

# 자발형성 양자점 성장 기술 동향

김정섭 석박통합과정 (서울대 대학원 재료공학부) | 양창재 석박통합과정 (서울대 대학원 재료공학부) | 윤의준 교수 (서울대 재료공학부)

## 1. 서론

최근 전 세계적으로 나노 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 나노 기술이란 말 그대로 나노 미터 ( $10^{-9}$  m) 크기의 물질계에서 일어나는 현상들을 이해하고 제어하여, 새로운 기능을 갖는 소자를 제작할 수 있는 제반기술을 말한다. 지난 수십 년간 나노 미터 크기를 갖는 물질의 제작과 특성 분석 그리고 그 현상을 규명하기 위한 많은 연구가 진행되었다. 특히, 반도체 물질의 경우 그 전기적, 광학적 특성을 이용하여 고밀도, 고효율을 갖는 소자제작을 목표로

연구가 진행 중이다.

수십 나노 미터의 크기의 물질을 만들어 내는 방법에는 여러 가지가 있을 수 있다. 삼차원 중에서 어느 한 방향만이 나노 미터 크기로 제한이 되어 있는 경우를 2차원 구조인 양자우물 (Quantum Well), 두 방향이 나노 미터 크기로 제한이 되어 있는 경우를 1차원 구조인 양자선 (Quantum Wire)이라고 하고, 세방향 모두 나노 미터 크기로 제한이 되어 있는 경우를 0차원 구조인 양자점 (Quantum Dot)이라고 한다(그림 1).

나노 미터 크기를 갖는 반도체물질이 여기된 전자와 홀이 형성하는 엑시톤 (Exciton)의 보어반경

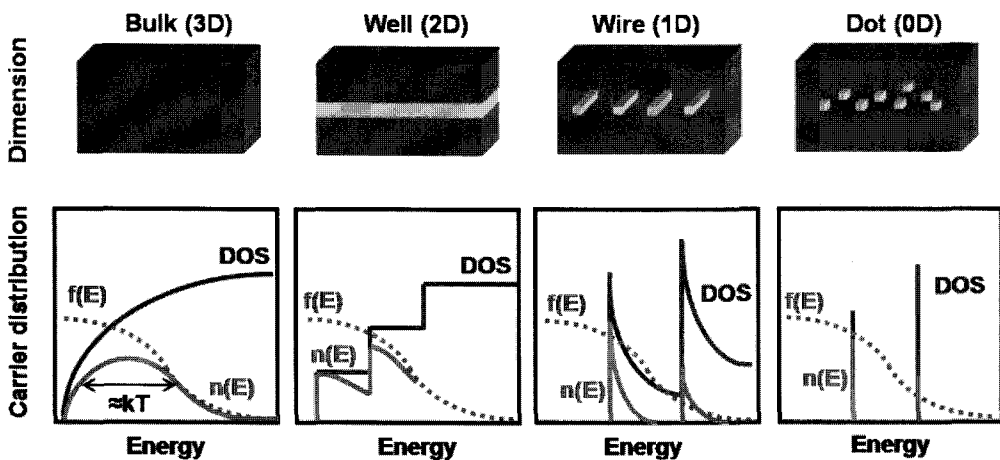


그림 1. 벌크, 양자우물, 양자선, 양자점의 구조와 운반자 분포.

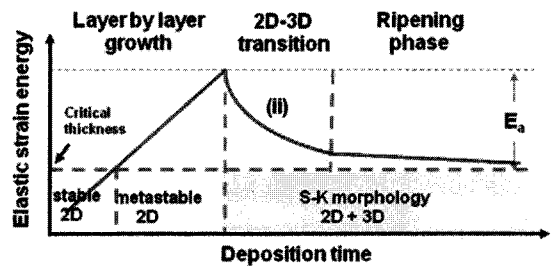
(Bohr Radius)보다 그 크기가 작을 경우 즉, 전자와 홀의 움직임이 양자구조에 의해 제한되는 경우에는 벌크 상태와는 다른 운반자(Carrier)의 분포를 갖는다. 특히 양자점의 경우 운반자의 움직임이 3차원적으로 제한되기 때문에 완전히 불연속적인 에너지준위밀도를 나타내며, 따라서 인위적 원자(Artificial Atom)라고도 불린다 [1].

