

クランク型ボールミルを用いた Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 結晶の合成山田涼香<sup>1</sup>・野地英樹<sup>2</sup>・岡元智一郎<sup>3</sup>・赤木洋二<sup>2</sup>Synthesis of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> crystals using a Crank ball millSuzuka YAMADA<sup>1</sup>, Hideki NOJI<sup>2</sup>, Tomoichiro OKAMOTO<sup>3</sup> and Yoji AKAKI<sup>2</sup>

(Accepted October 2, 2017)

**Abstract** Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) crystals were synthesized by a mechanochemical (MC) process using a crank ball mill. The molar ratios of starting materials were Cu:In:Ga:Se=1:1-x:x:2 (0≤x≤1) and Cu:In:Ga:Se=1:0.7:0.3:y (2≤y≤3). The reaction time reduced with decreasing Se and Ga molar ratios. The collection rate decreased with longer reaction times. From XRD patterns, we confirmed that the CuInSe<sub>2</sub> and/or CuGaSe<sub>2</sub> crystals were successfully grown when the powders reacted. Although the crystals grown with a selenium molar ratio of 2 were Se-poor, those grown at a molar ratio of 3 were Se-rich. When Se increasing molar ratio, Cu, In, and Ga were away from the stoichiometric. With a molar ratio of Cu:In:Ga:Se=1:0.7:0.3:2.5~2.7, their composition became stoichiometric. Crystal morphology was varied. CIGS crystals were thus successfully synthesized using a crank ball mill.

**Keywords** [CIGS, Mechanochemical, Crank ball mill]

## 1 序論

現在、薄膜系で最高の効率を達成している Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>(CIGS)太陽電池は、一般的に真空蒸着法やスパッタリング法により作製されている。しかし、これらの方法は真空装置を用いるため高コストとなり、成膜にも時間がかかるという問題点がある。そこで注目されているのが、原料粉末をインク状にし、それを塗布や印刷することによって膜を作製するインクベース太陽電池である。このインクベース太陽電池は、非真空環境で膜の作製ができ、材料の使用効率も良く、成膜時間も短いといった利点がある。低コスト太陽電池として注目されるインクベース太陽電池であるが、その生産のためには原料となる粉末の合成が必要となる。しかし、この粉末の合

成は大変困難とされている。CIGSをはじめとする I-III-VI<sub>2</sub>族化合物半導体は一般的に融点が高いことや、酸化しやすいために結晶成長方法としては閉鎖系で行われることが多い。構成元素を化学量論比(ストイキオメトリ)で秤量し、加熱溶解させた後除冷し、凝固させる溶融法(ノルマルフリージング法、ブリッジマン法)<sup>1)</sup>や、平管内におけるヨウ素との化学反応を利用した気相輸送方法であるヨウ素輸送法<sup>2)</sup>は純度の高い化合物を得ることができるものの、真空設備が必要であることから装置が大型になり、また、結晶の育成に数日から数カ月ほどの期間を要するために、大量生産には不向きである。

そこで新たな太陽電池材料の生産方法としてメカ

1 島津プレシジョンテクノロジー(株)  
2 都城工業高等専門学校電気情報工学科  
3 長岡技術科学大学電気電子情報工学科

Shimadzu Precision Technology, Ltd.  
Dept. of Electrical and Computer Engineering, National Institute of Technology, Miyakonjo College.  
Dept. of Electrical, Electronics and Information Engineering, Nagaoka Univ. Tech.

