(12) 特許公報(B2) (19) 日本国特許庁(JP)

(11) 特許番号

特許第6324501号

(P6324501)

(45) 発行日 平成30年5月16日 (2018.5.16)

(24) 登録日 平成30年4月20日 (2018.4.20)

(51) Int.Cl.			FΙ		
GO1N	21/62	(2006.01)	G O 1 N	21/62	А
HO1J	37/244	(2006.01)	HO1 J	37/244	
H01J	37/252	(2006.01)	HO1 J	37/252	Z

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-523526 (P2016-523526)	(73)特許権者	¥ 503360115
(86) (22) 出願日	平成27年5月27日 (2015.5.27)		国立研究開発法人科学技術振興機構
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/065197		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(87) 国際公開番号	W02015/182641	(74) 代理人	100101454
(87) 国際公開日	平成27年12月3日 (2015.12.3)		弁理士 山田 卓二
審査請求日	平成29年2月8日 (2017.2.8)	(74) 代理人	100081422
(31) 優先権主張番号	特願2014-111515 (P2014-111515)		弁理士 田中 光雄
(32) 優先日	平成26年5月29日 (2014.5.29)	(74)代理人	100112911
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 中野 晴夫
		(72)発明者	吉田 弘幸
			千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国
			立大学法人 千葉大学大学院融合科学研究
			科内
		審査官	伊藤 裕美
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 逆光電子分光装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

試料に電子線を照射し、試料内の電子が空準位に緩和するときに発生する光を検出する 逆光電子分光装置であって、

試料に照射する電子を発生させる電子発生部と、

試料により発生した光のうち、特定の波長を有する光を選択する波長選択部と、

波長選択部により選択された光を検出する光検出器と、

試料と光検出器との間に配置された集光光学系とを備え、

電子発生部は、熱電子放出材料として酸化イットリウムを含む

ことを特徴とする逆光電子分光装置。

【請求項2】

光検出器は、400nm以上の波長を有する光に感度を有しないソーラブラインド型の 光電変換部を含む

ことを特徴とする、請求項1に記載の逆光電子分光装置。

【請求項3】

ソーラブラインド型の光電変換部は、ヨウ化セシウム、セシウムテルルおよび窒化ガリ ウムからなる群から選択された光電変換材料を含む

ことを特徴とする、請求項2に記載の逆光電子分光装置。

【請求項4】

集光光学系は、

試料により発生した光を平行光束に変換するように、試料と波長選択部との間に配置されたコリメートレンズと、

波長選択部により選択された光を光検出器の光電変換部に結像するように、波長選択部 と光検出器との間に配置された結像レンズとを含む

ことを特徴とする、請求項1から3のいずれか1項に記載の逆光電子分光装置。

【請求項5】

波長選択部は、誘電体多層膜で構成される干渉バンドパスフィルタである

ことを特徴とする、請求項1から4のいずれか1項に記載の逆光電子分光装置。 【請求項6】

試料は、5eV以下のエネルギを有する電子線に照射され、

10

波長選択部は、150nmから700nmの範囲内に透過波長域を有する ことを特徴とする、請求項1から5のいずれか1項に記載の逆光電子分光装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、有機半導体などの試料に電子線を照射し、試料内の電子が空準位に緩和するときに発生する光を検出する逆光電子分光装置に関する。

【背景技術】

[0002]

現在、有機薄膜トランジスタ(OFET)や有機薄膜太陽電池など、有機半導体を利用 20 したデバイスについて盛んに研究が行われている。有機半導体デバイスの開発には、価電 子準位と、空準位または伝導準位(最低エネルギである電子親和力、状態密度など)の正 確な測定が不可欠である。価電子準位あるいは価電子帯は、試料に光を照射し、放出され る電子のエネルギを測定する光電子分光法により測定できる。一方、空準位あるいは伝導 帯を測定する方法として、逆光電子分光法(Inverse Photoemission Spectroscopy: IP ES)が知られている。

[0003]

逆光電子分光法では、エネルギの揃った電子線を試料に照射し、試料内の電子が空準位 に緩和するときに発生する光のスペクトルを電子のエネルギの関数として測定することに より、電子親和力を求めることができる。

【0004】

従来、逆光電子分光法では、信号強度を大きくするために強い電子線を照射し、発生す る真空紫外光を検出していた。しかしこの場合、以下のような問題があった。第1に、特 に試料が有機半導体の場合には、電子線により試料に損傷(変質)が生じやすかった。第 2に、真空紫外光は酸素に吸収されるため、検出を高真空中で行う必要があり、装置の構 成が複雑であった。第3に、真空紫外光を検出するため、分解能が低い特殊な光学系など を用いる必要があった。

