

KRISS/TR--2020-031

자외선광전자분광법을 이용한 일함수 측정가이드

Measurement guide for work function by ultraviolet
photoelectron spectroscopy

2020. 12

한국표준과학연구원

이 측정가이드는 측정·시험 절차가 없는 신제품(기술)에 대한 신뢰성 제고를 위해 개발되었습니다. 현재까지의 축적된 경험과 과학적 사실에 근거해 해당분야 전문가에 의해 작성되었고 새로운 과학적 타당성이 확인될 경우 언제든지 개정될 수 있습니다.

또한, 이 측정가이드에 기술된 내용은 권고사항으로 법적인 구속력을 갖지 않습니다. 제시된 방법은 최신의 규정과 과학적 근거를 바탕으로 기술한 것으로 추후 관련 규정 개정 및 과학의 발전으로 수정 될 수 있습니다.

이 측정가이드에 대한 의견이나 문의사항이 있을 경우 한국표준과학연구원 중소기업협력그룹으로 연락주시기 바랍니다.

전화번호: (042) 868-5411

측정가이드 제·개정 이력

개정 번호	일 시	개정사유	작 성 자	
			소 속	성 명
0	2020.12.15	최초 제정	한 국 표 준 과 학 연 구 원	김정원
최종 제·개정 심의위원			S K H y n i x 한 국 표 준 과 학 연 구 원 경 희 대 학 교 삼 성 종 기 원 한국기초과학지원연구원	고중규 김안순 박용섭 이재철 이주한

※ 심의위원 명단은 '가나다' 순서임.

목 차

개 요	1
1. 적용범위	1
2. 인용표준 및 참고문헌	1
3. 용어의 정의	2
4. 필요장비 및 요구성능	3
5. 측정 절차	4
5.1 측정 원리	4
5.2 에너지 스케일 교정	4
5.3 시료 바이어스 최적화	5
5.4 시료 준비	6
5.4 측정 방법	6
6. 분석 방법	6
7. 불확도	7

자외선광전자분광법을 이용한 일함수 측정가이드

Measurement guide for work function by ultraviolet photoelectron spectroscopy

개 요

이 가이드는 국내외에서 가장 많이 쓰이고 있는 자외선광전자분광법 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS)을 이용한 일함수 측정의 올바른 측정절차 및 데이터 분석 방법을 기술한다.

일함수는 전하의 주입, 수집, 방출 정도를 예측할 수 있는 중요한 파라미터로, 광학·전자소자의 설계 및 제작에 광범위하게 활용된다. 일함수는 물질자체의 고유성질일 뿐아니라 표면 상태에 따라 크게 변하는 특성을 가지고 있어, 신뢰도 높은 측정방법을 요구한다. 일함수 측정에는 열이온방출 (thermionic emission), 광전효과 (photoelectric effect), 정전용량 (capacitance)를 이용한 Kelvin probe 등이 있으나, 이 가이드에서는 산·학·연에서 가장 보편적으로 사용하고 있는 UPS 방법에 대해 기술하고자 한다.

이 측정가이드는 반도체 및 디스플레이와 같이 전자소재를 사용하는 분야에서 일함수의 신뢰성 있는 측정 가이드를 제공함으로써 국산 전자소재 발굴/개발과 유관 산업발전에 기여하고자 한다. 추후 Versailles Project on Advanced Materials and Standards (VAMAS)를 통해 국제비교 평가를 마무리하고, 세밀한 불확도 평가를 통해 표준안을 개발할 예정이다.

1. 적용범위

이 측정가이드는 전기적으로 도체인 고체 시료의 일함수 측정에 적용한다. 측정환경이 초고진공 상태이기 때문에 증기압이 큰 물질은 적용하기 힘들다. UPS 분석기에 따라 다르지만 통상적으로 수 mm 면적의 평균적인 일함수 값을 얻을 수 있다. 따라서, 표면이 불균일하거나 거칠기가 큰 시료 및 표면 오염이 심각한 시료는 적합하지 않고, UV에 반응하여 변성되는 물질 또한 적용할 수 없다.