양자점 구조의 제작은 크게 화학반응을 이용하는 방법, 사진 식각을 이용하는 방법 그리고 자발형성 과정을 이용하는 방법으로 나눌 수 있다. 우선, 화학 반응을 이용하는 방법은 과포화된 용액 내에서 유기금속화합물(Organometallic Compound)을 화학 반응시켜 나노 결정을 얻는 방법으로써 반응 온도, 리간드의 종류 등을 변화시킴으로써 다양한 크기와 형태의 제조가 가능하다. 또 다른 방법으로는 2차원 양자우물 구조성장 후, e-beam, FIB, Laser 등을 이용한 묘화 / 식각기술로 양자점을 제작하는 것이다. 마지막으로 1990년대 제안된 자발형성 과정을 통한 양자점 성장 방법이다. 이 방법은 추가적인 가공 기술 없이 에피택셜(Epitaxial) 결정성장모드를 통해 자발적으로 양자점을 형성하는 기술로서 현재 사용 중인 박막공정 기술을 그대로 이용할 수 있고, 에칭 과정에서 발생할 수 있는 표면손상의 문제가 없기 때문에 양자점 연구개발이 급진전하는 결정적인 돌파구가 되었다 [2]. 본 글에서는 양자점 구조의 제작 방법 중 자발형성 과정을 이용한 양자점 성장 기술 방법과 소자 개발을 위한 연구동향에 대해 소개하고자 한다.

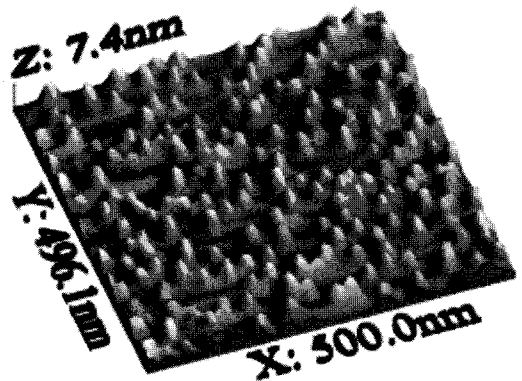
## 2. 자발형성 양자점 성장

자발형성 양자점은 기판물질과 증착물질의 격자상수 차이를 이용하는 Stranski-Krastanov (SK) 성장모드를 통해 얻어진다. 이 성장방식은 기판보다 격자상수가 큰 물질이 박막 증착될 때 수 원자층의 평면 성장 후에 수 ~ 수십 나노 미터 크기의 무결점 양자점이 형성되는 원리이다 (그림 2 (a)). S-K 성장모드에서는 증착물질이 최초 기판 위에 성장할 때 자신의 격자상수가 아닌 기판의 격자상

수를 따라 쌍축 압축 응력(Biaxial Compressive Stress)을 받으며 성장하게 된다. 이로 인하여 성장하는 박막에는 변형에너지가 축적되며, 이것은 성장 두께에 비례하여 증가하게 된다. 따라서 일정 임계두께이상의 박막이 성장하게 되면, 표면부분의 3D 구조형성 또는 계면전위 생성으로써 축적된 변형 에너지를 감소시킨다. 만약 3D 구조형성에 의한 표면에너지의 증가량 보다 이를 통해 감소하게 되는 변형에너지의 양이 더 크게될 때, 이러한 3D 구조형성이 보다 활발히 일어나게 된다. 따라서 공정변수를 통해 이러한 변형에너지의 감소 과정을 조절함으로써 표면에 자발적으로 형성되는



(a)



(b)

그림 2. (a) 이중에피성장 에 의한 변형에너지 변화, (b) InAs 자발형성 양자점 AFM이미지.

