

ZnO 초박막의 두께 변화에 따른 구조적, 전기적, 광학적 특성 변화 연구

강경문¹ · Wang Yue¹ · 김민재¹ · 이홍섭² · 박형호^{1,†}

¹연세대학교 신소재공학과, ²강원대학교 재료공학과

The Structural, Electrical, and Optical Properties of ZnO Ultra-thin Films Dependent on Film Thickness

Kyung-Mun Kang¹, Yue Wang¹, Minjae Kim¹, Hong-Sub Lee², and Hyung-Ho Park^{1,†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Kangwon National University,

1 Kangwondaehak-gil, Chuncheon, Gangwon 24341, Korea

(Received June 10, 2019; Corrected June 18, 2019; Accepted June 28, 2019)

초 록: 원자층 증착법(ALD: atomic layer deposition)으로 150°C에서 성장된 zinc oxide (ZnO) 초박막의 두께 변화에 따른 구조적, 전기적, 광학적 특성을 조사하였다. ZnO 박막을 증착하기 위해 금속 전구체와 반응물로 각각 diethylzinc와 deionized water를 사용하였다. ALD 사이클 당 성장률은 150 °C에서 약 0.21 nm/cycle로 일정 하였으며, 50 사이클 이하의 샘플들은 초기 ALD 성장 단계에서 상대적으로 얇은 두께로 인하여 비정질 성질을 갖는 것으로 보였다. 100 사이클에서 200 사이클로 두께가 증가함에 따라 ZnO 박막의 결정성이 증가하였고 hexagonal wurtzite 구조를 보였다. 또한, ZnO 박막의 입자 크기가 ALD 사이클의 수의 증가에 따라 증가되었다. 전기적 특성 분석 결과 박막 두께의 증가에 따라 비저항 값이 감소하였으며, 이는 박막 두께 증가에 따른 입자 크기 증가 및 결정성 개선으로 더 두꺼운 ZnO 박막에서 입자 경계의 농도 감소와 상관 관계가 있음을 알 수 있었다. 광학적 특성 분석 결과 근 자외선 영역 (300 nm~400 nm)에서의 밴드 엣지 흡수가 증가 및 이동되었는데 이 현상은 ZnO 박막 두께의 증가에 따른 캐리어 농도의 증가가 기인 한 것으로, 이 결과는 박막 두께의 증가에 따른 저항률 감소와 잘 일치한다. 결과적으로 박막의 두께가 증가하면 막 면의 응력이 완화되어 밴드 갭이 감소하고 결정성 및 전도성이 향상됨을 알 수 있었다.

Abstract: We investigated the structural, electrical and optical properties of zinc oxide (ZnO) ultra-thin films grown at 150°C by atomic layer deposition (ALD). Diethylzinc and deionized water were used as metal precursors and reactants, respectively, for the deposition of ZnO thin films. The growth rate per ALD cycle was a constant 0.21 nm/cycle at 150°C, and samples below 50 cycles had amorphous properties due to the relatively thin thickness at the initial ALD growth stage. With the increase of the thickness from 100 cycles to 200 cycles, the crystallinity of ZnO thin films was increased and hexagonal wurtzite structure was observed. In addition, the particle size of the ZnO thin film increased with increasing number of ALD cycles. Electrical properties analysis showed that the resistivity value decreased with the increase of the thin film thickness, which is correlated with the decrease of the grain boundary concentration in the thicker ZnO thin film due to the increase of grain size and the improvement of the crystallinity. Optical characterization results showed that the band edge absorption in the near ultraviolet region (300 nm~400 nm) was increased and shifted. This phenomenon is due to the increase of the carrier concentration with the increase of the ZnO thin film thickness. This result agrees well with the decrease of the resistivity with the increase of the thin film thickness. Consequently, as the thickness of the thin film increases, the stress on the film surface is relaxed, the band gap decreases, and the crystallinity and conductivity are improved.

Keywords: zinc oxide, atomic layer deposition, film thickness

[†]Corresponding author

E-mail: hypark@yonsei.ac.kr

© 2019, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://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.

