

技術報告

LEIPS および UPS を用いた有機 EL 材料のバンド構造評価

寺島 雅弘,^{1,*} 宮山 卓也,¹ 白尾 徹郎,¹ Hin Wai Mo,² 波多江 泰裕,² 藤本 弘,² 渡邊 勝己¹

¹ アルバック・ファイ株式会社, 〒 253-8522 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2500

² *i³-opera*, 〒 819-0388 福岡県福岡市西区九大新町 5-14

* masahiro_terashima@ulvac.com

(2020 年 1 月 24 日受理 ; 2020 年 5 月 11 日掲載決定)

マルチテクニック X 線光電子分光法 (XPS) に搭載した低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPS; low energy inverse photoelectron spectroscopy) と紫外光電子分光法 (UPS) を用いて, 有機 EL 材料の電子親和力およびイオン化ポテンシャルの評価を行った. CuPc (Cu phthalocyanine) 薄膜 (10 nm) /ITO (indium tin oxide) 膜/ガラス基板, C₆₀ 薄膜(10 nm)/Au 膜/ITO 膜/ガラス基板および α -NPD (Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl]benzidine) 薄膜(10 nm)/ITO 膜/ガラス基板の 3 種類について, LEIPS を用いて LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 準位 (最低空準位) を, UPS を用いて HOMO (highest occupied molecular orbital) 準位 (最高被占準位) を, それぞれ算出し各材料表面のバンドギャップを決定した. さらに, アルゴンガスクラスターイオン銃 (Ar-GCIB; argon-gas cluster ion beam) を用いる事で有機 EL 積層膜の深さ方向に対する LUMO および HOMO の評価も可能であることを示した.

The Electronic Band Structure Evaluation of OLED Materials by Combination of LEIPS and UPS

Masahiro Terashima,^{1,*} Takuya Miyayama,¹ Tetsuro Shirao,¹ Hin Wai Mo,² Yasuhiro Hatae², Hiroshi Fujimoto,² and Katsumi Watanabe¹

¹ ULVAC-PHI Inc., 2500 Hagisono, Chigasaki, Kanagawa, 253-8522, Japan

² *i³-opera*, 5-14 Kyudai-shimmachi, Nishi-ku, Fukuoka-shi, 819-0388, Japan

* masahiro_terashima@ulvac.com

(Received: January 24, 2020; Accepted: May 11, 2020)

The electron affinity and ionization potential of OLED materials were evaluated using low energy inverse photoelectron spectroscopy (LEIPS) and ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS), which can be incorporated into a multi-technique X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) system. The energy level of lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and highest occupied molecular orbital (HOMO) were estimated by LEIPS and UPS for three kinds of samples, i.e. CuPc (Cu phthalocyanine) thin film (10 nm) / ITO (indium tin oxide) film / glass substrate, C₆₀ thin film (10 nm) / Au film / ITO film / glass substrate, and α -NPD (Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl]benzidine) thin film (10 nm) / ITO film / glass substrate, respectively. The band gap at the surface of the materials were determined by these levels. In addition, by utilizing Ar-gas cluster ion beam (Ar-GCIB), in-situ LEIPS and UPS depth profiling of interface of the multilayer films were also demonstrated.

1. はじめに

有機 EL 素子や有機太陽電池など次世代の有機半導体デバイスではさまざまな機能を有する材料を適切に積層することでその性能を向上させてきた。こ

れらのデバイスでは被占準位や空準位といった材料固有の電子状態を調べることで、特に HOMO 準位 (最高被占準位) や LUMO 準位 (最低空準位) のエネルギー位置を正確に決定することがデバイスの高性能

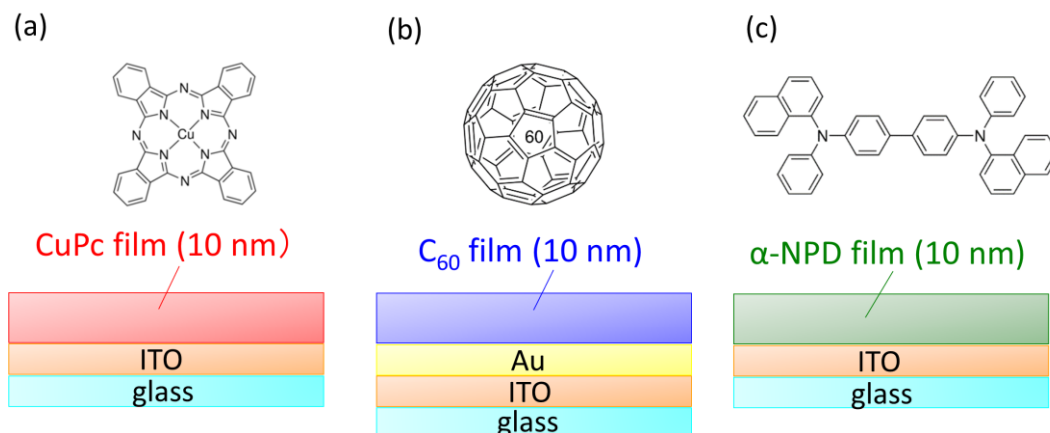


Fig. 1. Molecular structure of OLED materials and the sample structure examined in this study: (a) CuPc, (b) C₆₀, and (c) α-NPD. (color online)

化に欠かすことのできない極めて重要な作業といえる。また積層界面におけるエネルギー準位が計測可能になれば劣化メカニズムの解明など長寿命化に向けた開発の一助になることも期待できる。

