

(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3月10日(10.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/027663 A1

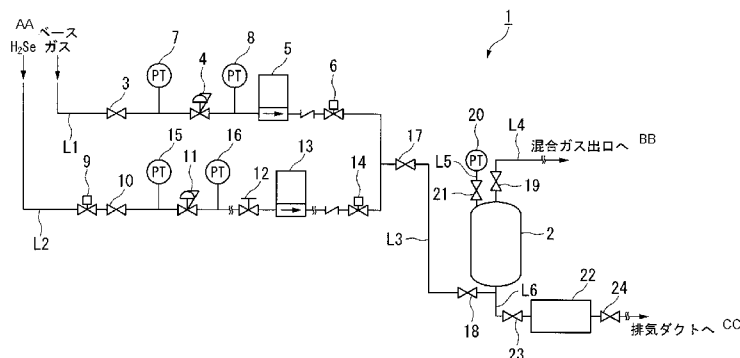
- (51) 国際特許分類:
C01B 19/00 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/063766
- (22) 国際出願日: 2010年8月13日(13.08.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-205230 2009年9月4日(04.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大陽日酸株式会社(TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26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26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26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 CELL

(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]



AA BASE GAS
BB TO MIXED GAS EXIT
CC TO EXHAUST DUCT

(57) Abstract: Disclosed is a method for supplying a hydrogen selenide mixed gas for a solar cell, which comprises a step of supplying a hydrogen selenide mixed gas having a predetermined concentration, said hydrogen selenide mixed gas being prepared by mixing an inert gas that is supplied from a base gas supply channel (L1) and a 100% hydrogen selenide gas that is supplied from a raw material gas supply channel (L2). In the supplying step, the flow rate of the 100% hydrogen selenide gas is controlled to a predetermined flow rate by a flow rate control means (12) that is provided in the raw material gas supply channel (L2), and the pressure of the 100% hydrogen selenide gas between the flow rate control means (12) and a pressure control means (13), which is provided in the downstream of the flow rate control means (12), is controlled to a predetermined pressure by the pressure control means (13).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/027663 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、前記供給工程において、当該原料ガス供給流路（L 2）に設けられた流量制御手段（1 2）により、前記 100%セレン化水素ガスの流量を所定の流量に制御し、前記流量制御手段（1 2）の下流側に設けられた圧力制御手段（1 3）により、前記流量制御手段（1 2）と当該圧力制御手段（1 3）との間の前記 100%セレン化水素ガスの圧力を所定の圧力に制御する。

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9月4日に、日本に出願された特願2009-205230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2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3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、

前記供給工程において、当該原料ガス供給流路に設けられた流量制御手段により、前記100%セレン化水素ガスの流量を所定の流量に制御し、前記流量制御手段の下流側に設けられた圧力制御手段により、前記流量制御手段と当該圧力制御手段との間の前記100%セレン化水素ガスの圧力を所定の圧力に制御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。

[0011] 本発明の第１の態様においては、前記流量制御手段が、オリフィス又はニードル弁であり、

前記圧力制御手段が、自動圧力制御装置（ＡＰＲ）であることが好ましい。

また、本発明の第１の態様においては、前記オリフィス又はニードル弁が、金属製であることが好ましい。

また、本発明の第１の態様においては、所定の濃度に調整した前記セレン化水素混合ガスをバッファータンクに貯留し、前記バッファータンクから所望の濃度のセレン化水素混合ガスを供給することが好ましい。

また、本発明の第１の態様においては、前記原料ガス供給流路において、流路内の圧力を１回以上減圧し、最後に減圧した後に前記１００％セレン化水素ガスの流量を調整することが好ましい。

[0012] 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、を備える太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置であって、

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し、

前記原料ガス供給流路が、前記１００％セレン化水素ガスの流量を所定の流量に制御するための流量制御手段と、前記１００％セレン化水素ガスの圧力を一定に制御するための圧力制御手段と、を備え、

前記圧力制御手段が、前記流量制御手段の下流側に設けられている太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置である。

