Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 23, No. 4, p. 280, April 2010.

논 문 23-4-4

급속 열처리 온도 변화에 따른 AZO 박막의 구조, 전기 및 광학적 특성

Structural, Electrical, and Optical Properties of AZO Thin Films Subjected to Rapid Thermal Annealing Temperature

정재용[1], 조신호[2,a]
(Jaeyong Jung[1] and Shinho Cho[2,a])

Abstract

We have investigated the influence of rapid thermal annealing (RTA) temperature on properties of Al-doped zinc oxide (AZO) thin films deposited on glass substrate by using radio-frequency magnetron sputtering. The RTA is performed in a nitrogen ambient in the temperature range from 300 to 600℃ for 1 minute in a rapid thermal annealer after growing the AZO thin films. The crystallographic structure and the surface morphology of AZO thin film are measured by using X-ray diffraction, and atomic force microscopy and scanning electron microscopy, respectively. The optical transmittance of the deposited thin films is examined in the wavelength range of 300-1100 nm, where the average transmittance is above the 90% in the visible and near-infrared regions. The optical bandgap is calculated from the Tauc's model, and it shows a significant dependence on the RTA temperature. As for the electrical properties of the thin films, the AZO thin film annealed at 400℃ shows the lowest electrical resistivity of 8.6×10^{-3} Ωcm and the Hall mobility of 11.3 cm^2/V-sec. These results suggest that the RTA temperature is an important parameter to influence on the structural, electrical, and optical properties of AZO thin films.

Key Words : AZO, Thin film, RF magnetron sputtering, Rapid thermal annealing

1. 서 론

투명한 유리 기판위에 증착되는 Al 도핑된 ZnO (AZO) 박막은 높은 화학, 물리적 안정성과 90% 이상의 높은 광투과율, ~10^{-3} Ωcm 수준의 낮은 전기 비저항, 제조 공정에서 열적 특성의 안정화로 인하여 액정 디스플레이, 플라즈마 디스플레이와 같은 평판 디스플레이, 유기발광소자, 태양광 소자의 투명 전도막으로 개발될 수 있어 많은 관심을 끌고 있다[1,2]. 종래에 투명 전극으로 사용되어온 산화 물질로는 In_2O_3, SnO_2, CdO, Cd_2SnO_4가 있다. 이들 중에서 주석 (Sn)을 도핑한 ITO ($In_{1-x}Sn_xO_3$)는 전기 전도도와 광학적 특성이 우수하여 널리 사용되고 있지만, 인듐 (In)의 고비용, 저온과 저전력에서 증착의 어려움, 액정 디스플레이의 투명 전극으로 사용시 400℃ 이상의 높은 공정 온도와 수소 플라즈마 분위기에서 장시간 노출되면 열화로 인하여 광학적 특성의 저화를 발생하는 문제점이 있다.

이러한 ITO 물질의 단점을 극복하기 위한 방안으로, 상온에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지를 갖는 ZnO 투명 전극의 연구가 현재 활발하게 진행되고 있다[3]. 특히, ZnO 박막의 전기 전도도를 향상시키고 대기 중에 우수한 전기 및 광학적 특

1. 고려대학교 신소재공학과
2. 신라대학교 전자재료공학과
(부산시 사상구 괘법동 산1-1)
a. Corresponding Author : scho@silla.ac.kr
접수일자 : 2010. 2. 2
1차 심사 : 2010. 3. 19
심사완료 : 2010. 3. 23

성을 유지하기 위하여 Al, In, Ga, B 등의 불순물을 도핑하는 연구 결과들이 많이 발표되고 있으며, 이중에서 Al 도핑된 ZnO는 광학적 특성이 뛰어나고 자외선 차단 효과와 높은 전기 전도도, 가시광 영역에서의 높은 투과율, 낮은 온도에서 성장이 가능하기 때문에 ITO를 대체할 수 있는 가장 유망한 물질로 알려지고 있다.

