

(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
2017年11月2日(02.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/187871 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 31/0749 (2012.01) H01L 31/0463 (2014.01)

[JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関
1丁目3番1号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012952

(22) 国際出願日: 2017年3月29日(29.03.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

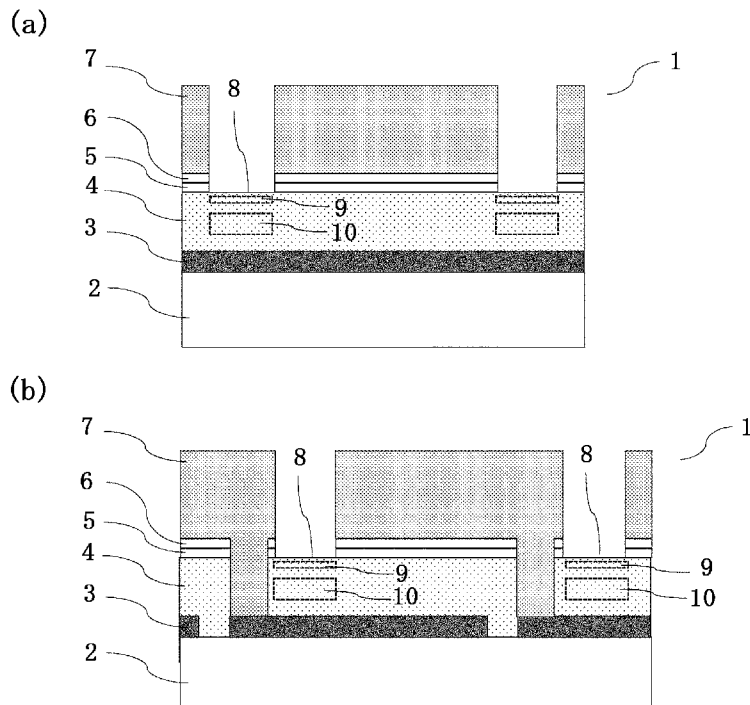
(30) 優先権データ:
特願 2016-091668 2016年4月28日(28.04.2016) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)

(72) 発明者: 佐藤 正健(SATO Tadatake); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 奈良崎 愛子(NARAZAKI aiko); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 新納 弘之(NIINO Hiroyuki); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 西永 慈郎(NISHINAGA Jiro); 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 上川 由紀子(KAMIKAWA Yukiko); 〒3058568 茨城県

(54) Title: HIGH POWER GENERATION EFFICIENCY COMPOUND SEMICONDUCTOR THIN-FILM SOLAR CELL, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 高発電効率化合物半導体薄膜太陽電池及びその製造方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem that a decrease in power generation efficiency which is caused when a CIGS thin-film solar cell is laser scribed occurs as a result of the presence of a defect (recombination center), caused by the influence of heat, which provides a starting point where electrons and holes produced in the light absorption layer of the CIGS thin-film solar cell during light irradiation are recombined and deactivated without contributing to



つくば市梅園 1-1-1 中央第 2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 石塚 尚吾 (ISHIZUKA Shogo); 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 柴田 肇 (SHIBATA Hajime); 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 仁木 栄 (NIKI Shigeru); 〒9601296 福島県郡山市侍池台 2-2-9 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Fukushima (JP). 高田 英行 (TAKADA Hideyuki); 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 鳥塚 健二 (TORIZUKA Kenji); 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 補正された請求の範囲 (条約第19条(1))

optical current (second problem). The decrease in power generation efficiency is suppressed by removing the defect (recombination center), caused in the vicinity of the light absorption layer surface by the influence of heat during laser scribing, by performing a heat treatment in the vicinity of the absorption layer surface.

(57) 要約: C I G S 薄膜太陽電池をレーザースクライブする時の発電効率の劣化は、C I G S 薄膜太陽電池の光吸収層において光照射時に熱の影響で発生した電子、正孔が光電流に寄与することなく再結合して失活する起点となる欠陥 (再結合中心) が存在すること (第 2 の問題点) である。レーザースクライブ時に熱の影響で光吸収層表面近傍に発生した欠陥 (再結合中心) を光吸収層表面近傍に熱処理を施して回復して、発電効率の低下を抑制した。

明 細 書

発明の名称：

高発電効率化合物半導体薄膜太陽電池及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は化合物薄膜太陽電池とその製造方法に係り、特にレーザースクライブ法を用いて作製する化合物薄膜太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、CIGSを代表とする化合物薄膜太陽電池の基本的な製造方法は、まず、ソーダガラスなどの基板に背面電極層(モリブデン膜(Mo))を製膜し、続いてその上にp型CIGS光吸収層($\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 、二セレン化銅インジウムと二セレン化銅ガリウムを $(1-x):x$ の比で合成した混晶)、バッファ層(CdSなど)、高抵抗バッファ層(ZnOなど)、n型酸化物透明導電膜層(ZnO:Alなど)の順に積層することで、CIGS化合物太陽電池を製造する。

[0003] このCIGS化合物薄膜太陽電池のような化合物薄膜太陽電池が実際に使用される形態である大面積のモジュールを作製する工程には、必ず分割溝を形成する工程が含まれる。

これは、化合物薄膜太陽電池の面積が大きくなると、導電膜層での直列抵抗成分が増大し、これがジュール損失となり化合物半導体太陽電池の発電効率を低下させるためである。

モジュールの構造には、複数の幅の狭い短冊状に分離された薄膜太陽電池セルを長軸方向が一致するように配列し、隣接する太陽電池セルの透明導電膜層からなる表面電極と背面電極層とを分割溝を介して電氣的に接触させて直列接続した集積型モジュール、または、ある程度の面積に分割した太陽電池セルの上部電極、背面電極に取り出し電極を設置し、表面集束電極により接続したグリッド型モジュールがある。

いずれも小面積の太陽電池セルを連結した薄膜太陽電池モジュールとして

動作させることで、導電膜層での直接抵抗成分の増大を低減し、化合物薄膜太陽電池の発電効率の低下が抑制される。

[0004] セル分割工程は、集積型モジュールの場合は背面電極層除去スクライプ工程（第一のスクライプ工程）と、高抵抗バッファ層/バッファ層/光吸収層除去スクライプ工程（第二のスクライプ工程）と、透明導電膜層/高抵抗バッファ層/バッファ層/光吸収層除去スクライプ工程（第三のスクライプ工程）の、計3種類のスクライプ工程からなる。

一方、グリッド型モジュールの場合は、透明導電膜層/高抵抗バッファ層/バッファ層/光吸収層除去スクライプ工程（第三のスクライプ工程）の1種類のみである。

[0005] 上記、分割溝の形成工程には、メカニカルスクライプ法およびレーザースクライプ法が使用されている。メカニカルスクライプ法では刃を接触させてスクライプするため、溝幅を刃の厚み以下に低減することは原理的に難しい。

また、スクライプする際に光吸収層にクラックが入り、背面電極と光吸収層の剥離が発生するという問題がある。今後益々ニーズが高まるであろう軽量可撓性を有するポリマー基板などを利用したフレキシブル化についても、刃を接触させて加工するメカニカルスクライプ法では可撓性基板への適用が難しくなる問題がある。

そこで、Si太陽電池をはじめ各種太陽電池では、分割溝幅低減に最も効果があり大面積化・フレキシブル化にも容易に対応可能なレーザースクライプ法の利用が進められている（特許文献1、特許文献2）。