有機材料の被占準位の情報を取得する有効な手段としては、紫外光電子分光法 (UPS; ultraviolet photoelectron spectroscopy) が知られている。一方、空準位の評価手段として逆光電子分光法 (IPES; inverse photoelectron spectroscopy) [1-2]が知られているが、一般的に用いられる電子線のエネルギーが高く (~ 10 eV) 有機材料が測定中に損傷を受けること [3], またエネルギー分解能が低い (~ 0.6 eV) [4]ことから正確なエネルギー準位を決定することが困難であり、広く普及しているとは言いがたい状況であった。またこれまで有機 EL 素子や有機太陽電池のように多層膜からなる材料のエネルギーバンド構造を深さ方向に対して評価する場合、各層の成膜段階で、蒸着チャンバーから分析チャンバーへ試料を搬送し、測定を行う必要があった[5]。各層ごとに試料搬送を伴う従来の方式は、分析時間が長くなるだけでなく、実デバイスの評価に不向きであるといった難点があった。

これらの問題を解決するために、本研究ではまず、5 eV 以下の電子を励起源とする低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPS; low energy inverse photoelectron spectroscopy) [6-8]を採用した。真空紫外光の検出に CaF₂窓と I₂ガスを組み合わせた検出器を用いた従来の IPES では、エネルギー分解能は 0.7 eV 程度であったが[1], LEIPS では近紫外光を透過率の高い光学レンズ (誘電多層膜バンドパスフィルター) を通して検出することでエネルギー分解能を改善 (0.45 eV

以下、銀のフェルミ端で評価) した測定を可能とし、精度の高い有機材料評価が可能となった。さらに、有機材料を低損傷でエッチング可能なアルゴンガスクラスタライオン銃 (Ar-GCIB; argon-gas cluster ion beam) [9-13]を併用することで、成膜後の有機多層膜の深さ方向に対する評価が可能となり、測定時間の大幅な短縮と実デバイスへの応用が可能となった。

本稿では、汎用のマルチテクニック XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 装置に搭載した UPS および LEIPS による、3 種類の有機 EL 材料の最表面のエネルギーバンド構造評価及び、Ar-GCIB を併用した有機層/金属層界面のエネルギーバンド構造評価を行った結果を紹介する。

2. 実験

今回は典型的な有機 EL 材料として、(a) Copper (II) phthalocyanine (CuPc), (b) buckminsterfullerene (C₆₀) 及び、(c) N, N'-Di-1-naphthyl-N, N'-diphenyl benzidine (α-NPD)を選び、(a)と(c)については ITO 付きガラス基板上に、(b)については ITO 付きガラス基板上に Au を 100 nm 積層した基板上に、それぞれ 10 nm 積層したものを試料とした (Fig. 1)。これらの 3 種類の試料について、UPS および LEIPS を用いた最表面のバンド構造評価を行った。ここで、CuPc は陽極から有機層へのホール注入障壁を下げるホール注入材料として、C₆₀ はキャリア移動度に優れた n 型有機半導体材料として、さらに α-NPD は発光層へのホール輸送および電子阻止の役割を担うホール輸送材料として使用されている。さらに、試料(b)については、Ar-GCIB を用いて、深さ方向に

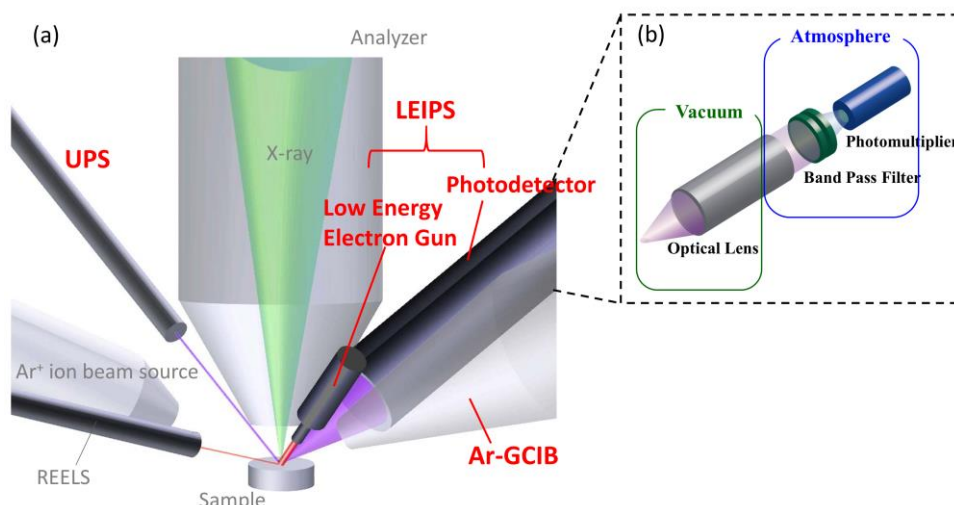


Fig. 2. Multi-technique XPS system used in this study: (a) configuration of the probes around the sample and (b) photodetector for LEIPS. (color online)

対する C_{60} 層/Au 層界面のバンド構造評価を行った。

本実験には, Fig. 2a に示す汎用のマルチテクニック XPS 装置 (アルバック・ファイ社製 PHI5000 VersaProbe III) を用いた. 本装置には LEIPS 装置, UPS 装置および Ar-GCIB 装置が試料上の同一点に向けて配置されている. LEIPS 装置は, 低速電子銃, 光検出器 (光学レンズ, バンドパスフィルターおよび光電子増倍管 (Fig. 2b)) から構成されている. 励起源となる電子のエネルギーは固定で, 試料に印加するバイアス電圧を照射エネルギーが 0~5 eV となるように掃引した. 試料より発生した近紫外光は, 光学レンズからバンドパスフィルター (4.79 eV) を通して光電子増倍管で検出した. また, スペクトル取得と同時に試料における吸収電流も照射エネルギーに対してプロットし, 吸収電流の立ち上がり位置 (入射電子の運動エネルギーが真空準位を超えて電

流が流れる位置) を基準にバンドパスフィルターエネルギーを加えた位置を試料の真空準位と決定した. 1 測定あたりの測定時間は 30~40 分程度である. UPS 測定には, He I 線 (21.2 eV) を励起源に用い, 試料より発生した光電子は静電半球型電子分光器で検出した. また, イオン化ポテンシャルを求める際, 試料に -5 V のバイアス電圧を印加して測定を行った. 1 測定あたりの測定時間は 1 分以下である. XPS 測定には, Al $K\alpha$ 線 (1486.6 eV) を用い, UPS 同様, 試料より発生した光電子は静電半球型電子分光器で検出した. Ar-GCIB (Ar_{850}^+) のスパッタリングは, 加速電圧が 2.5 kV, スパッタリング範囲が 5 mm \times 5 mm の条件で行った.

