

플라즈마 화학기상 증착법에 의한 B이 첨가된 ZnO 박막의 증착에 관한 연구

최준영** · 조해석 · 김영진* · 이용의 · 김형준

서울대학교 무기재료공학과

*경기대학교 재료공학과

**현재 삼성코닝주식회사

Deposition of B-doped ZnO Thin Films by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

J.Y. Choi**, H.S. Cho, Y.J. Kim*, Y.E. Lee, and H.J. Kim

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea

*Dept. of Mater. Eng., Kyonggi University

**now, in Samsung Corning Co., Ltd.

초록 투명전극으로의 응용을 목적으로 PECVD법에 의해 B_2H_6 을 첨가한 ZnO 박막을 증착할 때, B의 첨가가 ZnO 박막의 증착거동에 미치는 영향을 고찰하였다. 사용된 원료는 DEZ[Diethylzinc, $(C_2H_5)_2Zn$]와 N_2O 이며, 증착조건은 기판온도 $300^\circ C$, rf power 200W, 반응기 압력 1 Torr였으며, DEZ/ N_2O 의 유량 300/20 sccm에서 Ar로 희석된 2% B_2H_6 을 5~30sccm 사이에서 변화시켰다. 박막의 증착속도는 B를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 높았으며, 이후 일정한 도펀트 첨가량까지는 증착속도가 거의 일정하였다. 또한 B를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 (0002) 우선배향성은 향상되었으나, XRD 패턴의 (0002) 피크 강도는 오히려 감소하였다. 박막 내에 첨가되는 B의 양이 증가할수록 결정립의 크기는 감소하였으며, B이 치환형자리에 위치함에 따라 (0002)면의 면간거리는 감소하였다.

Abstract We investigated the effects of B-doping on the growth mechanism of ZnO films. The B-doped ZnO films, which were widely applied for transparent conducting electrode, were deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition(PECVD) using diethylzinc(DEZ), N_2O , and B_2H_6 . The deposition conditions were a substrate temperature of $300^\circ C$, an rf power of 200W, and a chamber pressure of 1 Torr. At the given deposition condition, the growth rate of B-doped ZnO thin films was higher than that of undoped ones, but didn't change even with further increasing B_2H_6 flow rate and the interplanar distance between (0002) planes was reduced as B atoms substituted Zn sites.

I. 서론

ZnO는 분말, 소결체, 단결정 박막등의 형태로 제조되어 다양한 분야에 광범위하게 응용되고 있으며, 최근에는 전자 산업 분야에서 소자의 경량화, 소형화 추세에 따라 박막화하여 응용하는데 많은 관심을 두고서 연구되고 있다. ZnO를 이용한 박막소자(thin film devices)는 크게 압전성을 이용한 소자, 투명전극(transparent conducting electrode), 반도체를 이용한 소자로 나눌 수 있다.

이 중에서 투명전극은 기본적으로 큰 전기 전도도 및 가시광선에서의 높은 투광성을 가지고 있어야 하며, 이와 병행하여 적외선 영역에서의 높은 반사율을 가지고 있어야 한다. 현재 투명전극으로 상용화되어 널리 쓰이고 있는 In_2O_3 에 약 10wt% 정도의 Sn을 첨가한 물질인 ITO(indium tin oxide)는 전기적, 광학적 특성이 우수하여 태양전지의 window 및 LCD(liquid crystal display) panel의 투명전극으로 사용되고 있다. 그러나 ITO는 원료 물질인 In의 가격이 비싸기 때문에 생산단가가 높

은 것이 단점으로 지적되고 있다. 특히, 급격히 늘어나고 있는 투명전도막의 수요를 충족시키기 위해 대량생산체제를 유지해야 하는 경우 경제적 부담이 매우 커지게 된다. 뿐만 아니라, ITO를 이용한 a-Si 태양전지나 LCD 제조시 ITO가 플라즈마 상태에 노출될 경우 특성열화현상이 심각하여 큰 문제점으로 대두되고 있다.¹¹ 따라서 저가(low cost)이면서 안정한 특성을 지닌 새로운 투명전극 재료의 개발이 시급히 요청되고 있으며, 이 중 지금까지 ZnO가 가장 활발하게 연구되고 있다.