일반적으로 AZO 투명 전도막은 MOCVD (metal organic chemical vapor deposition)[4], 원자층 증착법 (atomic layer deposition)[5], 스퍼터링법[6], 펄스 레이저 증착법 (pulsed laser deposition)[7], sol-gel 법[8]으로 성장된다. 이러한 방법들 중에서, 라디오파 (radio frequency: RF) 마그네트론 스퍼터링법은 비교적 낮은 온도에서 증착이 가능하고 박막의 물성 조절이 용이하여 선호되고 있다. Hsu 등[9]은 전기적 특성을 향상시키기 위하여 유리 기판 상부에 서로 다른 RF 파워, 스퍼터링 압력, 두께, 열처리의 증착 조건으로 두께 150 nm의 ZnO 버퍼층을 먼저 증착한 다음에 AZO 박막을 성장시켰다. 이 결과로 AZO 박막은 우수한 광학 특성을 갖는 편평한 표면을 보였고, 최적의 박막은 가시광 영역에서 약 85%의 광학 투과율과 6.75×10^{-4} Ωcm의 전기 비저항을 나타냄을 보고하였다. Jeong 등[10]은 RF 파워를 150 W로 고정한 상태에서 타겟과 기판 사이의 거리를 조정하면서 성장시킨 박막의 구조, 전기, 광학 특성을 발표하였다. Yang 등[11]은 증착 변수로 스퍼터링 가스의 유량비와 RF 파워를 선정하여 4.6×10^{-4} Ωcm의 전기 비저항값과 93%의 광학 투과율을 나타내는 박막을 성장시켰다.

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 AZO 박막을 성장시킨 후에 다양한 급속 열처리 온도를 증착 변수로 선택하여 증착된 박막의 구조, 전기, 광학적 특성을 조사하였다. 후열처리 방법은 반도체 박막내의 결함과 내부 응력을 제거하고, 도핑된 불순물의 확산을 도와 박막의 재결정화를 촉진시켜 박막의 전기 및 광학적 특성을 향상시키는 기술로 널리 알려져 있으나, 물질에 따라서 최적의 상태를 만드는 열처리 온도가 다르기 때문에 이에 대한 연구는 절실히 요청된다.

2. 실 험

본 연구에 사용된 여러 온도에서 급속 열처리된 AZO 박막은 RF (13.56 MHz) 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 유리 기판 위에 성장되었다. 기판은 유리 (Corning 2010)를 사용하였으며, 메탄올, 아세톤, 증류수의 순서대로 각각 10분 동안 초음파 세척을 실시하였다. 타겟은 직경 2인치, 두께 0.25 인치를 갖는 Al_2O_3 (2 wt.%)가 도핑된 ZnO (순도 99.99%)를 사용하였다.

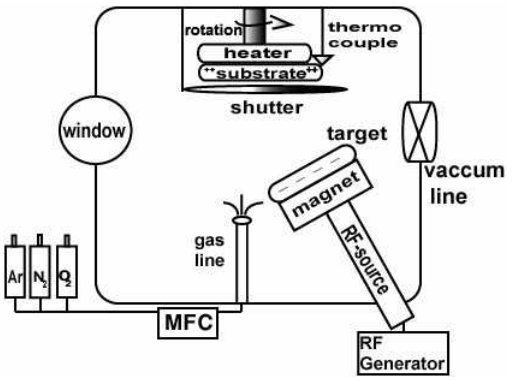


그림 1. RF 마그네트론 스퍼터링 장치의 도식도.
Fig. 1. The schematic view of RF magnetron sputtering system.

