

분무열분해법(Spray Pyrolysis)에 의한 알루미늄 산화물과 보론 산화물이 함께 도핑된 산화아연(AZOB: Al₂O₃ and B₂O₃ Co-doped Zinc Oxide)의 분말 제조에 대한 연구

김상현[†]

한밭대학교 화학생명공학과

(2014년 11월 23일 접수; 2014년 12월 24일 수정; 2014년 12월 26일 채택)

The studies on synthesis of aluminum oxide and boron oxide co-doped zinc oxide(AZOB) powder by spray pyrolysis

Sang Hern Kim[†]

*Department of Chemical & Biological Engineering, Hanbat National University,
Youseonggu Duckmyungdong San 16-1, Daejeon, 305-719, Korea*

(Received November 23, 2014; Revised December 24, 2014; Accepted December 26, 2014)

요약 : 투명 전도성 산화물로서 알루미늄과 붕소가 함께 도핑된 아연산화물(AZOB)이 900°C에서 분무 열분해법에 의해 제조되었다. 얻어진 마이크론 크기의 AZOB 분말은 알루미늄, 붕소 및 아연의 수용액으로부터 얻어진다. 분무 열분해로 얻어진 마이크론 크기의 AZOB 분말은 700°C에서 두 시간동안의 후 소성 과정과 24 시간 동안의 볼 밀링을 통해 나노 크기의 AZOB으로 변환된다. AZOB을 구성하는 일차 입자의 크기를 Debye-Scherrer 식에 의해 계산하였고 압축된 AZOB 펠렛의 표면 저항을 측정하였다.

주제어 : 알루미늄과 붕소가 함께 도핑된 아연산화물, 아졸, 투명 전도성 산화물, 분무 열분해, 나노 크기의 아졸, 습식 볼밀링, 후 소성

Abstract : Aluminum and boron co-doped zinc-oxide(AZOB) powders as transparent conducting oxide(TCO) were prepared by spray pyrolysis at 900°C. The micron-sized AZOB particles were prepared by spray pyrolysis from aqueous precursor solutions for aluminium, boron, and zinc. The micron-sized AZOB particle after the spray pyrolysis underwent post-heat treatment at 700°C for 2 hours and it was changed fully to nano-sized AZOB particle by ball milling for 24 hours. The size of primary AZOB particle by Debye-Scherrer Equation and surface resistance of AZOB pellet were measured.

Keywords : Aluminum oxide and boron oxide co-doped zinc oxide, AZOB, Transparent conducting oxide(TCO), Spray pyrolysis, Nano-sized AZOB, Wet-ball milling, Post-heat treatment

[†]Corresponding author (E-mail: shkim@hanbat.ac.kr)

1. 서론

ITO(indium tin oxide)는 투명하면서 전기가 통하는 투명 전도성 산화물[transparent conducting oxide(TCO)]중의 대표적인 물질이다. 모든 디스플레이어에서 필요한 것이 아니라 매트릭스 방식으로 구동되는 PDP(plasma display panel), LCD(liquid crystal display)등의 얇고 편평한 디스플레이에 사용된다. 투명 전도 막은 지금까지 열반사막, 광전변환소자 및 각종 FPD(flat panel display)의 투명 전극 등으로 사용 되어왔다. 최근에 작고 얇은 LCD의 등장으로 소형기에 응용되면서 그 수요가 더욱 증가하고 있다. 특히 LCD에 사용되는 투명전극은 비저항이 $1 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$ 이하, 면저항이 $10^3 \Omega/\text{sq}$ 이하로 전기전도성이 우수하고 380 nm에서 780nm의 가시광선 영역에서 투과율이 80% 이상이라는 두 가지 성질을 만족하는 물질이다. 이러한 TCO재료 중 ITO는 가시광선 영역의 스펙트럼에서 높은 투과율과 낮은 저항을 나타내어 LCD의 구조적, 기능적 코팅 막으로 사용되어 왔다. 최근 정보화시대에 들어서면서 급격한 산업화에 의한 화석에너지의 고갈과 환경문제에 대한 해결방안으로 신·재생에너지 개발에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 그 중 태양광 발전이 주목받고 있는데 그 중 LCD, PDP, OLED 등의 평판디스플레이 기반의 정보표시용 단말기 소자와 터치패널 등과 같은 시각화를 위한 소자 및 에너지 절감을 위한 기술의 소재로 널리 사용되고 있다. 현재 박막 태양전지의 경우 대부분 투명 전도성 산화물이 코팅된 유리기판을 사용하여 제작하고 있다. 대표적인 투명 전도막으로 주석이 도핑된 인듐산화물(indium tin oxide, ITO)이 주로 사용되고 있다. 그러나 ITO의 경우 광학적 성질과 전기적 특성이 우수하나 수소 플라즈마에 노출되면 환원에 의한 열화가 발생하는 문제가 있고 원료 물질인 인듐의 경우 희토류에 속하는 물질이라 고가인 단점이 있다. 또한 독성, 저온증착의 어려움, 스퍼터링 시 음이온 충격에 의한 막 손상으로 저항의 증가와 같은 단점을 지니고 있다. 이러한 ITO의 단점을 보완할 수 있는 새로운 재료로 SnO_2 나 ZnO 에 적절한 불순물을 첨가한 물질들에 대한 연구가 진행 중이며 최근에는 ZnO 계열이 플라즈마 내에서 화학적 안정성이 더 우수한 것으로 보고되고 있다[1,2]. 저가 TCO로서 산화아연(ZnO)은 여러 광학적 디바이스에 널리 사용