1. 서 론

투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide; TCO)은 가시 광선 영역에서 투명하고 전기 전도도를 제어 할 수 있는 산화물 반도체다.¹⁾ 이러한 특성을 가지고 있는 TCO는 평면 패널 디스플레이 및 광전자 장치, 유기 발광 다이오드와 같은 차세대 광전자 분야에 사용되는 투명 전극에 적용하여 사용 할 수 있다.^{2,4)} 또한 많은 TCO가 광 전자 응용 분야에서 점점 더 요구되는 특성인 유연 기판에 적용 할 수 있다. 이용 가능한 TCO 재료 중에서 주석 도핑 된 산화 인듐(indium tin oxide; ITO)은 우수한 가시 영역에서의 투명성 및 높은 전기 전도도 때문에 광전자 장치에서 투명 전극에 가장 일반적으로 사용되는 물질 중 하나이다.⁵⁾ 그러나 인듐은 값이 비싸고 환경 오염 문제가 있는 물질이며 수소 플라즈마에서 불안정한 특성을 가지고 있어 오래 전부터 이를 대체할 TCO 물질이 필요하다고 알려져 왔다.⁶⁾ Zinc oxide (ZnO)는 인듐이 함유되지 않은 TCO 물질로 활발히 연구되고 있다. 특히 ZnO는 3.37 eV의 밴드갭과 60 meV의 엑시톤 결합에너지를 가진 반도체 물질로 ITO와 비교하였을 때 무독성 및 저비용, 풍부한 자원 보존량, 수소 플라즈마에서의 안정성 때문에 ITO를 대체 할 수 있는 매력적인 물질이다.⁷⁾

ZnO 박막을 증착하는 방법으로는 졸겔법 및 스퍼터링, 광화학 유기 금속 증착, 펄스 레이저 증착, 전자빔, 화학 기상 증착, 원자층 증착(atomic layer deposition; ALD) 등의 많은 기술이 연구되어왔다.⁸⁻¹⁵⁾ 특히, ALD는 고품질의 박막을 성장시킬 수 있는 진보된 박막 성장 방법이다. ALD 방법은 증착 공정 동안 각각의 소스 물질이 분리되어 유지되고 전구체의 pulse 및 purge의 반복 프로세스인 self-limited 표면 화학을 사용하는 박막 성장 방법이다. 따라서 ALD는 저온 성장 및 우수한 단차 피복성, 양호한 균일성, 두께의 제어성을 허용한다. 더욱이, 전구체의 별도 투여는 기체상 반응을 방지하여 반응성이 높은 전구체를 사용할 수 있게 하고 각 반응 단계가 완료 될 때까지 충분한 시간을 제공한다. 이러한 ALD 기술의 탁월한 특성은 상대적으로 낮은 온도에서 복잡한 구조의 전자 소자에 투명 산화물 반도체를 증착시켜 유연한 기판의 사용을 용이 하게한다.

ZnO 박막의 광학적 및 전기적 특성은 박막의 두께에 의존하고, 이러한 특성은 소자 성능에 중요한 역할을 한다. 따라서 필름의 두께는 유기발광다이오드 및 유기 광전 변화 소자와 같은 광전자 장치의 투명 전극에 적용하는 데 중요하다. 본 연구에서는 ALD로 성장된 나노 스케일 ZnO 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성의 두께에 따른 변화가 연구되었다.

2. 실험방법

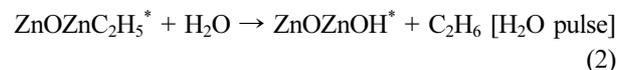
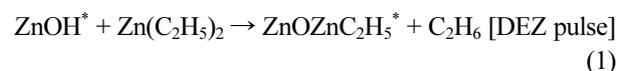
ZnO 박막은 LCD 유리(Fusion 1737)와 Si (100) 기판위

에 150°C에서 ALD를 이용하여 증착 사이클 수를 10 및 20, 30, 50, 100, 200 사이클로 조절하여 두께가 다른 박막을 제작하였다. ALD는 traveling wave 타입의 Lucida D100 시스템(NCD Technology, Inc., Korea)을 사용하여 수행되었다. Zn 전구체로는 diethylzinc(DEZ, EGChem. Co., Ltd., Korea) 를 사용하였고, O 전구체로는 deionized water (H₂O)를 사용하였다. DEZ와 H₂O는 냉각기를 사용하여 10°C에서 유지하였으며, 20 sccm(standard cubic centimeters per minute)의 고순도 N₂(99.999%) 운반 기체와 함께 챔버로 전달되었다. ALD를 이용하여 증착한 ZnO 박막의 증착 시퀀스는 다음과 같다(Fig. 1(a)): DEZ 0.1 s pulse → N₂ 10 s purge → H₂O 0.1 s pulse → N₂ 10 s purge.

ALD로 증착된 ZnO 박막의 두께는 엘립소미터를 사용하여 확인하였다. 박막의 결정 구조는 Cu-Kα 방사선(λ = 0.154 nm)을 갖는 X-선 회절(XRD, Rigaku, Ultima IV)을 사용하여 분석하였다. 표면 분석은 전계 방출 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscopy; FE-SEM, JEOL, JSM 7001F)에 의해 측정되었다. ZnO 박막의 root mean square(RMS) 표면 거칠기 분석은 원자간력 현미경(atomic force microscopy; AFM, MultiMode 8, Bruker)을 이용하여 측정하였다. 전기적 특성은 실온에서 홀 효과 측정(HMS3000, Ecopia)을 사용하여 연구되었다. 광 투과율 스펙트럼은 파장 200~1,200 nm 범위에서 자외선 근적외선(UV-vis-NIR) 분광 광도계(JASCO, V-570)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

ZnO 박막 제조를 위한 일반적인 ALD 반응은 매우 간단하며 이전에 보고된 바 있다.^{16,17)} ZnO 박막 형성 동안의 반응은 일반적으로 식 (1) 및 (2)에 의해 정의 될 수 있다:



여기서 별표는 막 표면의 화학 종을 나타낸다. 반응 (1) 및 (2)의 반복에 의해, ZnO 박막은 다양한 기판상에 원자층 제어로 증착 될 수 있다.