ZnO 박막을 증착하는 방법은 주로 sputtering과 CVD(chemical vapor deposition)이 널리 이용되고 있으며, 특히 sputtering법으로 증착한 ZnO 박막에 관한 연구는 이미 국내외에서 많이 행하여져 박막의 성장 및 특성에 관해서는 많이 알려져 있다.^{2~31} 최근에는 CVD에 의한 ZnO 박막 증착에 관한 연구가 많이 진행되고 있으며,^{4~5} 그 중에서도 특히 유기 원료를 이용한 MOCVD(metal-organic CVD)법을 많이 연구하고 있다.^{9~13}

결정질 ZnO 박막을 저온(300°C 이하)에서 합성하기 위한 방법으로는 PECVD(plasma-enhanced CVD)^{14~16}나 Photo-CVD^{17~18}등이 시도되었으나, 이들 연구는 보통 c축 배향성을 얻기위한 최적조건 확립을 중심으로 연구되었을 뿐, 도핑에 의해 전기적 특성을 향상시켜 투명 전극으로 응용을 하기 위한 연구는 아직까지 없었다. 따라서 본 연구에서는 PECVD법으로 B이 첨가된 ZnO 박막을 증착하고 그 특성을 분석함으로써, B 첨가가 ZnO 박막의 증착거동에 미치는 영향을 규명하고자 하였다.

II. 실험 방법

본 연구에서는 B를 첨가한 ZnO 박막을 PECVD[Anelva, model PED-301]를 이용하여 증착하였으며, 장비의 개략도는 Fig. 1과 같다. 전극의 크기는 지름이 20cm이고, 사용된 rf주파수는 13.56MHz였다. 실험에 사용한 Zn 원료는 Diethylzinc [(C₂H₅)₂Zn, alfa Chemical]이고, 산화제로는 N₂O [Air Product, 99.999%]를, 수송가스로는 Ar [한국특수가스, 99.999%]을, 첨가물로는 Ar에 희석시킨 2% B₂H₆ [한국특수가스]를 사용하였다. 기판은 Corning

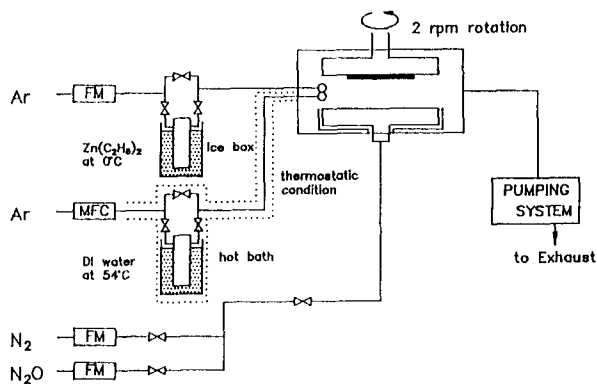


Fig. 1 Schematic diagram of PECVD apparatus.

7059 glass를 사용하였다.

DEZ(Diethylzinc)는 유량계(flowmeter)로 유량이 조절된 Ar을 원료액체 내로 bubbling하여 반응로(chamber)의 측면으로 유입되게 되는데, 반응로 내로 들어가는 유량은 원료와 반응로 사이에 있는 throttle valve에 의해 조절하였다. N₂O는 반응로 밑에서 별도의 관을 통해 주입시킴으로써 DEZ와 미리 반응하는 것을 방지하였다. 또한, 첨가제인 B₂H₆는 MFC(mass flowmeter controller)로 유량을 조절하여, 반응기 내부로 들어가는 관의 중간에서 DEZ와 미리 혼합하여 도입하였다. 반응로 내부 압력은 rough valve를 이용해 조절하였으며, ionization gauge로는 background 진공을, MKS사의 Baratron gauge로는 공정 중의 진공도를 측정하였다.

