

Eye safety 라이다 센서용 황화납 양자점 기반 SWIR photodetector 개발

최수지¹ · 권진범¹ · 하윤태¹ · 정대웅^{1,+}

Shortwave Infrared Photodetector based on PbS Quantum Dots for Eye-Safety Lidar Sensors

Suji Choi¹, JinBeom Kwon¹, Yuntae Ha¹, and Daewoong Jung^{1,+}

Abstract

Recently, the demand for lidar systems for autonomous driving is increasing, and research on Shortwave Infrared(SWIR) photodetectors for this purpose is being actively conducted. Most SWIR photodetectors currently being developed are based on InGaAs, and have the disadvantages of complex processes, high prices, and limitations in research due to monopoly. In addition, current SWIR photodetectors use lasers in the 905 nm wavelength band, which can pass through the pupil and cause damage to the retina. Therefore, it is required to develop a SWIR photodetector using a wavelength band of 1400 nm or more to be safe for human eyes, and to develop a material that can replace the proprietary InGaAs. PbS QDs are group 4-6 compound semiconductors whose absorption wavelength band can be adjusted from 1000 to 2700 nm, and have the advantage of being simple to process. Therefore, in this study, PbS QDs having an absorption wavelength peak of 1415 nm were synthesized, and a SWIR photodetector was fabricated using this. In addition, the photodetector's responsivity was improved by applying P3HT and ZnO NPs to improve electron hole mobility. As a result of the experiment, it was confirmed that the synthesized PbS QDs had excellent FWHM characteristics compared to commercial PbS QDs, and it was confirmed that the photodetector had a maximum current change of about 1.6 times.

Keywords: SWIR, Photodetector, PbS QDs, Lidar

1. 서 론

최근 자율주행 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 자가용 뿐만 아니라 버스, 택시 및 단거리 수송 비행기까지 자율주행에 대한 영역을 넓혀가고 있다. 대표적으로 테슬라와 같은 국외 기업 뿐만 아니라 국내 차량 회사도 자율주행 기술에 대한 연구에 많은 투자를 하고 있다. 자율주행 기술은 자동화의 정도에 따라 레벨 1~5로 구분되며, 현재 사용되고 있는 레벨 2의 부분 자율화 기술은 인간이 주가 되는 자율 주행 기술로, 주로 카메라 및 레이더 센서를 이용하여 구현되고 있다. 그러나 카메라를 통한 자율 주행 기술은 악천후 시 감지거리

가 제한되며, 레이더를 통한 자율주행 기술은 긴과장으로 해상도가 낮다는 단점이 있다. 따라서 레벨 3 이상의 완전 자율주행 기술을 구현하는 것에 대한 어려움이 있다. 이에 비해 라이다 기술은 단파적외선(Short-wave IR : 1.0-2.5um)대역의 레이저를 이용하여 감지 하는 기술로, 가시광 대비 대기에 대한 더 좋은 침투 특성을 가지며, 레이더 및 MWIR(Mid wave IR)/LWIR(Long wave IR) 대비하여 고해상도 이미지 출력이 가능하다는 장점을 가지고 있다[1]. 따라서 통신, 항공, 레이저 조사 시스템 및 군사 산업 분야에서 단파적외선대역의 감지에 대한 수요가 증가하고 있으며, 고성능의 신뢰성 높은 단파적외선(SWIR) 광검출기 개발에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 초기 Ge, InAs와 같은 bulk 반도체 물질 기반의 광검출기 개발이 이루어졌으나, 이는 스펙트럼 범위의 제한 및 유연/투명 소자 적용이 불가능하여 차세대 기술 분야 응용에 대해 제한되었다. 따라서, 나노 구조의 좁은 밴드갭을 가지는 물질 개발이 진행되었으며, 가장 대표적으로 InGaAs 광검출기가 해당된다[2]. 현재 상용 중인 InGaAs 광검출기는 실리콘 및 에피택시 성장 III-V 반도체 화합물을 기반으로 하여 복잡한 공정이 요구되어 제조 비용이 높으며, 미국의 독점으로 인

¹ 한국생산기술연구원 (Korea Institute of Industry Technology)
Advanced mechatronics R&D Group, Korea Institute of Industry Technology,
320 Techno sunhwan-ro, Yuga-eup, Dalseong-gun, Daegu, Korea
⁺Corresponding author: dwjung@kitech.re.kr
(Received: Aug. 7, 2023, Revised: Aug. 11, 2023, Accepted: Aug. 23, 2023)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

