

증착변수 및 열처리 효과가 스퍼터링된 ZnO 박막의 성장특성 및 전기비저항에 미치는 영향

하재수 · 김광호

부산대학교 무기재료공학과
(1998년 3월 13일 접수)

Effect of Deposition Variables and Heat-treatment on the Growth Characteristics and Electrical Resistivity of ZnO Thin Film by Sputtering

Jae Soo Ha and Kwang Ho Kim

Dept. of Inorganic Mat. Eng., Pusan National University
(Received March 13, 1998)

요 약

RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 Corning 1737 유리 기판에 c-축으로 배향된 ZnO 박막을 증착시켰고, 증착변수 및 후열처리가 박막의 결정학적, 전기적 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 기판온도 350°C, rf 전력이 75W, 산소가스의 비율이 50%, 그리고 증착압력이 6 mTorr의 조건에서 증착된 박막이 강한 c-축 성장과 우수한 결정성을 나타내었고, 열처리 온도를 증가시키에 따라 결정성 및 c-축 성장이 더욱 증가하였다. 증착변수의 변화 및 후열처리에 의해 ZnO 박막의 전기비저항은 크게 영향을 받고 있었는데, 기판온도와 rf 전력이 감소할수록, 산소분압이 증가할수록 비저항이 증가하였고 400°C로 열처리한 박막은 열처리전에 비해 비저항이 증가한 반면에 500°C 열처리후에는 박막의 비저항이 감소하였다.

ABSTRACT

C-axis oriented zinc oxide thin films were deposited on Corning 1737 glass substrate by an rf magnetron sputtering technique. The effects of deposition parameters and post heat-treatment on the crystallinity and electrical properties of ZnO films were investigated. As-deposited ZnO films showed the strong c-axis growth and excellent crystallinity under the deposition conditions as follows: substrate temperature, 350°C; rf power, 75W; gas pressure, 6 mTorr; percentage of oxygen, 50%. The higher heat-treating temperature was, the stronger c-axis growth and the better crystallinity of the deposited ZnO films were. The resistivity of ZnO films was significantly affected by deposition parameters and post heat-treatment. With increasing percentage of oxygen, and decreasing both rf power and substrate temperature, the resistivity of ZnO films increased. After post heat-treating at 400°C in air, the resistivity of ZnO films increased, but post heat-treating temperature 500°C rather diminished the film resistivity.

Key words : Rf-sputtering, ZnO film, Crystallinity, C-axis growth, Electrical resistivity

1. 서 론

ZnO는 육방정계의 wurtzite 결정구조를 가지는 II-VI족 화합물 반도체로서 박막으로 제조할 경우 광투과성이 우수하며 강한 c-축(002) 방향으로의 성장특성 때문에 압전성이 뛰어나며 다양한 범위의 비저항을 갖는 재료이다. 이러한 특성을 이용해 표면탄성파(SAW:

surface acoustic wave) 소자^{1,2)}나 태양전지용 투명 전극³⁾으로의 응용에 대한 연구가 현재까지도 많이 수행되고 있다.

ZnO는 기판위에 박막으로 성장될 경우 기판의 종류나 성장공정에 크게 관계없이 기판에 수직인 방향으로 강한 c-축 배향 성장특성을 가진다. 이러한 c-축 배향 성장특성은 표면탄성파를 여기서키고 검출하는데 효과적

으로 이용될 수 있다.²⁾ 한편 ZnO 박막의 전기적특성은 성막공정 및 증착조건에 따라 폭넓은 범위의 저항값을 나타낸다. 화학양론적(stoichiometric)인 조성을 갖는 벌크 상태의 ZnO는 고저항체로서 최대 $10^{25}\Omega\text{cm}$ 까지의 저항값을 갖게 되지만, 이를 박막화하는 과정에서 산소의 결핍 또는 Zn의 과잉이 발생되어 비화학양론적(non-stoichiometric)인 조성을 갖는 막이 형성되고, 이로 인해 발생하는 전도전자들로 인해 그 저항값이 감소하게 된다.⁴⁾ 따라서 ZnO 박막의 전기적특성을 고저항체가 되게 하면 표면탄성과 소자로 응용할 수 있으며, 반대로 낮은 저항값을 갖게하면 태양전지와 같은 광전소자의 투명 전극으로 응용이 가능하게 된다. 이러한 목적을 달성하기 위하여 인위적으로 적절한 원소를 ZnO 박막에 도핑하는 연구도 수행되고 있다.^{5,6)}

ZnO 박막을 제조하는 방법으로는 열 분해법, 화학 기상 증착법(CVD), 진공 증착법 및 스퍼터링법등이 있으며 최근에는 rf 마그네트론 스퍼터링에 의해 증착된 ZnO 박막이 우수한 특성을 나타내므로 이 방법이 주류를 이루고 있다.