이때, DEZ 실린더는 ice bath에서 0°C가 유지되게 하여 5mmHg의 일정한 증기압을 갖도록 하였다. 기판온도와 rf power는 본 연구그룹의 선행된 연구결과¹⁹에서 가장 결정성이 우수한 박막이 얻어지는 것으로 밝혀진 300, 200W로 하였으며 DEZ의 유량은 300sccm으로 고정하였고, N₂O의 유량은 20sccm과 25sccm으로 하여 흘렸다. Ar로 희석된 2% B₂H₆는 MFC로 표시되는 유량범위로 5~30sccm 사이에서 변화시켰다. 반응로 내부압력은 rough valve를 완전히 열어 각 실험 조건마다 동일한 pumping 속도를 갖게 했으며, 이때 모든 증착 조건에서 1 Torr 정도가 유지되었다. 기판과 전극 간격은 8cm로 하였다. 기판인 corning 7059 glass는 크기 2.5cm×5cm로 잘라 호울더의 중앙부에 부착시켰으며, 호

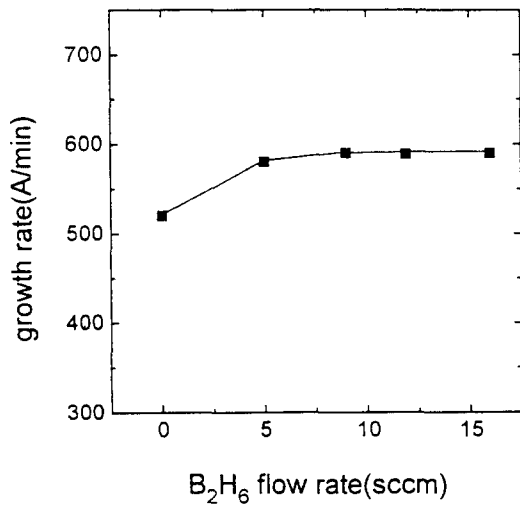


Fig. 2. Variation of growth rate of ZnO thin films as a function of B₂H₆ flow rates.

올더를 4rpm으로 회전시켜 균일한 막을 얻고자 하였다. 본 실험에서의 주요 증착 조건을 Table 1에 나타내었다.

박막의 두께는 박막의 일부분을 묶은 염산으로 에칭해내고 계단을 만든 후 Tencor사의 α -step을 사용하여 측정하였다. 박막의 결정 구조는 1cm×1cm 정도의 시편을 준비하여 RIGAKU사의 X-ray diffractometer로 분석하였다. 이때 사용한 X-ray는 Cu-K α line($\lambda=1.5405\text{\AA}$)이었다. 박막의 표면 및 단면 구조는 Jeol사의 JSM-35 (25kV)를 사용하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 B₂H₆의 첨가에 따른 증착속도의 변화를 나타내었다. 주어진 증착조건에서는 B를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 증

착속도가 더 크지만, B의 첨가량이 5sccm 이상에서는 B 첨가에 따른 증착속도의 변화가 크게 나타나지 않는다. CVD로 ZnO 박막을 증착하는 경우에 있어서 첨가물이 증착속도에 미치는 효과에 대해 보고된 문헌은 거의 없다. 다만, Gordon¹⁰⁻¹¹등이 보고한 바에 의하면 사용한 산화제의 첨가물의 종류에 따라서 증착속도가 증가 또는 감소하는 서로 다른 결과를 보이고 있으며, 이들은 증착속도가 감소하는 원인을 첨가물과 산화제가 기상 중에서 반응을 하기 때문이라고 설명하였다.

