[UCI]I804:24011-200000241040

2011년 2월

석사학위 논문

ZnO 분말 타겟을 스퍼터링하여 증착한 ZnO 박막의 구조적, 광학적 특성

조선대학교 대학원

첨 단 부 품 소 재 공 학 과

선 정 호

ZnO 분말 타겟을 스퍼터링하여 증착한 ZnO 박막의 구조적, 광학적 특성

Structural and optical properties of ZnO thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering with a powder target

2011년 2월

조선대학교 대학원

첨 단 부 품 소 재 공 학 과

선 정 호

ZnO 분말 타겟을 스퍼터링하여 증착한 ZnO 박막의 구조적, 광학적 특성

지도교수 강 현 철

이 논문을 공학석사 학위신청 논문으로 제출함

2010년 11월

조선대학교 대학원

첨 단 부 품 소 재 공 학 과

선 정 호

선정호의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 이 현 규 인

위 원 조선대학교 교 수 이 은 구 인

위 원 조선대학교 조교수 강 현 철 인

2010년 11월

조선대학교 대학원

목 차

List of Table 3
List of Figures 4
ABSTRACT 6

제 1 장 서 론 1
제 2 장 이론적 배경 3
제 1절 ZnO 3
1. ZnO의 구조 및 특성 3
제 2 절 Sputter system 8
1. Sputter deposition system 개요 8
2. Sputter deposition system 원리 10
2. Sputter deposition system 종류 12
제 3 장 실험 방법 22
제 1 절 ZnO 박막의 증착 22
1. RF magnetron sputtering system 22
2. 증착방법 24
제 2 절 ZnO 박막의 특성 분석 26
1. X-ray Reflectivity (XRR) 측정 26
2. 표면의 구조적 특성 분석 26
3. XRD 측정 32
4. 광투과도 측정 26
제 4 장 결과 및 고찰 27
1. ZnO 박막의 XRR 특성 27
2. ZnO 박막의 표면의 구조적 특성 30

3. ZnO 박막의 XRD 특성 ····· 32
4. ZnO 박막의 광학적 특성 ····· 36
제 5 장 결론 ····· 39
참고 문헌 ····· 40

List of Tables

Table 1. Sputter yield (atom/ion) ····· 11

List of Figures

Fig. 1. Crystal structure of ZnO ····· 6
Fig. 2. ZnO defect level ····· 7
Fig. 3. sputter systerm ····· 9
Fig. 4. Schematic of planar diode sputtering ····· 13
Fig. 5. Schematic of triode sputtering ····· 15
Fig. 6. Schematic of magnetron sputtering ····· 17
Fig. 7. Schematic of RF Sputtering ····· 19
Fig. 8. Schematic illustration of ion beam sputtering ····· 21
Fig. 9. RF magnetron sputtering system used in this study ····· 23
Fig. 10. Photograph illustrates the sequence to produce the ZnO powder target. The sintered ceramic target typically used is also shown(left) ····· 25
Fig. 11. XRR curves of the 54 nm and 118 nm thick ZnO samples. The interference patterns are observed clearly. The sample thickness can be estimated from the period of the interference fringes ····· 29
Fig. 12. AFM image of (a) 54 nm thick sample and (b) 220 nm thick sample. The morphology is changed from the flat layered structure to the 3-dimensional islands structure. (c) The line profiles were obtained from the AFM images in (b) and (c) ····· 31
Fig. 13. (a) XRD patterns measured at 54, 84, 118, 220 nm thick samples, respectively. Only the ZnO(0002) Bragg peak was detected. (b) Domain size, that is estimated using the Scherrer's equation, as a function of the film thickness ····· 34
Fig. 14. A variation of c-lattice constant as a function of film thickness ····· 35
Fig. 15. Optical transmittance curves in the range of 300-1000 nm. NBE near 360 nm was observed clearly. Samples <200 nm in thickness is too thin to block the UV lights completely ····· 37
Fig. 16. A plot of $[\alpha h\nu]^2$ vs $[h\nu-E_g]$ of the 220 nm thick sample. By extrapolating in the linear region as indicated by a solid arrow, E_g of 3.23 eV was estimated ····· 38

초 록

ZnO 분말 타겟을 스퍼터링하여 증착한 ZnO 박막의 구조적, 광학적 특성

선 정 호

지도교수 : 강 현 철

조선대학교 신소재공학과

본 논문은 ZnO 분말 타겟을 스퍼터링하여 증착한 ZnO 박막의 구조적, 광학적 특성을 보고한다. 소결된 ZnO ceramic target을 사용하는 보통의 radio-frequency magnetron sputtering과 달리 본 연구에서는 원재료인 ZnO 분말을 target으로 사용하였다. 투명전극으로의 활용가능성을 실증하기 위하여, glass 기판 위에 ZnO 박막을 상온에서 증착하였다. 증착된 ZnO 박막은 wurtzite(0002) 우선배향면으로 성장하였다. 초기의 ZnO 박막은 매우 평평한 층구조로 성장하였고, 두께가 증가함에 따라 섬구조로 전이하였다. UV-VIS 광흡수 스펙트럼을 분석한 결과, 400~1000 nm 광원에 대하여 평균 88 % 이상의 광투과도를 나타내었다. 아울러 광투과도 측정으로부터 얻은bandgap 에너지는 3.23 eV이다.

ABSTRACT

Structural and optical properties of ZnO thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering with a powder target

Jung-Ho Sun
Advisor : Prof. Hyon-Chol Kang Ph. D.
Department of Advanced Materials Engineering
Graduate School of Chosun University

This paper reports the structural and optical properties of ZnO/glass thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering with a powder target. In contrast to ZnO ceramic target typically used, a ZnO raw powder target was sputtered in this study. ZnO grew with the (0002) preferred orientation along the surface normal direction. Initially, the surface of ZnO thin films was flat considerably and then it became rough as the thickness increased. The optical transmittance was as high as 88% in the range of 400-1000 nm. The bandgap energy of 3.23 eV at the 220 nm thick sample was estimated.

제 1 장 서 론

Zinc Oxide (ZnO)는 3.37 eV의 bandgap 에너지(E_g)와 상온에서 60 meV의 exciton 결합에너지 등 우수한 광학적 특성으로 인하여 최근 많이 연구되고 있다[1-6]. 또한 나노와이어, 나노점, 나노벽 등 저차원 나노구조체로 제작되었을 때, 기존의 bulk 상태에서 보고된 광학적, 전기적 특성과 매우 다른 양상을 보임으로서 ZnO 나노구조체를 적용한 field-emission-transistor[7], ultraviolet light-emitting diode[8], gas sensor[9] 등 신기능 전자소자로의 활용 가능성이 보고되고 있다.

ZnO의 응용 가능성 중 하나는 바로 투명전극이다. PDP, LCD, OLED등의 디스플레이 장치 및 TFT등에서 중요한 부분을 차지하는 투명전극은 가시광선 영역에서 높은 광투과도(optical transmittance), 낮은 저항(resistivity), 그리고 우수한 박막 표면 거칠기(roughness) 등의 물성이 요구된다. 현재 가장 활발히 사용되고 있는 투명전극은 ITO(Indium Tin Oxide, In_2O_3-SnO_2)박막으로서 광학적, 전기적 특성(면저항<10 Ω/□, 가시광투과도>80%)이 매우 우수하다[10-12]. 하지만 사용되는 원료 재료인 In이 상대적으로 열적 안정성이 낮아 제조과정에서 필수적으로 수반되는 열처리가 제한적이다(<500℃). 아울러 높은 원료 단가로 인하여 경제적인 측면에서 약점으로 지적되고 있다. 이러한 ITO 투명전극의 대체 재료로서 ZnO 박막에 대한 연구가 최근에 활발히 진행되고 있다[13,14].

ZnO 투명전극이 가지는 가장 우수한 물성은 바로 Hydrogen plasma에 대한 열적, 화학적 안정성이다[10,12]. 아울러 광투과도가 ITO에 견줄 수 있을 뿐만 아니라 제조 과정 또한 비교적 간단하여 제조원가를 낮출 수 있다. ZnO 투명전극을 제조하기 위하여 널리 사용되는 방법은 진공 증착법이다. 현재까지 Atomic Layer Deposition[13], Metal-Organic Chemical Vapor Deposition[15], Pulse Laser Deposition[16], Radio-Frequency (RF)

magnetron sputtering[17] 방법 등이 사용되었다. 그 중에서도 특히 RF magnetron sputtering 방법은 대면적의 기판에 균일한 박막을 증착시킬 수 있을 뿐만 아니라 제조 방법이 상대적으로 경제적이기 때문에 실제 소자 제조 공정에 채택되어 증착조건, 기판의 영향, 반응 기체의 영향 등이 활발히 연구되고 있다.

통상적으로 RF magnetron sputtering을 이용한 ZnO 박막의 제조에는 고온에서 소결된 ZnO ceramic target을 주로 이용하였다. 그러나, ZnO ceramic target은 제조과정이 복잡할 뿐만 아니라 증착과정에서 수반되는 고밀도의 plasma에 의한 고온에서의 열적 안정성이 취약하여 장시간 사용 시 열충격에 의한 crack이 발생하는 등 고가임에도 불구하고 수명이 짧은 단점이 있다. 이러한 ceramic target의 태생적 한계를 극복하는 기술 개발이 다양하게 시도되고 있다. 그 중에서도 주목할 만한 성과가 최근에 발표되었는데, 바로 ZnO 분말을 sputtering하는 방법이다[18,19]. 본 연구에 사용된 ZnO sputter target은 소결과정 등 전처리과정을 거치지 않고, 상용화된 ZnO 분말을 구리로 제조한 원형 틀에 담아 사용하였다.