그림 1은 본 연구에 사용된 스퍼터링 장치의 도식도를 나타낸 것이다. 챔버 안의 초기 진공도는 잔류 가스에 의한 박막 오염을 방지하기 위하여 로터리 펌프와 터보 펌프를 사용하여 진공도 5.0×10^{-6} Torr까지 배기하였다. 스퍼터링 가스로 Ar을 사용하였으며, MFC (mass flow controller)를 조절하여 챔버 내에 56 sccm의 Ar 가스를 주입하여 증착시 압력을 3.5×10^{-2} Torr로 유지하였다. 할로겐 램프를 사용하여 증착 온도를 300℃로 유지하였고, 기판과 타겟 사이의 거리를 4 cm로 고정하였다. RF 파워는 70 W를 공급하였고, 시편 고정대를 20 rpm으로 회전시켰다. 본 증착에 앞서 30분 동안 예비 스퍼터링을 수행하여 타겟의 이물질을 제거하고, 최적의 조건을 형성한 다음에 AZO 박막을 성장시켰다. 성장 후, AZO 박막을 질소 가스 분위기에서 1분 동안 각각 온도 300℃, 400℃, 500℃, 600℃에서 급속 열처리를 수행하였다.

AZO 박막의 결정 구조를 분석하기 위하여 Cu-Kα 복사선 (파장: 1.54 Å)을 사용하는 X-선 회절 (x-ray diffraction: XRD, XRD-6000, Shimadzu) 실험을 수행하였으며, 박막의 미세 표면 형상은 원자주사현미경 (atomic force microscope: AFM, XE-100, Park Systems)과 전자주사현미경 (scanning electron microscopy: FE-SEM, Hitachi)을 사용하여 관측하였다. 박막의 전기적 특성은 Hall 측정장비

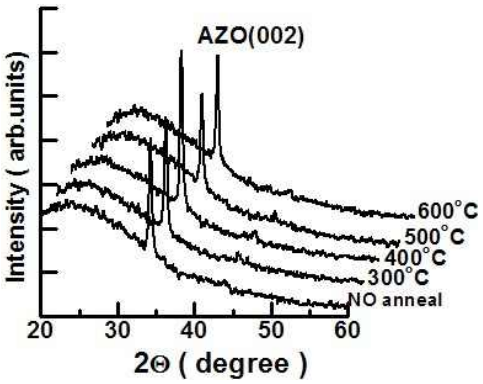


그림 2. 서로 다른 온도에서 급속 열처리된 AZO 박막의 XRD 패턴.

Fig. 2. XRD patterns of AZO thin films annealed at various RTA temperatures.

(HMS 5500, Ekopia)를 사용하여 조사하였고, 박막의 흡수율은 UV-VIS spectrophotometer (UV-2410 PC, Shimadzu)를 사용하여 파장 영역 300-1100 nm에서 측정하였다. 이 측정 결과를 기반으로 하여 광학 밴드갭 에너지를 계산하였다

3. 결과 및 고찰

그림 2는 급속 열처리를 하지 않은 박막과 온도 300℃, 400℃, 500℃, 600℃에서 급속 열처리를 수행한 AZO 박막을 XRD로 측정한 결과를 나타낸 것이다. 모든 시편의 경우에, 34.3°에서 회절 신호가 관측되었다. 이것은 AZO (002)면에서 회절된 신호이며, 기판에 수직인 c-축 방향을 따라 우선 성장되는 육방 우르짜이트 (hexagonal wurtzite) 구조임을 의미한다[3]. 급속 열처리 온도가 증가함에 따라 AZO (002)면에서 회절된 피크의 세기는 점차적으로 증가하는데, 400℃에서 최대값을 나타내었고, 열처리 온도가 더욱 증가하자 회절 피크의 세기는 감소하는 경향을 보였다. 400℃에서 열처리된 AZO 박막의 반치폭의 크기는 0.32°이었다.