하여 개발 및 연구에 진입장벽이 높다. 그러므로, 단파적외선 감지를 위한 새로운 물질의 연구가 요구되고 있으며, 해당 물질의 가장 대표적인 예로 양자점에 대한 관심이 높아지고 있다. 양자점은 양자 구속 효과에 의해 전기적, 광학적 특성을 조절할 수 있어, 입자 크기에 따라 밴드갭 조절이 가능하여, 별도의 필터 없이 특정 파장대역에서 우수한 흡광 특성을 가지는 광검출기 제작이 가능하다. 그중에서도 PbS QDs는 IV-VI족 화합물 반도체로, 1.0-2.7 μm 의 SWIR 파장대역을 뛰어넘는 파장대역 조절이 가능할 뿐만 아니라, 화학적 안정성이 뛰어나다는 장점이 있다[3]. 또한, PbS QDs는 저비용의 용액 공정을 통해 제조할 수 있으며, 스핀 코팅, 프린팅 및 스프레이 코팅과 같은 다양한 박막 증착 공정 적용이 가능하다는 장점이 있다. 현재 보고되고 있는 대부분의 InGaAs 및 PbS QDs 기반의 광검출기는 대부분 905 nm 부근의 광원을 사용하여 연구가 진행되고 있다[4,5]. 900-1400 nm 파장대역의 적외선은 인체에 노출시 동공에 침투하여 망막의 손상을 초래할 수 있다. International electrotechnical commission (IEC)의 규정에 따라 적외선 레이저의 출력을 조절하여 망막의 손상을 방지할 수 있어 eye-safety class1의 등급으로 안전한 것으로 보고되고 있으나, 많은 레이저에 장시간 노출시 망막의 손상은 불가피한 것으로 보고되고 있다. 그에 비해 1400 nm 이상의 적외선은 동공을 침투하지 못하고 흡수되어 망막의 손상으로 부터 자유로우며, 대기중으로 노출되는 대부분의 태양광이 905 nm 이므로 태양광에 대한 노이즈의 영향이 낮다는 장점이 있다 [6]. 따라서, 1400 nm 이상의 파장대역에서 동작하는 광검출기 연구가 필요하다. 본 연구에서는 eye-safety 대역인 1415 nm의 흡수 피크를 가지는 양자점을 합성하였으며, 합성된 양자점을 이용하여 단파적외선 광검출기를 제작하였다. 소자는 기존의 dip coating 및 spin coating으로 용액의 박막 증착을 하던 방식과 달리, spray coating을 통하여 증착을 수행하였고, 기존 방식 대비, 단일 소자 별 감도 및 전기적 특성의 균일도가 향상되는 장점을 가지고 있다[7].

소자의 전도도 향상을 위해서 P3HT(poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl))를 정공 이동층으로 사용하였다. P3HT는 가장 널리 사용되는 p형 반도체 고분자 중 하나로, 정공 이동도가 높으며 정공 수송층으로서 정공 추출 시간이 짧아 전자소자의 전기전도도 향상에 기여한다[8]. 또한, PbS QD(-5.1 eV)와 P3HT(-4.9 eV) 사이의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 간격이 매우 좁아 효율적인 정공 수송이 가능한 장점을 가지고 있다. 동일한 원리로 ZnO NP를 전자의 원활한 수송을 위하여 전자 이동층으로 사용하였다[9]. 이러한 donor-acceptor 물질을 적절히 사용하면 최적의 광전하 분리를 기대할 수 있어 전자소자의 감광도 향상에 기여할 수 있다. 본 연구에서는 이렇게 제작된 소자의 전기적, 광학적 특성 분석을 진행하여 대면적의 균일한 박막 증착을 통한 eye-safety 대역에서 작동하는 photodetector를 제안한다.

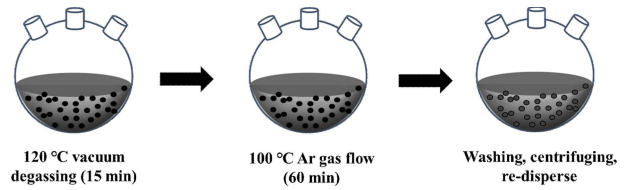


Fig. 1. Schematic of the synthesizing PbS QDs.