2. 참고문서 및 문헌

- 2.1 T-01-051-2008, UPS를 이용한 도체 시료의 일함수 시험 절차서 (KRISS)
- 2.2 ISO 18115-1:2013, Surface chemical analysis – Vocabulary – Part 1: General terms and terms used in spectroscopy
- 2.3 ISO 18116:2005, Surface chemical analysis – Guidelines for preparation and mounting of specimens for analysis
- 2.4 KRISS/SP--2010-105, 측정불확도 표현 지침

- 2.5 J. Hölzl, F.K. Schulte, Work function of metals, in: J. Hölzl, F.K. Schulte, H. Wagner (Eds.) Solid Surface Physics, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1979, pp. 1–150.
- 2.6 D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

3. 용어의 정의

4.1 일함수 (Work function, $WF=\phi$)

고체 시료에서 진공상태로 전자가 빠져 나오는데 필요한 최소 에너지 페르미준위와 진공준위 사이의 에너지 차이

4.2 자외선 광전자분광법 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS)

자외선에 의해 여기된 광전자의 에너지를 분석함으로써 시료의 valence band 부근의 전자구조를 분석하는 방법

4.3 이차전자 (Secondary electron)

자외선에 의해 여기된 광전자들이 시료 내부에서 다양한 상호작용을 거치면서 에너지를 연속적으로 잃고 진공중으로 방출되는 전자. 여기서는 프라이머리 전자에 의해서 다시 상호작용해서 진공중으로 방출되는 전자까지 포함한다.

4.4 이차전자 컷오프 (Secondary electron cutoff, SEC)

입사된 에너지의 광자로 더 이상 여기 시킬 수 없는 한계 에너지에서 이차전자의 신호가 갑자기 “0”이 되는 현상, 또는 그 시점에서의 이차 전자 에너지

4.5 시료 바이어스 (Sample bias)

UPS 측정시 시료에 공급하는 음의 전압으로 전자에너지분석기 자체의 일함수와 시료의 일함수를 분리하기 위하여 측정시 필수적으로 걸어주는 전압

4.6 운동에너지 (Kinetic energy, KE)

광전자가 전자분석기에 들어와 검출되는 전자의 정전기적 운동에너지

4.7 결합에너지 (Binding energy, BE)

전자가 고체시료 내에서 속박되어 결합되어 있는 정전기적 에너지

4.8 페르미 준위 (Fermi level, E_F)

전자의 결합에너지가 zero가 되는 기준 에너지 준위

4. 필요장비 및 요구성능

장비명	수량	최저 요구성능
4.1 초고진공 (UHV) 챔버	1	진공범위: $< 10^{-6}$ Pa 챔버내 자기장: $< 0.3 \mu\text{T}$
4.2 전자분석기 (electron analyser)	1	측정가능한 에너지: 5~30 eV 범위 이상 에너지 분해능: < 0.1 eV 각분해능: $< 2^\circ$
4.3 진공자외선 발생장치 (discharge lamp)	1	에너지: > 6 eV ex.) 가스의 공명형광에 따른 에너지 He I: 21.22, Ne I: 16.85, Ar I: 11.62, Kr I: 10.03/10.64, Xe I: 8.43/9.57, H ₂ : 10.2 (eV)
4.4 직류전원 장치	1	시료 바이어스 0~20 V
4.5 시료 홀더 (sample holder)	1	시료에 전압을 인가하기 위해 전기적으로 단락되어 있어야 하며, 전자분석기로 향하는 쪽에 전기장을 왜곡할 수 있는 다른 구조가 없어야 함