본 논문에서는 분말형 ZnO target을 이용하여 glass 기판 위에 증착한 ZnO 박막의 구조적, 광학적 특성을 보고하고자 한다. 상온에서 ZnO 박막을 증착하였음에도 불구하고, (0002) 우선성장방향을 갖는 결정질 박막으로 성장하였다. 박막의 표면은 매우 균일하였으며, 두께가 증가함에 따라 표면 거칠기가 증가하였다. 아울러 흡수분광도 측정 결과 확연한 Near Band-edge Emission(NBE) 흡수단을 확인하였으며 400-1000 nm 영역의 광원에 대하여 평균적으로 88% 이상의 높은 광투과도를 나타내었다.

제 2 장 이론적 배경

제 1절 ZnO

1. ZnO 의 구조 및 특성

ZnO는 3.3 eV의 직접 천이형 wide band-gap을 갖는 Ⅱ-Ⅵ족 화합물 반도체이다. 기본적으로 ZnO는 c=5.21 Å, a=3.25 Å인 wurtzite 결정구조를 이루고 있으며 산소 이온이 Hexagonal site에 위치한다. ZnO의 결정학적 특성은 광학소자로 상용화된 GaN와 유사하기 때문에 발광소자(LED)나 레이저 소자(LD)등의 재료로 주목받고 있다.[20-27] 하지만 최근에는 zinc-blende 결정구조를 가지는 ZnO에 대한 연구결과가 보고되고 있어 주목을 받는다.[22-24] ZnO는 결정성장 과정에서 Zn 침입형 원자나 산소 공공과 같은 결함들을 결정 내에 포함되어 Zn와 O의 비율이 1:1을 벗어나는 비화학양론적 구조를 가지게 된다.[28] 이러한 결정결함들은 음의 전하를 띄게 되어 전기 전도도에 기여하게 된다. 따라서 ZnO는 성장 직후 상온에서 10^{17}~10^{18} cm^{-3}의 n-형 전기 전도성을 가지게 되며 Hall 이동도가 약 200 $cm^2V^{-1}s^{-1}$이 된다. 또한 Al, Ga, In과 같이 Ⅲ족 원소를 도핑함으로써 쉽게 n-형의 ZnO 박막을 성장시킬 수 있다. 하지만 결정성장 과정에서 defect에 의해 생성되는 background carrier concentration은 ZnO의 p-형 dopant와 보상효과를 일으켜 p-형 ZnO 박막의 제조를 어렵게 한다.[29]

p-형 ZnO 박막성장에 대한 연구는 다양한 방법을 이용하여 시도되고 있으나 아직 재현성과 박막의 품질 문제로 더 많은 연구가 필요하며 p-형 도핑기구에 대한 이론적인 연구도 체계적으로 정립되어 있지 않은 실정이다. Minegishi 등은 박막성장 과정에서 NH_3를 Zn 수송가스와 함께 주입시키는 방법으로 p-형 ZnO 박막을 성장시켰다고 보고 했지만, 비저항이 높고 정공

의 농도가 매우 낮아 소자에 적용하기에는 부적합하다. 이후에 Rouleau등은 plasma를 이용하여 N을 ZnO 박막에 도핑하려는 시도가 있었으나 Hall 측정을 통한 p-형 ZnO 박막의 전기적 특성을 직접적으로 제시하지 못했다.

Osaka 대학의 T. Yamamoto 등은 p-형 dopant와 n-형 dopant의 Madelung 에너지 준위를 계산함으로서 co-doping에 의한 p-형 ZnO 박막의 제조 가능성을 제시하였고, 같은 대학의 M. Joseph등은 실제로 N과 Ga의 co-doping을 통해 낮은 비저항 값과 높은 캐리어 농도를 갖는 p-형 ZnO 박막을 제조하는데 성공하였으나 재현성 문제와 박막의 품질 문제로 인하여 소자로 응용하는데 많은 문제가 있다. National Renewable Energy 연구소의 S. B. Zhang등은 M. Joseph등이 발표한 p-형 ZnO박막에 대한 열역학적인 분석을 통해 T. Yamamoto 등과는 달리 No형성에 의한 새로운 N 도핑기구를 제시하기도 하였다. 한편, Missouri 대학의 Y. R. Ryu등은 PLD 법을 이용하여 GaAs 기판에 의한 As 도핑방법을 이용하여 p-형 ZnO 박막을 제조하였다고 보고하였으며, RF magnetron sputter 법을 이용하여 As이 도핑된 p-형 ZnO 박막성장이 보고되었다. 그러나 p-형 ZnO 내의 정확한 As 도핑 기구는 아직 규명되지 않고 있다. 또한 T. Aoki등은 n-형의 ZnO 박막의 표면을 통한 P 도핑법을 이용하여 p-형의 ZnO 박막을 제조하였다고 보고 하였고, InP 기판 및 Zn_3P_2 분위기 하에서 열처리를 이용하여 P를 도핑시킨 p-형 ZnO 박막 제조가 보고되었지만 As 도핑과 마찬가지로 p의 도핑기구 또한 아직 규명되지 않았다.

최근 Y. M. Sun 등은 ZnO 박막의 내부 결함에 대한 에너지 준위를 계산하여 보고 하였고 N. Y. Garce 등은 도핑하였을 경우 Shallow 엑셉터로 작용하는 N의 ZnO 박막 내에서의 거동에 대해 조사하는 등 p-형 도핑기구 해명에 대항 많은 연구가 이루어지고 있다.

광학적 특성으로는 가시광선 영역의 투과성을 가지며 발광기구는 크게 band-gap과 관련된 Near Band-edge(NBE) emission과 결함 등에 관련된 emission으로 나누어 볼 수 있다. 특히 ZnO는 상온에서도 다른 화합물 반도체에 비해 약 60 meV의 큰 exciton 결합 에너지를 가지고 있으므로 상온에서도 안정되고 고효율의 레이저 방출이 용이하다.

또한, ZnO는 Zn와 O의 강한 결합력으로 인해 2000℃ 정도의 높은 융점을 가지며 외부 압력에 대한 저항성이 우수하고 radiation damage에 대해서도 안정한 장점을 가지고 있다.

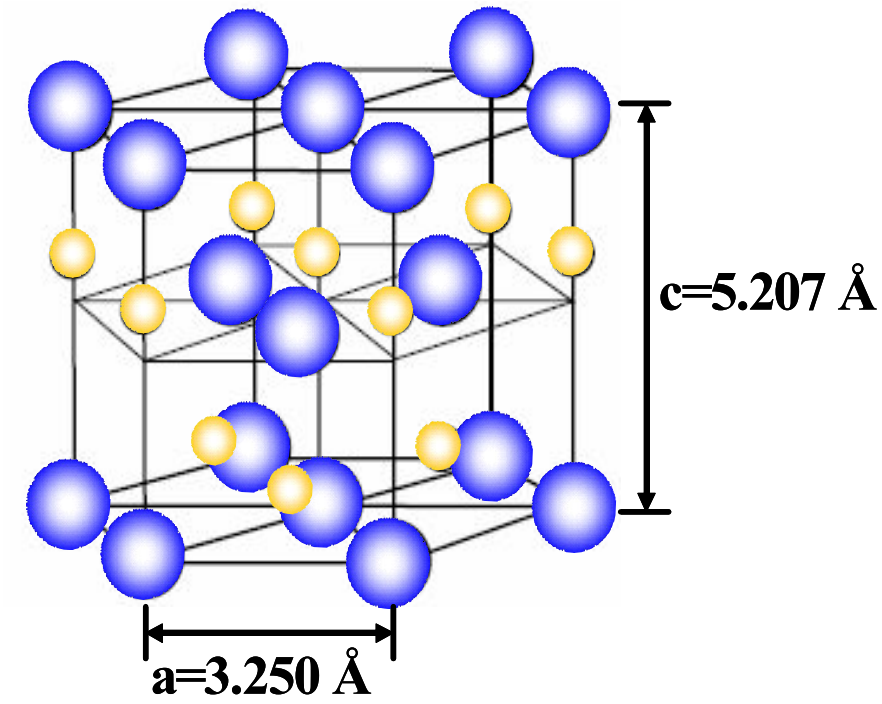

Fig. 1. Crystal structure of ZnO

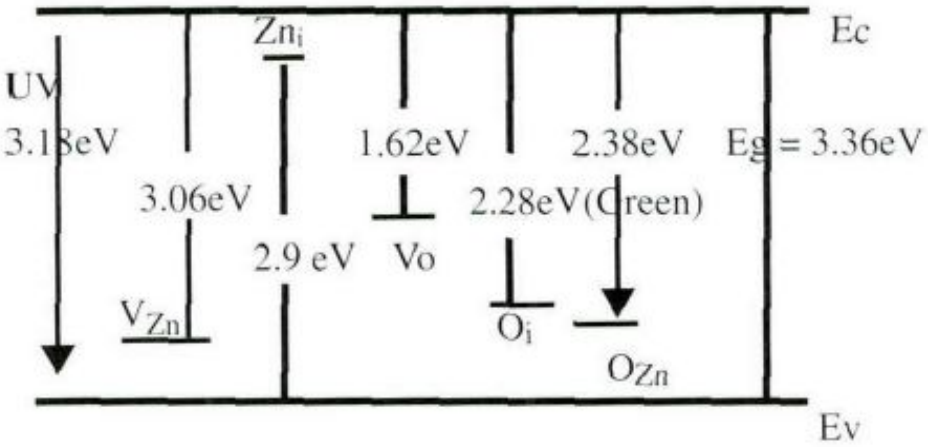

Fig. 2. ZnO defect level

제 2 절 Sputter deposition system

1. Sputter deposition system 개요

이온 스퍼터링은 에너지를 가진 입자에 의해 표면을 bomardment하여 이때의 운동량 교환으로 고체표면으로부터 재료가 이탈, 방출되게 하는 과정이다. 그러므로 피처리물과 마주보는 target 표면(다이오드 상태)에서 무거운 불활성 가스인 아르곤 가스가 글로우 방전에 의해 플라즈마를 형성하고 음극인 target 표면에 아르곤 이온이 충돌하는 이온폭격을 일으켜 target 원자가 증기상으로 방출되게 된다. 물론 이온빔을 이용하여 스퍼터링을 행할 수도 있다.