2. 연구 방법

2.1 PbS QDs 합성 방법

PbS QDs는 colloidal method를 통하여 합성되었다. 먼저 0.24 mL의 oleylamine(OLA) 용매에 0.36 mmol의 sulfur(S)를 섞은 혼합물을 상온에서 30분간 교반 한다. 다음으로, 5mL의 OLA 용매에 1 mmol의 lead chloride(PbCl₂)를 섞은 혼합물을 3-neck 플라스크에 주입하여 비활성 기체인 Ar 가스 분위기에서 상온으로 30분간 교반 한 후, 160°C로 1시간 동안 가열하고 냉각하였다. 이후, 불순물 제거를 위해 진공 상태에서 120°C로 15분 동안 degassing 과정을 거쳤다. 이어서 준비된 S-OLA 혼합 용액과 225 μL 의 trioctylphosphine(TOP)을 Ar 가스 흐름 하에서 3-neck 플라스크에 빠르게 주입하고 양자점 합성을 위한 반응 온도를 100°C로 감소시켰다. 60분 동안 반응을 진행시킨 후, 3-neck 플라스크를 실온으로 냉각시켰다. 합성 과정에서 반응하지 않은 잔여물을 제거하기 위해 메탄올을 합성원료된 혼합물과 4:1의 비율로 주입하여 세정을 진행하였으며, 이를 5000 rpm에서 5분 동안 원심 분리 하였다. 마지막으로, 정제된 PbS 양자점을 20 mg/mL의 농도로 비극성 용매인 톨루엔에 분산시켜 PbS 양자점 용액을 완성하였다.

2.2 SWIR photodetector 제작 방법

PbS SWIR 광검출기는 indium tin oxide (ITO)가 패터닝된 glass 기판 위에 spray coating 방식을 통해 제작되었다. 샘플 제작을 위한 모든 spray coating공정은 30psi의 N₂ 압력 펄스 하에 진행되었다. 소자 제작에 앞서, ITO 전극이 패터닝된 기판의 불순물을 제거하기 위해서 아세톤, 메탄올, IPA로 세정하였다. 먼저, 정공 이동도를 높이기 위한 정공배출층으로 전도성 고분자 물질인 P3HT(20 mg/ml in chloroform)를 준비된 기판 위에 섀도우 마스크를 부착하고 spray coater로 3초 분사하였으며, 90도의 온도로 30분 동안 어닐링하였다. 다음으로, 광 반응층 및 감지부인 PbS QDs layer(20 mg/ml in toluene)를 3초 분사하였으며, 90도의 온도로 30분 동안 어닐링하였다. 전자 이동도를 높이기 위한 전자배출층으로 ZnO NPs layer(20 mg/ml In ethanol) 또한 2초 분사하고, 80도의 온도로 30분 동안 어닐링하였다. 마지막으로, thermal evaporation을 통해 Al을 150 nm 두께로 증

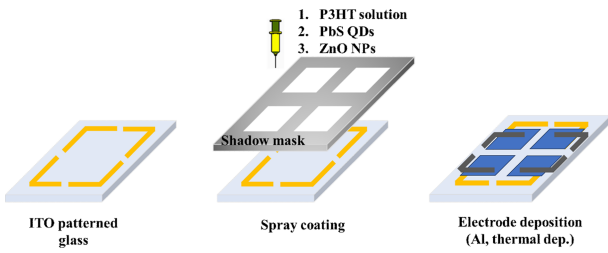


Fig. 2. Schematic of the fabrication of the SWIR photodetector.

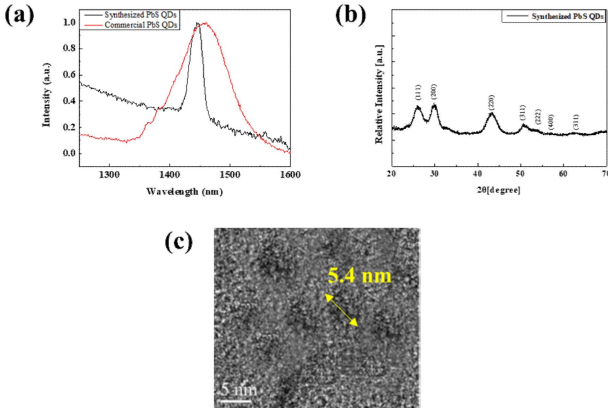


Fig. 3. (a) Absorption spectra, (b) XRD analysis, and (c) TEM image of the synthesized PbS QDs.

