

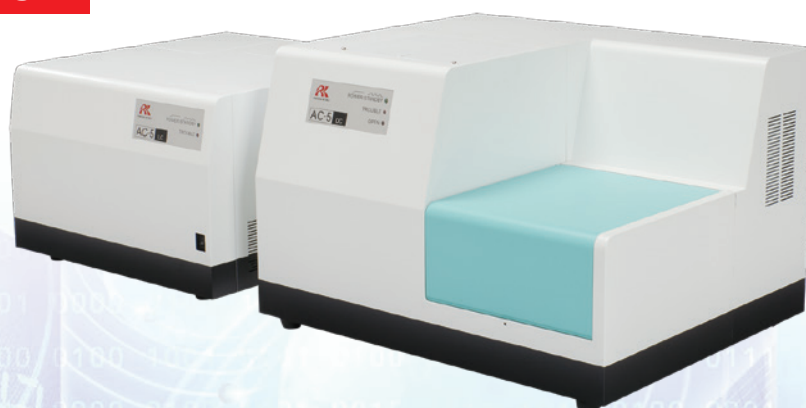
大気中光電子収量分光装置

— AC シリーズ —

Photoemission Yield Spectroscopy in Air (PYSA)

総合カタログ

Model : AC-5



先端技術開発への新しいアプローチ

— 仕事関数・イオン化ポテンシャルを簡単に測定可能 —



Model : AC-2



Model : AC-3

- 1991年度 市村産業賞受賞
- 2006年度 ADY優秀賞受賞
- 2006年度 オルガテクノ製造・装置部門賞受賞
- 2015年度 分析機器・科学機器遺産受賞

仕事関数・イオン化ポテンシャルを簡単に測定可能 新材料開発や材料評価をスピーディーに

大気中光電子収量分光法 (Photoemission Yield Spectroscopy in Air : PYSA) は、理化学研究所にて宇田応之博士により発明された大気中で光電子を計数できるオープンカウンターを用いた、仕事関数・イオン化ポテンシャルを測定可能な光電子分光法です。

理研計器が世界で初めて「ACシリーズ」として1986年に製造・販売を開始した分析装置です。

発売から約30年、これまで、ナノカーボン材料や有機ELディスプレイなどの新材料の開発や、シリコン・ハードディスクなどの材料評価で先端研究開発に寄与してきました。現在は上述の分野に加え、新エネルギー（太陽光パネル、燃料電池など）の分野や、食品分野などでの更なる先端技術の研究・開発で利用されています。

本カタログでは、ACシリーズの特長、原理などを分かりやすく紹介し、仕様・アプリケーションなども併せて紹介いたします。

※ACシリーズのACとは、大気中 (Air) で、電子を数える (Counter) の頭文字を取ったものです。その後、他のガス中でも測定が可能であることが分かったため、現在はオープンカウンターと呼ばれています。

主なアプリケーションはp.7~p.9



有機EL
ディスプレイ

ハード
ディスク



太陽光
パネル



食品
(飲料)



Model : AC-5

⇒p.10



新型検知器搭載のモデル

- 新型検知器により電子計数ダイナミックレンジを拡張
- 180×180mmの大型サンプルにも対応
(AC-2は50×50mmまで)
- サンプルチェンジャーによる自動測定が可能
- Xe(キセノン)ランプによる大光量測定が可能

Model : AC-3

⇒p.11

高エネルギーでの測定に対応したモデル

- 大気中で7.0eVの高エネルギーまで測定可能
- 仕事関数・イオン化ポテンシャルが高い
有機材料や薄膜の測定に最適



Model : AC-2

⇒p.11



世界中で幅広く使用されているモデル

※AC-2はアカデミアモデルです。

ACシリーズが多くの研究者に選ばれた理由とは？

1回の測定に必要な時間は約5分

専用ソフトで操作も簡単だから多くのサンプルを短時間で測定可能

測定開始から測定終了まで、1測定にかかる時間は約5分と非常にスピーディーです。また、弊社のACシリーズは専用ソフトを使用することで誰でも簡単に操作できます。専門的な知識が必要であった仕事関数・イオン化ポテンシャルを誰でも短時間で測定することが可能なため、開発のスピードアップに繋がります。



ACシリーズは大気中で試料を測定

だから実状に即した結果を提供(粉体や液体も測定可能)