ALD를 이용하여 사이클 수를 달리한 ZnO 박막의 두께를 확인하기 위하여 엘립소미터 측정을 진행하였다. 높은 균일성을 갖는 ZnO 박막은 실리콘 (100) 기판 상에 2.5 nm에서 37.7 nm 범위의 두께로 증착되었다. ALD에 의해 형성된 ZnO 박막의 두께는 ALD 사이클 수에 따라 선형적으로 증가하였다(Fig. 1(b)). 우리의 실험 조건 하에서 t = 0.21 c의 관계가 관찰되었다. 여기서 t는 나노 미터 단위의 막의 두께이고 c는 ALD 사이클 수이다. 사이클 당

(a) Zn-O

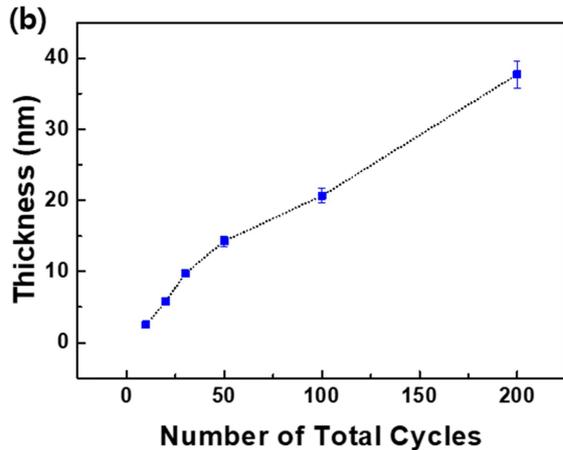
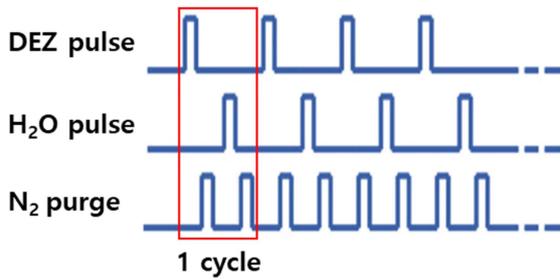


Fig. 1. (a) Schematic diagram of the process sequence used to grow ZnO thin films. (b) Thicknesses of ZnO thin films deposited on silicon (100) substrates vs number of ALD growth cycles applied to grow the films.

성장률(growth per cycle; GPC) 은 150°C에서 약 0.21 nm/cycle로 일정 하였으며, 이는 0.13 nm/cycle과 0.28 nm/cycle 사이의 다른 연구자들에 의해 보고된 값과 잘 일치한다.^{18,19)} ALD 성장 막의 GPC 값은 결정학적 방향에 따라 성장 속도가 다르기 때문에 결정 방향에 따라 달라진다.²⁰⁾ GPC 값은 기판 표면에 의해 영향을 받아 ALD 성장의 초기 단계에서 핵 생성 지연을 초래한다.²¹⁾ 이러한 성장 조건의 차이는 ALD로 성장된 ZnO 박막의 산란된 GPC 값을 설명한다.

유리 기판 위에 성장한 다양한 두께의 ZnO 박막의 결정 구조를 XRD로 분석하였다. Fig. 2는 150°C에서 두께의 함수로 ALD를 이용하여 성장한 ZnO 박막의 XRD 패턴을 보여준다. ZnO 박막의 두께는 Fig. 1(b)와 같이 각각 10 및 20, 30, 50, 100, 200 사이클에 대해 2.5 및 5.7, 9.7, 14.3, 20.6, 37.7 nm였다. 50 사이클 이하의 샘플들은 초기 ALD 성장 단계에서 상대적으로 얇은 두께로 인하여 비정질 성질을 갖는 것으로 보인다. 100 사이클에서 200 사이클로 두께가 증가함에 따라 ZnO 박막의 결정성이 증가하였고 (100), (002), (101) 회절 피크를 갖는 hexagonal wurtzite 구조를 보였다. 충분히 두꺼운 샘플에서는 X-선을 회절 시킬 수 있는 더 많은 요소가 있어 피크의 세기가 더 크다. 두께가 얇은 샘플은 회절이 적고 기록된 스