이 방법은 화학적 혹은 열적 반응과정이 아니며, 기계적 과정(운동량을 이용)에 의해 증기상을 반드는 방법으로 어느 재료의 target도 사용할 수 있는 장점이 있으며, 일반적으로 DC방법을 사용하나 비전도성 표적재료인 경우는 AC과정인 RF전위를 이용하여 스퍼터링할 수 있다. 또한 이 방법은 코팅 전 피처리물을 양극으로 활용하여 글로우 방전을 시키므로 스퍼터링에 의해 표면의 산화물 및 불순물을 제거가 가능하고 표면의 활성화로 코팅층의 접착성이 우수하다.

Fig. 3. sputter deposition system

2. Sputter deposition system 원리

이온 스퍼터링은 초기에는 진공증착과 동일한 10^{-5}~10^{-7} torr 정도의 진공도를 유지하나 플라즈마를 일으킬 수 있는 아르곤가스를 진공실 압력이 약 100 mtorr정도로 될 때까지 불어넣고, target에 높은 부전압(-500~-5000V)을 걸어 음극으로 만든다. 이때 비정규 글로우 방전에 의해 발생한 높은 에너지(1,000eV)를 가진 불활성 가스 양이온이 음극으로 대전된 target 표면에 충돌하여 target을 원자형태로 방출시키며, 진공 증착의 경우보다 높은 10~40eV 정도 에너지를 가진 증기상이 피처리물쪽으로 이동하여 응축되게 함으로서 표면층을 형성하게 하는 방식이다.

Target 표면에 입사된 아르곤 가스 이온의 에너지 중 약 65 %는 열로, 약 24 % 정도는 2차 전자를 방출하는데 소모되고, 단지 약 1 %만이 스퍼터링 입자(재료입자)를 방출하는데 이용되고 있다. 입사한 아르곤 가스의 수에 대한 target에서 방출된 재료원자의 수의 비를 스퍼터링 비(yield)라고 부르는데, 이는 target, target 표면, 입사 에너지, 입사각에 따라 결정된다. 금속 표적재료의 경우 한 개의 아르곤 이온이 target에 입사할 때 Table 1.에 보이는 것처럼 1~2원자가 증기상으로 방출되어 증발효율이 낮은 편이나, 마그네트론을 이용하여 스퍼터링 비를 증가시키는 방법이 개발되었다. 다른 진공 코팅방법에 비하여 작업조절이 용이 하고 sputter cleaning으로 코팅층과 피처리물과의 접착성을 크게 증가시키는 장점이 있어 정밀한 피복층의 두께 및 조직의 조절이 필요한 경우에 널리 이용되고 있다.

Table 1. Sputter yield (atom/ion)

Target	Ag	Al	Au	C	Cr	Cu	Fe	Ge	Mo	Nb	Ni
Sputter yield	3.4	1.2	2.8	0.2	1.3	2.3	1.3	1.2	0.9	0.65	1.5
Target	Pd	Pt	Re	Rh	Si	Ta	Th	Ti	U	W	Zr
Sputter yield	2.4	1.6	0.9	1.5	0.5	0.6	0.7	0.6	1.0	0.6	0.75

3. Sputter deposition system 종류

가. 판형 다이오드 스퍼터링

Fig. 4처럼 음극인 target와 양극인 피처리물 사이에 불활성 가스(통상 아르곤 가스)를 불어넣고 전압을 걸어주면 저압력 방전(비정규 글로우 방전)이 일어나며 아르곤 가스가 이온화되고, 이온화된 아르곤 이온이 음극으로 대전된 target 표면에 충돌하여 target의 원자를 방출시킨다. 그리고 방출된 target의 원자는 양극으로 대전된 피처리물 표면에 접착하여 피복되게 하는 방식이다. 피복율은 입사이온 에너지와 이온수에 비례하며, 걸어준 전압이 증가할수록 피복율은 증가하며, 대략 100Å/min. 정도이다. 물론 아르곤 가스의 압력이 증가할수록 이온전류가 증가하여 가스 스퍼터링 영향 때문에 피복율이 감소하는데 최적 피복변수는 경험적으로 구해야한다. 이 방식은 target이 스퍼터링되는 속도가 느려 피복율이 느리지만 비교적 간단하여 널리 이용되고 있다.

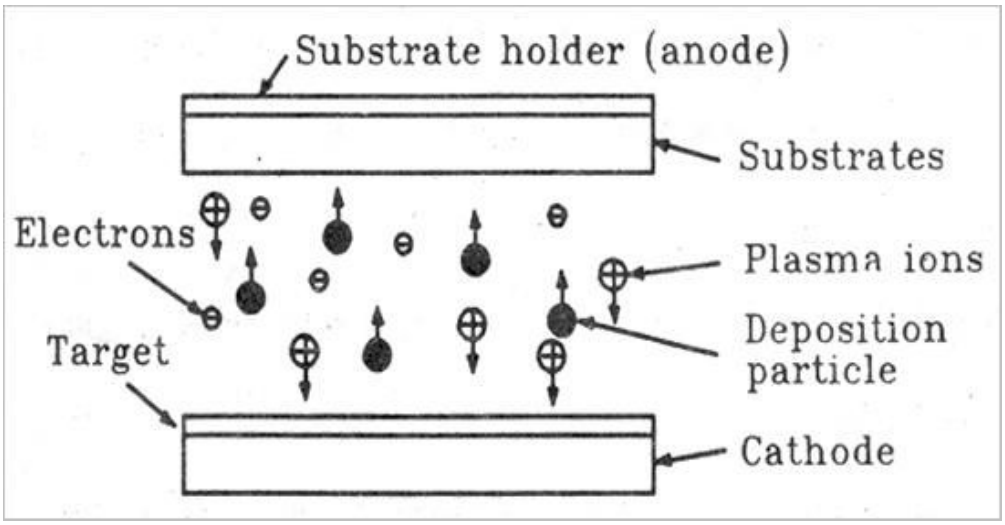

Fig. 4. Schematic of planar diode sputtering.

나 . 삼극 다이오드 스퍼터링

Fig .5에서 보는 바와 같이 필라멘트로 가열된 고온 음극 보조 방전을 이용하여 낮은 가스압력 하에서 발생되는 전자수를 증가시켜 이온화를 높이는 방식이다. 방전을 유지하는 전자를 고온 필라멘트의 열이온 방출에 의해 발생시키고 고온 음극에 대하여 약 -100 V로 유지된 스퍼터링 표적인 음극에 이동하도록 설계한 것이다. 스퍼터링 비율은 target의 냉각효과에 따라 제한된다.

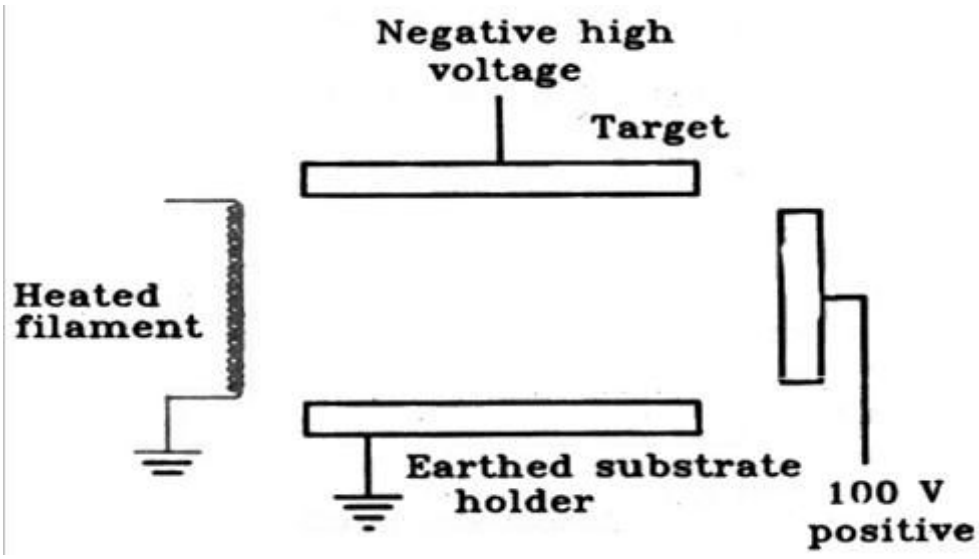

Fig. 5. Schematic of triode sputtering.

다 . 마그네트론 스퍼터링

Target의 이온화를 증가시키기 위하여 판형 다이오드의 음극 후면에 마그네트론을 설치하여 전자가 표적재료 주위의 전기 및 자기장에 머무르게 하여 이온화를 계속하는 방식으로, 스퍼터링이 집중적으로 일어나 이온화를 유발하고, 이로 인해 피처리물의 피복율이 크게 증가된다. 마그네트론 효과를 증가시키기 위하여 다양한 기하학적 배열로 설계되고 있는데, 가장 많이 사용되는 형태는 Fig .6의 판형 마그네트론이다. 이 방법은 영구자석이 전기장과 결합한 전자장을 발생시키고 그림의 화살표 방향으로 전자를 이동시킨다. 그러나 이온 집중이 플라즈마 환을 형성하여 음극 마모가 심하고 표적재료가 많이 소모되는 단점이 있다. 원통형 마그네트론은 판형의 이런 단점을 해결하게 설계된 것으로 전자가 원통형 음극을 싸고 있는 플라즈마 내에 잔류하게 하여 음극이 거의 균일하게 마모되도록 한다.