본 연구에서는 rf 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 ZnO 박막을 제조하고, 스퍼터링 증착에서 박막의 물성에 큰 영향을 미치는 증착변수들에 따른 ZnO 박막의 결정학적 특성 및 전기적 특성의 변화를 연구하였다. 또한 증착된 ZnO 박막은 전자소자의 제조과정에서 있을 수 있는 후열처리에서 그 특성이 어떻게 변화할 수 있는지를 살펴보았다.

2. 실험방법

ZnO 박막을 제조하기 위하여 rf 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하였다. ZnO 성막을 위해 사용한 타겟트는 99.99%의 ZnO 분말을 성형, 소결시켜 만든 지름이 2 inch인 산화물 target이었다. 기판으로는 내열특성이 우수하고 알칼리 성분이 거의 함유되지 않은 Corning 1737 유리⁷⁾를 사용하였다. 증착방법은 다음과 같다. 초기진공을 5×10^{-6} Torr이하로 장시간 유지시켜 챔버내의 불순물을 제거한 후, Ar/O₂의 혼합가스를 챔버내로 주입시켰다. 방전의 안정화와 target 표면의 오염층 제거를 위해 15분간 pre-sputtering을 실시한 후 증착을 시작하였다. 증착시 기판의 온도는 150~350°C로, rf 전력은 15~120W로, O₂의 조성비는 0~85%로 변화시켰으며, 성막압력은 6×10^{-3} Torr로 고정하였다. 예비실험으로부터 주요 증착조건에서 증착속도를 고려하여 일정한 두께(약 1 μm)의 ZnO 박막을 제조하였다. 제조된 ZnO 박막의 후열처리는 대기중에서 승온속도 4°C/min으로하여 400°C, 500°C에서 각각 2시간 유지하였으며

냉각은 로냉을 행하였다.

증착된 박막의 두께측정은 박막과 기판간에 단차를 만들어 Tencor사의 α -step을 사용하였으며, 보다 신빙성있는 값을 얻기 위하여 서로 다른 세군데를 측정하여 평균값을 취하였다. 박막의 결정학적 특성을 알아보기 위해 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 크기의 시편을 준비하여 X-ray 회절기(Rikaku사 Cu K α radiation)로 XRD 패턴을 구하였다. 증착된 ZnO 박막의 전기적 성질을 조사하기위해 직류 2 단자방식을 사용하였다. 이를 위하여 박막표면에 스퍼터링법으로 Pt 전극을 약 300 nm두께로 증착시키고 상온용 Ag페이스트를 사용하여 Cu wire와 연결하여 I-V 측정으로써 ohmic contact됨을 확인하였다. 저항측정은 Keithley사의 전기저항 측정장치(model 237)를 사용하였으며 박막의 두께, 길이, 폭의 형상인자로부터 전기비저항을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 증착변수 및 열처리 효과가 ZnO 박막의 결정성장 특성에 미치는 영향

3.1.1. 기판온도의 영향

rf 전력 75W, Ar/O₂=50/50, 증착압력 6mTorr의 조건에서 기판온도의 변화에 따라 증착된 박막의 XRD 패턴 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이때 박막의 두께는 1 μm 로 일정하게 하였다. 본 실험에서는 150°C에서부터 결정질 ZnO가 증착되기 시작하였으며 증착온도를 250°C, 350°C로 증가시킴에 따라 결정화도가 증가한 것으로 판단된다. 이는 기판온도가 증가함에 따라 원자들이 기판위에서 이동할 수 있는 능력이 증가되어 에너지적으로 안정한 위치를 찾아가기때문인 것으로 생각된다. Fig. 1에 나타난 X-선 회절분석 결과로부터 증착된

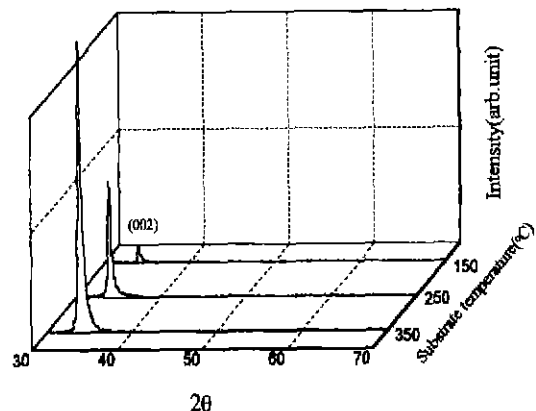


Fig. 1. XRD patterns of ZnO films deposited at different substrate temperatures.