[0005]

そこで、特許文献1、非特許文献1から4に開示されている低エネルギ逆光電子分光法 (Low energy Inverse Photoemission Spectroscopy:LEIPS)では、試料を構成する 分子の共有結合エネルギよりも低エネルギの超低速電子線を試料に照射し、試料の損傷を 防止している。また、試料から放出される光は酸素に吸収されない近紫外光であり、これ により検出を空気中で行うことができる。また、真空紫外光の検出には用いることができ なかった市販の石英ガラスや多層膜干渉バンドパスフィルタなどを用いて高感度に光を検 出することにより、高い分解能が実現する。

【先行技術文献】 【特許文献】 【0006】 【特許文献1】国際公開第2013/129390号 【非特許文献】

[0007]【非特許文献1】Hiroyuki Yoshida, "Near ultraviolet inverse photoemission spect roscopy using ultra low energy electrons", Chem. Phys. Lett. 539 - 540, 180 - 185 (2012).【非特許文献 2】Hiroyuki Yoshida, "Measuring the electron affinity of organic s olids: An indispensable new tool for organic electronics", Anal. Bioanal. Chem. (Trend2014) 406:2231 - 2237. 【非特許文献 3】Hiroyuki Yoshida, "Note: Low energy inverse photoemission spect roscopy apparatus ", Rev. Sci. Instrum. 85, 016101 (2014). 【非特許文献4】Hiroyuki Yoshida, "Low energy inverse photoemission spectroscop y using a high resolution grating spectrometer in the near ultraviolet range "R ev. Sci. Instrum. 84, 103901 (2013). 【発明の概要】 【発明が解決しようとする課題】 [0008]ところで、特許文献1、非特許文献1から4では、動作温度が低いといった理由から、 酸化バリウムBaOがカソードの熱電子放出材料として用いられている。 [0009]しかし、酸化バリウムは、バリウムの仕事関数が小さいことから反応性も高い。それゆ え水や空気と反応すると、放出電子量が減るなどその性能が大きく低下してしまう。その 結果、酸化バリウムカソードでは、カソードの保管、取り扱いが難しいだけでなく、充分 に焼き出し(ベーキング)を行ったり、10⁻¹⁰Torr台の超高真空の真空槽内にカ ソードを配置したりする必要がある。焼き出しを行うためには耐熱性材料の使用が不可欠 であり、さらにユーザの安全性にも配慮する必要がある。さらに、装置としては、超高真 空を実現するために、高価なシール(例えば金属ガスケット)や特殊な真空ポンプが必要 となり、装置の扱いにも専門性が要求されることになる。 [0010]本発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、取り扱いが容易な 低コストの逆光電子分光装置を提供することを目的とする。 【課題を解決するための手段】 [0011]本発明の一態様は、試料内の電子が空準位に緩和するときに発生する光を検出する逆光 電子分光装置に関する。 この装置は、 試料に照射する電子を発生させる電子発生部と、 試料により発生した光のうち、特定の波長を有する光を選択する波長選択部と、 波長選択部により選択された光を検出する光検出器と、

試料と光検出器との間に配置された集光光学系とを備え、

電子発生部は、熱電子放出材料として酸化イットリウムを含む。

[0012]

本発明の一態様において、

光検出器は、400nm以上の波長を有する光に感度を有しないソーラブラインド型の 光電変換部を含んでもよい。

【0013】

本発明の一態様において、

ソーラブラインド型の光電変換部は、ヨウ化セシウム、セシウムテルルおよび窒化ガリ ウムからなる群から選択された光電変換材料を含んでもよい。

【0014】

本発明の一態様において、

集光光学系は、

10

20

30

10

20

30

40

試料により発生した光を平行光束に変換するように、試料と波長選択部との間に配置されたコリメートレンズと、

波長選択部により選択された光を光検出器の光電変換部に結像するように、波長選択部 と光検出器との間に配置された結像レンズとを含んでもよい。

【 0 0 1 5 】

本発明の一態様において、

波長選択部は、誘電体多層膜で構成される干渉バンドパスフィルタであってもよい。

[0016]

本発明の一態様において、

試料は、5 e V 以下のエネルギを有する電子線に照射され、

波長選択部は、150nmから700nmの範囲内に透過波長域を有してもよい。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明の一態様によれば、電子発生部が、熱電子放出材料として、超高真空状態でなく てもその性能を維持しうる酸化イットリウムを含むことにより、取り扱いが容易な低コス トの逆光電子分光装置が実現する。ひいては、価電子準位と空準位の正確な測定を容易に 行うことができ、例えば有機半導体を利用したデバイスの開発を促進することができる。 【図面の簡単な説明】

[0018]