一般に製品の多くは大気中で使用されるため、真空中で評価した結果が実状に合わないことも。また材料が粉体や液体であれば、そもそも真空中での測定は大変困難です。

ACシリーズは大気中で測定するため、実際の使用条件での評価が可能。材料と加工後の比較等も容易なため、実状に即した結果が得られます。

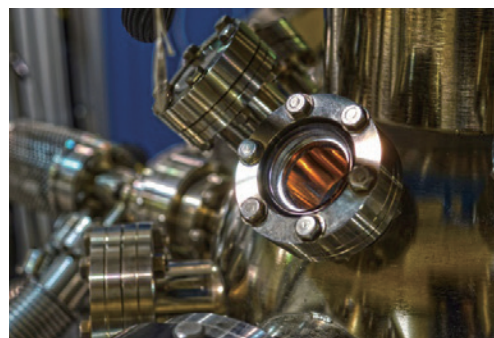


真空は不要

だから初期&維持管理のコストダウンが可能

一般的に仕事関数・イオン化ポテンシャルを測定する装置は、真空下で測定する必要がありました。

ACシリーズは大気中で測定するため真空は不要。そのため、設置にかかる初期コストも、維持管理も、コストダウンが可能です。



多くの研究開発者に活用されて

国内外で作成された論文数は**2700報以上**

ACシリーズは、様々な分野の研究開発に利用いただき、結果が論文発表されています。その数は国内外で1600報以上*。

そして今日も多くの研究開発者が世界で活用し、論文を作成しています。

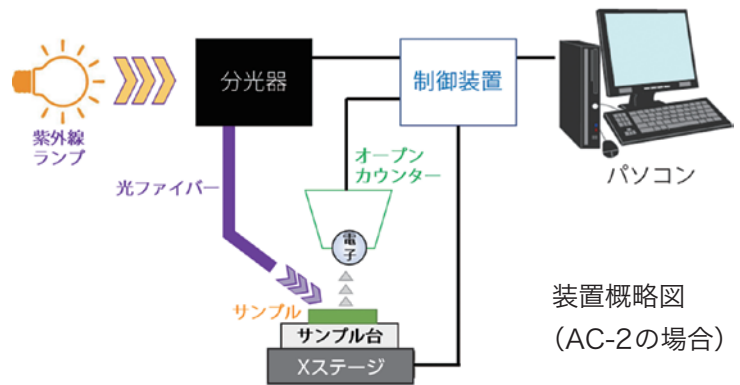
※2020年3月現在



ACシリーズの原理について

動作原理

紫外線ランプから放射された紫外線は、分光器により波長選択（エネルギー選択）され、サンプル台（大気中）に置かれた試料表面に集光されます。光電効果（物質が光を吸収し物質表面から電子を放出する現象）により放出された光電子をオープンカウンター（p.5参照）で計数し、パーソナルコンピュータによる演算処理の後、結果をパソコンに表示します。紫外線の波長 λ は次式により光のエネルギー E に換算されます。

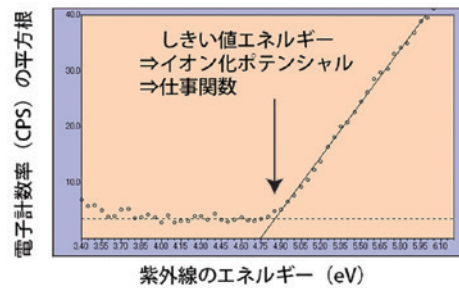


$$E=h\nu=h \cdot c / \lambda$$

(h :プランク定数, ν :光の振動数, C :光速, λ :波長)

紫外線のエネルギーを横軸、電子の放出数（電子計数率）の平方根を縦軸としたグラフを作成し、光電子放出のしきい値エネルギーからイオン化ポテンシャルを見積ります。試料が金属の場合、仕事関数が見積もられます。

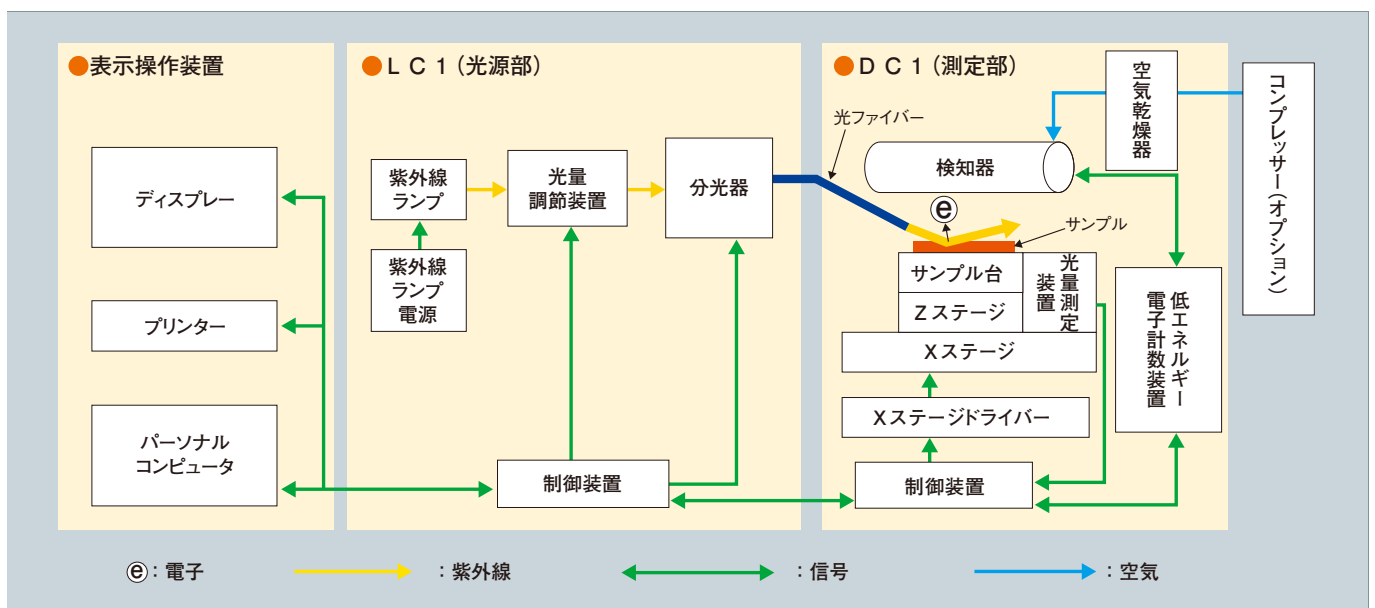
※cps: 電子計数率 (1秒当りの電子を数えた数) の単位 (Count per secondの頭文字)。