3 表面のバンド構造評価法

まず, UPS, LEIPS を用いたエネルギー準位の算出方法について説明する. Fig. 3 に半導体材料にお

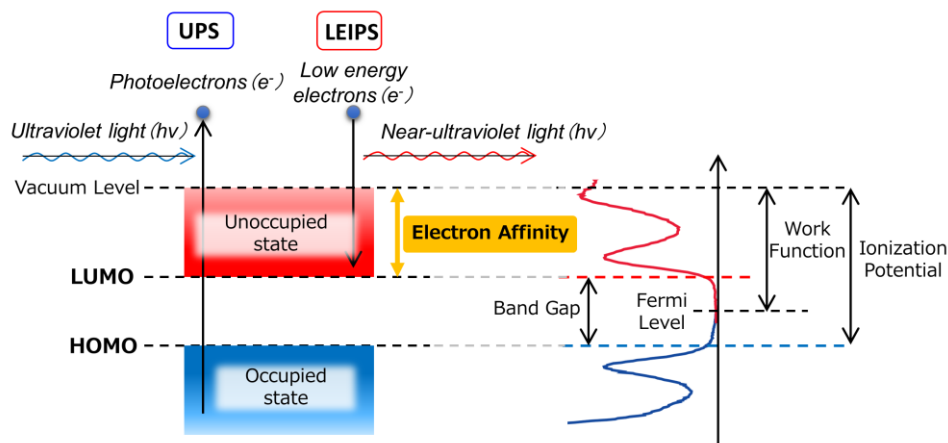


Fig. 3. Energy diagram (left) and the UPS and LEIPS spectra (right), in case of a semi-conductor material. (color online)

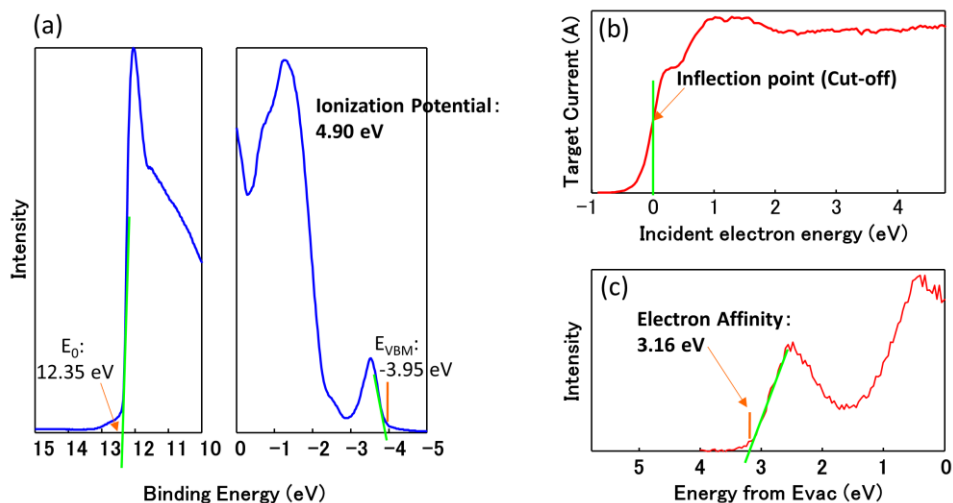


Fig. 4. (a) UPS (with -5 V bias), (b) Absorption current (LEET) and (c) LEIPS spectra of CuPc thin film. (color online)

けるエネルギーダイアグラムと UPS, LEIPS の関係を示した. UPS 測定では, 紫外光 ($h\nu$) を試料に照射し, 放出される光電子 (e^-) を検出することで材料の被占準位の情報を得る事ができる. この情報から真空準位を基準とした HOMO 準位のエネルギー値や, 材料のイオン化ポテンシャルを調べることが可能である. 一方, LEIPS 測定では, 低速の電子 (e^-) を試料に照射し, 試料から発生した近紫外光 ($h\nu$) を検出することで材料の空準位の情報を得る事ができる. 光と電子の役割を逆にする事で, LUMO 準位のエネルギー値や材料の電子親和力を調べることが可能である. さらに, UPS および LEIPS で得られたスペクトルを相補的に組み合わせることで HOMO 準位および LUMO 準位のエネルギー差に相当するバンドギャップの大きさの評価も可能になる.

CuPc 薄膜を例にとると, 今回の実験で取得した UPS および LEIPS の最表面スペクトルは Fig. 4 のようになる. イオン化ポテンシャルは, UPS 測定で得られたスペクトル (Fig. 4a) に対して HOMO 準位と二次電子の立ち上がり位置より下記式を用いて算出した (この方法で得られる値には ± 0.03 eV 程度の読み取り誤差を含む).

$$\text{イオン化ポテンシャル} = h\nu - (E_0 - E_{\text{VBM}}) \dots \dots \dots (1)$$

ただし, $h\nu$: 照射紫外線のエネルギー (21.2 eV), E_0 : 二次電子の立ち上がり位置, E_{VBM} : HOMO 準位である.