【図1】本発明の実施の形態に係る逆光電子分光装置を概略的に示す構成図である。

【図2】電子銃の要部断面図である。

【図3】本発明の実施の形態による光学系構成の利点を説明する図であり、(a)は従来の光学系構成を、(b)は本発明の実施の形態による光学系構成を示す。

【図4】酸化バリウムカソード(a)と酸化イットリウムカソード(b)について電子の 運動エネルギ分布の時間変化を測定した結果を示すグラフである。

【図5】酸化イットリウムカソードについて、電子の運動エネルギ分布を示すグラフである。

【図6】酸化イットリウムカソードについて、銀薄膜のフェルミ端付近のLEIPSスペ クトルを測定した結果を示すグラフである。

【図7】光電子増倍管単体について量子効率の波長依存性を示すグラフである。

【図8】光電子増倍管とバンドパスフィルタの組み合わせについて量子効率の波長依存性 を示すグラフである。

【図9】Cs-Te光電面とバイアルカリ光電面について亜鉛フタロシアニンのLEIP Sスペクトルを測定した結果を示すグラフである。

【図10】従来の光学系構成と本発明の実施の形態による光学系構成について、銀薄膜の フェルミ端付近のLEIPSスペクトルを測定した結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の実施の形態に係る逆光電子分光装置について、図面を参照しながら説明 する。各図において、同一または同様の構成には同一の符号を付している。

【0020】

図1は、本発明の実施の形態に係る逆光電子分光装置1を概略的に示す構成図である。 逆光電子分光装置1は、電子銃30、集光光学系80、バンドパスフィルタ90、光電 子増倍管(光検出器)100などを備える。逆光電子分光装置1は、試料40に電子線を 照射し、試料内の電子が空準位に緩和するときに発生する光(主として近紫外光)を検出 する装置である。試料40としては、有機半導体を想定しているが、半導体や金属などで あってもよい。試料40は、図示しない基板の上に設けられ、電流計(例えばピコアンペ アメータ)に接続される。

[0021]

電子銃30は、電子発生部としての熱カソード(以下、単にカソードと称す)10と、 50

カソード10で発生した電子を収束させる電子レンズ20を含む。電子銃30は、エネル ギの揃った低エネルギの電子線、好ましくは5eV以下のエネルギを有する電子線を試料 40に照射する。電子線のエネルギは、図示しない加速電極からカソード10に印加され る加速電圧と試料40に印加されるバイアス電圧との差(厳密には、それぞれ熱電子放出 材料の仕事関数、試料40の仕事関数を考慮した値)により決定される。電子銃30から 放出される電子線のエネルギ幅(運動エネルギ分布の半値幅)は、カソード10で発生す る電子のエネルギ幅の他、空間電荷効果(space charge effect)の影響を受ける。ただ し、本実施形態の場合には空間電荷効果の影響を無視できるので、電子銃30から放出さ れる電子線のエネルギ幅は、カソード10で発生する電子のエネルギ幅にほぼ等しい。 [0022]

電子銃30と試料40は、真空槽50内に配置される。真空槽50は、好ましくは石英 ガラスである窓部51を有する。真空槽50は、10¹⁰Torr台のいわゆる超高真 空状態にある必要はなく、これよりも真空度が低い(圧力が高い)状態(例えば10⁻⁷ Torr台、好ましくは10^{-®}Torr台)の真空状態であってもよい。なお、例えば 10⁻⁷Torr台の真空状態とは、真空度が1×10⁻⁶Torrより高く、1×10 ^{゙′}Torrまたはそれより低い状態を指す。

図2は、電子銃30の要部断面図である。

カソード10は、タングステンワイヤ11を介してヒータ電極31,32に接続されて いる。ヒータ電極31,32にはヒータ電源33からヒータ電圧が印加されており、当該 ヒータ電圧により加熱されたカソード10の熱電子放出材料から熱電子が放出される。ヒ ータ電源33は制御部34に接続されており、ヒータ電圧は制御部34により例えば一定 の値に制御される。

カソード10は、熱電子放出材料として酸化イットリウムY2〇3を含む。ただし、酸 化イットリウムは、欠陥や不純物に起因して非化学量論的組成を有していてもよい。酸化 イットリウムは、超高真空状態でなくてもその性能を維持しうる熱電子放出材料である。 カソード10は、例えばイリジウムからなる導電性の耐熱ベースを含む。酸化イットリウ ムは、耐熱ベースの上に塗布されてもよい。カソード10には種々の形状のものが入手可 能であるが、低温でも電子の放出量をできるだけ増加させるために、好ましくはディスク 形状のカソードが利用される。