パソコンの画面 (AC-2の測定例)

装置構成図 (AC-2の場合)

ACシリーズの装置構成図 (AC-2の場合) は以下の通りです。全体の構成は、表示操作装置、LC1 (光源部)、DC1 (測定部) に分かれています。なお、AC-3では分光器が、AC-5ではステージ部が異なります。



オープンカウンターによる電子計数原理

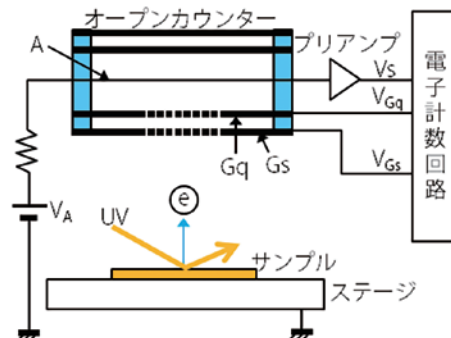
オープンカウンターは、以下の動作を繰り返して電子を数えます。

①電子の発生

紫外線(UV)の照射によりサンプルより電子(e)が放出されます。電圧が印可されたサブレッサグリッド(Gs)により電場が作られ、電子はオープンカウンターへと向かいます。

図の記号：以下同じ

A：アノード Gs：サブレッサグリッド e：電子
Gq：クエンチンググリッド UV：紫外線

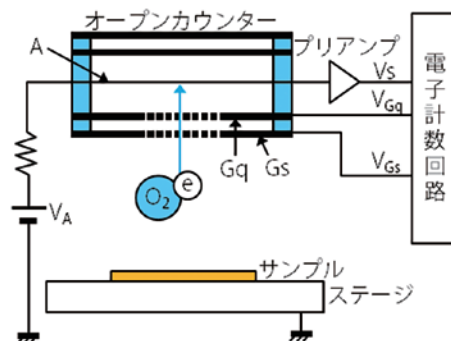


②酸素をキャリアとした電子の移動

電子は酸素(O₂)に付着し、酸素負イオンとなり、オープンカウンターにドリフトします。

グリッド(Gs, Gq)を通過し、高電圧が印可された、アノード(A)へと運ばれます。

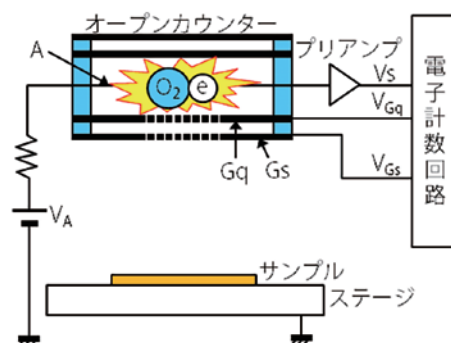
電子はアノード近傍の不平等電界により酸素分子から引き離されます。



③電子なだれによる電子の検出

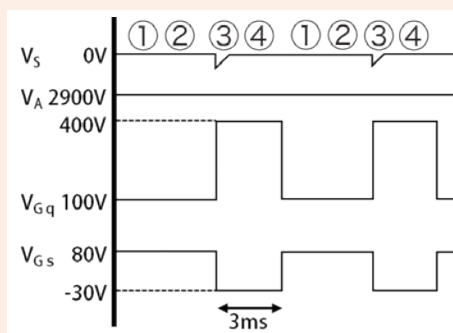
電子は不平等電界で加速され周囲分子に衝突してイオン化する『電子なだれ(放電現象)』を引き起こします。発生した多数の電子(*)はアノードにより放電パルス信号として検出されます。検出された信号はプリアンプにより増幅されます。