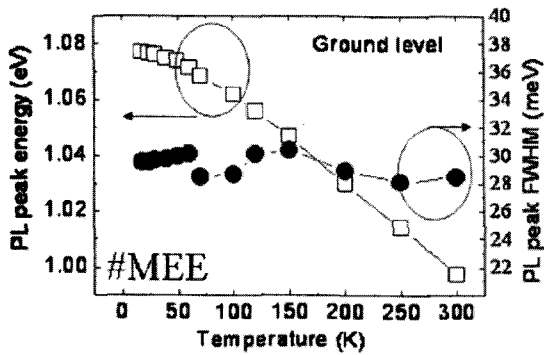
3D 구조의 양자점을 얻을 수 있다. 격자상수가 다른 시스템인 경우에 자발형성법에 의한 양자점 형성이 모두 가능한 것으로 알려져 있으며, In(Ga)As/GaAs, In(Ga)As/InP, SiGe/Si, InGaN/GaN 등의 물질시스템을 이용한 많은 연구들이 보고되고 있다 (그림 2 (b)).

### 3. 균일한 양자점 성장 연구

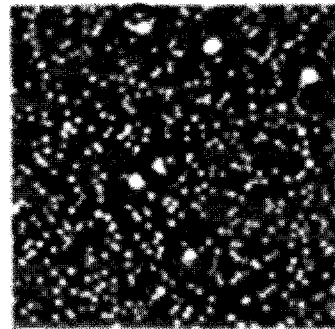
격자 불일치를 이용한 자발형성 양자점은 분자선에 피택시 (Molecular Beam Epitaxy, MBE) 또는 금

속유기화학기상증착 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)을 이용하여 형성된다. S-K 성장방식을 이용한 자발형성 양자점은 결함이 없고 노광과 식각이 필요없는 비교적 간단한 공정으로 성장시킬 수 있다는 장점이 있지만, 양자점의 크기 불균일과 위치 제어의 어려움 등의 문제점을 안고 있다. 따라서 소자개발 및 상용화를 위해서 자발형성 양자점의 균일도 향상, 밀도 증가 그리고 위치 제어에 대한 연구가 국내·외적으로 활발히 진행 중이다.

MBE를 이용한 양자점 성장의 경우 초고진공 분위기에서 낮은 성장속도로 박막성장이 이루어지기

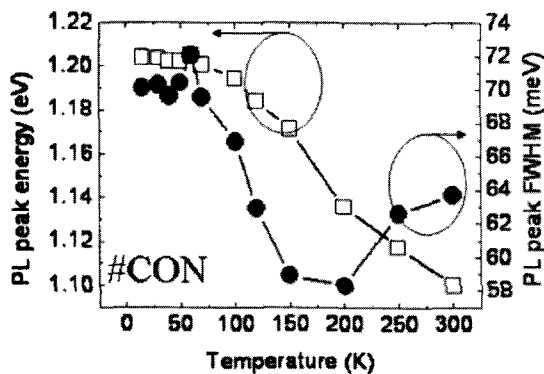


(a)

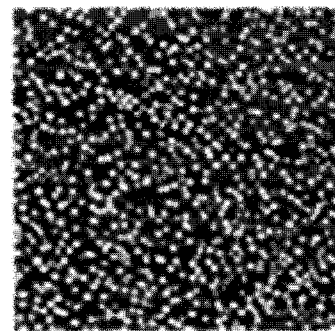


Conventional QD growth

(a)



(b)



PAI QD growth

(b)

그림 3. (a) MEMBE방법과 (b) 기존 방법의 온도에 따른 광학적 특성 변화 [3].

그림 4. 기존 (Conventional)방법과 PAI 방법의 1 x 1 μm AFM 이미지를 통한 양자점 비교.

때문에 비교적 MOCVD에 비해 크기 균일도가 뛰어난 것으로 알려져 있다. 국내에서는 KIST 그룹에서 Migration-enhanced MBE (MEMBE) 성장법을 도입하여 균일한 양자점 성장을 통한 광학소자 제작연구가 진행되고 있다 [3]. MEMBE 성장법은 GaAs 기판 위에 InAs를 증착할 때 In과 As 소스를 교대로 공급하면서, 중간에 성장 중지과정을 넣어 주는 방식으로 표면의 원자 확산이 충분히 일어나게 하여 균일한 양자점을 성장하는 방법이다. 이렇게 성장된 양자점은 기존의 양자점에 비하여 크기와 균일도가 증가되고, 온도에 따른 발광 특성의 저하가 없기 때문에 소자 제작에 유리한 장점을 가지고 있다 (그림 3).