電子レンズ20は、無酸素銅からなる複数の電極21を有する。各電極21は制御部3 4 に接続されている。図示していないが、制御部34は試料40にも接続されている。制 御部34により、各電極21と試料40との電位差V0~V5が制御される。複数の電極 2.1 は円筒形状を有し、図示しない長ねじとナットにより一体となっている。複数の電極 21の間には絶縁体22が埋め込まれている。絶縁体22は、ルビーもしくはサファイヤ のボール、またはセラミック製の碍子などである。絶縁体22の表面が電子線により帯電 すると、電子レンズ20内で電子線の軌道が変わってしまう。それゆえ、複数の電極21 はそれぞれ、絶縁体22を電子線から隠すような形状を有する。

複数の電極21のうち、最もカソード10に近い側の電極には、円形開口部であるアパ ーチャ23が形成される。また、複数の電極21のうち最も試料40に近い側の電極にも アパーチャ24が形成されている。

[0027]

電子銃30では、(1)各電極21と試料40との電位差V0~V5、(2)アパーチ ャ23の径、(3)カソード10とアパーチャ23との間の距離を調整・設計することに より、単位時間当たりに電子銃30から放出される電子の量(電流)と試料40への照射 面積を調節できる。このようにして、試料40の照射面における電流密度が制御される。 ·好ましくは、電流密度は約10 ^{・3} A / c m ² から約10 ^{・8} A / c m ² である。電流密

40

10

20

度が10⁻³A/cm²よりも大きい場合にはクーロン力による反発で電子どうしが広が り、10⁻⁸A/cm²よりも小さい場合には試料40からの光の検出が難しくなるおそ れがある。特に、(2)と(3)を好適に設計することにより、カソード10の動作温度 を低下させつつ、電子銃30から必要な強度の電子が取り出せるようになる。 【0028】

図1に戻り、集光光学系80は2つのレンズ(凸レンズ)60,70を含む。レンズ6 0,70は、石英ガラス、フッ化マグネシウム、フッ化リチウムなどである。レンズ60 は、試料40により発生した拡散光を平行光束に変換するように、真空槽50とバンドパ スフィルタ90との間に配置される。以下、レンズ60をコリメートレンズと称す。レン ズ70は、バンドパスフィルタ90を出射した平行光束が収束して光電子増倍管100の 光電面101に結像するように、バンドパスフィルタ90と光電子増倍管100との間、 好ましくはバンドパスフィルタ90に近接して配置される。以下、レンズ70を結像レン ズと称す。好ましくは、結像レンズ70の焦点距離は、その有効径と同程度である。コリ メートレンズ60と結像レンズ70とは同じ厚さを有するように図示しているが、これら の厚さは仕様に応じて変更される。

【0029】

バンドパスフィルタ90は誘電体多層膜で構成される干渉バンドパスフィルタであり、 例えば石英と酸化ハフニウムのような屈折率の大きく異なる2種類の薄膜が100層程度 交互に積み重ねられた構造を有する。バンドパスフィルタ90の透過波長域は、好ましく は石英の透過波長域を考慮して150nm以上であり、より好ましくは、多くの有機半導 20 体の電子親和力に対応する180nmから700nmである。

【0030】

光電子増倍管100は、入射光を電子に変換する光電面(光電変換部)101、二次電 子放出により電子を増倍するダイノード部(電子増倍部)102、増倍された電子を外部 に取り出すための陽極(図示せず)などを含む。光電面101には、いわゆるソーラプラ インド型の光電変換材料が塗布されている。ソーラプラインド型の光電変換材料は、可視 光域の波長の光に感度を有しない。当該光電変換材料の例は、波長115nmから200 nmの光に感度を有するヨウ化セシウムCs-I、波長300nm以下の光に感度を有す るセシウムテルルCsTe、波長200nmから370nmの光に感度を有する窒化ガリ ウムGaNである。これらの光電変換材料については、少なくとも波長400nm以上の 光に対する感度が0であり、あるいは無視できる程度に小さい。窒化ガリウムの場合、量 子効率(光電面101から放出される光電子数/入射する光子数)が高い(21.5%) という利点がある。

【0031】

光電子増倍管100は、図示しない電源と光子計数回路に接続されている。電源は、光 電子増倍管100に駆動電圧を供給する。光子計数回路は、例えばアンプ、ディスクリミ ネータ、マルチチャンネルアナライザ(またはカウンタ)などからなり、光電子増倍管1 00の出力に対して光子計数法による光子数の測定を行う。光子計数回路は、図示しない 演算装置に接続されている。演算装置は、CPU(中央制御装置)やメモリなどからなる 。演算装置は、制御部34により電子線の運動エネルギを順次変化させた状態で光子計数 回路から出力される光子数を照射電子の量(電流量)により規格化することで、電子線の 運動エネルギの関数としてのスペクトル(LEIPSスペクトル)を得る。あるいは、規 格化されていない光子数を、電子線のエネルギの関数としてのLEIPSスペクトルとし て用いてもよい。LEIPSスペクトルは、空準位の状態密度に対応する。 【0032】