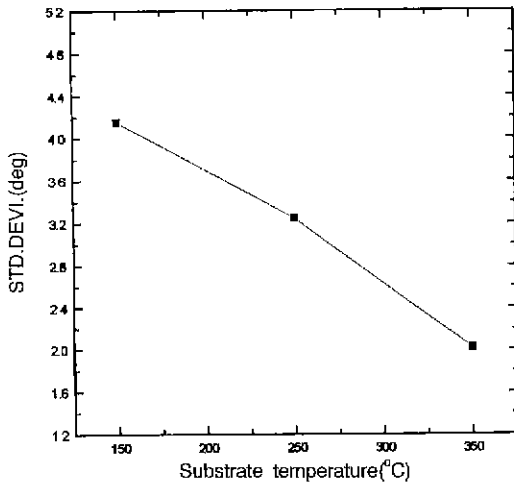


Fig. 2. Standard deviation of (002) rocking curve as a function of substrate temperature.

ZnO 박막은 모두 기판에 수직한 방향인 c-축으로 (002) 우선 배향되었음을 알 수 있다. 이는 (002) 면으로 최밀 충전됨으로써 박막의 표면에너지를 최소화하려는 경향에 기인한 것으로 생각된다.⁸⁾ 그러나 Fig. 1에 나타난 X-선 회절분석으로는 증착된 박막층이 얼마나 기판에 수직한 방향으로 배열하였는지 그 정도를 정량화할 수가 없다. 따라서 c-축 배향된 ZnO 박막의 기판에 대한 수직도를 정량적으로 비교 분석하기 위하여 X-ray rocking curve⁹⁾를 사용하였다. 이 수직도는 ZnO 박막을 압전재료로 사용하기 위한 중요한 변수중의 하나이다. 측정 방법은 (002) 피크가 나오는 34.4°에 2θ를 고정시키고, θ를 0에서 35°까지 회전시킨 것으로 Gaussian 분포 모양에 가까운 커브를 얻을 수 있는데, 이 커브의 표준편차(σ)를 측정함으로써 박막의 c-축 방향이 기판에 어느 정도 수직도를 갖는지 평가할 수 있다. 표준편차(σ)가 작을수록 c-축이 기판에 수직한 정도가 우수한 박막임을 나타낸다. Fig. 2는 증착온도 변화에 따른 표준편차(σ)값의 변화를 나타낸 것이다. 증착온도가 증가할수록 표준편차(σ)값이 크게 감소함을 알 수 있고 따라서 ZnO 박막의 c-축 배향성장 특성이 증가됨을 알 수 있다.

3.1.2. RF 전력의 영향

Fig. 3은 기판온도 350°C, Ar/O₂=50/50, 증착압력 6 mTorr의 조건에서 인가된 rf 전력을 15W에서 120W까지 증가시키에 따른 증착된 박막의 XRD 패턴 결과를 Fig. 3(a)에 나타내었다. 또한 증착된 ZnO 박막의 열처리 효과에 따른 결정성의 변화를 알아보려고 400°C, 500°C에서 각각 2시간 열처리한 후 XRD 측정된 결과를 Fig. 3의 (b)와 (c)에 나타내었다.