되고 있다[3]. ZnO 의 전기 저항을 개선하기 위하여 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 보론(B)과 같은 III족 원소를 ZnO 에 도핑하여 aluminum-doped zinc oxide(AZO), gallium-doped zinc oxide(GZO), 그리고 boron-doped zinc oxide(BZO)의 TCO가 사용되고 있다 [4-6]. 이들 중에서 AZO를 스퍼터링하여 얻어지는 AZO 박막 필름은 개선된 투명성과 타겟 제조에 장점을 가지고 있어서 널리 연구되어져 왔다. B_2O_3 가 ZnO 에 도핑된 BZO는 ZnO 의 저항과 열안정성을 개선시킬 수 있다. 두 개의 금속이 도핑된 ZnO 는 단일 금속이 도핑된 ZnO 보다 가시광선 영역에서의 투명성이 우수하기 때문에 광학 디바이스 용도에 사용이 증대되고 있다[7-13]. 본 연구는 두 개의 금속이 도핑된 ZnO 로서 Al_2O_3 와 B_2O_3 가 도핑된 ZnO (AZOB)를 Al_2O_3 와 B_2O_3 의 양의 변화를 주어 분무열분해법, 후소성 및 습식 불필링에 의해 합성하고 합성된 AZOB 분말의 SEM 이미지에서의 모폴로지 변화와 Debye-Scherrer 식에 의한 결정면 크기의 변화 및 전기적 특성을 조사하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

분무열분해법을 이용한 나노 금속 산화물 AZOB의 제조를 위하여 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98.0%, Aldrich), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98.0%, Aldrich)와 H_3BO_3 (99.5%, Aldrich)를 사용하였다.

2.2. 기기

1) 분무열분해 장치

분무열분해 장치의 구성은 초음파에 의해 액적이 발생하는 액적 발생부, 생성된 액적이 고온의 열에너지에 의하여 반응을 하는 반응부, 생성된 입자가 수거하는 포집부로 이루어져 있다. 반응기 내부로 액적을 이동 시키는 이송가스로는 공기를 이용하였다. 초음파 장치는 6개의 진동자로 이루어졌고 진동자의 파장은 1.7 MHz이다. 반응기 내의 석영관의 길이는 1200 mm, 내경은 44 mm인 것을 사용하였다.

2) SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석

분무열분해법에 의해 생성된 분말의 표면의 모

습, 입자 크기, 입자 모양 등의 형태적 특성을 분석하고자 SEM(JEOL-JSM 6390)분석기기로 가속전압은 20 kV, spot size는 30 nm, working distance는 10~15 mm, 필라멘트는 텅스텐을 사용하여 측정하였다.

3) XRD(X-Ray Diffractometer) 분석

분무열분해법에 의해 생성된 분말의 성분 및 화학 구조를 확인하고자 XRD(Rigaku, DMAX-2500PC)를 이용하여 측정하였다. 분석에는 Cu/K α -1선을 이용하였으며, 2 θ 는 20° ~80° 까지 분석하였다.

4) 면저항 측정 분석

분무열분해법에 의해 합성한 AZOB 분말을 동전모양의 tablet 형태로 만들어 면저항을 측정하기 위하여 4-point probe 전기저항 측정기(Mitsubishi, Loresta-GP MCP-T610)를 이용하여 측정하였다.

2.2. 분무열분해법을 이용한 AZOB의 합성

① Zn(NO₃)₂의 수용성 전구체를 0.5 M 농도가 되도록 250 mL 수용액에 녹인 후 도핑제(dopant)인 Al(NO₃)₃와 H₃BO₃ 같은 수용성 전구체를 Al₂O₃과 B₂O₃가 최종 생성물인 AZOB에서 2 wt % 되도록 첨가하여 증류수 250mL에 녹여 금속염 수용액을 제조한다.

