

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 4 月 20 日 (20.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/040939 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/018022
- (22) 国際出願日: 2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)
- (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 2004-297846
2004 年 10 月 12 日 (12.10.2004) JP
特願 2005-084209 2005 年 3 月 23 日 (23.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目 3 番 8 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): 水谷 文一 (MIZUTANI, Fumikazu) [JP/JP]; 〒8060004 福岡県北九州市八幡西区黒埼城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP). 榊原 利明 (SAKAKIHARA, Toshiaki) [JP/JP]; 〒8060004 福岡県北九州市八幡西区黒埼城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP). 河瀬 康弘 (KAWASE, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒8060004 福岡県北九州市八幡西区黒埼城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP). 石川 誠 (ISHIKAWA, Makoto) [JP/JP]; 〒8060004 福岡県北九州市八幡西区黒埼城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION, METHOD FOR FORMING OXIDE COATING FILM USING SAME, MULTILAYER BODY AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND METAL OXIDE FILM

(54) 発明の名称: 電解液とこれを用いた酸化物皮膜の形成方法、積層体及びその製造方法、並びに金属酸化物膜

(57) Abstract: A smooth high-quality oxide coating film having no pin holes or rough surfaces is formed on the surface of an object to be processed, which is mainly composed of a metal, by anodizing. Specifically disclosed is an electrolyte solution which is used for forming an oxide coating film on the surface of an object to be processed, which is mainly composed of a metal, by anodizing. This electrolyte solution for forming an oxide coating film contains a nonaqueous solvent, which contains an alcoholic hydroxyl group and has 4 or more carbon atoms, as the main solvent. The nonaqueous solvent may preferably contain two or more alcoholic hydroxyl groups. In particular, the nonaqueous solvent is preferably composed of one or more solvents selected from the group consisting of diethylene glycols, triethylene glycols and polyethylene glycols. Also disclosed is a method for forming an oxide coating film which comprises a step for anodizing an object to be processed, which is mainly composed of a metal, in such an electrolyte solution.

(57) 要約: 金属を主成分とする被処理材の表面に、陽極酸化によりピンホールや表面荒れがなく平滑な高品質酸化物皮膜を形成する。陽極酸化により、金属を主成分とする被処理材の表面に酸化物皮膜を形成するために用いる電解液であって、アルコール性水酸基を含む炭素数 4 以上の非水溶媒を主溶媒とする酸化物皮膜形成用電解液。この非水溶媒は、2 以上のアルコール性水酸基を含むものが好ましく、特に、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、及びポリエチレングリコールよりなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上が好ましい。この電解液中で、金属を主成分とする被処理材を陽極酸化する工程を含む酸化物皮膜の形成方法。

明 細 書

電解液とこれを用いた酸化物皮膜の形成方法、積層体及びその製造方法、並びに金属酸化物膜

技術分野

[0001] 本発明は、金属を主成分とする被処理材の表面に陽極酸化により酸化物皮膜を形成するための電解液（以下、「化成液」と称することがある。）と、この電解液を用いた陽極酸化により、金属を主成分とする被処理材の表面に酸化物皮膜を形成する方法（以下、この酸化物皮膜を形成するための処理を「化成処理」と称することがある。）、この電解液を用いた陽極酸化により形成された金属酸化物膜を有する被処理材、並びにこの電解液を用いた陽極酸化により被処理材表面に形成された金属酸化物膜に係り、特に金属を主成分とする被処理材の表面に、ピンホールがなく、表面平滑性に優れた高品質の酸化物皮膜を効率的に形成するための電解液と、これを用いた酸化物皮膜の形成方法、被処理材及び金属酸化物膜に関する。

[0002] 本発明は、中でもアルミニウム、タンタル、ニオブなどのバルブ金属を主成分とする被処理材に対して好適に適用できる。

背景技術

[0003] バルブ金属とは、その金属上の酸化物層が一方向のみ電流を通し、逆方向には殆ど電流を通さない、いわゆる弁作用（整流作用）を持つ金属（金属表面技術協会編、金属表面技術便覧（改訂新版）、p. 712、（1976））のことを言い、バルブ金属を主成分とする被処理材の表面に形成された酸化物皮膜は、他の貴金属あるいは遷移金属などの上に生成する酸化物皮膜に比べ多くの点で異なり、その特有の性質を生かして多用途に利用されている。例えば、各種電子部品又は素子、特にコンデンサや半導体素子に用いられる誘電体薄膜、薄膜トランジスタのゲート絶縁膜、平面ディスプレイの反射板やスイッチング素子に用いられる酸化物皮膜、等として用いられる。