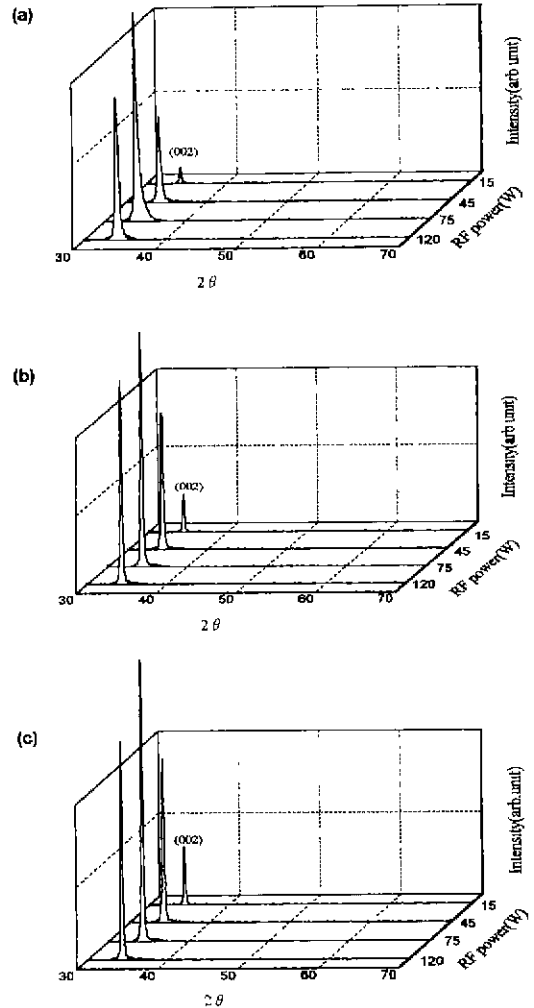


Fig. 3. XRD patterns of ZnO films at different RF powers (a) as-deposited, (b) heat-treated at 400°C and (c) heat-treated at 500°C.

Fig. 3의 결과로부터 모든 rf 전력조건 및 열처리조건에서 (002) 회절피크만이 관찰되었으므로, 결정성에 대한 정량적 평가를 위하여 (002) 피크의 반가폭(FWHM: full width half maximum)을 정량화하여 Fig. 4에 나타내었다. 또한 Fig. 5에는 (002) 피크에 대한 rocking curve의 표준편차값을 나타내었다. Fig. 3 및 4의 결과로부터 rf 전력이 증가할수록 ZnO 박막의 결정성이 향상되며 75W 이상의 rf 전력에는 회절피크의 강도가 다소 감소하고 반가폭이 증가하여 결정성이 다소 저하되었음을 볼 수 있다. 어느 이상의 인가전력에서 결정성이 다소 감소하는 이유는 높은 인가전력으로 인하여 증착되는 박막의 (002) 면이 높은에너지의 입자들에 의해 손상되기 때문이라고 설명된 바 있으며,¹⁰⁾ 기

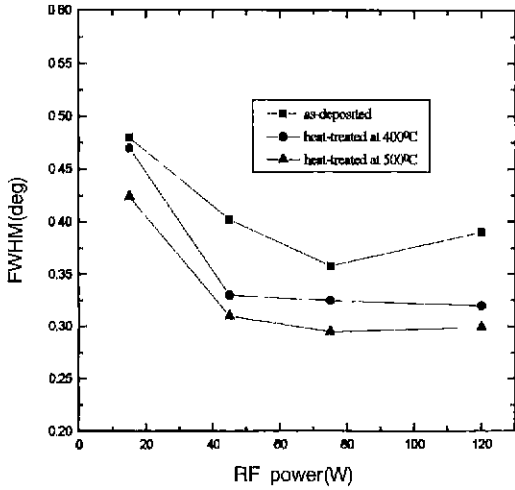


Fig. 4. FWHM of ZnO films as a function of RF power.

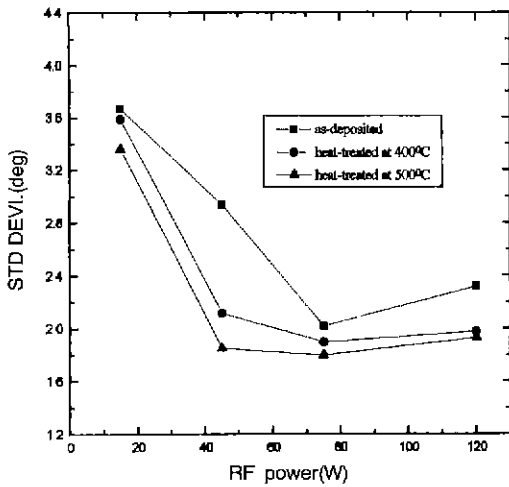


Fig. 5. Standard deviation of (002) rocking curves as a function of RF power.

판은 증착속도의 과도한 증가로 인하여 표면원자들이 충분히 격자평형위치로 이동하지 못한 상태에서 이후에 스퍼터링되는 입자들이 기판에 도달하여 증착되기 때문이라고도 생각된다. Fig. 5에 나타낸 (002) 피크에 대한 rocking curve의 표준편차값을 보면 rf 전력 15W에서는 σ 값이 3.5°이상의 큰 값을 나타내어 이 rf 전력에서 증착된 ZnO 박막은 기판에 수직인 방향으로 배열한 정도, 즉 c-축 배향정도가 우수하지 못하지만, rf 전력이 증가함에 따라 σ 값이 점점 감소하여 ZnO 결정의 c-축 배향성이 향상됨을 알 수 있었다. 그러나 rf 전력을 120W로 증가시켰을 경우에는 오히려 σ 값이 다소 상승하여 ZnO 박막의 c-축 배향성이 감소하는 경향

요업학회지

을 나타내었다.