② Spray Pyrolysis를 이용하여 900°C에서 금속염 수용액에 용매를 날려 건조된 파우더를 회수한다.

③ AZOB의 완벽한 결정화를 위해 700°C에서 2시간동안 2차 소성을 한다.

④ 메탄올을 용매로 하여 AZOB 분말과 용매의 무게의 합에 3배 비율의 zirconia ball (0.2mm)을 넣고 24시간의 습식 ball milling 과정을 진행하였다. 습식 볼 밀링을 통해 2차 소성

한 입자의 크기를 나노 크기의 입자로 분쇄한다.

⑤ 습식 ball milling이 끝난 후 원심분리 하여 분말과 용매를 분리하였다.

⑥ 얻어진 AZOB 분말을 진공 건조한다.

아연 질산염[Zn(NO₃)₂]을 증류수에 녹여 250 mL 수용액을 나머지 Al(NO₃)₃, 및 H₃BO₃ 같은 수용성 전구체를 Al₂O₃과 B₂O₃가 AZOB에서 2 wt % 되도록 첨가하여 AZOB 전구체 용액을 제조하였다. 아연 질산염 수용액의 농도는 0.5 M 이었다. Table 1에 ZnO, Al₂O₃ 및 B₂O₃의 성분비를 변화를 나타내었다. ZnO의 성분비를 98 wt %와 Al₂O₃ 및 B₂O₃의 성분비 합을 2 wt %로 고정하였다. 이렇게 준비된 전구체 용액들을 초음파 분무장치를 이용하여 마이크론 크기의 액적으로 발생시켰으며, 반응로에서 열분해시켜 Al₂O₃ 및 B₂O₃의 성분비 합이 2 wt %인 AZOB 분말을 얻었다. 또한 분무열분해 반응 조건으로서 이송기체의 유량은 20 L/min, 반응기 내부의 온도는 900°C로 일정하게 유지하였다. 포집된 AZOB 분말의 경우 900°C의 분무 열분해 반응기 내부를 빠른 속도로 빠져나오면서 건조되므로 AZOB의 결정면 형성이 완전히 일어나지 않으므로 후열처리 과정으로 700°C에서 2시간의 2차 소성 과정을 진행하였다. 2차 소성한 분말을 메탄올을 용매로 사용하여 AZOB 분말과 용매의 무게의 합에 3배 비율의 zirconia ball(0.2mm)을 넣고 24시간의 습식 ball milling 과정을 진행하였다. 습식 ball milling이 끝난 후 원심분리 하여 분말과 용매를 분리하였으며, 분리된 분말을 진공건조를 하였다. 위 과정을 거친 AZOB 분말을 agate mortar와 pestle를 이용하여 분쇄과정을 거쳤다(Table 2).

Table 1. Compositions for micron-sized AZO through spray pyrolysis

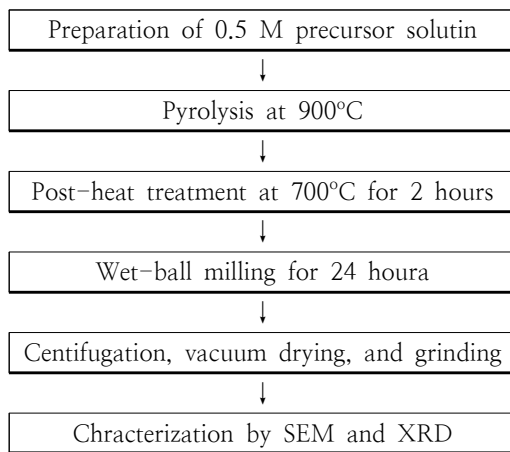
Sample No.	ZnO wt %	Al ₂ O ₃ wt %	B ₂ O ₃ wt %	Al ₂ O ₃ wt % + B ₂ O ₃ wt %
1	98	2	0	2
2	98	1.6	0.4	2
3	98	1.2	0.8	2
4	98	0.8	1.2	2

Table 1에 나타난 Al_2O_3 및 B_2O_3 의 중량비는 아래의 식에 의해 계산되었다.

$$wt\% = \frac{Al_2O_3 \text{의 } g \text{ 수}}{(Al_2O_3 \text{의 } g \text{ 수} + B_2O_3 \text{의 } g \text{ 수})} \times 100\%$$