[0006] しかしレーザースクライプ法をCIGS薄膜太陽電池に適用した場合、局部的に高熱が発生し、これによってCIGS薄膜太陽電池の発電効率が劣化するという不都合が生じる。

そのため、CIGS薄膜太陽電池の集積型モジュールを作製する際には、一般的に、第1のスクライプ工程のみがレーザー法で実施され、CIGS光吸収層のスクライプを行う第2、第3のスクライプ工程は、メカニカルスク

ライブで実施される（特許文献３）。

メカニカルスクライブを行う際には、各層の機械的強度の差に基づいてスクライブされる層が決まるため、第２、第３のスクライブを行った溝の底面は背面電極層のモリブデン膜になる。

CIGS薄膜太陽電池において、レーザースクライブ時の発電効率の劣化は、CIGS薄膜太陽電池の光吸収層である、CIGS層がレーザの熱影響で熔融して低抵抗体に変化して、上部電極（当面導電層）と下部電極を短絡すること（第１の問題点）、光照射時に発生した電子、正孔が光電流に寄与することなく再結合して失活する起点となる欠陥（再結合中心）が熱の影響で発生すること（第２の問題点）が原因として知られている。

[0007] 本発明者等はレーザの熱影響による加工時劣化を抑制するための手法として、超短パルスレーザ光を利用し入射エネルギーを限定して発電効率の低下を相当抑制した（特許文献４）。

他に第１の問題点を解決する方法として、第三のスクライブによる除去層をバッファ層、および、上部電極層に限定することが有効であることが報告されている（非特許文献１、非特許文献２）。

[0008] 熱処理による太陽電池の効率回復は、例えば特許文献５で開示されていて、アモルファスシリコン薄膜太陽電池を１３０℃以上の温度で熱処理を行っている。

しかしこの熱処理は、上部電極、下部電極の短絡をもたらすアモルファスシリコン半導体を不動態化するための実施である。

CIGS薄膜太陽電池について、上部電極層、バッファ層のみのレーザースクライブと加熱処理による効率回復については非特許文献２による報告例がある。

報告されている太陽電池の変換効率はレーザースライブ後が６．７７％、熱処理による回復後が１３．１８％と低く、効率の低下要因と熱処理の理由が十分に解明されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開昭59－220979号公報
特許文献2：特開平7－45844号公報
特許文献3：特許第3867230号公報
特許文献4：特開2015－32731号公報
特許文献5：特開2000－340814号公報

非特許文献

- [0010] 非特許文献1：A. Lemke, D. Ashkenasi, H.J. Eichler, Phys. Procedia 41 (2013)769.
非特許文献2：G. Matthaeus, et al., Appl. Phys. A (2015) 120:1-4.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 第三のスクライブによる除去する層を上記バッファ層、および、上部電極層の2層に限定することにより、上部電極と下部電極の短絡の要因となっている溝の側壁面状の熔融層が存在しなくなると共に、除去を行わなかった発電層（光吸収層）は高抵抗であるため、上部電極と下部電極の短絡に寄与しないため第1の問題点は解決される。

しかし第2の問題点に対する解決は十分でない。

課題を解決するための手段

- [0012] レーザースクライブ時に発生する熱の影響で、レーザースクライブで除去されるバッファ層5および高抵抗バッファ層6に隣り合う光吸収層表面近傍に発生する、太陽光照射時に発生する電子、正孔が光電流に寄与することなく再結合して失活する起点となる欠陥（再結合中心）を光吸収層表面近傍に熱処理を施してとり除いて、発電効率の低下を抑制した。
- [0013] レーザースクライブを行った試料の光吸収層表面近傍に、温度85℃、15時間の熱処理を行うことで効率の回復が見られた。
- [0014] 光吸収層の銅の濃度上昇は発電効率の低下をもたらす欠陥の生成を示すも

のとして知られている。

[0015] レーザースクライブで欠陥の発生する光吸収層表面近傍のオージェ電子分光による化学組成の深さ分析を行ったところ、レーザースクライブ直後の発電層において、深さ90ナノメートルまでの浅い領域で、より深い領域より銅の濃度が約30%程度上昇していることが示された。

[0016] レーザースクライブに用いた波長1.04 μm のレーザー光は透明導電膜層と高抵抗バッファ層、バッファ層を透過して、CIGS光吸収層で吸収される。

CIGS層の光吸収係数から求められるCIGS層内部への光の侵入深度は1 μm 程度となるが、この1 μm の層内でも光の強度は指数関数的に減少しているため、特に化学組成の変化が起こるような高温に到達する領域は最表面により限定される。

超短パルスレーザーを用いているため、熱の拡散の影響もほぼ無視できるため、影響がみられる深さが90ナノメートルまでの浅い領域となったものと考えられる。

[0017] この試料を温度85℃で5時間の加熱処理した試料では、上記の銅の濃度上昇は見られなくなり、最表面を除き、深さに対する組成比はほぼ一定となる。

[0018] この効率の回復は、乾燥アニール（湿度5%以下、15時間の熱処理）、および真空アニール（10 kPa程度の真空条件下で15時間の熱処理）において同様に見られた。

すなわち、加熱処理により、銅の局所的な濃度増加が抑制され欠陥密度が低減されることによるものである。

発明の効果

[0019] レーザースクライブ法によるセル分割において熱発生による変換効率低下がないので今後益々ニーズが期待されるメカニカルスクライブでは加工困難な軽量可撓性を有するポリマー基盤へ適用してフレキシブルな大規模化合物薄膜太陽電池を作製できるようになる。

さらに、本構造では、付着力の弱い、背面電極層のモリブデン膜とCIGS光吸収層の間での剥離が起こりにくいこと、また、モリブデン膜が露出しない構造となるため、モリブデンの酸化による劣化を防ぐことができるという利点がある。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]温度68℃、5時間の加熱処理中の曲線因子FFの時間変化を表す図である。

[図2]温度85℃、5時間の加熱処理中の曲線因子FFの時間変化を表す図である。

[図3]レーザースクライビングにより作製した分割溝の底部に露出したCIGS層のオージェ電子分光測定領域（写真中央上の四角で囲まれた部分）を示す図である。

[図4]レーザースクライビングにより作製した分割溝の底部に露出したCIGS層のオージェ電子分光による銅（Cu）の濃度の深さ方向分析結果を表す図であって、図4（a）は実施例3試料2の分析結果、図4（b）は実施例3試料3の分析結果、図4（c）は実施例3試料4の分析結果を表す図である。

[図5]本発明を表す化合物薄膜太陽電池の断面図である。図5（a）、（b）は各グリッド型、集積型の太陽電池セルの構造図である。

[図6]本発明の化合物薄膜太陽電池からなるグリッド型モジュールの構造を表す断面図である。

[図7]本発明の化合物薄膜太陽電池からなる集積型モジュールの作製工程と構造を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の化合物薄膜太陽電池1およびその構造物について図面を用いて説明するが、図面は本発明の一態様を表しており、これに限定されるものではない。

実施例 1

[0022] 本実施例は図6に示すグリッド型モジュール構造の単位構造となる単一の化合物半導体太陽電池セルを製造する例であり、レーザースクライブ工程は1種類のみ（すなわち、透明導電膜層／高抵抗バッファ層／バッファ層除去レーザースクライブ工程のみ）である。