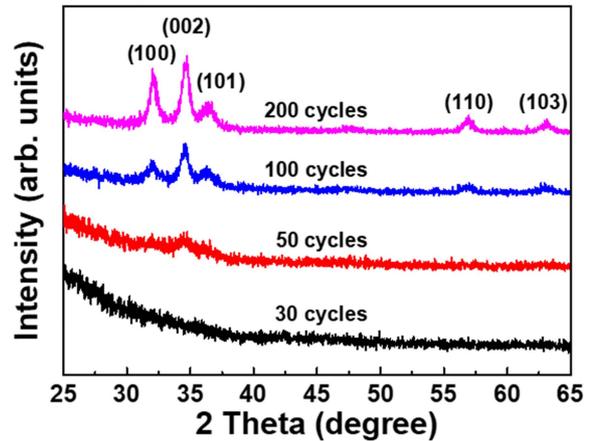


Fig. 2. Thin-film XRD patterns of ZnO films grown on glass substrates for various numbers of ALD growth cycles.

펙트럼의 노이즈는 매우 크기 때문에 어떤 형태의 성장 방향도 숨겨질 수 있다. 이것은 박막의 두께가 증가하면 결정성이 향상된다는 것을 의미한다. ALD 100 사이클 박막의 경우, (002)가 지배적인 회절 피크가 관찰되고 기판에 수직인 c-축을 따라 우선 배향을 갖는다는 것을 나타낸다. 그러나, ALD 사이클 수가 200으로 증가함에 따라 박막의 두께 또한 증가하고, (002) 회절 피크가 약화되어 (100) 및 (101)과 같은 다른 피크가 가시화되었다. 그럼에도 불구하고, ALD 200 사이클 샘플에서, (100) 및 (101) 회절 피크의 강도는 (002) 피크의 강도와 비교할 때 더 작았다. 이러한 결과는 두께가 증가함에 따라 우선 배향 메커니즘이 점차 변화함을 의미한다.

ALD 사이클 수가 증가함에 따라 박막의 입자 성장을 확인하기 위해 FE-SEM을 사용하여 150°C에서 ALD에 의해 성장된 ZnO 박막의 표면 형태를 관찰하였다. XRD 분석을 통한 우선 배향의 변화 이외에, 필름의 표면 미세 구조도 변형되었다(Fig. 3). Fig. 3에 도시된 바와 같이 ZnO 박막의 입자 크기가 ALD 사이클의 수의 증가에 따라 증가되었다. 이 결과는 ALD 사이클의 증가와 함께 ZnO 결정의 추가 성장으로 인해 야기될 수 있다. 따라서 ALD로 성장한 ZnO 박막의 두께에 따른 구조적 특성이 입자의 성장에서 명확하게 나타나는데 이는 XRD 결과와 잘 일치한다. 초기 성장 단계에서 표면 발달을 위한 원동력은 표면 에너지의 최소화를 포함하는데, 이는 표면적 대 부피의 비율이 박막에서 매우 크기 때문이다. 성장 모드를 평면 (2D) 형태에서 섬 (3D) 형태로 전환하는 것은 박막 성장에서 알려진 현상이다.²²⁾ 텍스처 방향은 단위 면적당 에너지 손실 최소화에 해당하는 방향으로 바뀐다.²³⁾ Wurtzite ZnO 구조에서, 원자 충전 밀도는 (002) > (101) > (110)의 순서로 감소하며, 이는 증가하는 두께에 따라 우선 방향 변화로 반영된다.