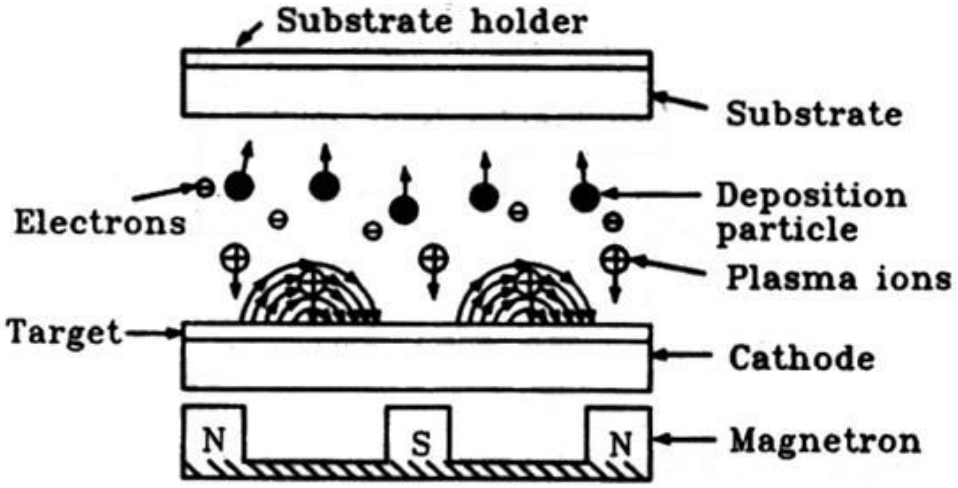

Fig .6. Schematic of magnetron sputtering.

라 . Radio Frequency(RF) 스퍼터링

플라즈마를 DC 전력공급장치가 아닌 AC 전력공급장치로 얻는 방식으로, 비전도성 표적재료의 경우 DC 전력공급장치를 사용할 경우 피처리물 표면에 전학 축척되어 스퍼터링할 수 없는 경우에 사용한다. 만일 전극주위에 플라즈마가 모여 있고 AC 전압이 작용된 경우, 전자와 이온은 질량의 차이로 전자의 이동도가 더 크므로 음극에 발생된 것보다 훨씬 더 많은 전자전류가 양극에 발생될 수 있다. 이때 플라즈마 전압에 대하여 부전위가 흘러 피처리물을 스퍼터링할 수 없게 된다. 이러한 경우 AC 전류를 전극에 통하면 유동전위보다 부(-)인 전극에 흐르는 전자전류보다 정(+)인 전극에 흐르는 전류가 많게 된다. 그러므로 RF를 공급한 경우 부전압 싸이클 동안 흐르는 이온의 총 흐름은 짧은 정싸이클 동안 흐르는 전자흐름과 같기 위해서 전극은 음으로 바이어스 되어야 한다. 그래서 충분한 스퍼터링을 일으키기 위해서는 싸이클 동안의 평균 bias는 AC의 최고전압과 거의 같아야 한다.

전형적인 RF 판형 다이오드 스퍼터링을 그림에 보이는데, 각 1/2싸이클 동안 음극과 양극이 반대가 되며, 전극이 이온 방전이 축적되는 싸이클 동안 방전이 일어나며 전극이 음극이 되는 싸이클 동안은 방전이 일어나지 않는다. 효과적인 전극방전이 일어나는 주파수는 낮은 ㎒의 주파수이어야 하나 미국연방 통신규약의 전파관리상 라디오 주파수와 간섭을 피하기 위하여 산업에 사용되는 주파수를 13.56㎒에 작동하도록 규제하고 있다.

RF 스퍼터링은 DC 장치와 같이 보이나, bias 전압을 피처리물에 걸어줌으로서 접착성이 우수하고 치밀한 조직을 얻을 수 있는 장점이 있는데, 주로 전자산업에 널리 이용된다.

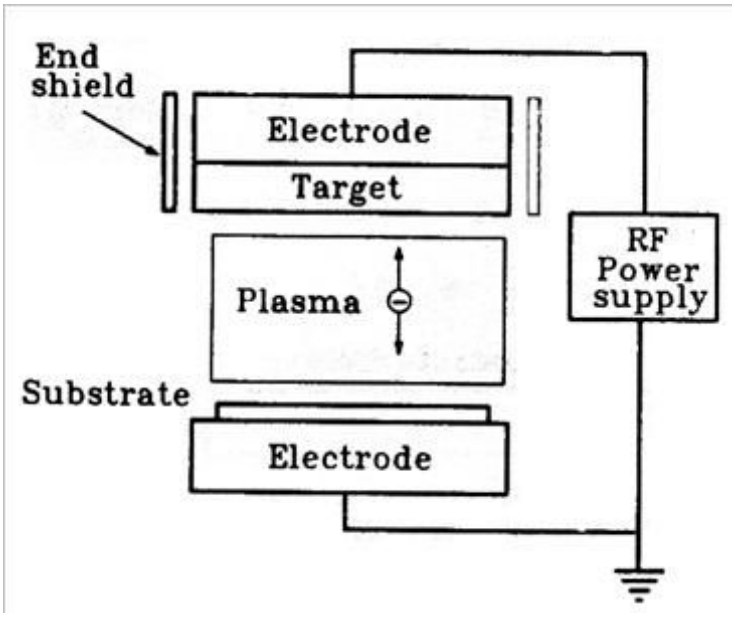

Fig .7. Schematic of RF Sputtering.

마 . 이온빔 스퍼터링

글로우 방전 스퍼터링 기술은 원통형 마그네트론 스퍼터링 방식을 제외하고는 작용가스의 압력을 독립적으로 조절할 수 없는 관계로 큰 제안 사항이 있다. 그런데 이온빔 스퍼터링은 Fig .8에서 보이는 것처럼 표적재료를 선택한 에너지와 플럭스 밀도를 가진 별도의 이온원에 의해 생성된 이온빔을 경사지게 입사시켜 방출되는 target 이온이 피처리물 표면에 응착되게 한 것이다. 그러나 이온빔이 점원방식이므로 넓은 피처리물 코팅은 곤란하고(500 eV, 1 ㎃/㎠ 이온빔의 경우 약 20 ㎝크기의 피처리물에 균질한 피복을 할 수 있음) 이온빔 부식이나 특수한 피복층 형성 시에 널리 이용된다.

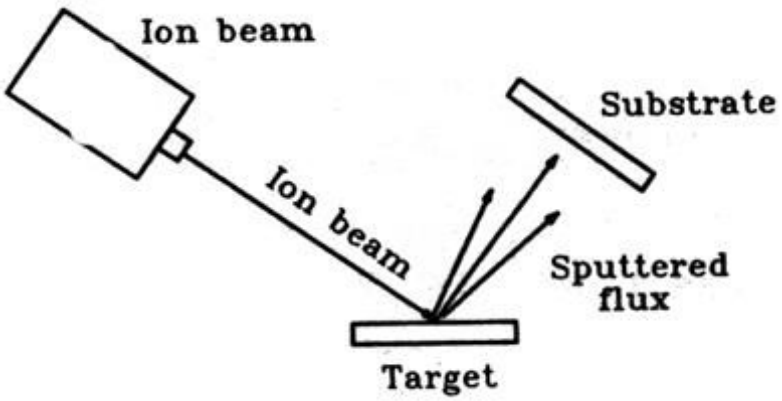

Fig .8. Schematic illustration of ion beam sputtering.

제 3 장 실험 방법

제 1 절 ZnO 박막의 증착

1. RF magnetron sputtering system

ZnO 박막을 증착하기 위해서 사용된 장비는 Radio Frequency(RF) magnetron sputtering system이다. Fig .9에서 보는것과 같이 target은 보통의 RF magnetron sputtering system과 달리 chamber의 아랫부분에 장착이 된다. 이는 ZnO powder target을 사용하여 증착하는 본 연구의 취지에 맞게 자체 설계된 system으로 chamber의 아랫부분에 RF gun 이 설치되며 그 위에 target이 놓이게 된다. target이 powder로 사용한 결과 기존의 sintering 된 target을 사용하였을 때와 비교하여 볼 때 target의 가격 측면에서 경제적이다. 또한 높은 RF power로 장시간 증착할 경우 나타나는 target의 균열 현상을 방지할 수 있다. Rotary pump로 9.0 X 10^{-3} Torr의 저진공 상태에 도달한 후 Turbo Molecular Pump(TMP)로 9.0 X 10^{-6} Torr 이하의 고진공 상태를 만들었다. Target과 substrate의 거리는 40 mm로 고정을 시켰으며, 반응가스의 유입과 기판의 온도조절이 가능하도록 설계하였다. 또한 gun 부분에 원형 배열의 magnet을 설치하여 증착 효율을 증가시켰다. Sputtering시 공정가스의 유량은 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 Ar 과 O_2를 각각 20 sccm 및 10 sccm으로 조절하여 증착하였다.

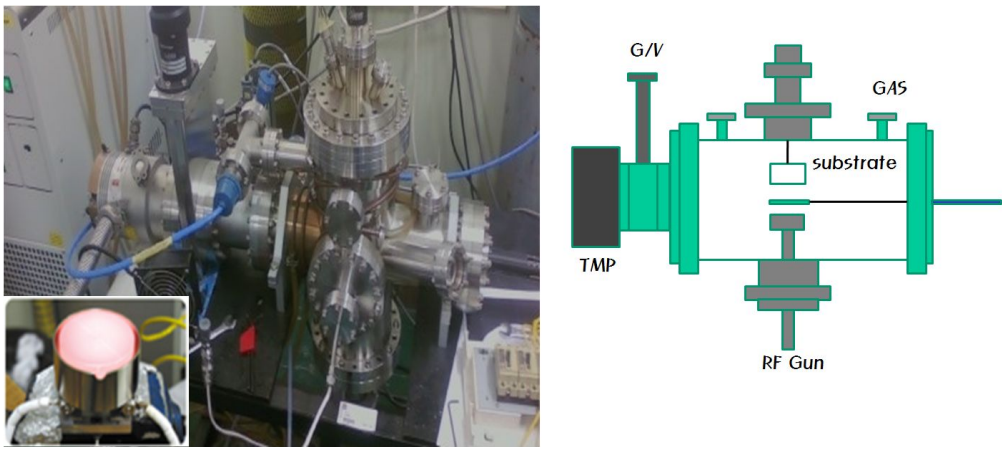

Fig .9. RF magnetron sputtering system used in this study.