次に、一つの太陽電池セル（図5（a））をとって説明するが、他の太陽電池セルにおいても同様に作製される。

[0023] 図5（a）に示すように、まず、基板層2の上に背面電極層3となる金属としてMoを800nm程度積層した。

続いて、化合物半導体光吸収層4としてCIGS光吸収層を約2μmの厚さで製膜し、その上にバッファ層5であるCdS層と高抵抗バッファ層6であるZnO層とを各々数十nmの厚さで順次積層し、更に透明導電膜層7としてAlドープのZnO透明導電膜（ZnO：Al）を約500nmの膜厚で積層した。

[0024] その後に、フェムト秒レーザー光をZnO：Alの表面にライン状に走査して、バッファ層5から透明導電膜層7（ZnO：Al）までの積層部分を複数の領域に分割するレーザースクライブ工程を行った。

この際、溶融温度が比較的低く熱に弱いCIGS光吸収層の熱ダメージを少しでも低減するため、レーザー光としては、パルス幅400fs（フェムト秒）の超短パルスレーザーを利用した。

[0025] レーザー波長については1.04μmの近赤外波長を用いた。この波長は、CIGSが光吸収を有し効率良くCIGS光吸収層をアブレーションできる波長である。

パルスレーザー光は回折光学素子により強度分布を均一化した1辺26μmの四角形状に成型し、熱ダメージによる電池変換効率の劣化を抑えるため、超短パルスレーザーの1パルスあたりの照射エネルギー密度を約0.4J/cm²と低い値に抑えた。

[0026] 複数パルス連続照射による蓄熱を抑えるため、超短パルスレーザーの「パルスの繰り返し」は10kHzとし、0.22m/sの速度で1回走査すること

で、バッファ層 5 ～透明導電膜層 7 を除去する分割溝 8 を作製した。

スクライブは面積約 5.2 mm^2 の発電領域を囲む全長 3.2 mm について実施した。

グリッド型モジュールは、上述の単位構造となる太陽電池セルの背面電極層 12 a、12 b、12 c に取り付けた各取り出し電極 33 と、透明導電膜層 16 a、16 b、16 c に取り付けた各取り出し電極 34 を適宜電氣的に接続して集積化することができる。

[0027] 上のように入製した太陽電池セルの曲線因子 F_F と電池変換効率 E_{ff} を評価した。

曲線因子 F_F は良く知られているように最大出力電圧と最大出力電流との積を、開放電圧と短絡電流との積で除算した値である。

また、変換効率 E_{ff} は、取り出せる最大電力を放射強度と受光面積との積で除算した値である。

[0028] 評価の後、太陽電池セルを大気中で温度 68°C に加熱し、5 時間の加熱処理を行った。

加熱処理後、室温に戻した太陽電池セルについて曲線因子 F_F と電池変換効率 E_{ff} を評価した。

[0029] [表1]

	スクライブ直後		加熱処理後	
	曲線因子 F_F	変換効率 $E_{ff}(\%)$	曲線因子 F_F	変換効率 $E_{ff}(\%)$
実施例 1				
セル 1	0.733	16.4	0.761	17.4
セル 2	0.743	16.8	0.755	17.4

[0030] 表 1 から明らかなように加熱処理により曲線因子 F_F と電池変換効率 E_{ff} がともに増加している。

[0031] 図 1 は、加熱処理中に測定した表 1 記載のセル 1 の曲線因子 F_F の変化を示すものである。

加熱処理中、処理時間が経過するとともに曲線因子 F_F が増加し、5 時間の処理により飽和に近づいていることが示されている。

加熱中は電池のダイオード特性が温度に依存して変化するため、曲線因子 F_F は表 1 に示した室温で測定するものと比較して小さな値になる。

実施例 2

[0032] 実施例 1 と同じ方法で作製した太陽電池セルをレーザースクライブ処理した作製した太陽電池セルの曲線因子 F_F と電池変換効率 E_{ff} を評価した。

評価の後、太陽電池セルを大気中で温度 85°C に加熱し、5 時間の加熱処理を行った。加熱処理後、室温に戻した太陽電池セルについて曲線因子 F_F と電池変換効率 E_{ff} を評価した。

[0033] [表 2]

実施例 2	スクライブ直後		加熱処理後	
	曲線因子 F_F	変換効率 $E_{ff}(\%)$	曲線因子 F_F	変換効率 $E_{ff}(\%)$
セル 1	0.737	16.7	0.754	17.1
セル 2	0.734	16.4	0.750	17.2

[0034] 表 2 から明らかなように加熱処理により曲線因子 F_F と電池変換効率 E_{ff} がともに増加している。

図 2 は、加熱処理中に測定した表 1 記載のセル 1 の曲線因子 F_F の変化を示すものである。

[0035] 加熱処理中、処理時間が経過するとともに曲線因子 F_F が増加する様子がわかるが、 68°C の加熱処理と異なり約 1.5 時間の処理により曲線因子 F_F の増加が飽和に達していることが示されている。

実施例 3

[0036] 本レーザースクライブ技術と従来のメカニカルスクライブ技術の太陽電池変換効率の比較評価を行うため、透明導電膜層の製膜工程までは実施例 1 と全て同じ条件とし、光吸収層から透明導電膜層までの積層構造のスクライブ工程については、従来のメカニカルスクライブ工程を用いて分割溝を複数形成した試料 1 を作製した。

[0037] また、試料 1 の分割溝のうち 1 本の分割溝はメカニカルスクライビングではなく、実施例 1 と同じ条件のレーザースクライビングにより形成した試料

2 を作製した。

[0038] さらに、試料 2 と同じ方法で作製した試料に対して、0.5 時間、および 3 時間の加熱処理を、約 10 kPa の減圧条件下、85℃で実施したものを試料 3、4 とした。

[0039] 試料 1, 2, 3, 4 について曲線因子 FF と電池変換効率 E_{ff} を評価した。

[0040] [表3]

実施例 3	曲線因子 FF	電池変換効率 E_{ff} (%)
試料 1	0.752	17.9
試料 2	0.715	16.9
試料 3	0.754	17.3
試料 4	0.762	18.0
比較例 1	0.687	15.4

[0041] 表 3 から明らかなように、分割溝をレーザースクライビングで形成した試料 2 の変換効率は 16.9% であり、メカニカルスクライブ工程を用いて形成した試料 1 のその 17.9% より 1.0% 低い、これはレーザースクライブ工程時の熱ダメージによる効率の低減を示している。

[0042] スクライブを行う条件によってはより大きな効率の低減が見られる場合が多く（例えば比較例 1）、フェムト秒レーザーを用いても蓄熱作用を伴う場合には CIGS 薄膜太陽電池の変換効率維持は極めて難しい。

[0043] 試料 2 と比較して、試料 3 の曲線因子は 0.754 と増加しており、さらに、試料 4 では 0.762 とさらに増加している。

加熱処理の時間が試料 3 の 0.5 時間から、試料 4 の 3 時間に増加することにより、レーザースクライブ工程時の熱ダメージにより低減した効率が回復し、試料 4 においては、ほぼ完全に解消されていることが示されている。

[0044] この熱ダメージの影響とその後の加熱処理がもたらす変化を明らかにするために、試料 2, 3, 4 については、レーザースクライビングにより作製した分割溝の底部に露出した、CIGS 層について、オージェ電子分光法による深さ方向の分析を行った。

[0045] 図3には測定箇所の電子顕微鏡像（二次電子像）を示す。

また、図4にオージェ電子分光法により得られるCu濃度の深さ方向の分布を示した。同図（a）は試料2の分析結果、同図（b）は試料3の分析結果、同図（c）は試料4の分析結果である。

