部電極となるアルミニウム (Al) を円筒形のマスクを介して蒸着した。Al の蒸着に伴う HS-UPS および HS-PYS スペクトルの変化を図 4.6 に示す。2 次電子カットオフ領域 (図 4.6(a)) で観測されたスペクトルのシフトは Al 蒸着に伴う真空準位の上方へのシフトを示しており、この傾向はケルビンプローブにより観測された結果と一致している [4]。対照的に、HS-UPS スペクトルの立ち上がりにはシフトが見られず、HS-PYS 測定結果に見られる Al の膜厚増加に伴う光電子放出閾値の増加は UPS 測定から得られた知見と一致している。

Al 蒸着膜の UPS スペクトルには明瞭なフェルミエッジは観測されなかったが、図 4.6(b) からわかるようにスペクトルの裾は負の  $E_B$  側まで伸びており、同一条件で測定された Au の多結晶膜の HS-UPS スペクトルの裾構造と一致している。これは ITO 基板と Al のフェルミ準位とが一致していることを強く支持する結果であり、膜厚が 100 nm である有機層を介して熱平衡状態が達成されていることを示している。

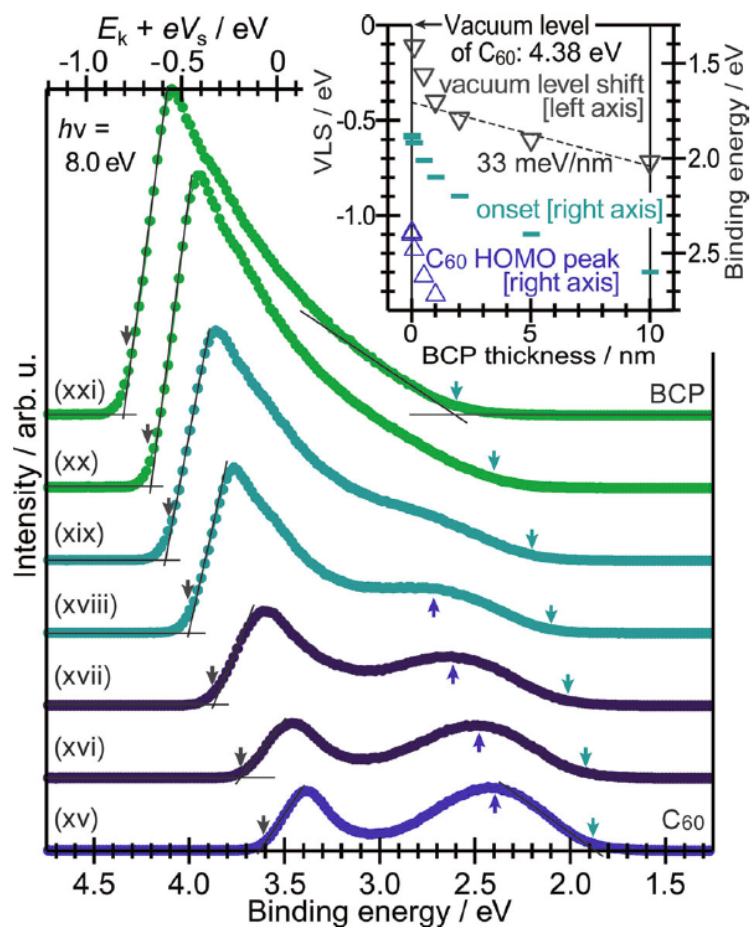


図 4.5  $h\nu = 8.0$  eV で測定した際に得られた BCP/C<sub>60</sub> 界面の HS-UPS スペクトル。挿入図には C<sub>60</sub> の真空準位を基準とした BCP 蒸着に伴う真空準位の変化、C<sub>60</sub> もしくは BCP の HOMO の閾値およびピーク位置を示す。また、図中の破線は BCP の GSP から推定される電位変化を示している。

## 4.4 考察

### 4.4.1 ギャップ内準位

図 4.7(a) に HS-UPS によって得られた CuPc 層の UPS スペクトルを片対数プロットした結果を示す。この結果を見ると、CuPc の HOMO はガウス分布していることが確認でき、また図 4.7(a) に示したスペクトルのうち i, iii に関してはガウス分布の裾がフェルミ準位を超えて伸びている。これらの裾部分は各 HOMO ピーク強度に対し 1% 以下の強度になるまで続いている。それよりも低  $E_B$  側においては指数関数的なスペクトルの減衰が観測されている。このような指数関数的に減衰するスペクトルはギャップ内準位に由来するものと考えられ、無機半導体をはじめいくつかの有機半導体においても同様のスペク

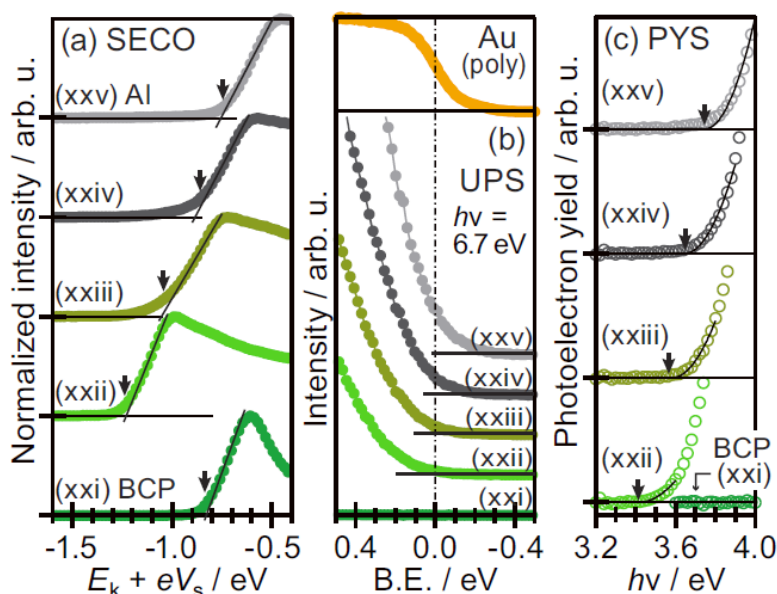


図 4.6 HS-UPS 測定により得られた Al/BCP 界面における (a) カットオフ領域および (b) フェルミ準位周りのスペクトル。 (c) 各膜厚での PYS スペクトル。

トルが報告されている [10, 11]。本研究で観測された指数関数的に減衰するスペクトルの傾きは、Au 基板上の CuPc 膜 (2 nm) において報告されているものと同程度である [12]。このようなエネルギー分布の起源は未だ謎のままであるが、この結果は基板のフェルミ準位を超えて CuPc の HOMO の一部が存在していることを示している。このギャップ内準位の存在は、陰極との接触抵抗の減少に寄与すると考えられ、素子特性に対して大きな利点となる。

図 4.7(b) に HS-UPS によって観測された BCP/ $\text{C}_{60}$  界面の UPS スペクトルを片対数プロットしたものを示す。横軸は各スペクトルの真空準位を基準としたイオン化エネルギーである。 $I_s \approx 6.5 \text{ eV}$  付近に観測されているピークは  $\text{C}_{60}$  や BCP の HOMO には対応しておらず、2 次電子由来のものである。なぜならば、これらのスペクトルは  $h\nu = 6.7 \text{ eV}$  によって測定されたものであり、この  $h\nu$  では  $\text{C}_{60}$  や BCP の HOMO ピークの電子を励起するには不十分だからである。 $I_s = 5.0 \text{ eV}$  付近に見られる肩構造は CuPc の HOMO に由来するものである。BCP の蒸着によってスペクトル形状が著しく変化し、 $I_s = 4.0 \text{ eV}$  付近に新たな構造が観測された。この構造は BCP の膜厚が 1–2 nm の時に最大となり、その後、膜厚増加に伴って消失した。この傾向はギャップ内準位が BCP/ $\text{C}_{60}$  界面近傍に局在していることを強く示唆している。 $I_s = 4.0 \text{ eV}$  付近に観測されているということは、のちに蒸着される Al 電極のフェルミ準位と一致しており、このギャップ内準位が  $\text{C}_{60}$  から陰極への電子移動の際の踏み台としての役割を担っていると考えられる。

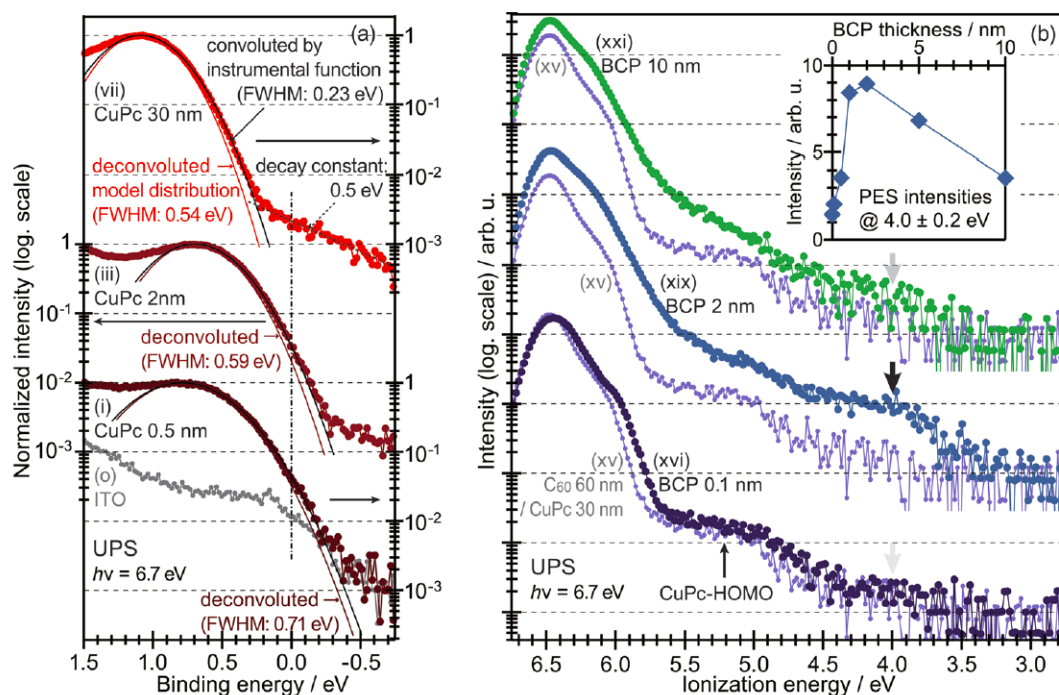


図 4.7 (a) 各膜厚において観測された HS-UPS スペクトルの片対数プロット。  
(b)BCP 層の各膜厚における HS-UPS スペクトルの片対数プロット。

#### 4.4.2 素子構造のエネルギーダイアグラム

本研究における一連の測定によって得られた結果に基づき推定された素子全体のエネルギー準位図を図 4.8 に示す。真空準位および HOMO 準位のエネルギー位置は HS-UPS によって実測された結果から得られたものである。本測定では  $C_{60}$  層が薄い領域での HOMO のエネルギー位置や BCP の HOMO ピークが観測できなかったため、これらのエネルギー位置は真空準位シフトの描像に従って推定したものとなっている。LUMO 準位に関しては、これまでに報告されている各材料の HOMO-LUMO トランスファーギャップに基づいて実測された HOMO 準位の位置から推定している [13–16]。本研究にて得られたこのエネルギーダイアグラムの基本的な部分は、過去に報告されている結果を再現している [4,17]。

CuPc 層のバルク領域で観測された真空準位と HOMO 準位の平行シフトはバンドベンディングが生じていることの典型的なサインである。同様の現象はグラファイトの清浄表面やプラズマ洗浄された ITO 基板上に CuPc を蒸着した際にも報告されており、膜厚の増加に伴い分子配向が徐々に変化することで誘起された電気双極子と ITO 基板から CuPc 層へホール注入がそれぞれの場合のバンドベンディングの原因と考えられている [18,19]。いずれの場合においても、この電位勾配は pn 接合界面での電荷分離に対し

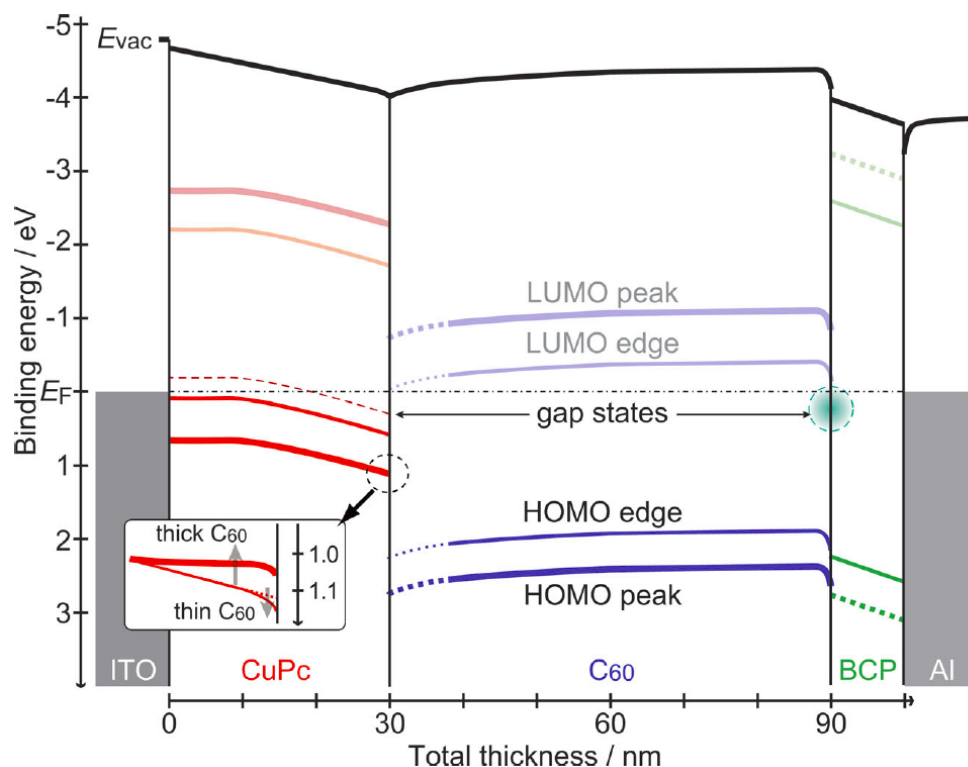


図 4.8 本研究にて得られた素子全体のエネルギー準位図

有意に働き、素子特性を考えると望ましい結果である。

CuPc/ITO 界面近傍では、あるエネルギー位置において HOMO 準位のピン止めが生じている。このことは CuPc の HOMO の裾部分から ITO のフェルミ準位へ電荷移動が生じることを示唆している。有機半導体におけるエネルギー準位のピン止めが生じる起源は未だはっきりとわかっておらず、いくつかのモデルで議論されてる [20–23]。この結果はメインとなる HOMO の構造に対し標準的に分布した裾準位の数 % がピン止めレベルの役割を担っていることを暗に意味していると考えられる。

C<sub>60</sub> を CuPc 上に蒸着した際には、蒸着量が少ないうちは真空準位の下方へのシフトが観測されたが、膜厚の増加に伴って上方へのシフトが観測され、C<sub>60</sub> のバルク領域では真空準位のシフトが飽和するという複雑な挙動が観測された。蒸着初期の真空準位シフトの際には、CuPc の HOMO 準位も追従する形で高  $E_B$  側へシフトしていることが観測され、この結果は C<sub>60</sub> の蒸着により CuPc 層でさらなる下方へのバンドベンディングが生じたことを示しているものと考えられる。その後、C<sub>60</sub> 層の膜厚増加に伴って CuPc の HOMO の上方へのわずかなシフト挙動が観測されたが、そのシフト量は真空準位に比べ小さい。本研究にて観測された C<sub>60</sub> の蒸着に伴う真空準位シフトは、C<sub>60</sub> 層内に生じた静電場によるものである可能性が考えられ、C<sub>60</sub> の HOMO の低  $E_B$  側へのシフ

ト挙動もこれを支持する結果と考えられる。この  $C_{60}$  のバンドベンディングの起源として  $C_{60}$  内に負の空間電荷の存在を仮定すると、カウンター電荷の存在も予想され、それが  $C_{60}/CuPc$  界面に生じた静電場によって  $CuPc$  層に引き込まれるものと考えられる。 $CuPc$  の HOMO のわずかな上方へのシフトをもたらしているバンドベンディングを緩和するために、このカウンター電荷（正電荷）の一部が  $CuPc$  層内にトラップされているのかもしれない。一方で、本研究で観測された結果に基づく  $C_{60}$  の HOMO や真空準位のシフトは 30 nm 以下の領域においてバンドベンディングが飽和することを示している。

このような  $C_{60}$  層内の静電的な電位分布は、陰極への電子の流れを考えると不利に働くが、BCP 層の蒸着によって誘起される下方へのバンドベンディングにより改善されるものと考えられる。加えて、BCP 層内には負の GSP 由来の静電的な電位降下が発生しており、この電位分布もまた電子の陰極への到達を助けていると考えられる。しかしながら、本研究における UPS 測定結果に基づく、下層の  $C_{60}$  に対して BCP の HOMO 準位のシフトが無視できるほど小さいと言える。BCP の HOMO–LUMO ギャップの幅は  $C_{60}$  に比べ非常に広い [16] ことから、両者の LUMO 準位の間には相当なエネルギー差が生じていると考えられ、BCP の GSP による電位降下を考慮してもこのエネルギー差を緩和するには困難であると考えられる。このエネルギー準位のミスマッチには、BCP の機能を考慮すると問題点がある。これまでの研究で、陰極の金属原子の BCP 層内への拡散に由来する欠陥準位が BCP の LUMO 準位の下に存在していると仮定されたモデルが報告されている [24]。本研究では、BCP/ $C_{60}$  界面側において BCP の LUMO の下の電子準位が観測されている。このギャップ内準位は Al 電極のフェルミ準位だけでなく  $C_{60}$  の LUMO の予想される下端とエネルギー位置的に一致している。このギャップ内準位の存在によって、BCP/ $C_{60}$  および Al/BCP 界面におけるエネルギー的なずれが解消され、スムーズな電子移動が実現されるものと考えられる。このようなギャップ内準位の起源は未だ明らかとなっていないが、可能性の一つとして高真空下に保たれている試料準備槽内に残留している酸素や水分子の影響による電子受容準位等も考えられる。また、 $C_{60}$  の下方へのバンドベンディングは BCP/ $C_{60}$  界面に形成された  $C_{60}$  の LUMO の下端のエネルギー領域への電子の蓄積を意味していると考えられる。

## 4.5 まとめ

本研究では、HS-UPS および HS-PYS を用いて、ITO 基板上にドナー材料として  $CuPc$ 、アクセプター材料として  $C_{60}$ 、そしてホールブロックに BCP を用いた標準的な有機太陽電池の電子構造の直接観測を試みた。 $CuPc$  を蒸着した際には下方へのバンドベンディングが観測され、結果としてこのバンドベンディングによる電位勾配が pn 接合界面でのホールの電荷分離に対し有効であると考えられる。加えて、ギャップ内準位がフェ