Fig. 4는 ALD 사이클의 수의 증가에 따른 ZnO 박막의 RMS 표면 거칠기 측정 결과다. ZnO 박막의 RMS 표면

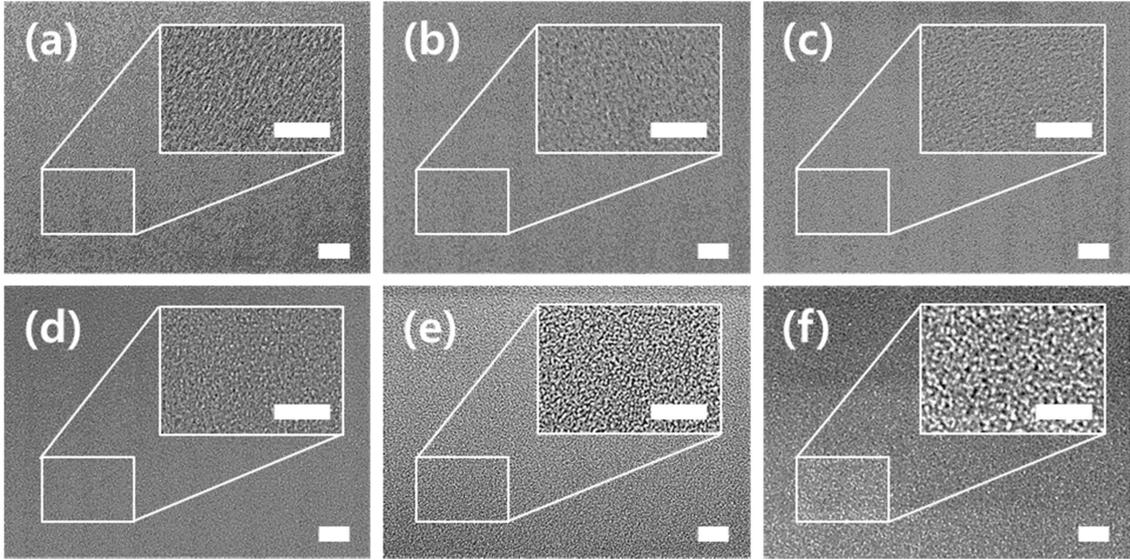


Fig. 3. Top-view FE-SEM images of ZnO thin films grown at 150°C on glass substrates, using various numbers of ZnO ALD cycles: (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 50, (e) 100, and (f) 200 cycles. All scale bars represent 200 nm.

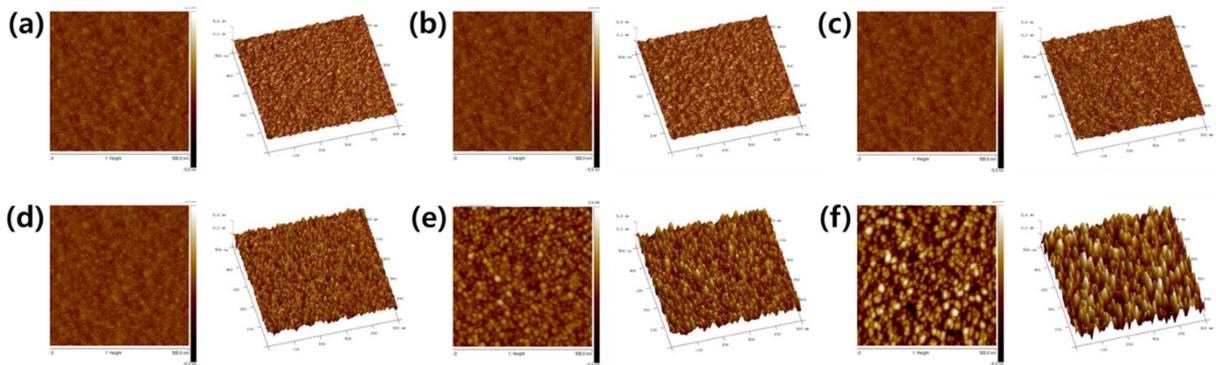


Fig. 4. AFM images of the ZnO thin films grown at 150°C on silicon (100) substrates, using various numbers of ZnO ALD cycles: (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 50, (e) 100, and (f) 200 cycles.

거칠기는 10 및 20, 30, 50, 100, 200 ALD 사이클을 갖는 ZnO 박막에 대해 각각 0.194, 0.203, 0.290, 0.487, 0.662, 1.32 nm였다. 이는 Fig. 2의 XRD 분석과 Fig. 3의 SEM 분석에서 나타난 결과와 같이 ALD 사이클 수의 증가에 따라 ZnO 박막의 결정화로 인하여 가장 높은 RMS 표면 거칠기가 200 ALD ZnO 박막에서 1.32 nm로 측정되었으며, 비정질상인 10~50 ALD 사이클 박막에서 상대적으로 평탄한 RMS 거칠기를 보였다.

홀 효과를 측정하여 두께 변화에 따른 ZnO 박막의 전기적 거동을 확인하였다. Fig. 5는 ALD 사이클 수에 따라 150°C에서 증착된 ZnO 박막의 비저항 값을 보여준다. 전기적 특성 분석 결과를 보면 박막 두께의 증가에 따라서 비저항 값이 감소하는 것을 볼 수 있다. XRD 분석(Fig. 2)과 SEM 분석(Fig. 3)에서 확인한 결과와 같이, 비정질 박막인 10~50 ALD 사이클 ZnO 박막과 비교하여 결정질인 100과 200 ALD 사이클 ZnO 박막의 비저항이

감소되었다. 관찰된 저항률의 감소는 더 큰 입자 및 개선된 결정성의 존재로 인해 더 두꺼운 ZnO 박막에서 입자 경계의 농도 감소와 상관 관계가 있다. 또한, 증가된 박막의 두께는 결함의 농도를 높게 하여 저항을 감소시킬 수 있다. ZnO 및 SnO₂와 같은 금속 산화물의 벌크 결정, 박막 또는 나노 구조에서 수소와 같은 공여체 불순물의 의도하지 않은 혼입이 저항성의 예기치 않은 감소의 원인 일 가능성이 높다는 제안이 다수의 실험 연구에 의해 확인되었다.²⁴⁻²⁷⁾

다양한 수의 ALD 사이클을 갖는 ZnO 박막의 광 투과율을 Fig. 6(a)에 나타내었다. 근 자외선 영역(300 nm~400 nm)에서의 밴드 에지 흡수가 증가되었다. 이 현상은 ZnO 박막 두께의 증가에 따른 캐리어 농도의 증가가 기인한 것으로, 이 결과는 박막 두께의 증가에 따른 저항률 감소와 잘 일치한다. 모든 ZnO 박막은 가시 광선 영역(400 nm에서 800 nm)에서 80% 이상의 우수한 투과율을 보였다.