メカノケミカル法が注目されている<sup>3)</sup>。メカノケミカル法は、物理的・化学的反応を粉砕・摩擦・圧縮といった機械エネルギーのみを用いて引き起こす方法である。一般的には、出発原料と粉砕ボールを容器に入れ、容器を攪拌することで原料はボールにより粉砕され、激しい熱と光を伴った爆発的な反応が起こり、合成物が得られる。この方法は先に述べた方法に比べ、装置が比較的簡素であり、短時間で合成物が得られるという利点がある。一般的にメカノケミカル法を用いた I-III-VI<sub>2</sub> 族カルコパイライト化合物の合成は、公転と自転を組み合わせた遊星型ボールミルを用いて行われる。しかし、和田らはペットボトルを用いたメカノケミカル法による CuInSe<sub>2</sub> 結晶の合成を 1 分以下で行えたと報告している<sup>4)</sup>。これはペットボトルに出発原料とボールを入れ、手で左右に振ることで反応を起こしている。この報告から、容器を左右に攪拌するというシンプルな粉砕機を作製することで、より容易にメカノケミカル反応を起こし、I-III-VI<sub>2</sub> 族半導体の合成ができるのではないかと考えた。そこで我々は、モーターの回転運動をクランク機構により直線運動に変換し、容器を攪拌するような粉砕機であるクランク型ボールミルを作製し、I-III-VI<sub>2</sub> 族化合物の合成に関する研究を行ってきた。

本研究では、クランク型ボールミルを用いて CIGS 結晶の合成を行い、太陽電池用原料としての最適条件を検討することを目的とした。

Table 1 Experimental condition

目的	出発原料モル比
実験 1 CIGS 太陽電池で最高効率を達成しているモル比である In モル比 0.7、Ga モル比 0.3 となる条件の検討	Cu:In:Ga:Se= 1:1-x:x:2 (0≤x≤1)
実験 2 Se-poor の改善	Cu:In:Ga:Se= 1:0.7:0.3:y (2≤y≤3)
実験 3 微細化の検討	Cu:In:Ga:Se = 1:0.7:0.3:2.5 合成後、直径 10mm・5mm のボールをそれぞれ 10g 追加 200rpm 1~4 時間

## 2 実験方法

出発原料 (Cu, In, Ga, Se) を合計 1g 秤量し、直径 10mm のアルミナボールとともに容器に入れた。このとき原料とボールの重量比は 10:1 とし、粉砕を行うときの回転速度は 425rpm とした。実験は Table 1 に示す条件のもと行った。

得られた粉末は結晶構造を X 線回折 (XRD) 装置、組成比を蛍光 X 線 (XRF) 分析装置、結晶形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) により評価した。

## 3 結果と考察

### 3.1 In, Ga モル比変化

In, Ga モル比の制御が可能か調査するために、出発原料モル比を Cu:In:Ga:Se=1:1-x:x:2 (0≤x≤1) としサンプルを合成した。

Fig. 1 に In, Ga モル比を変化させたときの反応時間を示す。反応時間とは、粉砕を始めてから化学反応が生じる際に発する発光を確認できるまでの時間とした。Fig. 1 より、反応時間は x の値 (Ga モル比) が大きくなるにつれて長くなるのが分かる。また、x≤0.9 ではメカノケミカル反応を確認することができなかった。x=0 では 30 秒程度の短時間で反応が生じていることが分かり、これらのことから、メカノケミカル反応には In モル比が大きく関係していることが分かる。

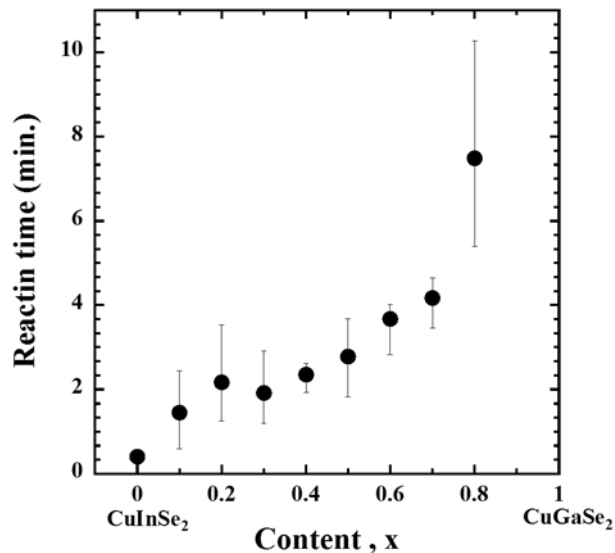


Fig. 1 Reaction time for Cu:In:Ga:Se=1:1-x:x:2 (0≤x≤1).