[0013] 本発明の第２の態様においては、前記流量制御手段が、オリフィス又はニードル弁であり、

前記圧力制御手段が、自動圧力制御装置（ＡＰＲ）であることが好ましい。

また、本発明の第２の態様においては、前記オリフィス又はニードル弁が、金属製であることが好ましい。

また、本発明の第２の態様は、所定の濃度に調整した前記セレン化水素混合ガスを貯留するバッファータンクをさらに備えることが好ましく、

前記バッファータンクには、前記セレン化水素混合ガスを供給するための供給口が設けられていることが好ましい。

また、本発明の第２の態様は、前記原料ガス供給流路には、１以上の圧力調整器が設けられており、

最下流側の前記圧力調整器と前記圧力制御手段との間に前記流量制御手段が設けられていることが好ましい。

発明の効果

[0014] 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、原料ガス供給流路に設けられた流量制御手段により、１００％セレン化水素ガスの流量を所定の流量に制御し、この流量制御手段の下流側に設けられた圧力制御手段により、流量制御手段と圧力制御手段との間の１００％セレン化水素ガスを所定の圧力に保ちながら供給する構成を有する。

これにより、１００％セレン化水素ガスの連続的な通気により、原料ガス供給流路、流量制御手段及び圧力制御手段にセレン（Ｓｅ）結晶が析出しても、流量制御手段と圧力制御手段との間の圧力を一定に保つことができるため、安定して１００％セレン化水素ガスの流量を制御することができる。すなわち、１００％セレン化水素ガスの連続的な通気により生じるセレン（Ｓｅ）結晶の析出による影響を排除して、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連続的に供給することができる。

このように本発明によれば、太陽電池の製造プロセスに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ため、太陽電池の大量生産が可能となる。

[0015] 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、原料ガス供給流路には、流量制御手段と圧力制御手段とが備えられており、圧力制御手段が流量制御手段の下流側に設けられた構成を有する。これにより、１００％セレン化水素ガスの流量を所定の流量に制御するとともに、流量制御手段と圧

力制御手段との間の圧力を一定に保つことができるため、安定して100%セレン化水素ガスの流量を制御することができる。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連続的に供給することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [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]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3]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

[0017] 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℃、1atm（大気圧））での体積である。

[0018] 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、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 2 と、を備えて概略構成されている。

[0019] 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。

[0020] 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 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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 原料ガス供給流路 L 2 には、上流側から下流側に向かって、自動弁 9、開閉バルブ 10、圧力調整器 11、流量制御手段 12、圧力制御手段 13、自動弁 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。

[0025] 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 L 2 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。

また、原料ガス供給にあたり、原料ガスの減圧の必要性がない場合には、圧力調整器 11 は設けなくてもよい。減圧の必要性がない場合とは、例えば、原料ガス供給圧力を減圧せずとも原料ガスが原料ガス供給流路 L 2 を所定の圧力で流れる場合である。

[0026] 流量制御手段 12 は、原料ガス供給流路 L 2 に設けられた最下流側の圧力調整器 11 と圧力制御手段 13 との間に設けられている。流量制御手段 12 は、原料ガスである 100%セレン化水素ガスの流量を所定の流量に制御可能な部材であれば特に限定されるものではない。上記部材としては、例えば、ニードル弁やオリフィス等が挙げられる。また、セレン化水素の自己分解で生じるセレン (Se) 結晶は、樹脂性の部材に析出しやすいため、上記ニードル弁又はオリフィスは、金属製のものをを用いることが好ましい。

[0027] このようなニードル弁としては、FUDDFM-71M-6.35 を例示することができる。また、オリフィスとしては、UJR-6.35REG-O-0.5 を例示することができる。

流量制御手段 12 の下流側の流量は、必要とされる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。具体的には、例えば、0~20 L/min の範囲とすることができる。

[0028] 圧力制御手段 13 は、流量制御手段 12 の下流側に設けられている。圧力

制御手段 13 は、流量制御手段 12 と圧力制御手段 13 との間の圧力を一定に保つことが可能な部材であれば特に限定されるものではない。上記部材としては、例えば、自動圧力制御装置（APR）を挙げることができる。

[0029] 流量制御手段 12 と圧力制御手段 13 との間の圧力は、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、圧力制御手段 13 によって管理される圧力としては、0.5～0.6 MPa の範囲とすることができる。

[0030] 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。

[0031] 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。バッファータンクの容量は、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。

[0032] 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 L4 の一端が接続されており、この流路 L4 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 L4 の供給口側には、開閉バルブ 19 が設けられている。

