

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 4 月 21 日(21.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/045983 A1

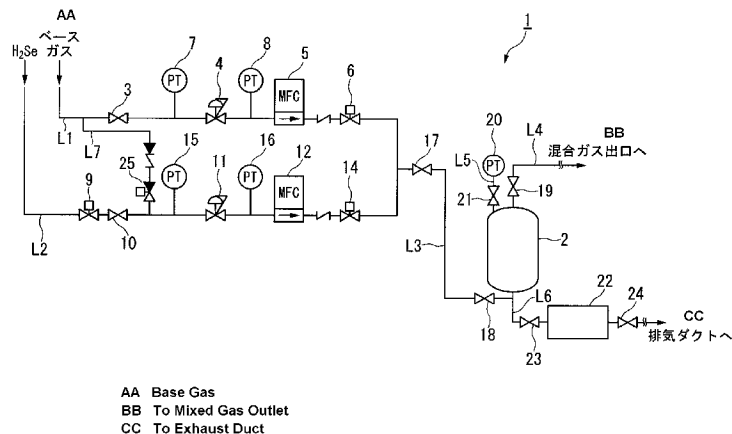
- (51) 国際特許分類:
C01B 19/04 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064598
- (22) 国際出願日: 2010 年 8 月 27 日(27.08.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-237154 2009 年 10 月 14 日(14.10.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大陽日酸株式会社(TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目 3 番 2 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 吉則 (ITO Yoshinori) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目 3 番 2 6 号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 康弘(TAKAHASHI Yasuhiro) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目 3 番 2 6 号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR SUPPLYING HYDROGEN SELENIDE MIXED GAS FOR SOLAR CELLS

(54) 発明の名称 : 太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法及び供給装置

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a method for supplying hydrogen selenide mixed gas for solar cells, wherein the method involves a process for supplying the hydrogen selenide mixed gas, which has been adjusted to a prescribed concentration by mixing an inactive gas supplied from a base gas supply channel (L1) and a 100% hydrogen selenide gas supplied from a source gas supply channel (L2). The aforementioned base gas supply channel (L1) and the aforementioned source gas supply channel (L2) are equipped with a bypass channel (L7) providing communication therebetween. The hydrogen selenide mixed gas with a prescribed concentration is adjusted by drawing the aforementioned inactive gas from the aforementioned source gas supply channel (L2) via the aforementioned bypass channel (L7) after a prescribed amount of the aforementioned 100% hydrogen selenide gas has been drawn from the aforementioned source gas supply channel (L2), and the volume concentration of hydrogen selenide remaining in the aforementioned source gas supply channel (L2) is reduced to no more than 10%.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/045983 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明の太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法は、ベースガス供給流路（L 1）から供給される不活性ガスと、原料ガス供給流路（L 2）から供給される 100%セレン化水素ガスと、を混合することにより所定の濃度に調整したセレン化水素混合ガスを供給する工程を有し、前記ベースガス供給流路（L 1）と前記原料ガス供給流路（L 2）とは、互いに連通するバイパス流路（L 7）が設けられており、所定の量の前記 100%セレン化水素ガスを前記原料ガス供給流路（L 2）から導出した後に、前記バイパス流路（L 7）を介して前記原料ガス供給流路（L 2）から前記不活性ガスを導出して、所定の濃度のセレン化水素混合ガスを調製し、且つ前記原料ガス供給流路（L 2）に残存するセレン化水素の体積濃度を 10%以下とする。

明 細 書

発明の名称：

太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法及び供給装置

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法及び供給装置の改良に関する。

本願は、2009年10月14日に、日本に出願された特願2009-237154号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、環境汚染、地球温暖化、化石燃料の枯渇といった問題から、石油代替エネルギーとして太陽電池が注目されている。太陽電池の現在の主流であるCIGS(Cu(InGa)Se)系薄膜太陽電池としては、例えば、特許文献1の化合物太陽電池が知られている。

[0003] 特許文献1には、銅・インジウム・ガリウム・セレンを含むカルコパイライト型の光吸収層及びその製造方法が開示されている。具体的には、カルコパイライト型の光吸収層薄膜は、基板上に銅(Cu)、インジウム(In)及びガリウム(Ga)をスパッタリング等で付着させた後、セレン化水素(H₂Se)ガスの雰囲気下でアニールすることにより形成される。

[0004] ところで、化合物太陽電池の製造装置において、所定の濃度に調整したセレン化水素(H₂Se)混合ガスを供給する場合、予め規定濃度に調整した混合ガスが用いられてきた。しかしながら、近年の太陽電池に対する需要の高まりを受け、化合物太陽電池の大量生産を実現するには、大量のセレン化水素混合ガスを太陽電池製造装置に供給する必要があった。このため、規定濃度に調整した混合ガスを充填したガスボンベを用いていたのではボンベの交換頻度が多くなってしまい、十分なガス供給量を確保することが出来ないという問題があった。

[0005] そこで、図3に示すように、セレン化水素混合ガスを連続的に供給するこ

とが可能なセレン化水素混合ガスの供給装置 101 が用いられている。この供給装置 101 には、図示略のベースガス供給源と接続されたベースガス供給流路 L101 と、図示略の原料ガス供給源と接続された原料ガス供給流路 L102 と、が設けられており、それぞれに濃度 100% の不活性ガスとセレン化水素ガスとが供給可能とされている。また、ベースガス供給流路 L101 及び原料ガス供給流路 L102 には、流量制御が可能なマスフローコントローラ (MFC) 105, 112 がそれぞれ設けられている。そして、ベースガス供給流路 L101 及び原料ガス供給流路 L102 の下流側には、所定の濃度に調整されたセレン化水素混合ガスを貯留するバッファータンク 102 が設けられている。

[0006] 上記供給装置 101 を用いた従来のセレン化水素混合ガスの供給方法は、まず、ベースガス供給流路 L101 及び原料ガス供給流路 L102 に設けられたそれぞれのマスフローコントローラ 105, 112 の流量を所定の流量比となるように設定する。次に、それぞれ一定流量に設定したマスフローコントローラ 105, 112 の後段において、100%セレン化水素ガスとベースガスとを混合器で混合して所定の濃度に調整し、得られた太陽電池用セレン化水素混合ガスをバッファータンク 102 に貯留する。そして、この太陽電池用セレン化水素混合ガスをバッファータンク 102 から太陽電池の製造装置に供給していた。なお、原料ガス供給流路 L102 に設けられた 100%セレン化水素ガスの流量を制御するためのマスフローコントローラ 112 は、流入ガスによる熱拡散を流量センサで検知して流量調整を行うものである。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開 2007-317885 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来の供給装置及び供給方法では、原料ガス供給管 L 1 0 2 及びマスフローコントローラ 1 1 2 に高濃度のセレン化水素ガスを長時間通気すると、セレン化水素 (H_2Se) が水素 (H_2) とセレン (Se) とに自己分解し、原料ガス供給管 L 1 0 2 及び原料ガス用のマスフローコントローラ 1 1 2 の内部の流量センサにセレンの結晶が析出するという現象が生じた。この現象により、流量制御が利かなくなるという課題があった。このように、流量制御が利かなくなると、100%セレン化水素ガス用のマスフローコントローラ (MFC) 1 1 2 は実際よりも少ない量のガスが流れていると判断して制御弁を開放するため、設定値よりも多い量のガスが流れることになる。その結果、セレン化水素混合ガスの供給開始から時間の経過とともに、目的とするセレン化水素混合ガスの濃度 (設定値) と、実際に調製されたセレン化水素混合ガスの濃度 (実測値) との間の誤差が大きくなってしまいうという問題があった (これをドリフト現象という (図 4 を参照))。