Fig. 2 に In, Ga モル比を変化させたときの収集率を示す。Fig. 2 より x=0 では、約 60% の粉末を回収できたが、Ga のモル比を x≤0.8 まで増加させると、その収集率は 40% 程度となった。化学反応の見られな

かった  $x \geq 0.9$  では 70%~80%の試料を回収できた。 $x=0$  で約 60%の粉末を回収できた理由として、反応時間が 30 秒程度と短いため、ボールや容器への付着が他のものと比べて少なかったのではないかと考えた。しかし、反応時間が  $x \geq 0.1$  になると収集率はほぼ一定となった。この理由として  $x \geq 0.1$  では、メカノケミカル反応が生じるまでに 1 分以上の時間を要するため、ボールや容器に粉末が付着したためであると考えた。 $x \geq 0.9$  では爆発反応が起こらなかったため、Se の気化やボール、容器への付着が少なかったことが、収集率を上げた要因ではないかと考える。

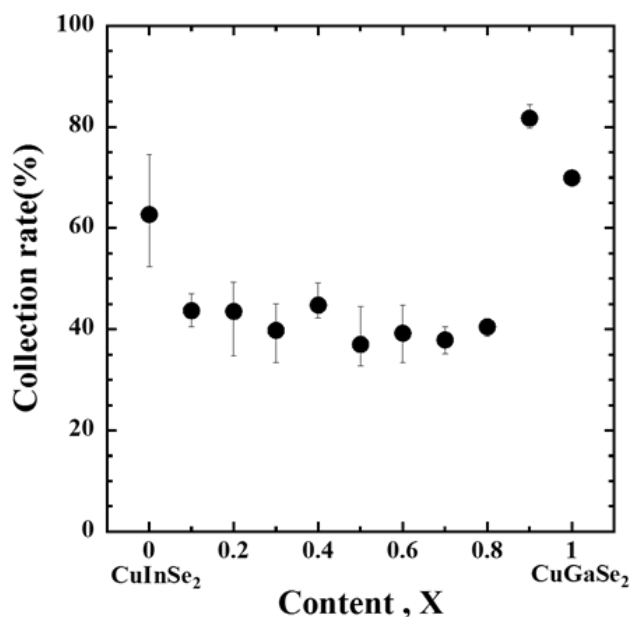


Fig. 2 Collection rate for Cu:In:Ga:Se = 1:1-x:x:2 ( $0 \leq x \leq 1$ ).