[0033] また、バッファータンク 2 には、流路 L5 の一端が接続されており、この流路 L5 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 L5 には、開閉バルブ 21 が設けられている。

[0034] さらに、バッファータンク 2 は、流路 L3 から分岐された流路 L6 と連通されている。流路 L6 は、一端が流路 L3 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 L6 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

のセレン化水素混合ガス中のセレン化水素ガス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。

[0035] 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 L1 から供給される不活性ガスと、原料ガス供給流路 L2 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り、供給工程において、原料ガス供給流路 L2 に設けられた流量制御手段 12 により、100%セレン化水素ガスの流量を所定の流量に制御し、流量制御手段 12 の下流側に設けられた圧力制御手段 13 により、流量制御手段 12 と圧力制御手段 13 との間の 100%セレン化水素ガスの圧力を所定の圧力に制御するものである。

[0036] 具体的には、先ず、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、図 1 に示すように全ての開閉バルブを開状態にする。

[0037] 次に、ベースガス供給流路 L1 から不活性ガスを、原料ガス供給源 L2 から 100%セレン化水素ガスを、それぞれ混合器に供給する。

[0038] 不活性ガスは、ベースガス供給源からベースガス供給流路 L1 に供給される。このベースガス供給流路 L1 において、圧力調整器 4 により所定の圧力へと減圧した後、マスフローコントローラ 5 内へ導入される。マスフローコントローラ 5 からは、設定した流量の不活性ガスが排出される。そして、自動弁 6 が開状態の場合に、所定の流量の不活性ガスが混合器へと供給される。

[0039] 100%セレン化水素ガスは、原料ガス供給源から原料ガス供給流路 L2 に供給される。この原料ガス供給流路 L2 において、圧力調整器 11 により所定の圧力へと減圧した後、流量制御手段 12 であるオリフィス又はニード

ル弁により、所定の流量に制御される。そして、圧力制御手段 13 により、流量制御手段 12 と圧力制御手段 13 との間の圧力が所定の圧力に制御され、自動弁 14 が開状態の場合に、所定の流量の 100%セレン化水素ガスが混合器へと供給される。

[0040] 次に、混合器により、所定の流量で供給された不活性ガス及び 100%セレン化水素ガスを混合して、所定の濃度のセレン化水素混合ガスを調製する。

セレン化水素混合ガスの濃度は、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。

[0041] 次に、所定の濃度に調整したセレン化水素混合ガスを、流路 L3 を経由してバッファータンク 2 へと供給する。そして、このバッファータンク 2 の供給口に接続された流路 L4 から、生産状況に応じてセレン化水素混合ガスを太陽電池製造装置へと供給する。なお、バッファータンク 2 内の圧力は、圧力計 20 により計測することができる。また、バッファータンク 2 内のセレン化水素混合ガスの濃度は、ガス濃度分析計 22 により計測することができる。

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。

[0042] バッファータンク 2 へのセレン化水素混合ガスの供給は、上述のような連続方式のほかに、バッチ方式を選択してもよい。

バッチ方式とは、バッファータンク 2 内の圧力を設定した上限値及び下限値の範囲で管理し、バッファータンク 2 内の圧力が上記管理範囲を維持するようにセレン化水素混合ガスを供給する方法である。

[0043] 具体的には、バッファータンク 2 内の圧力が、設定した下限値を下回ると、ベースガス供給流路 L1 に設けた自動弁 6 および原料ガス供給流路 L2 に設けた自動弁 9, 14 に信号が送付され、これらの自動弁 2, 9, 14 が開

状態となる。これらの自動弁 2, 9, 14 が開状態になると、それぞれの流量に設定された不活性ガス及び 100%セレン化水素ガスが混合器を経て、所定の濃度に調整されたセレン化水素混合ガスがバッファータンク 2 内へと供給される。そして、バッファータンク 2 内の圧力が、設定した上限値に到達すると、ベースガス供給流路 L 1 に設けた自動弁 6 および原料ガス供給流路 L 2 に設けた自動弁 9, 14 に信号が送付され、これらの自動弁 2, 9, 14 が閉状態となり、供給が完了する。なお、上記サイクルを 1 バッジと称する。