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、セレン化水素の濃度が安定したセレン化水素混合ガスを連続的に供給することが可能な太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法及び供給装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] かかる課題を解決するため、

本発明の第 1 の態様は、ベースガス供給流路から供給される不活性ガスと、原料ガス供給流路から供給される 100%セレン化水素ガスと、を混合することにより所定の濃度に調整したセレン化水素混合ガスを供給する工程を有する太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法であって、

前記ベースガス供給流路と前記原料ガス供給流路とには、互いに連通するバイパス流路が設けられており、

所定の量の前記 100%セレン化水素ガスを前記原料ガス供給流路から導出した後に、前記バイパス流路を介して前記原料ガス供給流路から前記不活性ガスを導出して所定の濃度のセレン化水素混合ガスを調製し、且つ前記原

料ガス供給流路に残存するセレン化水素の体積濃度を１０％以下とする（dilute）太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法である。

[0011] 本発明の第１の態様においては、前記原料ガス供給流路の上流側及び下流側にはそれぞれ流路遮断手段が設けられ、

上流側及び下流側の前記流路遮断手段によって封止された前記原料ガス供給流路内のセレン化水素の体積濃度を１０％以下とすることが好ましい。

[0012] また、本発明の第１の態様においては、前記供給工程が、所定の量の前記不活性ガスを前記ベースガス供給流路から導出するとともに所定の量の前記１００％セレン化水素ガスを前記原料ガス供給流路から導出する第１ステップと、

所定の追加分量の前記１００％セレン化水素ガスを前記原料ガス供給流路から導出する第２ステップと、

前記１００％セレン化水素ガスの前記所定の追加分量に応じて、所定の追加分量の前記不活性ガスを、前記バイパス経路を介して前記原料ガス供給流路から導出する第３ステップと、を備えることが好ましい。

[0013] また、本発明の第１の態様においては、前記ベースガス供給流路及び前記原料ガス供給流路の下流側には、混合ガス貯留槽が設けられており、

前記第１乃至第３ステップで導出された不活性ガス及び１００％セレン化水素ガスの全てを前記混合ガス貯留槽に供給して当該混合ガス貯留槽内における前記セレン化水素混合ガス中のセレン化水素の体積濃度を所定の濃度に調整することが好ましい。

[0014] 本発明の第２の態様は、ベースガス供給流路と、

原料ガス供給流路と、

前記ベースガス供給流路と前記原料ガス供給流路とを連通するように設けられたバイパス流路と、

前記原料ガス供給流路の上流側及び下流側にそれぞれ設けられた流路遮断手段と、を備え、

前記バイパス流路が前記原料ガス供給流路の上流側の流路遮断手段と下流

側の流路遮断手段との間であって前記上流側の流路遮断手段側に接続されており、

ベースガス供給流路から供給される不活性ガスと、原料ガス供給流路から供給される１００％セレン化水素ガスと、を混合することにより所定の濃度に調整したセレン化水素混合ガスを供給する太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置である。

[0015] 本発明の第２の態様においては、前記原料ガス供給流路には、前記１００％セレン化水素ガスの流量を制御するための流量制御手段が設けられており、

前記流量制御手段が、前記上流側の流路遮断手段と前記下流側の流路遮断手段との間に配置されていることが好ましい。

[0016] また、本発明の第２の態様は、前記ベースガス供給流路及び前記原料ガス供給流路の下流側に設けられた混合ガス貯留槽と、前記混合ガス貯留槽に貯留されるセレン化水素混合ガス中のセレン化水素濃度を測定するガス濃度分析計と、をさらに備えることが好ましい。

発明の効果

[0017] 本発明の太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法によれば、原料ガス供給流路から１００％セレン化水素ガスを導出した後に、バイパス流路を介して原料ガス供給流路から不活性ガスを導出することにより、所定の濃度のセレン化水素混合ガスを調製するとともに原料ガス供給流路に残存するセレン化水素の体積濃度を１０％以下とする制御を行なっている。これにより、セレン化水素の自己分解が抑制されて、セレン結晶の原料ガス供給流路内への析出が低減されるため、１００％セレン化水素ガスの安定供給が可能となり、セレン化水素の濃度が安定したセレン化水素混合ガスを連続的に供給することができる。

[0018] また、所定の量の不活性ガス及び１００％セレン化水素ガスをそれぞれの供給流路から導出する第１ステップと、１００％セレン化水素ガスを所定の追加分量だけ原料ガス供給流路から導出する第２ステップと、１００％セレ

ン化水素ガスの追加分量に応じた量の不活性ガスを、バイパス経路を介して原料ガス供給流路から導出する第3ステップと、を備える場合には、第2ステップ及び第3ステップにおいて原料ガス供給経路から導出する追加分の不活性ガス及び100%セレン化水素ガスの量比を所定の値に容易に調整することができる。これにより、不活性ガスと100%セレン化水素ガスとの混合比が常に一定に保たれた（すなわち、セレン化水素の濃度が安定した）セレン化水素混合ガスを連続的に供給することができる。したがって、セレン化水素混合ガス中のセレン化水素濃度の設定値と実測値との誤差をつねに小さく保つことができ、結果、セレン化水素混合ガス中のセレン化水素濃度のドリフト現象を抑制することができる。

[0019] さらに、ベースガス供給流路及び原料ガス供給流路の下流側に混合ガス貯留槽が設けられており、各供給流路から導出される不活性ガス及び100%セレン化水素ガスの全てを混合ガス貯留槽に供給する場合には、ベースガス及び原料ガスを廃棄することなく全て製品ガス（セレン化水素混合ガス）とすることができる。

[0020] 本発明の太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置は、ベースガス供給流路と、原料ガス供給流路と、ベースガス供給流路と原料ガス供給流路とを連通するように設けられたバイパス流路と、を備えているため、ベースガス供給流路からバイパス流路を経由して原料ガス供給流路へ不活性ガスを導出することができる。これにより、原料ガス供給流路内を不活性ガスで置換することが可能となり、通気中でない封止時の原料ガス供給流路の配管中のセレン化水素濃度を低減することが可能となる。また、原料ガス供給流路の上流側及び下流側にはそれぞれ流路遮断手段が設けられており、バイパス流路が原料ガス供給流路の上流側の流路遮断手段と下流側の流路遮断手段との間であって上流側の流路遮断手段側に接続されているため、原料ガス供給流路内を封止することが可能となる。これにより、原料ガス供給流路の封止された流路内に不活性ガスを主体とするガスを封入することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の一実施形態である太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置を示す模式図である。

[図2]本発明の実施例を説明するための図であって、セレン化水素混合ガスを連続供給する際の混合ガスの濃度変化を示すグラフである。

[図3]従来の太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置を示す模式図である。

[図4]従来の太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法における混合ガス中のセレン化水素ガス濃度の設定値と実測値の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明を適用した一実施形態である太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法について、これに用いる太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置とともに、図面を用いて詳細に説明する。

なお、以下の説明で用いる図面は、特徴をわかりやすくするために、便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などが実際と同じであるとは限らない。

また、本明細書中で用いる単位については、濃度は体積濃度、圧力はゲージ圧力、流量は体積流量を表している。さらに、本明細書中に示す体積は、基準状態（0℃、1 a t m（大気圧））での体積である。

[0023] 先ず、本発明を適用した一実施形態である太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置（以下、単に「供給装置」という）の構成について説明する。

図1に示すように、本実施形態の供給装置1は、太陽電池の製造装置における生産状況に応じて、所定の濃度に調整したセレン化水素混合ガスを供給する装置である。具体的には、供給装置1は、ベースガスを供給するためのベースガス供給流路L1と、原料ガスを供給するための原料ガス供給流路L2と、上記ベースガス供給流路L1と上記原料ガス供給流路L2とを連通するように設けられたバイパス流路L7と、所定の濃度に調整されたセレン化水素混合ガスを貯留するためのバッファータンク（混合ガス貯留槽）2と、を備えて概略構成されている。