[0046] 図4（a）は1.0%の効率低下がみられた試料2について観測されたCu濃度の深さ方向分布を示している。

図中符号Sで示される深さ60～90nmの領域（図5において符号9）でCu濃度の局所的な増加が見られている。

[0047] この結果は、レーザースクライビング時の熱影響により、Cuと比較して融点の低いIn, Ga, Seが相対的に減少した結果、Cu濃度が局所的に高くなっていることを示している。

CIGS太陽電池においては、Cu濃度が高くなった部位が欠陥として働くことが知られている。

深さ90nm以下の領域での最大信号強度 I_s は48000であり、より深い領域D（深さ240～750nm（図5において符号10））でほぼ一定である信号強度の平均値 I_d 、35700の1.34倍である。

[0048] これに対して、図4（b）は0.5時間の熱処理を行うことで変換効率が17.3%まで回復した試料3の結果である。

[0049] 領域Sの最大信号強度 I_s は38700であり、領域Dの信号強度の平均値 I_d 、35500の1.09倍まで減少している。さらに、図4（c）に示した熱ダメージによる効率低下が完全に抑制された試料4の結果では I_s が36000まで減少し、 I_d 、36600の0.98倍になっている。

[0050] 以上の結果から、レーザースクライビングの際に発生した変換効率低下の要因となる熱ダメージは、Cu濃度が深さ90nm付近で局所的に上昇することにより発生していることが示された。

[0051] 加熱処理によりCu濃度の局所的な上昇領域が解消することで熱ダメージにより低下した変換効率が回復し、高い発電効率を示す太陽電池を作製できる。

[0052] より具体的には十分に深い領域（例えば、深さ240～750nmの領域）における銅に由来する信号強度の平均値 I_d と表面付近の深さ90nm以下の領域で見られる最大信号強度 I_s が条件（ $I_s \leq I_d$ ）を満たす場合に、熱ダメージの影響のない高い発電効率を示す太陽電池になる。

実施例 4

[0053] 本実施例は図7に示す集積型モジュール構造の化合物半導体太陽電池を製造する例である。

図5（b）はその一つの太陽電池セルを示す構造図である。

[0054] まず、図7（a）に示すように、基板11の上に背面電極層12となる金属としてMoを800nm程度積層した。

その後、図7（b）に示すように、波長1064nmのナノ秒レーザー光をMo表面にライン状に走査して幅40 μ mの溝を形成して複数の領域に分割する第1のレーザースクライブ工程を行った。

[0055] 続いて、図7（c）、図7（d）に示すように、化合物半導体光吸収層13としてCIGS光吸収層を約2 μ mの厚さで製膜し、その上にバッファ層14であるCdS層と高抵抗バッファ層15であるZnO層とを各々数十nmの厚さで順次積層した。

[0056] その後、図7（e）に示すように、第1のスクライブ工程によって作製した溝17から横方に約20 μ m離れた位置にCIGS光吸収層／バッファ層／高抵抗バッファ層を複数の領域に分割する第2のスクライブ工程を行った。

[0057] 第2のスクライブ工程はメカニカルスクライブ、または、レーザースクライブにより行った。

レーザースクライブ工程には、実施例1～3と同様に、1.04 μ mのレーザー波長をもつパルス幅400fs（フェムト秒）の超短パルスレーザーを利用して実施したが、厚さ約2 μ mのCIGS光吸収層を完全に除去するために、超短パルスレーザーの「パルスの繰り返し」を200kHzとし、0.14m/sの速度で1回走査することで、パルス照射数を増やして実施した。

[0058] 図7（f）に示すように、化合物半導体光吸収層13とバッファ層14と高抵抗バッファ層15を分割後、透明導電膜層16としてAlドープのZnO透明導電膜（ZnO：Al）を約700nmの膜厚で積層した。

[0059] その後に、図7（g）に示すように、第3のスクライブ工程を、第2のスクライブ工程によって作製した溝18から横方に離れた位置にフェムト秒レーザー光をZnO：Alの表面にライン状に走査して実施した。

[0060] このスクライブ工程では、実施例1～3のグリッド型モジュールのレーザースクライブと同じく、バッファ層～透明導電膜を除去する分割溝19を作製した。

[0061] 以上のように作製した太陽電池セルの曲線因子FFと電池変換効率Effを評価した。

試料1、2は第2のスクライブ工程にメカニカルスクライブを用い、第3のスクライブ工程をレーザースクライブで行ったもの、試料3、4は第2、第3のスクライブ工程をともにレーザースクライブで行ったものである。

[0062] 評価の後、太陽電池セルを、約10kPaの減圧条件下で温度85℃に加熱し、15時間の加熱処理を行った。

加熱処理後、室温に戻した太陽電池セルについて曲線因子FFと電池変換効率Effを評価した。

[0063] 表4から明らかなようにグリッド型モジュールの場合と同様に加熱処理により曲線因子FFと電池変換効率Effがともに増加した。

[0064] [表4]

実施例4	スクライブ直後		加熱処理後	
	曲線因子FF	変換効率Eff(%)	曲線因子FF	変換効率Eff(%)
試料1	0.610	12.3	0.665	13.7
試料2	0.600	12.1	0.652	13.2
試料3	0.589	12.7	0.712	15.6
試料4	0.601	12.6	0.692	14.8

[0065] （比較例）

比較例として、本実施例は実施例1～3と同様の条件で、かつ本発明を適

用しないで、グリッド型モジュール構造の単位構造となる単一の化合物半導体太陽電池を製造したものである。

[0066] レーザースクライブ工程は1種類のみであるが、従来のメカニカルスクライブと同様に透明導電膜層／高抵抗バッファ層／バッファ層に加えて、CIGS光吸収層を除去するレーザースクライブ工程を実施したものである。

[0067] 熱に弱いCIGS光吸収層の熱ダメージを少しでも低減するため、レーザー光としては、パルス幅400 fs(フェムト秒)の超短パルスレーザーを利用した。

[0068] 超短パルスレーザーの1パルスあたりの照射エネルギー密度を約0.3 J/cm²と低い値に抑え、「パルスの繰り返し」は200 kHzとし、0.43 m/sの速度で2回走査することで、CIGS光吸収層～透明導電膜層を完全除去する分割溝を作製した。

スクライブは面積約52 mm²の発電領域を囲む全長32 mmについて実施した。

[0069] このようにして分割して作成した太陽電池セルの曲線因子FFと電池変換効率E_{ff}を評価した。

前記の条件において作製した4セルが示した曲線因子FFは平均して0.687、電池変換効率E_{ff}は、15.4%であった。

[0070] これに対して、メカニカルスクライブで分割したセルについては、曲線因子FFが0.782、電池変換効率E_{ff}が17.8%であった。

レーザースクライブにより分割したセルでは、メカニカルスクライブで分割したセルと比較して約2.3%の変換効率の低下がみられた。

産業上の利用可能性

[0071] CIGSを代表とする化合物薄膜太陽電池のモジュール製造に利用される。

符号の説明

[0072] 1 化合物薄膜太陽電池

2 基板層

- 3 背面電極層
- 4 化合物半導体層（C I G S 光吸収層）
- 5 バッファ層
- 6 高抵抗バッファ層
- 7 透明導電膜層
- 8、31 溝
- 9 浅い領域
- 10 深い領域
- 11、11a、11b、11c 基板
- 12、12a、12b、12c 背面電極層
- 13、13a、13b、13c 化合物半導体光吸収層
- 14、14a バッファ層
- 15、15a 高抵抗バッファ層
- 16、16a、16b、16c 透明導電膜層
- 17 第一分割溝
- 18 第二分割溝
- 19 第三分割溝
- 21a、21b、21c、21d スクライブで分割した背面電極層
- 22a、22b、22c、22d スクライブで分割した化合物半導体光吸収層／バッファ層／高抵抗バッファ層
- 23a、23b、23c スクライブで分割した透明導電膜層
- 32 配線
- 33、34 取り出し電極