一方, 電子親和力は, 吸収電流スペクトル (LEET; low energy electron transmission) (Fig. 4b) より求めた真空準位を基準としてプロットした LEIPS スペク

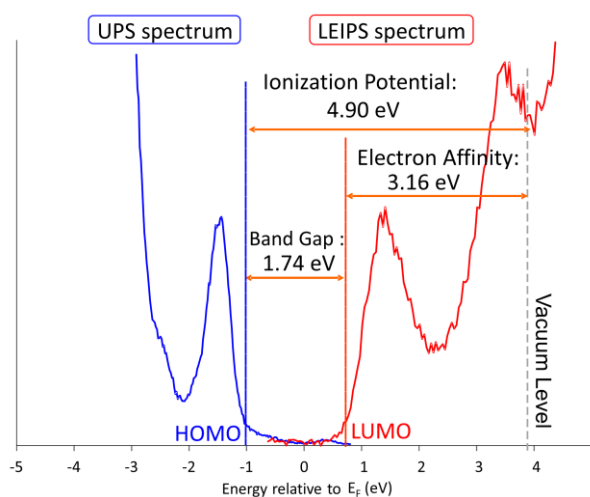


Fig. 5. UPS and LEIPS spectra of CuPc thin film plotted as a function of energy relative to E_F (eV). (color online)

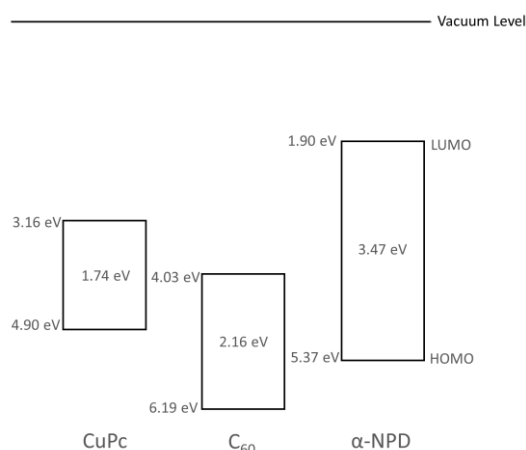


Fig. 6 Energy level diagrams for the OLED materials determined in this study.

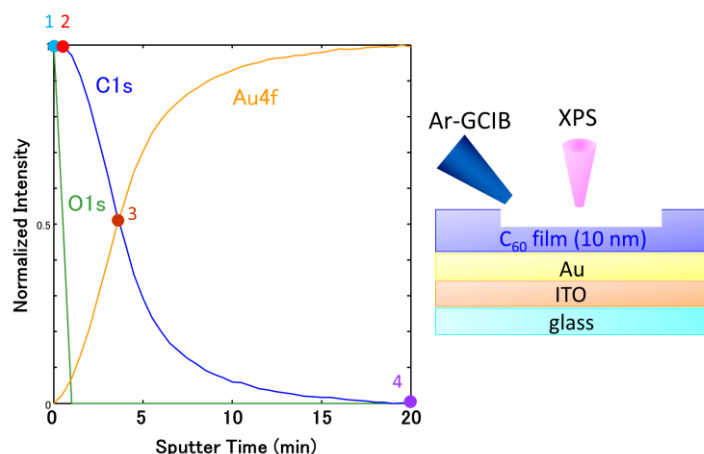


Fig. 7. XPS depth profile of C₆₀ thin film : Depth profile of C 1s, O1s and Au 4f(left side). Schematics of the depth profile (right side). (color online)

トル (Fig. 4c) の立ち上がり位置から算出した。これら UPS と LEIPS スペクトルを組み合わせることにより、バンドギャップを含めたバンド構造を決定する事が可能となる (Fig. 5)。

4. 結果

4.1 有機 EL 材料表面のバンド構造評価

前述のバンド構造評価方法を用いて、Fig. 6 に 3 種類の有機 EL 材料 (CuPc 薄膜, C₆₀ 薄膜および α -NPD 薄膜) のエネルギーバンド構造をまとめて表示した。それぞれのイオン化ポテンシャルは、4.9

eV, 6.2 eV および 5.4 eV となった。文献の報告値 5.0 eV [14], 6.2 eV [15] および 5.3 eV [16] に近い結果が得られた。また電子親和力については、それぞれ 3.2 eV, 4.0 eV および 1.9 eV となった。文献の報告値は \sim 3.1 eV, \sim 4.0 eV [17] および 2.3 eV であり, CuPc と C₆₀ については近い結果が得られた。 α -NPD の文献値については光学吸収スペクトルを用いた推定値であり, この場合 LUMO 準位を深めに見積もってしまう傾向があるため, 今回も同様の傾向が見られたと考えられる。