[0024] ベースガス供給流路 L 1 は、一端が図示略のベースガス供給源に接続されており、他端が図示略の混合器に接続されている。

ベースガスは、希釈用途の不活性ガスであれば特に限定されるものではない。上記ガスとしては、例えば、窒素 (N_2) ガス、アルゴン (Ar) ガス等が挙げられる。

[0025] ベースガス供給流路 L 1 には、上流側から下流側に向かって、開閉バルブ 3、圧力調整器 4、マスフローコントローラ (MFC) 5、自動弁 6 が順次設けられている。また、圧力調整器 4 の上流側及び下流側には、圧力計 7、8 がそれぞれ設けられており、圧力調整器 4 の前後の圧力を視認することができる。

[0026] 圧力調整器 4 は、ベースガス供給源から供給されるベースガスの圧力を所望の圧力へと減圧するために設けられている。本実施形態の供給装置 1 では、ベースガス供給流路 L 1 には圧力調整器 4 が一つだけ示されているが、これに限定されるものではなく、圧力調整器 4 が 2 以上設けられていてもよい。

なお、マスフローコントローラ 5 の直前の圧力は、太陽電池製造装置への供給圧力に応じて適宜選択することができる。例えば、マスフローコントローラ 5 の直前の圧力としては、0.6 ~ 0.7 MPa の範囲とすることができる。

[0027] マスフローコントローラ 5 は、ベースガスの質量流量を計測して流量制御を行う流量制御機器であり、高精度な流量計測及び制御をすることができる。マスフローコントローラ 5 に搭載している質量流量センサとしては、特に限定されるものではなく、例えば、熱式質量流量センサや差圧式質量流量センサ等の一般的なものを用いることができる。

[0028] 原料ガス供給流路 L 2 は、一端が図示略の原料ガス供給源に接続されており、他端が図示略の混合器に接続されている。

原料ガスは、濃度 100% のセレン化水素 (H_2Se) ガスである。なお、本明細書中では、単に 100% セレン化水素ガスと記載する。

- [0029] 原料ガス供給流路L2には、上流側から下流側に向かって、自動弁（上流側の流路遮断手段）9、開閉バルブ10、圧力調整器11、マスフローコントローラ（流量制御手段）12、自動弁（下流側の流路遮断手段）14が順次設けられている。また、圧力調整器11の上流側及び下流側には、圧力計15、16がそれぞれ設けられており、圧力調整器11の前後の圧力を視認することができる。
- [0030] 圧力調整器11は、原料ガス供給源から供給される100%セレン化水素ガスの圧力を所望の圧力へと減圧するために設けられている。本実施形態の供給装置1では、原料ガス供給流路L2には圧力調整器11が一つだけ示されているが、これに限定されるものではなく、圧力調整器11が2以上設けられていてもよい。
- [0031] マスフローコントローラ（MFC）12は、原料ガス供給流路L2において100%セレン化水素ガスの流量を制御するものであり、原料ガス供給流路L2において上流側に配置された自動弁9と下流側に配置された自動弁14との間に設けられている。ここで、マスフローコントローラ12は、原料ガスの質量流量を計測して流量制御を行う流量制御機器であり、高精度な流量計測及び制御をすることができる。マスフローコントローラ12に搭載している質量流量センサとしては、特に限定されるものではなく、例えば、熱式質量流量センサや差圧式質量流量センサ等の一般的なものをを用いることができる。
- [0032] ベースガス供給流路L1及び原料ガス供給流路L2が接続された図示略の混合器とバッファータンク2とは、流路L3により接続されている。この流路L3の上流側及び下流側には、開閉バルブ17、18がそれぞれ設けられている。
- [0033] バッファータンク2は、混合器によって所定の濃度に調整されたセレン化水素混合ガスを貯留するための貯留槽である。このバッファータンク2は、ベースガス供給流路L1及び原料ガス供給流路L2の下流側に設けられている。また、バッファータンク2の容量は、特に限定されるものではなく、太

陽電池製造装置へのセレン化水素混合ガスの供給量に応じて適宜選択することができる。

[0034] バッファータンク 2 には、図示略の供給口が設けられており、この供給口には流路 L 4 の一端が接続されており、この流路 L 4 の他端が太陽電池製造装置に接続されている。これにより、バッファータンク 2 から太陽電池製造装置へとセレン化水素混合ガスを供給可能となっている。また、流路 L 4 の供給口側には、開閉バルブ 19 が設けられている。

[0035] また、バッファータンク 2 には、流路 L 5 の一端が接続されており、この流路 L 5 の他端が圧力計 20 に接続されている。この圧力計 20 により、バッファータンク内の圧力を確認することができる。また、流路 L 5 には、開閉バルブ 21 が設けられている。

[0036] さらに、バッファータンク 2 は、流路 L 3 から分岐された流路 L 6 と連通されている。流路 L 6 は、一端が流路 L 3 に接続されており、他端が図示略の排気ダクトに接続されている。また、流路 L 6 には、ガス濃度分析計 22 が設けられている。このガス濃度分析計 22 により、バッファータンク 2 内に貯留されるセレン化水素混合ガス中のセレン化水素濃度を測定することができる。また、ガス濃度分析計 22 の上流側及び下流側には、開閉バルブ 23, 24 がそれぞれ設けられている。

[0037] バイパス流路 L 7 は、ベースガス供給流路 L 1 から原料ガス供給流路 L 2 へ不活性ガスを供給するために設けられた流路である。図 1 に示すように、バイパス流路 L 7 の一端は、ベースガス供給流路 L 1 の、開閉バルブ 3 の上流側に接続されている。また、バイパス流路 L 7 の他端は、原料ガス供給流路 L 2 の上流側の自動弁 9 と下流側の自動弁 14 との間であって上流側の自動弁 9 側（具体的には、本実施形態の供給装置 1 では、開閉バルブ 10 と圧力調整器 11 との間）に接続されている。これにより、ベースガス供給流路 L 1 と原料ガス供給流路 L 2 とが連通されて、ベースガス供給流路 L 1 から原料ガス供給流路 L 2 へ不活性ガスを供給することができる。また、バイパス流路 L 7 には、自動弁 25 が設けられており、バイパス流路 L 7 の流路を

開閉自在としている。

[0038] 次に、上記供給装置 1 を用いた本実施形態の太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法（以下、単に「供給方法」という）について説明する。

本実施形態の供給方法は、ベースガス供給流路 L 1 から供給される不活性ガスと、原料ガス供給流路 L 2 から供給される 100%セレン化水素ガスと、を混合することにより所定の濃度に調整したセレン化水素混合ガスを供給する工程を有する太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法である。そして、所定の量の 100%セレン化水素ガスを原料ガス供給流路 L 2 から導出した後に、バイパス流路 L 7 を介して上記原料ガス供給流路 L 2 から不活性ガスを導出し、所定の濃度のセレン化水素混合ガスを調製すると共に上記原料ガス供給流路 L 2 に残存する気体中におけるセレン化水素の体積濃度を 10%以下とすることを特徴とするものである。

[0039] 具体的には、本実施形態の供給方法は、バッファータンク 2 に充填された所定の濃度のセレン化水素混合ガスの充填圧力に上限値及び下限値を設け、このバッファータンク 2 内の圧力が設定した上限値又は下限値になったときに、以下の第 1～第 3 ステップによって不活性ガス及び 100%セレン化水素ガスの供給を開始又は停止するバジ方式で行なうものである。