작하여 전극을 형성하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PbS QDs 특성 분석

합성된 양자점의 특성을 확인하기 위하여 흡광도, XRD(X-ray diffraction), 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 이미지를 촬영하여 합성된 양자점의 합성 여부 및 특성을 평가하였다. 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3 (a)에서 볼 수 있듯이 합성된 PbS QDs는 1415 nm에서 흡수 피크를 가지며 15 nm의 좁은 반치폭(FWHM)을 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 이는, 합성된 양자점이 좁은 반치 특성으로 인하여, 1415 nm 파장대역의 적외선을 필터 없이 높은 선택성으로 감지할 수 있음을 의미한다. 또한, 상용되고 있는 1420 nm의 PbS QDs (Sigma Aldrich)이 85 nm의 넓은 반치폭을 가지는 것과 비교하였을 때, 합성된 양자점은 뛰어난 반치폭 특성으로 인하여, photodetector 제작시 높은 선택성 및 응답도를 가질수 있음을 의미한다. Fig. 3(b)에서 볼 수 있듯이 PbS QD의 결정 구조를 확인하기 위해 x-선 회절 분석을 수행하였다. XRD 분석을 위한 PbS QD 샘플을 10 × 10 mm² 유리 기판 위에 20 mg/mL PbS QDs 용액으로 1000 rpm에서 30초 동안 스핀 코팅한 다음 110°C에서 30분 동안 어

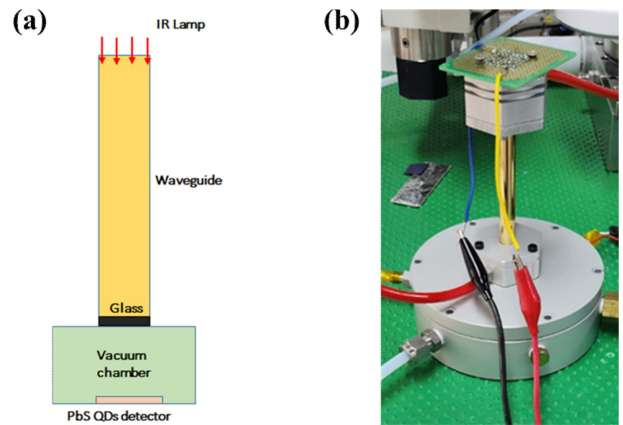
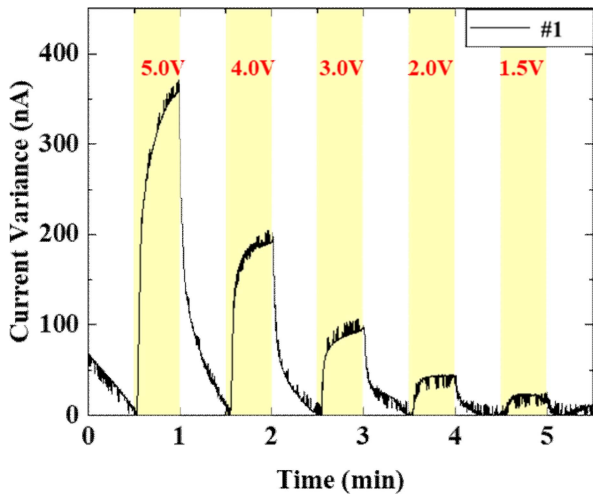


Fig. 4. (a) Schematic and (b) photograph of the SWIR photodetector measurement system.

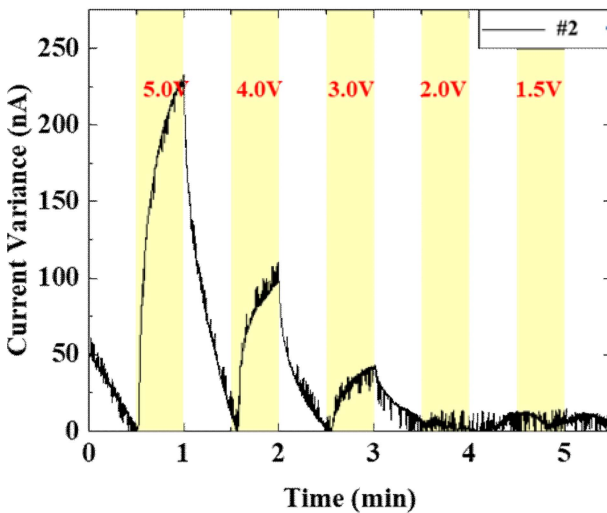
닐링하였다. XRD 분석 결과, 합성된 PbS 양자점은 보고된 PbS 양자점의 구조와 동일한 격자 피크를 가짐을 확인하였다. 또한, 합성된 PbS QDs core를 육안으로 확인하기 위하여, TEM image 측정을 진행하였으며, 확인 결과 합성된 PbS QDs는 평균 크기 약 5.4 nm로 균일하게 합성된 것을 확인할 수 있었다.