従来法である IPES では, 照射する電子のエネルギー

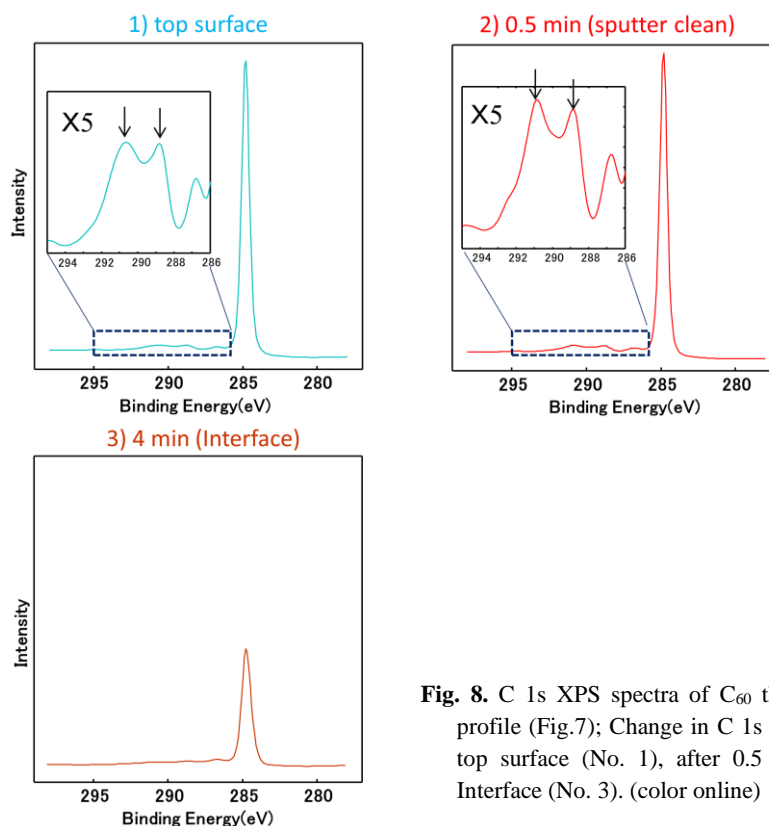


Fig. 8. C 1s XPS spectra of C₆₀ thin film during the depth profile (Fig.7); Change in C 1s spectra extracted from the top surface (No. 1), after 0.5 min sputter (No. 2) and Interface (No. 3). (color online)

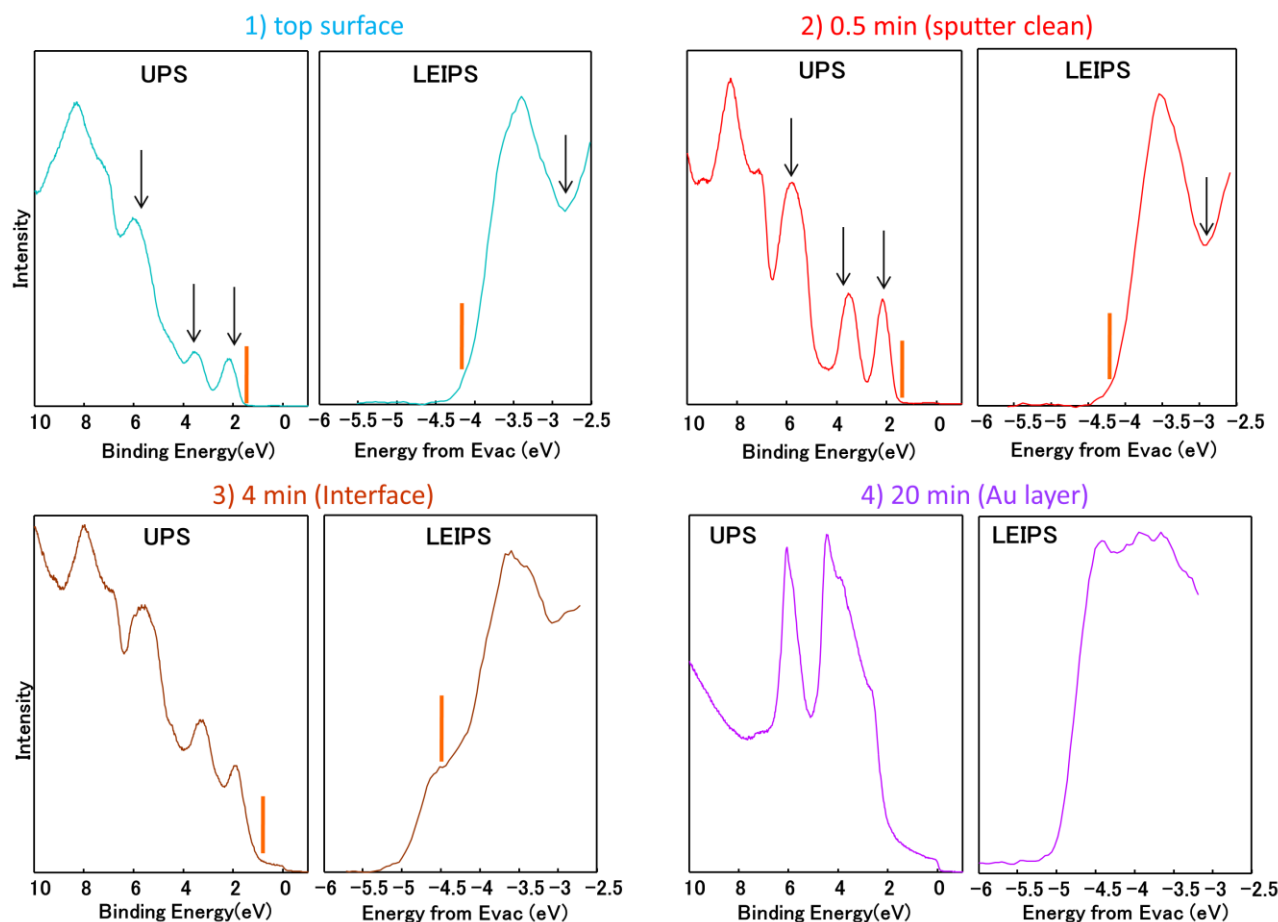


Fig. 9. UPS and LEIPS depth profile of C_{60} thin film : Change in UPS spectra and LEIPS spectra extracted from the top surface (No. 1), after 0.5 min sputter (No. 2), Interface (No. 3) and Gold layer (No. 4). (color online)

ギーが高く試料損傷を引き起こすこと、エネルギー分解能が十分でないことなどの理由で有機材料のバンド構造の正確な評価は難しかったが、今回、LEIPS を用いることで精度の高い評価が可能となった[18]. また UPS と組み合わせることで、有機 EL 材料の材料特性として重要なパラメータである HOMO, LUMO およびバンドギャップを評価することが可能である事が示された.