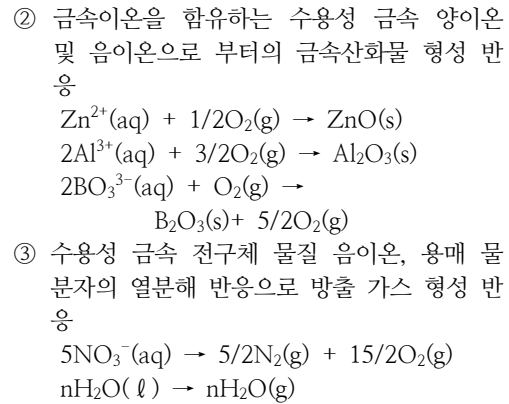
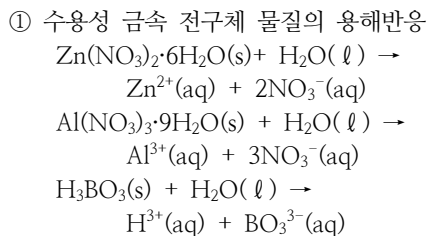
$$wt\% = \frac{B_2O_3 \text{의 } g \text{ 수}}{(Al_2O_3 \text{의 } g \text{ 수} + B_2O_3 \text{의 } g \text{ 수})} \times 100\%$$

Table 2. Procedure of nano-sized AZOB synthesis



3. 결과 및 고찰

분무열분해 시 수용성 금속 전구체의 반응식을 ① 수용성 금속 전구체 물질의 용해반응, ② 수용성 금속 양이온 및 금속 음이온으로 부터의 금속산화물 형성 반응, ③ 금속을 포함하지 않은 전구체 음이온 및 용매 물분자의 열분해 반응으로 방출 가스 형성 반응의 세 가지 종류에 대해 반응을 나타내면 하기와 같다.



또한 분무열분해 시 다공성과 중공성을 주는 화학종으로는 수용액에 존재하는 금속염의 음이온 $NO_3^-(aq)$ 과 용매인 $H_2O(l)$ 로서 분무열분해 장치에서 $N_2(g)$, $O_2(g)$, $H_2O(g)$ 로 되어 AZOB의 중공성과 다공성을 주는 것으로 알 수 있다.

Table 1에서 sample #1은 ZnO wt %: Al_2O_3 wt %: B_2O_3 wt %=98:2:0인 조성을 가지는 나노 AZO 분말의 제조 한 예이다. Figure 1에 분무열분해에 의해 얻어진 AZO 분말(a)과 후소성 후 습식 볼 밀링으로 얻어진 AZO 분말(b)의 전자현미경 사진을 나타내었다.

Sample #1은 붕소가 첨가되지 않은 AZOB이므로 얻어진 분말은 AZO이다. 분무열분해에 의해 얻어진 AZO 분말은 대부분 크기가 큰 마이크로 크기의 AZO이었고 다공성을 가진 치밀하지 않은 구조를 가짐을 Figure 1(a)에서 알 수 있고 700°C에서 후소성을 하고 습식 볼밀링 공정을 거치면 Figure 1(b)에서 볼 수 있듯이 나노 크기의 AZO로 쉽게 전환됨을 알 수 있다. 마이크로 크기의 다공성 AZO에 대해 후 소성 후 습식 볼 밀링에 의해 효과적인 볼 밀링이 일어났음을 알 수 있었다.

Sample #2는 ZnO wt %: Al_2O_3 wt %: B_2O_3 wt %=98:1.6:0.4인 조성을 가지는 나노 AZOB 분말의 제조 한 예이다. Figure 2에 분무열분해에 의해 얻어진 AZOB 분말(a)과 후소성 후 습식 볼 밀링으로 얻어진 AZOB 분말(b)의 전자현미경 사진을 나타내었다.

Sample #2는 Al_2O_3 가 2 wt %에서 1.6 wt %로 감소되고 B_2O_3 가 AZOB에 0.4 wt %로 첨가되어 있다. Figure 1(a)에서 얻은 다공성 AZO와는 달리 B_2O_3 가 도핑됨에 따라 ZnO 입자 위에 솜털 혹은 니들 모양으로 도핑된 AZOB입을 보