ルミ準位を超えて存在していることが確認された。このギャップ内準位の存在によって陽極との界面における接触抵抗が減少することが期待される。

C<sub>60</sub> の蒸着により CuPc の HOMO 準位の上方へのシフトが誘起された。これは C<sub>60</sub> との接触界面において、CuPc 層へホールの移動に優位に働く静電場が形成されたことを示唆している。同時に、後者は CuPc に正電荷がトラップされたことによるものと考えられる。本研究では、C<sub>60</sub> 層の上方へのバンドベンディングも明らかとなった。このことは、pn 接合界面から 30 nm 以内の領域に負の空間電荷が分布していることを示している。

C<sub>60</sub> の静電的な電位勾配はヘテロ接合からの電子輸送を考えると不利に働くが、上に BCP を蒸着することで C<sub>60</sub> の下方へのバンドベンディングが誘起され、輸送特性に対する不利が改善される。また、GSP に由来する BCP 内の電位降下は pn 接合界面での電荷分離によって発生した電子を陰極方向へ引き抜くのに有効であると考えられる。さらに、本研究における高感度測定によって BCP/C<sub>60</sub> 界面のフェルミ準位近傍にギャップ内準位が存在していることが明らかとなった。このギャップ内準位のエネルギー位置は C<sub>60</sub> の LUMO の下端に対応しているものと考えられる。これら 3 つの要因（C<sub>60</sub> の下方へのバンドベンディング、GSP による電位降下、ギャップ内準位の存在）はバッファ層として BCP を挿入したことによる素子特性の改善につながっていると考えられる。本研究による一連の測定結果は有機太陽電池の性能や動作機構を詳細に理解する上で有意な結果であると考えられ、性能改善やさらなる発展に貢献できることが期待される。



## 第4章 参考文献

- [1] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. **48**, 183 (1986).
- [2] M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama, Appl. Phys. Lett. **58**, 1062 (1991).
- [3] G. Yu, J. Gao, J. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, Science **270**, 1789 (1995).
- [4] K. Akaike, and Y. Kubozono, Org. Electron. **14**, 1 (2013).
- [5] O. V. Molodtsova, M. Knupfer, J. Appl. Phys. **99**, 053704 (2006).
- [6] E. Ito, Y. Washizu, N. Hayashi, H. Ishii, N. Matsuie, K. Tsuboi, Y. Ouchi, Y. Harima, K. Yamashita, and K. Seki, J. Appl. Phys. **92**, 7306 (2002).
- [7] Y. Noguchi, Y. Miyazaki, Y. Tanaka, N. Sato, Y. Nakayama, T. D. Schmidt, W. Brütting, H. Ishii, J. Appl. Phys. **111**, 114508 (2012).
- [8] I. G. Hill, and A. Kahn, J. Appl. Phys. **86**, 4515 (1999).
- [9] S. Wang, T. Sakurai, R. Kuroda, K. Akimoto, Appl. Phys. Lett. **100**, 243301 (2012).
- [10] D. V. Lang, X. Chi, T. Siegrist, A. M. Sergent, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. Lett. **93**, 086802 (2004).
- [11] W. L. Kalb, S. Haas, C. Krellner, T. Mathis, B. Batlogg, Phys. Rev. B **81**, 155315 (2010).
- [12] G. Paasch, H. Peisert, M. Knupfer, J. Fink, S. Scheinert, J. Appl. Phys. **93**, 6084 (2003).
- [13] R. W. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **68**, 3924 (1992).
- [14] I. G. Hill, and A. Kahn, Chem. Phys. Lett. **327**, 181 (2000).
- [15] C. K. Chan, E.-G. Kim, J.-L. Brédas, A. Kahn, Adv. Funct. Mater. **16**, 831 (2006).
- [16] P. I. Djurovich, E. I. Mayo, S. R. Forrest, M. E. Thompson, Org. Electron. **10**, 515 (2009).

- [17] J. X. Tang, Y. C. Zhou, Z. T. Liu, C. S. Lee, S. T. Lee, Appl. Phys. Lett. **93**, 043512 (2008).
- [18] H. Yamane, Y. Yabuuchi, H. Fukagawa, S. Kera, K. K. Okudaira, N. Ueno, J. Appl. Phys. **99**, 093705 (2006).
- [19] I. Irfan, S. Graber, F. So, Y. Gao, Org. Electron. **13**, 2028 (2012).
- [20] H. Vázquez, F. Flores, R. Oszwaldowski, J. Ortega, R. Pérez, and A. Kahn, Appl. Surf. Sci. 2004, **234**, 107 (2004).
- [21] N. Koch, and A. Vollmer, Appl. Phys. Lett. **89**, 162107 (2006).
- [22] S. Braun, W. Osikowicz, Y. Wang, and W. Salaneck, Org. Electron. **8**, 14 (2007).
- [23] S. Yogev, R. Matsubara, M. Nakamura, U. Zschieschang, H. Klauk, and Y. Rosenwaks, Phys. Rev. Lett. **110**, 036803 (2013).
- [24] P. Peumans, and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. **79**, 126 (2001).

# 励起波長依存型紫外光電子分光による PTB7 の状態密度分布計測

## 第 5 章

先の第 4 章では、低迷光分光光源を励起光として用いることで、迷光によるサテライト構造が除去され、また測定時のバックグラウンドが抑制されたことで高感度測定を実現した。その結果、高感度紫外光電子分光 (HS-UPS) をモデル積層膜に適用し、ギャップ内準位を含む電子構造の実測に成功している。しかしながら、単一の  $h\nu$  での測定では前章で示した結果のように HOMO のメインピーク強度に対し 0.1–1 % 程度の強度でギャップ内準位からのシグナルの検出は実現できているものの、さらに微少なギャップ内準位が存在する場合や低濃度ドーピングによる微少な電子構造変化に伴うシグナルを検出するためには、さらなる検出感度の向上が必要不可欠である。そこで、有機材料のギャップ内準位を含む状態密度分布の精密計測に向け、新たな測定手法である励起波長依存型高感度紫外光電子分光法 ( $h\nu$ -dependent HS-UPS) を考案した。第 5 章では、本研究にて考案した  $h\nu$ -dependent HS-UPS および本測定手法を PTB7 に適用した結果について述べる。

まず 5.1 節で序論を述べたあと、5.2 節で  $h\nu$ -dependent HS-UPS について紹介する。5.3 節で試料作製および実験条件について説明したのち、続く 5.4 節で実際に  $h\nu$ -dependent HS-UPS を PTB7 膜に適用することで実測したギャップ内準位を含む状態密度分布について報告する。

### 5.1 はじめに

近年、有機 EL (organic light emitting diode: OLED)、有機太陽電池 (organic solar cell: OSC)、有機電界効果トランジスタ (organic field-effect transistor: OFET) など有機半導体材料を用いた様々な電気デバイスの研究が盛んに行われている。OLED にいたってはすでに製品化されはいるものの、市場拡大のためにはさらなる性能改善が必要である。そのためには、デバイス物理の正確な理解が必要であり、特に電子構造に基づい

たデバイス特性の理解が必要不可欠である。特に、HOMO や LUMO 準位の状態密度分布に関する知見は、界面でのエネルギー準位接合やデバイス中のキャリア輸送プロセス、ドーピングメカニズムなどを理解するのに非常に重要である。加えて、HOMO–LUMO ギャップ内には微少な状態密度を有するギャップ内準位が存在しており、このギャップ内準位も有機半導体の電気伝導を大きく左右しており、実デバイスにおいてはキャリアトラップや再結合の要因として考えられている。また、ギャップ内準位のエネルギー位置や状態密度は有機半導体のフェルミ準位や OSC における擬フェルミ準位に大きく関与していると考えられ、これらを評価するのにギャップ内準位に関する詳細な情報が必要となる。

ギャップ内準位は容量–周波数測定 [1–4] や光伝導度測定 [5–7] などの電気測定によって実測されてきた。しかしながら、これらの電気測定は電子構造に対して間接的な測定であるため、エネルギー位置や状態密度に関する絶対値を決定するのは困難であり、解析方法に大きく依存してしまう。したがって、正確なデバイス特性や動作メカニズムを解明するためには、ギャップ内準位を含む状態密度分布を直接観測することが必要不可欠となる。

材料の電子状態や状態密度分布、特に価電子帯領域を観測する手法としては紫外光電子分光 (UPS) が広く用いられている。しかしながら、様々な要因によって測定装置の検出感度が不十分なためギャップ内準位を直接観測することは非常に困難となっている。そこで本研究では、従来の光電子分光測定における諸問題を解決し、測定感度を向上させることが可能な励起波長依存型紫外光電子分光 ( $h\nu$ -dependent HS-UPS) を考案し、測定法の評価のために有機太陽電池のドナー材料として用いられている poly(4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl) (PTB7) [12, 13] のギャップ内準位を含む状態密度分布の直接観測を試みた。

## 5.2 励起波長依存型高感度紫外光電子分光

通常、UPS 測定を行う際には、一定の励起光エネルギー  $h\nu$  を試料に照射し、それに伴って放出される光電子の  $E_k$  分布を計測することでフェルミ準位から下の価電子帯領域の電子状態に関する情報を得ている。しかし、単一の  $h\nu$  で測定する場合には、微少な状態密度を有する準位 (ギャップ内準位) の検出は容易ではない。第 2 章でも述べたが、通常の UPS 測定では He などの希ガス放電管から発せられる  $\text{HeI}_\alpha$  共鳴線 ( $h\nu = 21.21$  eV) を励起光として用いることで測定を行っている。しかしながら、一般的な He 放電管を励起光として用いる場合には、励起光の単色化が不十分なためわずかにエネルギーが高い  $\text{HeI}_\beta$  共鳴線 ( $h\nu = 23.09$  eV) などにも含まれている。そのため、 $\text{HeI}_\beta$  共鳴線により励

起された光電子が UPS スペクトルのバンドギャップ領域にサテライトピークとして観測されてしまう。これにより、ギャップ内準位からのシグナルが埋もれてしまい、微少準位の検出が困難となっている。

一方、2009 年に上野らのグループにより、高感度紫外光電子分光 (HS-UPS) 装置が開発され、ギャップ内準位の実測結果が報告されてきた [8]。上野らのグループでは、回折格子、高次光カットフィルタ、さらには  $\text{HeI}\alpha$  のみによって励起された光電子スペクトルを 2 次元検出器を用いて選別することによって装置の高感度化に成功している [9, 10]。さらに、コネクタやケーブルなどからの電氣的ノイズを抑制することで、測定時のバックグラウンドレベルの軽減も行っている。その結果、4–5 桁程度のダイナミックレンジでの測定が実現され、これによりスペクトルが片対数プロットで表されるようになり、様々な有機低分子材料のギャップ内準位の実測結果が報告されている [8, 9, 11]。

このように、装置の高感度化が進みギャップ内準位の実測が可能となってきたが、検出感度は十分であるとは言い難い。例えば半導体デバイスにおいては、性能向上の 1 つの方法としてホスト材料に対するドーピングが行われている。一般的なドーピング濃度を考えてみると、数 ppm もしくはそれ以下のかかなり微量な濃度での行われている。そのため、微量ドーピングによる電子状態の変化を UPS 測定によって観測するためには、さらなる検出感度の改善が必要となる。

そこで、検出レベルのさらなる改善に向け、本研究では新たな UPS 測定法のである、励起波長依存型高感度紫外光電子分光 ( $h\nu$ -dependent HS-UPS) を提案する。光電子の検出方法は、通常の UPS 測定と同様に励起光照射に伴って放出される光電子の運動エネルギー分布を電子検出器を用いて計測する。しかし、通常の UPS 測定では単一の  $h\nu$  を用いて価電子帯領域からバンドギャップ内にかけてすべて計測するのに対し、 $h\nu$ -dependent HS-UPS では、試料に照射する  $h\nu$  を適宜変えながら (例えば 0.1 eV 刻み) 計測を行うことで、多様な UPS スペクトルを得る手法である。 $h\nu$  を小刻みに変え測定を行うということは、同一の電子準位を様々な  $h\nu$  で何度も測定していることになる。つまり、測定に用いている  $h\nu$  にはわずかなエネルギー差があるが、各  $h\nu$  を用いた測定によって得られた多様な UPS スペクトルにおいては、隣接する  $h\nu$  ( $h\nu$  と  $h\nu \pm 0.1$  eV) で測定したスペクトル間では、両スペクトルに重複する部分が観測される。 $h\nu$ -dependent HS-UPS では、この重複部分を用いて得られたスペクトルを接続することで、最終的に価電子帯領域からバンドギャップ内領域に対応する一連の状態密度分布を実測することが可能となる。

$h\nu$ -dependent HS-UPS には 2 つの大きな利点がある。1 つ目は、測定により得られる各 UPS スペクトルのダイナミックレンジが 2 桁程度で十分な点である。通常の単一の  $h\nu$  を用いて測定を行う場合、1 本のスペクトルで価電子帯領域からギャップ内領域まで測定しなければならないため、上野らのグループで報告されている結果のように、少なくとも 4–5 桁程度のダイナミックレンジが必要となる。また、測定に用いている  $h\nu$  が大き

いため、実測されるスペクトルにおいてメインピーク（価電子帯領域ならば HOMO ピーク）を形成する光電子は電子検出器（アナライザー）を通過する際に、電子の選別が完璧ではないため高  $E_k$  側（低  $E_B$  側）に予期せぬゴーストシグナルとしてわずかに検出されてしまう可能性がある。一方、 $h\nu$ -dependent HS-UPS では測定に用いている  $h\nu$  が小さく、ダイナミックレンジも 2 桁程度で十分であるため、ゴースト光電子が高  $E_k$  側（バンドギャップ領域）に観測される可能性を排除できる。加えて、各電子準位のイオン化閾値に限りなく近い  $h\nu$  を用いて測定を行うことは、低  $E_B$  側に観測された光電子がゴーストなのかもしくは本来のギャップ内準位からのシグナルなのかを区別することにも有効である。仮にある  $h\nu$  で測定した際に、バンドギャップ領域に真のシグナルとしての光電子が検出されたならば、検出された光電子の  $E_B$  は測定に用いた  $h\nu$  よりも小さくなるべきであり、シグナルが観測できる最小の  $h\nu$  を調べることでゴーストピークの可能性を排除できる。

2 つ目の利点は、イオン化閾値に近い  $h\nu$  を用いることによる検出感度が向上する点である。 $h\nu$  を下げて電子準位のイオン化閾値に近づけると、一般に光イオン化断面積は増加する傾向がある。おおまかには、光イオン化断面積は始状態と終状態の波動関数の重なり積分として近似することができる。そのため、UPS 測定に用いる  $h\nu$  が減少すると、放出光電子の波長が増加し始状態の波長に近づく。すなわち、イオン化閾値に近い  $h\nu$  を測定に用いることで光イオン化断面積が増大するため光電子放出強度が増加する。これにより、微少な状態密度を有する電子準位に対しても適切な  $h\nu$  を用いて測定することで十分なシグナル強度が得られ、状態密度計測が可能となる。

## 5.3 実験方法

本研究では、高い変換効率が報告されているバルクヘテロ型有機太陽電池においてドナー材料として用いられている PTB7 を用いて  $h\nu$ -dependent HS-UPS の評価を行った。基板には indium tin oxide (ITO) 付ガラスを基板に用いており、その洗浄プロセスは以下の手順で行った。

1. 中性洗剤をつけた不織布で基板を磨く
2. 超純水を用いて薄めた中性洗剤に基板をつけて超音波洗浄（10 分 × 2 回）
3. 超純水に基板を浸けて超音波洗浄（10 分 × 2 回）
4. アセトンに基板を浸けて超音波洗浄（5 分 × 2 回）
5. イソプロパノールに基板を浸けて超音波洗浄（5 分 × 2 回）
6. UV- $O_3$  洗浄（10 分）

薄膜の作製に関しては、まず PTB7 (Sigma-Aldrich) をジヨードオクタン (1,8-diiodooctane) (5 wt%) を添加したクロロベンゼン溶媒に溶かしインク (10 mg/ml) を調製した。その後、上記の方法で洗浄した ITO 基板上に毎分 1500 回転、60 秒の条件でスピンコートして製膜した。この条件で製膜した PTB7 薄膜の膜厚は 35 nm であった。製膜後は、速やかに試料準備槽を介して超高真空チャンバー ( $2.0 \times 10^{-10}$  Torr) に導入し、 $h\nu$ -dependent HS-UPS 測定を行った。

$h\nu$ -dependent HS-UPS 測定は、 $h\nu = 7.7$  eV からシグナルが消失する  $h\nu = 4.4$  eV までは 0.1 eV 刻みで  $h\nu$  を小さくしながら適宜 UPS 測定を行った。また、励起光としては D<sub>2</sub> ランプと Xe ランプの 2 種類の白色光源を分光して試料に照射している。それぞれの得意波長領域が異なることから、 $h\nu \geq 5.5$  eV の範囲は D<sub>2</sub> ランプ、 $h\nu < 5.5$  eV を Xe ランプと、適宜使い分けながら測定を行った。

## 5.4 結果および考察

図 5.1 に  $h\nu = 4.6$ 、5.0、および 7.7 eV で測定した UPS スペクトルのリニアスケール (図 5.1(a)) と片対数スケール (図 5.1(b)) を示す。水平軸は、試料の真空準位を基準とした結合エネルギー表示になっている。 $h\nu = 7.7$  eV で測定した際に得られたスペクトルの立ち上がり閾値より、PTB7 のイオン化閾値  $I_{th}$  は 4.9<sub>9</sub> eV と見積もられた。この値は通常の UPS 測定結果から報告されている文献値とおおよそ一致している [14]。  $I_{th}$  よりも低  $E_B$  領域には、一見シグナルが検出されていないように見える。しかし、 $h\nu$  を 5.0、4.6 eV と小さくして測定を行うと、バンドギャップ領域からの光電子放出が検出されることが確認できる。同様に図 5.1(b) に示した片対数スケールにおいても、 $h\nu = 7.7$  eV で測定したスペクトルでは  $E_B < 4.8$  eV の領域でバックグラウンドレベルに埋もれているためシグナルが検出されていないのに対し、 $h\nu = 4.6$  eV や 5.0 eV ではバンドギャップ領域からの光電子放出が明瞭に観測されている。

ギャップ内準位をさらに詳細に調べるために  $h\nu$ -dependent HS-UPS 測定を行った。図 5.2 に  $h\nu$  を 4.5 eV から 7.7 eV の範囲で 0.1 eV ごとに測定した際に得られた一連の UPS スペクトルを示す。各スペクトルの強度は、光量で規格化してある。図 5.2 を見てみると、各スペクトルの強度は  $h\nu$  に対し強い依存性を示している。一般に、光電子分光において観測される光電子放出強度 ( $I$ ) は次式で与えられる。

$$I \propto T(h\nu - E_B) \cdot \sigma_{fi}(h\nu) \cdot D(E_B) \cdot D(h\nu - E_B) \quad (5.1)$$

ここで、 $T(h\nu - E_B)$  は  $h\nu - E_B$  の運動エネルギーを持つ光電子に対する検出器の透過率である。また、 $\sigma_{fi}(h\nu)$  は光イオン化断面積を、 $D(E_B)$  および  $D(h\nu - E_B)$  はそれぞれ始状態および終状態の状態密度を表している。電子検出器の  $T(h\nu - E_B)$  について