[0004] このようなコンデンサや半導体素子の誘電体薄膜や、薄膜トランジスタのゲート絶縁膜などとして用いられる酸化物皮膜には、薄くかつ緻密であること、ピンホールがない

こと、表面が平滑(平坦)であること、等の性質が要求されるが、バルブ金属を主成分とする被処理材を化成処理して得た酸化物皮膜は、原理上、成膜時にピンホールができず緻密であるという特徴を持つため、従来よりこれらの用途に有用とされている。

[0005] これらの化成処理に用いる化成液としては、従来、様々なものが提案されている。例えば、特開2000-328293号公報では、エチレングリコールと水を溶媒とし、芳香族カルボン酸塩を溶解した化成液を使用することで、絶縁性が高く、耐ヒロック性も高い酸化物皮膜を短時間で形成している。

[0006] しかし、最近、各種素子の微細化に伴い、従来より更に緻密で表面平滑性の高い酸化物皮膜を形成したいとの要求がある。また、環境に配慮し廃液処理を容易にするとの観点から、化成液中の非水溶媒量を減らし、水分量を増やしたいとの要求がある。またエチレングリコールは、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律(PRTR法)」の対象であることから、できればその使用を避けることが好ましい。

[0007] 更に、化成液に水を含ませる場合には、液中の水分量の変動により、形成される酸化物皮膜の膜質が変わってしまうという問題があり、この水分量の変動による影響を低減したいという要求もある。

[0008] また、化成処理における陽極酸化の電氣的な条件についても種々提案されている。

[0009] 陽極酸化の際の酸化電流密度を高くすると、酸化物皮膜の成長が速すぎて膜厚に対して荒れの大きい膜となり易く、表面の平滑な酸化物皮膜が形成されない場合がある。そこで、これを解決するために、定電流陽極酸化工程と定電圧陽極酸化工程の2段階の陽極酸化工程を経ることが一般的に行われている。即ち、まず所期の膜厚に対応した電圧となるまで定電流で陽極酸化を行い酸化物皮膜を形成する。その後、形成された酸化物皮膜の荒れを修復するために、その電圧のまま、電流が十分減少するまで定電圧に保持する手法である。

[0010] しかしながら、このような2段階陽極酸化プロセスでも、定電流陽極酸化工程の電流密度を上げすぎたり、その後の定電圧陽極酸化工程の時間が短すぎたりすると、形成される酸化物皮膜の表面荒れが起こってしまうという問題がある。

[0011] 特開平6-216389号公報には、直流成分を含む交流による陽極酸化を行って形成される酸化物皮膜の膜質を高めることが記載されているが、この方法では、交流を用いるため、特殊で高価な電源を必要とするという問題がある。また、特開平9-138420号公報には、定電流陽極酸化を非常に高い電流密度で行うことにより、うねりのない平坦膜を得ると記載されているが、このような高電流密度の陽極酸化では、うねりは解消されたとしても、微細な荒れを回避することはできず、反射板や更に微細で高度な表面平滑性が要求される素子に適用することは困難である。

特許文献1:特開2000-328293号公報

特許文献2:特開平6-216389号公報

特許文献3:特開平9-138420号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は上記要求に応え、金属を主成分とする被処理材の表面に、陽極酸化によりピンホールや表面荒れがなく、表面が平滑な高品質酸化物皮膜を形成するための電解液及びこれを用いた酸化物皮膜の形成方法を提供することを目的とする。

[0013] 更には、そのような高品質の金属酸化物膜並びに被処理材の表面に金属酸化物膜を有してなる積層体及びその製造方法を提供することを目的とする。

[0014] 本発明はまた、水分量を多くしても高品質な膜を形成することができ、かつ水分量の変動による膜質変化も低減された電解液及びこれを用いた酸化物皮膜の形成方法を提供することを目的とする。更に、特定の電氣的条件によらず、このような高品質の酸化物皮膜を安定に形成することができる電解液及びこれを用いた酸化物皮膜の形成方法を提供することを目的とする。更に、PRTR法に抵触しない非水溶媒を用い、また、電解液中の非水溶媒量を低減することができる電解液及びこれを用いた酸化物皮膜の形成方法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