ZnO가 아닌 다른 물질의 증착 경우를 살펴보면, SiH₄기체를 사용하여 다결정 Si를 증착할 때 PH₃나 AsH₃를 첨가하게 되면 Si의 증착속도는 감소하고 B₂H₆를 첨가하면 증착속도가 증가한다고 알려져 있다. 이러한 증착거동에 대한 일반적인 해석은 PH₃나 AsH₃의 경우는 표면에 강하게 흡착을 하기 때문에 SiH₄의 흡착을 방해하여 증착속도를 감소시키며, B₂H₆은 BH₃ 형태의 자유기(radical)를 형성함으로써 SiH₄의 기상중 반응에 촉매역할을 하여 증착속도를 증가시킨다는 것이다.²⁰ 한편, Chang²¹은 첨가물 원자들의 전자 구조와 연관시켜 이러한 증착 특성을 설명하고자 하였다. 이 이론적 모델의 내용은, SiH₄은 분자 구조 및 결합 특성상 분자 주위는 음전하를 띠게 되어 양의 전하를 가지는 표면에서는 끌리게 되고 음의 전하를 가진 표면에서는 반발되게 되는데, Si 표면에 흡착된 B의 경우는 가전자수의 차이에 의해 흡착된 B 주위는 전자들이 부족한 상태가 되어 상대적으로 양의 전하를 가지게 되고, SiH₄과 같은 극성을 가진 분자들을 끌어당겨 증착속도를 증가시키며, 반대로 P나 As 원자들은 +5가이므로 Si

Table 1. Deposition conditions of PECVD

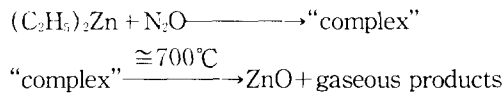
DEZ in ice bath(0°C)	300sccm Ar(99.999%)	5 torr
N ₂ O(99.999%)	20, 25 sccm	
B ₂ H ₆ (2%, Ar dilution)	5-30 sccm	no calib.
sub. (2.5cm×5cm)	Corning 7059	TAM cleaning
sub. rotation	4 rpm	
sub. temp.	300°C	
rf power	200W	
chamber pressure	1 torr	

표면에 흡착되면 음의 전하를 가진 표면을 형성하게 되어 SiH₄을 반발시키고 증착속도를 감소시키게 된다는 것이다.

SiH₄과 O₂를 이용하여 산화물인 SiO₂를 증착할 때 PH₃를 첨가하면 증착속도가 감소한다고 알려져 있으며, 이것도 앞서 다결정 Si 증착시와 마찬가지로 PH₃의 표면흡착에 의한 방해효과로 설명하고 있다. 이와는 달리 Learn²²⁾은 SiO₂ 증착시 PH₃를 첨가함으로써 증착속도가 오히려 증가하는 결과를 얻었다고 보고하였으며, 이러한 원인으로는 상대적으로 낮은 증착압력이 원인이 될 수 있다고 설명하였다.

이러한 문헌의 결과들을 종합해서 생각해보면 CVD에서 불순물 첨가에 의한 증착속도의 변화는 사용되는 기체, 도펀트의 종류 및 양, 증착조건 특히 증착온도와 증착압력에 크게 영향을 받는 것으로 생각된다. 이를 해석하기 위해서는 기상중의 반응에 미치는 영향과 기판 표면에서의 흡착에 미치는 효과를 고려함으로써 가능하며, 특히 첨가물과 원료 기체사이의 전자구조에 대한 고려도 해석의 한 방법으로 가능성을 알 수 있다. 이러한 고찰들을 본 연구결과에 적용시켜 보면 다음과 같다.

우선 DEZ는 전자결핍 화합물(electron deficient compound)이므로 전자쌍(electron pair)을 가진 분자들과 쉽게 결합을 하기 때문에 복합체를 기상 중에서 형성할 가능성이 높은데, DEZ과 N₂O간에 일어나는 반응은 Lau¹³⁾ 등이 제시한 바에 의하면,



와 같다. ZnO 박막의 증착이 이와 같은 기구에 의해서 일어난다고 가정하면, B₂H₆의 첨가는 우선 기상중에서 DEZ와 N₂O의 반응을 통한 복합체(complex)의 생성과정에 영향을 미치거나 기상중에 생성된 복합체가 기판표면에 흡착되는 두번째 단계에 영향을 미치게 되리라고 생각할 수 있다.