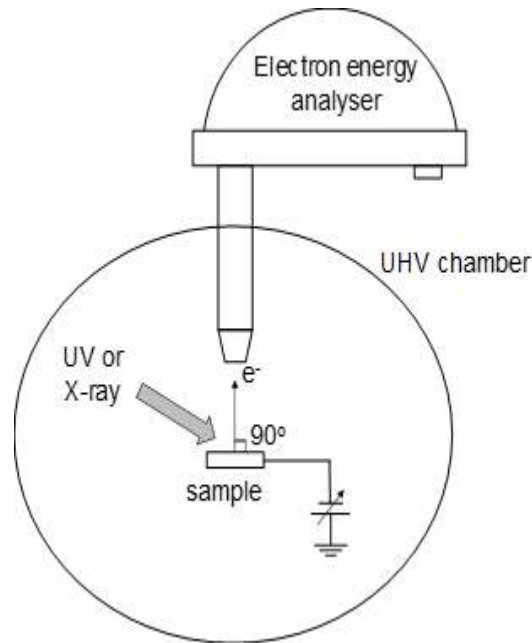


그림 1. 일함수 측정을 위한 UPS 측정장치의 모식도와 일함수 측정시 각 장치들의 상대적인 기하학적 위치

5. 측정 절차

5.1 측정원리

광전효과로 자외선에 의해 여기된 광전자의 최대 운동에너지 (KE_{max})는 그림 2의 스펙트럼에서 자외선에너지 ($\hbar\omega$)와 시료의 일함수 (ϕ)의 차이로 결정된다. 진공자외선 램프의 가스가 결정되면 $\hbar\omega$ 는 알고 있는 값이므로 실제로는 다음 식(1)처럼 KE_{max} 와 KE_{min} 의 차이로부터 일함수를 결정할 수 있다.

$$\phi = \hbar\omega - |KE_{max} - KE_{min}| = \hbar\omega - |BE_{max} - E_F| \quad (1)$$

분광기의 에너지 스케일이 잘 교정되었다면, 페르미준위 (E_F)은 KE_{max} 와 마찬가지로 이 때 결합에너지 (BE)는 zero가 되어 변하지 않는 기준점이 된다. 따라서, 측정해야 할 위치는 이차전자 컷오프 (Secondary electron cutoff, SEC)만 남는다. SEC 측정을 위해서 시료에 음의 방향으로 전압을 걸어주는데, 이때 스펙트럼은 그 전압만큼 전체적으로 이동한다.