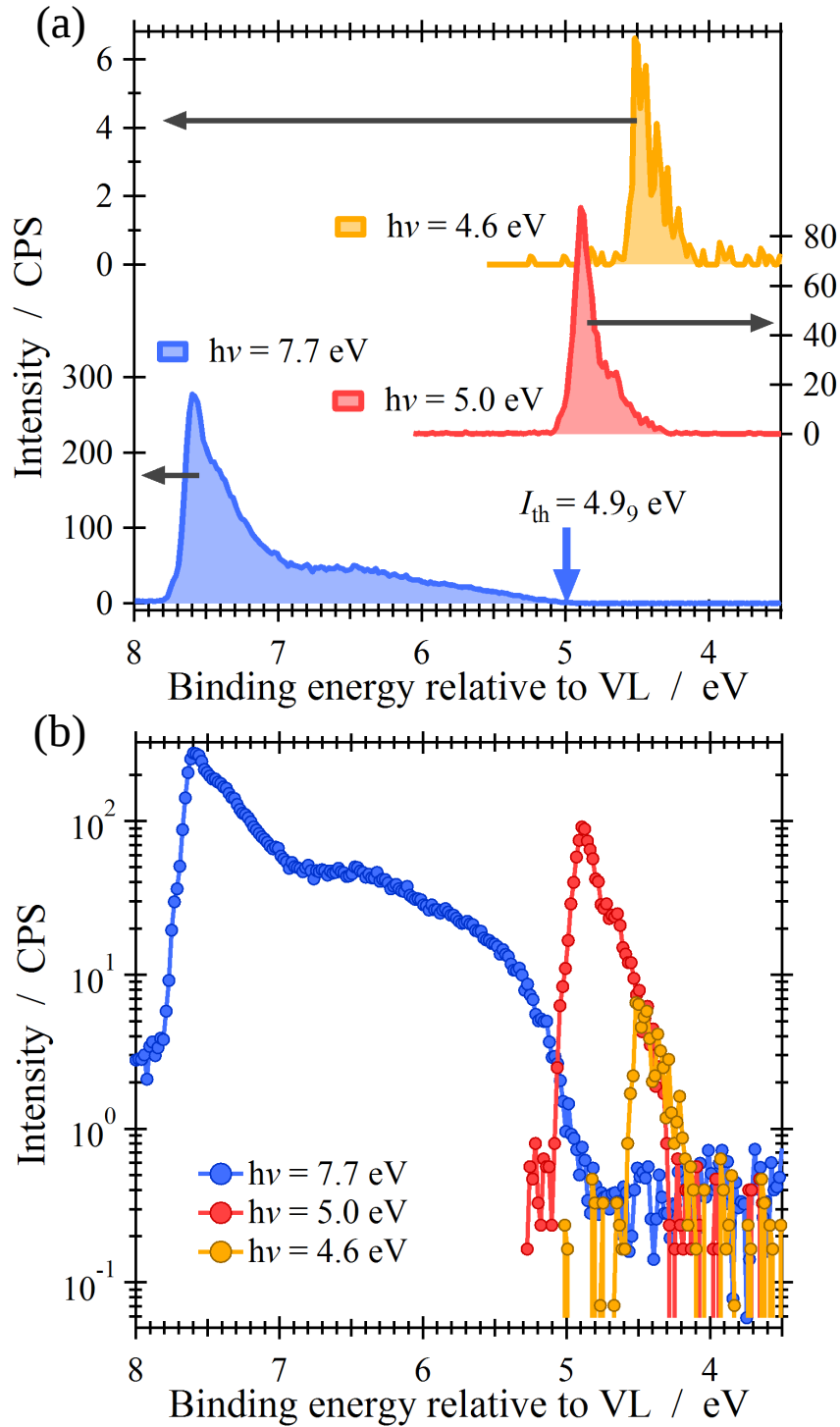


図 5.1  $h\nu = 4.6$ ,  $5.0$ , and  $7.7$  eV で測定した際に得られた UPS スペクトルの (a) 線形表示と (b) 片対数表示。線形表示において  $h\nu = 7.7$  eV で測定した場合、価電子領域からの光電子放出が観測された ( $E_B > 4.9$  eV) が、バンドギャップ内からのシグナルは検出されていない。しかし、 $h\nu$  を  $5.0$ ,  $4.5$  eV と小さくして測定することによってギャップ内準位からのシグナルが検出された。

は、試料に対する印加電圧変化に対するスペクトル変化から、ほぼ一定であることを実験的に確認済みである。したがって、図 5.2 に示すような光電子放出強度の  $h\nu$  依存性は、 $D(h\nu - E_B)$  の  $h\nu$  依存性を無視すると、主に光イオン化断面積 ( $\sigma_{fi}(h\nu)$ ) の変化によるものと考えられる。この光イオン化断面積の影響を議論するために、HOMO ピーク ( $E_B = 5.6$  eV)、HOMO のイオン化閾値 ( $E_B = 5.0$  eV)、ギャップ領域 ( $E_B = 4.5$  eV) の各スペクトルにおける強度を抜き出し、 $h\nu$  に対してプロットした。その結果を図 5.3 に示す。図 5.3 を見ると、HOMO ピークの強度は  $h\nu$  の減少に伴って増加している。また、HOMO のイオン化閾値についても HOMO ピークと同様の傾向を示している。これは、 $h\nu$  の減少に伴って始状態と終状態の波長のマッチングがよくなっていることに起因すると考えられる。 $h\nu$  の減少に伴って光イオン化断面積が増加しているものの、隣接するエネルギー間 ( $h\nu$  と  $h\nu \pm 0.1$  eV) においては光イオン化断面積の変化がかなり小さい。このことから、形状が似ているスペクトルの一部分を重ね合わせることによって光イオン化断面積の  $h\nu$  依存性を排除すること可能であると考えられる。

一方、ギャップ内準位においては、 $h\nu$  の減少に伴ってその強度も緩やかに減少している。これは、ギャップ内準位の始状態と励起された先の終状態との間で波長のミスマッチが生じていることを示唆していると考えられる。一つの可能性としては、ギャップ内準位の空間的な分布が HOMO 準位に比べ、かなり局在化しているのかもしれない。しかし、本研究結果から断言することはできず、謎に包まれているギャップ内準位の起源も含めて明らかにするためには、さらなる検証が必要である。

図 5.4(a) に  $h\nu = 4.5\text{--}7.7$  eV での測定により得られた全ての HS-UPS スペクトル、および隣接するスペクトル間の重複部分を接続して得られた PTB7 の状態密度分布の片対数プロットを示す。図の縦軸は状態密度に変換してプロットしている。状態密度への変換は、 $h\nu = 7.7$  eV で測定した際に得られたスペクトルと PTB7 のモノマーの分子軌道計算 (Gaussian09 B3LYP/6-31G(d)) [15] から得られたシミュレーションカーブを比較し、実測スペクトルにおける HOMO 領域 ( $E_B = 5.0\text{--}5.9$  eV) の積分強度を HOMO の状態数で規格化することによって決定している。また、分子軌道計算から得られたシミュレーションカーブは、PTB7 モノマーの軌道エネルギーをガウス関数でコンボリューションすることで得られたものである。図 5.4(a) に示した結果の通り、本研究では  $h\nu$ -dependent HS-UPS を用いることによって、7 桁のダイナミックレンジにわたる状態密度計測に成功し、 $10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  の微少な準位までの検出を実現している。

次に低  $E_B$  領域の状態密度分布の片対数プロットを図 5.4(b) に示す。赤の実線は HOMO 領域をガウス関数でフィッティングした結果である。解析の結果、PTB7 の HOMO 準位は  $E_B = 5.6$  eV の位置にピークを持つガウス分布 (FWHM = 0.59 eV) していることが確認された。このようなガウス分布が生じるのは、膜内に多様な分子パッキングが生じているためである。さらに、 $E_B = 4.6$  eV 付近から低  $E_B$  側にかけては

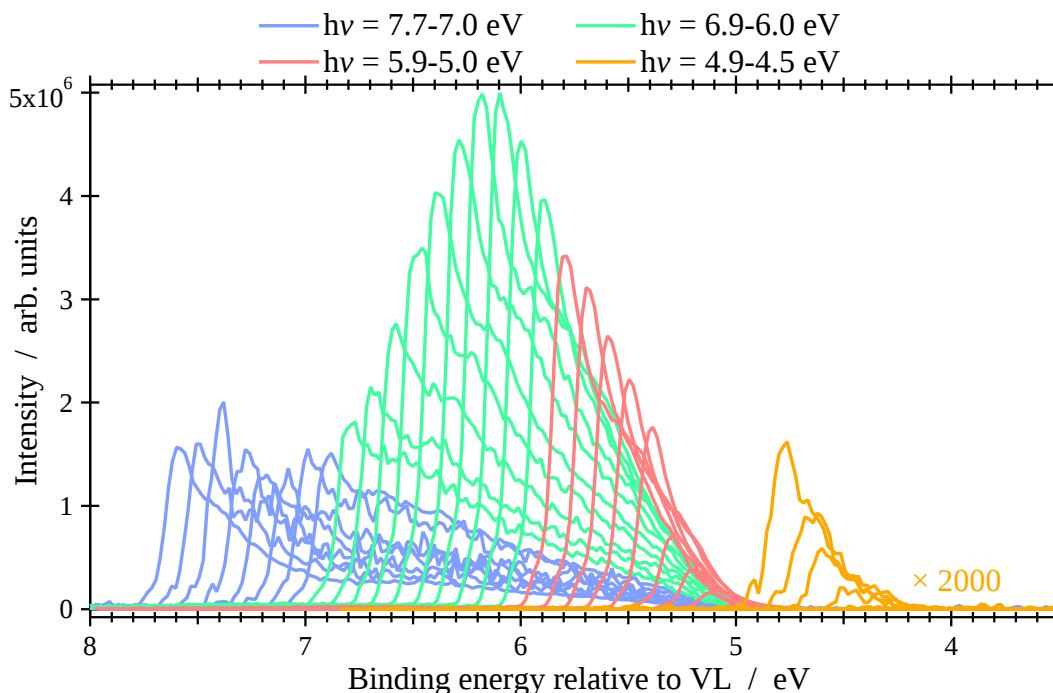


図 5.2  $h\nu$  を適宜変えながら測定した際に得られた全 UPS スペクトル ( $h\nu = 4.5$ — $7.7$  eV の範囲で  $0.1$  eV ごとに変えながら測定)。各スペクトルの強度は光量で規格化してある。

指数関数的に減衰する微少な状態密度が確認できる。一般に無機半導体の分野において、このようなバンドギャップ領域にかけての指数関数的な減衰は Urbach tail と呼ばれ Photocurrent spectroscopy などによって観測されている [16]。このような裾構造は  $N_0 \exp[-\beta(E_g - E)]$  の関数形でフィッティングできる。ここで、 $\beta$  はスローパラメータと呼ばれ指数関数的に減衰する状態密度評価の指標として用いられている。本研究にて実測された PTB7 のギャップ内準位を同様の関数でフィッティングした結果、PTB7 の  $\beta$  は  $8.3 \text{ eV}^{-1}$  と見積もられた。加えて、PTB7 のギャップ内準位は HOMO の上端からバンドギャップ領域にかけて  $0.9 \text{ eV}$  の幅広い領域に存在していることが確認された。

このような、PTB7 のギャップ内準位の存在は容量-周波数測定からも報告されている [1]。そこで、本研究で実測された PTB7 のギャップ内準位の状態密度と比較・検討を行った (図 5.4(c))。容量-周波数測定によって見積もられた結果は、HOMO の上端からのエネルギーとして求められているので、今回比較するに当たっては本研究にて実測した HOMO の閾値を基準にプロットしている。なお、容量-周波数測定では PTB7 と PC<sub>70</sub>BM ([6,6]-phenyl-C<sub>71</sub>-butyric acid methyl ester) の混合膜に対して測定した結果であり、本研究で用いた PTB7 のみの膜と異なる点に注意が必要である。しかしながら、予備実験として  $h\nu = 7.7 \text{ eV}$  の励起光を用いて PTB7:PC<sub>70</sub>BM = 1:1.5 の混合比で製

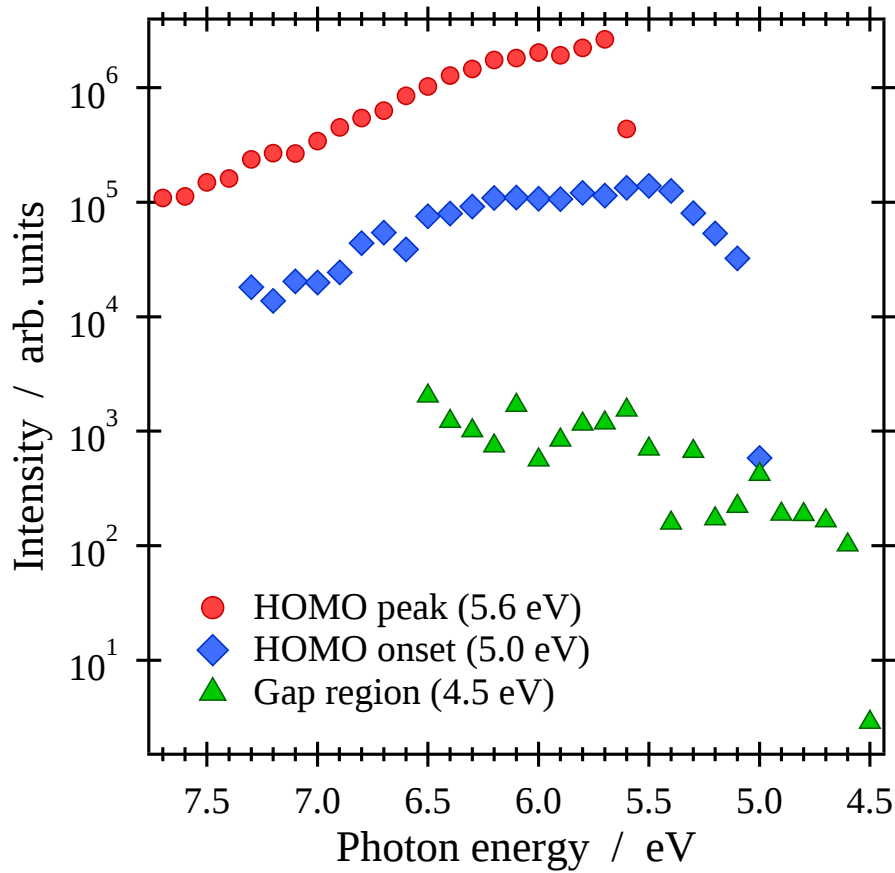


図 5.3 HOMO ピーク ( $E_B = 5.6$  eV)、HOMO のイオン化閾値 ( $E_B = 5.0$  eV)、ギャップ領域 ( $E_B = 4.5$  eV) の光電子放出強度の  $h\nu$  依存性。HOMO ピークおよび HOMO のイオン化閾値領域は  $h\nu$  の減少に伴って強度が徐々に増加している。一方で、ギャップ領域は  $h\nu$  の減少に伴って強度も緩やかに減少する傾向を示している。

膜した混合膜の UPS 測定を行った結果、PTB7 のみの膜とほぼ同じスペクトルが確認されている。加えて、容量-周波数測定においても見積もられた状態密度は主に PTB7 の HOMO によって左右されていることが予想される。したがって、これらのことから両測定手法で見積もられた結果を比較しても問題ないと考えられる。

まず、 $E_B > 4.6$  eV の領域を見てみると、容量-周波数測定により見積もられた状態密度分布の形状と本研究で決定した状態密度分布の形状が似ていることが確認できる。さらに、状態密度の値も両測定でよい一致が確認できる。一方、 $E_B < 4.6$  eV の領域では、本研究で見積もった DOS の方が容量-周波数測定により見積もられたものよりも小さくなっている。これは UPS 測定で得られるスペクトルは状態密度そのものではなく、状態密度を占有している電子の数を反映しているためである。もし熱平衡が達成されているならば、UPS スペクトルのフェルミ準位周りの形状はフェルミ-ディラック分布関数に従うので、基板のフェルミ準位より熱エネルギー ( $kT$ ) 程度上までシグナルが観測されるはず

である。一般的に室温での  $kT$  は 0.026 eV 程度であり、今回観測されているシグナルは室温のそれよりも広い領域まで広がっている。この結果は、フェルミ–ディラック分布からのずれを示唆しており、可能性としては  $h\nu$ -dependent HS-UPS 測定中は常に試料に励起光を照射しているため励起された電子が微少な状態密度にトラップされ、熱平衡状態からずれているのかもしれない。

容量–周波数測定の場合、状態密度分布のエネルギー位置は価電子帯トップに対する相対的なものであり、解析モデルにも依存する。一方、光電子分光測定の場合では試料の真空準位やフェルミ準位に対する絶対的なエネルギー位置に基づいて、状態密度分布に関する情報を直接得ることが可能である。したがって、電気測定によって得られた結果よりも本研究で見積もられた状態密度分布の方が信頼性が高いと考えられる。

## 5.5 まとめ

本研究では、 $h\nu$ -dependent HS-UPS を用いてポリマー材料である PTB7 のギャップ内準位まで含む状態密度の直接観測を行った。 $h\nu$  を変えながら測定を行うことによって多様な UPS スペクトルが得られ、また隣接する  $h\nu$  によって測定されたスペクトル間においてスペクトルの重複部分を接続することで光イオン化断面積による光電子放出強度の変調を排除し、価電子領域からバンドギャップ領域まで幅広い領域に対応する状態密度分布を得ることができた。また、イオン化閾値に近い  $h\nu$  を用いることは、光イオン化断面積の増幅によって光電子放出強度を増加させることにつながり、微少な状態密度の検出を助けている。 $h\nu$ -dependent HS-UPS を PTB7 薄膜に適用した結果、7 桁にわたるダイナミックレンジでのギャップ内準位を含む状態密度分布に成功した。本研究で実測された状態密度分布は、実際の素子の光キャリアの発生過程やキャリアの伝導を理解するのに役立つ結果であると考えられる。実際に、有機太陽電池における正孔の擬フェルミ準位のシフト量に関して、本研究で得られた PTB7 の状態密度に基づき計算した光キャリア量との関連性についても検討を進めている。本研究では、有機ポリマーである PTB7 に対して  $h\nu$ -dependent HS-UPS を適用してきたが、本測定方法は無機材料に対しても原理的に適用可能な手法である。したがって、本研究にて考案した  $h\nu$ -dependent HS-UPS を有機、無機問わず様々な材料系に対し適用することによって、機能性材料の状態密度分布に関する有効な情報を提供することが可能であり、様々な電気デバイスの動作状態やメカニズムの理解に貢献できることが期待される。