[0015] 本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定の非水溶媒を電解液の主溶媒として用いることで、上記課題が解決されることを見出し、本発明に至った。

[0016] 即ち本発明の要旨は、陽極酸化により、金属を主成分とする被処理材の表面に酸

化物皮膜を形成するために用いる電解液であって、アルコール性水酸基を含む炭素数4以上の非水溶媒を50質量%以上含む電解液、に存する。

[0017] 本発明において、好ましくは非水溶媒は2以上のアルコール性水酸基を含み、より好ましくはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、及びポリエチレングリコールよりなる群から選ばれる1種又は2種以上である。

[0018] また、本発明の電解液は、好ましくは更に水を含む。この場合、前記非水溶媒に対して水を1質量%以上、80質量%未満含有することが好ましい。

[0019] 更に、本発明の電解液は、芳香族カルボン酸又はヒドロキシカルボン酸由来のアニオンを含む。

[0020] また、本発明の別の要旨は、アルコール性水酸基を含む炭素数4以上の非水溶媒を50質量%以上含むとともに、前記非水溶媒に対して水を1質量%以上、80質量%未満含有する電解液、に存する。

[0021] 本発明において、好ましくは非水溶媒は2以上のアルコール性水酸基を含み、より好ましくはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、及びポリエチレングリコールよりなる群から選ばれる1種又は2種以上である。

[0022] また本発明の電解液は、芳香族カルボン酸又はヒドロキシカルボン酸由来のアニオンを含む。

[0023] また、本発明の別の要旨は、この電解液中で金属を主成分とする被処理材を陽極酸化する工程を含む酸化皮膜の形成方法、に存する。

[0024] 好ましくはこの被処理材はバルブ金属を主成分とする。

[0025] また、本発明の別の要旨は、金属を主成分とする被処理材の表面に金属酸化物膜を有してなる積層体であって、前記金属酸化物膜が、アルコール性水酸基を含む炭素数4以上の非水溶媒を主溶媒とする電解液を用いて、前記被処理材の表面に陽極酸化により形成された膜であることを特徴とする積層体、に存する。

[0026] また、本発明の別の要旨は、金属を主成分とする被処理材の表面に金属酸化物膜を有して成る積層体の製造方法であって、アルコール性水酸基を含む炭素数4以上の非水溶媒を主溶媒とする電解液を用いて前記被処理材の表面を陽極酸化して金属酸化物膜を形成する工程を含むことを特徴とする積層体の製造方法、に存する。

[0027] また、本発明の別の要旨は、金属酸化物膜であって、アルコール性水酸基を含む炭素数4以上の非水溶媒を主溶媒とする電解液を用いて、金属を主成分とする被処理材の表面に陽極酸化により形成された膜であることを特徴とする金属酸化物膜、に存する。

発明の効果

[0028] 本発明の電解液及びこれを用いた酸化物皮膜の形成方法によれば、ピンホールや表面荒れがなく、表面平滑性の高い高品質酸化物皮膜を得ることができる利点があり、本発明は、薄膜トランジスタ、セラミックコンデンサ、MIM型ダイオード、MIM型電界放出素子など、殆ど全ての緻密かつ平滑性を要求される酸化物皮膜の形成に好適に採用することができる。

[0029] また、本発明の電解液及びこれを用いた酸化物皮膜の形成方法によれば、従来の電氣的条件の制御を採用することなく、高品質の酸化物皮膜を得ることができるため、高価な特殊装置を用いる必要がなく、コストを低減できる利点もある。

[0030] また、本発明の電解液及びこれを用いた酸化物皮膜の形成方法によれば、電解液中の水分量を多くしても高品質な膜が形成されるため、電解液中の非水溶媒量を減らし、水分量を増やすことができ、しかも、PRTR法に抵触しない被処理材を用いることができ、廃液処理も容易となり環境にもやさしい。更に、水分量の変動による膜質の変化も低減できるので、液成分の制御が容易となり、利便性が増す。また、水分量の変動しやすい環境下での使用にも適する。

[0031] 更に、本発明によれば、ピンホールや表面荒れがなく、表面が平滑な高品質の金属酸化物膜が被処理材上に形成された積層体を得られる利点がある。このような高品質の金属酸化物膜が形成された被処理材からなる積層体は種々の用途に用いるが、例えば薄膜トランジスタ、セラミックコンデンサ、MIM型ダイオード、MIM型電界放出素子、平面ディスプレイの反射板として好適に用いることができる。