먼저 기상중의 반응에 대해 생각해 보면, B₂H₆가 분해된 종(species) 가운데 BH₂ 형태의 라디칼이 복합체를 형성하는 반응에 촉매 역할을 함으로써 증착속도의 증가에 기여하는

경우를 생각할 수 있다. 그런데 본 연구에서 이용된 PECVD법에서는 증착시 방전(glow discharge)에 의한 부가적 에너지가 반응에 기여하는 효과가 크기 때문에 이러한 라디칼의 기여도는 상대적으로 작을 것으로 생각된다.

다음은 기상중에서 생성된 복합체가 표면에 흡착하는 단계에서 영향을 미치는 경우이다. 플라즈마 내에서 분해된 B₂H₆의 활성종들(active species)이 표면에 먼저 흡착을 하게 된다고 가정했을 경우, 이들이 가지게 되는 전하가 기상 내에서 생성된 DEZ와 N₂O합성된 복합체의 전하와 서로 반대라고 하면 복합체들이 기판표면쪽으로 인력을 받게되어 증착속도가 증가할 수 있다. 박막 성장속도 증가의 또 다른 가능성은 분해된 B₂H₆의 활성종들이 박막 증착의 초기에 기판 위에서 먼저 흡착되어 산소와 반응한 후 ZnO 핵생성을 위한 이종 핵생성 자리(heterogeneous nucleation site)를 제공하는 데 있다고 생각된다. 이러한 이종 핵생성 자리는 핵 생성에 필요한 임계에너지를 낮추어 주므로 박막성장의 초기에 핵생성 자리는 핵 생성에 필요한 임계에너지를 낮추어 주므로 박막성장의 초기에 핵생성을 촉진시킬 뿐만 아니라, 성장이 진행되는 과정에서도 기상에서부터 고상으로의 상전이를 촉진 시킴으로써 박막의 성장속도를 증가시킬 수 있을 것으로 생각된다. 또한, B은 B₂O₃형태의 안정한 산화물을 잘 형성할 만큼 안정한 B-O 결합을 가지므로 기판표면에서 쉽게 산소원자와 반응하여 이종 핵생성 자리를 제공할 수 있을 것으로 생각된다.

이종 핵생성 자리 제공에 의한 박막 성장속도 증가 효과는 B 산화물의 양이 적어서 ZnO복합체의 흡착에 크게 영향을 미치지 않는 범위 내에 있을때만 효과가 있을 것으로 생각되며, 어느 정도 이상의 B양에서는 기판 표면에 흡착된 B₂H₆의 활성종들이 ZnO 복합체의 흡착을 방해하게 되므로 더 이상의 결정 성장속도 증가 현상은 관찰되지 않는다(Fig. 2). Fig. 3에 제시된 B 첨가에 의한 ZnO박막의 결정구조 변화는 B 산화물이 ZnO박막의 성장초기에 이종핵생성자리를 제공한다는 사실을 더욱 잘 입증한다.

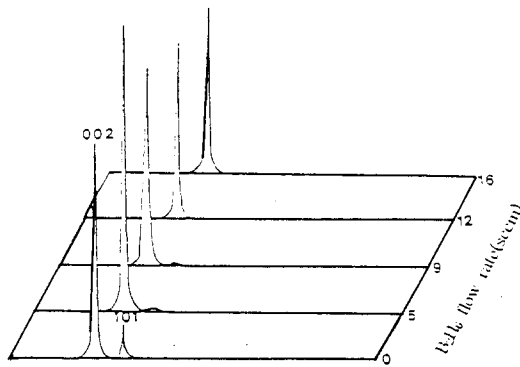


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of undoped and B-doped ZnO films

Fig. 3은 B를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 증착된 ZnO 박막의 XRD 결과를 비교한 것이다. Fig. 2에서 토의된 바와 같이 주어진 증착조건에서 B를 첨가하면 첨가하지 않은 경우보다 박막의 성장속도가 증가함에도 불구하고 ZnO 박막의 (0002) 우선배향성은 향상된다. 그러나 도핑농도가 증가함에 따라 (0002) 피크의 강도는 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 첨가되는 B_2H_6 의 양이 증가하여 Zn자리를 치환하는 B의 양이 증가하면 원자 크기 차이에 따른 격자뒤틀림의 정도가 커져서 박막의 결정성을 저하시키기 때문으로 생각된다.