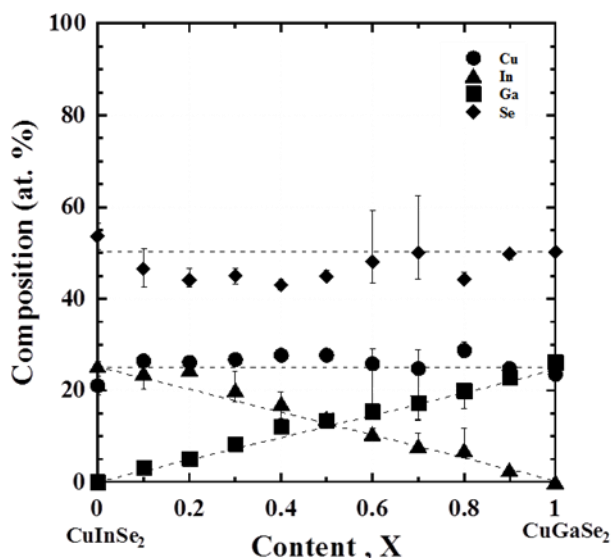


Fig. 3 Composition ratios for Cu:In:Ga:Se = 1:1-x:x:2 ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Fig. 3 に合成後の粉末の XRF 測定による組成比を示す。この図から、全体的に Se-poor という結果が得られた。Se-poor となった理由として、Se の気化や、ボール・容器への付着が考えられる。Se の沸点は、625℃と低いため、メカノケミカル反応が生じる際の爆発により、その際の容器内の温度は Se が気化する温度に達していると考えられる。更に Se モル比は 2 であり、他の元素より多いためボールや、容器に付着しやすいと考えた。これらの理由から、合成後の粉末は Se-poor になったと考える。しかし、In, Ga については仕込みモル比を変化させることで、合成後の組成比を容易に制御できることが分かった。

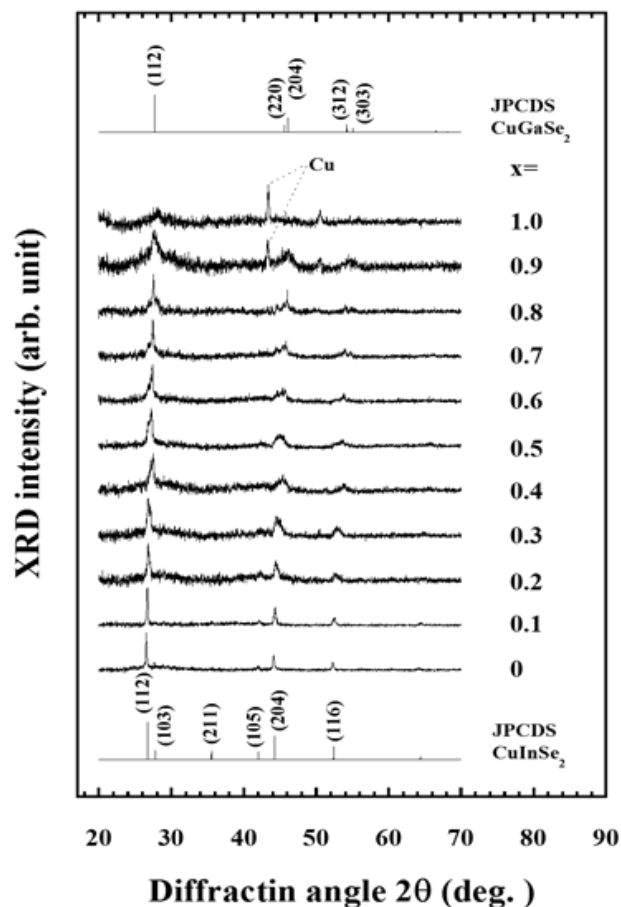


Fig. 4 XRD intensity for Cu:In:Ga:Se=1:1-x:x:2 ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Fig. 4 に、合成後の粉末の XRD パターンを示す。この結果より、合成後の粉末のピークは CuInSe<sub>2</sub> 結晶から CuGaSe<sub>2</sub> 結晶へ、シフトしていることが分かる。また、メカノケミカル反応の確認できなかった  $x \geq 0.9$  では、 $x \leq 0.8$  に比べて、回折ピークがよりブロードになり、結晶構造も変わっていた。 $x \leq 0.8$  の時に 27° ~ 28° 付近にあったピークは、 $x \geq 0.9$  になるとブロードになり、44°、50° 付近に  $x \leq 0.8$  では見られなかった Cu 結晶に起因するピークが確認できた。