[0044] 以上説明したように、本実施形態の供給装置 1 は、原料ガス供給流路 L 2 に流量制御手段 12 と圧力制御手段 13 とが備えられており、圧力制御手段 13 が流量制御手段 12 の下流側に設けられた構成を有する。これにより、原料ガス側の 100%セレン化水素ガスの流量を所定の流量に制御することができるとともに、流量制御手段 12 と圧力制御手段 13 との間の圧力を一定に保つことができる。このため、流量が一定に制御された 100%セレン化水素ガスを混合器に安定して供給することができる。したがって、生産状況に応じて、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太陽電池製造装置に供給することができる。

[0045] 本実施形態の供給装置 1 では、流量制御手段 12 としてオリフィス又はニードル弁を用いているため、100%セレン化水素ガスの流量を確実に制御することができる。そして、オリフィス又はニードル弁を金属製とすることで、セレン (Se) の結晶の析出を抑制することができる。

また、圧力制御手段 13 として自動圧力制御装置 (APR) を用いているため、流量制御手段 12 と圧力制御手段 13 との間の圧力の制御を容易に行うことができる。

[0046] 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。

[0047] 本実施形態の供給方法によれば、原料ガス供給流路L2に設けられた流量制御手段12により、100%セレン化水素ガスの流量を所定の流量に制御し、この流量制御手段12の下流側に設けられた圧力制御手段13により、流量制御手段12と圧力制御手段13との間の100%セレン化水素ガスを所定の圧力に保ちながら、原料ガスである100%セレン化水素ガスを供給する。これにより、100%セレン化水素ガスを連続的に供給した場合に、原料ガス供給流路L2、流量制御手段12及び圧力制御手段13にセレン（Se）結晶が析出しても、流量制御手段12と圧力制御手段13との間の圧力を一定に保つことができる。このため、安定して100%セレン化水素ガスの流量を制御することができる。すなわち、セレン化水素混合ガスを連続して供給した場合であっても、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問題とは生じない。

[0048] このように、本発明は、100%セレン化水素ガスを連続的に通気することにより生じるセレン（Se）結晶の析出による影響を排除して、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連続的に供給することができる。したがって、太陽電池の製造プロセスに濃度が安定したセレン化水素混合ガスを生産量に応じて連続的に供給することができ、太陽電池の大量生産が可能となる。

実施例

[0049] 以下、具体例を示す。

（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。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2を用いたバッチ方式を用いた。

また、セレン化水素混合ガスの供給時における供給装置1の条件としては、表1の条件を用いた。

表1の条件にて50回のバッチ処理を行った後、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。結果を表 2 に示す。

[0050] (例 2)

図 2 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。

表 1 の条件にて 50 回のバッチ処理を行った後、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。結果を表 2 に示す。

[0051] [表1]

ベースガス流量	90 [L/min]
セレン化水素ガス流量	10 [L/min]
気温	20 [°C]
バッチ回数	50回 [25回/週×2週間]
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]

[0052] [表2]

	例 1	例 2
設定濃度 [%]	10.00	10.00
50回バッチ処理後の実測濃度 [%]	10.10	11.31
濃度変化 [%]	+0.10	+1.31

[0053] 表 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の 50 回のバッチ処理を行った後の、セレン化水素混合ガスの設定濃度と実測濃度との誤差は、+1.31%であった。これに対して、本発明を適用した例 1 における設定濃度と実測濃度との誤差は、+0.10%であった。

以上より、セレン化水素混合ガスを連続供給した場合に、本発明を適用した例 1 は、従来技術である例 2 と比較して、連続供給前後のセレン化水素混合ガスの濃度変化を約 1/13 程度に抑えることができることを確認した。

符号の説明

- [0054] 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
3, 10, 14, 17, 18, 19, 21, 23, 24…開閉バルブ
4, 11…圧力調整器
5…マスフローコントローラ（MFC）
6, 9, 14…自動弁
7, 8, 15, 16, 20…圧力計
12…流量制御手段
13…圧力制御手段
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