※電子なだれにより、1個の電子は10⁵~10⁷個に増幅されます。



④電子なだれの消滅(クエンチング)

アノード近傍で発生した陽イオンは、電子の検出の妨害となるため、電子パルスの検出後、グリッドの電圧を変化させて、電子なだれを停止させ、サブレッサグリッドにより生成した陽イオンを捕獲するとともに、検知部内への電子の侵入を防止します。その後、初期状態へと戻します。

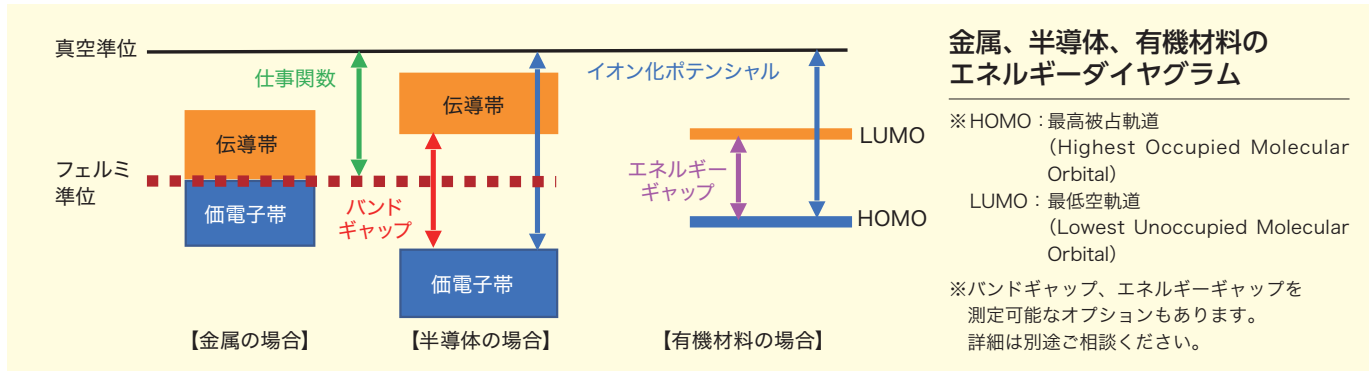


カウンターの動作モードと各部の電圧(上述の番号が各動作の番号と同じ)

ACシリーズの原理について

エネルギーダイヤグラム

エネルギーダイヤグラムは、物質内部の電子の軌道とそのエネルギーを表す、エレクトロニクスデバイスの動作を考える上で基本的な図です。



ACシリーズで測定を行う値(光電子の放出しきい値エネルギー)は、仕事関数(金属)、イオン化ポテンシャル(半導体、有機材料)です。従って、金属・半導体の価電子帯最上端エネルギー、および有機材料のHOMOのエネルギーが分かります。

他原理との比較

仕事関数・イオン化ポテンシャルを測定可能な他の原理との比較は以下の通りです。

原理名	大気中光電子収量分光(PYSA)	紫外線光電子分光(UPS)	サイクリックボルタンメトリー(CV)
原理	試料にエネルギーの異なる紫外線を照射し、光電子を照射紫外線のエネルギー毎に計数する	試料にエネルギーが21eVの紫外線を照射し、光電子をその運動エネルギー毎に計数する	溶液中で試料分子に電圧(電位)をかける。電位に対する電流値を計測する
測定対象	固体、薄膜、粉、液体	固体、薄膜	液体中の分子
測定例	<p>しきい値エネルギー ⇒イオン化ポテンシャル ⇒仕事関数</p> <p>電子計数率 (CPS) の平方根</p> <p>紫外線のエネルギー (eV)</p> <p>AC-2の測定画面例</p>	<p>電子計数率(CPS) × 1000</p> <p>運動エネルギー (eV)</p>	<p>電流 (μA)</p> <p>電位 (V vs. SCE)</p>
測定環境	大気中	真空中	液中
長所	<ul style="list-style-type: none"> ・ダメージが少なく、有機物同一試料でも再現性が良い ・電極材料も有機材料も測定可能(結果を比較可能) ・操作が簡単で誰でも測定可能 ・測定時間が短い(数分) 	<ul style="list-style-type: none"> ・電極も有機材料も測定可能(結果を比較可能) ・測定レンジが広い(0-21eV) 	<ul style="list-style-type: none"> ・測定は容易 ・測定時間は比較的短い
短所	<ul style="list-style-type: none"> ・測定レンジが狭い(3.4-7.0eV) 	<ul style="list-style-type: none"> ・強度の強い紫外線を照射するためダメージを受ける ・操作が難しく専門的知識が必要 ・測定時間が長い(数時間) 	<ul style="list-style-type: none"> ・同じ溶媒に溶けない物質は結果を比較不可能 ・相対測定 ・信頼性が低い ・データ解析が難しい