Fig. 3, 4, 및 5의 결과로부터 열처리 온도를 증가시키기에 따라 열처리 후의 피크 강도가 상대적으로 증가하고 (002) 피크의 반가폭이 점차 감소하여 ZnO 박막의 결정화가 개선됨을 알 수 있었으며 또한 이와 비례하여 c-축 배향특성도 향상되었음을 알 수 있었다. 이는 열처리 과정에서 원자의 이동에 필요한 에너지가 공급되어 막 내부의 원자들이 열적 평형을 이루기 위해 보다 안정한 위치로 재배열하였기 때문인 것으로 판단된다.

3.1.3. 산소분압의 영향

기판온도 350°C, rf 전력 75W, 증착압력 6 mTorr의 증착조건에서 산소분압에 따라 증착된 ZnO 박막과 이들 박막을 400°C, 500°C에서 각각 2시간 열처리한 후

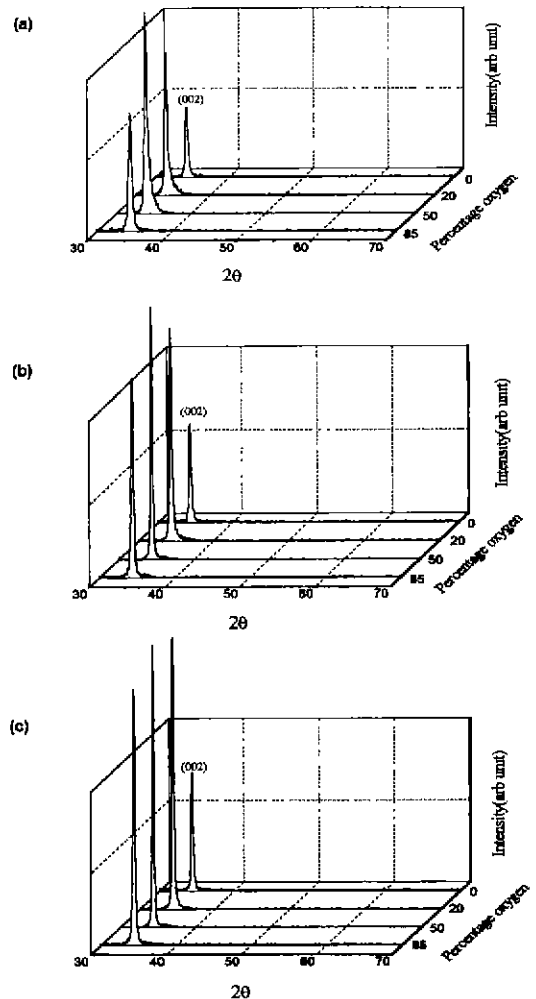


Fig. 6. XRD patterns of ZnO films at different $O_2/(Ar+O_2)$ ratios. (a) as-deposited, (b) heat-treated at 400°C and (c) heat-treated at 500°C.

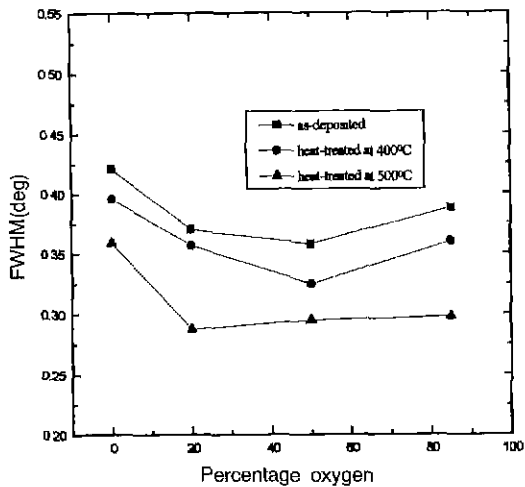


Fig. 7. FWHM of ZnO films as a function of $O_2/(Ar+O_2)$ ratio.

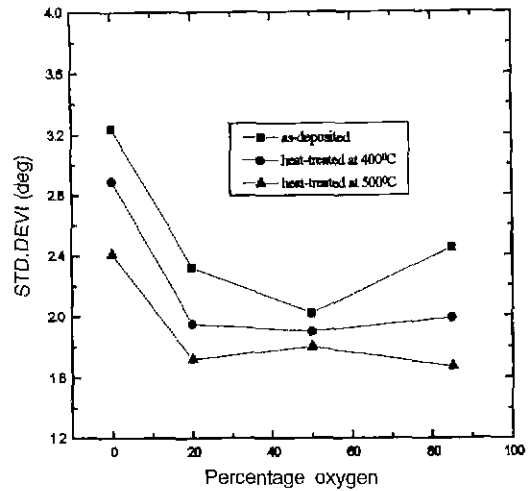


Fig. 8. Standard deviation of (002) rocking curve as a function of $O_2/(Ar+O_2)$ ratio.