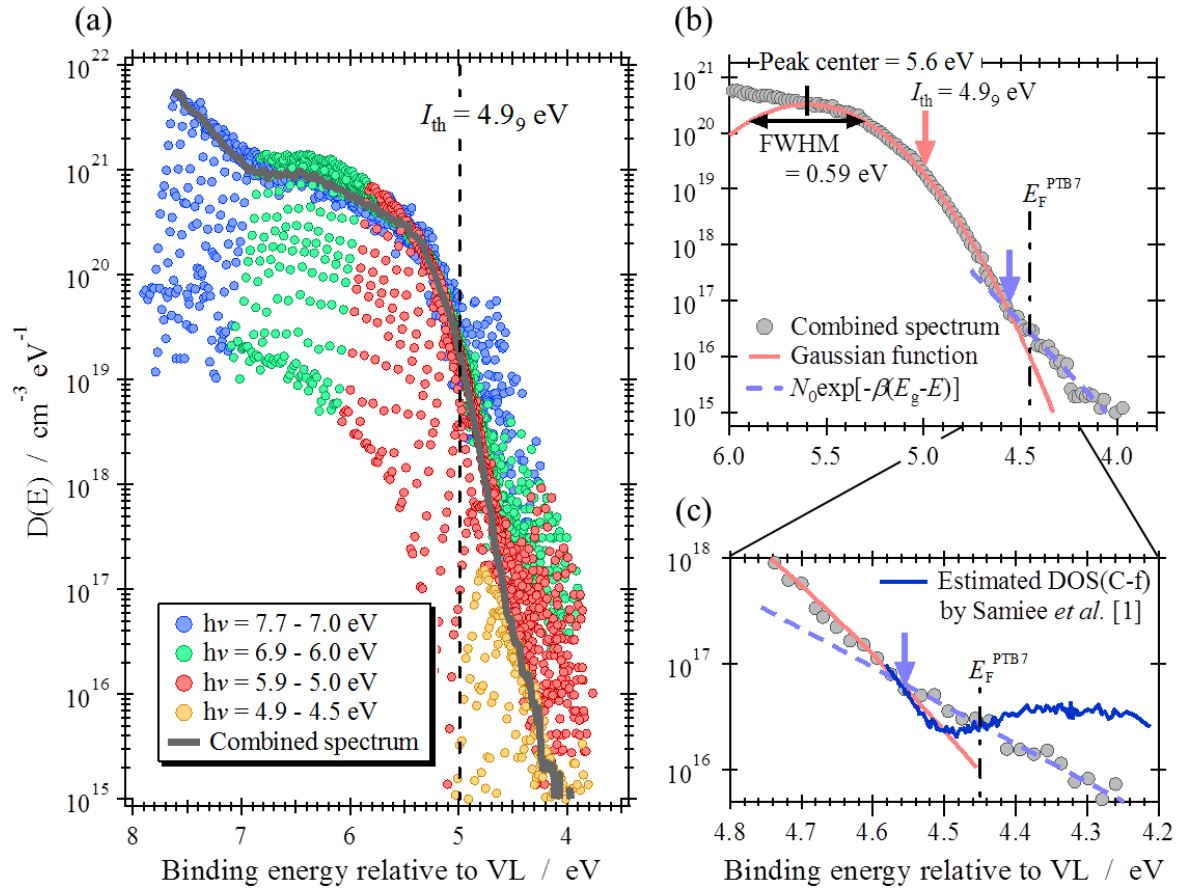


図 5.4 (a)  $h\nu = 4.5\text{--}7.7 \text{ eV}$  で測定した全 UPS スペクトルとそれらを接続したスペクトル (グレーライン) の片対数プロット。全スペクトルを接続することにより、PTB7 の HOMO 領域からギャップ内準位まで広いダイナミックレンジでの測定に成功している。(b) PTB7 の HOMO 領域からバンドギャップ領域にかけての状態密度分布。(c) 実測した状態密度分布と容量-周波数測定により見積もられた状態密度分布の比較。



## 第5章 参考文献

- [1] M. Samiee, P. Joshi, D. Aidarkhanov, and V. Dalal, Appl. Phys. Lett. **105**, 133511 (2014).
- [2] J. Bhattacharya, R. W. Mayer, M. Samiee, and V. L. Dalal, Appl. Phys. Lett. **100**, 193501 (2012).
- [3] P. P. Boix, G. G. Belmonte, U. Muñecas, M. Neophytou, C. Waldauf, and R. Pacios, Appl. Phys. Lett. **95**, 233302 (2009).
- [4] N. Alves and D. M. Taylor, Appl. Phys. Lett. **92**, 103312 (2008).
- [5] D. V. Lang, X. Chi, T. Siegrist, A. M. Sargent, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. Lett. **93**, 086802 (2004).
- [6] R. A. Street, K. W. Song, J. E. Northrup, and S. Cowan, Phys. Rev. B **83**, 165207 (2011).
- [7] S. A. Hawks, G. Li, Y. Yang, and R. A. Street, J. Appl. Phys. **116**116, 074503 (2014).
- [8] T. Sueyoshi, H. Fukagawa, M. Ono, S. Kera, and N. Ueno, Appl. Phys. Lett. **95**, 183303 (2009).
- [9] F. Bussolotti, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **204**, 29 (2015).
- [10] N. Ueno, T. Sueyoshi, F. Bussolotti, and S. Kera, in *Electronic Processes in Organic Electronics: Bridging Nanostructure, Electronic States and Device Properties*, ed. by H. Ishii, K. Kudo, T. Nakayama, and N. Ueno, Chap. 4 (Springer, 2015)
- [11] F. Bussolotti, S. Kera, K. Kudo, A. Kahn, and N. Ueno, Phys. Rev. Lett. **110**, 267602 (2013).
- [12] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, Adv. Energy Mater. **22**, E135 (2010).
- [13] S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, Y.-S. Cheng, and S.-A. Chen, Adv. Mater. **25**, 4766 (2013).

- [14] D. Shin, J. Lee, S. Park, J. Jeong, K.-W. Seo, H.-J. Kim, H.-K. Kim, M.-J. Choi, K.-B. Chung, and Y. Yi, Appl. Phys. Express **8**, 095701 (2015).
- [15] M. J. Frisch, et al., *Gaussian 09* (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009) Revision D.01.
- [16] F. Urbach, Phys. Rev. **92**, 1324 (1953).

# Nylon-6,6 薄膜のギャップ内準位の直接観測

## 第 6 章

絶縁性高分子の接触および摩擦帯電現象は様々な技術に利用されてきているが、正確な帯電メカニズムについては未だ明らかとなっておらず、様々な帯電モデルが提案されている。多くの帯電モデルでは、絶縁性高分子のバンドギャップ内に微少な状態密度を有するギャップ内準位の存在を仮定し、このギャップ内準位が帯電時の電子の蓄積/放出を担っていると考えられている。しかしながら、絶縁性であるがゆえにギャップ内準位はおろか価電子領域の状態密度でさえ十分な計測がなされていないのが現状である。本研究では、前章で紹介した  $h\nu$ -dependent HS-UPS を用いて帯電現象を議論する際の標準試料として用いられている Nylon-6,6 の状態密度分布の実測を試みた。さらに、測定により得られた状態密度分布に基づいて Nylon-6,6 と金属との接触時に生じる表面電荷密度の見積もりを行うとともに、帯電時の電荷侵入深さに対しても検討を行った。

まず、6.1 節で絶縁性高分子の帯電現象について述べ、続く 6.2 節で代表的な帯電モデルをいくつか紹介する。6.3 節で試料作製および測定条件について述べたのち、6.4 節にて本研究で実測した Nylon-6,6 のギャップ内準位を含む状態密度分布について報告する。最後の 6.5 節では、実測した状態密度に基づく Nylon-6,6 の帯電時の表面電荷密度およびその時の電荷侵入深さについて考察する。

### 6.1 絶縁性高分子の帯電現象

日常生活において我々が「静電気」と呼びならわしている事象は、異種の固体（主に絶縁体）を接触または摩擦したのちに引き離すと両者の界面に等量かつ逆極性の電荷が発生し、一方が正極性、もう一方が負極性に帯電するとされている物理現象である。このような接触および摩擦帯電現象の歴史は古く、紀元前 6 世紀ごろからその存在が知られており、これまでに多くの研究者たちによって研究が行われてきた。現在では、絶縁性高分子

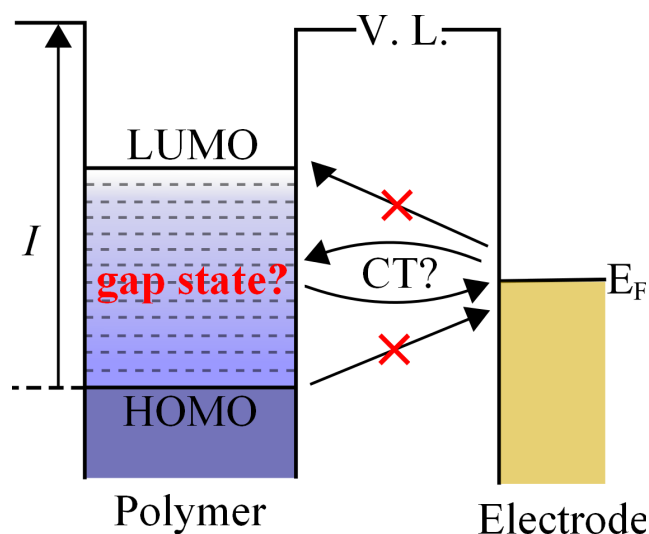


図 6.1 絶縁性高分子と金属電極の接触帯電の概略図

材料に発生する摩擦帯電現象は、レーザープリンタやコピー機など工学分野で幅広く応用されているが、その一方で基本的な帯電メカニズムに関しては未解明な部分が多く残されている。一般的に絶縁性高分子材料はバンドギャップ、すなわち最高占有準位 (HOMO) と最低空準位 (LUMO) とのエネルギー間隔が非常に大きい材料である。このような絶縁性高分子の HOMO あるいは LUMO への電荷が直接移動することによって帯電が生じると仮定した場合、電荷移動に必要なエネルギーを室温の熱エネルギー (0.026 eV) のみで賄うことは困難であり、熱エネルギー以上のかかなり大きなエネルギーが必要となると考えられる。そのため、単なる機械的な接触のみによって、HOMO や LUMO への直接的な電荷移動が生じるとは考えにくい。むしろ、より少ないエネルギーでアクセス可能な何らかの準位が HOMO-LUMO ギャップ内に存在し、こうしたギャップ内準位への電荷移動を考える方が自然である (図 6.1)。

接触帯電現象の要因としてギャップ内準位への電荷移動を仮定した帯電メカニズムの例として、Lowell らが提案した表面準位モデル [1] や Duke らが提案した分子イオン状態モデル [2,3] などが挙げられる。帯電メカニズムに関しては、このほかにも複数の帯電モデルが提案されており、たとえば、機械的な接触によって高分子の主鎖が均一、または不均一に断裂することでメカノラジカルやメカノアニオンが生成され帯電が生じるというモデル [4,5] や、絶縁性高分子のバルク内に侵入した帯電水によって誘起される電子状態の変化が帯電極性や帯電量を決定するというモデル [6,7] などが提案されている。ここに挙げた帯電モデルのいくつかについては次節で詳しく紹介する。

さらに、最近報告されている帯電現象に関する研究では、帯電状態の絶縁性高分子表面は巨視的に見ると同一極性に帯電しているようだが、微視的に見ると実は両極性が混在し

てモザイク状に帯電しているという報告 [8] や同一材料同士でも帯電が生じるという報告もある [9]。このように、絶縁性高分子の帯電現象は未だに多くの謎が残されている非常に興味深い現象である。帯電メカニズムを議論するためには、帯電モデルで提案されているように、絶縁性高分子材料の HOMO 準位、LUMO 準位だけでなくギャップ内準位を含め総合的に考える必要がある。

これまでの絶縁性高分子の帯電現象に関する研究では、接触帯電の際の帯電量や材料の帯電特性などに関しては数多く報告されてきている。一方、絶縁性高分子材料の電子構造に関しては 30 年ほど前に村田らが PYS を用いて数種類の絶縁性高分子のギャップ内準位を実測した結果が報告されている [10]。しかしながら、PYS 測定では浅い占有準位からの光電子放出閾値のみを決定することしかできないためギャップ内準位の状態密度の定量的な評価はできていなかった。また、絶縁体であるがゆえに通常の PES では試料帯電の影響から電子構造を実測することは難しく、絶縁性高分子の状態密度分布を十分に調べた結果はいまだ報告されていない。帯電モデルで提案されているような接触帯電におけるギャップ内準位の関与を議論するためには、まず絶縁性高分子材料のギャップ内準位を含めた電子構造を直接観測することが必要不可欠である。

通常の UPS 測定では、Xe や He 放電管を励起光に用いてフェルミ準位近傍だけでなく HOMO 領域も含めた広い領域の電子を励起して計測している。そのため、導電性の低い絶縁性高分子の場合では、光電子放出に伴って試料表面に蓄積する正孔を補償電荷で十分に中和することができず、試料帯電が生じてしまう。一方、第 5 章で紹介した励起波長依存型高感度紫外光電子分光 ( $h\nu$ -dependent HS-UPS) は低迷光分光光源を励起光に用いているため、通常の UPS 測定に比べ励起光の強度が小さく、またイオン化閾値に近い  $h\nu$  で測定するため観測される放出光電子数が少ない。このことから、 $h\nu$ -dependent HS-UPS は試料帯電の影響を受けにくい測定手法となっている。そこで、本研究では標準的な絶縁性高分子である Nylon-6,6 に  $h\nu$ -dependent HS-UPS を適用し、ギャップ内準位を含む状態密度分布の直接観測を試みた。

## 6.2 様々な帯電モデル

初めに、金属同士が接触する場合を用いて単純な帯電モデルを考えてみる (図 6.2)。一般的には接触帯電を起こす物質は絶縁体であると思われているが、実際には導体である金属同士の接触であっても絶縁された状態では帯電が生じ、接触によって表面に生じた電荷は引き離された後でも保持される。金属は、あるエネルギー準位の所まで電子が詰まっており、その準位をフェルミ準位 ( $E_F$ ) と呼ぶ。また、真空準位からフェルミ準位までのエネルギー差を仕事関数 ( $\phi_m$ ) という。この仕事関数の値は金属によって異なり、その大きさは数 eV 程度である。ここで、異なる金属同士が接触する場合を考える。異なる金属

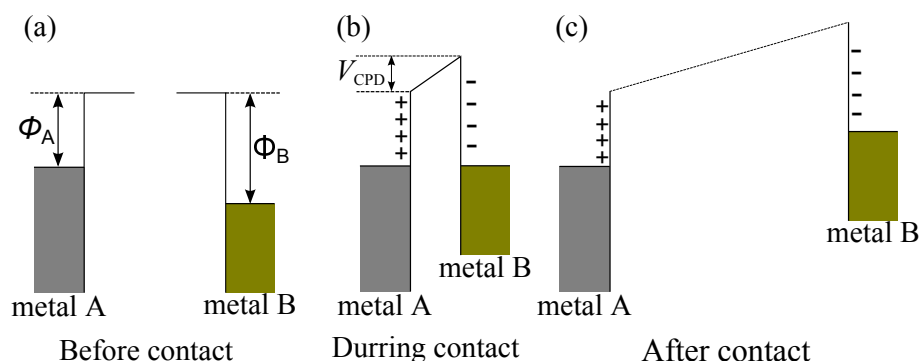


図 6.2 金属同士の接触帯電 (a) 金属の電子状態 (b) 接触による帯電 (c) 分離過程

同士が接触した時、電子はフェルミ準位の高い方（仕事関数が小さい方）から低い方（仕事関数が大きい方）へ移動する。電子は電荷を持っており、接触に伴う電子移動によって両金属が帯電し電位が変化する。その結果として、電子移動に伴って各金属のフェルミ準位の位置が上下に移動し、両金属のフェルミ準位が揃うまで電子が移動し続ける。この時、仕事関数が小さい方の金属が正に、仕事関数の大きい方が負に帯電する。その後、接触した金属同士が分離していく過程で各金属が絶縁された状態であるならば、接触によって移動した電荷は金属表面に保持されることで帯電が生じる。ただし、分離過程の際には気中放電の影響で移動した電荷の一部が失われ帯電が緩和される。したがって、最終的な帯電量は、接触時にフェルミ準位の一致に伴って移動する全電荷量だけではなく、気中放電による電荷の消失量と合わせて決定される。この気中放電による帯電の緩和は、金属のみならず絶縁性高分子の接触帯電でも同様に起こると考えられる。

このように金属同士の接触の場合は単純な帯電モデルを用いて容易に説明できるが、絶縁性高分子同士の接触の場合はそれほど簡単ではない。先にも述べたが、絶縁性高分子の電子構造を考えた場合、そのバンドギャップは非常に大きい。そのため、金属同士の接触のように単純に一方の HOMO 準位からもう一方の LUMO 準位への電荷移動は大きなエネルギーを要するため直接移動するとは考えにくい。そこで、分子イオン状態モデルや表面準位モデルなどの帯電モデルでは、HOMO-LUMO バンドギャップ内に存在する微少な電子準位であるギャップ内準位が接触時の電荷移動に関与していると考えられている。以下に代表的なモデルについて説明する。

Lowell らは、帯電に関与する電子状態を絶縁性高分子のバルク状態ではなく表面状態であると考え、表面準位モデルを提唱した [1]。絶縁性高分子内部には金属のような自由に動ける電子（自由電子）が存在しない。そこで、接触時の電子移動に有効なエネルギー準位が絶縁性高分子表面だけに存在すると仮定し、このエネルギー準位を“表面準位”と定義した。図 6.3 に示すような絶縁性高分子同士が接触する場合を考える。この場合、電

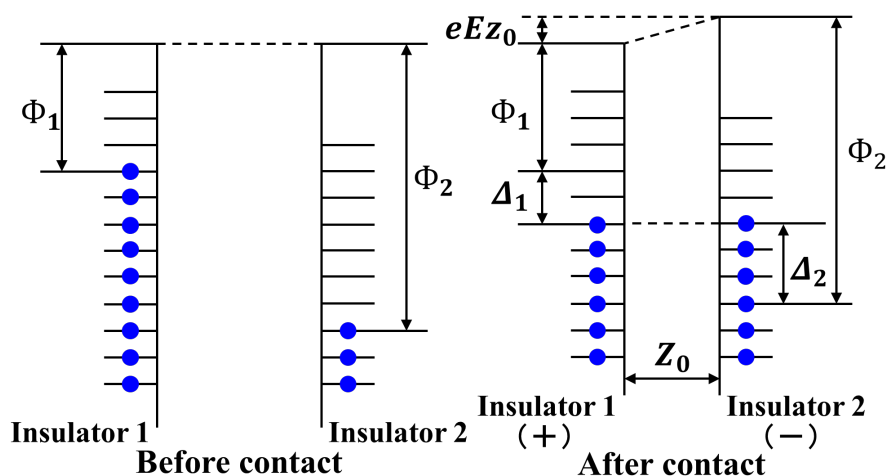


図 6.3 表面準位モデルの概要図

子は一方の絶縁性高分子の電子で満たされた表面準位からもう一方の絶縁性高分子の電子の入っていない表面準位へと移動する。この電子移動により電子を失った絶縁性高分子表面が正極に、電子を受け取った絶縁性高分子表面が負極に帯電し、互いのフェルミ準位が一致するまで電子移動が続く。

Duke らは、電子で満たされた状態であるドナー部分（HOMO 準位）と空の状態であるアクセプター部分（LUMO 準位）がそれぞれガウス分布している分子イオン状態を考えることによって、絶縁性高分子の帯電現象を説明している（分子イオン状態モデル [2,3]）。この様子を模式的に示したものが図 6.4 である。電子の授受によって生じる分子イオンは周りの分子を分極させることで安定化するが、この緩和エネルギーは表面の状態や欠陥などの影響により変動するためドナー部分、アクセプター部分はガウス分布を示す。このモデルでは、絶縁性高分子と金属との接触の際に金属のフェルミ準位近傍にエネルギー窓の存在を考え、この窓を通ることにより界面を超えて絶縁性高分子表面へ移動するとしている。最終的に、窓の幅のエネルギー領域だけ絶縁性高分子の電子状態を満たすことで帯電が生じる。