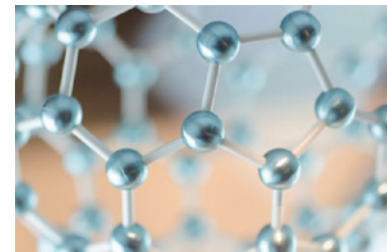
ACシリーズで分かること

材料の選定(スクリーニング)

⇒ 事例1 (p.8)

活用分野：有機EL、有機トランジスタ、有機熱電変換素子、
ナノカーボン材料・グラフェン・フラーレン・カーボンナノチューブ、
透明導電膜、量子ドット・ナノ粒子、金属電極

ACシリーズで測定した仕事関数・イオン化ポテンシャルを用いてエネルギーダイヤグラムを作成することで、電荷移動特性を予測し、効果的な材料選定が可能となります。



新材料開発の指標

⇒ 事例2 (p.8)

活用分野：光触媒、燃料電池、リチウムイオン電池、有機太陽電池、
無機太陽電池、色素増感太陽電池、ペロブスカイト太陽電池

ACシリーズで測定した仕事関数・イオン化ポテンシャルを用いてエネルギーダイヤグラムを作成することで、電荷移動特性を予測し、新材料開発などの指標として用いることが可能です。



材料表面の膜厚測定

⇒ 事例3 (p.9)

活用分野：シリコンデバイス関連(前工程)、リードフレーム、
ボンディングワイヤー、金属・酸化物等の薄膜の成膜、ハードディスク

ACシリーズで測定したグラフの傾きや放出電子数を膜厚に換算して、材料の膜厚を測ることが可能です。



液体試料の電子状態解析

⇒ 事例4 (p.9)

活用分野：食品、化学、化粧品、製薬、医療

ACシリーズが大気中での測定が可能で液体、粉体にも対応できることから、食品、化学、化粧品、製薬、医療等の分野で、物質の電子状態をそのまま解析する事が可能です。



ACシリーズの測定事例

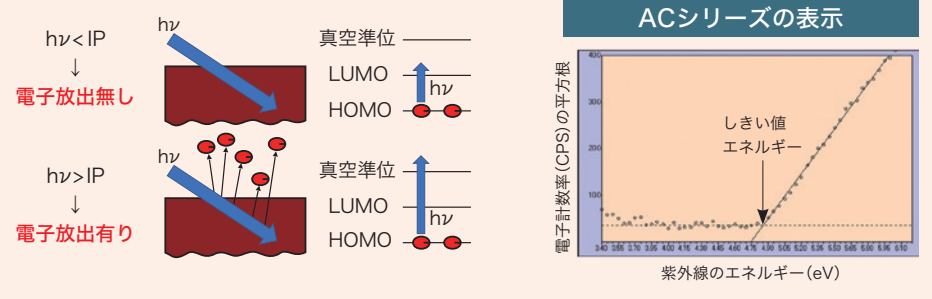
材料の選定(スクリーニング)

事例1：リチウムイオン電池正極材料の表面電子状態の測定

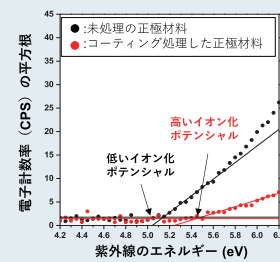
リチウムイオン二次電池(LIB)は、従来の電池と比べて作動電圧・エネルギー密度が高い、現代社会に不可欠なエネルギーデバイスです。この高性能化のためには、様々な課題の解決や新材料の開発が必要です。ACシリーズは、イオン化ポテンシャルを測定するという新たな視点から、電極や部品の表面構造や反応メカニズムの解明に貢献し、問題解決と新材料開発を推進します。

ACシリーズでわかること(現象の説明)

物質に紫外線を照射すると紫外線のエネルギー($h\nu$)だけ電子のエネルギーが大きくなります。電子のエネルギーが真空準位より大きくなると物質から電子が放射されます。イオン化ポテンシャル(IP)は、電子放射のしきい値エネルギーから見積もられます。



正極材料のイオン化ポテンシャル



リチウムイオン二次電池(LIB)には、その高い動作電圧により正極表面から金属イオンが溶出し、電池容量が低下するという問題がありました。手嶋・是津グループは正極材料を表面コーティング処理したことで、LIBの耐久性向上に成功しました。ACシリーズを用いた正極材料のイオン化ポテンシャルの測定結果は、Mnの溶出が抑制され容量低下が改善されるメカニズムの解明に使用されています。

[1] D. Kim, S. Uchida, H. Shiiba, N. Zettsu, K. Teshima, Scientific Reports, 8(1), 11771, 2018;