4.2 Ar-GCIB を用いた深さ方向分析の評価

次に、前述の方式と Ar-GCIB を用いて、 C_{60} 層/Au 層の深さ方向へのバンド構造評価に応用した.

Fig. 7 に、XPS と Ar-GCIB による C_{60} 層/Au 層の $C 1s$, $O 1s$ および $Au 4f$ 強度の深さ方向分析の結果を示す. $C 1s$ の化学状態を詳細に議論するために、Fig. 7 のデプスプロファイルから、1) 最表面、2) 0.5 min スパッタクリーニング後および 3) 4 min スパッタ後 (界面) のナロースペクトルを抽出した (Fig. 8). 汚染由来の $O 1s$ が減少した 0.5 min スパッタク

リーニング後のスペクトルに着目すると、図中に示す通り C_{60} に由来する $C 1s$ のサテライトピーク (内殻電子が放出される際、外殻電子に作用することでエネルギーを失って検出されるピーク) が最表面よりも明確に見られた. これは、Ar-GCIB により、表面の汚染成分が除去され、 C_{60} 本来のスペクトルが得られたことを示している. 同試料について、各深さにおいて得られた UPS および LEIPS スペクトルを Fig. 9 に示す. UPS および LEIPS では、 C_{60} 薄膜の最表面、表面クリーニング後、 C_{60}/Au 界面のスペクトルに加えて Au 層までのスペクトルを得た. また、XPS の結果と同様、Ar-GCIB クリーニング後のスペクトルは、最表面スペクトルよりもピーク形状がシャープである事が確認された. UPS および LEIPS スペクトルより、No.1 から No.4 の深さにおける LUMO および HOMO 準位について真空準位を基準にプロットした結果を Fig. 10 に示す. Au 層では UPS から得られた仕事関数をプロットした. Ar-GCIB を併用した UPS および LEIPS によるバンド

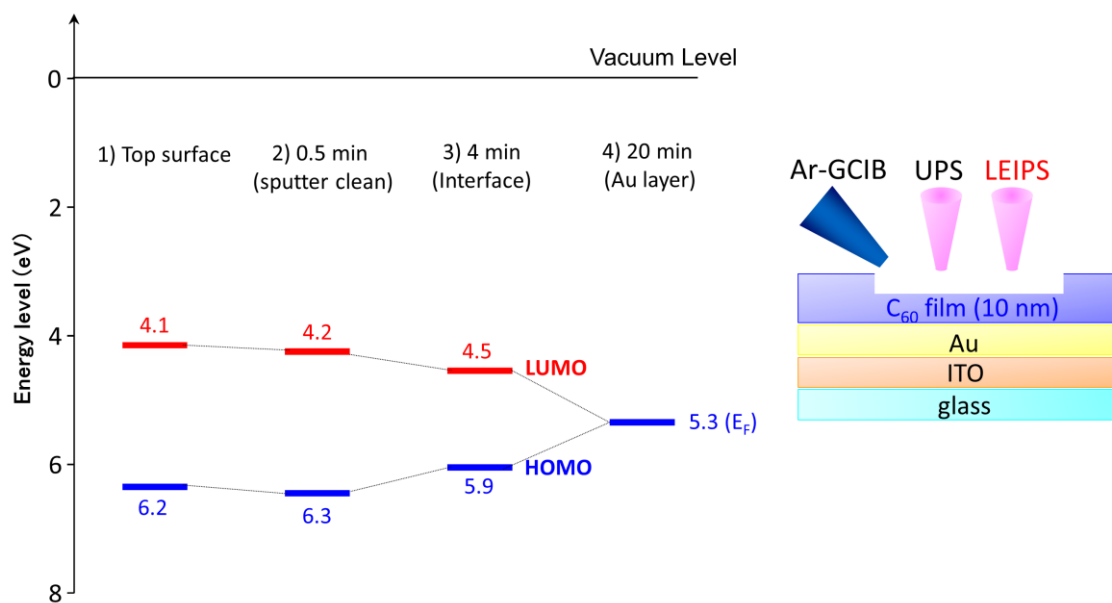


Fig.10. Energy level of HOMO and LUMO were plotted with reference to the vacuum level. (color online)

構造の評価は初めての試みであり、結果の妥当性については他手法での検証が必要であるが、本手法により、積層構造における LUMO および HOMO 準位の深さ方向の変化を評価可能であることを示唆する結果が得られた。

5. まとめ

汎用の XPS 装置に搭載した LEIPS により有機 EL 材料の空準位に関する情報を実用的な時間で、かつ高精度に測定可能となった。さらに同装置に搭載した UPS からは、被占準位に関する情報が得られ、これらを組み合わせる事で有機 EL 材料の伝導帯から価電子帯にわたるバンド構造全体の評価が可能になった。

今回は、まず 3 種類の有機 EL 材料に対して、最表面における HOMO と LUMO の決定、及びバンドギャップの算出を行い、バンド構造の評価結果を報告した。さらに、有機/無機材料に対して、UPS と LEIPS のそれぞれに Ar-GCIB を併用することで、バンド構造評価を深さ方向へ応用した結果についても述べた。本結果は、本手法が有機多層膜のバンド構造評価に応用可能であることを示しており、今後の実デバイス研究への展開が期待される。