그림 3은 서로 다른 온도에서 급속 열처리된 AZO 박막의 표면 형상과 측면 모습을 SEM으로 측정한 결과를 나타낸 것이다. 그림 3(a)와 (f)에서 보듯이, 급속 열처리를 수행하지 않은 시편의 경우에, 결정 입자의 평균 크기는 약 45 nm, 밀도는 $4.0x10^{10}$ 개/cm^2 이었으며, 기둥 형태로 비교적 균일한 육각형 구조를 가지고 있으며, 성장된 박막의

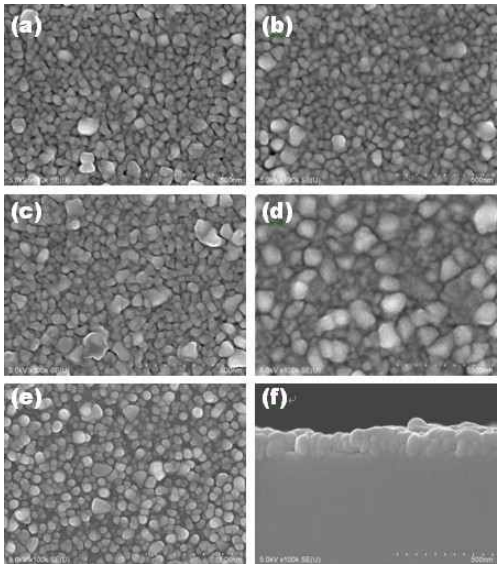


그림 3. 급속 열처리 온도 (a) 0℃, (b) 300℃, (c) 400℃, (d) 500℃, (e) 600℃에서 열처리된 AZO 박막의 SEM 표면 형상과 측면 모습.

Fig. 3. SEM images of AZO thin films annealed at RTA temperatures of (a) 0℃, (b) 300℃, (c) 400℃, (d) 500℃, (e) 600℃, and (f) the side-view of the sample.

두께가 약 150 nm 임을 알 수 있다. 급속 열처리 온도가 0℃에서 500℃로 증가함에 따라 결정 입자의 크기는 증가하였으나, 급속 열처리 온도 600℃에서는 결정 입자의 크기가 감소하였다. 500℃에서 급속 열처리한 시편의 경우에 결정 입자의 평균 크기는 110 nm 이었다. 급속 열처리 온도가 증가할수록 입자의 밀도가 전반적으로 증가하는 경향을 보였는데, 결정 입자의 최대 밀도는 400℃에서 $6x10^{10}$ 개/cm^2 이었다.

그림 4는 서로 다른 온도로 급속 열처리한 AZO 박막을 AFM으로 촬영한 결과를 나타낸 것이다. 열처리를 행하지 않은 박막의 경우에 결정 입자의 크기는 평균 26 nm 이었으며, 박막 표면의 거칠기 정도를 나타내는 제곱 평균값 (root mean square: rms)은 14 nm 이었다. 급속 열처리 온도가 증가함에 따라 형성되는 결정 입자들의 크기는 전반적으로 증가하였고, 결정 입자들이 중복되어 합쳐지는 경향을 보였다. 급속 열처리 온도가 300℃에서 600℃

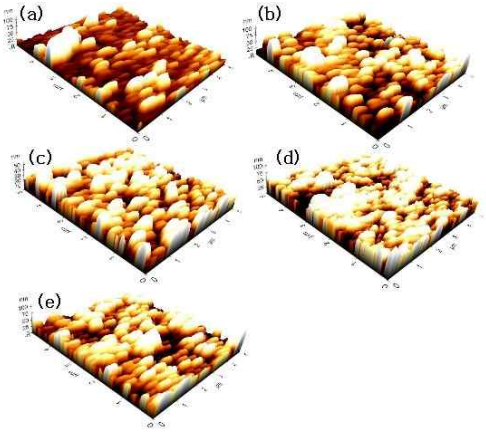


그림 4. 급속 열처리 온도 (a) 0℃, (b) 300℃, (c) 400℃, (d) 500℃, (e) 600℃에서 열처리된 AZO 박막의 AFM 상.

Fig. 4. AFM images of AZO thin films annealed at RTA temperatures of (a) 0℃, (b) 300℃, (c) 400℃, (d) 500℃, and (e) 600℃.

로 증가할 때 rms 값은 17 nm에서 15 nm로 약간 감소하였다. 그림 4(c)에서 보듯이, 400℃에서 급속 열처리된 박막의 경우에 표면의 거칠기와 결정 입자의 크기가 비교적 고르게 분포하며 육각형 형태의 입자들이 유리 기판 위에 성장되어 있음을 관측할 수 있다.