[0032] また、本発明によれば、ピンホールや表面荒れがなく、表面が平滑な高品質の金属酸化物膜を得られる利点がある。このような高品質の金属酸化物膜は種々の用途に用いるが、例えば薄膜トランジスタ、セラミックコンデンサ、MIM型ダイオード、MIM型電界放出素子、平面ディスプレイの反射板として好適に用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0033] 以下において、本発明の電解液とこれを用いた酸化物皮膜の形成方法、積層体及びその製造方法、並びに金属酸化物膜の好ましい実施の形態を詳細に説明する。

[0034] 本発明では、陽極酸化により、金属を主成分とする被処理材、好ましくはバルブ金属を主成分とする被処理材の表面に酸化物皮膜を形成するために用いる電解液として、アルコール性水酸基を含む炭素数4以上の非水溶媒を主溶媒とする電解液を用いる。

[0035] なお、本発明において、主溶媒とは、1種の溶媒を単独で使用した場合はその溶媒を指し、2種以上の溶媒を組み合わせ使用した場合は質量比が最も多い溶媒を指す。

[金属を主成分とする被処理材]

本発明において、金属とは合金をも含む。また、金属を主成分とする被処理材とは、被処理材中に最も多い質量含まれる元素が金属であることを言う。好ましくは金属を50質量%以上100質量%以下含む。

[0036] 好ましくは被処理材はバルブ金属を主成分とする。

[0037] 本発明においてバルブ金属とは、前述の如く、その金属上の酸化物層が一方のみ電流を通し、逆方向には殆ど電流を通さないものである。本発明に用いられるバルブ金属は、緻密で平滑な酸化物皮膜が形成可能なものであれば特に制限はないが、アルミニウム、タンタル、チタン、ニオブ、ジルコニウム、ハフニウム、タングステン、モリブデン、バナジウム、及びシリコンよりなる群から選ばれる1種又は2種以上が例示できる。好ましくは、アルミニウム、タンタル、チタン、ニオブ、ジルコニウム及びハフニウムよりなる群から選ばれる1種又は2種以上であり、より好ましくはアルミニウム、タンタル及びニオブよりなる群から選ばれる1種又は2種以上であり、更に好ましくはアルミニウム及び／又はタンタルである。

[0038] その中でも、アルミニウムの陽極酸化皮膜は、その幾何学的構造及び物理的／化学的／光学的性質に種々の特異性を有する他、陽極酸化の条件を変えることによりそれらを精密に制御できるため、陽極酸化皮膜の機能性を生かした種々の用途に利用でき、特に好ましい。

[0039] なお、バルブ金属を主成分とする被処理材とは、被処理材中に最も多い質量含まれる元素がバルブ金属であることを言う。好ましくは、被処理材中のバルブ金属の総量(バルブ金属を複数含む場合はその合計量)が50質量%以上100質量%以下である。バルブ金属としての性質を重視する場合は、被処理材中にバルブ金属を総量で85質量%以上100質量%以下含む。

[0040] なお、本発明で処理対象とする被処理材は本発明に係る陽極酸化に支障のない範囲内で、金属以外の他の材料を含んでいても良い。ここで、金属以外の他の材料としては、例えばケイ素、炭素、ホウ素、リンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[電解液]

〈溶質〉

本発明の陽極酸化に用いられる電解液に含まれる溶質アニオンとしては、特に制限はないが、好ましいのは芳香族カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸由来のアニオンである。

[0041] 芳香族カルボン酸としては、ベンゼン環、縮合ベンゼン環、非ベンゼン系芳香環、複素芳香環等とカルボキシル基とを有する化合物を使用することができる。本発明で使用する可以使用ヘテロ原子を含まない芳香族カルボン酸として、サリチル酸、フタル酸、安息香酸、 γ -テズルシン酸、トルイル酸、クミル酸、 ϵ -ブチル安息香酸、アニシン酸、2,4-クレソチン酸、桂皮酸、N-メチルアントラニル酸、ゲンチシン酸、没食子酸及びp-ヒドロキシ安息香酸を例示することができる。また、ヘテロ芳香族カルボン酸として、ニコチン酸、2-フロイン酸、2-テノイン酸及びヒドラジル安息香酸を例示することができる。更に、本発明の所期の効果を阻害しない限り、カルボキシル基以外の官能基を有する芳香族カルボン酸も使用することができる。例えば、ニトロ安息香酸、アントラニル酸、モノメチルアミノ安息香酸及びジメチルアミノ安息香酸のようにニトロ基やアミノ基を有する芳香族カルボン酸を使用することもできる。これらの芳香族カルボン酸は1種を単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いても良い。これらの芳香族カルボン酸のなかでも、サリチル酸、フタル酸、安息香酸、及び γ -テズルシン酸が好ましく、サリチル酸が特に好ましい。