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、
- 前記供給工程において、前記原料ガス供給流路に設けられた流量制御手段により、前記100%セレン化水素ガスの流量を所定の流量に制御し、前記流量制御手段の下流側に設けられた圧力制御手段により、前記流量制御手段と当該圧力制御手段との間の前記100%セレン化水素ガスの圧力を所定の圧力に制御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] 前記流量制御手段が、オリフィス又はニードル弁であり、
- 前記圧力制御手段が、自動圧力制御装置（APR）である請求項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] 前記オリフィス又はニードル弁が、金属製である請求項2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] 所定の濃度に調整した前記セレン化水素混合ガスをバッファータンクに貯留し、前記バッファータンクから所望の濃度のセレン化水素混合ガスを供給する請求項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] 前記原料ガス供給流路において、流路内の圧力を1回以上減圧し、最後に減圧した後に前記100%セレン化水素ガスの流量を調整する請求項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6] ベースガス供給流路と、原料ガス供給流路と、を備える太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置であって、
- 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し、

前記原料ガス供給流路が、前記 100%セレン化水素ガスの流量を所定の流量に制御するための流量制御手段と、前記 100%セレン化水素ガスの圧力を一定に制御するための圧力制御手段と、を備え、

前記圧力制御手段が、前記流量制御手段の下流側に設けられている太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置。

[請求項7] 前記流量制御手段が、オリフィス又はニードル弁であり、
前記圧力制御手段が、自動圧力制御装置（APR）である請求項6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8] 前記オリフィス又はニードル弁が、金属製である請求項7に記載の太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置。

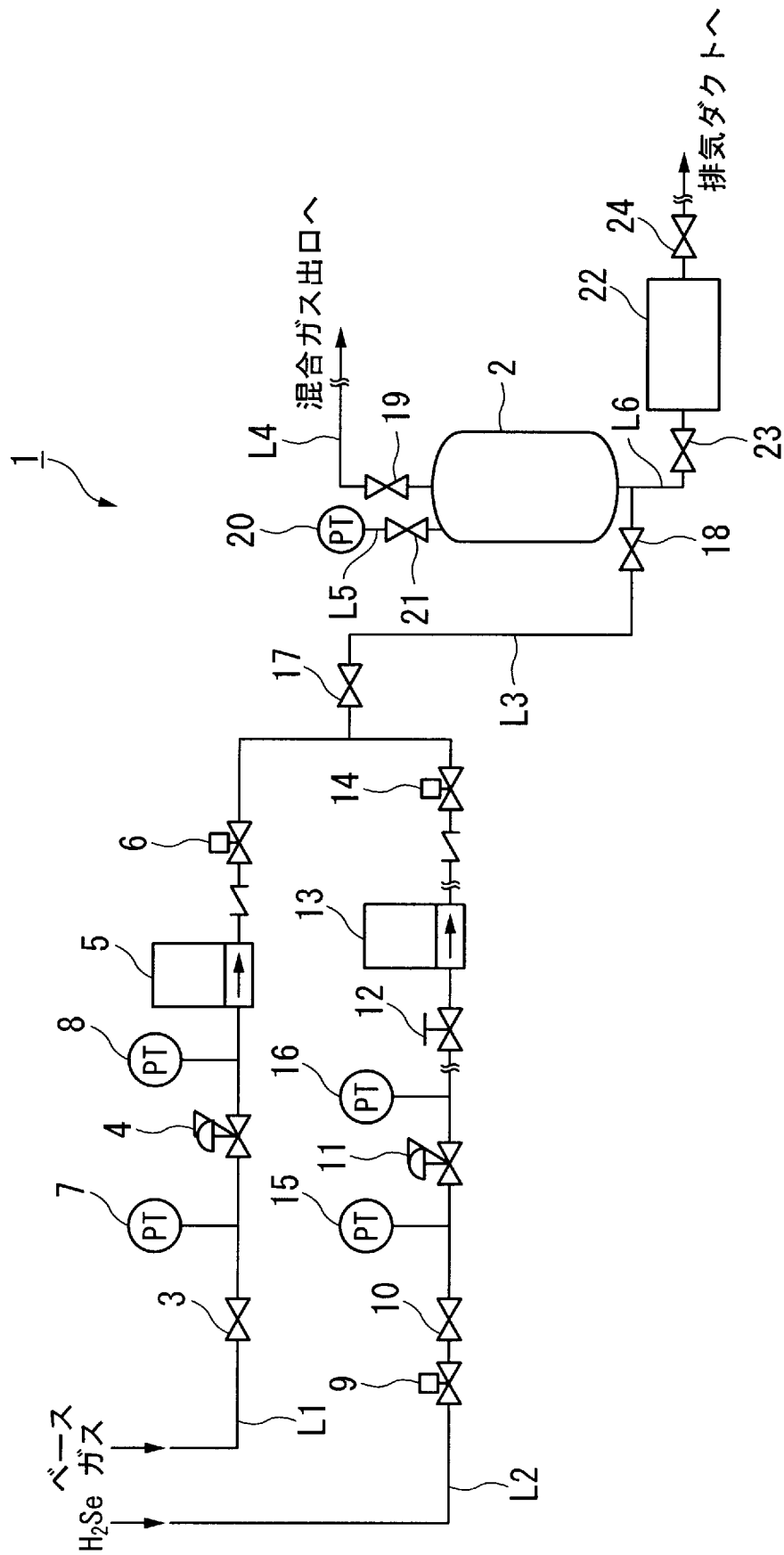
[請求項9] 所定の濃度に調整した前記セレン化水素混合ガスを貯留するバッファータンクをさらに備え、