B첨가에 의한 박막의 성장속도 증가로 박막의 결정성이 저하됨에도 불구하고 (0002) 우선배향성이 향상되는 현상은 매우 특이한 현상이다. ZnO는 hcp(hexagonal close packing) 구조를 가지고 있으며, (0002)면이 최밀면으로서 가장 낮은 표면에너지를 가지기 때문에 과포화도가 낮은 조건에서 성장된 대부분의 ZnO 박막은 에너지적으로 (0002) 우선배향성을 선호하게 된다.^{19, 24)} 그러나 박막의 성장속도가 매우 빠르거나 과포화도가 높은 조건에서 증착될 경우는 부착원자들이 열역학적으로 안정한 자리를 찾아갈 가능성이 줄어들기 때문에 (0002) 우선배향성 이외의 다른 배향성도 함께 나타나게 되어 박막의 배향성은 무질서하게 된다. 실제로 본 연구에서와 동일한 증착 방법으로 B를 첨가하지 않은 ZnO 박막을 성장시킨 선행된 실험결과¹⁹⁾에 의하면, DEZ의 챔버내 유입량을 크게 줄여

증착속도가 60~120 Å/min으로 한 경우에는 (0002) 우선 배향성이 우수한 ZnO 박막을 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 도핑하지 않은 ZnO 박막의 경우도 증착속도가 500 Å/min 이상으로 선행된 연구의 경우보다 아주 크기 때문에 표면의 원자들이 안정한 자리를 찾아갈 가능성이 상대적으로 적을 것으로 생각된다.

도핑을 함으로써 (0002) 우선배향성이 향상되는 결과는 다른 문헌에서의 보고들^{12, 23)}과는 상반되는 또 하나의 특이한 현상이다. ZnO 박막 증착시 다른 원소를 첨가하면 박막의 우선배향성이 변하게 되는데, Wenas등¹²⁾은 MOCVD법에 의한 ZnO 박막증착에서 B를 첨가할 경우 (0002) 배향성보다 (11 $\bar{2}$ 0) 및 (10 $\bar{1}$ 0) 배향성이 더 탁월함을 보고하였고, Minami등²³⁾은 스퍼터링에 의한 ZnO 박막 증착에서 Al을 첨가하면 (0002) 배향성과 (10 $\bar{1}$ 0) 배향성이 함께 나타나며 두께 방향으로의 성장이 진행됨에 따라 (10 $\bar{1}$ 0) 우선배향성이 탁월해짐을 보고하였다.

본 연구에서 얻어진 결과가 이러한 일반적인 현상과 상반된 결과를 보이는 것은 앞서 언급한 바와 같이 PECVD법에 의해 증착되는 ZnO 박막 형성의 초기에 B 산화물이 이중 핵생성자리를 제공한다든 사실과, 이중 핵생성 자리를 제공하는 B 산화물이 ZnO와 유사한 결정학적 구조를 가진다는데 그 원인이 있다고 생각된다. ZnO 박막 형성 초기에 이중 핵생성 자리를 제공하는 B 산화물은 대부분 B_2O_3 일 것으로 생각되며, B_2O_3 는 ZnO와 같이 hcp 구조를 가지기 때문에 초기에 형성되는 B_2O_3 핵들은 표면에너지를 최소화하려는 경향에 의해서 대부분 (0002) 우선배향성을 가지게 된다. 이러한 B_2O_3 핵들의 (0002)면은 산소가 최밀충진을 하는 면으로서 ZnO의 (0002)면과 산소의 배열방식에 있어서는 같은 구조를 가지므로 쉽게 ZnO 박막의 (0002) 우선배향성을 유도할 수 있을 것으로 생각된다.