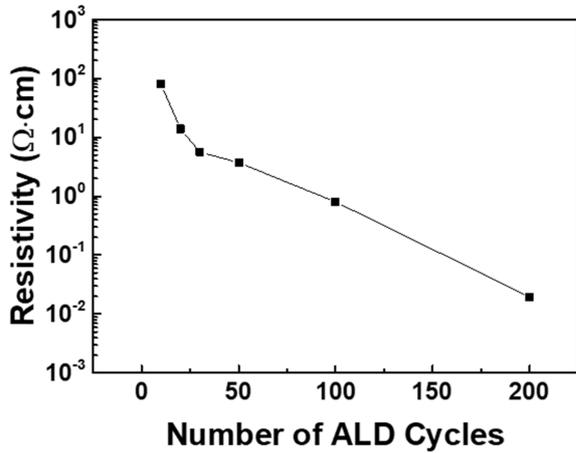


Fig. 5. The resistivity values of ZnO films deposited by ALD at 150°C as a function of number of cycles.

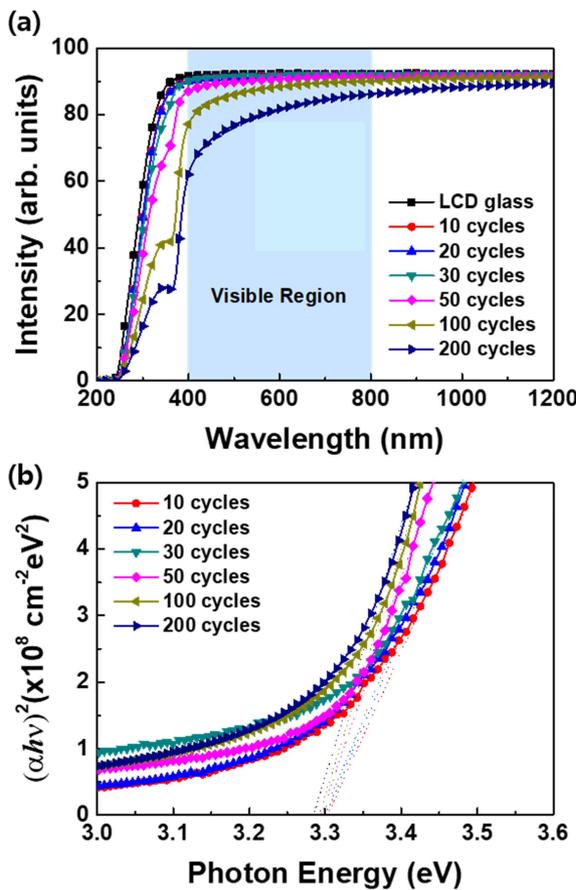


Fig. 6. (a) The optical transmittances of ZnO films with various number of ALD cycles. (b) The optical band gap of the ZnO films with various number of ALD cycles.

가시 광선 범위에서의 평균 투과율은 10 및 20, 30, 50, 100, 200 ALD 사이클을 갖는 ZnO 박막에 대해 각각 91.63, 91.41, 91.52, 90.33, 87.32, 85.56%였다. 이러한 박막 두께 증가에 따른 가시 광선 범위에서의 투과도 감소는, AFM 분석 결과(Fig. 4)와 같이 ALD 사이클수의 증가에 따라 ZnO 박막이 결정화 되고 이로 인하여 RMS 표면 거칠기

가 증가하여 반사율에 영향을 미친 결과로 볼 수 있다.

UV영역에서 ZnO 박막의 광학적 거동을 보다 잘 나타내기 위하여, Lambert의 공식을 이용하여 흡수 계수를 계산하였다:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln T_r \tag{3}$$

여기서 t는 막의 두께를 T_r 은 투과도를 나타낸다.^{28,29} ZnO 박막들의 optical band gap은 Fig. 6(b)와 같이 선형 영역의 피팅을 $\alpha = 0$ 으로 외삽하여 $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ (Tauc relationship) plot으로 계산되었다. 계산된 ZnO 박막들의 optical bad gap은 10 사이클 박막의 3.302 eV에서 ALD 사이클 수가 20, 30, 50, 100, 200으로 증가함에 따라 3.299, 3.297, 3.294, 3.291, 3.284 eV로 약간 감소하였다. ZnO 박막의 두께가 증가함에 따라 장 파장을 향한 흡수 엣지의 약간의 이동이 관찰되었다. 약한 구속(confinement) 영역 (결정립 크기가 보어 반경보다 큰)에서, 결정립 크기의 감소로 인한 밴드 갭 (ΔE)의 변화는 공식을 사용하여 추정 될 수 있다.