請求の範囲

[請求項1]

基板と、前記基板上に形成された背面電極層を第1の溝形成により分割してなる下部電極と、前記複数の下部電極上に形成され、前記第1の溝と異なる位置で第2の溝形成によって複数の分割してなる、銅を成分に含有する化合物半導体からなる光吸収層にバッファ層と高抵抗バッファ層の順に積層した構造体と、前記複数の分割された光吸収層／バッファ層／高抵抗バッファ層積層構造体の上面と、前記光吸収層／バッファ層／高抵抗バッファ層積層構造体を分割する第2の溝に形成された透明導電膜層と、前記透明導電膜層が前記第2の溝に隣接した箇所で、バッファ層／高抵抗バッファ層／透明導電膜層を、光吸収層を残置する第3の溝形成により分割してなる上部電極により構成される化合物半導体薄膜太陽電池であって、

前記第3の溝の底面に、残置された前記光吸収層の前記化合物半導体が露出しており、

前記化合物半導体に関して前記第3の溝の底面から背面電極方向における前記化合物半導体に含まれる前記銅に由来するオージェ電子分光信号強度であって、十分に深い領域の信号強度の平均値 I_d が前記化合物半導体の表面近傍の浅い領域における最大信号強度 I_s より大きくないことを特徴とする化合物薄膜太陽電池。

[請求項2]

基板と、前記基板上に形成された背面電極層と、前記背面電極層上に、銅を成分に含有する化合物半導体からなる光吸収層、バッファ層、高抵抗バッファ層、透明導電膜層の順に積層した構造体の、バッファ層／高抵抗バッファ層／透明導電膜層を、光吸収層を残置する第4の溝形成により分割してなる上部電極により構成される小面積の太陽電池セルに分割された構造を有する化合物半導体薄膜太陽電池であって、

前記第4の溝の底面に、残置された前記光吸収層の前記化合物半導体が露出しており、

前記化合物半導体に関して前記第4の溝の底面から背面電極方向における前記化合物半導体に含まれる前記銅に由来するオージェ電子分光信号強度であって、十分に深い領域の信号強度の平均値 I_d が前記化合物半導体の表面近傍の浅い領域における最大信号強度 I_s より大きくないことを特徴とする化合物薄膜太陽電池。

[請求項3] 前記十分に深い領域の深さは240～750nmであって、前記浅い領域の深さは90nm以下であることを特徴とする請求項1または請求項2のいずれか1項に記載する化合物薄膜太陽電池。

[請求項4] 請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の化合物薄膜太陽電池の製造方法であって、

前記第3または第4の溝は、前記透明導電膜層の所定の個所にパルスレーザー光を照射しつつライン状に少なくとも1回走査し（レーザースクライブ工程と呼ぶ）、

次に、当該走査した個所に露出した前記光吸収層の前記化合物半導体の表面近傍を加熱処理して作製したことを特徴とする化合物薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項5] 前記パルスレーザー光は、パルス幅がピコ秒又はフェムト秒オーダーの超短パルスレーザーであることを特徴とする化合物薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項6] 前記加熱処理は、温度85度において1.5時間以上、または、温度68度において5時間以上、加熱した状態におく加熱処理であることを特徴とする化合物薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項7] 集積型モジュール構造を有する化合物薄膜太陽電池の製造方法であって、

基板上に形成された背面電極層（第1積層構造体）にレーザー光を走査して前記背面電極層のみにライン状の第1分割溝を形成して前記背面電極層を前記基板上において第1の複数の領域に分割する第1レーザースクライブ工程と、

前記第 1 分割溝が形成された前記第 1 積層構造体に化合物半導体からなる光吸収層、バッファ層及び高抵抗バッファ層の順で積層した第 2 積層構造体の前記高抵抗バッファ層に、第 1 分割溝と異なる位置で、パルスレーザー光を所定の照射条件により照射しつつライン状に走査して、前記第 2 積層構造体において前記背面電極層をその底面とするライン状の第 2 分割溝を形成して前記第 2 積層構造体を前記背面電極層上において第 2 の複数の領域に分割する第 2 レーザースクライブ工程と、

前記第 2 分割溝が形成された前記第 2 の積層構造体に透明導電層を積層した第 3 の積層構造体に、前記パルスレーザー光を前記所定の照射条件により照射しつつライン状に走査して、前記第 3 の積層構造体において前記光吸収層をその底面とするライン状の第 3 分割溝を形成して、前記透明導電層と前記背面電極とが順次対に配線（接続）されるように前記第 3 の積層構造体を前記光吸収層上において第 3 の複数の領域に分割する第 3 レーザースクライブ工程を有し、

前記レーザースクライブ工程が前記第 3 レーザースクライブ工程であることを特徴とする請求項 4 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載の集積型モジュール構造を有する化合物薄膜太陽電池の製造方法。

補正された請求の範囲
[2017年8月30日(30.08.2017)国際事務局受理]

[請求項1] (補正後)

基板と、前記基板上に形成された背面電極層を第1の溝形成により分割してなる下部電極と、前記複数の下部電極上に形成され、前記第1の溝と異なる位置で第2の溝形成によって複数の分割してなる、銅を成分に含有する化合物半導体からなる光吸収層にバッファ層と高抵抗バッファ層の順に積層した構造体と、前記複数の分割された光吸収層／バッファ層／高抵抗バッファ層積層構造体の上面と、前記光吸収層／バッファ層／高抵抗バッファ層積層構造体を分割する第2の溝に形成された透明導電膜層と、前記透明導電膜層が前記第2の溝に隣接した箇所で、バッファ層／高抵抗バッファ層／透明導電膜層を、光吸収層を残置する第3の溝形成により分割してなる上部電極により構成される化合物半導体薄膜太陽電池であって、

前記第3の溝の底面に、残置された前記光吸収層の前記化合物半導体が露出しており、

前記化合物半導体に関して前記第3の溝の底面から背面電極方向における前記化合物半導体に含まれる前記銅に由来するオージェ電子分光信号強度であって、前記第3の溝の底面の溝形成により増加した前記化合物半導体の表面近傍の浅い領域における最大信号強度 I_s は加熱処理により減少し、十分に深い領域の信号強度の平均値 I_a より大きくないことを特徴とする化合物薄膜太陽電池。

[請求項2] (補正後)

基板と、前記基板上に形成された背面電極層と、前記背面電極層上に、銅を成分に含有する化合物半導体からなる光吸収層、バッファ層、高抵抗バッファ層、透明導電膜層の順に積層した構造体の、バッファ層／高抵抗バッファ層／透明導電膜層を、光吸収層を残置する第4の溝形成により分割してなる上部電極により構成される小面積の太陽電池セルに分割された構造を有する化合物半導体薄膜太陽電池であって、