XRD 측정하여 얻은 회절패턴. (002) 피크의 반가폭 (FWHM) 변화, 그리고 rocking curve의 표준편차(σ) 값의 변화를 Fig. 6, 7, 및 8에 각각 나타내었다.

Fig. 6 및 7의 결과에서 산소를 전혀 유입시키지 않았을 경우에는 (002) 회절피크의 강도가 약하고 반가폭이 커서 결정화도가 낮으나 20% 이상의 산소가 반응기내로 유입되면 (002) 회절피크가 상당히 큰 강도를 가지고 반가폭이 작아져 증착된 박막의 결정성 및 c-축 성장이 향상됨을 볼 수 있다. 이러한 현상은 기존의 일반적인 연구 보고와 일치하는 결과이다.¹¹⁾ 즉 스퍼터링에 의한 ZnO 박막 제조에 있어서 ZnO 산화물 타겟을 사용할 경우 적당한 양의 산소 유입이 있어야 결정성과 c-축 배향성이 우수하고 매끄러운 막을 증착할 수 있다고 보고되어 있다. 그러나 산소를 85%로 과잉 유입시켰을 경우에는 (002) 회절피크의 강도가 감소하고 반가폭이 증가하여 결정성이 다소 퇴화됨을 알 수 있다. Tominaga 등¹²⁾은 스퍼터링법에 의한 ZnO 박막 증착시 스퍼터링되어 박막의 증착에 기여하는 Zn, O, Zn-O들 이외에도 높은 에너지를 가지는 산소입자들이 형성되어 기판에 도달한다는 연구 결과를 발표하였는데, 이러한 산소입자들은 매우 높은 에너지를 가진 상태에서 기판에 충돌하기 때문에 박막의 전반적인 물성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험의 경우에도 산소분압을 과잉 증가시키기에 따라 높은 에너지를 가진 산소입자들의 형성을 용이하게 하여 이들의 영향이 우세하게 작용함으로써 결정성이 저하된 것으로 판단된다. Fig. 8의 산소분압에 따른 rocking curve의 표준편차(σ)값의 변화를 보면 산소분압을 증가시키기에 따라 σ 값이 감소하여 기판에 수직인 방향으로 ZnO 박막의 배향정도가 우수하지만 어느 이상

의 산소가 반응기내로 유입되면 σ 값이 다시 상승하는 경향을 나타내었다. 한편, 열처리 온도를 400°C, 500°C로 증가시키기에 따라 결정성이 개선되고 박막의 c-축 배향정도가 증가됨을 알 수 있었다.

3.2. 증착변수 및 열처리 효과가 ZnO 박막의 전기적 성질에 미치는 영향

Fig. 9에 기판온도 변화에 따른 ZnO 박막의 비저항 변화를 나타내었다. 기판온도의 증가에 따라 비저항이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 기판온도가 증가함에 따라 전 단원에서 설명된 바와같이 결정성의 향상에

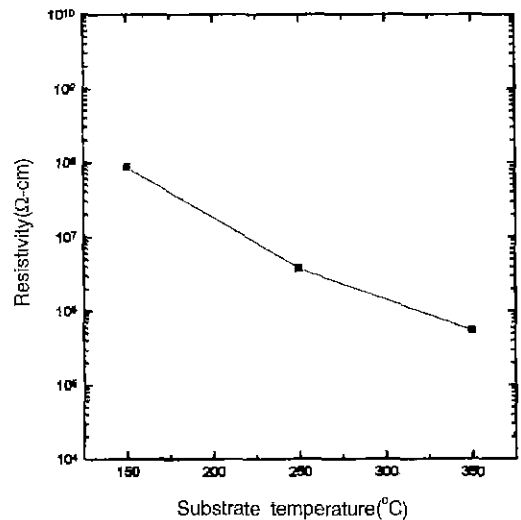


Fig. 9. Electrical resistivity of ZnO films as a function of substrate temperature.