[0040] 先ず、太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給準備を行なう。具体的には、図 1 に示す供給装置 1 において、開閉バルブ 3, 10, 17, 18, 19, 21, 23, 24 を開閉操作しながら、流路内のパージを行う。上記パージを完了した後、全ての開閉バルブを開放状態とし、全ての自動弁 6, 9, 14, 25 を閉止状態として供給準備を完了する。

[0041] （第 1 ステップ）

第 1 ステップでは、混合ガス用バッファータンク 6 中のセレン化水素混合ガスの充填量が設定した下限値となったときに、所定の量の不活性ガスをベースガス供給流路 L 1 から導出するとともに所定の量の 100%セレン化水素ガスを原料ガス供給流路 L 2 から導出することにより、バッファータンク 2 へ所定の濃度のセレン化水素混合ガスを供給する。

[0042] 具体的には、先ず、バッファータンク 2 に設けられた圧力計 20 の圧力値が設定した下限値を下回ると、ベースガス供給流路 L1 に設けられた自動弁 6 および原料ガス供給流路 L2 に設けられた自動弁 9, 14 に供給開始信号が送信されて、これらの自動弁 6, 9, 14 が開放状態となる。これらの自動弁 6, 9, 14 が開放状態となると、図示略のベースガス供給源から不活性ガスがベースガス供給流路 L1 に供給されるとともに図示略の原料ガス供給源から 100%セレン化水素ガスが原料ガス供給流路 L2 に供給される。次に、マスフローコントローラ 5 によって所定の流量に制御された不活性ガスがベースガス供給流路 L1 から導出されるとともにマスフローコントローラ 12 によって所定の流量に制御された 100%セレン化水素ガスが原料ガス供給流路 L2 から導出されて、図示略の混合器に導入される。この混合器に所定の流量比で導入された不活性ガスと 100%セレン化水素ガスとが混合されて所定の濃度のセレン化水素混合ガスとされた後、流路 L3 を経てバッファータンク 2 へ供給される。

[0043] ここで、セレン化水素混合ガス中のセレン化水素の濃度は、特に限定されるものではなく、太陽電気製造装置の要求に応じて適宜選択することができる。具体的には、例えば、セレン化水素混合ガス中のセレン化水素の濃度を、5~20vol%とすることができる。

なお、バッファータンク 2 に貯留されるセレン化水素混合ガス中のセレン化水素濃度は、ガス濃度分析計 22 によって測定することができる。

[0044] (第 2 ステップ)

第 2 ステップでは、所定の量の不活性ガスのベースガス供給流路 L1 からの導出及び所定の量の 100%セレン化水素ガスの原料ガス供給流路 L2 からの導出が完了した後に、所定の追加分量の 100%セレン化水素ガスを原料ガス供給流路 L2 からさらに導出する。

[0045] 具体的には、先ず、バッファータンク 2 に設けられた圧力値が設定した上限値になると、ベースガス供給流路 L1 に設けられた自動弁 6 および原料ガス供給流路 L2 に設けられた自動弁 9, 14 に供給停止信号が送信されて、

これらの自動弁 6, 9, 14 が閉止状態となる。これらの自動弁 6, 9, 14 が閉止状態になると、図示略のベースガス供給源からベースガス供給流路 L1 への不活性ガスの供給が停止するとともに図示略の原料ガス供給源から原料ガス供給流路 L2 への 100%セレン化水素ガスの供給が停止する。これにより、不活性ガスのベースガス供給流路 L1 からの導出及び所定の量の 100%セレン化水素ガスの原料ガス供給流路 L2 からの導出が完了する。

[0046] 次に、原料ガス供給流路 L2 に設けられた自動弁 9, 14 に供給信号が送信され、この自動弁 9, 14 が所定時間だけ開放される。この間、所定量の 100%セレン化水素ガスが原料ガス供給流路 L2 からさらに導出される。また、導出された 100%セレン化水素ガスは、流路 3 を経てバッファータンク 2 へ供給される。そして、所定時間が経過した後、自動弁 9, 14 が閉止される。これにより、所定の追加分量の 100%セレン化水素ガスの原料ガス供給流路 L2 からの導出が完了する。

[0047] ここで、所定の追加分量の 100%セレン化水素ガスをさらにバッファータンク 2 へ供給するため、第 1 ステップにおいてバッファータンク 2 に貯留されたセレン化水素混合ガス中のセレン化水素濃度は、わずかに増加する。したがって、第 2 ステップで追加する 100%セレン化水素ガスの供給量は、できるだけ少なくすることが好ましい。なお、100%セレン化水素ガスの追加分量は、マスフローコントローラ 12 で設定した流量と自動弁 9, 14 の開放時間とを適宜調整することで決定することができる。

[0048] (第 3 ステップ)

第 3 ステップでは、所定の追加分量の 100%セレン化水素ガスの原料ガス供給流路 L2 からの導出が完了した後に、上記 100%セレン化水素ガスの所定の追加分量に応じた所定の追加分量のベースガスを、バイパス経路 L7 を経て原料ガス供給流路 L2 から導出する。

[0049] 具体的には、まず、自動弁 9, 14 が閉止状態になると、バイパス流路 L7 に設けられた自動弁 25 と原料ガス供給流路 L2 に設けられた自動弁 14 に供給信号が送信され、この自動弁 14, 25 が所定時間だけ開放される。

この間、所定の追加分量の不活性ガスがベースガス供給流路 L 1 からバイパス流路 L 2 を経て原料ガス供給流路 L 2 に導入される。そして、この原料ガス供給流路 L 2 から導出された不活性ガスが、流路 3 を経てバッファータンク 2 へ供給される。次に、所定時間が経過した後、自動弁 1 4、2 5 が閉止される。これにより、所定の追加分量の不活性ガスの原料ガス供給流路 L 2 からの導出が完了する。

[0050] なお、上記第 2 ステップにおいて 100%セレン化水素ガスをバッファータンク 2 に追加して供給しているため、バッファータンク 2 に貯留されたセレン化水素混合ガス中のセレン化水素濃度は上記第 1 ステップで調整した濃度からわずかに増加している。したがって、第 3 ステップで追加する不活性ガスの供給量は、セレン化水素混合ガス中のセレン化水素の濃度が目標とする濃度（すなわち、第 1 ステップで調整した濃度）となるように、100%セレン化水素ガスの追加分に応じた供給量に調整することが好ましい。また、不活性ガスの供給量は、自動弁 1 4 の開放時間を適宜変更することによって調整することができる。

[0051] ところで、上記第 3 ステップでは、不活性ガスをバイパス経路 L 7 及び原料ガス供給流路 L 2 を経由させてバッファータンク 2 へ供給しているため、この第 3 ステップの完了時に原料ガス供給流路 L 2 内、すなわち上流側に設けられた自動弁 9 から下流側の流路内が不活性ガスに置換される。そして、第 3 ステップの完了後、原料ガス供給流路 L 2 の上流側に設けられた自動弁 9 と下流側に設けられた自動弁 1 4 と、原料ガス供給流路 L 2 から分岐するバイパス流路 L 7 に設けられた自動弁 2 5 とが閉止される。このため、次の第 1 ステップが開始されるまでの間、封止された原料ガス供給流路 L 2 の流路内には不活性ガスを主体とする混合ガスが封入されることになる。

[0052] ここで、不活性ガスを主体とする上記混合ガスには、わずかにセレン化水素が含まれている。この混合ガスに含まれるセレン化水素の濃度は、10%以下であることが好ましい。上記濃度が 10%を超えると、セレン化水素が水素とセレンとに自己分解しやすくなり、原料ガス供給流路 L 2 内にセレン