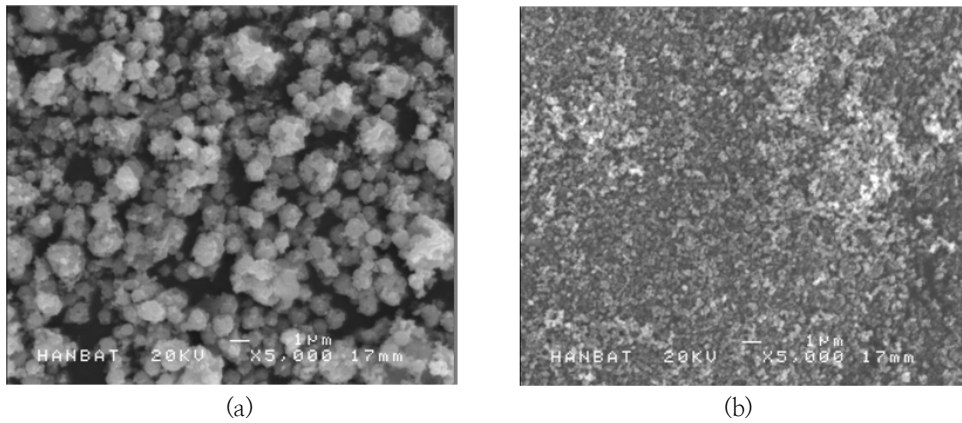


Fig. 1. SEM images of sample #1.
(ZnO wt %:Al₂O₃ wt %:B₂O₃ wt %=98:2:0)
(a) AZO after spray pyrolysis,
(b) AZO after post-heat treatment and wet-ball milling

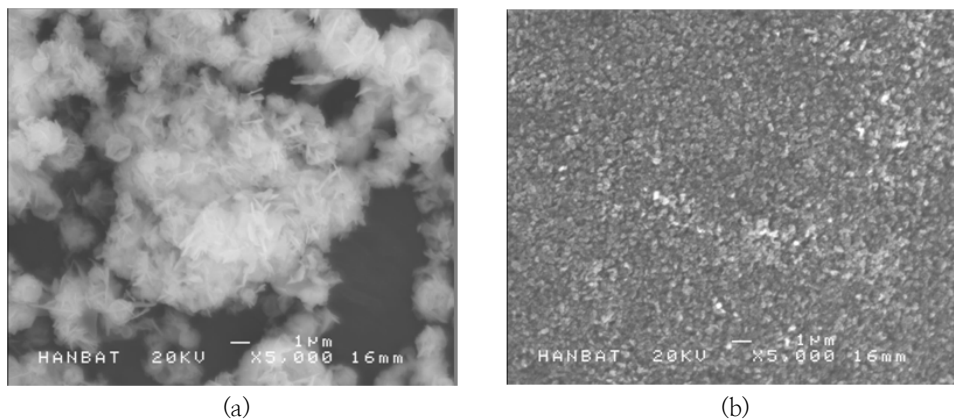
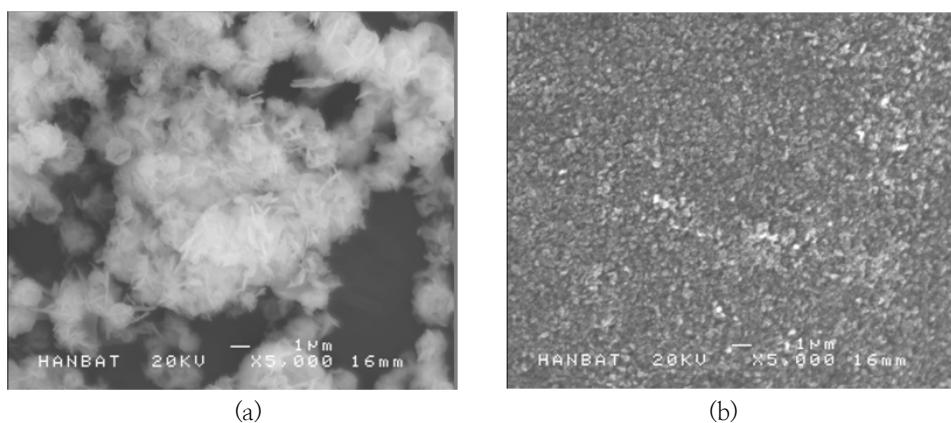


Fig. 2. SEM images of sample #2.
(ZnO wt %:Al₂O₃ wt %:B₂O₃ wt %=98:1.6:0.4)
(a) AZOB after spray pyrolysis,
(b) AZOB after post-heat treatment and wet-ball milling

여준다. 분무열분해에 의해 얻어진 AZOB 분말은 대부분 크기가 큰 마이크로 크기의 AZOB 이었고 습식 혹은 니들 모양의 B₂O₃가 ZnO 표면 위에 도핑되어 치밀하지 않은 구조를 가짐을 Figure 2(a)에서 알 수 있고 700°C에서 후소성을 하고 습식 볼밀링 공정을 거치면 Figure 2(b)에서 볼 수 있듯이 나노 크기의 AZOB으로 쉽게 전환됨을 알 수 있다. 마이크로 크기의 치밀하지 않은 구조를 가지는 AZOB에 대해 후소성 후 습식

볼 밀링에 의해 효과적인 볼 밀링이 일어났음을 알 수 있었다.