그림 5는 서로 다른 측정 방법인 XRD, SEM, AFM을 사용하여 서로 다른 급속 열처리 온도에서 결정한 AZO 박막에 형성된 결정 입자의 크기를 나타낸 것이다. XRD 측정 데이터는 Scherrer의 식 [12],

$$d = C\frac{\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

을 사용하면 결정 입자의 크기 d를 계산할 수 있다. 여기서 B는 XRD 신호의 반치폭 (단위: 라디안), λ는 X-선의 파장 (1.54 Å), θ는 Bragg 회절각, C는 상수 (C=1)를 나타낸다. 식 (1)을 사용하여 계산한 결정 입자의 크기는 급속 열처리를 행하지 않은 시편의 경우에 31 nm (AFM 측정: 26 nm, SEM 측정: 45 nm)이었다. 급속 열처리 온도가 증가함에 따라 결정 입자의 크기는 전반적으로 증가하는 경향을 보였으며, 400℃에서 열처리한 박막의

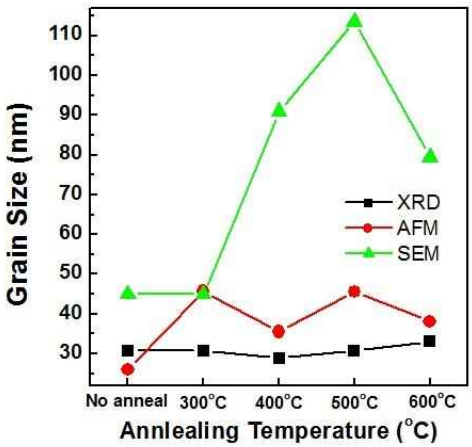


그림 5. XRD, SEM, AFM으로 결정된 AZO 박막의 결정 입자의 크기.

Fig. 5. The size of crystalline grains determined by using XRD, AFM, and SEM.

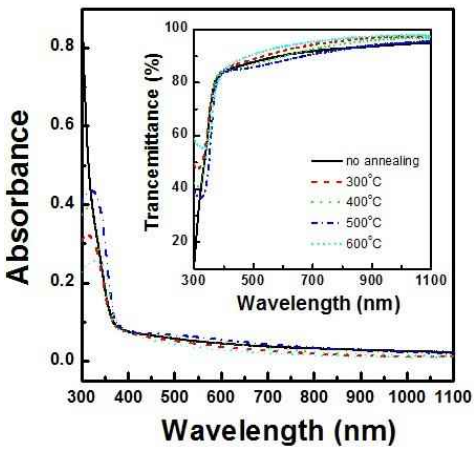


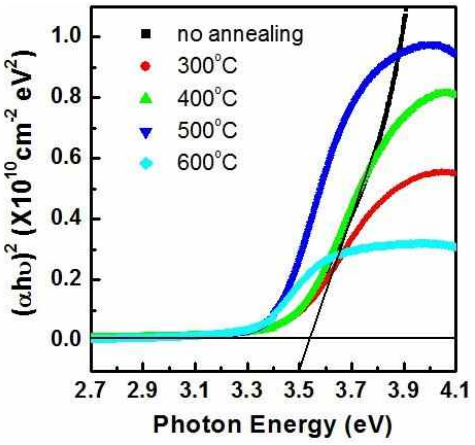
그림 6. 여러 온도에서 급속 열처리된 AZO 박막의 광학 흡수율 스펙트럼. 삽입 그림은 투과 스펙트럼을 파장의 함수로 나타낸 것이다.

Fig. 6. Optical absorbance spectra of AZO thin films annealed at various RTA temperatures. The inset indicates the transmittance spectra measured as a function of wavelength.