- [0042] ヒドロキシカルボン酸は、光学異性体のあるものでは、その型は特に限定されず、L型、D型、DL型のいずれでも良い。また、メソ体であっても良い。また、天然のものでも合成のものでもよい。ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、例えば α -オキシ酸として、グリコール酸、乳酸、 α -オキシ-n-酪酸、 α -オキシイソ酪酸、 α -オキシ-n-吉草酸、 α -オキシイソ吉草酸、2-オキシ-2-メチル酪酸、 α -オキシアクリル酸； β -オキシ酸として、ヒドロアクリル酸、 β -オキシ酪酸、 β -オキシイソ酪酸、 β -オキシ-n-吉草酸、 β -オキシイソ吉草酸、 α -エチルヒドロアクリル酸、オキシピバル酸；また、オキシジカルボン酸として、タルトロン酸、メチルタルトロン酸、エチルタルトロン酸、ヒドロキシメチルマロン酸、リンゴ酸、シトラマル酸、 α -オキシ- α' -メチルコハク酸等のモノヒドロキシカルボン酸や、酒石酸等のジヒドロキシカルボン酸等を例示することができる。更に本発明の所期の効果を阻害しない限り、アルコール性水酸基やカルボキシル基以外の官能基を有する炭素数2～5のヒドロキシカルボン酸も使用することができる。これらのヒドロキシカルボン酸についても、1種を単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いても良い。これらのヒドロキシカルボン酸の中、乳酸、リンゴ酸及び酒石酸が好ましい。
- [0043] なお、芳香族カルボン酸の1種以上とヒドロキシカルボン酸の1種以上を含むものであっても良い。
- [0044] 好ましくは芳香族カルボン酸を1種以上含む。
- [0045] 溶質アニオンの対イオンについても、特に制限はないが、例えば、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、1、2、3及び4級のアルキルアンモニウムイオン、ホスホニウムイオン及びスルホニウムイオン等を用いることができる。中でも、アンモニウムイオン又は1、2、3又は4級のアルキルアンモニウムイオンを用いるのが好ましい。アルキルアンモニウムイオンを用いる場合のアルキル基の炭素数は、溶媒への溶解性を考慮して選択することができるが、通常は炭素数1～4のアルキル基が選択される。
- [0046] これらの溶質は1種を単独で使用しても良いし、2種以上を組み合わせ使用しても良い。また、上記の溶質と上記以外の他の任意の溶質を組み合わせ使用しても良い。
- [0047] 本発明の電解液の溶質として特に好ましいのは芳香族カルボン酸のアンモニウム

塩及び／又は酒石酸のアンモニウム塩であり、中でも好ましいのは芳香族カルボン酸のアンモニウム塩であり、最も好ましいのはサリチル酸アンモニウムである。

[0048] 本発明の電解液中のこれらの溶質の濃度は、安定に溶解している範囲であれば特に制限はないが、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは1質量%以上であり、通常30質量%以下、好ましくは25質量%以下、特に好ましくは15質量%以下である。電解液の電気伝導度を高め、通常の電流密度での酸化を容易にするためには、溶質の濃度が低すぎないことが望ましい。また、生成した酸化物皮膜の溶解を抑えるためには、溶質濃度は高すぎないことが望ましい。

[0049] 〈主溶媒〉

本発明の電解液は、アルコール性水酸基を含む炭素数4以上の非水溶媒を主溶媒とする。好ましくは、2以上のアルコール性水酸基を含む炭素数4以上の非水溶媒を主溶媒とする。

[0050] この非水溶媒の炭素数が小さすぎると酸化物皮膜中に取り込まれる量が多くなり、表面荒れの原因となる。従って、本発明においては非水溶媒の炭素数は4以上とする。但し、電解液の電気伝導率を高め、通常の電流密度での酸化を容易にするためには、非水溶媒の炭素数が多すぎないことが望ましく、好ましくは15以下、より好ましくは10以下とする。