Sample #3은 ZnO wt %:Al₂O₃ wt %:B₂O₃ wt %=98:1.2:0.8인 조성을 가지는 나노 AZOB 분말의 제조 한 예이다. Figure 3에 분무열분해에 의해 얻어진 AZOB 분말(a)과 후소성 후 습식 볼 밀링으로 얻어진 AZOB 분말(b)의 전자현미경 사진을 나타내었다.



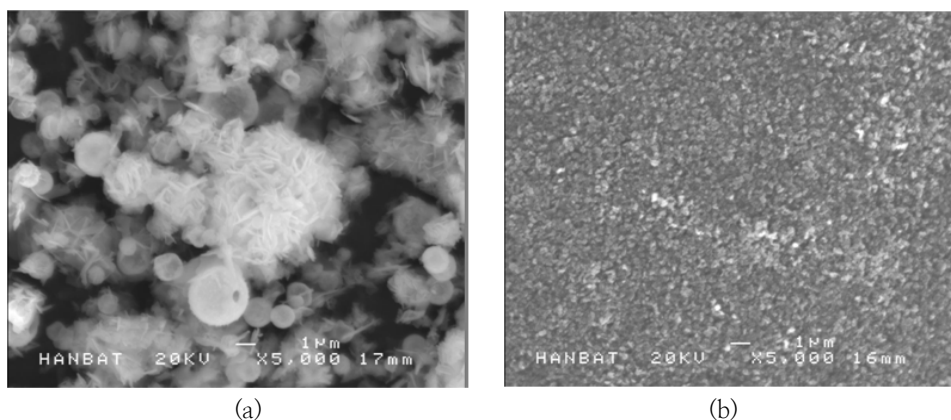
(a) (b)

Fig. 3. SEM images of sample #3.

(ZnO wt %:Al₂O₃ wt %:B₂O₃ wt %=98:1.2:0.8)

(a) AZOB after spray pyrolysis,

(b) AZOB after post-heat treatment and wet-ball milling



(a) (b)

Fig. 4. SEM images of sample #4.

(ZnO wt %:Al₂O₃ wt %:B₂O₃ wt %=98:0.8:1.2)

(a) AZOB after spray pyrolysis,

(b) AZOB after post-heat treatment and wet-ball milling

Sample #3은 Al₂O₃가 2 wt %에서 1.2 wt %로 감소되고 B₂O₃가 AZOB에 0.8 wt % 첨가되어 있다. Figure 2(a)에서 얻은 AZOB과는 달리 B₂O₃가 도핑됨에 따라 ZnO 입자 표면위에 솜털 혹은 나뭇 모양을 가지지만 치밀성이 약간 증가한 구형성을 가지는 AZOB임을 보여준다. 분무 열분해에 의해 얻어진 AZOB 분말은 대부분 크기가 큰 마이크론 크기의 AZOB 이었고 700°C에서 후소성을 하고 습식 볼밀링 공정을 거치면 Figure 3(b)에서 볼 수 있듯이 나노 크기의

AZOB으로 쉽게 전환됨을 알 수 있다. 마이크론 크기의 치밀성이 약간 증대된 AZOB에 대해 후소성 후 습식 볼 밀링에 의해 효과적인 볼 밀링이 일어났음을 알 수 있었다.

Sample #4는 ZnO wt %:Al₂O₃ wt %:B₂O₃ wt %=98:0.8:1.2인 조성을 가지는 나노 AZOB 분말의 제조 한 예이다. Figure 4에 분무열분해에 의해 얻어진 AZOB 분말(a)과 후소성 후 습식 볼 밀링으로 얻어진 AZOB 분말(b)의 전자현미경 사진을 나타내었다.

Sample #4는 Al₂O₃가 2 wt %에서 0.8 wt %로 감소되고 B₂O₃가 AZOB에 1.2 wt % 첨가되어 Al₂O₃의 함량 보다 많은 경우이다. Figure 3(a)에서 얻은 AZOB와는 달리 B₂O₃가 도핑됨에 따라 ZnO 입자 표면 위에 숨겨져 있거나 니들 모양이 감소하며 치밀성이 많이 증가한 구형성을 가진 AZOB 입자임을 보여준다. 분무열분해에 의해 얻어진 AZOB 분말은 대부분 크기가 큰 마이크론 크기의 AZOB이었고 700°C에서 후소성을 하고 습식 볼밀링 공정을 거치면 Figure 4(b)에서 볼 수 있듯이 나노 크기의 AZOB으로 쉽게 전환됨을 알 수 있다. 마이크론 크기의 치밀성이 많이 증대된 AZOB에 대해 후소성 후 습식 볼 밀링에 의해 효과적인 볼 밀링이 일어났음을 알 수 있었다.