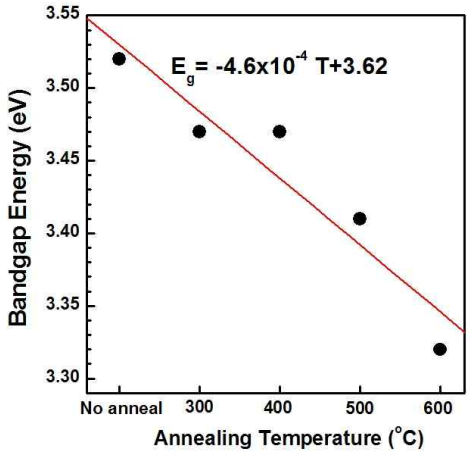
경우에 결정 입자의 크기는 최소값인 29 nm 이었다(AFM 측정: 26 nm, SEM 측정: 91 nm). AFM과

SEM으로 관측되는 박막의 결정 입자들은 실제적으로 작은 입자들이 서로 합쳐져 있는 것이기 때문에 XRD 측정 결과로 얻은 결정 입자의 크기와 약간 차이를 보이는 것으로 사료된다[13]. 이 실험 결과는 적당한 온도에서 수행하는 급속 열처리 효과는 AZO 박막의 결정성과 크기를 제어하는 도구로 사용될 수 있음을 알려준다.

그림 6은 서로 다른 온도에서 급속 열처리된 AZO 박막의 광학 흡수율을 파장 영역 300-1100 nm에서 측정한 결과를 나타낸 것이다. 가시광과 근적외선 영역에서 흡수율은 급격히 감소하여 평균 5% 이내의 값을 가졌다. 한편, 흡수율 A와 투과율 T(%) 사이의 관계식, A=-log(T/100)을 사용하여 계산한 AZO 박막의 평균 투과율은 급속 열처리 온도와 관계없이 파장 영역 400-1100 nm에서 90% 이상 이었으며, 특히 400℃에서 급속 열처리한 시편의 경우에 평균 투과율은 95% 이상 이었다[그림 6의 삽입 그림 참조]. 이 결과는 XRD, SEM과 AFM 측정에서 보듯이, 400℃에서 급속 열처리한 박막의 경우에 결정 입자의 크기 분포는 비교적 균일하며 미세 틈의 형성이 작고, 결정성이 우수하며, 광학 투과율 측정시 입사하는 빛이 박막 내부에 존재하는 미세 틈과 산란하는 확률이 작아서 가시광과 근적외선 영역에서 매우 뛰어난 투과율을 나타내는 것으로 판단할 수 있다. 광학 투과율 스펙트럼의 흡수단 근처에서 반사율은 무시할 수 있을 정도로 매우 작기 때문에, 두께 t를 갖는 박막의 광학 흡수 계수 α는 $\alpha = -\ln T/t$ 으로 결정할 수 있다[14]. 본 실험에서 증착된 박막의 두께는 150 nm 이었다. 그러므로 광학 밴드갭 에너지 E_g는 잘 알려진 Tauc의 접근 모델 [15], $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$을 사용하여 결정할 수 있다. 여기서 $h\nu$는 입사 광자의 에너지, A는 상수를 나타낸다. 그림 7(a)는 x축을 입사 광자의 에너지, y축을 $(\alpha h\nu)^2$으로 선택하여 측정한 데이터의 값을 나타낸 것이다. 광학 밴드갭 에너지 E_g 값은 그림 7(a)에서 증가하는 흡수단 영역의 측정값을 가장 잘 맞추는 선을 그어서 y축의 값이 영이 되는 지점과 만나는 점으로 결정하였다. 급속 열처리를 수행하지 않은 AZO 박막의 밴드갭 에너지는 3.52 eV 이었고, 열처리 온도 300℃, 400℃, 500℃, 600℃로 증가함에 따라 밴드갭 에너지는 각각 3.47, 3.47, 3.41, 3.32 eV로 감소하였다. 그림 7(b)는 그림 7(a)에서 결정한 밴드갭 에너지를 급속 열처리 온도의 함수로 나타내어 온도 계수를 결정한 것을 나타낸 것이다. 측정 데이터를 가장 잘 맞추는 선은 E_g=-4.6x10^{-4} T+3.62 이었으며, 여기서 T는 급속 열처리 온도 (℃)를 나타낸다. 급속 열처리 온도가 100℃ 증가함에 따라 밴드갭 에너지는 0.046 eV 감소함을 의미한다.