3.2 SWIR photodetector 특성 분석

제작된 PbS QDs기반 SWIR photodetector의 특성 분석을 하기 위하여, 광학 챔버에 제작된 photodetector를 고정하고 광원을 설치하여, 광원의 세기를 조절하며 측정을 진행하였다. Source meter unit(SMU, B2902A, Keysight)를 통해 3 V의 인가 전압을 주며 광원에 대한 반응성을 측정하였으며, 적외선 광원 (EP4317, Helioworks)을 사용하여, 광원을 조사하지 않았을 때 dark current를 측정하고, 광원을 조사하며 light current를 측정하였다. 광원 세기에 대한 반응성 및 응답도 특성 확인을 위해 1.5~5 V의 전압을 광원에 인가하여 측정을 진행하였다. Fig. 5에서 확인할 수 있듯이, 합성된 1415 nm의 흡수피크 파장을 가지는 PbS QDs를 기반으로 제작된 SWIR photodetector의 경우 dark current 대비 light current의 전류값의 차이가 최대 45 nA의 전류 변화를 가지며 1.5 V 세기의 광원까지 감지 가능한 것을 확인할 수 있었다. 1420 nm의 흡수피크를 가지는 상용 PbS QDs를 기반으로 제작된 photodetector의 경우 전류값의 차이가 최대 20 nA인 것을 확인 하였으며, 3 V 세기의 광원까지만 측정 가능한 것을 확인할 수 있었다. 이는, 합성된 양자점으로 제작된 photodetector가 상용 양자점 기반 보다 약 1.6배 이상 높은 응답도를 가지는 것을 확인할 수 있었으며, 1.5 V의 낮은 세기의 광원 또한 감지 가능한 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 제작된 SWIR photodetector는 기본적으로 광 도전 효과(photo conductive effect)를 원리로 한다. 제작된 샘플에 전원이 인가되면 이는 dark 상태의 전류값을 나타낸다[10]. 이때 광원이 조사되면 PbS QDs에



(a)



(b)

Fig. 5. The current property according to the irradiation of the IR light; (a) synthesized PbS QDs (1415 nm), and (b) commercial PbS QDs (1420 nm).

서 생성된 전자-정공에 의해 전체적인 전도도가 향상되고 이에 의해 향상된 light 전류값을 가지게 된다. 따라서, dark light와 light current를 비교하여 광원의 조사를 감지할 수 있으며, 전류값의 변화에 따라 광원의 세기를 감지할 수 있다. 또한 합성된 양자점 기반의 SWIR photodetector의 응답도가 더 높은것이 확인되었는데, 이는 합성된 양자점이 상용 양자점 대비 뛰어난 좁은 반치폭 특성을 보이고 있어, 해당 파장에 더 높은 응답도를 보이는 것으로 확인된다. 또한, 본 연구에서 제작된 1415 nm 양자점 기반의 SWIR photodetector는, 인간의 동공을 통과할 수 없는 1400 nm 이상의 적외선 레이저를 통해 센서 시스템 제작이 가능하여, 망막 손상을 야기하지 않는 eye-safety 라이다 센서 구축을 가능하게 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 1400 nm 이상의 흡수 피크를 가지는 PbS QDs를 합성하였으며, 이를 기반으로하여 eye-safety 라이다 센서를 위한 SWIR photodetector를 제작하였다. 합성된 PbS QDs는 흡광도, XRD 분석, TEM image를 통해 분석되었으며, 분석 결과 1415 nm의 흡수 피크를 가지며, 15 nm의 좁은 반치폭으로 해당 파장에 대한 선택성이 높은 양자점이 합성된 것을 확인하였다. 따라서, 합성된 PbS QDs는 상용 양자점 대비 높은 흡수 특성과 좁은 반치폭으로 인해 높은 선택성을 가지며, 이로 인해 동일한 세기의 광원을 높은 감도로 감지할 수 있는 것으로 확인되었다. 이를 기반으로 SWIR photodetector를 제작하였으며, IR 광원의 세기에 대한 응답도 특성 확인 결과, 상용 양자점 기반의 photodetector 대비 최대 약 1.6배 높은 전류차이를 가지는 것을 확인하였다. SWIR photodetector는 광도전효과에 의해 광원 조사시 전도도가 향상되어 전류값이 증가하며, 이에 의해 dark current 대비 light current를 비교하여, IR광원을 감지할 수 있다. 따라서, 본 연구에서 개발된 PbS QDs 기반 SWIR photodetector는 위한 1415 nm의 레이저를 이용하여 eye-safety 라이다 센서를 개발할 수 있는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 한국생산기술연구원 기본사업 “차세대 에너지원 수소(H2), 암모니아(NH3)의 누출 감지 변색성 소재 및 센서 개발 (Kitech UI-23-0004)” 지원으로 수행한 연구입니다.