[0051] 同様の理由から、本発明に係る非水溶媒の分子量は80以上、特に100以上で、400以下、特に200以下であることが好ましい。

[0052] このような非水溶媒としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのグリコール類、ブタノール、ヘキサノールなどの鎖式アルコール類、シクロヘキサノールなどの脂環式アルコール類、等の1種又は2種以上が挙げられるが、好ましくは、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、及びポリエチレングリコールよりなる群から選ばれる1種又は2種以上である。ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、及びポリエチレングリコールはPRTR法に抵触するものではない点においても好適に使用される。なお、ポリエチレングリコールとしては、前記理由から平均分子量100～400、特に100～200のものが好ましい。

[0053] 被処理材上に陽極酸化膜を部分的に形成する場合、フォトレジストを用いたフォトリ

ソグラフィ等手法を用いるが、このフォトレジストの溶解を抑えるためには、この非水溶媒のアルコール性水酸基の数が少なすぎないことが望ましい。従って、この非水溶媒のアルコール性水酸基の数は2以上であることが好ましい。但し、電解液の電気伝導率を高め、通常の電流密度での酸化を容易にするためには、非水溶媒のアルコール性水酸基の数が多すぎないことが望ましく、好ましくは3以下である。

[0054] 最も好ましくは、非水溶媒のアルコール性水酸基の数は2である。

[0055] 特に、本発明で用いる非水溶媒はアルコール性水酸基の数と炭素数との比が、アルコール性水酸基数:炭素数=1:2~3の範囲であるものが好ましい。

[0056] なお、ここで主溶媒とは、前述の如く、1種の溶媒を単独で使用した場合はその溶媒を指し、2種以上の溶媒を組み合わせ使用した場合は質量比が最も多い溶媒を指す。

[0057] 本発明の電解液において、主溶媒としての上記非水溶媒は、電解液の全溶媒中に50質量%以上、特に80質量%以上、99質量%以下、特に95質量%以下含まれていることが好ましい。高品質な酸化物皮膜を形成するためには、電解液中の上記非水溶媒量が多いことが望ましい。但し、電解液の電気伝導率を高め、通常の電流密度での酸化を容易にするためには、電解液中の上記非水溶媒量は多すぎないことが望ましい。

[0058] 〈副溶媒〉

本発明の電解液は、前記非水溶媒の他の溶媒(以下、「副溶媒」と称する。)として、水を含むことが好ましい。前記非水溶媒(即ち、アルコール性水酸基を含む炭素数4以上の非水溶媒)に対する水の含有量は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは8質量%以上であり、また好ましくは80質量%未満、より好ましくは60質量%未満、更に好ましくは50質量%未満である。高い電気伝導率を得るためには、電解液はある程度水を含むことが望ましい。また、特に高品質な酸化物皮膜を形成するためには、電解液中の水の量は多すぎないことが望ましい。

[0059] 本発明の電解液は、水以外の副溶媒も混合して使用することができる。水以外の副溶媒は、1種を単独で使用しても良いし、2種以上を組み合わせ使用しても良い。この副溶媒は、アルコール性水酸基を有する溶媒及び非プロトン性有機溶媒から

なる群から選択される1種または2種以上の溶媒を含有することが好ましい。

[0060] 副溶媒として用いることができるアルコール性水酸基を有する溶媒は、その種類を問わず、脂肪族アルコール、芳香族アルコール共に使用可能である。好ましくは脂肪族アルコールである。例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等の1価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール等の2価アルコール；3価以上の多価アルコールなどである。また、分子内にアルコール性水酸基以外の官能基を有する溶媒も、本発明の所期の効果を阻害しないかぎり使用することができる。例えば、メチルセロソルブやセロソルブ等のようにアルコキシ基を有する溶媒も使用することができる。

[0061] 非プロトン性溶媒として、極性溶媒を使用しても非極性溶媒を使用しても良い。極性溶媒としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等のアミド系溶媒；3-メトキシプロピオニトリル、グルタロニトリル等のニトリル系溶媒；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート等のリン酸エステル系溶媒を例示することができる。また、非極性溶媒としては、ヘキサン、トルエン、シリコンオイル等を例示することができる。

[陽極酸化]