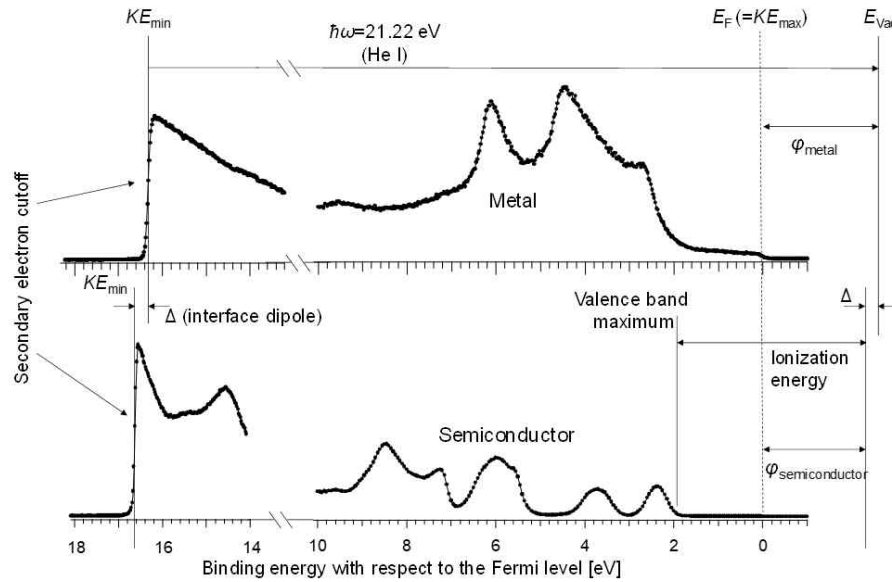


그림 2. 일반적인 UPS 스펙트럼과 각 에너지 준위

5.2 에너지 스케일 교정

자외선광전지 분광법 (UPS)으로는 시료에 특정 속껍질 준위를 검출할 수 없기 때문에 E_F ($=BE(0)$)를 기준으로 에너지 스케일을 교정해야 한다. 금속 시료에서 E_F 이상에서는 전자밀도 함수가 급격히 감소하므로 광전자가 갖고 나올수 있는 세기도 사라진다. 따라서, E_F 는 $BE = 0$ 가 되는 준위로서 식(2)에 의해 KE_{max} 로부터 결정된다.

$$E_F = KE_{max} = BE(0) = \hbar\omega - \phi_{spectrometer} \quad (2)$$

그림 3은 깨끗한 Au 표면으로부터 KE_{max} 지점인 E_F 를 결정하는 방법을 제시하고 있다. $BE=0$ 인 지점을 근방에서 양쪽 스펙트럼을 선형외삽하여 그 중간지점을 E_F 로 정한다. 여기서 만나는 두 점의 높이가 16%, 84% 지점을 각각 정하고 그 에너지 차이를 얻으면 곧 분광기의 에너지 분해능에 해당되는 값을 얻기도 한다.

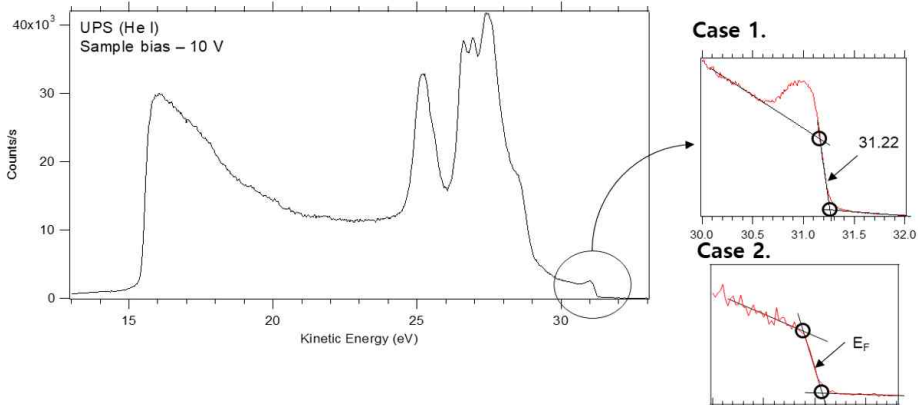


그림 3. 깨끗한 Au 표면에 -10 V 전압을 인가하고 얻을 수 있는 일반적인 UPS 스펙트럼과 KE_{max} 로부터 E_F 를 결정하는 방법

5.3 시료 바이어스 최적화

UPS 분광기로부터 시료에 관계없이 SEC를 얻기 위해서는 시료에 음의 방향에 전압을 인가해야 한다. 첫 번째 이유는 적은 KE를 가지고 시료에서 탈출하는 광전자는 주변의 전자기장에 의해 산란되기 쉽기 때문에 보편적인 반구형 타입의 전자분석기로 검출하기 위해서는 적어도 수 eV의 KE가 필요하기 때문이다. 두 번째 이유는 그림 4(좌)처럼 광전자가 검출되기 위해서 분광기 자체의 일함수를 극복해야 하기 때문에 시료의 전위를 어느 정도 높여줘서 전자를 가속시켜야 한다. 백그라운드 신호가 낮고 SEC가 뚜렷하기만 하다면 시료 바이어스는 낮을수록 좋다. 그렇지 않으면 시료와 전자분석기 사이에 놓인 높은 전기력으로 인해 세기는 커지지만 전자의 운동에너지 분해능을 떨어뜨릴 수 있다.