て、

前記第4の溝の底面に、残置された前記光吸収層の前記化合物半導体が露出しており、

前記化合物半導体に関して前記第4の溝の底面から背面電極方向における前記化合物半導体に含まれる前記銅に由来するオージェ電子分光信号強度であって、前記第4の溝形成により増加した前記化合物半導体の表面近傍の浅い領域における最大信号強度 I_s は加熱処理により減少し、十分に深い領域の信号強度の平均値 $\bar{I}_d$ より大きくないことを特徴とする化合物薄膜太陽電池。

[請求項3] 前記十分に深い領域の深さは240～750nmであって、前記浅い領域の深さは9.0nm以下であることを特徴とする請求項1または請求項2のいずれか1項に記載する化合物薄膜太陽電池。

[請求項4] 請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の化合物薄膜太陽電池の製造方法であって、

前記第3または第4の溝は、前記透明導電膜層の所定の個所にパルスレーザー光を照射しつつライン状に少なくとも1回走査し（レーザースクライブ工程と呼ぶ）、

次に、当該走査した個所に露出した前記光吸収層の前記化合物半導体の表面近傍を加熱処理して作製したことを特徴とする化合物薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項5] (補正後)

前記パルスレーザー光は、パルス幅がピコ秒又はフェムト秒オーダーの超短パルスレーザーであることを特徴とする請求項4に記載の化合物薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項6] (補正後)

前記加熱処理は、温度85度において1.5時間以上、または、温度68度において5時間以上、加熱した状態におく加熱処理であることを特徴とする請求項4に記載の化合物薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項7] 集積型モジュール構造を有する化合物薄膜太陽電池の製造方法であって、

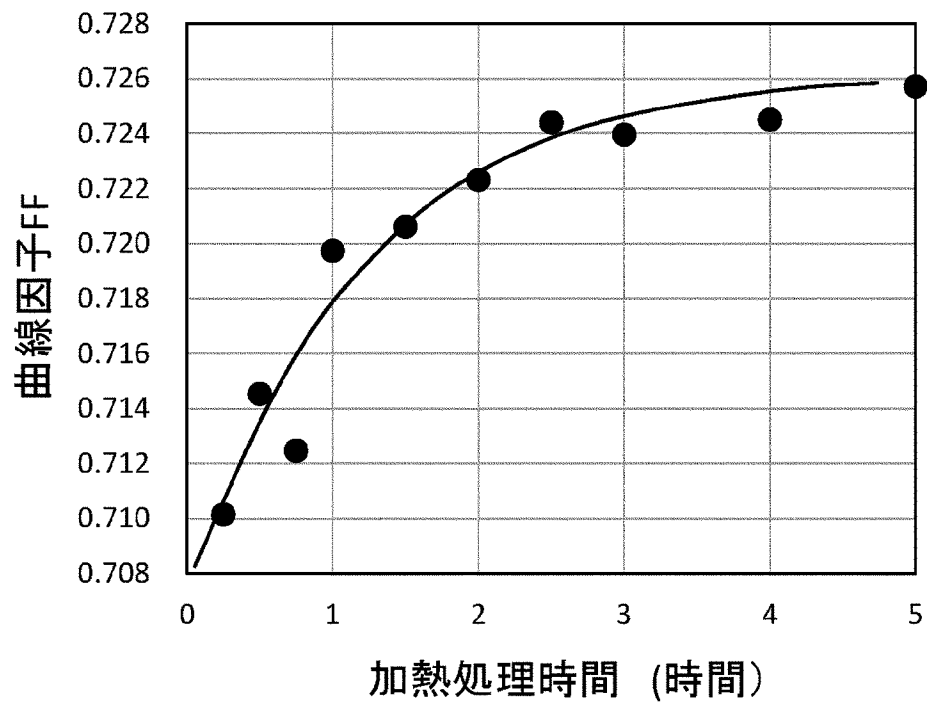
基板上に形成された背面電極層（第1積層構造体）にレーザー光を走査して前記背面電極層のみにライン状の第1分割溝を形成して前記背面電極層を前記基板上において第1の複数の領域に分割する第1レーザースクライプ工程と、

前記第1分割溝が形成された前記第1積層構造体に化合物半導体からなる光吸収層、バッファ層及び高抵抗バッファ層の順で積層した第2積層構造体の前記高抵抗バッファ層に、第1分割溝と異なる位置で、パルスレーザー光を所定の照射条件により照射しつつライン状に走査して、前記第2積層構造体において前記背面電極層をその底面とするライン状の第2分割溝を形成して前記第2積層構造体を前記背面電極層上において第2の複数の領域に分割する第2レーザースクライプ工程と、

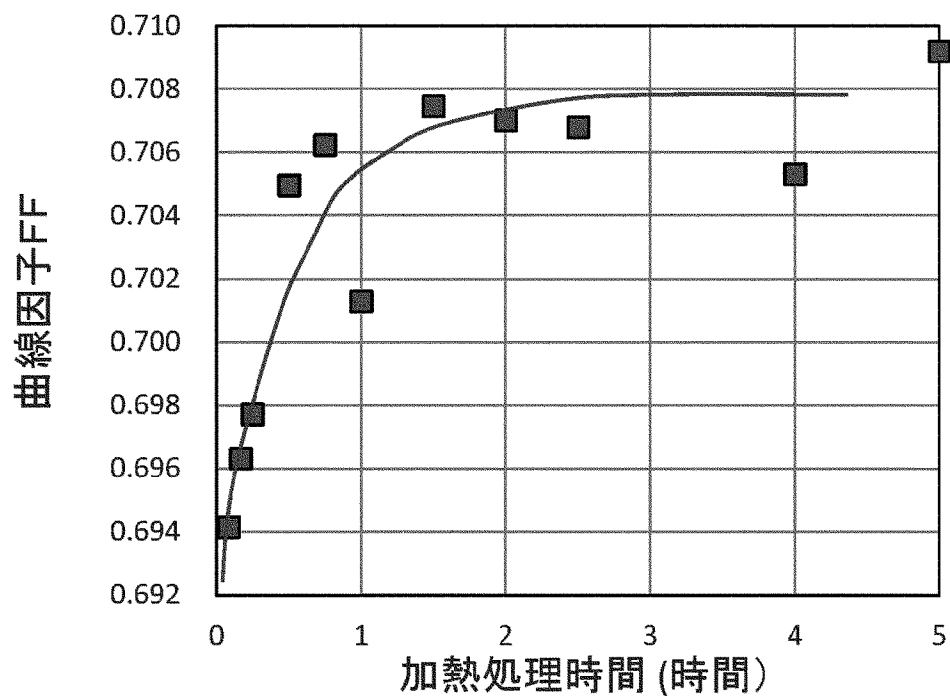
前記第2分割溝が形成された前記第2の積層構造体に透明導電層を積層した第3の積層構造体に、前記パルスレーザー光を前記所定の照射条件により照射しつつライン状に走査して、前記第3の積層構造体において前記光吸収層をその底面とするライン状の第3分割溝を形成して、前記透明導電層と前記背面電極とが順次対に配線（接続）されるように前記第3の積層構造体を前記光吸収層上において第3の複数の領域に分割する第3レーザースクライプ工程を有し、

前記レーザースクライプ工程が前記第3レーザースクライプ工程であることを特徴とする請求項4乃至請求項6のいずれか1項記載の集積型モジュール構造を有する化合物薄膜太陽電池の製造方法。