本発明において陽極酸化の手法には、特に制限はないが、最初に定電流密度での定電流陽極酸化工程を行い、次いで定電圧での定電圧陽極酸化工程を行うことが好ましい。この場合、定電流陽極酸化工程は通常は直流で行うが、交流成分や揺らぎ成分が加わっていても良く、また、電流密度が段階的に漸減あるいは漸増していても良い。或いは、特願2004-113292号において提案されているような、低電流密度で陽極酸化を行った後、続いて高電流密度で陽極酸化を行う方法を用いても良い。本方法を併用することで、より表面荒れが少なく、平滑な酸化物皮膜が得られる可能性がある。

[0062] 定電流陽極酸化工程における電流密度は、特に制限はないが、好ましくは、 $5\mu A$

／ cm^2 以上、より好ましくは $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上、更に好ましくは $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上、特に好ましくは $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上で、好ましくは $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 未満、より好ましくは $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 未満、更に好ましくは $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 未満、特に好ましくは $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 未満である。

[0063] この定電流陽極酸化を行った後の処理については特に制限はないが、通常は、定電流密度の陽極酸化によって予め定められた化成電圧(Vf)まで達した後、その電圧に一定時間保持して陽極酸化する定電圧陽極酸化を行う。この際の到達電圧Vfは、十分な酸化物皮膜が形成される範囲であれば特に制限はないが、通常は500V以下、好ましくは200V以下、更に好ましくは150V以下、特に好ましくは100V以下であり、また好ましくは1V以上、更に好ましくは2V以上、特に好ましくは3V以上である。

[0064] このような陽極酸化時の温度は、電解液が安定に液体として存在する温度範囲とし、通常 -20°C 以上、好ましくは 0°C 以上で、通常 150°C 以下、好ましくは 100°C 以下である。

[0065] 本発明において、陽極酸化は、被処理材の表面全体にわたって行っても良いし、その一部のみに行っても良い。被処理材の一部にのみ酸化物皮膜を形成する場合には、フォトレジストを用いたフォトリソグラフィーなどによって予め陽極酸化すべき部分を選択しておくこともできる。

[0066] このようにして得られた酸化物皮膜は、ピンホールがなく表面平滑性に優れる。例えば、従来の電解液を用いた場合に比べ、平均面粗さ(Ra)、あるいは自乗平均面粗さ(RMS)の値として50～80%に低減させることも可能である。

[0067] 以上のようにして金属酸化物膜を形成した被処理材から金属酸化物膜を得る方法としては特に制限はなく、常法に従えばよいが、例えば硫酸、水酸化ナトリウムなどの酸やアルカリ液等により被処理材を溶解除去する方法が挙げられる。例えば、被処理材であるアルミニウム基板上に形成した金属酸化物膜上に白金など他の金属基板を貼り付けた後、被処理材であるアルミニウム基板を除去し、更に白金などの他の金属基板を貼り合わせることで、白金／アルミニウム陽極酸化膜／白金のような従来にない積層体を形成することもできる(白金に陽極酸化により酸化物膜を形成すること

は不可能であるため)。

- [0068] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により何ら限定的に解釈されるべきものではない。

[被処理材がAlの実施例と比較例]

実施例 1

- [0069] 無アルカリガラス基板上にイオンプレーティング法で約300nmの厚さの純Al薄膜を堆積した。次に、この膜を含水量10質量%の1質量%サリチル酸アンモニウムのジエチレングリコール溶液中で、電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で50Vまで定電流陽極酸化し、その後10分間50Vで定電圧陽極酸化し、酸化物皮膜を形成した。
- [0070] 得られた酸化物皮膜の表面粗さをSPM(セイコーインスツルメンツ社:ナノピクス1000)装置付属のソフトウェアを用いて測定したところ、平均面粗さ(Ra:JIS B0601で定義されている中心線平均粗さを、三次元に拡張したもの)は0.17nm、自乗平均面粗さ(RMS)は0.22nmであった。

実施例 2

- [0071] 実施例1において、電解液として含水量30質量%の1質量%サリチル酸アンモニウムのジエチレングリコール溶液を使用した他は、実施例1と同様にして酸化物皮膜を形成した。
- [0072] 得られた酸化物皮膜のRa及びRMSは、それぞれ0.20nm及び0.26nmであった。

比較例1

- [0073] 実施例1において、含水量10質量%の1質量%サリチル酸アンモニウムのエチレングリコール溶液を使用した他は、実施例1と同様にして酸化物皮膜を形成した。
- [0074] 得られた酸化物皮膜のRa及びRMSは、それぞれ0.24nm及び0.30nmであった。