前記バッファータンクには、前記セレン化水素混合ガスを供給するための供給口が設けられている請求項6に記載の太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置。

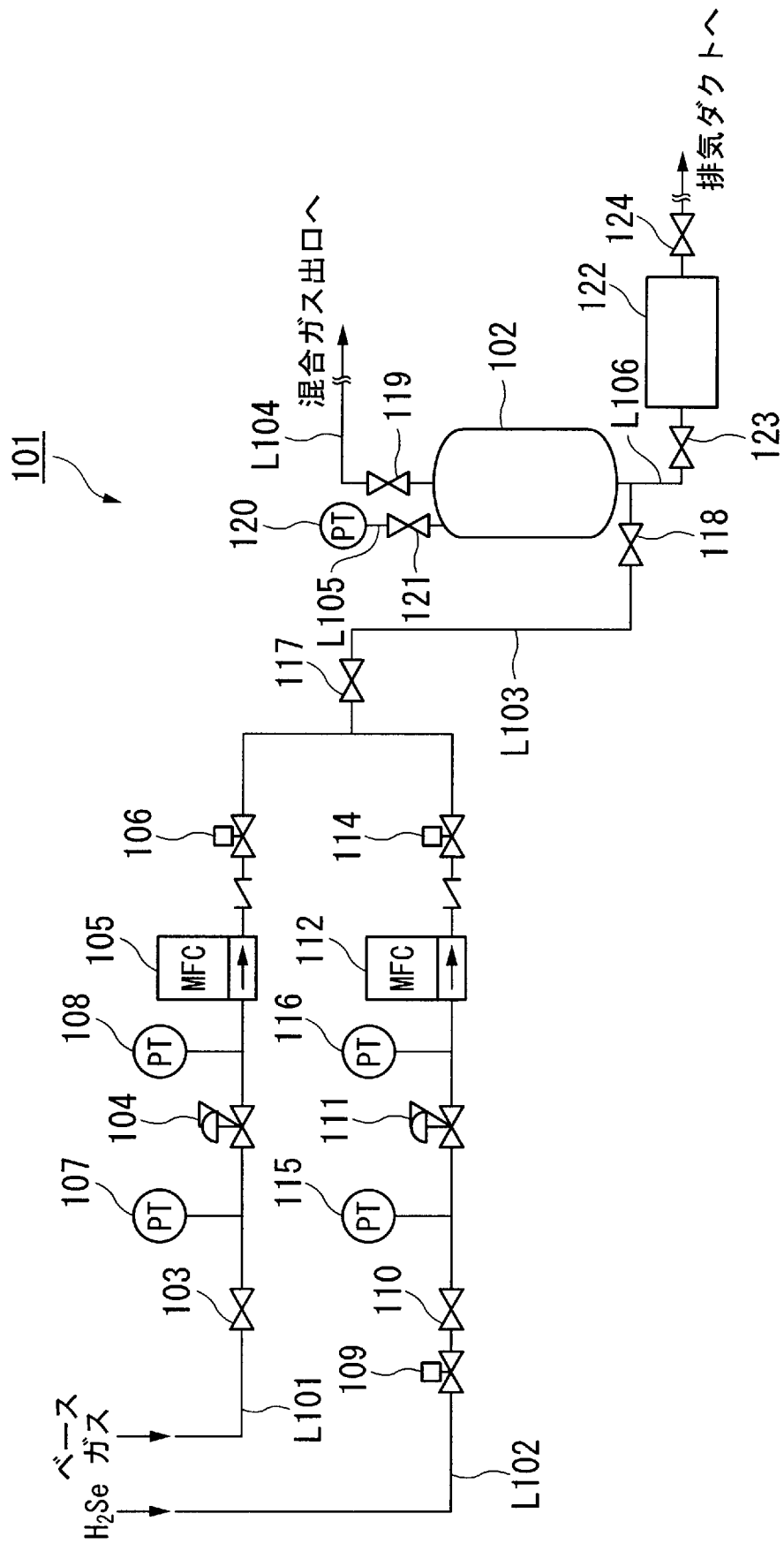
[請求項10] 前記原料ガス供給流路には、1以上の圧力調整器が設けられており、

最下流側の前記圧力調整器と前記圧力制御手段との間に前記流量制御手段が設けられている請求項6に記載の太陽電池用セレン化水素混合ガスの供給装置。

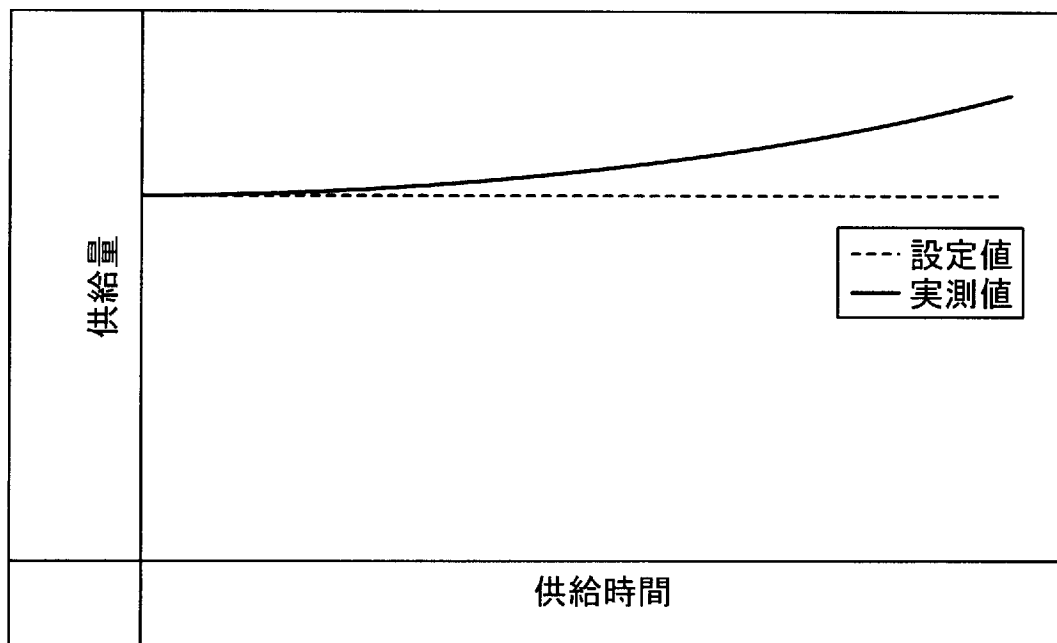
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063766

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B19/00 (2006.01) i, H01L31/04 (2006.01) i

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)

C01B19/00, 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	1-10
A	JP 2007-502247 A (University of Johannesburg), 08 February 2007 (08.02.2007), claims; examples & US 2006/0222558 A1 & EP 1654751 A & WO 2005/017978 A2	1-10

☐ 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
31 August, 2010 (31.08.10)

Date of mailing of the international search report
14 September, 2010 (14.09.10)

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. C01B19/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

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. C01B19/00, 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	1-10
A	JP 2007-502247 A (ユニヴァーシティ オブ ヨハネスバーグ) 2007.02.08, 特許請求の範囲、実施例 & US 2006/0222558 A1 & EP 1654751 A & WO 2005/017978 A2	1-10

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

3 1 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 9 . 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 1 0 0 - 8 9 1 5

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

4 G

3 9 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6