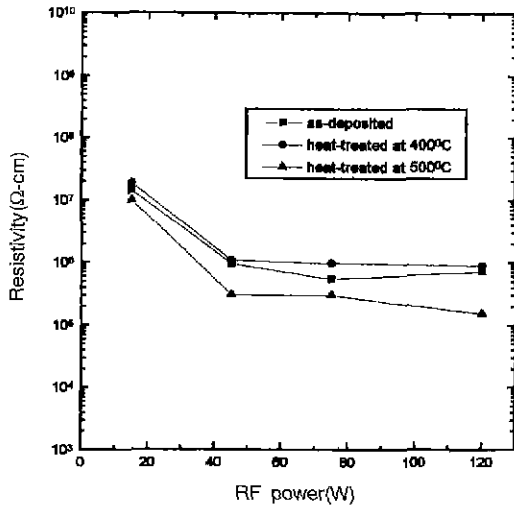


Fig. 10. Electrical resistivity of ZnO films as a function of RF power.

다른 요인이 크게 작용하였다고 판단된다.

Fig. 10에 rf 전력 변화에 따른 ZnO 박막의 비저항 변화를 나타내었으며 증착조건은 Fig. 3과 같은 기판온도 350°C, Ar/O₂=50/50, 증착압력 6 mTorr의 조건이었다. rf 전력의 증가에 따라 15W의 1.42×10^7 Ωcm에서 75W의 5.45×10^5 Ωcm로 감소하였음을 알 수 있다. 이러한 비저항 감소의 원인은 rf 전력의 증가에 따른 결정성 향상(Fig. 4)때문이라고 판단된다. 한편, 열처리가 박막의 전기적 성질에 미치는 영향을 알아보기 위해 400°C, 500°C로 2시간 열처리한 후 각 시편들의 비저항 변화를 비교해 보았다. 400°C에서 열처리한 경우는 전기비저항이 다소 증가한 반면에 500°C에서 열처리한 경우에는 오히려 감소하였다. Fig. 4의 X-선 회절분석결과에 의하면 400°C, 500°C로 열처리 온도를 증가시킴에 따라 박막의 결정성이 향상됨을 알 수 있었으며 이러한 감소는 결정성의 변화와 관련이 있는 것으로 생각된다. 그러나, ZnO 박막을 대기중에서 일정온도로 가열하는 경우에는 대기중의 산소가 박막 표면층의 donor로부터 전자를 받아서 박막의 표면에 음전하를 가지고 흡착되며, 이 음전하는 박막표면에 전위 장벽을 형성하여 전자의 유효농도를 감소시킨다.¹³⁾ 400°C로 열처리한 박막은 결정성 향상에 기인한 것 이라기보다는 대기중의 산소에 의한 전자의 유효농도 감소의 효과가 지배적으로 작용하여 전기비저항이 증가한 것으로 생각된다. 그러나 500°C에서 열처리한 박막의 경우는 보다 높은 열처리온도에 의해서 박막이 더욱 치밀한 결정구조를 갖게 되고 결정립 성장에 따른 입계면적의 감소에 따른 저항의 감소가 산소의 흡착에 의한 전자의 유효농도의 감소에 따른 저항의 증가보다 우세하게 작용한 것으로 판단된다.

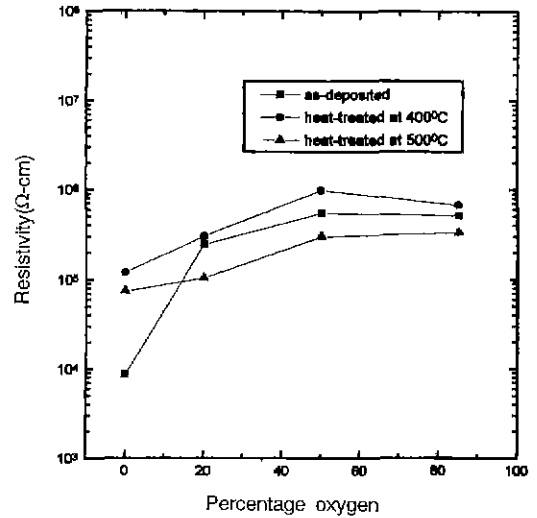


Fig. 11. Electrical resistivity of ZnO films as a function of O₂/(Ar+O₂) ratio.