これまでの帯電に関する研究において、接触時の環境、特に湿度が帯電現象に影響を及ぼしているという実験結果がいくつか報告されている [11,12]。星野らは、Duke らが提唱した分子イオン状態モデルを仮定し、それに帯電時の湿度の影響も考慮したモデルを提案している [6,7]。このモデルでは、分子イオン状態モデルと同様に高分子の HOMO や LUMO 準位がガウス分布していると仮定しており、接触に伴う電荷移動によって高分子が帯電する考えている。それと同時に高分子表面に吸着している水も接触により帯電し、この接触界面で生成された帯電水が絶縁性高分子のバルク内に侵入すると仮定している。帯

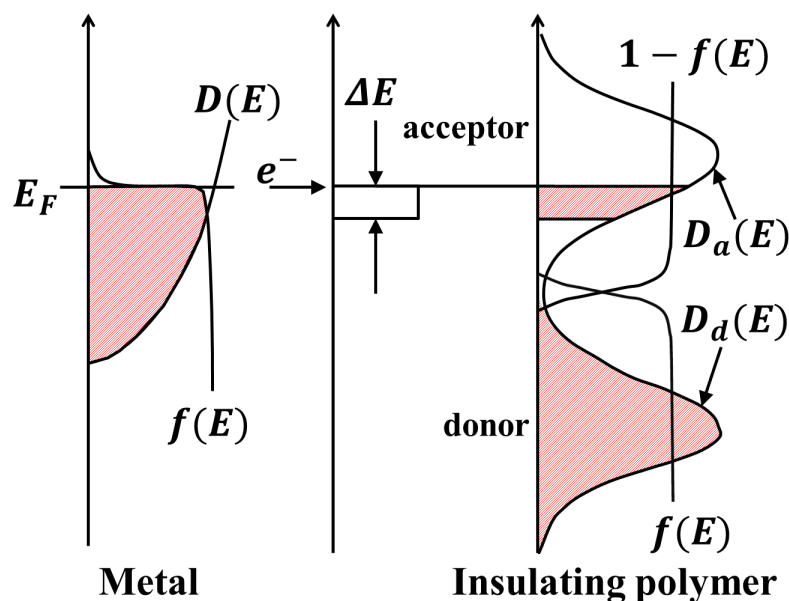


図 6.4 分子イオン状態モデルの概念図。右側および左側の図は、それぞれ金属、絶縁性高分子の電子状態を示している。金属と絶縁性高分子が接触した場合、中央に示した、ある限られたエネルギー領域 ( $\Delta E$ ) の電子だけが金属側から絶縁性高分子のアクセプター部分に移動することにより、帯電が生じる。

電水が絶縁性高分子のバルク内に侵入することで空間電荷が形成され高分子の電子状態が変化する。このモデルでは帯電水の侵入による電子状態の変化が、接触時の電子移動量に大きな影響を及ぼしており、絶縁性高分子の帯電極性と帯電量が決定されると説明している。すなわち、このモデルは水の帯電ではイオンの関与を、2つの物質間の接触では電子の関与を示唆したモデルとなっている。

詳しくは述べないが、このほかにも接触時に物質そのものが相手側に移動することで帯電が生じると考えている物質移動モデル [13] や帯電を引き起こす電荷担体をイオンとするイオン移動モデル [14] など様々な帯電モデルが提案されている。詳しくは帯電現象について書かれた総説 [15] を参照されたい。

## 6.3 実験方法

本研究では、絶縁性高分子の接触帯電現象において標準材料として広く用いられている Nylon-6,6 を試料として実験を行った。基板には indium tin oxide (ITO) 付ガラスを用いており、以下の手順で基板洗浄を行った。

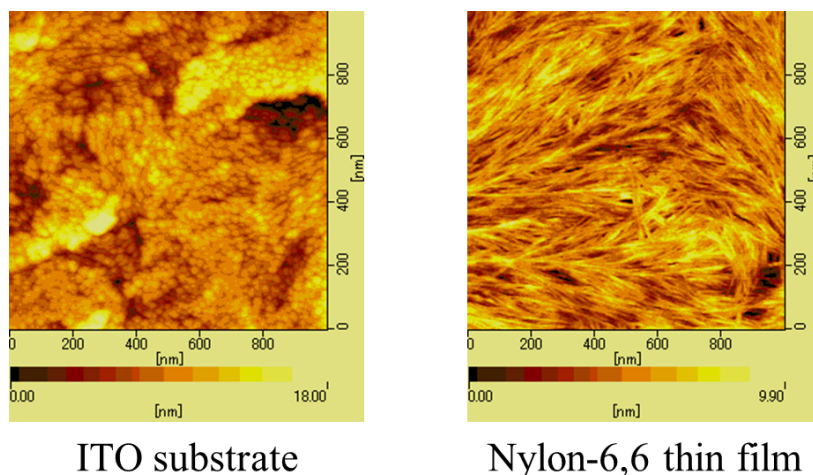


図 6.5 洗浄済みの ITO 基板 (left) および Nylon-6,6 薄膜 (right) の AFM 像

1. 中性洗剤をつけた不織布で基板を磨く
2. 超純水を用いて薄めた中性洗剤に基板をつけて超音波洗浄 (10 分 × 2 回)
3. 超純水に基板を浸けて超音波洗浄 (10 分 × 2 回)
4. アセトンに基板を浸けて超音波洗浄 (5 分 × 2 回)
5. イソプロパノールに基板を浸けて超音波洗浄 (5 分 × 2 回)
6. UV-O<sub>3</sub> 洗浄 (10 分)

その後、洗浄済みの ITO 基板上にスピンコート法にて Nylon-6,6 薄膜を製膜した。Nylon-6,6 がギ酸に溶解することを利用し、0.16 wt% のインクを調製したのち、毎分 3500 回転、60 秒の条件で大気中にてスピンコート法により ITO 基板上に製膜した。その後、溶媒を飛ばすために 120 °C に温めたホットプレート上で 10 分間加熱した。図 6.5 に洗浄後の ITO 基板および製膜後の Nylon-6,6 薄膜の表面形状を AFM で観察した結果を示す。両試料の表面形状は明らかに異なっており、Nylon-6,6 薄膜の方では、繊維状の微結晶のようなものが無数に存在していることが確認できる。

測定は、分子科学研究所 (UVSOR) のビームライン BL8B で  $h\nu = 45$  eV の励起光を用いた通常の UPS 測定によって Nylon-6,6 の価電子帯領域の計測を行った。 $h\nu$ -dependent HS-UPS 測定は研究室の自作の装置を用いて行い、 $h\nu = 7.7$  eV からシグナルが消失する  $h\nu = 4.4$  eV まで 0.2 eV 刻みで  $h\nu$  を小さくしながら適宜 HS-UPS 測定することでギャップ内準位の計測を行った。励起光には D<sub>2</sub> ランプと Xe ランプの 2 種類の白色光源を分光したものを用いており、 $h\nu \geq 5.5$  eV の範囲は D<sub>2</sub> ランプ、 $h\nu < 5.5$  eV を Xe ランプを用いた。また、測定中は試料の真空準位による 2 次電子カットオフを観測するために、試料に対し -10 V の加速電圧を印加した。

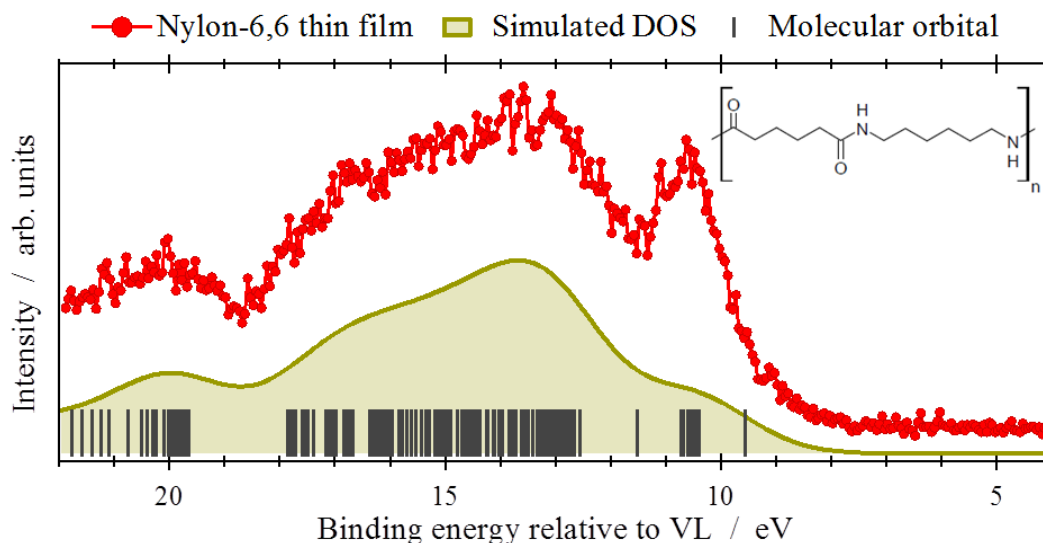


図 6.6  $h\nu = 45$  eV で測定した UPS スペクトルと Nylon-6,6 の 5 量体の分子軌道計算から得られたシミュレーションスペクトルとの比較。また、図中に Nylon-6,6 の構造式を示す。

## 6.4 Nylon-6,6 のギャップ内準位を含む状態密度分布

図 6.6 にて  $h\nu = 45$  eV で測定した UPS スペクトルと Nylon-6,6 (5 量体) の Gaussian09 [16] による分子軌道計算 (B3LYP/6-31G(d)) 結果から得られたシミュレーションスペクトルを示す。シミュレーションスペクトルは分子軌道計算結果から得られたエネルギー準位を同一幅のガウス関数でコンボリューションすることによって得られたものである。図 6.6 に示した両スペクトルを比較すると、実測したスペクトルの形状やピーク位置などがシミュレーションスペクトルと概ねよい一致を示していることがわかる。このことから、本研究の UPS 測定で得られたスペクトルは Nylon-6,6 に由来するものと考えられ、スペクトルの立ち上がり閾値より Nylon-6,6 の  $I_{th}$  は 7.49 eV と見積もられた。しかし、 $I_{th}$  よりも低  $E_B$  側のバンドギャップ領域からはシグナルが検出されていない。

次に同一の条件で製膜した試料を  $h\nu$ -dependent HS-UPS 測定した結果を図 6.7 に示す。図 6.7(a) は  $h\nu$  を適宜変えながら測定し、得られた一連のスペクトルを各励起光の光量でスペクトル強度を規格化したものである。 $h\nu$ -dependent HS-UPS 測定した結果を見ると、通常の UPS 測定により見積もられた Nylon-6,6 の  $I_{th}$  よりも低  $E_B$  側 (バンドギャップ領域) から光電子放出が検出されていることがわかり、 $h\nu = 4.1$  eV で励起した時まできちんとしたスペクトル形状を保ちながらシグナルが検出されている。図 6.7(b) は、一連の HS-UPS スペクトルおよび隣接するスペクトル間の重複部分で接続したスペクトル (グレー) を片対数プロットしたものである。 $h\nu$ -dependent HS-UPS 測定した結

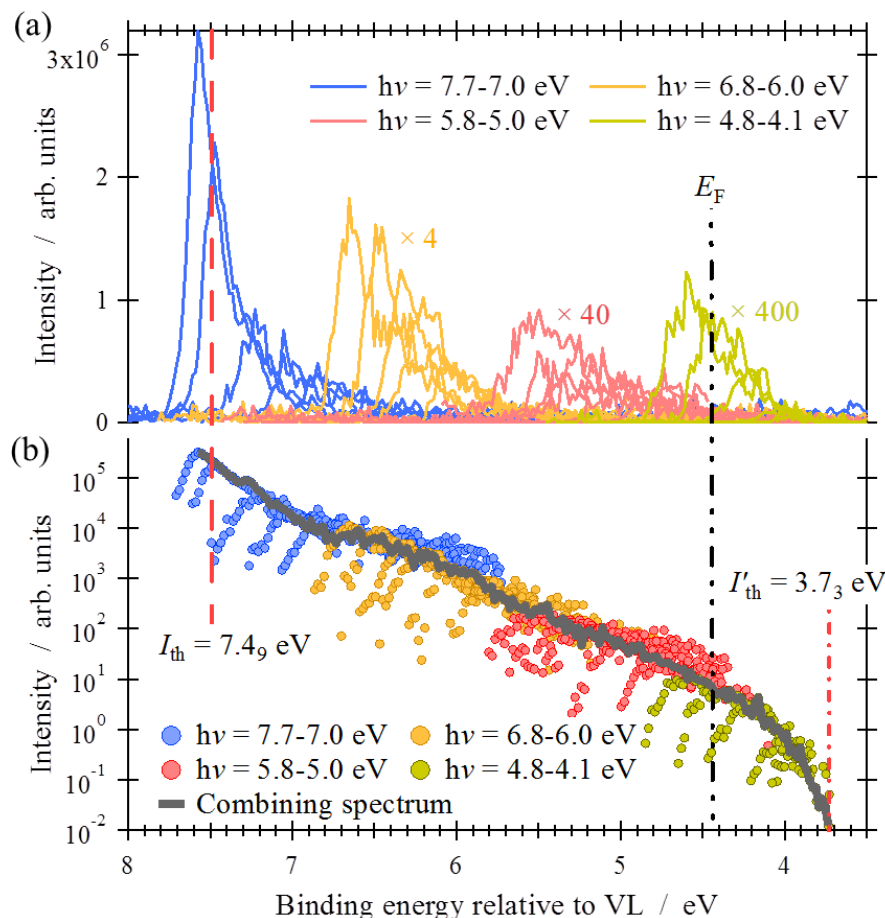


図 6.7 (a)  $h\nu$  を 0.2 eV 刻みで変えながら  $h\nu = 4.1\text{--}7.7$  eV の範囲で測定した際に得られた全ての HS-UPS スペクトル。各スペクトルの強度は励起光の光量で規格化している。(b) 測定により得られた一連の HS-UPS スペクトルにおける重複部分を接続したスペクトル。

果、 $E_B = 3.7$  eV 付近からの光電子放出が検出された。この低  $E_B$  側からの光電子放出は Nylon-6,6 のギャップ内準位からのシグナルであると考えられ、このことから少なくとも Nylon-6,6 のギャップ内準位は HOMO の上端から 3.7 eV の幅広い範囲にわたり存在していると考えられる。

図 6.8 に  $h\nu = 45$  eV での UPS 測定により得られたスペクトルおよび  $h\nu$ -dependent HS-UPS 測定により得られた接続スペクトルを組み合わせ決定された Nylon-6,6 の HOMO 領域からギャップ領域までの状態密度分布を示す。縦軸は状態密度に変換してプロットしている。状態密度への変換は、 $h\nu = 45$  eV で測定したスペクトルの HOMO 領域 ( $E_B = 7.5\text{--}11.3$  eV) の積分強度を分子軌道計算から見積もった Nylon-6,6 モノマーの HOMO の状態数で規格化することによって算出している。状態数を見積もるに当たっては、Nylon-6,6 モノマーの分子軌道計算をもとに作成したシミュレーションスペクトル

と実測スペクトルを比較することで見積もった。この結果を見ると、微少な状態密度を有するギャップ内準位の存在が明らかであり、それはフェルミ準位を超えた低  $E_B$  側まで存在していることが確認できる。この  $E_B \leq 4.4$  eV 領域からのシグナルはゴースト光電子由来ではなく、明らかな Nylon-6,6 のギャップ内準位からのシグナルであると考えられる。なぜならば、図 6.7(a) に示したスペクトルのうち基板のフェルミ準位よりも低い  $h\nu$ 、すなわち  $h\nu \leq 4.4$  eV の励起光で測定した際にも明らかなスペクトル構造が確認できるからである。このようなフェルミ準位近傍に存在する電子が Nylon-6,6 の接触帯電において、電荷移動に関与していると予想される。

図 6.8 に示した Nylon-6,6 の状態密度分布をみると、バンドギャップ領域には指数関数的に減衰する微少な状態密度を有するギャップ内準位が広い範囲にわたり存在していることが確認できる。第 4 章でも述べたが、無機半導体の分野においては、このようなバンドギャップ領域へ指数関数的に減衰するシグナルは Urbach tail と呼ばれ、しばしば  $N_0 \exp[-|E - E_b|/E_u]$  のような式を用いて議論されてきた。ここで、 $E_b$  は価電子帯領域上端の閾エネルギーであり、 $E_u$  は Urbach エネルギーである。一般に典型的なアモルファスシリコンの場合、この Urbach エネルギーはおよそ 50 meV 程度であり [17]、構造欠陥を誘起させた場合だと 300 meV 以上まで変化することが報告されている [18]。本研究で観測した Nylon-6,6 の場合、 $E_u$  はおよそ 290 meV であった。一方、第 5 章で述べた PTB7 の場合ではおよそ 120 meV であり、これと比較しても Nylon-6,6 の  $E_u$  はかなり大きな値となっている。有機材料のバンドギャップ領域へと続く裾構造の起源は明らかとなっていないが、分子配向の乱れや構造欠陥などが要因の 1 つとして考えられている。Nylon-6,6 などの高分子材料の場合、膜内で主鎖が複雑に絡み合っていたり、一部で断裂していたりなど膜構造が複雑であることが予想される。そのため、今回の Nylon-6,6 の  $E_u = 290$  meV という値は Nylon-6,6 分子自体の構造欠陥や膜内における Nylon-6,6 の配向の乱れなどにより、このような大きな Urbach エネルギーとなったものと考えられる。また、6.0–6.5 eV 付近に見られるわずかに盛り上がった構造は、不純物に由来した離散的な準位であると考えられる。ギャップ内準位上端の光電子放出閾値は 3.7 eV 付近と、基板のフェルミ準位を超えたところに位置している。これは、Nylon-6,6 の絶縁性材料ゆえの伝導性の低さや電子トラップ、測定中の励起光照射に伴う励起電子のトラップなどによって完全な熱平衡状態が維持できていない可能性を示唆しているのかもしれない。そのため、予想される基板のフェルミ準位よりもわずかに上の準位まで電子が存在していると考えられる。

本研究における一連の測定によって推定された Nylon-6,6 のエネルギー準位図を図 6.9 に示す。Nylon-6,6 の HOMO は真空準位から 7.4<sub>9</sub> eV 下に存在しており、吸収分光によって見積もられた光学バンドギャップ 3.61 eV [19] を HOMO–LUMO ギャップと仮定すると、LUMO 準位の下端は真空準位の下、3.88 eV の位置に存在していると推定され