6.参考文献

- [1] V. Dose, *Appl. Phys.* **14**, 117 (1977).
- [2] I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos and R. A. Pascal, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **327**, 181 (2000).
- [3] H. Yoshida, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **204**, 116 (2015).
- [4] 例えば, N. J. Watkins, A. J. Makinen, Y. Gao, M. Uchida, Z. H. Kafafi, *Proc. SPIE* **5214**, 368 (2004).
- [5] S. -Y. Liu, J. -H. Chang, I. -Wen Wu and C. -I. Wu, *Sci. Rep.* **4**, 7559 (2014).
- [6] H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **539-540**, 180 (2012).
- [7] H. Yoshida, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 016101 (2014).
- [8] 吉田弘幸, *応用物理* **83**, 245 (2015).
- [9] T. Miyayama, N. Sanada, M. Suzuki, J. S. Hammond, S. - Q. D. Si and A. Takahara, *J. Vac. Sci. Technol. A* **28**, L1 (2010).
- [10] T. Miyayama, N. Sanada, S. R. Bryan, J. S. Hammond and M. Suzuki, *Surf. Interface Anal.* **42**, 1453 (2010).
- [11] T. Miyayama, *J. Vac. Soc. Jpn.* **56**, 348 (2013).
- [12] R. Inoue and N. Sanada, *Shikizai Kyokaiishi* **87**, 59 (2014).
- [13] R. Arai, T. Nishi, Y. Kudo, H. Yoshida and S. Tomiya, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 231603 (2019).
- [14] 安達千波矢, 小山田崇人, 中島嘉之, *有機薄膜仕事関数データ集*, シーエムシー出版 (2004).
- [15] 石井久夫, *日本写真学会誌* **75**, 497 (2012).
- [16] 石井久夫, 津波大介, 末永保, 佐藤信之, 木村康男, 庭野道夫, *表面科学* **28**, 264 (2007).
- [17] H. Yoshida, *Anal. Bioanal. Chem.* **406**, 2231 (2014).
- [18] M. Terashima, T. Miyayama, T. Shirao, H. W. Mo,

Y. Hatae, H. Fujimoto and K. Watanabe, *Surf. Interface Anal.* (in press). DOI: 10.1002/sia.6777

査読コメント, 質疑応答

査読者 1. 阿部 芳巳 (三菱ケミカル)

有機薄膜について正確に HOMO, LUMO のエネルギーを実測することには困難さを伴いますが, その精度を改善するための示唆が本技術報告から得られる点で, 有意義な報告です.

【査読者 1-1】

1.はじめにの章で, “その分子構造が測定中に損傷を受ける” とありますが, 参考文献を引用するなどして根拠を明示ください. また, 入射電子線のエネルギーを一般的な 10 eV から 5 eV 以下に下げること, 試料損傷を抑制できた根拠 (データなど) があると説得力が増すと思います.

【著者】

御多忙の中, 有益な御助言, コメントに大変感謝しております. 以下の通り, 加筆・修正しました.

参考文献[3]を引用いたしました. 損傷を受ける実例と抑制できた実例が記載されております.

【査読者 1-2】

1.はじめにの章で, 一般的なエネルギー分解能 (~0.6 eV) を高エネルギー分解能化 (0.45 eV 以下) できた装置側の要因を簡単に補足ください.

【著者】

本文に「真空紫外光の検出に CaF₂ 窓と I₂ ガスを組み合わせた検出器を用いた従来の IPES では, エネルギー分解能は 0.7 eV 程度であったが[1], LEIPS では近紫外光を透過率の高い光学レンズ (誘電多層膜バンドパスフィルター) を通して検出することでエネルギー分解能を改善 (0.45 eV 以下, 銀のフェルミ端で評価)」と書き加えました.

【査読者 1-3】

4.結果の章で, 決定した真空準位の精度がわかるように, Fig. 4 に吸収電流の図を追加ください.

【著者】

Fig. 4 に吸収電流の図を追加しました. また, 本文中の Fig 4 の説明で「電子親和力は, 吸収電流スペクトル (LEET; low energy electron transmission) (Fig. 4b) より横軸を真空準位基準でプロットした LEIPS スペクトル (Fig. 4c) の立ち上がり位置から算出し

た。」と修正, さらに Figure Captions の Fig. 4 も修正しました.

【査読者 1-4】

4.結果の章で, UPS スペクトルなどの立ち上がり位置を求める際に, 決定方法にあいまいさが残って困ることがあります. Fig. 4 ではスペクトルの立ち上がり位置を求めるのに近似線を引いていますが, この近似線の引き方など, 求め方の詳細を記述ください.

【著者】

近似直線は目分量で引いているため, その際の読み取り誤差とさせていただきます, 本文に「(この方法で得られる値には ± 0.03 eV 程度の読み取り誤差を含む)」と書き加えました.

【査読者 1-5】

4.結果の章で, 決定した HOMO, LUMO, バンドギャップの値の信憑性を示すために, 参考文献を引用して先行研究例との一致/不一致を議論してはどうでしょうか. Fig. 6 でエネルギーダイアグラムを示していますが, 本報告で得られた実測値の妥当性を示すために, 参考文献を引用して比較議論ください.

【著者】

参考文献[14~17]を引用し, 議論を追加いたしました.

【査読者 1-6】

4.結果の章で, 最表面, 0.5 min スパッタ面, 4 min スパッタ面, 20 min スパッタ面の 4 回にわたって UPS, LEIPS スペクトルを測定していますが, それぞれの測定時間は何分だったのでしょうか? “実用的な時間で” の記述の根拠がわかるように補足ください.

【著者】

実験の章に LEIPS および UPS の測定時間をそれぞれ「1 測定あたりの測定時間は 30~40 分程度である。」および「1 測定あたりの測定時間は 1 分以下である。」と書き加えました.

査読者 2 陰地 宏 (名古屋大学)

本報告では, 紫外光電子分光 (UPS), 低エネルギー逆光電子分光 (LEIPS) 及びアルゴンガスクラスターイオンビーム (Ar-GCIB) により, 有機半導体材料のバンド構造評価が高精度で可能であることを解説しています. 市販の X 線光電子分光 (XPS) 装置にこれらをオプション装備することが最近可能となり, 本報告の実験も市販 XPS 装置で行われています. 逆光電子分光 (IPES) は, かつては一部の専門家にのみ利用されるマニアックな分析手法でしたが, 有機膜を低ダメージで分析可能な LEIPS が登場し, さらに市販の XPS 装置で LEIPS が可能となったことにより, 有機半導体の空準位構造の分析が精度よくかつ容易に可能になったことが本報告で分かり, 有機半導体研究の新たな地平が開かれたといっても過言ではないと感じました. 本報告は, 本誌の読者である表面分析技術者や有機半導体の研究者にとって, 有益かつ興味深いものであり, 本誌に掲載されるにふさわしい内容であると考えます.