첨가되는 B 산화물이 이중 핵생성 자리로서 작용한다는 사실은 ZnO 박막의 미세구조 관찰을 통해서도 확인할 수 있다. Fig. 4는 B 첨가 여부에 따르는 박막의 미세구조변화를 보여주는 전형적인 SEM 사진으로서 B를 첨

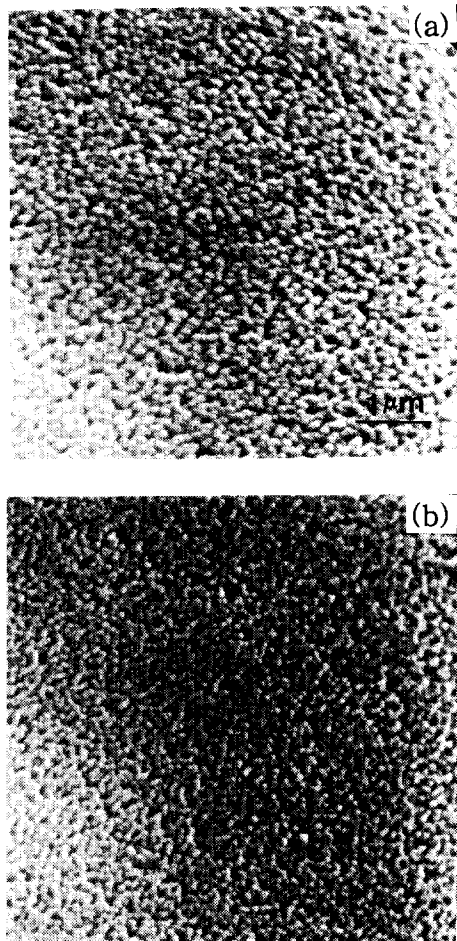


Fig. 4. Comparison of scanning electron micrographs of undoped and B-doped ZnO films

가하지 않은 경우는 결정립의 크기가 1800~2000 Å 정도이나, B₂H₆를 16sccm 정도 참가하면 900~1200 Å 정도로 줄어들고 있음을 보여 준다. B산화물은 ZnO 박막성장의 초기에 이중 핵생성 자리를 제공함으로써 ZnO 핵형성을 촉진시키는데, 이러한 핵형성의 촉진이 박막을 구성하는 결정립들의 크기를 작게 만들 것으로 생각된다. 도핑에 의한 ZnO 박막의 결정립 크기 감소 효과는 여러 문헌^{11) 12)}에서 보고된 바 있으나 그 원인에 대해서는 아직 밝혀지지 않았다.

Fig. 5에는 XRD결과에서 얻은 (0002)면의 격자상수의 변화를 나타내었다. B첨가량의 증가에 따라 (0002)면의 면간거리가 감소하는 경향을 보이는 것은 Zn이온보다 크기가 훨씬

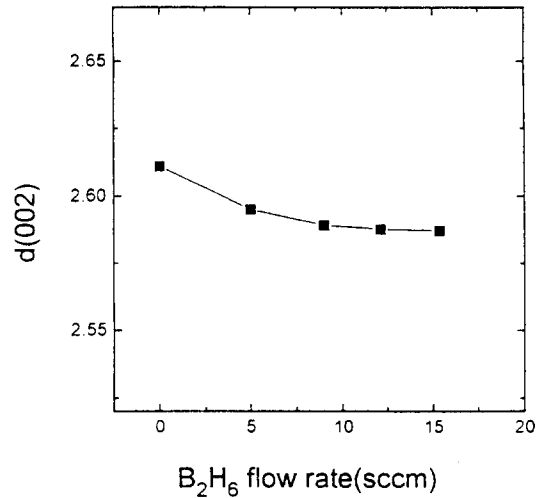


Fig. 5. Variation of interplanar distance between (0002) planes as a function of B₂H₆ flow rates.

작은 B이 박막내에 들어가서 Zn자리를 치환하기 때문으로 생각된다.