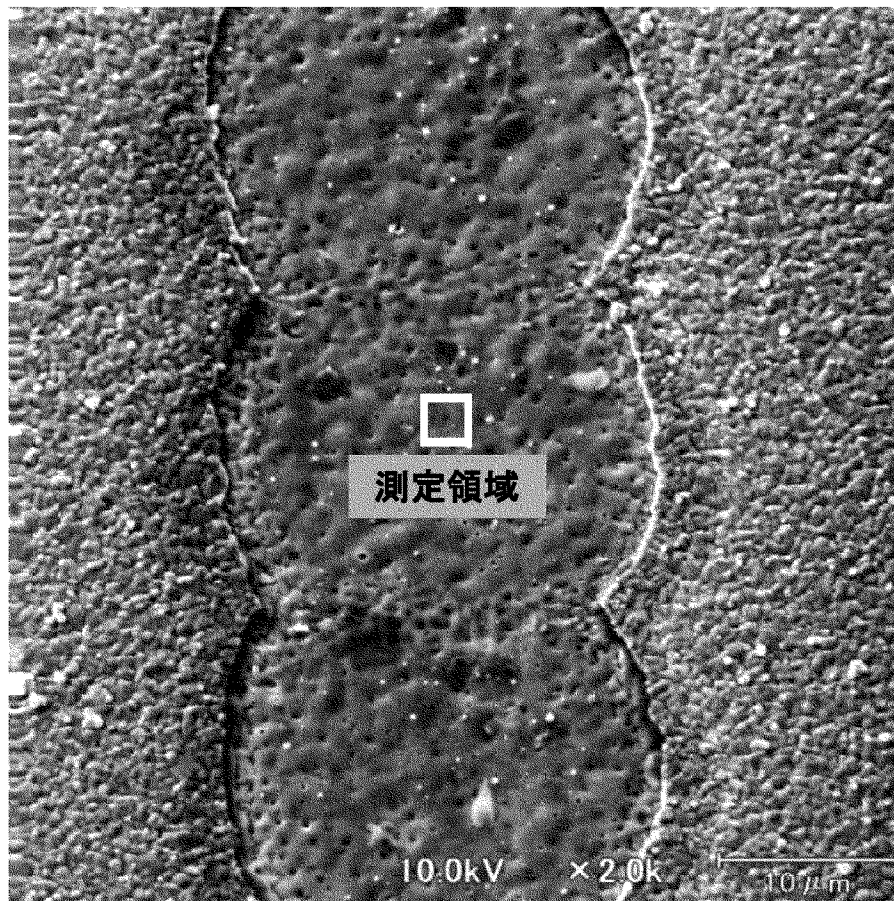
[図1]



[図2]

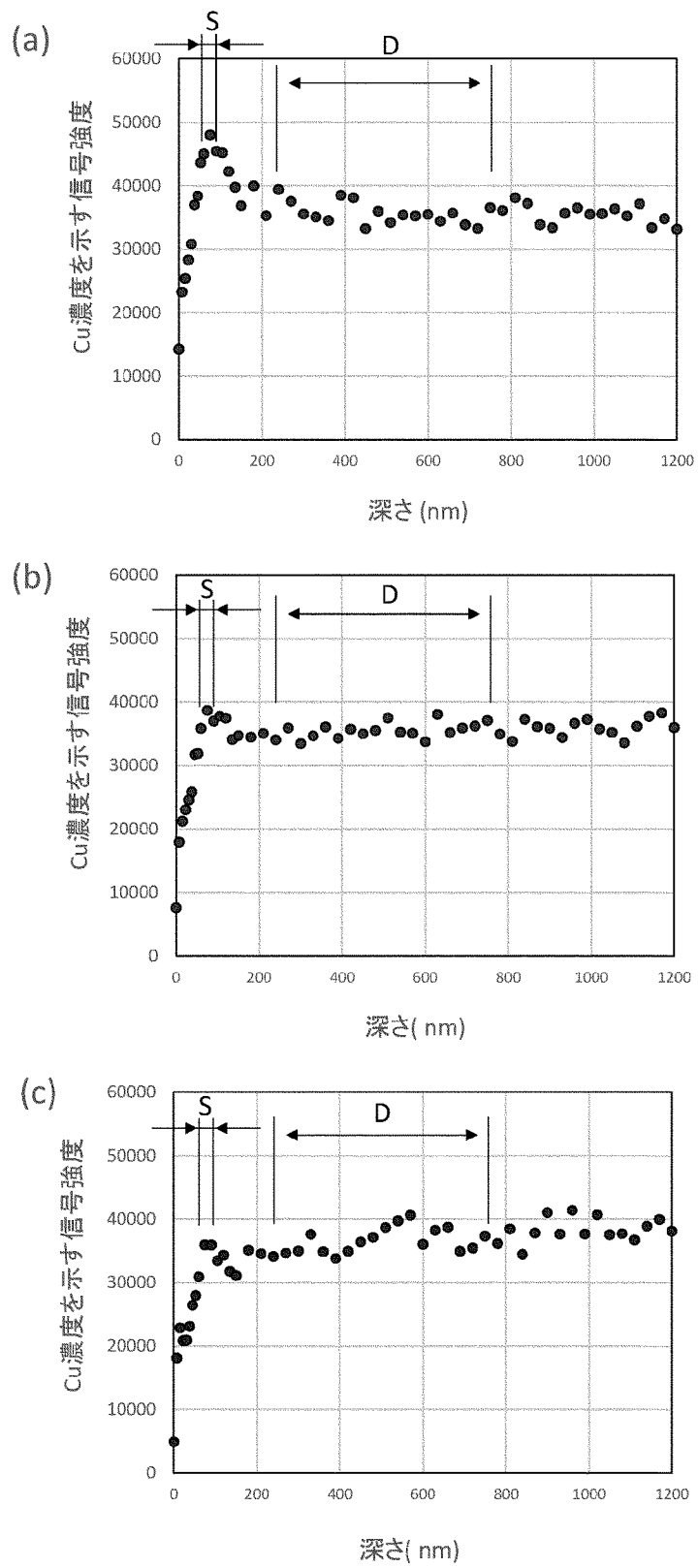


[図3]



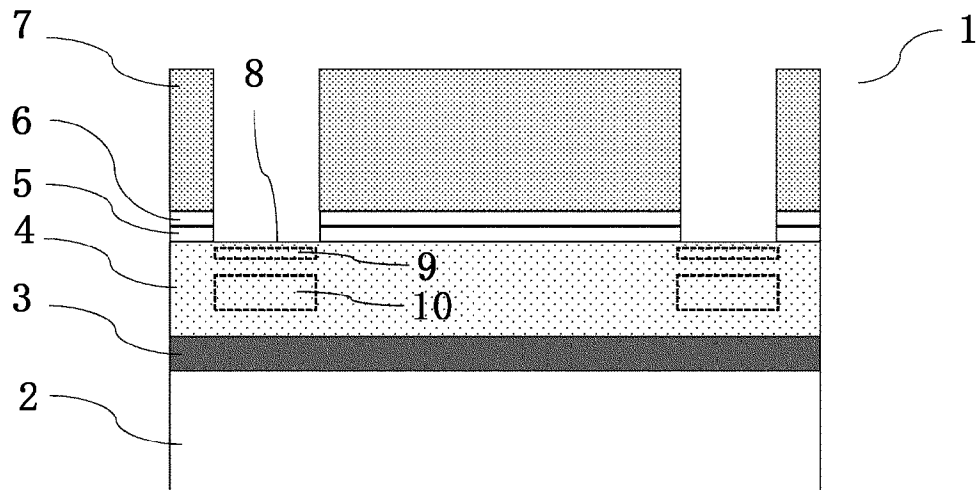
レーザースクライビングにより作製した分割溝の底部に露出したCIGS層のオージェ電子分光測定領域