$x \geq 0.9$  では原料のピークがそのまま観察できたため、合成ができていないと考える。

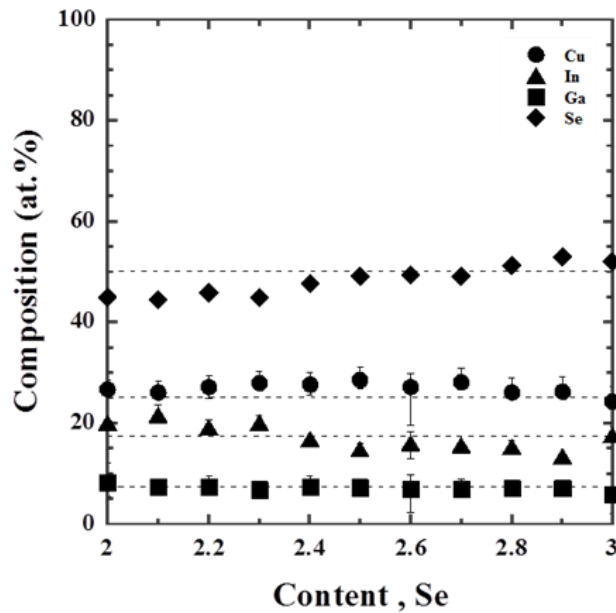


Fig. 5 XRD Composition ratios for Cu:In:Ga:Se = 1:0.7:0.3:y ( $2 \leq y \leq 3$ ).

### 3.2 Se モル比変化

In, Ga モル比変化による組成比を測定すると Se-poor という結果となった (Fig. 3 参照)。これを改善するために、出発原料モル比を Cu:In:Ga:Se = 1:0.3:0.7:y ( $0 \leq y \leq 1$ ) とし、仕込み Se モル比を増加させることで Se-poor の改善を図った。

Fig. 5 に Se モル比を変化させたときの XRF 測定による組成比の結果を示す。Fig. 5 より y の値 (Se モル比) が大きくなるに伴い、組成比が Se-poor から Se-rich へ推移することが分かる。この結果から、最適な Se モル比は 2.5~2.7 であることが分かった。

Fig. 6 に Se モル比を変化させたときの XRD パターンを示す。Fig. 6 より、得られた粉末は CIGS に起因するピークを有していることが分かった。このことから、Se モル比を変化させても結晶構造には影響しないといえる。

### 3.3 微細化の検討

CIGS 薄膜太陽電池の膜厚は  $2 \mu\text{m}$  程度である。インクベース太陽電池実現のためには、合成した CIGS 粉末を  $2 \mu\text{m}$  以下にする必要がある。そこで、メカノケミカル反応確認後、追加で粉砕を行うことにより微細化を図った。微細化の際には、反応を確認した後の容器に直径 5mm のアルミナボールを 10g 加え、回転速度 200rpm で 1~4 時間粉砕を行った。