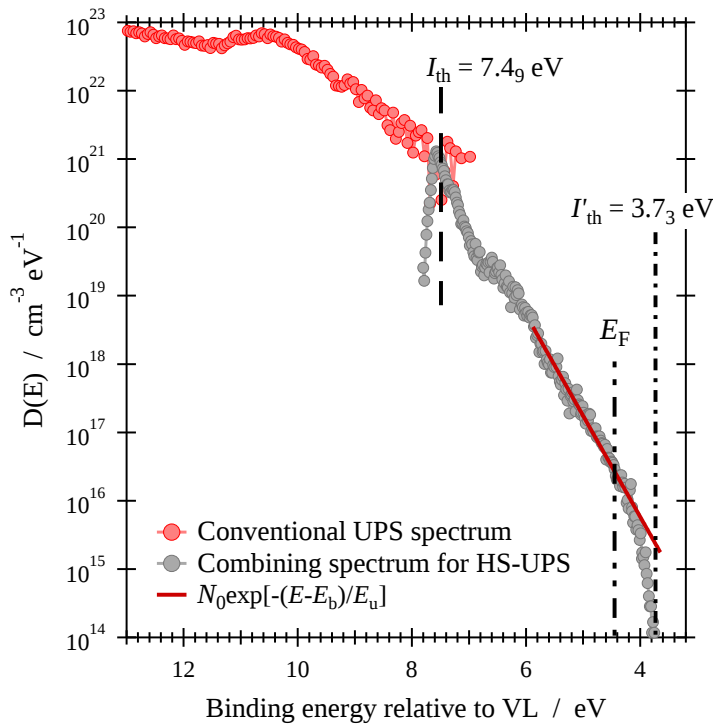


図 6.8  $h\nu = 45$  eV での UPS 測定および  $h\nu$ -dependent HS-UPS 測定により得られたスペクトルを組み合わせることで見積もられた Nylon-6,6 の状態密度分布

る。ただし、本来の HOMO-LUMO ギャップはトランスファーギャップであり、励起子の束縛エネルギー分だけ光学ギャップよりも大きくなることに注意が必要である。本研究で実測した Nylon-6,6 のギャップ内準位は HOMO の上端から上方へ 3.7 eV の幅広い範囲に存在していると考えられ、この基板のフェルミ準位よりも上方に存在している電子が帯電時の電荷移動に関与していると考えられる。

また、Nylon-6,6 薄膜と下地の ITO 基板間で熱平衡状態が達成されていると仮定すると、フェルミ準位は真空準位から 4.45 eV 下に位置していると考えられる。このことから、本研究で測定試料として用いた Nylon-6,6 薄膜の仕事関数は 4.45 eV と推定される。一方で、およそ 50 年前に様々な金属電極と Nylon-6,6 を接触させた際に生じる表面電荷密度 ( $\sigma$ ) をケルビン法を用いて測定し、 $\sigma = 0$  となった時の金属の仕事関数を Nylon-6,6 の仕事関数として求めた結果も報告されている [20]。その際に推定された Nylon-6,6 の仕事関数は 4.08 eV であり、本研究で見積もった仕事関数値よりも少し小さい値となっている。しかし、文献の実験で用いられた金属電極の仕事関数の精度にはあいまいさが残っており、Nylon-6,6 の仕事関数を推定する際にもその誤差の影響が含まれていると考えられる。そのため、本研究で推定した仕事関数値と文献値との間にこのようなずれが生じた可能性が考えられる。

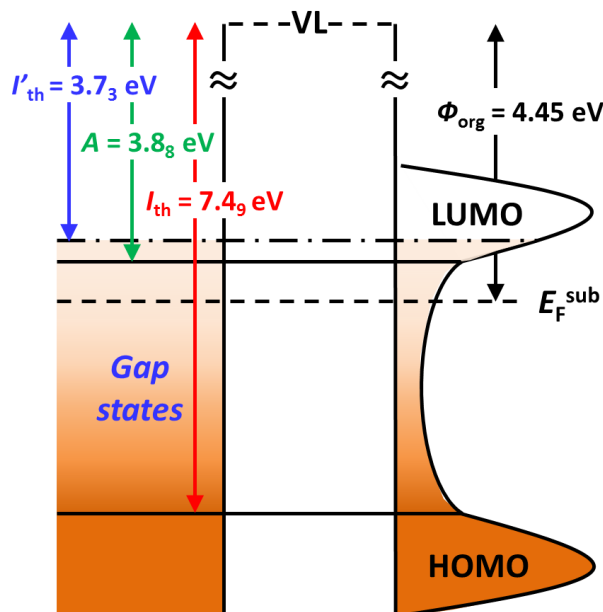


図 6.9 本研究により推定された Nylon-6,6 のエネルギー準位図

一般に、図 6.10 に示すような様々な材料同士を接触させた際に生じる帯電極性を正に帯電しやすい材料から負に帯電しやすい材料へと順に並べた帯電列 [21] と呼ばれる序列が、絶縁性帯電高分子の傾向を議論する際の指標として広く用いられている。帯電列を見ると、Nylon-6,6 は限りなく正に帯電しやすい材料であることが確認できる。また、図 6.9 のエネルギー準位図を見ると Nylon-6,6 のフェルミ準位は LUMO 準位に近いところに位置しており、この状態は一般的な n 型半導体の描像と同様である。このことは、Nylon-6,6 が接触帯電の際に電子を失いやすい、すなわち正に帯電しやすいことを示唆しているものと考えられ、帯電列から確認できる Nylon-6,6 の帯電傾向とも一致している。

## 6.5 状態密度分布に基づく帯電時の表面電荷密度の評価

本研究では、従来の UPS 測定および  $h\nu$ -dependent HS-UPS 測定により得られた一連のスペクトルをもとに Nylon-6,6 のギャップ内準位まで含めた状態密度分布の実測に成功した (図 6.8)。そこで、この実測した状態密度分布に基づいて Nylon-6,6 の帯電特性についての検討を行う。まず、始めに Nylon-6,6 膜が金属と接触する場合を考える (図 6.11(a))。仕事関数が  $\Phi_m$  の金属と実効的な仕事関数が  $\Phi_{org}$  の Nylon-6,6 膜が接触し帯電する場合、接触界面において両者のフェルミ準位が揃うように電荷移動が生じる。図 6.11(a) のように  $\Phi_m > \Phi_{org}$  である場合は、両者の仕事関数差に対応する領域 (青い網掛け部分) の電子が Nylon-6,6 側から電荷が金属側へ移動する。この時、電荷移動によって

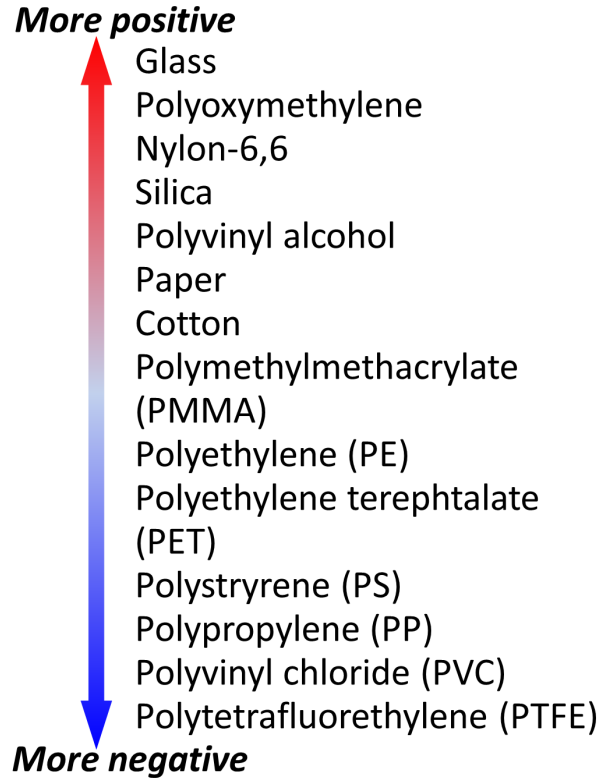


図 6.10 帯電列

Nylon-6,6 表面に生じる電荷密度 ( $\sigma_c$ ) は次式で与えられる。

$$\frac{\sigma_c \lambda}{\epsilon} = \alpha(\Phi_m - \Phi_{org})/e \quad (6.1)$$

ここで、 $\lambda$  は電荷侵入深さであり、 $\epsilon$  は有機層の誘電率である。また、 $\alpha$  は  $0 \leq \alpha \leq 1$  を満たす定数であり [22]、その値は帯電時の帯電層内での電荷分布に依存する。本研究では、簡単のため帯電層内で均一に電荷分布していると仮定し、 $\alpha = 0.5$  として計算を行った。接触時には、接触前の両者の仕事関数差 ( $\Phi_m - \Phi_{org}$ ) を埋めるように電荷移動が生じる。電荷侵入深さ  $\lambda$  が一定の場合では、上記の式より  $\sigma_c$  は仕事関数差に比例すると考えられる。実際に、Davies らが Nylon-6,6 と様々な金属電極とを接触させた際に生じた表面電荷密度 ( $\sigma$ ) をケルビン法で測定した結果を図 6.11(b) に示す [20]。横軸は、実験に用いた各金属電極と参照電極である金電極との接触電位差 (contact potential difference: CPD) である。この結果を見ると、かなりばらつきも多いが、 $\sigma$  は Nylon-6,6 と接触する金属の CPD に対しおよそ比例関係にあることが確認できる。このような線形性は他の絶縁性高分子でもしばしば報告されている。

これまでの帯電モデルでは、帯電時に電子を蓄積または放出する準位の状態密度をエネ

ルギーに依存せず一定としてしばしば議論されてきた。しかし、実際には本研究で実測したように分布した状態となっている。そこで、次に実測した占有状態密度分布に基づいて、Nylon-6,6 が正に帯電する場合について議論する。(負に帯電する場合は非占有準位に関する情報が必要となる)。Nylon-6,6 と金属が接触する際に、ある電荷侵入深さ  $\lambda$  に相当する帯電層において Nylon-6,6 のフェルミ準位  $E_F^{org}$  と金属のフェルミ準位  $E_F^m (= E_F^{org} + \Delta E_F)$  の差に対応する領域の全ての準位が完全に電子を金属側へ放出すると仮定する。単位面積あたりに放出される全電荷量は  $-e\lambda \int_{E_F^{org} + \Delta E_F}^{E_F^{org}} D(\epsilon) d\epsilon$  で与えられる。これに対して、金属表面にはカウンター電荷が蓄積し、その全電荷量は  $e\lambda \int_{E_F^{org} + \Delta E_F}^{E_F^{org}} D(\epsilon) d\epsilon$  で与えられる。ここで、いくつかの  $\lambda$  の値を仮定し、Nylon-6,6 が金属との接触によって生じる  $\sigma_c$  を実測した状態密度分布をもとに計算した結果を図 6.11(c) に示す。図 6.11(b) に示した実測結果において、 $\sigma = 0$  の時の接触電位差が  $\Delta E_F = 0$  の場合に対応しており、また本研究では Nylon-6,6 が正に帯電している場合を検討していることから図 6.11(b) の正電荷領域 ( $\sigma > 0$ ,  $-0.5 < \text{CPD} < 0$ ) と計算結果を比較することが可能である。本研究のように  $\lambda$  が一定と仮定して実測した状態密度分布に基づいて計算した  $\sigma_c$  には  $\Delta E_F$  に対する線形性が見られない。これは  $\Delta E_F$  の増加に伴って、帯電に関与している Nylon-6,6 のギャップ内準位の状態密度が指数関数的に増加するためであると考えられる。しかし、この変化の違いを無視して考えると、 $\lambda = 100 \text{ nm}$  の場合における計算結果が大まかに実測値と一致していることが確認できる。一方、 $\Delta E_F$  の変化に伴う  $\sigma$  の変化の線形性を再現するためには、 $\lambda$  が帯電量に応じて変化する必要がある。そこで、帯電によって生じる  $\sigma$  を一定値にし、その  $\sigma$  を再現する際に必要な  $\lambda$  を算出し、 $\Delta E_F$  の変化に対してプロットした結果を図 6.11(d) に示す。この結果は、 $\Delta E_F$  が大きくなると、帯電量を必要な  $\lambda$  は短くなるというトレードオフの関係を示唆している。 $\Delta E_F$  が大きい場合、帯電に関与するエネルギー領域の状態密度が適度に大きいため、短い  $\lambda$  で十分な帯電量を確保できると考えられる。一方、 $\Delta E_F$  が小さい場合もは、帯電に関与する領域の状態密度はかなり微少なため、同じ帯電量を得るためには電荷が奥深くまで侵入する必要がある。帯電メカニズムを検討する上で帯電時の電荷侵入深さ  $\lambda$  は非常に重要なパラメータであるが、実際の  $\lambda$  については未だ明確な報告がなされておらず、1 nm から数ミクロンとかなり幅広い領域で議論されているのが現状である [23]。したがって、帯電時の  $\lambda$  の値をきちんと評価するためには、本研究のように実測した状態密度分布に基づいた帯電量の解析が重要であり、今後さらなる研究の発展が期待される。

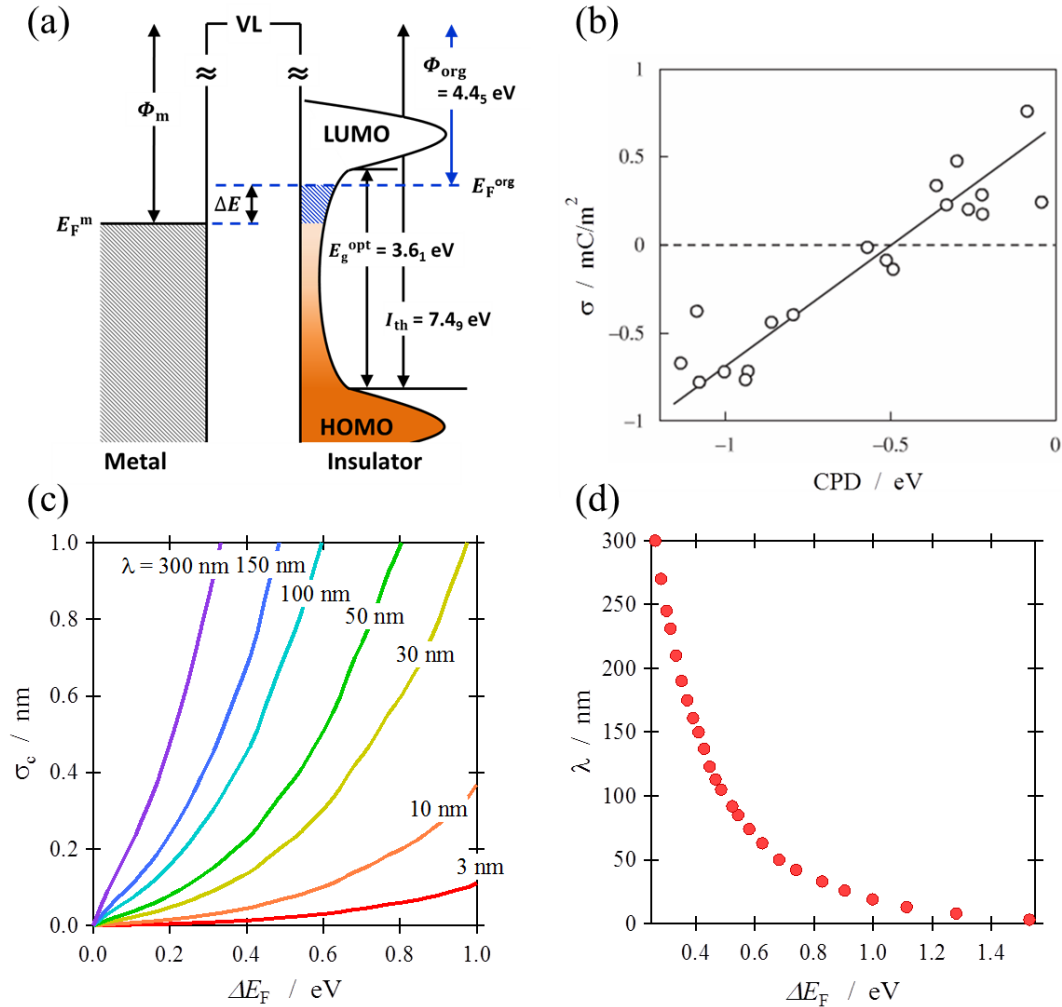


図 6.11 (a)Nylon-6,6 と金属との接触帯電時の概略図。(b)Nylon-6,6 と様々な金属電極を接触させた場合に Nylon-6,6 表面に生じる表面電荷密度 ( $\sigma$ )。横軸は参照電極である金電極に対する様々な金属電極の接触電位差 (CPD) である。(c) いくつかの電荷侵入深さ  $\lambda$  を仮定した際に、実測した状態密度に基づいて計算した表面電荷密度 ( $\sigma_c$ ) と Nylon-6,6 のフェルミ準位のシフト量 ( $\Delta E_F$ ) の関係。(d) 状態密度分布から推定された  $\lambda$  と  $\Delta E_F$  の関係。

## 6.6 まとめ

本研究では、接触帯電時における電荷移動に関与しているギャップ内準位も含めた Nylon-6,6 の状態密度分布の直接観測に成功した。測定の結果、Nylon-6,6 のギャップ内準位は HOMO の上端から上方へ少なくとも  $3.7 \text{ eV}$  の幅広いエネルギー領域にわたり存在していることが明らかとなった。さらに、接触する金属に依存して電荷侵入深さ  $\lambda$  が変化すると仮定すると、実測した状態密度分布に基づいて過去に実測された Nylon-6,6 の帯

電特性を再現できることも示した。この結果は、絶縁性高分子の接触帯電においてギャップ内準位が電子移動に関与していることを示唆するものである。本研究におけるここまでの議論は電子移動に基づく帯電モデルを支持する結果であるが、物質移動やイオン移動など他の帯電モデルを一概に除外することはできない。帯電メカニズムを明らかとするためには、本研究にて検討していない他のモデルも踏まえたさらなる研究が必要である。本研究で用いた  $h\nu$ -dependent HS-UPS は絶縁性高分子材料の状態密度分布を直接観測するのに非常に有効な測定手法である。今後、より多くの絶縁性高分子材料に対し  $h\nu$ -dependent HS-UPS を適用することで、絶縁性であるがゆえにこれまで十分に調べられてこなかった材料の状態密度分布に関する情報を得ることが可能であり、絶縁性高分子の帯電メカニズムの解明に大きく貢献できることが期待される。

## 第6章 参考文献

- [1] J. Lowell, and A. C. Rose-Innes, Adv. in Phys. **29**, 947 (1980).
- [2] T. J. Fabish, and C. B. Duke, J. Appl. Phys. **48**, 4256 (1977).
- [3] C. B. Duke, and T. J. Fabish, J. Appl. Phys. **49**, 315 (1978).
- [4] Y. Shirakawa, N. Ii, M. Yoshida, R. Takashima, A. Shimosaka, and J. Hidaka, Adv. Powder Tech. **21**, 500 (2010)
- [5] M. Sakaguchi, Y. Miwa, S. Hara, Y. Sugino, K. Yamamoto, and S. Shimada, J. Electrostat. **62**, 35 (2004).
- [6] 柴田, 北村, 星野, Japan Hardcopy '99 論文集 **43** (1999)
- [7] Y. Hiraga, Y. Sato, and K. Hoshino, J. Imaging Soc. Jpn. **52**, 2 (2013).
- [8] H. T. Baytekin, A. Z. Patashinski, M. Branicki, B. Baytekin, S. Soh, B. A. Grzybowski, M. Hasegawa, and M. Iyoda, Science **33**, 308 (2011).
- [9] M. M. Apodaca, P. J. Wesson, K. J. M. Bishop, M. A. Ratner, and B. A. Grzybowski, Angew. Chem. Int. Ed. **49**, 946 (2010).
- [10] Y. Murata, Jpn. J. Appl. Phys. **18**, 1 (1978).
- [11] M. Takahashi, K. Hoshino, and H. Kokado, Electrophotography **34**, 173 (1995).
- [12] S. Kayahara, K. Hoshino, and H. Kokado, Electrophotography **35**, 304 (1996).
- [13] H. T. Baytekin, B. Baytekin, J. T. Incorvati, and B. A. Grzybowski, Angew. Chem. Int. Ed. **51**, 1 (2012).
- [14] L. S. Mccarty, and G. M. Whitesides, Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 2188 (2008).
- [15] S. Matsusaka, H. Maruyama, T. Matsuyama, and M. Ghadiri, Chem. Eng. Sci. **65**, 5781 (2010).
- [16] M. J. Frisch, et al., *Gaussian 09* (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009) Revision D.01.
- [17] R. B. Wehrspohn, S. C. Deane, I. D. French, I. G. Gale, M. J. Powell, and R. Brüggemann, Appl. Phys. Lett. **74**, 3374 (1999).
- [18] S. T. Sundari, and Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **215**, 157 (2004).