(a)



(b)

그림 7. (a) 여러 온도에서 급속 열처리된 AZO 박막에서 $(\alpha h\nu)^2$을 광자 에너지의 함수로 나타낸 그림, (b) 급속 열처리 온도의 함수로 나타낸 AZO 박막의 밴드갭 에너지.

Fig. 7. (a) Plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs photon energy $h\nu$ for the AZO thin films annealed at various RTA temperatures, and (b) bandgap energy of AZO thin films as a function of RTA temperature.

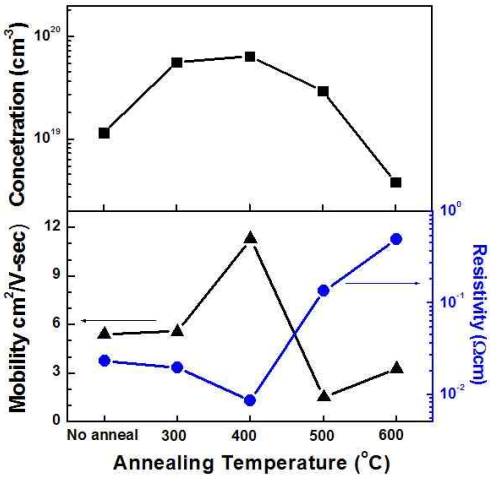


그림 8. 급속 열처리 온도의 함수로 측정한 AZO 박막의 전하 운반자 농도, 홀 이동도와 전기 비저항.

Fig. 8. Charge carrier concentration, Hall mobility, and electrical resistivity of AZO thin films measured as a function of RTA temperature.

그림 8은 급속 열처리 온도 변화에 따른 AZO 박막의 전하 운반자의 농도, 홀 이동도, 비저항값을 나타낸 것이다. 급속 열처리를 수행하지 않은 시편의 경우에 전기 비저항 값은 2.3×10^{-2} Ωcm 이었으며, 400℃로 급속 열처리한 시편의 비저항 값은 8.6×10^{-3} Ωcm로 감소하는 경향을 보였다. 전하 운반자의 농도와 이동도는 열처리를 수행하지 않은 시편의 경우에 각각 1.2×10^{19} cm^{-3}, 5.4 cm^2/V-sec에서 온도 400℃로 열처리를 수행한 시편의 경우에 각각 6.4×10^{19} cm^{-3}, 11.3 cm^2/V-sec으로 증가하였으나, 급속 열처리 온도가 400℃를 넘어서자 AZO 박막의 전하 운반자의 농도와 이동도 값은 현저하게 감소하였고, 전기 비저항 값은 크게 증가하였다. 이 결과는 XRD, SEM과 AFM 데이터에서 보는 바와 같이, 400℃에서 급속 열처리한 AZO 박막에서 결정 입자의 높은 결정성과 밀접한 관계를 제공한다.

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 유리 기판 위에 증착한 AZO 박막의 급속 열처리 온도 변화에 따른 구조, 전기 및 광학적 특성을 조사하였다. XRD, SEM, AFM 데이터 측정 결과로부터, AZO 박막은 기판에 수직인 C-축 방향으로 우선 성장되었고, 박막 성장 후 급속 열처리 온도가 결정 입자의 형상과 크기, 표면 거칠기의 크기에 영향을 미치는 중요한 변수임을 확인할 수 있었다. AZO 박막의 광학 흡수율 스펙트럼 측정 결과로부터 박막의 평균 투과율은 가시광과 근적외선 영역에서 90% 이상이었으며, 광학 밴드갭 에너지는 급속 열처리 온도에 상당한 의존성을 보였다. 박막의 전기적 특성의 경우에, 400℃에서 급속 열처리한 시편에서 전하 운반자의 농도와 홀 이동도의 값은 최대값을 가졌고, 전기 비저항의 값은 최소값을 나타내었다.