結晶が析出しやすくなるために好ましくない。これに対して上記濃度が10%以下であれば、セレン化水素の自己分解を抑制することができるため、セレン結晶の原料ガス供給流路L2内への析出を効果的に低減することができる。なお、原料ガス供給流路L2の封止される流路内（すなわち、上流側に設けられた自動弁9と下流側に設けられた自動弁14との間の区間）に設けられた圧力調整器11やマスフローコントローラ12内へのセレン結晶の析出も低減することができる。これにより、所定流量の不活性ガスと100%セレン化水素ガスとを混合して、セレン化水素混合ガスを所定の濃度に調整する際に、100%セレン化水素ガスを安定した流量で供給することができる。

[0053] なお、上記混合ガス中のセレン化水素の濃度は、低いほど好ましい。しかしながら、上記第3ステップにおける不活性ガスの通気時間及び通気量を増加させると、封入される混合ガス中のセレン化水素の濃度を低くすることとなるが、これに応じて第2ステップにおける100%セレン化水素ガスの通気時間及び通気量を増加する必要がある。したがって、バッファータンク2内の濃度ムラが生じる場合がある点に留意する必要がある。

[0054] 本実施形態の供給方法では、第2ステップ及び第3ステップにおいて原料ガス供給経路L2から導出する追加分の不活性ガス及び100%セレン化水素ガスの全てをバッファータンク2に供給するため、ベースガス及び原料ガスを廃棄することなく全て製品ガス（セレン化水素混合ガス）とすることができる。また、第2ステップ及び第3ステップにおいて原料ガス供給経路L2から導出する追加分の不活性ガス及び100%セレン化水素ガスの量比を調整することにより、バッファータンク2内に貯留されるセレン化水素混合ガス中のセレン化水素の濃度を所定の濃度に調整することができる。

[0055] 本実施形態の供給方法では、第1ステップから第3ステップを繰り返すことを特徴としている。このように第1～第3ステップを繰り返し行なうことにより、不活性ガスと100%セレン化水素ガスとの混合比を常に一定に保ちながら所定の濃度のセレン化水素混合ガスを調製することができる。これ

により、セレン化水素混合ガス中のセレン化水素濃度の設定値と実測値との誤差をつねに小さく保つことができるため、上記セレン化水素濃度のドリフト現象を抑制することができる。このようにして、セレン化水素の濃度が安定したセレン化水素混合ガスを太陽電池製造装置に連続的に供給する。

なお、本実施形態の供給方法において、上記第 1 ステップから第 3 ステップのサイクルを 1 バッジと称する。

[0056] 以上説明したように、本実施形態の太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置 1 は、ベースガス供給流路 L 1 と、原料ガス供給流路 L 2 と、ベースガス供給流路 L 1 と原料ガス供給流路 L 2 とを連通するように設けられたバイパス流路 L 7 と、を備えているため、ベースガス供給流路 L 1 からバイパス流路 L 7 を経由して原料ガス供給流路 L 2 へ不活性ガスを導出することができる。これにより、原料ガス供給流路 L 2 内を不活性ガスで置換することが可能となり、セレン化水素濃度を低減することができる。また、原料ガス供給流路 L 2 の上流側及び下流側にはそれぞれ自動弁（流路遮断手段）9、14 が設けられており、バイパス流路 L 7 が原料ガス供給流路 L 2 の上流側の自動弁 9 と下流側の自動弁 14 との間であって上流側の自動弁 14 側に接続されているため、原料ガス供給流路 L 2 内を封止することが可能となる。これにより、原料ガス供給流路 L 2 の封止された流路内に不活性ガスを主体とするガスを封入することができる。

[0057] また、本実施形態の供給装置 1 は、バッファータンク 2 を備えているため、所定の濃度に調整されたセレン化水素混合ガスを貯留しておくことができる。これにより、生産の状況に応じて太陽電池製造装置に適宜セレン化水素混合ガスを供給することができる。

[0058] 本実施形態の太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法は、原料ガス供給流路 L 2 から 100%セレン化水素ガスを導出した後に、バイパス流路 L 7 を介して原料ガス供給流路 L 2 から不活性ガスを導出することにより、所定の濃度のセレン化水素混合ガスを調製するとともに原料ガス供給流路に残存するセレン化水素の体積濃度を 10%以下とする構成を有する。これによ

り、セレン化水素の自己分解が抑制されて、セレン結晶の原料ガス供給流路内への析出が低減されるため、１００％セレン化水素ガスの安定供給が可能となる。したがって、セレン化水素の濃度が安定したセレン化水素混合ガスを太陽電池製造装置に連続的に供給することができる。

[0059] また、所定の量の不活性ガス及び１００％セレン化水素ガスをそれぞれの供給流路Ｌ１、Ｌ２から導出する第１ステップと、１００％セレン化水素ガスを所定の追加分量だけ原料ガス供給流路Ｌ２から導出する第２ステップと、１００％セレン化水素ガスの追加分量に応じた量の不活性ガスを、バイパス経路Ｌ７を介して原料ガス供給流路Ｌ２から導出する第３ステップと、を備えるため、第２ステップ及び第３ステップにおいて原料ガス供給経路Ｌ２から導出する追加分の不活性ガス及び１００％セレン化水素ガスの量比を所定の値に容易に調整することができる。これにより、不活性ガスと１００％セレン化水素ガスとの混合比が常に一定に保たれた（すなわち、セレン化水素の濃度が安定した）セレン化水素混合ガスを太陽電池製造装置に連続的に供給することができる。したがって、セレン化水素混合ガス中のセレン化水素濃度の設定値と実測値との誤差をつねに小さく保つことができ、結果、セレン化水素混合ガス中のセレン化水素濃度のドリフト現象を抑制することができる。

[0060] さらに、ベースガス供給流路Ｌ１及び原料ガス供給流路Ｌ２の下流側にバッファータンク２が設けられているため、各供給流路Ｌ１、Ｌ２から導出される不活性ガス及び１００％セレン化水素ガスの全てをバッファータンク２に供給することができる。これにより、ベースガス及び原料ガスを廃棄することなく全て製品ガス（セレン化水素混合ガス）とすることができる。

[0061] なお、本発明の技術範囲は上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。例えば、上記実施形態の供給装置１では、原料ガス供給流路Ｌ２において１００％セレン化水素ガスを、マスフローコントローラ１２を用いて流量を制御する構成としているが、１００％セレン化水素ガスの流量を制御可能な

ものであれば、この構成に特に限定されるものではない。例えば、マスフローコントローラ 12 に代えて、単純に流量を制限するオリフィスやニードル弁等の流量制御手段と自動圧力制御装置（APR）等の圧力制御手段とを用いて流量を制御する構成としてもよい。

実施例

[0062] 以下、具体例を示す。

（試験 1）

図 1 に示す供給装置 1 を用いて太陽電池製造装置にセレン化水素混合ガスを供給する際に、バッファータンク 2 内のセレン化水素混合ガス中のセレン化水素の体積濃度を 20% に保つことが可能な、100%セレン化水素ガスの追加分量と、それに応じた不活性ガスの追加分量とを検証した。

また、供給装置 1 の条件としては、表 1 の条件を用いた。なお、図 1 に示す供給装置 1 において、自動弁 9 及び自動弁 25 の入口には、直径 0.5 mm のオリフィスが設置されており、バイパス経路 7 を経由する際のベースガス流量は 6.28 L/min に制限されていた。

試験 1 においては、特に記載がない限り、圧力はゲージ圧力、流量は体積流量、体積は基準状態（0℃、大気圧（1 atm = 101.3 kPa））での体積を表している。

[0063] [表 1]