また、演算装置は、LEIPSスペクトルの立ち上がりのエネルギと真空準位との差を 求めることにより、空準位の最低エネルギである試料40の電子親和力を決定する。

真空準位は、以下の2つの周知の方法で決定できる。第1の方法では、電子線のエネルギの関数として試料40(または基板)を流れる電流をプロットする。そして、この電流の立ち上がりにおける変曲点のエネルギにバンドパスフィルタ90の中心透過エネルギを

50

40

30

10

20

30

加えた値を真空準位とする。第2の方法では、試料40について光電子分光スペクトルを 測定し、このスペクトルの二次電子のカットオフエネルギを決定し、このカットオフエネ ルギに励起光エネルギを加えた値を真空準位とする。

【 0 0 3 3 】

次に、図3を用いて、本実施形態による光学系構成の利点について説明する。

従来のLEIPS(a)では、集光光学系80としてレンズ160のみが設けられる。 レンズ160は、試料40とバンドパスフィルタ90との間に配置され、真空槽50の窓 部51を出射した拡散光を収束させて、光電子増倍管100の光電面101に結像させる 。このように、従来の光学系構成ではコリメートレンズは設けられていない。以下、レン ズ160を収束レンズと称す。本発明は、集光光学系80がコリメートレンズを含まない 光学系構成を除外しない。

【0034】

このとき、光の捕集効果を高めるために、収束レンズ160は試料40の近傍に配置さ れる(図中の距離 Pを小さくする)ことが好ましい。一方、バンドパスフィルタ90とし て多層膜干渉バンドパスフィルタを用いた場合、充分な分解能を得るためにはできるだけ 垂直入射に近づける(典型的には入射角度が5°以内である)ことが好ましい。この場合 、収束レンズ160とバンドパスフィルタ90との間の距離(図中の距離Q)が大きくさ れることが好ましい。これらの要求を満たすと、光電子増倍管100の光電面101に形 成される像の倍率Q/Pが大きくなり、大きい光電面が必要となる。

【 0 0 3 5 】

ここで、試料、特に有機半導体では、電流密度が大きいと表面の帯電・試料の損傷が生 じやすい。帯電が生じると、照射すべき電子線のエネルギが増加し、得られるLEIPS スペクトルがシフトし、または変形する。試料の帯電、損傷を防止するために、電子線を 広げて照射する電子の量を維持しつつ、電流密度を低下させることが好ましい。電子線を 広げると、上記の通り光電面101に形成される像も大きくなり、大きい光電面が必要と なる。

[0036]

しかし、光電面101が大きい光電子増倍管100はダークカウントも大きくなってバックグラウンドノイズが増加するおそれがある。さらに、電子線を広げると信号強度が低下するおそれがある。

【 0 0 3 7 】

一方、本実施形態による光学系構成(図3(b))では、以下の利点がある。

(1) コリメートレンズ60により、垂直入射に近い角度で光がバンドパスフィルタ90に入射するため、高い分解能が得られる。(2) バンドパスフィルタ90と光電子増倍管100との間に結像レンズ70が配置されたことにより、倍率Q/Pを小さくすることができ、光電面101の小さい光電子増倍管100の利用が可能となる。(3) 同じくバンドパスフィルタ90と光電子増倍管100との間に結像レンズ70が配置されたことにより、実用的な実験条件での信号強度を大きく増加させることができる。

【0038】

次に、光電子増倍管100の光電面101にソーラブラインド型の光電変換材料を用い 40 たことよる利点について説明する。

従来のLEIPSでは、試料から放出される微弱な光(近紫外光)を検出するために、 近紫外光に高い感度を有するバイアルカリ(Sb-K-Cs合金)を光電変換材料として 用いていた。しかし、バイアルカリは可視光にも高い感度を有する。それゆえバックグラ ウンドノイズを低下させるためには装置を充分に遮光する必要があり、これが装置の高コ スト化につながる。もちろんバンドパスフィルタを用いることによりバックグラウンドノ イズを低下させることができるが、例えば透過中心波長が254nmであるバンドパスフ ィルタは、可視光域である430nmより長波長側の光に対しても1%の透過率を有する ことが報告されている。