新材料開発の指標

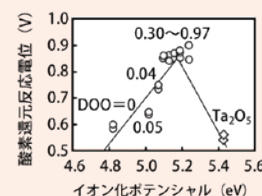
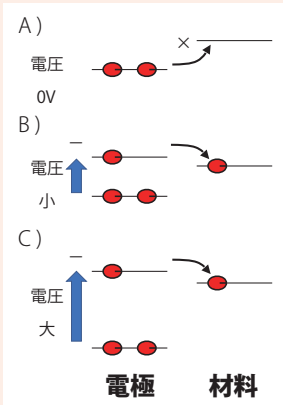
事例2：燃料電池の材料探索(エネルギー)

地球温暖化阻止のため、人工光合成、太陽電池、光触媒、燃料電池、蓄電池などの再生可能エネルギーデバイスの性能飛躍が急務です。このために従来とは異なる新材料開発へのアプローチが強く要望されています。たとえば、燃料電池のカソード(正極)の白金代替材料の探索には、従来、CV測定が広く利用されていましたが、固体のまま測定できるACシリーズを活用することで効率の良い材料探索が可能となります。

ACシリーズでわかること(現象の説明)

電極から材料へ電子が移動すると化学反応が起こります。以下の内容がACシリーズを使用することで分かります。

- A) 電極のHOMO < 材料のLUMO ⇒ 電子は移動しない
- B) 電極に電圧(小)を印可
電極のHOMO > 材料のLUMO ⇒ 電子が移動(効率の良い例)
- C) 電極に電圧(大)を印可
電極のHOMO > 材料のLUMO
⇒ 電子が移動(大きな電圧が必要となり効率が悪い例)



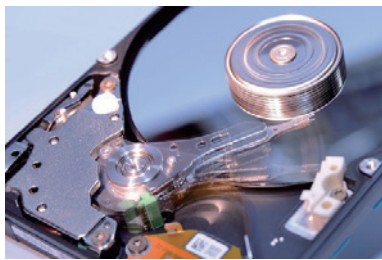
燃料電池電極のイオン化ポテンシャルと酸素還元反応電位(E_{ORR})との関係

A. Ishihara, M. Tamura, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota, J. Fuel Cell Sci. Technol 8 (3), 031005

材料表面の膜厚測定

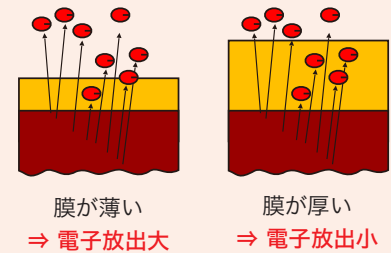
事例3：シリコン酸化膜の膜厚測定

半導体材料では、膜厚の均一性の確認が必要となります。しかし、近年では、デバイスの集積度の向上に伴い、膜厚が薄くなり、従来の方法 (FT-IR法) では、膜厚の測定が困難になっています。ACシリーズでは、薄膜の電子の透過度によりオングストロームオーダーの膜厚も測定可能であり、高集積化に伴う膜厚評価にも対応しています。



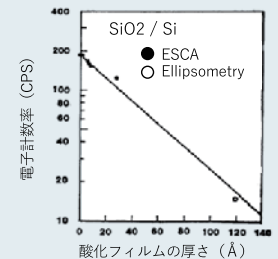
ACシリーズでわかること (現象の説明)

シリコンウエハ表面の膜厚により、材料から放出される電子の放出量が異なります。膜厚が薄い場合は、電子の放出量が大きくなり、膜厚が厚い場合は表面の膜が阻害要素となり電子の放出量が小さくなります。一定の紫外光強度で、既知の膜厚の電子の放出量を測定し、グラフ化する事で、未知の膜厚も測定可能となります。



シリコンウエハ表面の酸化膜の厚さと電子計数率の関係

酸化フィルムの厚さが増加することで、電子の放出が少なくなる傾向を、きれいに見ることが出来ます。数Åの薄い膜厚も大気中で測定できる事が分かります。



M. Uda, Jpn. J. Appl. Phys., 24 (1985) 284

液体試料の電子状態解析

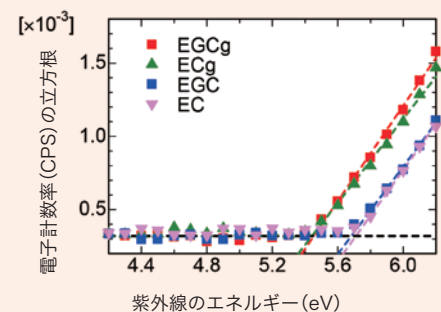
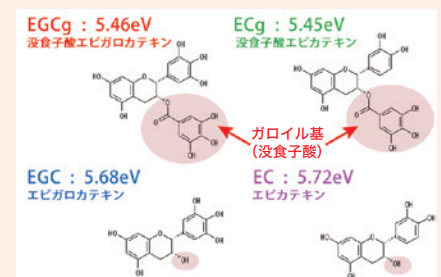
事例4：水中のカテキン類の測定