Fig. 11에 산소분압의 변화에 따른 ZnO 박막의 전기비저항 변화를 나타내었다. 스퍼터링시 산소가스를 유입시킨 경우에 증착되는 박막은 모두 10^5 Ωcm이상의 비저항값을 가지나 순수한 Ar가스만으로 증착했을 경우에는 그림에서 보듯이 비저항이 약 8.64×10^3 Ωcm인 상대적으로 낮은 값을 가졌다. 산소비에 따른 이러한 비저항값의 변화는 우선적으로 박막 내부의 Zn/O의 비와 관계있다고 생각되어진다. 즉 산소가 전혀 유입되지 않은 경우에는 Zn가 과잉인 박막이 형성되어 낮은 저항값을 보인 반면에 산소가 반응기 내로 유입됨에 따라 기판의 표면에서 단원자 상태의 Zn가 산소와 결합하여 화학양론비에 보다 가까운 ZnO 박막이 형성되므로 저항값이 증가한 것으로 판단된다. 한편, 열처리 효과에 의한 전기비저항 변화를 보면 400°C 열처리후 비저항이 다소 증가하였으나 500°C에서는 감소하였다. 이러한 비저항 변화는 앞에서 언급한 두가지 열처리 효과, 즉 박막의 표면이나 입계 등에 산소의 흡착에 의한 전자의 유효농도 변화와, 박막 내부의 결정성의 변화와 관계있다고 생각된다.

4. 결 론

스퍼터링 공정변수 변화 및 후열처리에 따른 ZnO 박막의 결정학적 특성 및 전기적 특성 변화를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 실험의 모든 공정조건에서 (002) 회절피크만 존재하여 증착된 박막의 c-축배향성장 특성이 강하게 나타났다. 기판온도가 350°C, 증착압력이 6mTorr, rf 전력이 75W, 산소가스의 비율이 50%인 증착조건에서

가장 우수한 결정성과 c-축 배향성장 특성을 가진 ZnO 박막을 얻을 수 있었고, 또한 열처리 온도를 증가시킴에 따라 결정성과 c-축 성장이 더욱 증가하는 경향을 나타내었다.

2. 증착된 ZnO 박막의 전기비저항은 기판온도와 rf 전력이 증가할수록, 산소분압이 감소할수록 비저항이 감소하였고, 500°C에서 열처리할 경우 더욱 감소하였다.

REFERENCES

1. T. Mitsuyu, S. Ono and K. Wasa, "Structures and SAW Properties of RF-Sputtered Crystal Films of ZnO on Sapphire," *J. Appl. Phys.*, **51**(5), 2464-2470 (1980).
2. M. Kadota, T. Kasanami and M. Minakata, "Piezoelectric Characteristics of ZnO Films Deposited Using an Electron Cyclotron Resonance Sputtering System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3013-3016 (1992).
3. J. Aranovich, A. Ortiz and R. H. Bube, "Optical and Electrical Properties of ZnO Films Prepared by Spray Pyrolysis for Solar Cell Applications," *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(4), 994-1003 (1979).
4. H. Nanto, T. Minami, S. Shooji and S. Takata, "Electrical and Optical Properties of Zinc Oxide Thin films Prepared by RF Magnetron Sputtering for Transparent Electrode Applications," *J. Appl. Phys.*, **55**(4), 1029-1034 (1984).
5. J. K. Srivastaya, L. Agarwal and A. B. Bhattacharyya, "Electrical Characteristics of Lithium-Doped ZnO Films," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(11), 3414-3417 (1989).
6. G. L. Harding, B. Window and E. C. Horrigan, "Aluminum and Indium-doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering," *Solar Energy Mat.* **22**, 69 (1991).
7. D. M. Moffatt, "Glass Substrates for Flat Panel Displays," *MRS Bulletin*, **21**(3), 31-34 (1996).
8. M. Shimizu, T. Shiosaki and Kawabata, "Growth of C-axis Oriented ZnO Thin Films with High Deposition Rate on Silicon by CVD Method," *J. Crystal Growth*, **57**, 94-100 (1982).
9. T. Yamamoto, T. Shiosaki and A. Kawabata, "Characterization of ZnO Piezoelectric Films Prepared by RF Planar-Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **51**(6), 3113-3120 (1980).
10. Y. J. Kim, Y. T. Kim, H. K. Yang, J. C. Park, J. I. Han, Y. E. Lee and H. J. Kim, "Epitaxial Growth of ZnO Thin Films on R-plane Sappaire Substrate by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 15**(3), 1103-07 (1997).
11. J. O. Barnes, D. J. Leary and A. G. Jordan, "Relationship Between Deposition Conditions and Physical Properties of Sputtered ZnO," *J. Electrochem. Soc.*, **127**(7), 1636-1640 (1980).
12. K. Tominaga, T. Yuasa, M. Kume and O. Tada, "Influence of Energetic Oxygen Bombardment on Conductive ZnO Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**(8), 944-949 (1985).
13. S. Saito, M. Miyayama, K. Koumoto and H. Yanagida, "Gas Sensing Characteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(1), 40-43 (1985).