2. 증착방법

Powder ZnO sputter target을 제조하기 위하여 상용화된 ZnO분말(일본의 고순도화학사, 순도 99.999%)을 사용하였다. 분말의 크기는 <1 μm이다. Fig .10에서 보인 구리 원형틀의 크기는 50 mm이다. 이 원형틀에 powder를 담아 3~4번의 free sputtering를 통해 target 물질을 안정화하였다. 이 target을 이용하여 능동형 LCD 제조에 쓰이는 glass 기판(Corning EAGLE2000)위에 RF magnetron sputtering system으로 증착하였다. Glass기판은 trichloroethylene, acetone, methanol, deionized(DI) water를 사용하여 ultrasonic으로 세척하여 준비하였다. 증착 온도는 상온이며, 반응 기체로는 Ar과 O_2를 혼합하였는데, MFC를 이용하여 유량은 각각 20 sccm 및 10 sccm으로 조절하였다. 증착 도중의 압력은 6.0×10^{-3} torr로 유지하였다. 증착과정에서 성장속도를 결정하는 중요한 변주중 하나인 압력 RF power는 150 W로 유지하였다. 이때의 증착 속도는 평균 39.5 nm/min이다. 시편과 target 사이의 거리는 40 mm로 고정하였다. 박막의 두께 변화에 따른 구조적, 광학적 특성을 분석하기 위하여 증착시간을 달리하여 다수의 시편을 제작하였다. 이때 박막의 두께는 54, 84, 118, 220 nm이다. 박막의 두께는 X-선 반사율 곡선 측정으로 구하였으며, 220 nm 두께의 시편의 경우에는 단면 SEM 측정으로부터 두께를 구하였다.

Fig .10. Photograph illustrates the sequence to produce the ZnO powder target. The sintered ceramic target typically used is also shown(left)

제 2 절 ZnO 박막의 특성 분석

1. X-ray Reflectivity (XRR) 측정

박막의 두께 측정 및 표면 분석을 위하여 고분해능 x-선 반사율 곡선을 포항방사광가속기의 5C2 광주과학기술원 전용 빔라인에서 측정하였다. 방사광 x-선은 연속파장 분포를 가지는 x-선이 발생되므로 두 개의 Si(111) 단결정을 갖춘 monochromator를 이용하여 10 keV(파장=1.24Å)의 에너지를 갖는 단색광 x-선을 선택하였다. XRR은 임계입사각 근처로부터 약 5도의 입사각까지 측정하였다.

2. 표면의 구조적 특성 분석

증착된 시편은 표면 형상 및 표면 거칠기 등 표면의 구조적 특성을 분석하기 위하여 Atomic Force Microscopy (AFM) 및 Scanning Electron Microscopy (SEM) 측정을 수행하였다. SEM 측정에서는 기본적으로 표면 형상(top-view)을 촬영하였고, 200 nm이상의 두꺼운 박막의 두께를 측정하기 위하여 단면(cross-section view)을 촬영하였다.

3. XRD 측정

ZnO 박막의 결정학적 방위관계 및 결정질 ZnO 박막의 결정립 크기를 분석하기 위하여 x-선 회절(XRD) 실험을 수행하였다. 이때 CuK_{α}(파장=1.541 Å) x-선 발생 장치를 사용하였다.

4. 광투과도 측정

ZnO 박막의 광투과도를 분석하기 위해 UV-VIS 투과 분광 실험 (Carry500scan, Varian)을 수행하였다. 이때 광원의 파장 대역은 300-1000 nm이다.

제 4 장 결과 및 고찰

1. ZnO 박막의 XRR 특성

초기 형성된 얇은 ZnO 박막은 glass 기판의 표면과 매우 잘 정렬되어 있는 표면 구조를 나타낸다. Fig .11은 54 nm, 118 nm 두께를 가지는 ZnO 박막으로부터 측정한 고분해능 XRR 곡선을 나타낸다. 통상 XRR은 박막의 표면에서 반사된 x-선과 박막/기판의 계면에서 반사된 x-선의 간섭이다. 표면이 원자크기에서 잘 정렬된 ZnO 박막은 거울면과 같이 작용하게 되어 소각으로 입사된 x-선을 반사하게 되는데, 반사율은 박막 표면의 형상, 표면 거칠기, 박막의 두께, 박막 물질의 굴절률 등에 의해서 좌우된다. Born Approximation에 따르면[29,30], 평활한 표면을 가지는 박막에서 전반사된 x-선의 강도는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$I=\frac{I_0 A}{q_z^2}[\rho_1^2\exp\{-q_z^2\sigma_1^2\}+(\rho_1-\rho_2)^2\exp\{-q_z^2\sigma_2^2\}+2\cos(q_z d)\rho_1(\rho_1-\rho_2)\exp\left\{-q_z^2\frac{\sigma_1^2+\sigma_2^2}{2}\right\}]$$

여기에서, I는 ZnO 박막으로부터 반사된 x-선의 강도, I_0는 입사된 초기 x-선의 강도, A는 흡수인자, 노출면적 등 측정과정에 수반되는 상수, q_z는 표면에 수직방향으로의 x-선 momentum 전이로서 파장의 역수의 단위를 갖는다. $\rho_1(\rho_2)$는 박막(기판)의 원자 밀도, $\sigma_1(\sigma_2)$는 박막 표면(박막/기판 계면)의 거칠기, 그리고 d는 박막의 두께이다. Fig .11에서 보는 바와 같이 XRR은 Fresnel 반사율에 따라서 반사강도가 감소하는 경향과 같은 주기를 가지고 진동하는 두 가지 형태로 구분할 수 있다. 반사강도의 감소되는 정도는 박막 표면 거칠기 및 박막/계면 거칠기에 의해서 좌우된다. 표면 및 계면 거칠기는 XRR에서 간섭무늬에도 영향이 나타나는데, 진동의 뚜렷함이 바로 그것이다. 아울러 수식에서 표시된 cosine 함수에서 진동의 주기는 박막 두께에 의해 정의되는데, Fig .11 에서 표시한 바와 같이 $t=\frac{2\pi}{\Delta q_z}$를 통해서 박막의 두께를 구할 수 있다. 여기에서 Δq_z는 진동주기이다. Fig .11에 나타낸 바와 같이 54 nm, 118 nm 박막으로부터 측정한 XRR은 진동이 뚜렷하고 반사율의 강

도 또한 매우 크기 때문에 이로부터 박막의 표면 및 계면의 거칠기가 우수함을 알 수 있다. 박막의 두께가 증가함에 따라 진동은 사라지고, 반사율은 급격히 감소하는 경향을 보이는데 이는 표면 거칠기가 크게 증가했음을 의미한다. 본 연구에서 사용된 시편 중 220 nm 두께의 시편은 XRR에서 진동이 완전히 사라졌기 때문에, cross-section SEM 분석을 통하여 두께를 측정하였다.

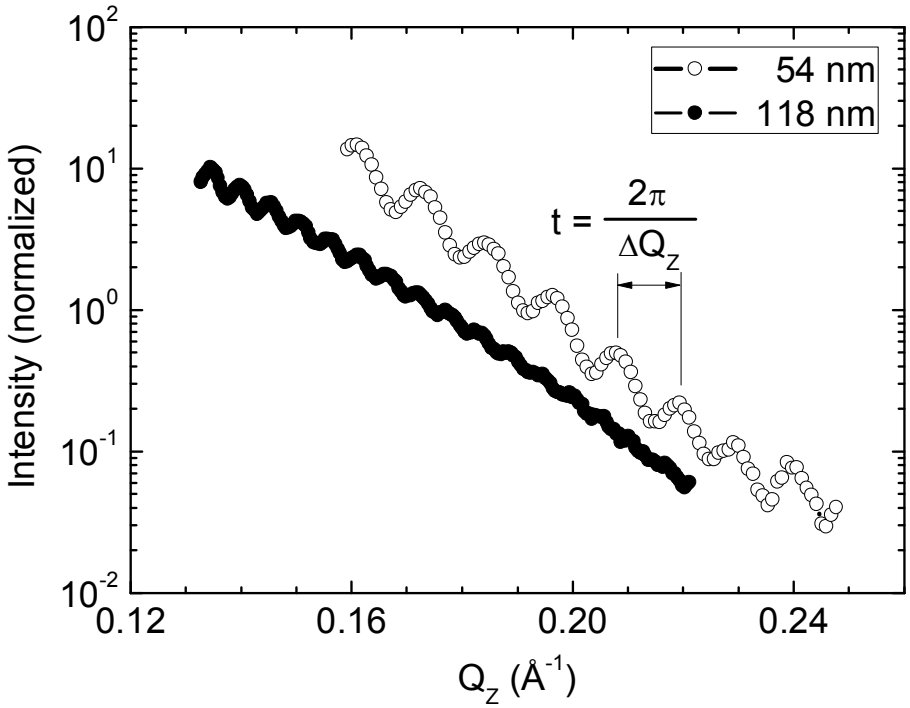

Fig .11. XRR curves of the 54 nm and 118 nm thick ZnO samples. The interference patterns are observed clearly. The sample thickness can be estimated from the period of the interference fringes