ベースガス(窒素ガス)流量	第 1 ステップ時：80 [L/min] 第 3 ステップ時：6.28 [L/min]
100%セレン化水素ガス流量	20 [L/min]
気温	20 [°C]
ベースガス供給流路の配管内圧力	0.8 [MPa]
原料ガス供給流路の配管内圧力	0.6 [MPa]
バッファータンク内圧力設定値	上限値：0.4 [MPa] 下限値：0.3 [MPa]
バッファータンク容積	200 [L]

[0064] 先ず、自動弁 6, 9, 14 を開放し、ベースガス供給流路 L1 から不活性ガスとして窒素（N₂）ガスを、原料ガス供給流路 L2 から 100%セレン化

水素ガスをそれぞれバッファータンク 2 へ供給した。バッファータンク 2 内の圧力が上限値 0.4 MPa に達したら、自動弁 6, 9, 14 を閉止した（第 1 ステップ）。

[0065] 次に、自動弁 9, 14 を 2 秒間開放した後に閉止した（第 2 ステップ）。この 2 秒間にバッファータンク 2 へ供給された 100% セレン化水素は、下式（1）に示すように 0.67 L であった。

$$2 \text{ (s)} \times 20 \text{ (L/min)} \times 1 \text{ (min)} / 60 \text{ (s)} = 0.67 \text{ (L)} \cdots (1)$$

[0066] 次に、自動弁 14, 25 を 25.6 秒間開放した後に閉止した（第 3 ステップ）。

ここで、0.67 L のセレン化水素 (H_2Se) を 20% に希釈するために必要な窒素ガスの量 X は、下式（2）及び（3）に示すように 2.68 L であった。

$$0.67 / (0.67 + X) = 0.2 \cdots (2)$$

$$X = (0.67 - (0.2 \times 0.67)) / 0.2 = 2.68 \text{ (L)} \cdots (3)$$

また、窒素ガスを 2.68 L 供給するために自動弁 25 を開放する時間は、下式（4）に示すように 25.6 秒であった。

$$2.68 \text{ (L)} / ((6.28 \text{ (L/min)} \times 1 \text{ (min)} / 60 \text{ (s)})) = 25.6 \text{ (s)} \cdots (4)$$

[0067] 上記第 1 ～第 3 ステップを行なった後、バッファータンク 2 内のセレン化水素混合ガス中のセレン化水素の体積濃度を濃度計 22 によって測定したところ、20% であることが確認された。

また、バッファータンク 2 の容積は 200 L であり、上記第 1 ステップの完了後のバッファータンク 2 の圧力が 0.4 MPa であるため、第 1 ステップの完了後のバッファータンク内のガス（セレン化水素 + 窒素）の体積は、基準状態での体積に換算すると、下式（5）に示すように 989.73 (L) であった。

$$200 \times (0.1013 + 0.4) / 0.1013 = 989.73 \text{ (L)} \cdot \cdot \cdot (5)$$

さらに、上記第2及び第3ステップによりセレン化水素0.67(L)、窒素2.68(L)、合計3.35(L)のセレン化水素混合ガスが追加流入するため、供給完了後(第3ステップ完了後)のバッファータンク2内の圧力は、下式(6)に示すように0.402MPaとなった。

$$(0.1013 \times (989.73 + 3.35) / 200) - 0.1013 = 0.402 \cdot \cdot \cdot (6)$$

更にまた、供給完了後(第3ステップ完了後)の原料ガス供給流路L2内の希釈率は99%以上であり、セレン化水素濃度が十分に低減されていることを確認した。

[0068] (例1)

図1に示す供給装置1を用いて、太陽電池製造装置にセレン化水素混合ガスを連続して供給した。

また、セレン化水素混合ガスの供給時の、供給装置1の条件としては、表1の条件及び上記試験1の検証結果を用いた。

上記実施条件において、太陽電池製造装置にセレン化水素混合ガスを連続して供給する際、バッファータンク2に接続されたガス濃度分析計22を用いて混合ガスの濃度変化を記録した。結果を図2に示す。

[0069] (例2)

図3に示す供給装置101を用いて、太陽電池製造装置にセレン化水素混合ガスを連続して供給した。太陽電池製造装置へのセレン化水素混合ガスの連続供給には、バッファータンク102を用いたバッチ方式を用い、供給装置101のセレン化水素混合ガスの供給条件としては、表1の条件を用いた。

上記実施条件において、太陽電池製造装置にセレン化水素混合ガスを連続して供給する際、バッファータンク102に接続されたガス濃度分析計122を用いて混合ガスの濃度変化を記録した。結果を図2に示す。

[0070] 図2に示すように、従来技術である例2におけるバッファータンク102のセレン化水素混合ガスの実測濃度は、設定濃度20%に対して19~41%の間で変動した。これに対して、本発明を適用した例1におけるバッファータンク2のセレン化水素混合ガスの実測濃度は、設定濃度20%に対して19~21%の間に抑えられており、濃度の変動幅が縮小していることが確認された。

[0071] また、従来技術である例2では、原料ガス供給流路L102である配管およびマスフローコントローラ(MFC)112のセンサ部にセレン(Se)結晶が100mg程度析出したことが確認された。これに対して、本発明を適用した例1では、原料ガス供給流路L2やマスフローコントローラ12においてセレン結晶の析出は目視では確認できなかった。

符号の説明

- [0072] 1…供給装置（太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置）
2…バッファータンク（混合ガス貯留槽）
3, 10, 14, 17, 18, 19, 21, 23, 24…開閉バルブ
4, 11…圧力調整器
5, 12…マスフローコントローラ（流量制御手段）
6, 9, 14, 25…自動弁（流路遮断手段）
7, 8, 15, 16, 20…圧力計
22…ガス濃度分析計
L1…ベースガス供給流路
L2…原料ガス供給流路
L3~L6…流路
L7…バイパス流路

請求の範囲

- [請求項1] ベースガス供給流路から供給される不活性ガスと、原料ガス供給流路から供給される１００％セレン化水素ガスと、を混合することにより所定の濃度に調整したセレン化水素混合ガスを供給する工程を有する太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法であって、
- 前記ベースガス供給流路と前記原料ガス供給流路とは、互いに連通するバイパス流路が設けられており、
- 所定の量の前記１００％セレン化水素ガスを前記原料ガス供給流路から導出した後に、前記バイパス流路を介して前記原料ガス供給流路から前記不活性ガスを導出して、所定の濃度のセレン化水素混合ガスを調製し、且つ前記原料ガス供給流路に残存するセレン化水素の体積濃度を１０％以下とする太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法。
- [請求項2] 前記原料ガス供給流路の上流側及び下流側にはそれぞれ流路遮断手段が設けられ、
- 上流側及び下流側の前記流路遮断手段によって封止された前記原料ガス供給流路内のセレン化水素の体積濃度を１０％以下とする請求項１に記載の太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法。
- [請求項3] 前記供給工程が、所定の量の前記不活性ガスを前記ベースガス供給流路から導出するとともに所定の量の前記１００％セレン化水素ガスを前記原料ガス供給流路から導出する第１ステップと、
- 所定の追加分量の前記１００％セレン化水素ガスを前記原料ガス供給流路から導出する第２ステップと、
- 前記１００％セレン化水素ガスの前記所定の追加分量に応じて、所定の追加分量の前記不活性ガスを、前記バイパス経路を介して前記原料ガス供給流路から導出する第３ステップと、を備える請求項１に記載の太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法。
- [請求項4] 前記ベースガス供給流路及び前記原料ガス供給流路の下流側には、

混合ガス貯留槽が設けられており、

前記第 1 乃至第 3 ステップで導出された不活性ガス及び 100%セレン化水素ガスの全てを前記混合ガス貯留槽に供給して当該混合ガス貯留槽内における前記セレン化水素混合ガス中のセレン化水素の体積濃度を所定の濃度に調整する請求項 1 に記載の太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給方法。