IV. 결 론

금속유기물인 DEZ[Diethylzinc, (C₂H₅)₂Zn]를 주 원료로, N₂O를 산화제로 하고, 도펀트로는 Ar으로 희석된 2% B₂H₆를 사용하여 플라즈마화학기상증착법으로 ZnO 박막을 제조하고 그 특성을 분석하였다. B₂H₆를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 성장속도가 더 컸으며, 이후 B₂H₆의 유량 16sccm까지는 증착속도가 거의 일정한 거동을 보였다. 이러한 현상을 첨가되는 B의 산화물이 ZnO 박막의 성장초기부터 이중 핵생성 자리로서 작용하기 때문인 것으로 생각되며, 이로 인해 ZnO 박막의 (0002) 우선배향성이 향상되고 결정립의 크기도 감소하였다. 또한, 첨가되는 B₂H₆의 양이 증가하면 Zn자리를 치환하는 B의 양이 증가하여, 크기 차이에 따른 격자퇴류의 정도가 커지고 박막의 성장속도 또한 증가하게 됨에 따라 박막의 결정성은 감소하였다. (0002)면의 면간거리는 Zn보다 크기가 작은 B이 Zn자리를 치환하는 양이 증가하면서 감소하였다.

감사의 글

“본 연구는 90년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해서 이루어졌습니다.”

REFERENCES

1. S. Major, K.L. Chopra, *Solar Energy materials*, Vol. 17, 319 (1988).
2. 강창식, 김영진, 김윤호, 김형준, 한국결정학회지, 제2권 2호, 1 (1991).
3. 이용의, 양형국, 김영진, 한정인, 김형준, 한국재료학회지, 제4권 7호, 783 (1994).
4. T. Minami, H. Nanto, S. Takata, *Appl. Phys. Lett.*, 441(10), Vol. 15, 958 (1984).
5. T. Minami, H. Nanto, S. Shoosi, S. Takata, *J. Appl. Phys.*, Vol. 55, 1029 (1984).
6. T. Minami, H. Nanto and S. Takata, *Thin Solid Films*, Vol. 124, 43 (1985).
7. T. Minami, K. Oohashi and S. Takata, *Thin Solid Films*, Vol. 193/194, 721 (1990).
8. T. Minami, H. Sato, H. Imamoto and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 31, 1257 (1992).
9. M. Konagai, M. Yoshino et al. *J. Appl. Phys.* Vol. 70(11), 7119 (1991).
10. R.G. Gordon, J. Hu, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139(7), 2014 (1992).
11. R.G. Gordon, J. Hu, *J. Appl. Phys.*, Vol. 71 (2), 880 (1992).
12. W.W. Wenas, A. Yamada, M. Konagi, and K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, L441 (1991).
13. C.K. Lau, S.K. Tikku, K.M. Lakin, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 127(8), 1843 (1980).
14. M. Shimizu, T. Horrii, T. Shiosaki, A. Kawabata, *Thin Solid Films*, Vol. 6, 149 (1982).
15. M. Shimizu, Y. Matasueda, T. Shiosaki, *J. Cryst. Growth*, 71, 209(1985)
16. 김영진, 김형준, 한국재료학회지, 제4권, 2호, 90 (1994).
17. M. Shimizu, A. Monma, T. Shiosaki, A. Kawabata, *J. Cryst. Growth* 94, 895(1989)
18. M. Shimizu, M. Tanizama, T. Shiosaki, A. Kawabata, *J. Cryst. Growth* 89, 365(1988)
19. 김영진, "플라즈마 화학기상 증착법에 의한 ZnO 박막 증착 및 특성 연구," 박사학위논문, 서울대, 1991.
20. S.M. Sze, "*VLSI Technology*" second edition, McGraw Hill Book Company (New York, 1988), pp. 238-253,
21. Chin-An Chang, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 123(8), 1245 (1976).
22. J. Learn, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 132(2), 405 (1985)
23. T. Minami, H. Sato, S. Takata, N. Ogawa, and T. Mouri, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 31 (1992) L1106.
24. K. Wasa and S. Hayakawa, "*Handbook of Sputter Deposition Technology*," Noyes Publication (New Jersey, 1992), Chap. 5.