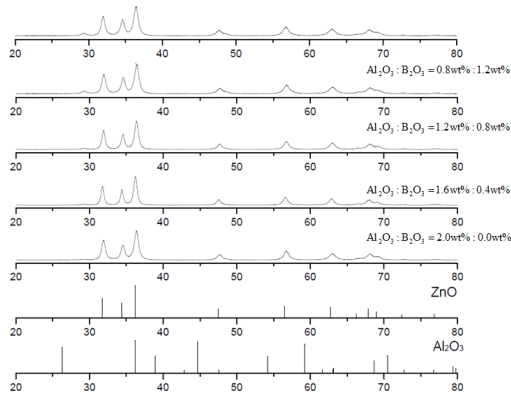


Fig. 5. XRD patterns for sample #1(AZO), #2, #3, and #4 and reference XRD patterns for ZnO and Al₂O₃.

Figure 5에 900 °C의 열분해 관형 반응기에서 열분해 한 후, 후소성 및 습식 볼밀링을 거친 후 얻어진 AZO 및 AZOB 분말들의 XRD pattern을 ZnO wt %:Al₂O₃ wt %:B₂O₃ wt %

에 따라 Figure 5에 나타내었다. 기존 XRD 패턴은 ZnO와 Al₂O₃가 이용되었으며 B₂O₃는 비정형이라 기존 XRD은 존재하지 않아 비교할 수 없었다. Figure 5에서 알 수 있듯이 Al₂O₃ 및 B₂O₃ wt % 함량별 AZOB의 XRD 패턴은 ZnO wt %:Al₂O₃ wt %:B₂O₃ wt %에 관계없이 ZnO의 XRD pattern과 동일함을 알 수 있었다. 이는 결정상 Al₂O₃의 도핑량이 0.8~2 wt %로서 소량이기 때문에 Al₂O₃의 XRD 특성 피크가 나타나지 않는다.

후소성 후 습식 볼밀링으로 얻어진 응집된 AZOB 분말을 구성하는 1차 입자의 크기를 Debye-Scherrer 공식을 이용하여 계산하였다. XRD Pattern 중 2θ=36.2°를 특성 피크로 이용하여 1차 입자의 크기 계산하였다.

Debye-Scherrer 공식을 식(1)에 나타내었다.

$$D = \frac{0.9 \times 0.154 \times 10^{-9} m}{\left(\frac{FWHM \times 2 \times \pi}{360^\circ} \right) \times \cos(\theta)} \quad \text{----식 (1)}$$

식 (1)에서 FWHM은 full width at half maximum의 줄임말로 피크 높이의 반값의 폭을 의미한다. Debye-Scherrer 공식을 이용하여 계산한 1차 입자의 크기를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 알 수 있듯이 B₂O₃의 wt %를 증가하면 얻어지는 AZOB의 일차 입자의 크기는 감소하나 sample #4에서 알 수 있듯이 AZOB의 일차 입자의 크기는 오히려 증가함을 알 수 있다. 이로부터 22.25 nm의 일차 입자의 크기를 가지는 sample #3(ZnO wt %:Al₂O₃ wt %:B₂O₃ wt %=98:1.2:0.8)의 조성이 최적의 AZOB 조성임을 알 수 있다.

Sample #1, #2, #3 및 #4에 대해 press를 이용하여 pellet을 제조 후에 각각의 면저항을 측정하였다(Table 4).

Table 3. The sizes of primary AZOB particles by Debye-Scherrer formula

	sample #1 =AZO	sample #2	sample #3	sample #4
sizes(nm) of AZOB primary particles after wet-ball milling	27.73	24.10	22.25	23.94

Table 4. Surface resistances for AZOB pellets

	sample #1 =AZO	sample #2	sample #3	sample #4
surface resistances (Ω /sq)	554.2	532.8	512.8	525.4

Table 4에서 알 수 있듯이 B_2O_3 의 wt %를 증가하면 얻어지는 AZOB의 표면저항은 감소하나 sample #4에서 알 수 있듯이 AZOB의 표면저항은 오히려 증가함을 알 수 있다. 이로부터 512.8 Ω /sq의 표면 저항을 가지는 sample #3(ZnO wt %: Al_2O_3 wt %: B_2O_3 wt %=98:1.2:0.8)의 조성이 최적의 AZOB 조성임을 알 수 있다.