さらに、誤って遮光を破った場合には、光電子増倍管の寿命が著しく低下し、最悪の場 50

合には故障してしまう。

【0039】

また、紫外域に透過中心波長を有する多層膜干渉バンドパスフィルタには、可視光域に 透過特性を有するものが多く、したがってこれらを用いた紫外域の光の観測ができなくな る。

[0040]

また、本実施形態のように熱電子放出材料に酸化イットリウムを用いた場合、その動作 温度が酸化バリウムより高いことに起因して、酸化バリウムの場合には発生しなかった波 長域の光が発生し、これがバイアルカリにより光電変換されてバックグラウンドノイズが 発生するおそれがある。

[0041]

一方、本実施形態では、例示したようなソーラブラインド型の光電変換材料を用いるこ とにより、以下の利点がある。

ソーラブラインド型の光電変換材料は、可視光域の波長の光に感度を有しないため、(1)簡易的な遮光で装置を使用可能であり、(2)紫外域に透過中心波長を有するバンド パスフィルタを利用でき、(3)熱電子放出材料に酸化イットリウムを用いた場合にもバ ックグラウンドノイズが発生しない。

【0042】

本実施形態には種々の変形、改良が加えられてよく、本発明は実施形態に限定されない 。以下、本実施形態の変形例について説明する。

20

30

40

10

【0043】

本実施形態ではカソード10の熱電子放出材料が酸化イットリウムであるが、光電子増 倍管100の光電面101にソーラブラインド型の光電変換材料を用いた場合には、熱電 子放出材料がその他の金属や酸化物など(例えば酸化バリウム、六ホウ化ランタンLaB 6、タングステンW、タングステン・レニウム合金W-Re)であっても同様の利点があ る。

また、カソード10は電子発生部の一例であり、傍熱型のカソードであっても直熱型の カソードであってもよい。酸化バリウム、六ホウ化ランタンまたは酸化イットリウムを用 いたカソードは傍熱型、タングステンWまたはタングステン・レニウム合金W-Reを用 いたカソードは直熱型のカソードである。

[0044]

また、本実施形態では、試料40により発生した光のうち特定の波長(波長域)を有す る光を選択する波長選択部としてバンドパスフィルタ90を用い、波長選択部により選択 された光を検出する光検出器として光電子増倍管100を用いた。特許文献1や非特許文 献3に開示されているように、バンドパスフィルタ90の代わりに分光器と出口スリット を用いて波長選択部を構成してもよい。また、特許文献1や非特許文献4に記載されてい るように、分光器と、CCDカメラのような2次元検出器(またはリニアセンサのような 1次元検出器)とを用いて波長選択部と光検出器を構成してもよい。さらに光検出器とし て、光電子増倍管100の代わりに、光電子を2次元的に検出・増倍するイメージインテ ンシファイアを用いてもよい。イメージインテンシファイアでは、ソーラブラインド型の 光電面を有するものが存在する。あるいは、例えば液体窒素冷却型の半導体光検出器を用 いてもよい。

【0045】

また、図示した光電子増倍管100は、いわゆる透過型の光電面101を持つヘッドオン型の構造を有するが、いわゆる反射型の光電面を持つタイプであってもよく、サイドオン型の構造を有するタイプであってもよい。

【0046】

[実施例]

以下、実施例(実験1~4)により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら 50

20

30

40

の実施例に限定されるものではない。

【0047】

実験1~4では、電子銃30として自作のエルドマン・ジップ(Erdman Zipf)型電子 銃を用いた。アパーチャ23の径は0.50mm、カソード10とアパーチャ23との間 の距離は1.0mmとした。なお、後述する酸化イットリウムカソード(Kimball Physics 社製ES 525)のディスクの径は0.84mmであるから、アパーチャ23の径はディスク の径より小さい。

また、試料40に照射する電子線の電流は1.0µA以下とした。

試料40には、基板の上に設けられた銀薄膜を用いた(実験1,2)。具体的には、スパッタリングにより石英ガラス板にITO(酸化インジウムスズ)を10nm堆積させ、 10 その上に銀を10nm真空蒸着させて銀薄膜を設けた。

真空槽50の減圧には、排気量500L/sのターボ分子ポンプを用いた。

【0048】

実験1.