한편, 본 연구실에서 제안한 Periodic AsH<sub>3</sub> Interruption (PAI) 방법의 경우, MOCVD를 이용하여 GaAs 기판 위에 InAs 양자점을 성장시킬 때 In과 As의 소스물질을 동시에 반응기로 흘려주던 기존의 방법과 달리 In의 공급은 연속적이지만, As는 주기적으로 공급과 차단을 반복하는 방법이다. 이 방법을 이용하여 그림 4에서 볼 수 있듯이 비정상적으로 성장한 Large Island가 없는 높은 균일도의 양자점을 성장시켰다. 이러한 Large Island는 주변 양자점의 성장을 방해하고 내부에 이미 결함 (Defect)을 포함하고 있거나 덮개층 형성 과정에서 전위 등의 결함을 추가적으로 유발할 수 있기 때문에 내부 발광

효율을 급격히 떨어뜨린다.

따라서 이러한 문제를 해결함으로써 Photoluminescence (PL)를 이용한 광학적 특성 평가에서 그림 5에서 볼 수 있듯이 기존의 방법보다 더 높은 발광 효율과 좁은 반가폭을 갖는 것으로 관찰되었다. 이것은 양자점 성장표면의 조건을 PAI 방법으로 조절함으로써 보다 균일한 양자점 생성 및 성장을 유도하기 때문인 것으로 연구되고 있다 [4]. 현재 이렇게 성장된 고밀도의 균일한 양자점을 바탕으로 발광 파장을 조절하고 소자 구조를 제작하는 연구를 진행 중에 있다.

#### 4. 적층 구조 성장 연구

양자점 구조를 이용한 광학소자는 실제적으로 양자우물구조에 비해서 낮은 광학 이득값을 나타내고 있다. 이는 한 층에서 성장할 수 있는 양자점 개수의 제한으로 인한 광학 천이를 일으킬 수 있는 에너지 준위의 부족과 양자점 크기의 불균일에 의한 발광 천이의 산포 때문이다. 이를 해결하기 위하여 양자점 구조를 다층으로 쌓아 올리는 연구가 외국의 경우 90년대 초반부터 활발히 진행되었다 [5]. 하지만 최초의 양자점층을 성장한 후 덮개층을 형성하는 과정에서 생기는 불규칙한 표면과 결함에 의해 균일한 양자점 성장에 많은 어려움이 있었다. 또한 양자점 층간의 거리가 약 15 nm 이하로 짧게 되면 하층의 양자점에 의한 스트레인이 상층의 양자점 성장에 제약을 주어 그림 6(a)와 같이 양자점이 수직으로 정렬됨에 따라 그 크기가 커지는 현상이 발생한다. 이를 해결하기 위하여 그림 6(b)와 같이 덮개층을 성장할 때 열처리 또는 소스공급을 멈춤으로써 덮개층에 의해 뒤덮이지 못한 양자점의 높은 부분을 제거하고, 이후 다시 증착을 하여 평탄한 적층 구조를 얻는 In-flush 기술이 연구되었다. GaAs 위에 성장한 InAs 양자점의 윗부분은 격자가 이완되어 InAs의 격자상수와 비슷한 값을 갖게 된다. 따라서 다시 GaAs 덮개층을 형성할 때에는 GaAs 층이 상대적으로 양자점 주변 부위부터 덮게 되고, 일정 이상의 높이까지 성장시킨 후 열처리 또는 소스 공급을 중단하게 되