2. ZnO 박막의 표면의 구조적 특성

ZnO 박막의 표면 구조를 분석하기 위하여 측정한 AFM 이미지를 Fig .12에 나타내었다. 54 nm 두께의 ZnO 박막은 매우 평활한 표면 구조를 나타낸다. 측정한 Root Mean Square (RMS) 표면 거칠기는 0.47±0.2 nm 이다. 이 값은 사용된 glass 기판의 표면 거칠기 0.45 nm와 유사한 값으로 이는 결국 ZnO 박막과 glass 기판의 표면이 매우 잘 정렬되고 일치함을 나타낸다. ZnO 박막의 두께가 증가함에 따라 표면에는 작은 크기의 섬조직(islands structure)이 생성되어 표면 거칠기가 크게 증가된다. 220 nm 두께의 AFM 이미지를 보면 매우 뚜렷한 표면 기복(surface undulation) 현상이 관찰되고 측정한 RMS 표면 거칠기는 4.3±0.7 nm이다. Fig .12(c)에 54 nm와 220 nm 두께의 ZnO 박막으로부터 얻은 수평 방향의 1차원 표면 형상 곡선을 나타내었다. 54 nm두께의 시편에서는 표면 기복 현상이 거의 나타나지 않고, 표면 굴곡 요동(surface profile fluctuation)이 1 nm 이하로서 매우 평활한 층조직(layered structure)임을 나타낸다. 이와 달리 220 nm 두께의 시편에서는 표면 굴곡 요동이 10 nm 까지 증가함을 알 수 있는데, 이는 표면에너지를 낮추기 위하여 ZnO가 평활한 층조직에서 섬조직으로 전이함을 나타낸다. 표면 거칠기의 증가는 Fig .11의 XRR 고찰을 통한 정성적인 결과와 매우 잘 일치한다.

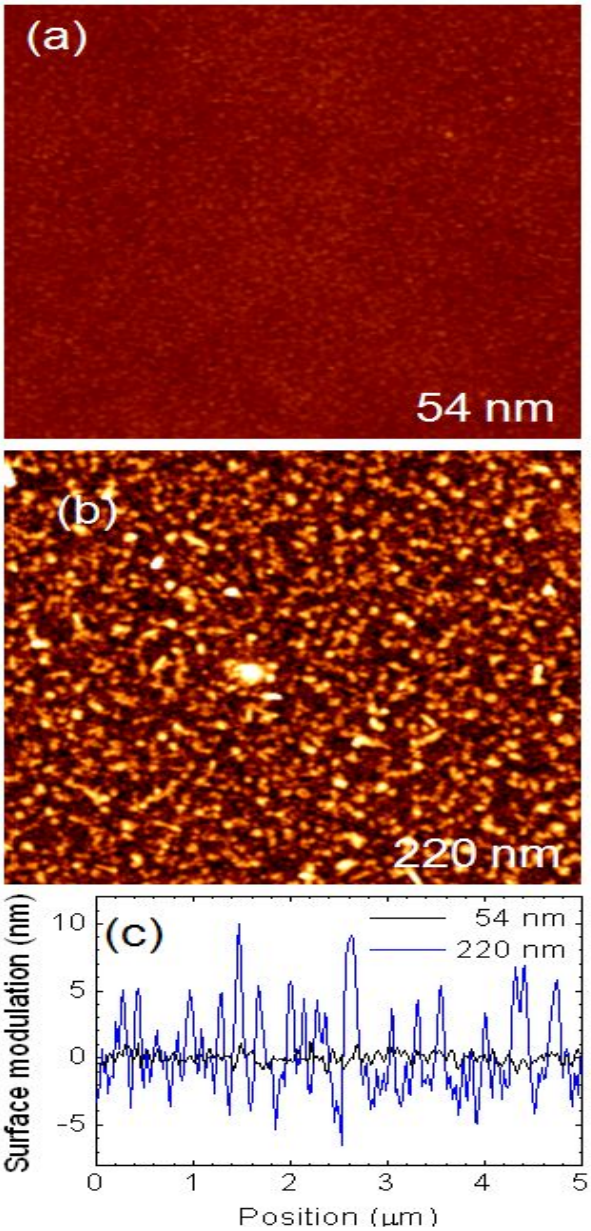

Fig .12. AFM image of (a) 54 nm thick sample and (b) 220 nm thick sample. The morphology is changed from the flat layered structure to the 3-dimensional islands structure. (c) The line profiles were obtained from the AFM images in (b) and (c)

3. ZnO 박막의 XRD 특성

증착한 ZnO/glass 박막의 구조적 특성을 분석하기 위하여 측정한 XRD 결과를 Fig .13에 나타내었다. 모든 시편에서 오직 하나의 Bragg 회절 피크(2Θ =34.1°)만이 관측되었는데, 이 Bragg 피크는 hexagonal 구조의 ZnO(0002)이다. 이는 ZnO 박막이 표면에 수직방향으로 오직 (0002)면이 배향되었다는 것을 의미한다. ZnO는 wurtzite 구조를 가지는데, 가장 면밀도가 높은 결정면이 바로 (0002)이다. 보통의 다결정 ZnO 박막에서 관측되는 $(10\bar{1}0)$(2Θ=31.73°)면이나 $(10\bar{1}1)$(2Θ=36.21°) 면은 관측되지 않았다. 54 nm 두께의 시편에서는 매우 약하고 넓은 영역의 피크 형태를 보이다가 두께가 증가함에 따라 Bragg 피크는 더 강해지고 더 좁아지는 경향을 나타낸다. 피크강도의 세기는 ZnO 결정의 양에 비례하고, FWHM(full width at the half maximum)은 ZnO 결정립의 크기에 반비례한다. ZnO(0002) Bragg 피크의 회절패턴을 간단한 Gaussian 형태의 모양으로 모델링하여 FWHM을 구하였다. Scherrer's 방정식[31]을 적용하여 획득한 결정립의 크기를 Fig .13(b)에 나타내었다. Scherrer's 방정식은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$B = \frac{0.94 \times \lambda}{FWHM \times \cos\theta}.$$

여기에서 B는 ZnO 박막의 평균 결정립 크기이고, λ는 사용된 x-선 광원의 파장이다. 또한 $FWHM$은 Bragg 피크의 반치폭이고, θ는 Bragg 회절각이다. Fig .13(b)에 나타냈듯이, 54 nm 두께의 ZnO 박막의 평균 결정립 크기는 10.9 nm이고, 두께가 증가함에 따라, 11.9, 14.4, 15.4 nm로 증가한다. 이는 두께가 약 4배정도 증가해도 평균 결정립 크기는 50% 정도 증가한다는 것을 나타낸다. 즉, ZnO 박막이 나노결정 형태로 존재하는 것을 의미한다. 통상 ZnO epitaxial 박막은 sapphire(0001) 기판에 상대적으로 고온(>300℃)에서 증착하는데, 이 경우에는 표면에 수직방향으로 평균 결정립 크기가 두께와 거의 일치하는 경향을 나타낸다[32]. 본 연구에서 고찰한 ZnO/glass 박막은 수직방향으로 많은 결정 결함을 가지고 있음을 암시한다.

Fig .14는 ZnO(0002) Bragg 피크 위치로부터 구한 ZnO 박막의 c-격자상수를 나타낸다. ZnO(0002) Bragg 피크 위치는 두께가 증가함에 따라 34.03°에

서부터 34.16°까지 변화한다. 이는 c-격자상수가 5.2664 Å부터 5.2469 Å으로 감소함을 나타낸다. 획득한 격자상수 값은 보통의 bulk 단결정의 c-격자상수, 5.2069 Å보다 큰 값이다. 이는 ZnO 박막이 증착 과정에서 strain을 받고 있으며, 이 strain은 두께가 증가함에 따라 점점 더 완화되는 경향을 나타낸다. 본 연구에서 사용된 기판은 비정질 glass 기판이기 때문에 기판과 ZnO 박막의 격자불일치에 의한 misfit strain은 거의 없다. 비록 RF plasma에 의하여 기판의 온도가 증착도중 약간 증가하긴 하지만, 상온에서 증착하였기 때문에 thermal strain의 효과도 미미할 것으로 예측된다. 따라서 ZnO/glass 박막의 strain은 ZnO 나노결정립의 texturing에 의한 growth strain일 가능성이 매우 높다. ZnO 박막의 수직 및 수평 방향으로의 결정립 크기가 10~15 nm정도로 매우 작기 때문에 각각의 결정립 사이에는 소각결정경계 등 많은 격자 결함들이 존재한다.(사실, (0002) Bragg 피크에서 측정한 Θ-rocking 곡선의 FWHM은 12° 정도로서 mosaic 분포가 매우 크다.) Growth strain은 국부적으로 존재하고, 보통 다결정 박막에서 흔히 관찰된다. 또한 RF sputtering에서는 증착속도와 관계가 있으며, 본 연구에서는 상대적으로 높은 입력 RF power로 기인하여 bulk 격자상수보다 훨씬 더 큰 값으로 수렴한다. 사실 입력 RF power가 작은 시편(증착속도가 4 nm/min)에서는 bulk 격자상수에 근접하였다.