[請求項5]

ベースガス供給流路と、

原料ガス供給流路と、

前記ベースガス供給流路と前記原料ガス供給流路とを連通するように設けられたバイパス流路と、

前記原料ガス供給流路の上流側及び下流側にそれぞれ設けられた流路遮断手段と、を備え、

前記バイパス流路が前記原料ガス供給流路の上流側の流路遮断手段と下流側の流路遮断手段との間であって前記上流側の流路遮断手段側に接続されており、

ベースガス供給流路から供給される不活性ガスと、原料ガス供給流路から供給される 100%セレン化水素ガスと、を混合することにより所定の濃度に調整したセレン化水素混合ガスを供給する太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置。

[請求項6]

前記原料ガス供給流路には、前記 100%セレン化水素ガスの流量を制御するための流量制御手段が設けられており、

前記流量制御手段が、前記上流側の流路遮断手段と前記下流側の流路遮断手段との間に配置されている請求項 5 に記載の太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置。

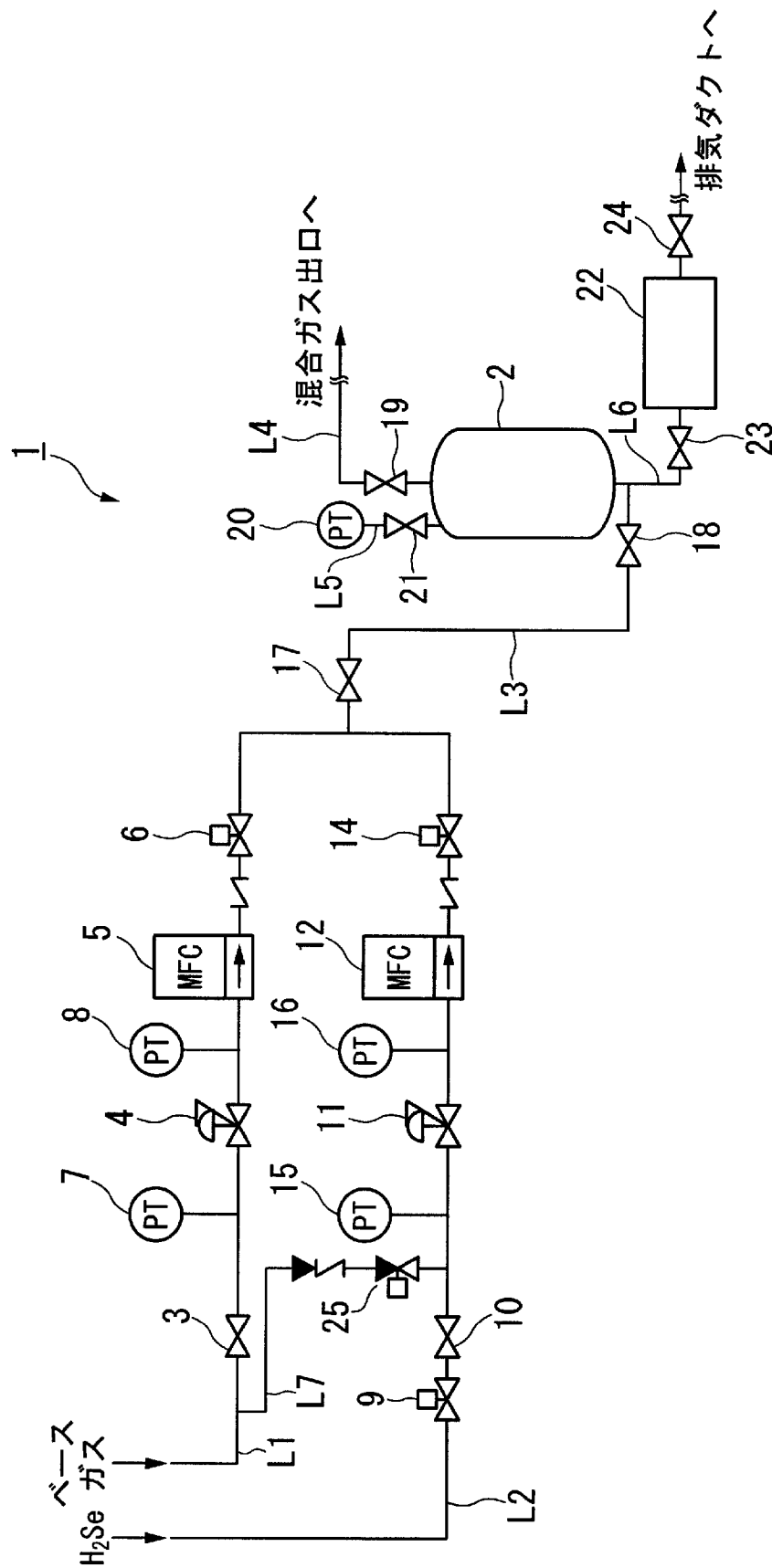
[請求項7]

前記ベースガス供給流路及び前記原料ガス供給流路の下流側に設けられた混合ガス貯留槽と、

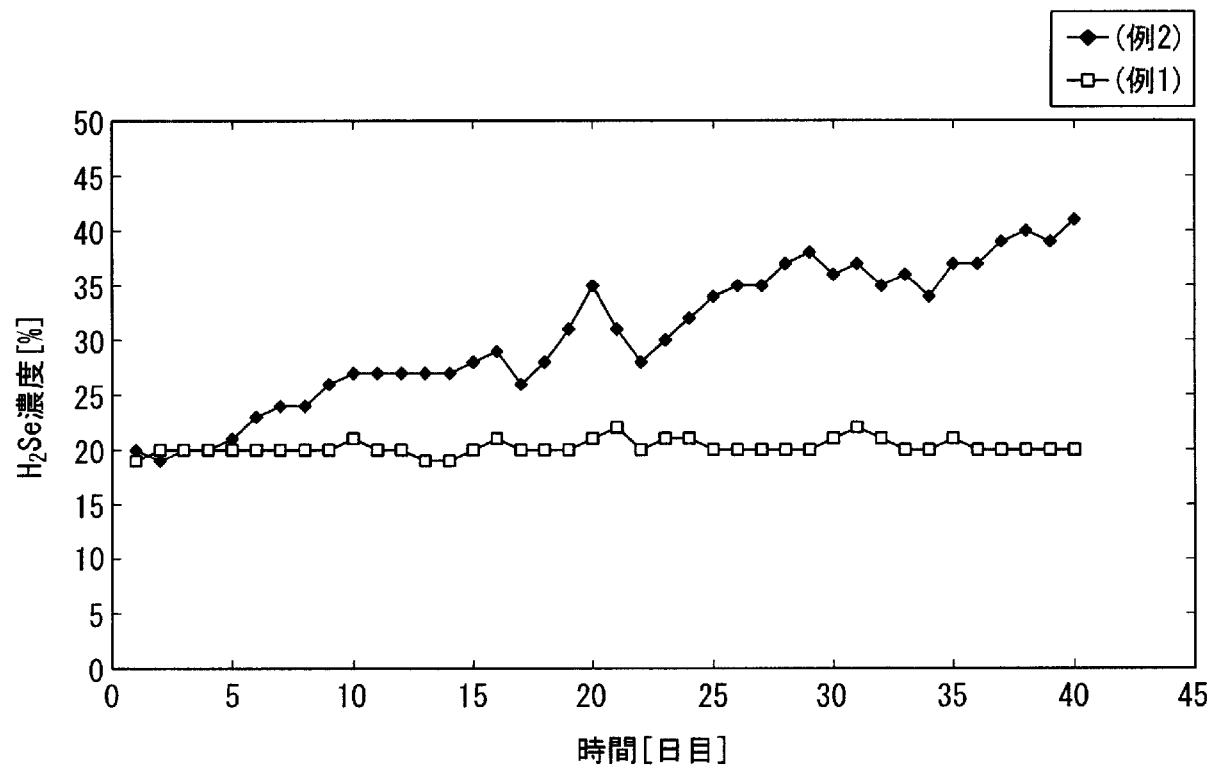
前記混合ガス貯留槽に貯留されるセレン化水素混合ガス中のセレン化水素濃度を測定するガス濃度分析計と、をさらに備える請求項 5 に