4. 결론

분무열분해 시 B_2O_3 의 wt %를 0~1.2 wt % 범위 내에서 증가시키면 솜털과 니들 모양의 B_2O_3 가 ZnO에 치밀성을 가지고 도핑되며, 후소성 후 습식 불 밀링을 하면 효과적인 불 밀링이 일어난다. 얻어지는 AZO 혹은 AZOB 일차 입자의 크기를 Debye-Scherrer 공식을 이용하여 계산하였다. AZOB에서 B_2O_3 의 wt %의 첨가량을 증가시키면 일차입자의 크기는 sample #3(ZnO wt %: Al_2O_3 wt %: B_2O_3 wt %=98:1.2:0.8)까지는 감소하고 sample #4(ZnO wt %: Al_2O_3 wt %: B_2O_3 wt %=98:0.8:1.2)에 대해서는 증가하였다. 또한 B_2O_3 의 wt %의 첨가량을 증가시키면 AZOB pellet의 표면저항은 sample #3(ZnO wt %: Al_2O_3 wt %: B_2O_3 wt %=98:1.2:0.8)까지는 감소하고 sample #4(ZnO wt %: Al_2O_3 wt %: B_2O_3 wt %=98:0.8:1.2)에 대해서는 증가하였다. 이로부터 AZOB의 최적의 조성이 ZnO wt %: Al_2O_3 wt %: B_2O_3 wt %=98:1.2:0.8으로서 이러한 조성에서 AZOB의 일차입자의 크기가 최소이고 표면저항이 최소임을 알 수 있었다.

References

1. M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, C. Sung, and L. S. Wen, "Structural, electrical, and optical properties of transparent conductive oxide ZnO : Al films prepared by dc magnetron reactive sputtering", *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(3), 963 (2001)
2. H. D. Ko, W. P. Tai, K. C. Kim, S. H. Kim, S. J. Suh, and Y. S. Kim, "Diluted magnetic semiconductor properties of Zn_{1-x}CoxO: 1 at % Al thin films prepared by pulsed DC magnetron sputtering", *J. Cryst. Growth*, **277**, 352 (2005)
3. M. Purica, E. Budianu and E. Rusu, "ZnO thin films on semiconductor substrate for large area photodetector applications", *Thin Solid Films*, **383**, 284 (2001)
4. 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*, **435**, 78 (2003)
5. Andreas Stadler, "Transparent Conducting Oxides An Up To Date Overview", *Materials*, **5**, 661 (2012)
6. S. Faour, J. Steinhauser, N. Oliveira, E. V. Sauvain, and C. Ballif, "Opto-electronic properties of rough LP-CVD ZnO:B for use as TCO in thin-film silicon solar cells", *Thin Solid Films*, **515**, 8558 (2007)
7. I. Sorara, D. Saygin-Hinczewskib, M. Hinczewskic, and F. Z. Tepehan, "Optical and structural properties of Si-doped ZnO thin films", *Applied Surface Sci.*, **38**, 2335 (2009)
8. P. Nunes, E. Fortunato, and R. Martins, "Influence of the post-treatment on the properties of ZnO thin films", *Thin Solid Films*, **383**, 277 (2001)
9. J. Lee,*D. Lee, D. Lim, and K. Yang,

- “Structural, electrical and optical properties of ZnO:Al films deposited on flexible organic substrates for solar cell applications”, *Thin Solid Films*, **515**, 6094 (2007)
10. A. Mosbah, and M. S. Aida, “Influence of deposition temperature on structural, optical and electrical properties of sputtered Al doped ZnO thin films”, *J. Alloys and Compounds*, **515**, 149 (2012)
 11. S. H. Jung, S. M. Kong, and C. W. Chung, “Influence of Heat Treatment on the Structural, Electrical and Optical Properties of Aluminum-Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering”, *Current Photovoltaic Res.*, **1(2)**, 97 (2013)
 12. A. P. Roth, J. B. Webb, and D. F. Williams, “Absorption edge shift in ZnO thin films at high carrier densities”, *Solid State Commun.*, **39**, 1269 (1981)
 13. X. Chen, W. Guan, G. Fang, and X. Z. Zhao, “Influence of substrate temperature and post-treatment on the properties of ZnO:Al thin films prepared by pulsed laser deposition”, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 1561 (2005)