- [19] S. K. Gupta, P. Singh, and R. Kumar, *Radiat. Eff. Def. Solids* **169**, 679 (2014).
- [20] D. K. Davies, *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)* **2**, 1533 (1969).
- [21] A. F. Diaz, and R. M. Felix-Navarro, *J. Electrostat.* **62**, 277 (2004).
- [22] W. J. Brennan, J. Lowell, M. C. O'Neill, and M. P. W. Wilson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25**, 1513 (1992).
- [23] M. W. Williams, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **47**, 1093 (2011).

# 総括

## 第 7 章

有機エレクトロニクスは様々な分野で大きな注目を集め盛んに研究開発が行われており、有機 EL ではディスプレイや照明として製品化され市場が広がりつつある。一方、有機トランジスタや有機太陽電池は製品化こそなされていないものの、多くの研究者によって研究が進められ、年々素子の性能向上が報告されている。近い将来、既に製品化されている有機 EL のみならず多くの有機デバイスが製品として市場に投入されることが予想される。しかし、多くの可能性を秘めている有機エレクトロニクスが市場でその地位を確立するためには、素子性能の改善が求められる。性能を改善するためには有機半導体特有の現象を考慮したデバイス物理の構築が必要不可欠であり、特に、様々な電気特性を議論する上で重要な鍵となる HOMO や LUMO 準位や、さらには HOMO-LUMO ギャップ内に微少な状態密度で存在するギャップ内準位の状態密度分布を直接観測することが重要となる。しかしながら、一般的な光電子分光法では装置の検出感度が不十分なために、ギャップ内準位を直接観測することが容易ではなかった。そこで、本研究では紫外光電子分光 (UPS) および光電子収量分光 (PYS) の検出感度を向上させ、様々な有機材料のギャップ内準位を含む状態密度分布の実測を目的に研究を進めた。

まず、本研究ではチャンネルトロン用いて放出光電子を直接観測することにより PYS 測定の検出感度の向上を目指した。試料表面からの散乱光によるチャンバー内壁やチャンネルトロンの入り口電極からの放出光電子を抑制するために、試料に対する励起光の照射条件や試料、チャンネルトロンの入り口電極、チャンバー間の電位条件の最適化を行った。その結果、金薄膜を試料とした PYS 測定において、微少電流計を用いて放出光電子数を電流として計測する電流モードでは 4 桁であった検出感度が、チャンネルトロンを用いたパルスカウントモードでは 7 桁と電流モードに比べ 3 桁程度の検出感度の向上に成功した。また Fowler 関数によるフィッティングを行った結果、実測スペクトルとよい一致が確認された。しかしながら、パルスカウントモードでは、低エネルギー側でわずかに Fowler 関数からずれており、完全にゴースト光電子を抑制することはできなかった。今後はチャンネルトロンの入り口電極の前方に電子レンズを配置することでゴースト光電子

の影響を排除でき、さらに捕集効率も向上することからさらなる高感度化も期待される。

UPS 測定においては、まず低迷光分光光源を励起光として用いることで検出感度の向上を目指した。これにより単色化された光を励起光として用いることのできるため迷光によるサテライト構造が除去され、測定時のバックグラウンドの抑制が実現された。本研究では、ITO/CuPc/C<sub>60</sub>/BCP/Al で構成される有機太陽電池のモデル積層膜に本測定装置を適用することで、試料帯電の影響を受けずに膜全体の電子構造の実測に成功した。さらに、CuPc および BCP 層においては素子特性に関与すると考えられるギャップ内準位の実測にも成功した。

低迷光分光光源を励起光として用いたことにより検出感度は向上したものの、ドーピングメカニズムなど有機デバイスに深く関連している諸現象を正確に理解するためにはさらなる検出感度の向上が必要不可欠である。そこで、本研究では新たな測定方法として励起波長依存型高感度紫外光電子分光 ( $h\nu$ -dependent HS-UPS) を考案し、これを用いて有機材料のギャップ内準位を含む状態密度分布の実測を試みた。 $h\nu$ -dependent HS-UPS は励起光のエネルギーを変えながら適宜 UPS 測定を行うことで多様なスペクトルを得る手法であり、測定により得られた各スペクトルには隣接するエネルギー間で重複部分が観測される。本測定方法では、この重複部分を用いてスペクトルを接続することで価電子領域からバンドギャップ内にかけての状態密度分布が得られる。本研究では、 $h\nu$ -dependent HS-UPS を用いて有機太陽電池のドナー材料として用いられている PTB7 および絶縁性高分子の帯電現象を議論する際の標準試料として用いられている Nylon-6,6 のギャップ内準位を含む状態密度分布の実測を試みた。

$h\nu$ -dependent HS-UPS ではイオン化閾値に近いエネルギーの励起光を用いて測定を行っている。このことは、光イオン化断面積の増大による光電子放出強度の増加につながり、ギャップ内準位のような微少な状態密度の検出を助けている。本測定手法を PTB7 膜に適用した結果、7 桁にわたるダイナミックレンジでのギャップ内準位を含む状態密度分布に成功した。本研究にて実測された状態密度分布は、実際の素子の光キャリアの発生過程やキャリアの伝導を理解するのに役立つ結果であると考えられる。

また Nylon-6,6 に対して  $h\nu$ -dependent HS-UPS を適用した結果、接触帯電時における電荷移動に関与していると考えられるギャップ内準位を含めた Nylon-6,6 の状態密度分布の直接観測にも成功した。本研究により、Nylon-6,6 のギャップ内準位は HOMO の上端から上方へ少なくとも 3.7 eV の幅広いエネルギー領域にわたり存在していることが明らかとなった。また、接触する金属に依存して Nylon-6,6 が帯電する際の電荷侵入深さ  $\lambda$  が変化すると仮定した場合、実測した状態密度分布を用いて過去に実測された帯電特性を再現できることを示した。これら一連の結果は、絶縁性高分子の接触帯電においてギャップ内準位が電子移動に関与していることを示唆するものである。しかしながら、本研究における議論は電子移動に基づく帯電モデルを支持する結果ではあるが、一方で本研究結果

から物質移動やイオン移動など他の帯電モデルを一概に否定することはできない。帯電メカニズムを明らかにするためには、本研究では検討していない他のモデルも踏まえた議論が必要である。

本研究では  $h\nu$ -dependent HS-UPS を導電性高分子である PTB7 や絶縁性高分子である Nylon-6,6 に適用することで、広いダイナミックレンジでのギャップ内準位を含む状態密度分布の実測に成功している。本測定方法は、無機材料に対しても適用可能な手法であり、 $h\nu$ -dependent HS-UPS を有機、無機問わず様々な材料系に対し適用することによって、機能性材料の状態密度分布に関する有効な情報を提供することが可能である。さらに、Nylon-6,6 の測定から明らかなように絶縁性高分子材料の状態密度分布を直接観測するのも有効な測定手法である。したがって、本研究にて考案した  $h\nu$ -dependent HS-UPS を有機/無機半導体材料のみならず絶縁性高分子材料に対し適用することで、様々な電気デバイスの動作状態やメカニズムの理解や絶縁性高分子の帯電メカニズムの解明に大きく貢献できることが期待される。



# 謝辞

本研究は千葉大学先進科学センター 石井久夫教授の下で行いました。学生としての研究に対する姿勢や生活全般にわたり、ご助言いただきましたこと深く感謝申し上げます。また、国内外を問わず様々な学会への参加や海外大学への派遣など、貴重な経験をさせていただいたことも合わせてお礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、具体的な研究の方向性や実験結果の解釈、学会発表の仕方に至るまで様々な助言をしていただきました東京理科大学理工学部工業化学科 中山泰生講師、ならびに明治大学理工学部電気電子生命学科 野口裕准教授に深く感謝申し上げます。

UVSOR での放射光 UPS による Nylon-6,6 の測定は Sabaragamuwa University of Sri Lanka Kaveenga Rasika Koswattage 助教の協力の下で行いました。また、Rasika 助教には研究姿勢についても助言指していただきましたことを、ここに深く感謝申し上げます。

PTB7 に関する研究において試料作製や実験結果に対するご助言をしていただきました出光興産株式会社 東海林弘様ならびに中村浩昭博士に深くお礼申し上げます。また、Nylon-6,6 の試料作製に対してご助言をしていただきました沖電気工業株式会社 長谷川達志博士、株式会社沖データ 小森智裕博士に深くお礼申し上げます。

出張手続きなど学生生活全般において大変お世話になりました、伊藤邦子氏、野村弘美氏に深く感謝いたします。そして測定に関する協力や実験結果に対する議論なども含め6年間にわたる研究生活をともに過ごした同研究室の先輩、同期、後輩の皆様がいたからこそ本研究を成し遂げることができたと思っております。ここに深く感謝いたします。

最後に、私が本学で学ぶにあたり日々の生活を支えてくれた妻の由香、また経済的にも精神的にも支えとなり、温かく見守ってくれた両親に心から感謝します。

平成 29 年 1 月 6 日

佐藤友哉



# 本研究に関する発表

## (1) 学術雑誌等に発表した論文

### 学位論文

1.  **$10^{15} \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-3}$  level detection of density of states of a p-type polymer by  $h\nu$ -dependent high-sensitivity ultraviolet photoemission spectroscopy**

Tomoya Sato, Hiroumi Kinjo, Junki Yamazaki, and Hisao Ishii

Appl. Phys. Express **10**, 011602-1 (2017).

2. **Complete Demonstration of the Valence Electronic Structure Inside a Practical Organic Solar Cell Probed by Low Energy Photoemission**

Yasuo Nakayama, Thanh Luan Nguyen, Yusuke Ozawa, Shin'ichi Machida, Tomoya Sato, Hiroshi Tokairin, Yutaka Noguchi, and Hisao Ishii

Adv. Energy Mater. **4**, 1301354 (2014).

3. **Density of States Evaluation of an Insulating Polymer by High-Sensitivity Ultraviolet Photoemission Spectroscopy**

Tomoya Sato, Kaveenga Rasika Koswattage, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

投稿中

### 参考論文

#### 査読付き原著論文

1. **Significant relaxation of residual negative carrier in polar Alq<sub>3</sub> film directly detected by high-sensitivity photoemission**

Hiroumi Kinjo, Hyunsoo Lim, Tomoya Sato, Yutaka Noguchi, Yasuo

Nakayama, and Hisao Ishii

Appl. Phys. Express **9**, 021601-1 (2016).

## 2. Effects of Interface Electronic Structures on Transition Voltage Spectroscopy of Alkanethiol Molecular Junctions

Daisuke Nose, Kouki Dote, Tomoya Sato, Makoto Yamamoto, Hisao Ishii, and Yutaka Noguchi

J. Phys. Chem. C **119**, 12765 (2015).

## 3. Photoelectron Yield Spectroscopy for Organic Materials and Interfaces

Hisao Ishii, Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Shin-ichi Machida, and Yasuo Nakayama

Electron processes in organic electronics: Bridging nanostructure, electronic states and device properties, Chapter 8, 131-155, ed. by H. Ishii, K. Kudo, T. Nakayama, and N. Ueno, Springer (2015). [著書]

### 査読なし論文

#### 1. X線紫外光電子分光を用いた検出深さ分析による PTB7:PC<sub>70</sub>BM バルクヘテロ接合型有機太陽電池における PTB7 の表面偏析に関する検討

佐藤友哉, 土手宏樹, 水野裕太, 早川慧, 中山泰生, 間瀬一彦, 石井久夫

Photon Factory Activity Report 2015, **33**, 318 (2016).

#### 2. 有機半導体正孔輸送層 Spiro-OMeTAD 真空蒸着膜の電子構造に対する水蒸気雰囲気曝露の効果

中山泰生, 早川慧, 土手宏樹, 佐藤友哉, 間瀬一彦, 石井久夫, Ludmila Cojocaru, 内田聡

Photon Factory Activity Report 2015, **33**, 117 (2016).

#### 3. 汎用的な材料の電子構造評価法としての光電子収量分光法

中山泰生, 佐藤友哉, 金城拓海, 宮内拓也, 江澤拓, 大澤佑介, 山下剛, 町田真一, 野口裕, コスワッタゲ ラシカ, 石井久夫

電子情報通信学会技術報告書, 電子情報通信学会, OME2012-103, 55-60 (2013).

## 4. 光電子収量分光とケルビンプローブを用いた PET の電子構造観察

佐藤友哉, 町田真一, 中山泰生, 石井久夫

Imaging Conference JAPAN 2012 論文集, 日本画像学会, 139-142 (2012).

## (2) 国際学会における発表

1. **High-Sensitivity Photoemission Spectroscopy of OLED-related Films: Photoemission from Shallow States above Fermi Level**

Junki Yamazaki, Tomoya Sato, Kohei Shimizu, Hiroumi Kinjo, Yusuke Ozawa, Yuya Tanaka, and Hisao Ishii

The 4th Workshop on Physics in Organic Optoelectronics, Soochow University, China, Dec. 2016 [口頭]

2. **High-Sensitivity UV Photoemission of intrinsic and doped OLED films**

Junki Yamazaki, Tomoya Sato, Yuya Tanaka, and Hisao Ishii

12th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Kobe, Japan, Dec. 2016 [ポスター]

3. **Weak structural order in OLED films Studied by Displacement Current Measurement and High-Sensitivity Photoemission Spectroscopy: Energetic Stabilization of Anion States due to Orientation Polarization**

Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Yutaka Noguchi, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

2016 MRS Fall Meeting, Boston, MA, Nov. 2016 [ポスター]

4. **High-Sensitivity Photoemission of BeBq<sub>2</sub>/PEI/ITO Model Interfaces of Inverted Organic Light-Emitting Diode**

Kohei Shimizu, Hirohiko Fukagawa, Katsuyuki Morii, Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, and Hisao Ishii

2016 MRS Fall Meeting, Boston, MA, Nov. 2016 [ポスター]

**5.  $h\nu$ -Dependent High-Sensitivity Photoemission Spectroscopy to Probe Density-of-States of Organic Films**

Tomoya Sato, Junki Yamazaki, Yusuke Ozawa, Yuya Tanaka, and Hisao Ishii  
ASOMEA: International Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications, Okazaki, Japan, Nov. 2016 [口頭]

**6. Film and Interface Electronic Structures of Organic Semiconductors Studied by High-Sensitivity UV Photoemission Spectroscopy**

Hisao Ishii, Tomoya Sato, Kohei Shimizu, Junki Yamazaki, Hiroumi Kinjo, and Yuya Tanaka

12th Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Waseda University, Tokyo, Japan, Oct. 2016 [口頭]

**7. Wide Dynamic Range Detection of Density of States of PTB7 including Gap States by  $h\nu$ -scan Ultraviolet Photoemission Spectroscopy**

○Tomoya Sato, Hiroumi Kinjo, Junki Yamazaki, and Hisao Ishii

KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2016, Fukuoka, Japan, Sep. 2016 [ポスター]

**8. Electronic Structure of OLED Model Interfaces Observed by High Sensitivity Photoemission**

Hiroumi Kinjo, Kouhei Shimizu, Tomoya Sato, Yuya Tanaka, and Hisao Ishii  
The 2016 EMN Qingdao Meeting, Qingdao, China, Jun. 2016 [口頭]

**9. High Sensitivity Photoemission and Photoelectron Yield Spectroscopy from Polar OLED Films: Existence of Shallow States above Fermi Level**

Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Hyunsoo Lim, Hyung-Jun Kim, Junki Yamazaki, Koki Dote, Yutaka Noguchi, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

2016 Discussion Meeting on Organic-Inorganic Hybrids Electronics: Charge Transport, Structure and Electronic States, Chiba University, Chiba, Japan, Mar. 2016 [口頭]

**10. Photoemission in atmospheric environment: from organic semiconductor to biomolecule**

Hisao Ishii, Yuki Takeda, Tuyoshi Yamashita, Takuya Miyauchi, Hiroshi Ezawa, Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Kaveenga Rasika Koswattage, and Yasuo Nakayama

The First Symposium of Chiral Molecular Science and Technology in Chiba University –Advanced Materials Science, Biology & Nanophotonics in Chiba, Chiba, Japan, Feb. 2016 [口頭]

**11. Direct Observation of Weak Density of States of Several Polymers by High Sensitivity Ultraviolet Photoemission**

○Tomoya Sato, Kaveenga Rasika Koswattage, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

The First Symposium of Chiral Molecular Science and Technology in Chiba University –Advanced Materials Science, Biology & Nanophotonics in Chiba, Chiba, Japan, Feb. 2016 [ポスター]

**12. Negative Ion Photoemission Spectroscopy from Polar Organic LED Films**

Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

Anjou University - Chiba University Symposium 2015, Anjou University - Chiba University Symposium 2015, Anjou University, Korea, Dec. 2015 [口頭]

**13. High-Sensitivity UV Photoemission of  $\alpha$ -NPD Film Doped with HAT-CN**

Junki Yamazaki, Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Yuki Takeda, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

Anjou University - Chiba University Symposium 2015, Anjou University - Chiba University Symposium 2015, Anjou University, Korea, Dec. 2015 [ポスター]

**14. High Sensitivity Photoemission Spectroscopy and Photoelectron Yield Spectroscopy of Polarized OLED Thin Films**

Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Junki Yamazaki, Koki Dote, Yutaka Noguchi, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

The 3rd Workshop on Physics in Organic Optoelectronics, IMS, Okazaki, Japan, Dec. 2015 [口頭]

**15. Direct Observation of Weak Density of States of Polymers by High Sensitivity Photoemission**

○Tomoya Sato, Kaveenga Rasika Koswattage, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

The 3rd Workshop on Physics in Organic Optoelectronics, Okazaki, Japan, Dec. 2015 [ポスター]

**16. High Sensitivity Photoemission Spectroscopy of ITO/PEI/Bebq<sub>2</sub> Interfaces**

Kohei Shimizu, Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Junki Yamazaki, and Hisao Ishii  
The 3rd Workshop on Physics in Organic Optoelectronics, Okazaki, Japan, Dec. 2015 [ポスター]

**17. Energetic Relaxation of Anions in OLED Films Directly Observed by High Sensitivity Photoemission: Impact of Orientation Polarization on Electron Injection**

Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Hyunsoo Lim, Hyung-Jun Kim, Junki Yamazaki, Koki Dote, Yutaka Noguchi, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii  
2015 Solid-State and Organic Lighting (SOLED), Soochow University, China, Nov. 2015 [口頭]