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2eMR^2} \tag{4}$$

여기서 M은 전자와 홀의 유효 질량의 대수 합인 여기자의 변환 질량이고, R은 평균 입자 크기이다.^{30,31} ZnO 박막의 결정립 크기와 관련하여 양자 제한 효과는 최대 3 meV의 밴드 갭 변화에만 기여한다. ALD 사이클 변화에 따른 ZnO 박막의 두께가 증가함에 따라 밴드 갭이 감소하는 것은, ALD 사이클수의 증가로 박막이 챔버안에 있는 시간이 증가하여 상대적으로 더 긴 열처리 효과로 인한 압축 응력의 완화로 설명 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 ALD 사이클 수를 달리하여 두께의 함수로 ALD 기반의 ZnO 박막의 성장을 조사하였다. Zn 및 O 공급원으로 DEZ와 H₂O를 사용하여 ALD로 ZnO 박막의 증착이 진행되었다. 증착 온도인 150°C에서 박막 두께의 함수로 ZnO 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성을 분석 할 수 있었다. ZnO 박막의 GPC는 150°C에서 0.21 nm였으며, 성장 초기 단계에서 ZnO 박막은 원주 형을 나타내었다. XRD 분석 결과 50 사이클 이하에서는 비정질 특성을 갖고, 100 사이클 이상의 박막에서는 (100), (002), (101) 회절 피크를 갖는 hexagonal wurtzite 구조를 보였다. FE-SEM 분석을 통해 사이클 수 증가에 따라 ZnO 박막의 입자 크기가 증가함을 확인하였으며, AFM 분석을 통해서 ZnO 박막의 두께가 증가할수록 RMS 표면 거칠기가 증가함을 확인하였다. 홀 효과 측정 결과 박막 두께 증가로 ZnO 박막의 비저항이 감소하였으며, 이는 XRD와 FE-SEM 분석 결과에서 확인한 바와 같이 막 두께 증

가로 인한 박막의 입자 크기 증가 및 ZnO 박막의 결정성 개선으로 인한 입자 경계의 농도 감소에 기인한 것이다. 또한 광학적 특성 분석 결과 근자외선 영역에서의 밴드갭의 흡수 증가 및 이동되었으며, 이는 박막 두께 증가로 캐리어 농도가 증가한 것으로 전기적 특성 분석 결과와 잘 일치한다. 따라서, ALD 사이클 수의 증가로 박막의 두께가 증가해 ZnO 막 면의 응력이 완화되어 밴드갭이 감소하고 결정성 및 전도성이 향상되었다. 이 연구는 ZnO 박막을 기반으로 하는 광전자 장치에 대한 향후 연구에 중요한 ZnO의 구조 및 광전자 특성의 두께에 따른 변화에 대한 정보를 제공할 것이다.

감사의 글

이 연구는 2019년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(No. 10068075).