大気中での測定が可能であるACシリーズなら、液体や粉体試料の電子状態解析が可能のため、食品、化学、化粧品、医療、製薬分野など様々な分野で活用が出来ます。緑茶の渋み成分であり生物学的活性が多数報告されているカテキン類も、生物学的活性が高いと言われているカテキン類が、イオン化ポテンシャルが低いことを実験的に示せることが分かってきました。



ACシリーズでわかること (現象の説明)

抗酸化、抗がん(がん細胞の成長の抑制)、抗菌、抗ウイルス(不活性化)等の生物学的活性は、一般的にガロイル基(没食子酸)をもつカテキン類の方が高いと言われています。一般的なペットボトル緑茶の値を目安とし、粉末のカテキン類を純水と混合してイオン化ポテンシャルを測定した結果、ガロイル基を持つカテキンの方がイオン化ポテンシャルが低いことが分かりました。実際のペットボトル緑茶にはカテキン類以外の化学物質も含まれているので課題はありますが、ACシリーズを使用する事で、日々の生活環境下での電子状態に関する情報が得られます。



D. Yamashita and A. Ishizaki, Anal.Sci., 32 (2016) 577

ACシリーズの製品紹介

Model : AC-5

様々な現場で活躍するACシリーズのハイエンド製品



■ 主な特長 (※)はオプション

- 新センサ採用で1秒間で最大4000個まで光電子を計数可能

AC-2、AC-3と比較して、約2倍の光電子を計数可能。
より高い精度を実現しています。

- 最大180×180mmの大型サンプル装着可能

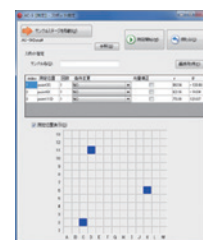
大型のサンプル台にて、測定可能なサンプルのサイズをこれまでの
50×50mm(AC-2)より大幅に拡大。
大きなサンプルのまま、測定を行う事が可能です。



大型のサンプル台

- スポット指定測定で任意の場所を測定可能

スポット指定測定を使用する事で、サンプル内で仕事関数・イオン化ポテンシャルを
測定したい任意の場所を自ら指定し、測定をすることが可能です。



スポット指定測定画面

- サンプルチェンジャー(※)で板状・粉状のサンプルを25個まで自動測定可能

- Xe(キセノン)ランプ(※)を使用することで、
トナーなど電子が出にくい物質も高感度測定可能



サンプルチェンジャー
(左)板用チェンジャー、(右)粉用チェンジャー

測定の手順

①ガイダンス画面に従い装置を立上



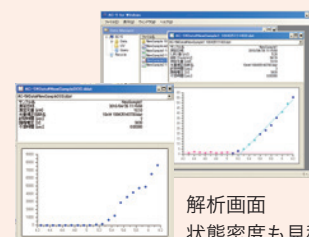
ガイダンス画面

②サンプルをセットして測定開始



チェンジャー画面
サンプル毎に名前や測定回数を設定可能

③データは解析ソフトで表示



解析画面
状態密度も見積可能

Model : AC-3

最大7.0eVまで測定可能。

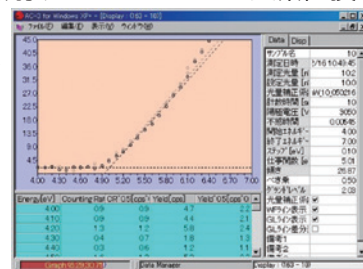


■ 特長

● 大気中で最大7.0eVまで測定可能

大気中では大気に吸収され試料に照射不可能とされてきた、6.2eV以上の遠紫外線を試料に照射することができる窒素置換型の特殊光学系を開発。

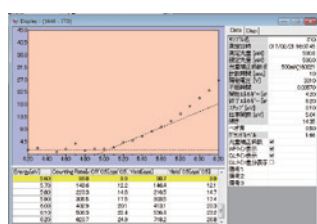
これにより、大気中で最大7.0eVまで測定する事が可能です。有機デバイス材料の測定に適しています。



AC-3のPC画面表示

Model : AC-2

※アカデミアモデル



AC-2のPC画面表示

■ 特長

● イオン化ポテンシャル測定に

世界で最も多く使用されているACシリーズ

国内外でAC-2を使用した多くの論文発表がされています。

● 最大光量500nW

ITO(酸化インジウムスズ)などの酸化物導電物質の仕事関数も測定可能です。

ACシリーズを使用する研究機関(一例)