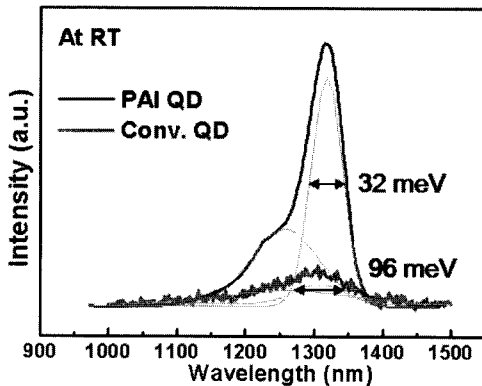
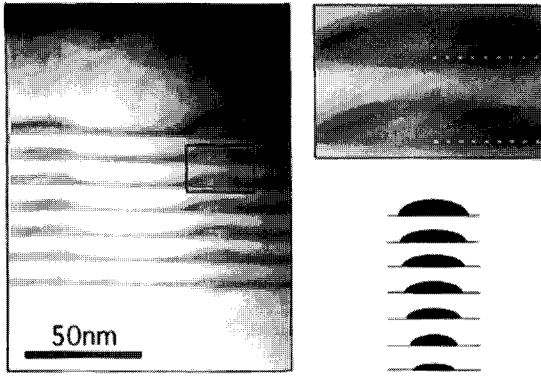
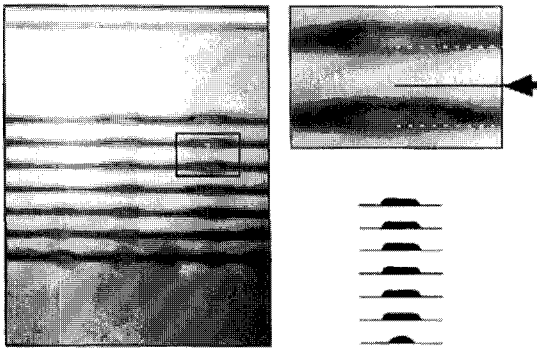


그림 5. 기존의 방법 (Conventional QD)과 PAI방법으로 성장된 양자점의 PL를 통한 광학적 특성 분석.



(a)



(b)

그림 6. InAs 양자점 적층 구조의 Cross-sectional TEM 이미지 (왼쪽)와 부분 확대 이미지 및 개략도 (오른쪽); (a) 일반적인 적층 구조, (b) In-flush 기술을 사용한 적층 구조 (부분 확대 이미지의 화살표는 In-flush 기술을 사용한 지점을 나타냄)[5].

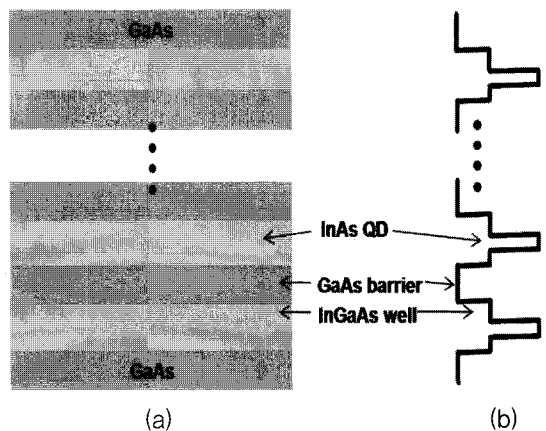
면, 결합력이 상대적으로 약한 InAs가 증발하게 되어 양자점의 높이가 평탄하게 되는 것이다.

현재 발표되고 있는 양자점을 이용한 광학소자 제작 연구들은 3층 이상의 적층구조를 이용한 것이 대부분이며, 따라서 이것에 대한 최적화 연구가 필수적이라 할 수 있다

## 5. DWELL(Dot-in-a-well) 구조 성장 연구

양자점 구조의 광학적 특성 향상을 위하여 Dot-in-a-well(DWELL) 구조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. DWELL 구조란 그림 7과 같이 양자점을 양자우물구조(Quantum Well) 안에 위치시킴으로써 활성층의 밴드 다이어그램을 계단형으로 설계하는 구조이다. 이러한 구조는 전하의 포획이 보다 용이하므로 소자 제작 시 내부양자효율 (Internal Quantum Efficiency) 증가에 의한 광학 이득 (Optical Gain) 향상을 얻을 수 있으며, 소자의 발열에 의한 문턱 전류 밀도 증가의 정도를 나타내는 특성온도 (Characteristic Temperature)값의 향상을 얻을 수 있다 [6].