최적의 시료 바이어스는 측정시스템에 맞게 최적화해야 한다. 그림 4(우)는 시료 바이어스 $-5 \sim -20$ V까지 인가한 후 UPS로 SEC를 얻은 모습이다. 실제 각 스펙트럼은 바이어스 전압에 따라 같은 크기만큼 이동하기 때문에 이를 BE 스케일로 보정하여 그린 것이다. 에너지 스케일이 잘 보정된 분광기라면 기본적으로 같은 위치에서 SEC를 보여주어야 한다. -5 V에서 -15 V까지는 거의 비슷한 모양이다. 그러나, -20 V에서는 현재의 측정시스템에서는 약간 broadening을 보인다.

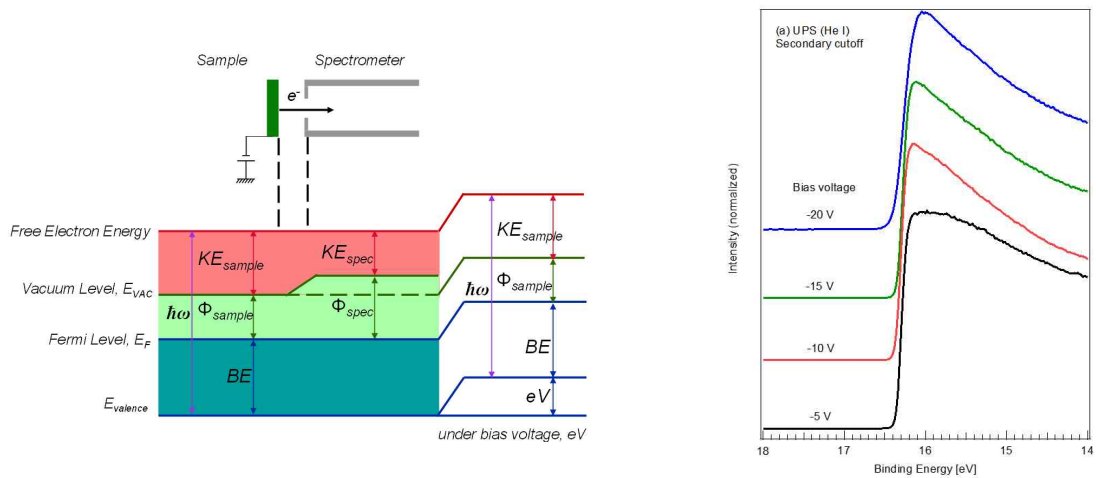


그림 4. (좌) 시료와 분광기의 에너지준위. 음의 방향으로 시료 바이어스 (eV)를 인가하면 시료의 일함수 (ϕ_{sample})와 검출기의 일함수 (ϕ_{spec})에 관계없이 시료로부터 방출되는 광전자의 KE_{sample} 를 측정할 수 있다. (우) UPS로 시료 바이어스에 따라 얻은 이차전자 컷오프. 실제 각 스펙트럼은 바이어스 전압에 따라 같은 크기만큼 이동하기 때문에 이를 보정한 모양이다.

5.4 시료 준비

시료는 먼지가 없는 곳에서 표면의 이물질은 질소나 아르곤 가스를 이용하여 부드럽게 불어 내어 일차로 떼어낸다. 금속 오염 등을 최소화하기 위해 되도록 테플론이나 세라믹 핀셋을 이용하여 최대한 빨리 홀더에 탑재한다. 유리와 같은 부도체에 필름 형태로 증착하였을 경우에는 반드시 시료 앞쪽을 시료 홀더와 전기적으로 접촉을 시켜야 한다. 그렇지 않으면 charging 현상이 생겨 SEC를 측정할 수 없으므로 주의해야 한다. 그러나, 시료 앞쪽에 도체로 이루어진 구조체가 있을 경우 분석기로 가는 전자경로의 전기장을 방해할 수 있으므로 최대한 이를 제거해야 한다.