東京大学、京都大学、名古屋大学、山形大学、九州大学、理化学研究所、物質・材料研究機構、東京工業大学、信州大学、スタンフォード大学(アメリカ)、プリンストン大学(アメリカ)、ストラズブル大学(フランス)、フラウンフォーファー研究所(ドイツ)、フンボルト大学(ドイツ)、北京大学(中国)、華南工科大学(中国)、工業技術院(台湾)、韓国電子技術院(韓国)、慶北大学(韓国)、VISTIC(タイ)、IMRE研究所(シンガポール)、CSIRO(オーストラリア)、KAUST(サウジアラビア)
(※論文発表による)

※ACシリーズのデータは1600報以上の論文に掲載されており、一般企業の研究機関等の研究事例も多数ございます。
Rikenkeiki, AC-2, AC-3をキーワードとしてインターネットを利用して論文を簡単に検索することができます。

ACシリーズの仕様比較

型 式	AC-5	AC-2	AC-3
測 定 原 理	大気中光電子収量分光法(低エネルギー電子計数法)		
電 子 検 出 器	オープンカウンター		
光電子測定エネルギー走査範囲	3.4~6.2eV(364~200nm)		4.0~7.0eV(310~177nm)
光量測定エネルギー走査範囲	3.4~6.2eV(364~200nm)		4.0~7.0eV(310~177nm)
繰り返し精度(標準偏差)	仕事関数 0.02eV(試料:金板)		
測 定 時 間	仕事関数測定に要する標準的な時間:約5分		
最 大 計 数 率 (CPS:1秒間に計数可能な電子の個数)	4,000CPS		2,000CPS
紫 外 線 ラ ン プ	D2ランプ		
最 小 光 量	1.0nW以下(at 5.9eV)		5.0nW以下(at 5.9eV)
最 大 光 量	500nW以上(at 5.9eV)		100nW以上(at 5.9eV)
紫 外 線 ス ポ ッ ト サ イ ズ	4×4mm以下 (集光レンズの色収差でエネルギーにより異なります)		2×5mm(凹面鏡で集光するため色収差はありません)
分 光 器	グレーティング式モノクロメーター		窒素置換型グレーティング式モノクロメーター
サ ン プ ル 形 状	180×180mm(max.) 厚さ 1.0±0.2mm	50×50mm(max.) 厚さ 10mm(max.)、1点測定	30×30mm(max.) 厚さ 10mm(max.)、1点測定
測 定 場 所	サンプル台上の複数個所を指定し、 順次測定できます。	サンプル中央部を測定します。	
サ ン プ ル 台			
使 用 温 湿 度 範 囲	15~35°C、露点-30°C以上(急変なきこと) 60%RH以下(結露なきこと)	15~35°C(急変なきこと) 20~60%RH(結露なきこと)	
電 源	AC100~240V, 50/60Hz 5A(max.)		
圧 搾 空 気	高純度空気 0.2~0.3MPa, 0.2L/min(測定時), 2L/min(パージ時)	0.5~0.7MPa, 5L/min	
高 圧 窒 素	不要	不要	0.5~0.6MPa, 2L/min(測定時)、 5L/min(パージ時)
外 形 寸 法	AC-5 LC(光源部): 約470(W)×300(H)×500(D)mm AC-5 DC(測定部): 約600(W)×380(H)×500(D)mm (ゴム足、突起物は含まず)	AC-2 LC1(光源部): 約600(W)×310(H)×450(D)mm AC-2 DC1(測定部): 約600(W)×360(H)×450(D)mm (ゴム足、突起物は含まず)	約740(W)×1080(H)×680(D)mm (キャスターを含む)
質 量	AC-5 LC(光源部):約35kg AC-5 DC(測定部):約50kg	AC-2 LC1(光源部):約40kg AC-2 DC1(測定部):約50kg	約120kg
各 種 認 証	—	UL/cUL	—

理研計器株式会社

本 社 〒174-8744 東京都板橋区小豆沢 2-7-6
☎(03)3966-1111(代) FAX(03)3558-0043
ホームページ <https://www.rikenkeiki.co.jp/>



(営業所・出張所)

札幌 ☎(011)757-7505(代)	四日市 ☎(059)333-7226(代)
岩手 ☎(0197)65-1112(代)	金沢 ☎(076)240-7060(代)
仙台 ☎(022)722-7835(代)	大阪 ☎(06)6350-5871(代)
戸田 ☎(029)306-9321(代)	神戸 ☎(078)261-3031(代)
埼玉 ☎(048)598-5090(代)	島田 ☎(086)446-2702(代)
千葉 ☎(043)497-6303(代)	広島 ☎(082)875-4151(代)
神奈川 ☎(045)476-7581(代)	福岡 ☎(092)692-1161(代)
浜松 ☎(053)437-9421(代)	熊本 ☎(096)373-1230(代)
名古屋 ☎(052)822-1031(代)	大分 ☎(097)523-3811(代)

※本カタログの記載事項は、
性能向上のため、お断りなし
に変更する事があります。