이 논문은 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 연구개발특구진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2020-DD-UP-0348).

본 연구는 중소벤처기업부와 중소기업기술정보진흥원의 “지역특화산업육성+(R&D, S3366018)”사업의 지원을 받아 수행된 연구결과임.

REFERENCES

- [1] F. Cao, L. Liu, and L. Li, “Short-wave infrared photodetector”, *Mater. Today*, Vol. 62, pp. 327-349, 2022.
- [2] J. F. Klem, J. K. Kim, M. J. Cich, G. A. Keeler, S. D. Hawkins, and T. R. Fortune, “Mesa-isolated InGaAs photodetectors with low dark current”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 95, No. 3, pp. 341-315, 2009.
- [3] A. D. Iacovo, C. Venettacci, L. Colace, L. Scopa, and S. Foglia, “PbS Colloidal Quantum Dot Photodetectors operating in the near infrared”, *Sci. Rep.*, Vol. 6, No. 1, p. 37913, 2016.
- [4] S. M. Swasey, S. M. Copp, H. C. Nicholson, A. Gorovits,

- P. Bogdanov, and E. G. Gwinn, "High throughput near infrared screening discovers DNA-templated silver clusters with peak fluorescence beyond 950 nm", *Nanoscale*, Vol. 10, No. 42, pp. 19701-19705, 2018.
- [5] U. Bothra, M. Albaladejo-Siguan, Y. Vaynzof, and D. Kabra, "Impact of Ligands on the Performance of PbS Quantum Dot Visible-Near-Infrared Photodetectors", *Adv. Opt. Mater.*, Vol. 11, No. 1, p. 2201897, 2023.
- [6] H. T. Choi, J. H. Kang, J. T. Ahn, J. Y. Jin, J. Y. Kim, S. H. Park, and Y. H. Kim, "Zero-dimensional PbS quantum dot-InGaZnO film heterostructure for short-wave infrared flat-panel imager", *ACS Photonics*, Vol. 7, No. 8, pp. 1932-1941, 2020.
- [7] W. Chen, H. Tang, Y. Chen, J. E. Heger, N. Li, L. P. Kreuzer, and Y. Xie, "Spray-deposited PbS colloidal quantum dot solid for near-infrared photodetectors", *Nano Energy*, Vol. 78, p. 105254, 2020.
- [8] K. Xu, W. Zhou, and Z. Ning, "Integrated structure and device engineering for high performance and scalable quantum dot infrared photodetectors", *Small*, Vol. 16, No. 47, p. 2003397, 2020.
- [9] Y. Fang, F. Guo, Z. Xiao, and J. S. Huang, "Large gain, low noise nanocomposite ultraviolet photodetectors with a linear dynamic range of 120 dB", *Adv. Opt. Mater.*, Vol. 2, No. 4, pp. 348-353, 2014.
- [10] Ankah, G. N., P. Büchele, K. Poulsen, T. Rauch, S. F. Tedde, C. Gimmler, O. Schmidt, and T. Kraus, "PbS quantum dot based hybrid-organic photodetectors for X-ray sensing", *Org. Electron.*, Vol. 33, pp. 201-206, 2016.