5.5 측정 방법

위에서 언급한 UPS 분광기 스케일 보정과, 시료 바이어스 최적화를 마쳤으면, 시료로부터 SEC를 측정한다. 시료는 항상 전자분석기 방향에 수직으로 위치토록 각도를 정하고 (시료 표면 수직기준 광전자 방출각도 = 0°), 스펙트럼의 세기는 S/N 비율이 10 이상 되도록 한다. 스펙트럼의 에너지 스텝은 0.03 eV 이하가 되도록 하고, SEC 양쪽으로 최소한 1 eV 이상 영역에서 측정한다. 불확도 계산 및 신뢰도 향상을 위해 5회 이상 반복 측정한다.

6. 분석 방법

그림 5처럼 SEC 부근에서 background, slope, low energy tail 세 부분을 선형적인 외삽을 통해 직선을 긋는다. 이로부터 cutoff와 midpoint 두 가지를 얻을 수 있다. 여기서 midpoint

는 세 가지 선이 만나는 중간지점에 해당한다. 여기서 얻은 BE_{max} 를 위 식 (1)에 대입하면 바로 시료의 일함수가 얻어진다. SEC의 기울기는 주로 시료의 균일성과 분광기의 분해능으로부터 결정되는데, cutoff에서 얻은 일함수는 시료의 최소 일함수이고, midpoint로부터 얻는 일함수는 평균적인 일함수라고 할 수 있다. 만약 아래와 같이 깨끗한 SEC를 얻을 수 없다면 시료 위치를 바꾸어 측정해 보아야 하고, 이런 위치를 찾을 수 없다면 시료가 UPS로 일함수 측정이 불가능한 경우이다.

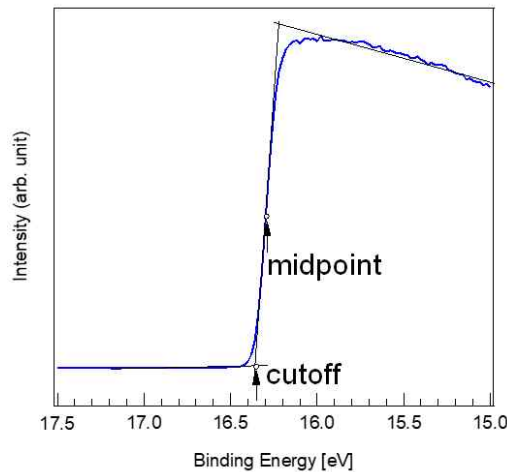


그림 5. SEC로부터 일함수를 구하는 방법. 위와 같이 세 영역에서 선형적인 외삽을 통해 cutoff와 midpoint 두 가지 값을 구할 수 있다.

7. 불확도

식 (1)로 계산된 일함수 값들로부터 평균 일함수와 표준편차를 구하고 반복측정 및 다수의 시편에서 측정된 평균 일함수 표준편차로부터 A형 불확도를 구한다.

합성표준불확도 u_c 는 다음과 같은 식 (3)으로 표시될 수 있다. 여기서 u_n 는 반복측정 불확도 및 유한갯수의 측정 시편으로 인한 불확도인 A형 불확도이다. B형 불확도는 시료와 전자분석기가 수직방향으로부터 벗어난 정도 (u_θ), 자외선 램프의 에너지로부터 오는 불확도 (u_E), UPS 에너지 스케일 보정에서 오는 불확도 (u_S), 이차전자 컷오프 피팅 불확도 (u_F), 시료 바이어스에서 오는 불확도 (u_B)로 주어진다.

$$u_c^2 = u_n^2 + u_\theta^2 + u_E^2 + u_S^2 + u_F^2 + u_B^2 \quad (3)$$

약 95% 신뢰수준에서 확장불확도는 식 (3)에서 구해진 합성표준불확도(u_c)에 포함인자 $k=2$ 를 곱하여 구한다.