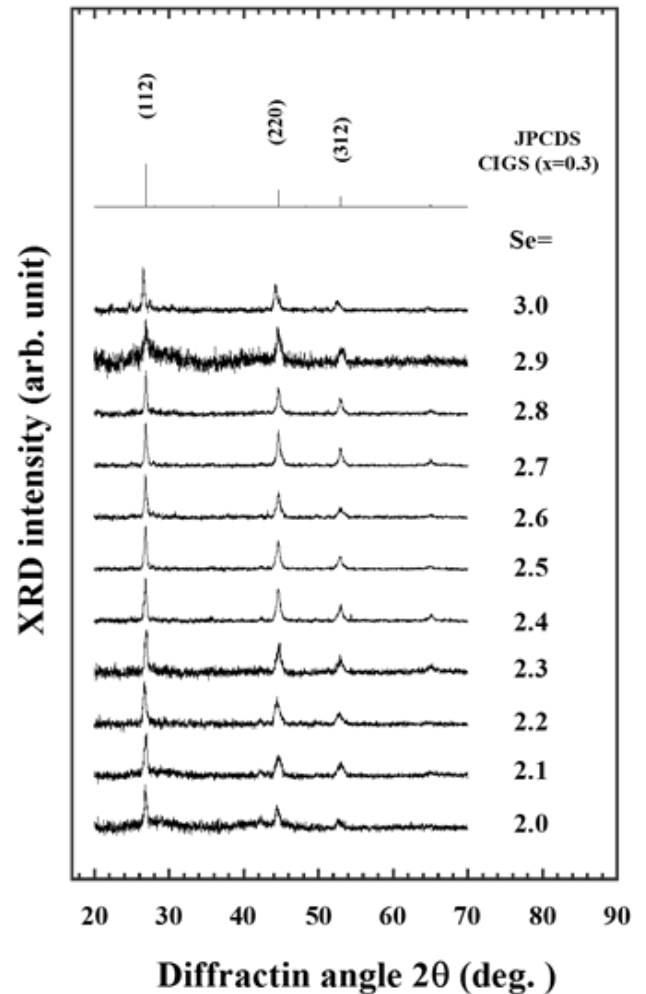


Fig. 6 XRD intensity for Cu:In:Ga:Se = 1:0.7:0.3:y ( $2 \leq y \leq 3$ ).

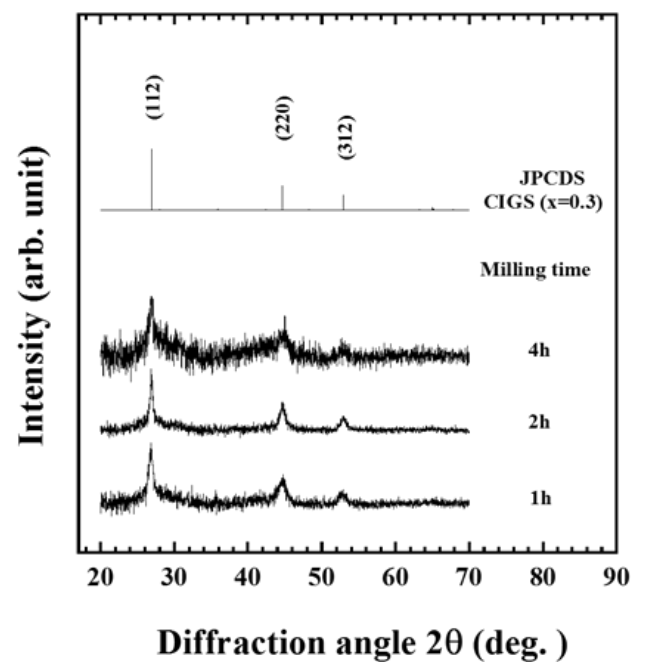


Fig. 7 XRD patterns for long time stirring.

Fig. 7 に微細化を行った際の XRD パターンを示す。Fig. 7 より、CIGS に起因するピークを確認できた。また、1 時間、2 時間粉砕を続けた場合に比べ、4 時間粉砕を続けたサンプルの XRD パターンはノイズが多く、ピークもブロードになっている。この理由として、4 時間粉砕を続けることで、結晶が破壊されたためであると考えられる。

Fig. 8 に様々な粉砕時間における微細化後の SEM 像を示す。Fig. 8 より微細化のための粉砕時間が長くなるほど、粉末は小さくなっていることが分かる。また、4 時間粉砕すると数  $\mu\text{m}$  のサイズまで結晶粒を小さくすることができた。しかし、CIGS 薄膜太陽電池の膜厚は  $2\mu\text{m}$  程度であるため、微細化した後の粉末のサイズの目標は  $2\mu\text{m}$  以下としたが、目標とする粉末のサイズを達成することができなかった。よって、さらに粉砕時間を長くするか、直径 5mm 以下のボールを用いて粉砕を行うことで、大きなボールでは粉砕できない小さな粒まで粉砕でき、さらなる微細化が実現できると考える。