참고 문헌

[1] S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee, and J. H. Boo, “Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties”, Thin Solid Films, Vol. 435, p. 78, 2003.

[2] Y. S. Jung, H. W. Choi, K. H. Kim, S. J. Park, and H. H. Yoon, “Properties of AZO thin films for solar cells deposited on polycarbonate substrates”, J. Korean Phys. Soc., Vol. 55, p. 1945, 2009.

[3] S. Cho, “Structural and optical properties of ZnO films grown on sapphire substrates subjected to substrate temperature”, J. Korean Phys. Soc., Vol. 49, p. 985, 2006.

[4] M. E. Fragala, G. Malandrino, M. M. Giangregorio, M. Losurdo, G. Bruno, S. Lettieri, L. S. Amato, and P. Maddalena, “Structural, optical, and electrical characterization of ZnO and Al-doped ZnO thin films deposited by MOCVD”, J. Crys. Growth, Vol. 277, p. 327, 2005.

[5] S. J. Kwon, “Effect of precursor-pulse on properties of Al-doped ZnO films grown by atomic layer deposition”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, p. 1062, 2005.

[6] Z. H. Zhang, Z. Z. Ye, D. W. Ma, L. P. Zhu, T. Zhou, B. H. Zhao, and Z. G. Fei, “Preparation and characteristic of p-type ZnO films by Al-N codoping technique”, Mater. Lett., Vol. 59, p. 2732, 2005.

[7] H. Ko, W. M. Kumar, R. M. Mehra, A. Wakahara, M. Ishida, and A. Yoshida, “Pulsed laser deposition of epitaxial Al-doped ZnO film on sapphire with GaN buffer layer”, Thin Solid Films, Vol. 484, p. 174, 2005.

[8] 신현호, 강성준, 윤영섭, “Sol-gel 법으로 제작한 Al-doped ZnO 박막의 도핑 농도 및 열처리 온도에 따른 광학적 및 전기적 특성”, 전자공학회논문집, 44권, p. 408, 2007.

[9] C. Y. Hsu, T. F. Ko, and Y. M. Huang, "Influence of ZnO buffer layer on AZO film properties by radio frequency magnetron sputtering", J. European Ceramic. Soc., Vol. 28, p. 3065, 2008.

[10] S. H. Jeong and J. H. Boo, “Influence of targe-to-substrate distance on the properties of AZO films grown by RF magnetron sputtering", Thin Solid Films, Vol. 447-448, p. 105, 2004.

[11] W. Yang, Z. Liu, D. L. Peng, F. Zhang, H. Huang, Y. Xie, and Z. Wu, "Room-temperature deposition of transparent conducting Al-doped ZnO films by RF magnetron sputtering method", Appl. Surf. Sci., Vol. 255, p. 5669, 2009.

[12] S. S. Lin, J. L. Huang, and P. Sajgalik, "Effects of substrate temperature on the properties of heavily Al-doped ZnO films by simultaneous r.f. and d.c. magnetron sputtering", Surf. Coating Technol., Vol. 190, p. 39, 2005.

[13] 황동현, 손영국, 조신호, “Al 도핑된 ZnO 박막에서 방출되는 보라색 발광 스펙트럼”, 전기전자재료학회논문지, 20권, 4호, p. 318, 2007.

[14] 조신호, “O_2/Ar 혼합 유량비를 변수로 갖는 라디오파 마그네트론 스퍼터링으로 성장된 ZnO 박막의 특성”, 전기전자재료학회논문지, 20권, 11호, p. 932, 2007.

[15] H. Ko, W. P. Tai, K. C. Kim, S. H. Kim, S. J. Suh, and Y. S. Kim, “Growth of Al-doped ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering", J. Crys. Growth, Vol. 277, p. 352, 2005.