또한 양자우물구조를 이루는 물질의 종류 및 조성을 달리하여 양자점의 발광파장을 조절할 수 있다. 특히 GaAs를 기반으로 하는 InAs 양자점의 경우 광통신용 소자 응용을 위해 1300 nm의 발광 파장을 얻는 것이 매우 중요하다. 하지만 GaAs와 InAs의 큰 격자상수 차이에 의하여 응력이 양자점에 작용되고, 이는 발광파장을 약 1100 nm 대에서 머물게 하는 것으로 알려져 이를 해결하기 위한 많은 노력이 있어



(a)

(b)

그림 7. InAs/InGaAs DWELL 적층 구조의 개략도(a)와 밴드 다이어그램(b).

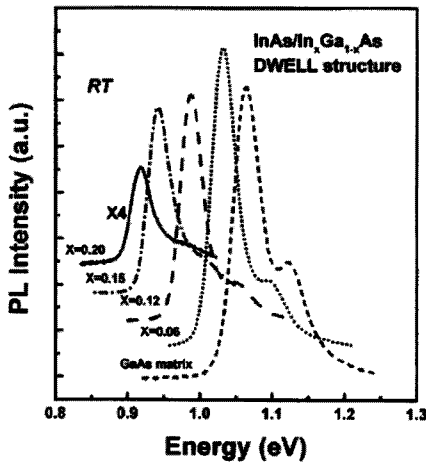


그림 8. 서로 다른 InGaAs 조성을 갖는 InAs/InGaAs DWELL 구조의 상온 PL 결과 [7].

왔다. 양자점을 덮는 물질로서 GaAs와 InAs의 중간 정도의 격자상수를 갖는 InGaAs, InAlAs 등을 사용하는 방법이 90년대에 제안되었다. 특히 InGaAs의 경우, InAs 양자점과 이를 둘러싸는 GaAs 사이의 조성차이에 의해 In-Ga 상호 확산이 일어남으로써 생기는 발광파장의 감소 및 계면 성질의 열화를 줄임으로써 발광파장을 1300 nm 이상으로 증가시킬 수 있었다 [7].

한편, GaAs와는 다른 물질 위에 InAs 양자점을 성장하는 것은 양자점 형성과정을 조절할 수 있는 변수를 얻는 것으로서, 이를 바탕으로 고밀도의 균일한 양자점 구조를 얻을 수 있었으며, 이러한 결과들을 바탕으로 DWELL 구조를 이용한 상온 동작 양자점 레이저 다이오드 개발이 국내외적으로 활발히 진행되고 있다 [8].

### 6. MOCVD를 이용한 1.3 μm 레이저 구조 성장 연구

MOCVD는 MBE 방식에 비해 대량생산이 가능하고 고진공을 요구하지 않기 때문에 유지보수가 비교적 간단하여 산업화에 유리하다. 하지만 아직까지

소자의 성능은 MBE 방식에 비해 많이 뒤떨어져 있는데 그 중 가장 큰 문제점은 1.3 μm 보다 짧은 파장에서 레이징이 되는 것이다. 이것은 AlGaAs 클래딩 (Cladding)층을 성장하는데 600도 이상의 온도가 필요하고, 이 때 InAs 양자점 구조가 주변의 GaAs 등과의 상호 확산 작용이 활발히 일어나게 됨에 따라 발광파장이 줄어드는 현상 때문이다. 하지만 MOCVD를 이용한 AlGaAs 성장의 경우 많이 사용되는 유기소스의 분해가 약 500도 이상에서 활발히 일어나고, MOCVD의 저압환경에서는 Al의 산화가 쉽게 일어나기 때문에 보다 높은 온도에서 성장하는 것이 유리하다. 2005년 일본의 Y. Arakawa 그룹에서는 AlGaAs 박막을 저온에서 성장하는 연구를 집중적으로 하여 1.28 μm 양자점 레이저 소자를 발표하였다 [9].