References

1. T. Minami, "Transparent Conducting Oxide Semiconductors for Transparent Electrodes", *Semicond. Sci. Technol.*, 20(4), S35 (2005).
2. T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, "Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23(5A), L280 (1984).
3. V. V. Simakov, O. V. Yakusheva, A. I. Grebennikov, and V. V. Kisin, "Current-Voltage Characteristics of Thin-Film Gas Sensor Structures based on Tin Dioxide", *Tech. Phys. Lett.*, 31(4), 339 (2005).
4. Y.-J. Choi, K.-M. Kang, and H.-H. Park, "Anion-Controlled Passivation Effect of the Atomic Layer Deposited ZnO Films by F Substitution to O-related Defects on the Electronic Band Structure for Transparent Contact Layer of Solar Cell Applications", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132, 403 (2015).
5. R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, "Tin Doped Indium Oxide Thin Films: Electrical Properties", *J. Appl. Phys.*, 83(5), 2631 (1998).
6. J. H. Yoo, and H. J. Chang, "Preparation of Polymer Light Emitting Diodes with PFO-Poss Organic Emission Layer on ITO/Glass Substrates", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 13(4), 51 (2006).
7. J. Y. Kim, Y.-J. Choi, and H.-H. Park, "Surface Oxidation Effect During High Temperature Vacuum Annealing on the Electrical Conductivity of ZnO thin Films Deposited by ALD", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 19(2), 73 (2012).
8. J.-H. Lee, K.-H. Ko, and B.-O. Park, "Electrical and Optical Properties of ZnO Transparent Conducting Films by the Sol-Gel Method", *Thin Solid Films*, 247(1-2), 119 (2003).
9. P. F. Garcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes, "Transparent ZnO Thin-Film Transistor Fabricated by RF Magnetron Sputtering", *Jr., Appl. Phys. Lett.*, 82(7), 1117 (2003).
10. Y.-J. Choi, H.-H. Park, H. Kim, H.-H. Park, H. J. Chang, and H. Jeon, "Fabrication and Characterization of Direct-Patternable ZnO Films Containing Pt Nanoparticles", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48, 035504 (2009).
11. X. W. Sun, and H. S. Kwok, "Optical Properties of Epitaxially Grown Zinc Oxide Films on Sapphire by Pulsed Laser Deposition", *J. Appl. Phys.*, 86, 408 (1999).
12. H. Z. Wu, K. M. He, D. J. Qiu, and D. M. Huang, "Low-Temperature Epitaxy of ZnO Films on (001) and Silica by Reactive E-Beam Evaporation", *J. Cryst. Growth.*, 217(1-2), 131 (2000).
13. M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, and R. Gavrilă, "Optical and Structural Investigation of ZnO Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition (CVD)", *Thin Solid Films*, 403, 485 (2002).
14. Y.-J. Choi, and H.-H. Park, "A Simple Approach to The Fabrication of Fluorine-Doped Zinc Oxide Thin Films by Atomic Layer Deposition at Low Temperatures and an Investigation into The Growth Mode", *J. Mater. Chem. C.*, 2(1), 98 (2014).
15. K.-M. Kang, and H.-H. Park, "Effect of Atomic Layer Deposition Temperature on the Growth Orientation, Morphology, and Electrical, Optical, and Band-Structural Properties of ZnO and Fluorine-Doped ZnO Thin Films", *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(1), 377 (2017).
16. J.-S. Na, Q. Peng, G. Scarel, and G. N. Parson, "Role of Gas Doping Sequence in Surface Reactions and Dopant Incorporation during Atomic Layer Deposition of Al-doped ZnO", *Chem. Mater.*, 21(23), 5585 (2009).
17. J. W. Elam, and S. M. George, "Growth of ZnO/Al₂O₃ Alloy Films using Atomic Layer Deposition Techniques", *Chem. Mater.*, 15(4), 1020 (2003).
18. A. W. Ott, and R. P. H. Chang, "Atomic Layer-Controlled Growth of Transparent Conducting ZnO on Plastic Substrates", *Mater. Chem. Phys.*, 58(2), 132 (1999).
19. S. K. Kim, C. S. Hwang, S. H. Ko Park, and S. J. Yun, "Comparison between ZnO Films Grown by Atomic Layer Deposition using H₂O or O₃ as Oxidant", *Thin Solid Films*, 478(1-2), 103 (2005).
20. S. H. Ko Park, and Y. E. Lee, "Controlling Preferred Orientation of ZnO Thin Films by Atomic Layer Deposition", *J. Mater. Sci.*, 39(6), 2195 (2004).
21. H. Makino, S. Kishimoto, T. Yamada, A. Miyake, N. Yamamoto, and T. Yamamoto, "Effects of Surface Pretreatment on Growth of ZnO on Glass Substrate", *Physica Status Solidi (a)*, 205(8), 1971 (2008).
22. M. Ohring, "The Materials Science of Thin Films", 2, Academic Press, New York, (2001).
23. M. Marinov, and D. Dobrev, "The Change in the Structure of Vacuum-Condensed Hexagonal Close-Packed Metal Films on Ion Bombardment", *Thin Solid Films*, 42(3), 265 (1977).
24. M. D. McCluskey, and S. J. Jokela, "Defects in ZnO", *J. Appl. Phys.*, 106(7), 071101 (2009).
25. J. Wu, J. Cao, W.-Q. Han, A. Janotti, and H.-C. Kim, "Functional Metal Oxide Nano-Structures", 149, Springer, New York, (2012).
26. C. G. Van de Walle, and J. Neugebauer, "Universal Alignment of Hydrogen Levels in Semiconductors, Insulators and Solutions", *Nature*, 423, 626 (2003).
27. M. D. McCluskey, and S. J. Jokela, "Sources of n-Type Conductivity in ZnO", *Phys. B.*, 355, 401 (2007).
28. H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish, "Semiconducting Transparent Thin Films", Institute of Phys-

- ics Publishing, Philadelphia (1995).
29. S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, W. J. Fan, H. S. Kwok, X. H. Zhang, and S. J. Chua, "Blueshift of Optical Band Gap in ZnO Thin Films Grown by Metal-Organic Chemical-Vapor Deposition", *J. Appl. Phys.*, 98(1), 013505 (2005).
 30. Y. Kayanuma, "Quantum-Size Effects of Interacting Electrons and Holes in Semi-Conductor Microcrystals with Spherical Shape", *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 38(14), 9797 (1988).
 31. L. E. Brus, "Electron-Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: the Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State", *J. Chem. Phys.*, 80(9), 4403 (1984).