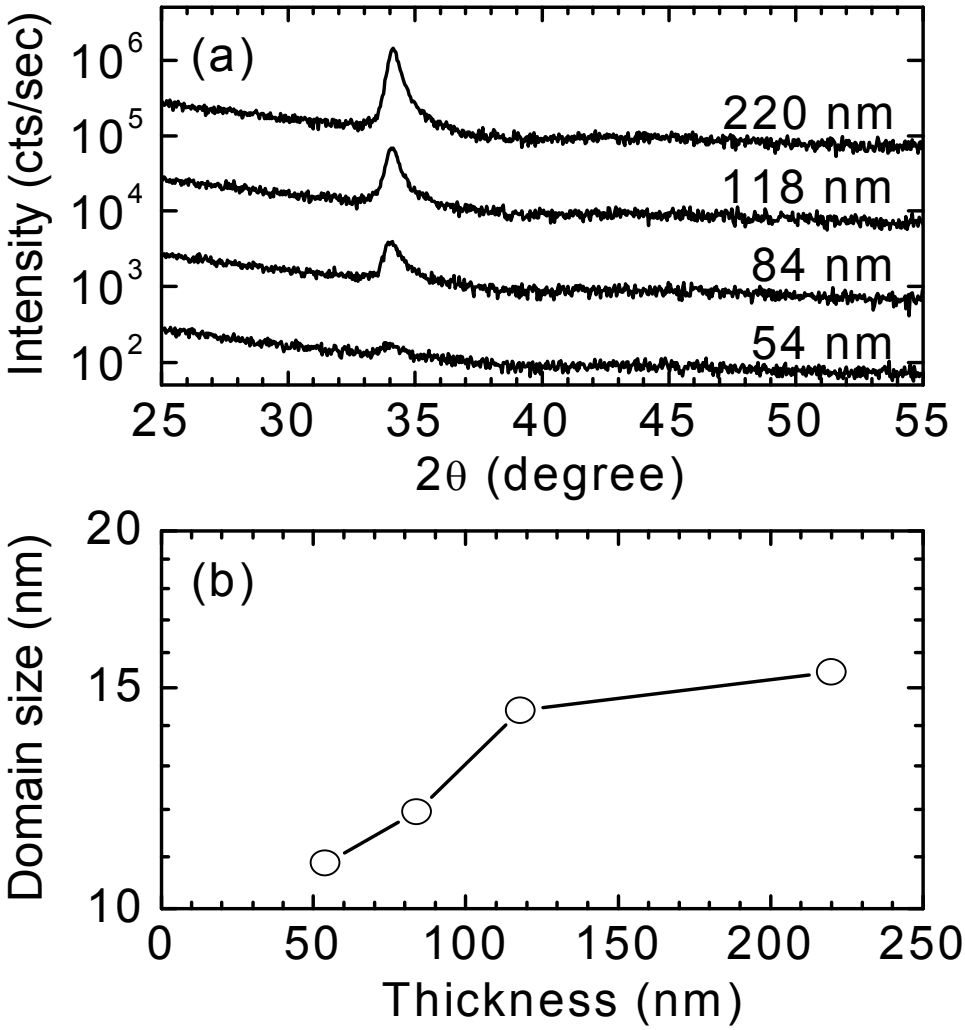

Fig .13. (a) XRD patterns measured at 54, 84, 118, 220 nm thick samples, respectively. Only the ZnO(0002) Bragg peak was detected. (b) Domain size, that is estimated using the Scherrer's equation, as a function of the film thickness

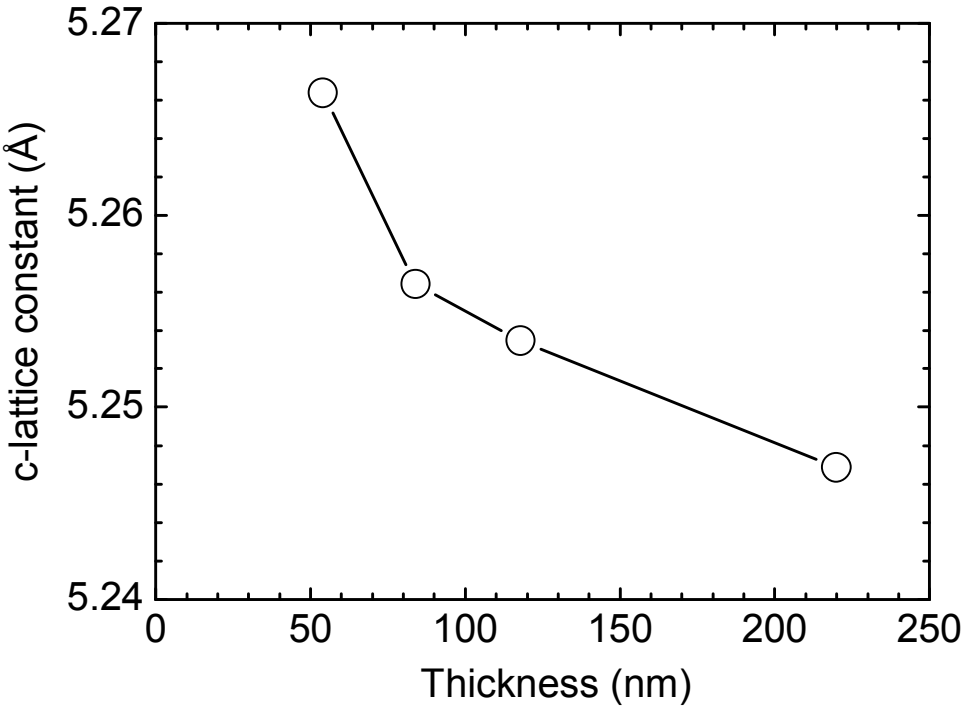

Fig .14. A variation of c-lattice constant as a function of film thickness

4. ZnO 박막의 광학적 특성

Fig .15은 두께 변화에 따른 ZnO/glass 박막의 UV-VIS 광투과도 곡선을 나타낸다. 모든 시편에서 360 nm 근처의 NBE 흡수단이 관측되었다. 54, 84, 118 nm 두께의 시편의 경우 UV 흡수가 45.4%, 34.6%, 17.3%로 나타났는데, 이는 ZnO 박막이 충분히 두껍지 못해서 100% 흡수되지 않았기 때문이다. 물질의 광투과도 T는 $T = Aexp(-\alpha t)$로 표현할 수 있는데[33], 여기에서 A는 상수, α는 물질의 흡수계수이다. 360 nm 파장(UV영역)의 두께변화에 대한 광투과도를 고찰하여 획득한 흡수계수는 0.01519±0.00325이다. 가시광선영역에서 적외선 영역(파장=400nm-1000nm)의 평균 광투과도는 각각 91.1%, 86.4%, 88.5%, 92.7%이다. 이는 ITO나 우수한 품질의 ZnO 박막의 광투과도와 견줄만한 수치이다. 가시광선 영역에서 뚜렷이 보이는 간섭패턴은 박막의 표면과 박막/기판의 계면 사이의 경로차에 의한 간섭현상에 의한 것이다. 이는 AFM과 XRR을 통해서 확인했듯이 표면 및 계면이 매우 잘 정렬되어 있음을 나타낸다. 광투과도와 흡수계수 사이의 관계식에서 구한 흡수계수를 Fig .16과 같이 광원의 에너지 함수로 그리면 선형 비례관계를 통하여 ZnO 박막의 광학적 E_g를 구할 수 있다[24]. 즉, Fig .16 에서 x-절편이 바로 E_g에 해당한다. Fig .16의 곡선을 외삽(화살표로 표시한 부분)하여 얻은 220nm 두께를 가지는 ZnO 박막의 E_g는 약 3.23 eV이다.

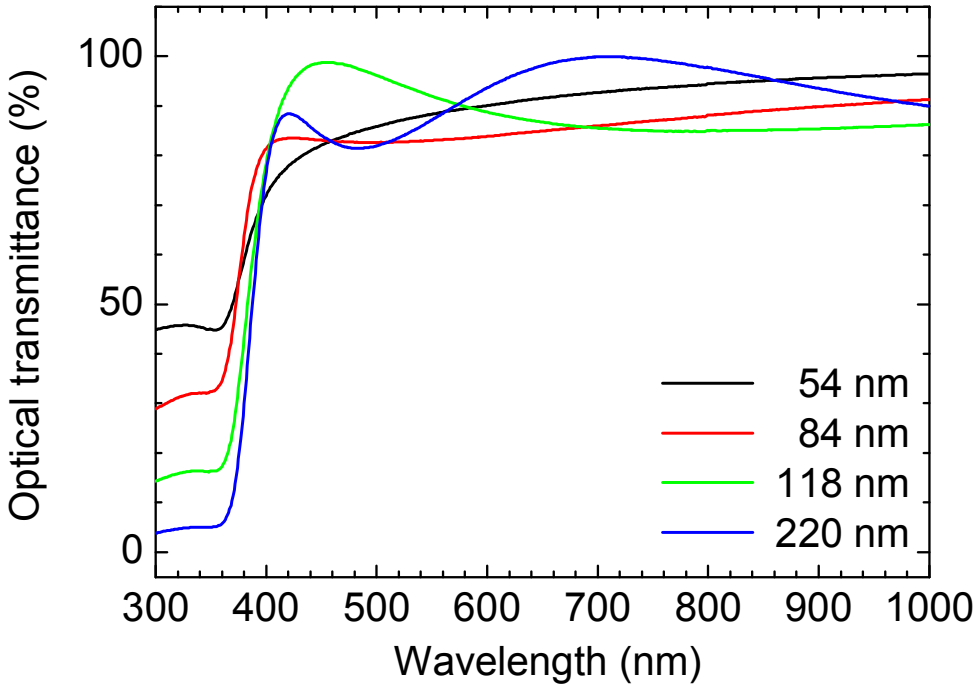

Fig .15. Optical transmittance curves in the range of 300-1000 nm. NBE near 360 nm was observed clearly. Samples <200 nm in thickness is too thin to block the UV lights completely