記載の太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置。

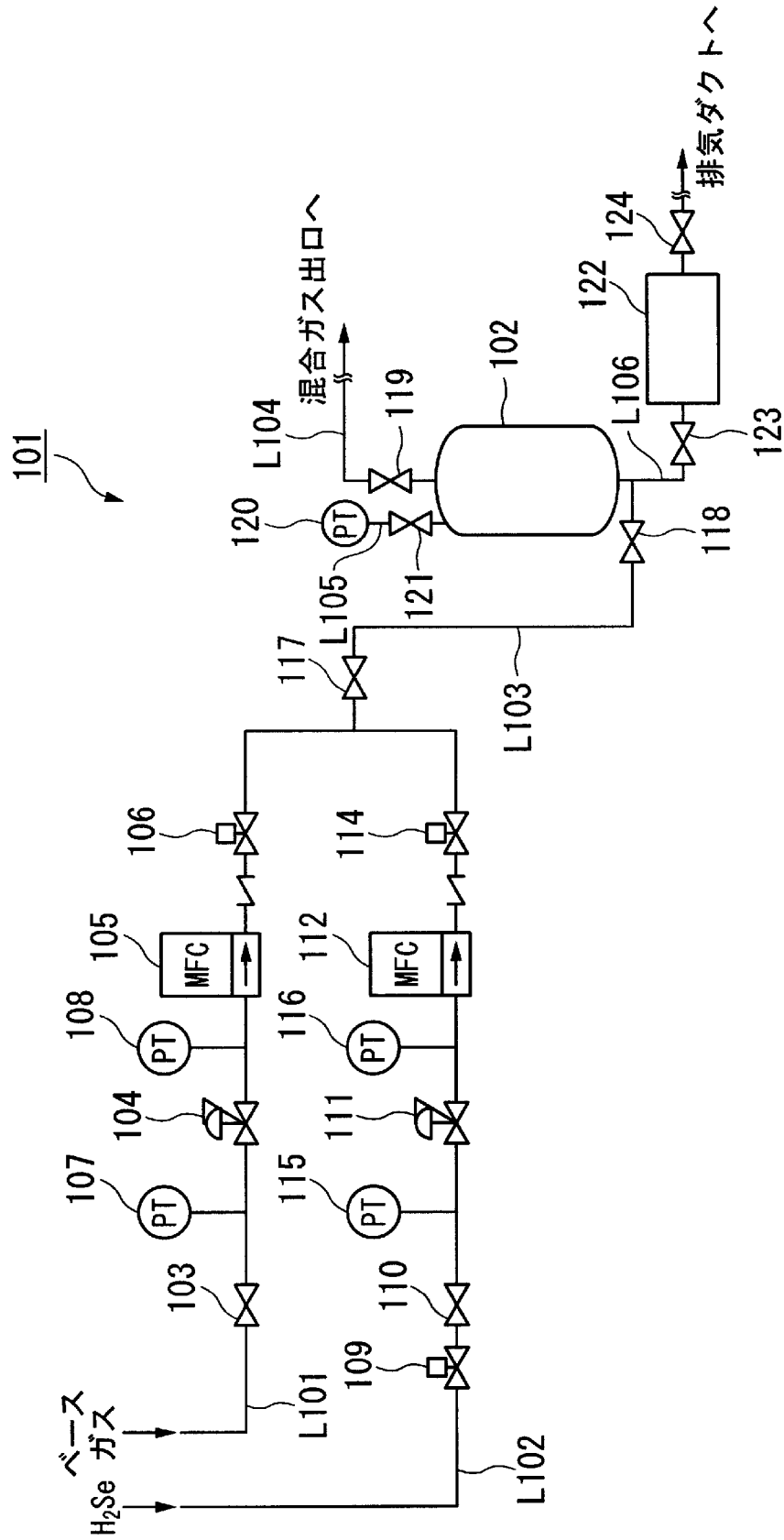
[図1]



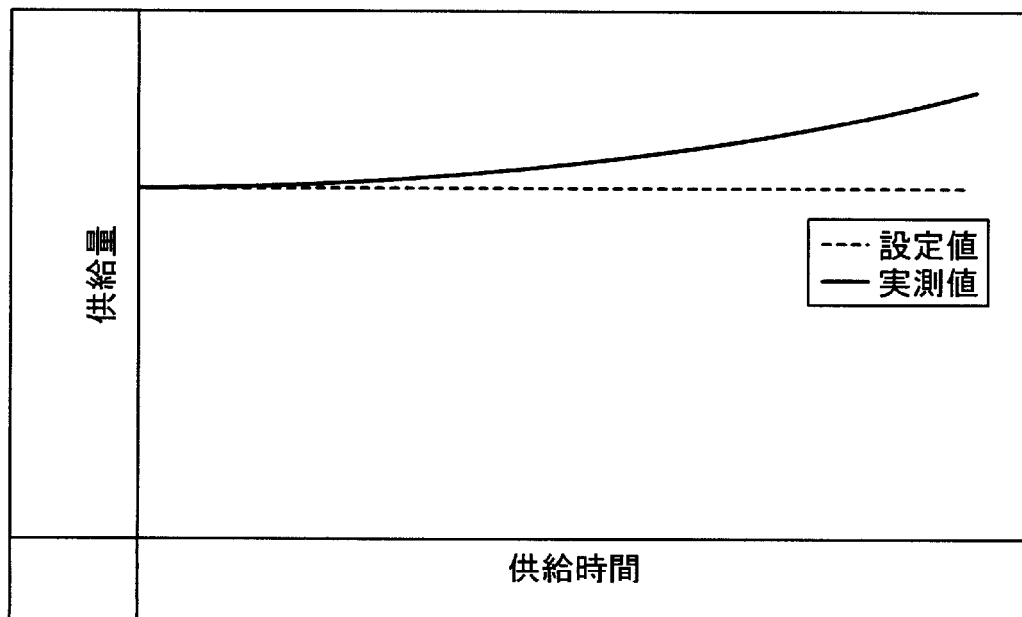
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064598

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B19/04 (2006.01) i, H01L31/04 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B19/04, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-543563 A (Advanced Technology Materials, Inc.), 04 December 2008 (04.12.2008), claims; paragraphs [0052] to [0065]; fig. 1 & EP 1899040 A & WO 2007/002288 A2	1-7
A	JP 2008-13414 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), claims; paragraphs [0023] to [0035]; fig. 1 (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 September, 2010 (22.09.10)

Date of mailing of the international search report
05 October, 2010 (05.10.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C01B19/04(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B19/04, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-543563 A（アドバンスド テクノロジー マテリアルズ、 インコーポレイテッド）2008.12.04, 特許請求の範囲、【0052】 ～【0065】、図1 & EP 1899040 A & WO 2007/002288 A2	1-7
A	JP 2008-13414 A（住友電気工業株式会社）2008.01.24, 特許請求の 範囲、【0023】～【0035】、図1（ファミリーなし）	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 5 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岡本 恵介

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4 G

3 9 4 5