[図4]

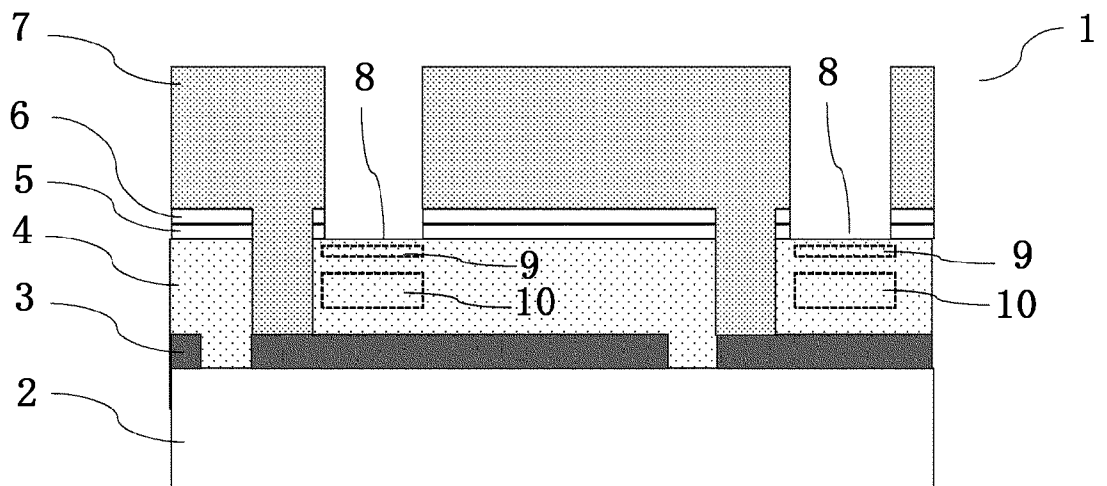


[図5]

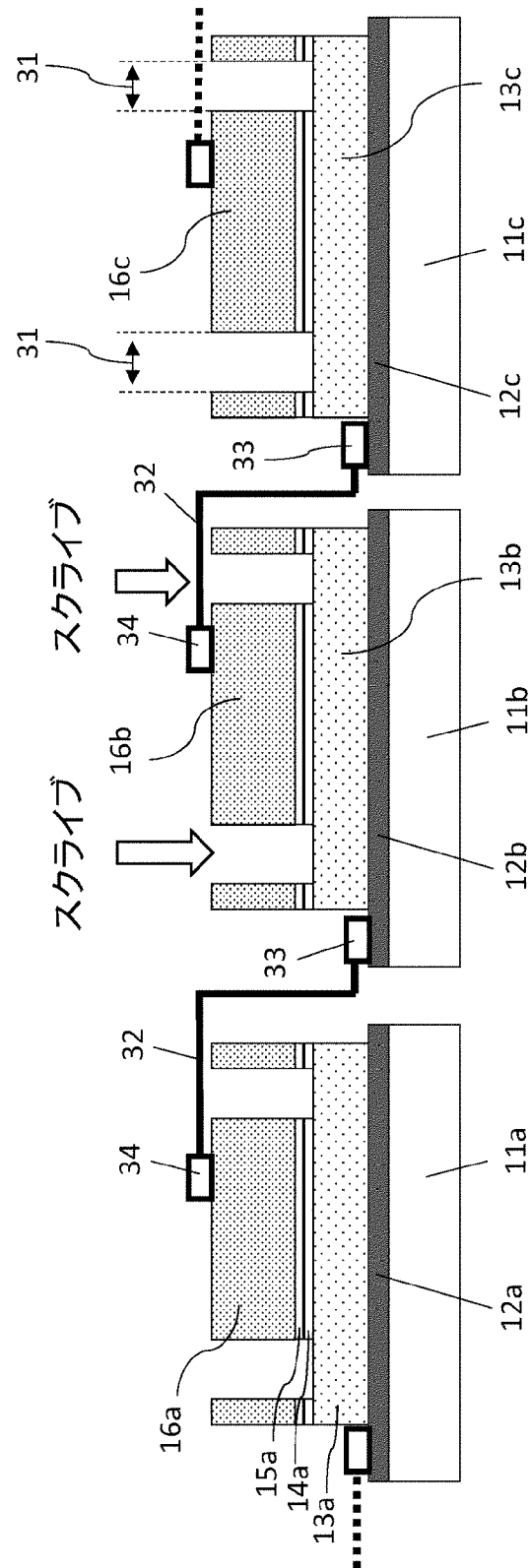
(a)



(b)



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/0749(2012.01)i, H01L31/0463(2014.01)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)

H01L31/0749, H01L31/0463

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
Y	Gabor Matthaus et al., CIGS P3 scribing using ultrashort laser pulses and thermal annealing, Applied Physics A, Volume 120, Number 1, New York: Springer, 2015.07.09 (received date), p.1-4 particularly, p.1-2,4	1-7
Y	JP 8-97450 A (Yazaki Corp.), 12 April 1996 (12.04.1996), paragraphs [0010], [0034] to [0044]; fig. 5 (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
19 May 2017 (19.05.17)

Date of mailing of the international search report
30 May 2017 (30.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012952

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-316230 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 November 1996 (29.11.1996), paragraphs [0008], [0034] to [0035]; fig. 5 & US 5728231 A column 4, lines 40 to 50; column 19, lines 30 to 51; fig. 13 & EP 743686 A2	1-7
Y	Andreas Burn et al., Selective ablation of thin films in latest generation CIGS solar cells with picosecond pulses, Proceedings of SPIE Vol.8243 Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM)XVII, Volume 8243, Washington: SPIE, 2012.03.16, p.824318-1 - 824318-17 particularly, p.1-2	1-7
A	JP 2015-32731 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 16 February 2015 (16.02.2015), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L31/0749(2012.01)i, H01L31/0463(2014.01)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 (IPC))

Int.Cl. H01L31/0749, H01L31/0463

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
Y	Gabor Matthaus et al., CIGS P3 scribing using ultrashort laser pulses and thermal annealing, Applied Physics A, Volume 120, Number 1, New York: Springer, 2015.07.09 (受入日), p.1-4 特に p.1-2, 4	1-7
Y	JP 8-97450 A (矢崎総業株式会社) 1996.04.12, 段落[0010], [0034]-[0044], 図5 (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

19.05.2017

国際調査報告の発送日

30.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

嵯峨根 多美

2 K

4409

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 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
Y	JP 8-316230 A (松下電器産業株式会社) 1996. 11. 29, 段落[0008][0034]-[0035]、図 5 & US 5728231 A 第 4 欄第 40-50 行、第 19 欄第 30-51 行、図 13 & EP 743686 A2	1-7
Y	Andreas Burn et al., Selective ablation of thin films in latest generation in CIGS solar cells with picosecond pulses, Proceedings of SPIE Vol.8243 Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XVII, Volume 8243, Washington: SPIE, 2012. 03. 16, p. 824318-1 - 824318-17 特に p. 1-2	1-7
A	JP 2015-32731 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2015. 02. 16, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-7