이 후 안티몬 (Sb)을 양자점 성장할 때 주입하여 계면활성제 (Surfactant)로써 사용하여 그림 4와 같이 Sb를 사용하지 않은 경우 600도 이상의 열처리에서 발광 파장이 급격히 줄어드는 현상을 크게 줄일 수 있었으며 이를 바탕으로 2007년 1.34 μm 레이저 소자를 발표하였다 [10].

이 외에도 그림 10과 같이 비교적 저온 (480도)에서 성장이 용이한 InGaP를 AlGaAs대신 사용하여 발광 파장이 1.28 μm을 갖는 레이저 소자 연구가 발표되었다 [11]. 기존의 MBE 결과에 비해 문턱전류밀

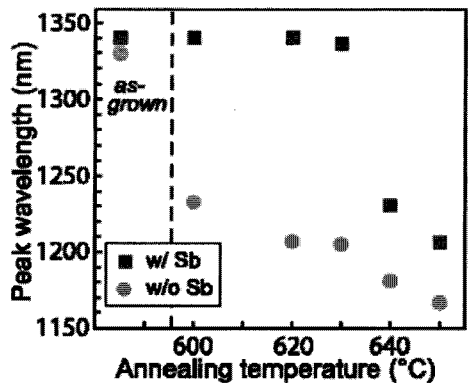


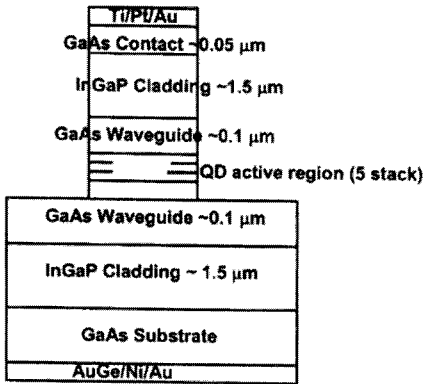
그림 9. Sb 도입 유무 및 열처리 온도에 따른 양자점 구조의 발광파장 변화 [9].



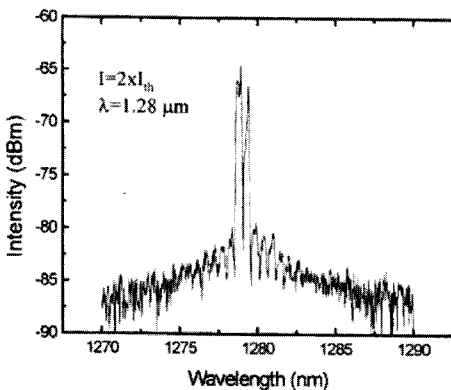
도 및 특성 온도의 개선이 필요하지만 그 격차가 점차 줄어드는 추세이다.

양자점을 이용한 소자제작을 위해서는 고밀도의 균일한 양자점 형성과 발광파장의 조절이 필수적이다. 양자점의 형성과정은 온도, 성장속도, 소스공급 비율, 반응기 압력 등 많은 공정변수들에 의한 복합적인 영향을 받는다. 또한 양자점 구조의 발광파장은 양자점의 크기 뿐만 아니라 주변 물질의 종류 및 공정온도 등 성장 변수들에 의하여 크게 좌우된다. 따라서 이러한 각각의 과정들을 단계적으로 최적화하여 소자를 제작하는 데에는 많은 연구가 필요하

다. 아울러, 양자점 성장 기술 뿐만 아니라 양자점 성장과 특성을 예측할 수 있는 시뮬레이션 기술 그리고 소자를 제작하고 그 특성을 평가하는 연구가 종합적으로 발전해야 한다. 현재 국내에는 서울대학교, 한양대학교, 성균관대학교, KAIST 등의 대학과 KIST, KRIS, ETRI 등의 연구기관에서 양자점을 이용한 수광 및 발광소자에 대한 연구가 이루어지고 있다. 양자점 구조는 광통신용 수광/발광 소자 및 중적외선 센서 등의 핵심 소자로서 외국의 경우 정부 차원에서의 집중적인 연구가 진행되고 있다. 따라서 국내 기관들의 활발하고 지속적인 교류와 협력을 통해 양자점을 이용한 소자제작에 대한 연구가 활발히 진행함으로써 원천기술의 확보와 소자의 국산화를 모색하여야 할 것이다.