電子銃30から放出される電子の運動エネルギ分布の時間変化を測定した。電子の運動 エネルギは、カソード10に印加する加速電圧と試料40に印加するバイアス電圧を調節 して変化させた。熱電子放出材料を変えて測定結果を比較した。実験条件は以下の通りで ある。

(a)カソード10:酸化バリウムカソード(Kimball Physics社製ES 015)、真空槽50
内の圧力:3.0×10[°]Torr(約80 で12時間焼き出しを行った)
(b)カソード10:酸化イットリウムカソード(Kimball Physics社製ES 525)、真空槽50内の圧力:1.5×10^{°°}Torr(焼き出しなし)

【0049】

実験1の結果を図4のグラフに示す。グラフの横軸は、加速電圧とバイアス電圧から計算される電子(電子線)の運動エネルギを、縦軸は測定された電流値を示す。また、実線は実験開始時の測定結果を、破線は実験開始12時間後(a)、10時間後(b)の測定結果を示す。

酸化バリウムカソード(a)では、実験開始12時間で電流値が大きく低下した。また、カソード10の仕事関数も0.5 e V以上低下した。これは、1×10⁻⁹Torrよ り真空度が低い状態では同様の結果であった。このように、酸化バリウムカソード(a) では、焼き出しを行った高真空状態であっても、長時間の使用により電流値もカソード1 0の仕事関数も安定しなかった。

一方、酸化イットリウムカソード(b)では、電流値もカソード10の仕事関数もほとんど変化しなかった。このように、熱電子放出材料として酸化イットリウムを用いた場合には、10¹⁰Torr台の超高真空とせず、焼き出しを行わなくても、長時間安定した状態で電子線を照射できることが確認された。

【0050】

図5は、電子銃30から放出される電子の運動エネルギ分布を示すグラフである。 酸化バリウムカソード(点線)では、放出される電子のエネルギ幅(運動エネルギ分布 の半値幅)が0.25eVであり、酸化イットリウムカソード(実線)では0.35eV であった。このエネルギ幅の値は、前述の通り、カソード10で発生する電子のエネルギ 幅にほぼ等しい。下記実験2で説明するように、この結果に基づいて、逆光電子分光装置 として充分に利用可能な装置全体の高い分解能が得られることが確認された。

なお、本実施例で用いたカソードを製造するKimball Physics社の発表では、酸化イットリウムカソードで発生する電子のエネルギ幅は0.6 e Vで、動作温度は1800Kである。このエネルギ幅の値では、バンドパスフィルタ90などに分解能の高い既存のものを用いたとしても、逆光電子分光装置として利用可能な装置全体の高い分解能を得ることは困難であると当業者であれば判断でき、したがって、従来酸化イットリウムカソードは使用されていなかったと考えられる。

一方、本実験1の結果から、酸化イットリウムカソードで発生する電子のエネルギ幅を 50

上記発表された値(0.6 e V)より小さくした状態で、試料40に電子線を照射できる ことが確認された。

【0051】

実験2.

図1の光電子増倍管100を用いて、実験1(b):酸化イットリウムカソードの条件 で、試料40のLEIPSスペクトルを測定した。追加の実験条件は以下の通りである。 レンズ60:直径50mm、焦点距離100mmの石英レンズ

レンズ70: 直径25mm、 焦点距離30mmの 石英レンズ

バンドパスフィルタ90:透過中心波長254nm、半値幅0.23eV(米国Semrock社製)

光電子増倍管100:Cs-Te光電面(浜松ホトニクス社製R821)

[0052]

実験2の結果を図6のグラフに示す。グラフの横軸は電子の運動エネルギを、縦軸は光 強度を示す。また、点はフェルミ端付近のLEIPSスペクトルを、実線は誤差関数によ るLEIPSスペクトルのフィッティングを、点線はLEIPSスペクトルの一次微分を 示す。金属のフェルミ端は、フェルミ分布関数の温度広がりに応じて広がる。試料40の フェルミ端の広がりから逆光電子分光装置1全体の分解能は0.50 e Vとみなすことが できる。この分解能0.50 e Vは、逆光電子分光装置として充分に利用可能な値である 。なお、装置全体の分解能は、電子線のエネルギ幅を E、バンドパスフィルタ90と光 電子増倍管100を合わせた分解能を h として、(E² + h²)^{1/2}で近似 できる。バンドパスフィルタ90と光電子増倍管100の分解能を向上させることで、装 置1全体の分解能をさらに向上させることができる。

20

30

40

10

このように、熱電子放出材料に酸化イットリウムを用いた場合、真空槽50内を超高真 空状態とせず焼き出しを行わなくても、逆光電子分光装置1の高い分解能が得られること が確認された。

【 0 0 5 3 】

実験3.