しかしながら, 本報告の原稿にはいくつか改訂すべき点があると思います.

①得られた結果についての議論を充実させる必要があると思います. 得られた HOMO 準位, LUMO 準位及びバンドギャップの値の妥当性や試料のダメージについてなど, 議論すべきことがあると思います.

②本報告で使用されている電子準位に関する用語ですが, 通例と異なる表記が用いられています. 下記のように表記するのが通例であると思います.

被占準位 (occupied state)

空準位 (unoccupied state (vacant state))

最高被占準位 (highly occupied molecular orbital, HOMO)

最低空準位 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)

③その他, 文章を改訂したほうが良い箇所がいくつか見受けられます.

以下, 具体的に修正提案をさせていただきます.

【査読者 2-1】

IPES のエネルギー分解能が ~ 0.6 eV であるとされていますが, 根拠となる文献を引用してください. 参考文献[1-2]では違う値が示されています.

【著者】

参考文献[4]を追記いたしました. こちらは 0.6 eV と記載されています.

【査読者 2-2】

LEIPSのエネルギー分解能 (0.45 eV以下) についての参考文献があれば引用してください。

【著者】

当社での実測値のため、「銀のフェルミ端で評価」と書き加えました。

【査読者 2-3】

「スペクトル取得と同時に試料における吸収電流も照射エネルギーに対してプロットし、吸収電流の立ち上がり位置から試料の真空準位を決定した。」

この部分について理解ができませんでした。より詳しく本文中で説明してください。

【著者】

本文中に「また、スペクトル取得と同時に試料における吸収電流も照射エネルギーに対してプロットし、吸収電流の立ち上がり位置（入射電子の運動エネルギーが真空準位を超えて電流が流れる位置）を基準にバンドパスフィルターエネルギーを加えた位置を試料の真空準位と決定した。」と書き加えました。

【査読者 2-4】

「その結果をFig. 6に示す。」

結果の妥当性についての議論が必要です。さもなければ、本手法の信頼性について読者が判断できません。これまで報告されている文献値と比較するなどして、得られた結果が妥当かどうか議論してください。

【著者】

参考文献[14~17]を引用し、議論を追加いたしました。

【査読者 2-5】

「従来法であるIPESでは、照射する電子のエネルギーが高く試料損傷を引き起こすこと、...」

LEIPSを用いた今回の実験においては、試料損傷がない、あるいは軽微であった、ということであると思いますが、そのことを、実験データをもとに説明してください。

【著者】

参考文献[3]を引用いたしました。損傷を抑制でき

た実例が記載されております。

【査読者 2-6】

「...C₆₀に由来する炭素1sのサテライトピークが最表面よりも...」

サテライトピークの由来について本文中で簡単に説明してください。あるいは参考文献を引用するのでもよいと思います。

【著者】

本文に「（内殻電子が放出される際、外殻電子に作用することでエネルギーを失って検出されるピーク）」と書き加えました。

【査読者 2-7】

「本手法を用いることで、...可能である事が示された。」

今回得られた結果と既存の報告との比較による議論が必要です。さもなければ、HOMOとLUMOの深さ方向の変化を正確に評価できたのかどうかわかりません。

【著者】

Ar-GCIBを併用したUPSおよびLEIPSによるバンド構造の評価は初めての試みであったため、本文中に「Ar-GCIBを併用したUPSおよびLEIPSによるバンド構造の評価は初めての試みであり、結果の妥当性については他手法での検証が必要であるが、本手法により、積層構造におけるLUMOおよびHOMO準位の深さ方向の変化を評価可能であることを示唆する結果が得られた。」と書き加えました。

【査読者 2-8】

原稿の修正ありがとうございました。本修正で非常にわかりやすくなりましたが、いくつかコメントさせていただきます。

「従来法であるIPESでは、照射する電子のエネルギーが高く試料損傷を引き起こすこと、エネルギー分解能が十分でないことなどの理由で有機材料のバンド構造の正確な評価は難しかったが、今回、LEIPSを用いることで精度の高い評価が可能となった。」

前回ご指摘させていただいた箇所、それに対して文献[3]を追加していただきましたが、今回の実験でも試料損傷がほとんど起きなかったことをお示しいただくことは可能でしょうか？例えば、測定時

間中にスペクトルが変化することがなかったことなどが、試料損傷がほとんどなかったことの根拠になりうると思います。

【著者】

既にSurf. Interface Anal.誌に報告 (DOI: 10.1002/sia.6777のFig. 3) しておりますので、参考文献[18]として追加いたしました。120分間の測定中、スペクトルがほとんど変化しなかったことから、損傷を抑制した測定ができていると考えております。

【査読者 2-9】

Fig. 4(b)を追加していただき、真空準位の決定方法が理解できるようになりましたが、この図には横軸が示されていませんので、横軸を追加してください。この図のままですと、あたかもFig. 4(b)の横軸とFig. 4(c)の横軸と共通であるようにも見えますが、私の理解が正しければ、Fig. 4(b)の横軸は入射電子のエネルギーであり、Fig. 4(c)の (Energy from Evac) = 0 eV が (入射電子エネルギー) = 4.79 eV に対応する、ということであると思います。

【著者】

ご指摘いただいた通り、Fig. 4(b)の横軸をIncident electron energy (eV)と追記いたしました。