(a)



(b)

그림 10. 좁은 Ridge Waveguide를 가지는 InAs 양자점 레이저 소자 구조 개략도(a)와 레이징 발진 스펙트럼(b) [11].

### 참고 문헌

- [1] 오대곤 외, "광통신용 반도체 양자점 레이저 다이오드 기술", 정보통신부, 2007.
- [2] 소대섭 외, "양자 역학적 점/선 기술", 한국과학기술정보연구원, 2003.
- [3] N. K. Cho et al., "Comparison of structural and optical properties of InAs quantum dots grown by migration-enhanced molecular-beam epitaxy and conventional molecular-beam epitaxy", Appl. Phys. Lett., Vol. 88, p. 133104, 2006.
- [4] Y. Lee et al., "Complete suppression of large InAs island formation on GaAs by Metalorganic Chemical Vapor Deposition with periodic AsH<sub>3</sub> interruption", Appl. Phys. Lett. Vol. 90, p. 003105, 2007.
- [5] Z. R. Wasilewski et al., "Size and shape engineering of vertically stacked self-assembled quantum dots", J. Crystal Growth, Vol. 201-202, p.1131, 1999.
- [6] G. T. Liu et al., "Influence of quantum well composition on the performance of quantum dot lasers", IEEE J. QUANTUM ELECTRONICS, Vol 36, No. 11, p.1272, 2000.
- [7] H. Y. Liu et al., "Optimizing the growth of 1.3 μm InAs/InGaAs dots-in-a-well structure", J. Appl.

Phys. Vol. 93, No. 5, p. 2931, 2003.

- [8] W. J. Choi et al., "InAs/GaAs quantum dot lasers with dots in an asymmetric  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  quantum well structure", Physica B, vol. 376-377, p886, 2006
- [9] J. Tatebayashi et al., "1.28  $\mu\text{m}$  lasing from stacked InAs/GaAs quantum dots with low-temperature-grown AlGaAs cladding layer by metalorganic chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 86, p.053107, 2005.
- [10] D. Guimard et. al., "Ground state lasing at 1.34  $\mu\text{m}$  from InAs/GaAs quantum dots grown by antimony-mediated metal organic chemical vapor deposition", Vol. 90, p. 241110, 2007.
- [11] S. M. Kim et al., "High-Frequency Modulation Characteristics of 1.3  $\mu\text{m}$  InGaAs Quantum Dot Lasers" IEEE Photonics Technol. Lett., Vol. 16, No. 2, p.377, 2004.

## 저|자|약|력



**성 명 : 김정섭**

◆ 학 력

- 2005년 서울대 재료공학부 공학사
- 현재 서울대 대학원 재료공학부 석박통합과정



**성 명 : 양창재**

◆ 학 력

- 2006년 한양대 세라미공학과 학사
- 현재 서울대 대학원 재료공학부 석박통합과정



**성 명 : 윤의준**

◆ 학 력

- 1983년 서울대 금속공학과 공학사
- 1985년 서울대 대학원 금속공학과 공학석사
- 1990년 MIT 전자재료학과 공학박사

◆ 경 력

- 1990년 - 1992년 AT&T Bell Lab. PMTS
- 1992년 - 현재 서울대 재료공학부 교수
- 2001년 - 2004년 한국물리학회 Current Applied Physics Editorial Board
- 2003년 - 현재 대한금속재료학회 Metals and Materials International Editorial Board
- 2005년 - 현재 나노소재특화센터 운영위원
- 2006년 - 현재 대한금속재료학회 Electronic Materials Letters Editorial Board
- 2006년 - 현재 The IET (영국), Micro & Nano Letters Editorial Board
- 2006년 - 현재 서울대 차세대융합기술연구원 나노소재연구소 소장