図1の逆光電子分光装置1を用いて、実験1(b):酸化イットリウムカソードの条件 で、試料40のLEIPSスペクトルを測定した。光電子増倍管100をCs-Te光電 面(浜松ホトニクス社製R821)とバイアルカリ光電面(浜松ホトニクス社製R585s)とで 変えて測定結果を比較した。試料40には有機半導体である亜鉛フタロシアニン(ZnP C)を用いた。

【0054】

Cs-Te光電面を有する光電子増倍管(浜松ホトニクス社製R821)とバイアルカリ光 電面を有する光電子増倍管(浜松ホトニクス社製R585s)について量子効率の波長依存性 を図7に示す。図8には、これらの光電子増倍管とバンドパスフィルタの組み合わせにつ いて量子効率の波長依存性を示す。

各グラフの横軸は波長を、縦軸は量子効率を示す。また、実線はCs-Te光電面についての測定結果を、点線はバイアルカリ光電面についての測定結果を示す。

【 0 0 5 5 】

バイアルカリ光電面は、波長200nm~700nmの光に感度を有することが判る。 一方、Cs-Te光電面は300nmより長波長側にほとんど感度を有しないことが判る

[0056]

実験3の結果を図9に示す。グラフの横軸は電子の運動エネルギの真空準位との差を、 縦軸は光強度を示す。Cs-Te光電面では、-4eV以下に観測されるバックグラウン ドノイズが弱いことが判る。したがってCs-Te光電面を用いた場合であって200n m~300nmの波長域の光を測定する場合には、バイアルカリ光電面を用いた場合より もバックグラウンドノイズが低減することが確認された。 【0057】 実験4.

図1の逆光電子分光装置1を用いて、実験1(a):酸化バリウムカソードの条件で、 試料40(銀薄膜)のフェルミ端付近のLEIPSスペクトルを測定した。図3の(a) と(b)のように光学系構成を変えて測定結果を比較した。追加の実験条件は以下の通り である。

レンズ60(160):直径25mm、焦点距離25mmの石英レンズ

レンズ70:直径25mm、焦点距離30mmの石英レンズ

光電子増倍管100:バイアルカリ光電面(浜松ホトニクス社製R585s)

【 0 0 5 8 】

図3(a)の光学系構成の場合には倍率Q/P=12となるように、図3(b)の光学 10 系構成の場合には倍率Q/P=1.2となるようにレンズ60(160),70を配置し た。光電子増倍管100の光電面101の大きさは5mm×8mmである。電子線の試料 40への照射範囲は、半径1mmから2mmとした。

【0059】

実験4の結果を図10のグラフに示す。グラフの横軸は電子の運動エネルギのフェルミ 端との差を、縦軸は光強度を示す。また、実線は集光光学系80としてコリメートレンズ 60と結像レンズ70を設けた場合(本実施形態による光学系構成)の測定結果を、点線 は集光光学系80として収束レンズ160のみを設けた場合(従来のLEIPSによる光 学系構成)の測定結果を示している。図10から、本実施形態による光学系構成(実線) では、従来のLEIPSによる光学系構成(点線)と比較して、信号強度(光強度)が一 桁近く増大することが判った。一方、フェルミ端の広がりから求められるLEIPSスペ クトルの分解能には、両者の間に差がなかった。

20

30

[0060]

上記実施例で、エルドマン・ジップ型の電子銃の代わりにシュトッフェル・ジョンソン (Stoffel Johnson)型の電子銃を用いても各実験の結果は同様であり、バンドパスフィ ルタ90に朝日分光株式会社製を使用しても結果は同様である。

【産業上の利用可能性】

[0061]

本発明によれば、取り扱いが容易な低コストの逆光電子分光装置が実現することから、 有機エレクトロニクスの分野において、本発明が好適に利用される可能性がある。特に、 価電子準位と空準位の正確な測定を容易に行うことができるようになるため、有機薄膜ト ランジスタや有機薄膜太陽電池など、有機半導体を利用したデバイスの開発を促進するこ とができる。

【符号の説明】

- [0062]
- 1 逆光電子分光装置
- 10 カソード(電子発生部)
- 20 電子レンズ
- 21 電極
- 30 電子銃
- 40 試料
- 50 真空槽
- 60 コリメートレンズ
- 70 結像レンズ
- 80 集光光学系
- 90 バンドパスフィルタ(波長選択部)

100 光電子増倍管(光検出器)

101 光電面(光電変換部)

102 ダイノード部(電子増倍部)

【図1】









人) バイアルカリ







フロントページの続き (56)参考文献 特開平07-260718(JP,A) 特開平07-260717(JP,A) 国際公開第2013/129390(WO,A1) 米国特許第05552595(US,A)

米国特許第05554844(US,A) 中根英章,イットリウム酸化物を用いた熱電界電子源,電子情報通信学会技術研究報告.ED,電 子デバイス,2003年12月 5日,103/497,2125

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 1 N 2 1 / 6 2 H 0 1 J 3 7 / 0 6 H 0 1 J 3 7 / 2 4 4 H 0 1 J 3 7 / 2 5 2 G 0 1 N 2 3 / 2 2 5 - 2 3 / 2 2 7 J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e am I I I)