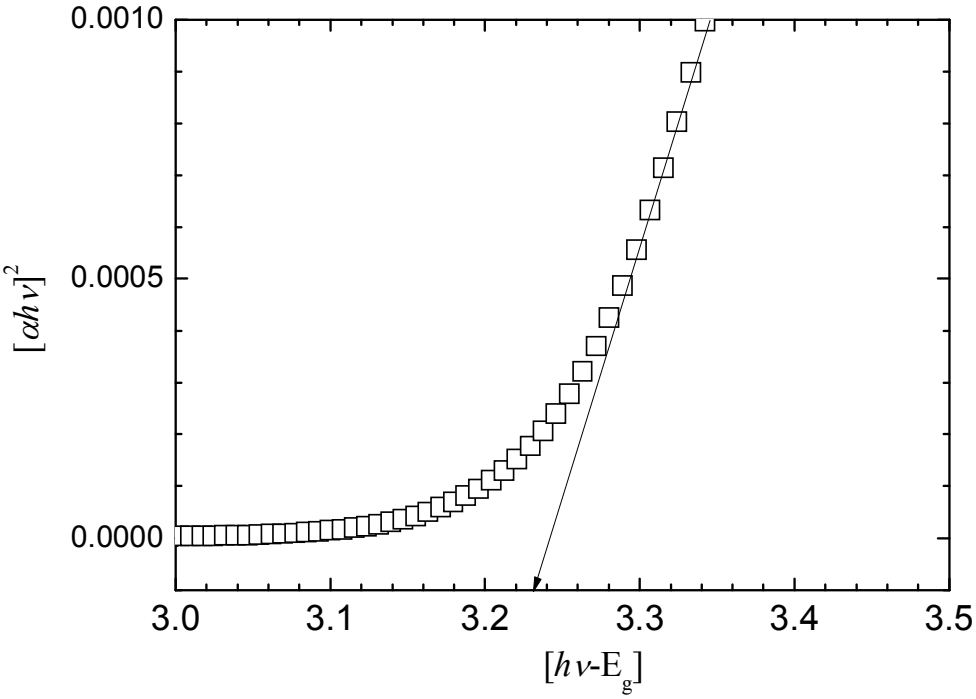

Fig .16. A plot of $[\alpha h\nu]^2$ vs $[h\nu - E_g]$ of the 220 nm thick sample. By extrapolating in the linear region as indicated by a solid arrow, E_g of 3.23 eV was estimated

제 5 장 결론

본 연구에서는 전통적인 ZnO ceramic target 대신 사용한 ZnO 분말 target의 RF magnetron sputtering 증착법에 대하여 보고하였다. 또한 glass 기판 위에 증착한 ZnO 박막의 구조적, 광학적 특성을 분석하였다. 증착한 ZnO 박막은 가시광 영역에서 매우 우수한 광투과도를 나타내었으며, 표면 거칠기 또한 양호하였다. 본 연구에서 제시한 분말 target을 이용한 sputtering 방법은 Ga, Al 등 doping을 통한 ZnO 투명전극을 제조하는데 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

[1] V. A. Coleman, C. Jagadish, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures - Processing, Properties and Applications* edited by C. Jagadish, S. Pearton (Elsevier, Amsterdam, 2007), Ch. 1.

[2] S.-S. Park, J.-M. Lee, S.-J. Kim, S.-W. Kim, M.-S. Yi, S.-H. Kim. S. Maeng, S. Fujita, *Nanotechnology* **19**, 245708 (2008).

[3] S. Komura, D. Kim, S. Wakaiki, M. Nakayama, J. Kor. Phys. Soc. **53**, 38 (2008).

[4] D. S. Park, J. H. Yu, J. H. Kim, T. S. Jeong, C. J. Youn, J. Kor. Phys. Soc. **53**, 3250 (2008).

[5] 김준제, 박준용, 김홍승, 이원재, 조채룡, Sae Mulli **58**, 471 (2009).

[6] Y.-S. No, D.-H. Park, T.-W. Kim, J.-W. Choi, W.-K. Choi, *J. Kor. Vac. Soc.* **18**, 213 (2009).

[7] W.-K. Hong, J. I. Sohn, D.-K. Hwang, S.-S. Kwon, G. Jo, S. Song, S.-M. Kim, H.-J. Ko, S.-J. Park, M. E. Welland, and T. Lee, *Nano Lett.* **8**, 950 (2008).

[8] J.-H. Lim, C.-K. Kang, K.-K. Kim, I.-K. Park, D.-K. Hwang, S.-J. Park, *Adv. Mater.* **18**, 2720 (2006).

[9] H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. 쌰두, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 243503 (2005).

[10] Ray Swati, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal, and A. K. Barua, *J. Appl. Phys.* **54**, 3497 (1983).

[11] C. Cuillen, J. Herrero, *Thin Solid Films* **510**, 260 (2006).

[12] S. H. Cho, Y. J. Hong, C. G. Son, Y. G. Han, Y. H. Jeong, G. C. Gwon, B. H. Hong, G. S. Cho, E. H. Choi, J. Kor. Vac. Soc. **18**, 54 (2009).

[13] A. Yamada, B. Sang, M. Konagai, *Appl. Surf. Sci.* **112**, 216 (1997).

[14] M. N. Islam, T. B. Ghosh, K. L. Chopra, H. N. Acharya, *Thin Solid Films* **280**, 20 (1996).

[15] N. M. Sbrockey, S.i Ganesan, *III-Vs Review* **17**, 23 (2004).

[16] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo, S. Niki, *Thin Solid Films* **431-432**, 369 (2003).
[17] K. Cc Park, D. Y. Ma, K. H. Kim, *Thin Solid Films* **305**, 201 (1997).
[18] S. H. Seo, H. C. Kang, D. Y. Noh, Y. Yamada, K. Wasa, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3133 (2004).
[19] S. H. Seo, H. C. Kang, *submitted* (2009).
[20] Al. Salam, "Electrons in Crystalline Solids", *International Atomic Energy Agency, Vienna,* ISBN 92-0-130073-5 (1973)
[21] T. Minami, S. Takata, T. Kakumu and H. Sonohara, "New transparent conducting $MgIn_2O_4$-$Zn_2In_2O_5$ thin films prepared by magnetron sputtering," *Thin Solid Films,* 270:22-26 (1995)
[22] Y. Kashiwaba, K. Haga, H. Watanabe, B.P. Zhang, Y. Segawa and K. Wakatsuki, "Structures and photoluminescence properties of ZnO films epitaxially grown by atmospheric pressure MOCVD," *Phys. Stat. Sol. (b),* 229:921-924 (2002)
[23] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi and Y. Zheng, "The growth and annealing of single crystalline ZnO films by low-pressure MOCVD," *J. Cryst. Growth,* 243:151-156 (2002)
[24] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu and R.P.H. Chang, "Nitrogen doped ZnO film grown by the plasma-asn doed metal-ogarnic chemical vapor deposition," *J. Cryst. Growth,* 226:123-129 (2001)
[25] S. H. Jeong, B. S. Kim and B. T. Lee, "Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient," *Appl. Phys. Lett.,* 82:2625-2627 (2003)
[26] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wong and J. B. Ketterson, "Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn," *Appl. Phys. Lett.,* 75:2761-2763 (1999)

[27] B. Lin and Z. Fu, “Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates,” *Appl. Phys. Lett.,* 79:943-945 (2001)
[28] K. I. Ogata, T. Kawanishi, K. Maejima, K. Sakurai, S. Fujita and S. Fujita, “Improvements of ZnO qualities grown by metal-organic vapor phase epitaxy using a molecular beam epitaxy grown ZnO layer as a substrate,” *Jpn. J. Appl. Phys.,* 40:L657-L659 (2001)
[29] H. Hosono, "Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application" Thin Solid Films 515, (2007) 6000
[30] L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).
[31] S. K. Sinha, *Phys. Rev. B* **38**, 2297 (1988).
[32] B. E. Warren, *X-ray Diffraction* (Addison-Wesley Pub. Co, 1969) p. 253.
[33] I. W. Kim, K.-M. Lee, *Nanotechnology* **19**, 355709 (2008).
[34] E. A. David, N. F. Mott, *Philos. Mag.* **22**, 903 (1970).

감사의 글

어느덧 시간이 흘러 대학을 졸업하게 되었습니다. 많은 계획과 노력을 하리라고 다짐하며 입학한 대학원 이었지만, 돌이켜보면 많은 후회가 남습니다.

먼저 대학원 입학때부터 지금까지 저를 지도 해주신 강현철 교수님께 다시 한번 머리 숙여 감사하다는 말씀을 드리고 싶습니다. 교수님께서 지도해주신 내용을 항상 생각하며, 어딜 가든지 최선을 다하는 교수님의 제자가 되도록 노력하겠습니다. 본 논문의 심사를 맡아주신 이현규 교수님과 이은구 교수님께 감사드리며, 또한 항상 저를 지도하여 주신 박진성 교수님 신동찬 교수님 이종국교수님 양권승교수님께도 감사드립니다.

2년간 부족한 저를 믿고 따라준 우리 실험실 주현이 병곤이 그리고 최근에 들어와서 열심히 해준 은지, 지현이 고맙다. 덕분에 무사히 대학원 졸업을 할 수 있게 되었다. 또한 신소재공학과 여러 선배님들과 후배들께도 감사의 말을 전합니다.

마지막으로 아버지의 빈자리를 채워주시며 절 보살펴주신 어머니.... 어머니 정말 감사하고 사랑합니다. 앞으로 더욱 잘하며 열심히 하는 아들 되겠습니다. 감사합니다.

저작물 이용 허락서

학 과	첨단부품소재공학과	학 번	20097108	과 정	석사
성 명	한글 선 정 호 한문 宣 正 浩 영문 Sun Jung Ho				
주 소	광주광역시 광산구 수완지구 중흥S클래스 110동 2401호				
연락처	E-mail : black1004s@nate.com				
논문제목	한글 :ZnO 분말 타겟을 스퍼터링 하여 Glass 기판위에 증착한 ZnO 박막의 구조적, 광학적 특성				
	영문 :Structural and optical properties of ZnO/Glass thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering with a powder target				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(○) 반대( )

2010년 10월 15일

저작자: 선정호 (인)

조선대학교 총장 귀하