**18. High Sensitivity Photoemission Spectroscopy and Photoelectron Yield Spectroscopy of Organic Molecules and Polymers**

Tomoya Sato, Hiroumi Kinjo, Kaveenga Rasika Koswattage, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

Symposium to Honor the Career of Prof. Nobuo Ueno, The University of Arizona, Oct. 2015 [口頭]

**19. Direct Observation of Weak Density of States of Organic Films by High Sensitivity Photoemission and Photoelectron Yield Spectroscopy**

Tomoya Sato, Hiroumi Kinjo, Koki Dote, Junki Yamazaki, Kaveenga Rasika

- Koswattage, Yasuo Nakayama and Hisao Ishii  
Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces (ESPMI VIII), Arizona, USA, Oct. 2015 [ポスター]
20. **Contribution of Interface Electronic Structures to Transition Voltage Spectroscopy of Alkanethiol Molecular Junctions**  
Yutaka Noguchi, Daisuke Nose, Koki Dote, Tomoya Sato, Makoto Yamamoto, and Hisao Ishii  
13th European Conference on Molecular Electronics (ECME2015), University of Strasbourg, Strasbourg, France, Sep. 2015 [ポスター]
21. **Direct Observation of Surface Anions Relaxed by Spontaneous Orientation Polarization in OLED Films by High Sensitivity Photoemission**  
Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Junki Yamazaki, Yutaka Noguchi, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii  
SPIE Organic Photonics + Electronics, California, USA, Aug. 2015 [口頭]
22. **High Sensitivity Photoemission and Photoelectron Yield Spectroscopy of Weak Density of States of Organic Functional Films: Direct Detection of Gap States and Anion States**  
Tomoya Sato, Hiroumi Kinjo, Kaveenga Rasika Koswattage, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii  
The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015), Niigata, Japan, Jun. 2015 [口頭]
23. **Direct Determination of Density of States of Several Polymers Including Gap States Studied by High Sensitivity Photoemission and Photoelectron Yield Spectroscopy**  
○Tomoya Sato, Kaveenga Rasika Koswattage, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii  
Eighth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE8), Tokyo, Japan, Jun. 2015 [口頭]

**24. Negative Ion Photoemission as a Tool to Investigate Unoccupied States of Organic EL materials**

Hiroumi Kinjo, Hyunsoo Lim, Yusuke Ozawa, Tomoya Sato, Shigehito Nakamitsu, Thanh Luan Nguyen, Yuki Uragami, Junki Yamazaki, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

Eighth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE8), Tokyo, Japan, Jun. 2015 [口頭]

**25. High Sensitivity Photoemission Study of Organic Molecules and Polymers: Direct Detection of Trap States and Charged States**

Tomoya Sato, Hiroumi Kinjo, Kaveenga Rasika Koswattage, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

International conference on molecular electronics and devices, Seoul, Korea, May 2015 [口頭]

**26. Relaxed Anion-State in OLED Films Studied by High Sensitivity Photoemission: Surface Polarization and Exo-electron in Organic Films**

Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Junki Yamazaki, Yutaka Noguchi, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

Korean Physics Society Meeting 2015, Daejeon, Korea, Apr. 2015 [口頭]

**27. Direct Observation of Electronic Structure of Nylon-6,6 Thin Film to Clarify the Mechanism of Contact Electrification**

○Tomoya Sato, Kaveenga Rasika Koswattage, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

Chiba university - Ajou University symposium 2014, Chiba, Japan, Dec. 2014 [ポスター]

**28. The occupied LUMO of Alq<sub>3</sub> at polarized film surface studied by negative-ion PES**

Hiroumi Kinjo, Hyunsoo Lim, Yusuke Ozawa, Tomoya Sato, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

Chiba university - Ajou University symposium 2014, Chiba, Japan, Dec. 2014 [ポスター]

**29. Impact of Orientation Polarization in Alq<sub>3</sub>-based OLED on Carrier Injection Property**

Hiroumi Kinjo, Hyunsoo Lim, Hyung-Jun Kim, Tomoya Sato, Yutaka Noguchi, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii 6th Asian Conference on Organic Electronics (A-COE 2014), Tainan, Nov. 2014 [口頭]

**30. Direct Observation of Electronic Structure of Nylon-6, 6 Thin Film Studied by High Sensitivity Photoemission and Photoelectron Yield Spectroscopy**

○Tomoya Sato, Kaveenga Rasika Koswattage, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

The 7th International Symposium on Surface Science, Matsue, Japan, Nov. 2014 [ポスター]

**31. Electronic fine structures inside organic devices probed by high-sensitivity ultraviolet photoemission**

Yasuo Nakayama, Yusuke Ozawa, Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Thanh Luan Nguyen, Yuki Uragami, Shin'ichi Machida, Kaveenga Rasika Koswattage, Yutaka Noguchi, and Hisao Ishii

The 2nd Workshop on Physics in Organic Optoelectronics (Joint JSPS-NSFC research program), Soochow, China, Oct. 2014 [口頭]

**32. Direct Observation of Negative Carrier States at Polarized Organic Semiconductor Surfaces Studied by High Sensitivity Photoemission and Photoelectron Yield Spectroscopy**

Hiroumi Kinjo, Hyunsoo Lim, Yusuke Ozawa, Tomoya Sato, Yutaka Noguchi, Yasuo Nakayama and Hisao Ishii

KJF-ICOME 2014 International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOME 2014), Tsukuba, Japan, Sep. 2014 [口頭]

**33. Anomalous photoemission by low-energy photo-excitation of a thermally activated delayed fluorescence material**

Yasuo Nakayama, Yusuke Ozawa, Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Yutaka

Noguchi, Kaveenga Rasika Koswattage, and Hisao Ishii

The 10th International Conference on Electroluminescence and Optoelectronic Devices (ICEL10), Cologne, Germany, Sep. 2014 [口頭]

**34. Charge Transport Properties and Interface Electronic Structure of Alkanethiol Molecular Junction: A Direct Comparioson between Transition Voltage Spectroscopy and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy**

Daisuke Nose, Makoto Yamamoto, Tomoya Sato, Yasuo Nakayama, Kaveenga Rasika Koswattage, Hisao Ishii, and Yutaka Noguchi

7th International Conference on Molecular Electronics(ElecMol2014), Strasbourg, France, Aug. 2014 [ポスター]

**35. Unusual photoemission by lower photon energy than ionization energy for organic EL materials with giant surface potential**

Hiroumi Kinjo, Hyunsoo Lim, Yusuke Ozawa, Tomoya Sato, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

SPIE Organic Photonics + Electronics, California, USA, Aug. 2014 [口頭]

**36. Photoemission from organic films by visible light observed by high sensitive UPS and PYS**

Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Yusuke Ozawa, Hyunsoo Lim, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

The 7th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA7), Lund, Sweden, Jun. 2014 [口頭]

**37. Low-energy ultraviolet photoelectron spectroscopy: a tool to access the electronic fine structures of practical organic devices**

Yasuo Nakayama, Thanh Luan Nguyen, Yusuke Ozawa, Yuki Uragami, Shin'ichi Machida, Tomoya Sato, Hiroumi Kinjo, Yutaka Noguchi, and Hisao Ishii

The 7th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA7), Lund, Sweden, Jun. 2014 [口頭]

**38. Extrinsic Electronic Structures of Organic Semiconductors Studied by Low Energy UPS and PYS**

Hisao Ishii, Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Shin'ichi Machida, and Yasuo Nakayama

Taiwan-Japan International workshop on Spectroscopy and Surface Science, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan, Dec. 2013 [口頭]

**39. Distribution of internal electric field and gap states inside an actual organic photovoltaic device probed by low-energy photoemission and photoelectron yield spectroscopies of ultra-high sensitivity**

Yasuo Nakayama, Thanh Luan Nguyen, Shin'ichi Machida, Yusuke Ozawa, Tomoya Sato, Yutaka Noguchi, and Hisao Ishii

12th European Conference on Molecular Electronics (ECME2013), London, UK, Sep. 2013 [ポスター]

**40. Low-Energy Photoemission and Photoelectron Yield Spectroscopy of Donor/Acceptor Interfaces**

Hisao Ishii, Shin'ichi Machida, Thanh Luan Nguyen, Yusuke Ozawa, Tomoya Sato, and Yasuo Nakayama

The 11th China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Changchun, China, Sep. 2013 [口頭]

**41. Electronic Structure of Insulating Polymers Studied by High-Sensitivity Photoelectron Yield Spectroscopy**

○Tomoya Sato, Shin'ichi Machida, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

The 11th China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Changchun, China, Sep. 2013 [ポスター]

**42. Bulk and Interfacial Electronic Structures of Organic Semiconductors Studied by UV Photoemission and Photoelectron Yield Spectroscopy**

Hisao Ishii, Shin'ichi Machida, Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, and Yasuo Nakayama

NIMS Conference 2013, Tsukuba, Japan, Jul. 2013 [口頭]

**43. Intrinsic and Extrinsic Ionization Energy of Insulating Polymers Studied by High Sensitivity Photoelectron Yield Spectroscopy**

○Tomoya Sato, Shin'ichi Machida, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii

Seventh international conference on molecular electronics and bioelectronics (M&BE7), Fukuoka, Japan, Mar. 2013 [ポスター]

**44. Gap States of Small Molecules and Polymers Directly Observed by High-sensitivity Photoemission and Photoelectron Yield Spectroscopy**

Hisao Ishii, Shin-ichi Machida, Hiroumi Kinjo, Yusuke Ozawa, Tomoya Sato, Yutaka Noguchi, and Yasuo Nakayama

2012 MRS Fall Meeting, Boston, MA, Nov. 2012 [口頭]

### (3) 国内会議における発表

**1. 高感度光電子分光による CBP 薄膜の電子構造観察**

山崎純暉, 佐藤友哉, 田中有弥, 石井久夫

有機 EL 討論会 第 23 回例会, 富山市民プラザ, 2016 年 11 月 [ポスター]

**2. 高感度紫外光電子分光による有機半導体のバルク・界面電子構造評価**

石井久夫, 金城拓海, 佐藤友哉

第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 シンポジウム「ナノ界面現象と評価技術の現状と課題」, 朱鷺メッセ, 新潟, 2016 年 9 月 [口頭]

**3. 微量のアクセプタをドーピングした  $\alpha$ -NPD 膜の高感度紫外光電子分光**

山崎純暉, 金城拓海, 佐藤友哉, 中山泰生, 石井久夫

第 11 回有機デバイス院生研究会, 千葉大学, 2016 年 7 月 [ポスター]

**4. 波長掃引型紫外光電子分光による PTB7 のギャップ内準位を含む状態密度計測**

○佐藤友哉, 金城拓海, 山崎純暉, 石井久夫

第 11 回有機デバイス院生研究会, 千葉大学, 2016 年 7 月 [ポスター]

5. 波長掃引型紫外光電子分光による状態密度のワイドレンジ計測：サブ ppm レベルの超高感度検出  
○佐藤友哉, 金城拓海, 山崎純暉, 石井久夫  
第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 2016 年 3 月 [口頭]
6. 高感度光電子分光による ITO/PEI/Bebq<sub>2</sub> 界面の電子構造の観測  
清水康平, 深川弘彦, 森井克行, 金城拓海, 佐藤友哉, 石井久夫  
第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 2016 年 3 月 [口頭]
7. HAT-CN をドーピングした  $\alpha$ -NPD 膜の高感度紫外光電子分光  
山崎純暉, 金城拓海, 佐藤友哉, 武田祐希, 中山泰生, 石井久夫  
第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 2016 年 3 月 [口頭]
8. ペロブスカイト太陽電池」モデル界面の電子構造とその水蒸気曝露による変化  
中山泰生, 早川慧, 佐藤友哉, 鶴田諒平, 土手宏樹, 石井久夫, 間瀬一彦, Ludmila Cojocaru, 内田聡  
2015 年度量子ビームサイエンスフェスタ, つくば国際会議場, 2016 年 3 月 [ポスター]
9. 有機 EL 材料薄膜の負イオン光電子分光  
金城拓海, 佐藤友哉, 中山泰生, 石井久夫  
表面・界面スペクトロスコピー 2015, 国立女性教育会館, 埼玉, 2015 年 11 月 [口頭]
10. 高感度紫外光電子分光によるポリマー材料のギャップ内準位を含む状態密度の直接観測  
○佐藤友哉, コスワッタゲ ラシカ, 中山泰生, 石井久夫  
表面・界面スペクトロスコピー 2015, 国立女性教育会館, 埼玉, 2015 年 11 月 [ポスター]
11. 有機 EL 材料における極性配向と光誘起負イオンドーピングの実測  
金城拓海, Lim Hyunsoo, 大澤祐介, 佐藤友哉, 中光栄仁, Thanh Luan Nguyen, 浦上裕希, 山崎純暉, 野口裕, 中山泰生, 石井久夫  
第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, タワーホール船堀, 東京, 2015 年 10 月 [ポスター]

## 12. 負イオン光電子分光で見た極性分子膜における負イオンの蓄積

金城拓海, Lim Hyunsoo, 佐藤友哉, 大澤祐介, 山崎純暉, 中光栄仁, 野口裕, 中山泰生, 石井久夫

第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋, 2015 年 9 月 [口頭]

13. HAT-CN をドーブした  $\alpha$ -NPD 膜の高感度光電子分光

山崎純暉, 金城拓海, 佐藤友哉, 武田祐希, 中山泰生, 石井久夫

第 10 回有機デバイス院生研究会, 大阪大学, 2015 年 7 月 [ポスター]

## 14. 高感度光電子分光および光電子収量分光による高分子材料のギャップ内準位を含む状態密度分布の直接観測

○佐藤友哉, 金城拓海, 山崎純暉, 石井久夫

第 10 回有機デバイス院生研究会, 大阪大学, 2015 年 7 月 [口頭]

## 15. 有機 EL 材料薄膜の負イオン光電子放出の検証

金城拓海, Lim Hyunsoo, 大澤祐介, 佐藤友哉, 中光栄仁, Thanh Luan Nguyen, 浦上裕希, 山崎純暉, 中山泰生, 石井久夫

有機 EL 討論会 第 20 回例会, 千葉大学, 2015 年 6 月 [口頭]

16. 微量のアクセプタをドーブした  $\alpha$ -NPD 膜の高感度光電子分光

山崎純暉, 金城拓海, 佐藤友哉, 武田祐希, 中山泰生, 石井久夫

有機 EL 討論会 第 20 回例会, 千葉大学, 2015 年 6 月 [ポスター]

17. 高感度紫外光電子分光および光電子収量分光による PTB7:PC<sub>70</sub>BM 混合膜の電子構造観察

○佐藤友哉, 中山泰生, 中村浩昭, 石井久夫

第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学, 2015 年 3 月 [口頭]

## 18. 超高感度負イオン光電子分光による極性有機薄膜の空準位の直接観察

金城拓海, Lim Hyunsoo, 大澤祐介, 佐藤友哉, 中光栄仁, Thanh Luan Nguyen, 浦上裕希, 山崎純暉, 中山泰生, 石井久夫

第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学, 2015 年 3 月 [口頭]

19. 低エネルギー光電子放出を用いた有機薄膜・単結晶の微弱準位の観測  
佐藤友哉, 金城拓海, 中山泰生, 石井久夫  
科研費基盤 (S) 公開シンポジウム, 東工大大岡山キャンパス, 2014 年 12 月 [口頭]
20. 帯電メカニズムの解明に向けた絶縁性高分子の電子構造直接観測  
○佐藤友哉, コスワッタゲ ラシカ, 中山泰生, 石井久夫  
UVSOR Symposium 2014, 分子科学研究所, 2014 年 11 月 [ポスター]
21. 紫外光電子分光を用いた **Au(111)/Octanethiol/Copper Phthalocyanine** のエネルギー準位接続の観察  
山本真人, コスワッタゲ ラシカ, 土手宏樹, 佐藤友哉, 野口裕, 石井久夫  
UVSOR Symposium 2014, 分子科学研究所, 2014 年 11 月 [ポスター]
22. 負イオン光電子分光で見た有機半導体配向分極膜の空準位電子状態  
金城拓海, Lim Hyunsoo, 佐藤友哉, 大澤祐介, 野口裕, 中山泰生, 石井久夫  
第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, タワーホール船堀, 東京, 2014 年 10 月 [ポスター]
23. 光電子分光および高感度光電子収量分光による **Nylon-6,6** 薄膜の電子構造観察  
○佐藤友哉, コスワッタゲ ラシカ, 中山泰生, 石井久夫  
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2014 年 9 月 [口頭]
24. 超高感度光電子計測による **Alq<sub>3</sub>** 薄膜における十分に緩和した **LUMO** 準位の実測  
金城拓海, Lim Hyunsoo, 大澤祐介, 佐藤友哉, 野口裕, 中山泰生, 石井久夫  
有機 EL 討論会 第 18 回例会, 千葉大学, 2014 年 7 月 [口頭]
25. 高感度光電子収量分光による絶縁性高分子のギャップ内準位直接観測  
○佐藤友哉, 中山泰生, 石井久夫  
第 9 回有機デバイス院生研究会, 九州大学, 2014 年 6 月 [ポスター]
26. 表面電位を利用した **LUMO** に蓄積した電子の新奇観察手法  
金城拓海, Lim Hyunsoo, 大澤祐介, 佐藤友哉, 野口裕, 中山泰生, 石井久夫  
第 9 回有機デバイス院生研究会, 九州大学, 2014 年 6 月 [口頭]

27. **2.5 eV の非レーザー可視光で生じる  $\text{Alq}_3$  薄膜からの光電子放出：高感度光電子計測による負性キャリアの直接観察**  
金城拓海, Lim Hyunsoo, 佐藤友哉, 野口裕, 中山泰生, 石井久夫  
第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院, 2014 年 3 月 [口頭]
28. **低エネルギー高感度光電子検出法による有機太陽電池素子の実測：素子内部の電位分布とギャップ内準位**  
中山泰生, Thanh Luan Nguyen, 町田真一, 大澤佑介, 佐藤友哉, 東海林弘, 野口裕, 石井久夫  
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大学, 2013 年 9 月 [口頭]
29. **高感度光電子収量分光を用いた絶縁性高分子の電子構造観察**  
○佐藤友哉, 町田真一, 中山泰生, 石井久夫  
第 8 回有機デバイス院生研究会, 千葉大学, 2013 年 6 月 [ポスター]
30. **汎用的な材料の電子構造評価手法としての光電子収量分光法**  
中山泰生, 佐藤友哉, 金城拓海, 宮内拓也, 大澤佑介, 山下剛, 町田真一, 野口裕, コスワッタゲ ラシカ, 石井久夫  
電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会, 産業技術研究所九州センター, 2013 年 3 月 [口頭]
31. **光電子収量分光とケルビンプローブを用いた PET 膜の電子構造観察**  
○佐藤友哉, 町田真一, 中山泰生, 石井久夫  
第 73 回応用物理学会秋季学術講演会, 愛媛大学, 2012 年 9 月 [口頭]
32. **光電子収量分光とケルビンプローブを用いた PET の電子構造観察**  
○佐藤友哉, 町田真一, 中山泰生, 石井久夫  
日本画像学会年次大会 (通算 109 回), 東京工業大学 すすかけ台キャンパス, 2012 年 6 月 [口頭]