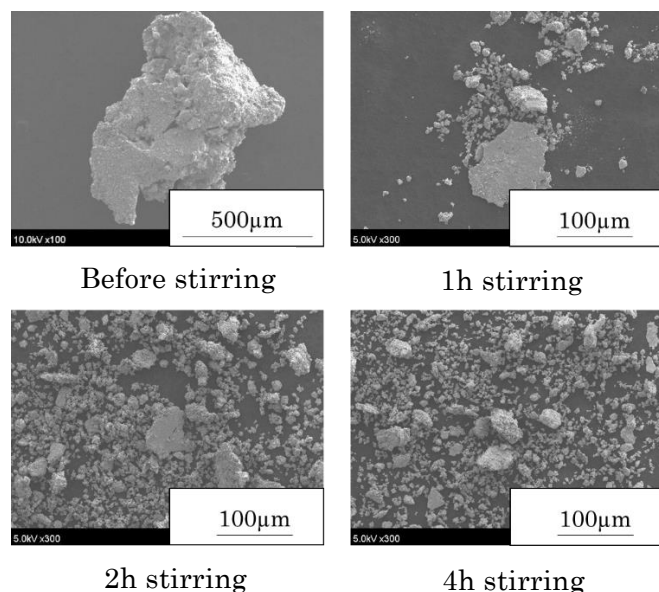


Fig.8 SEM image for long time stirring.

#### 4 結論

クランク型ボールミルを用いて様々な条件で CIGS 結晶を合成すると、以下のようなことが分かった。

- (1) In、Ga モル比変化 (出発原料モル比  $\text{Cu}:\text{In}:\text{Ga}:\text{Se}=1:1-x:x:2 (0 \leq x \leq 1)$ )
  - ・ Ga モル比が大きくなるに伴い、反応時間は長くな

った。

- ・ 収集率は反応時間が短いときや、反応が生じないときに高くなった。
  - ・ 組成比は全体的に Se-poor となった。
  - ・ XRD パターンは  $x \geq 0.8$  において  $x$  が大きくなるにつれて  $\text{CuInSe}_2$  結晶から  $\text{CuGaSe}_2$  結晶へと回折ピークがシフトした。
- (2) Se モル比変化 (出発原料モル比  $\text{Cu}:\text{In}:\text{Ga}:\text{Se} = 1:0.7:0.3:y (2 \leq y \leq 3)$ )
    - ・ 組成比は Se モル比が大きくなるに伴い、Se-poor から Se-rich に変化した。
    - ・ XRD パターンからは、CIGS に起因する回折ピークを確認した。
    - ・ 最適な Se モル比は 2.5~2.7 となった。

- (3) 微細化の検討 (メカノケミカル反応確認後、直径 5mm のボール 10g を加え粉砕)

・ XRD パターンからは CIGS に起因するピークを得られた。

- ・ 合成した粉末を 4 時間粉砕するとノイズが多くなり、ピークがブロードになった。
- ・ 合成した粉末を 4 時間粉砕することで、数  $\mu\text{m}$  程度まで微細化することに成功した。

これらの結果から、クランク型ボールミルにより CIGS 結晶を合成することができた。In、Ga モル比の制御は、仕込みモル比を変化させることで容易に制御でき、合成後の Se-poor は Se 仕込みモル比を 2.5~2.7 と過剰にすることで補うことができる。これにより、より化学量論比に近い高品質の結晶を合成することができた。また、インクベース太陽電池用材料として使用するための微細化の検討では、メカノケミカル反応確認後に 4 時間粉砕を行うことで、数  $\mu\text{m}$  程度の大きさまで微細化することに成功した。

#### 参考文献

- 1) 山本信行、新しい機能性半導体材料をめざして、アイシーピー出版部、(1989).
- 2) H. Miyake, M. Yamada, K. Sugiyama, J. Cryst. Growth, 153, pp.180-183, (1995).
- 3) T. Wada, H. Kinoshita, S. Kawata, Thin Solid Films, 11, pp.431-432 (2003).
- 4) T. Wada, H. Kinoshita, J. Phys. Chem. Solids, 66, p.1987, (2005).