比較例2

[0075] 実施例1において、含水量30質量%の1質量%サリチル酸アンモニウムのエチレングリコール溶液を使用した他は、実施例1と同様にして酸化物皮膜を形成した。

[0076] 得られた酸化物皮膜のRa及びRMSは、それぞれ0.33nm及び0.46nmであった。

[被処理材がTaの実施例と比較例]

実施例 3

[0077] 無アルカリガラス基板上にスパッタリング法で約200nmの厚さの純Ta薄膜を堆積した。次に、この膜を含水量30質量%の1質量%サリチル酸アンモニウムのジエチレングリコール溶液中で、電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で5Vまで定電流陽極酸化し、その後10分間5Vで定電圧陽極酸化し、酸化物皮膜を形成した。

[0078] 得られた酸化物皮膜の表面粗さをSPM(セイコーインスツルメンツ社:SPA-300HV)装置付属のソフトウェアを用いて測定したところ、平均面粗さ(Ra:JIS B0601で定義されている中心線平均粗さを、三次元に拡張したもの)は0.20nmであった。

比較例3

[0079] 実施例3において、含水量30質量%の1質量%サリチル酸アンモニウムのエチレングリコール溶液を使用した他は、実施例3と同様にして酸化物皮膜を形成した。

[0080] 得られた酸化物皮膜のRaは0.27nmであった。

[被処理材がNbの実施例と比較例]

実施例 4

[0081] 無アルカリガラス基板上にスパッタリング法で約400nmの厚さの純Nb薄膜を堆積した。次に、この膜を含水量30質量%の1質量%サリチル酸アンモニウムのジエチレングリコール溶液中で、電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で5Vまで定電流陽極酸化し、その後10分間5Vで定電圧陽極酸化し、酸化物皮膜を形成した。

[0082] 得られた酸化物皮膜の表面粗さをSPM(セイコーインスツルメンツ社:SPA-300HV)装置付属のソフトウェアを用いて測定したところ、平均面粗さ(Ra:JIS B0601で定義されている中心線平均粗さを、三次元に拡張したもの)は0.93nmであった。

比較例4

- [0083] 実施例4において、含水量30質量%の1質量%サリチル酸アンモニウムのエチレングリコール溶液を使用した他は、実施例4と同様にして酸化物皮膜を形成した。
- [0084] 得られた酸化物皮膜のRaは1.78nmであった。
- [0085] これらの結果を表1にまとめて示す。
- [0086] [表1]

例	被処 理材	電解液組成					酸化物被膜の 表面粗さ	
		溶質		主溶媒種類	水濃度 (質量%)	Ra (nm)	RMS (nm)	
		種類	濃度 (質量%)					
実施例 1	A 1	サリチル酸アンモニウム	1	ジエチレングリコール	10	0.17	0.22	
実施例 2		サリチル酸アンモニウム	1	ジエチレングリコール	30	0.20	0.26	
比較例 1		サリチル酸アンモニウム	1	エチレングリコール	10	0.24	0.30	
比較例 2		サリチル酸アンモニウム	1	エチレングリコール	30	0.33	0.46	
実施例 3	T a	サリチル酸アンモニウム	1	ジエチレングリコール	30	0.20	—	
比較例 3		サリチル酸アンモニウム	1	エチレングリコール	30	0.27	—	
実施例 4	N b	サリチル酸アンモニウム	1	ジエチレングリコール	30	0.93	—	
比較例 4		サリチル酸アンモニウム	1	エチレングリコール	30	1.78	—	

表1より、ジエチレングリコールを主溶媒とする本発明に係る電解液を用いて形成した酸化物皮膜は、従来のエチレングリコールを主溶媒とする電解液を用いたものに比べ、Ra、RMS共に小さく表面平滑性に優れることが分かる。また、実施例2と比較例2を比較すると実施例2はRa、RMSが比較例2の約半分と顕著に小さく、電解液中の水分量が多い場合の表面平滑性の改善効果が特に大きいことが分かる。更に、比較例1と比較例2のRa、RMSの差が大きいのに比べて、実施例1と実施例2のRa、RMSの差は顕著に小さく、本発明の電解液は水分量の変動による膜質(平滑性)への影響が小さいことが分かる。

[0087] また、実施例3、4及び比較例3、4より、本発明に係る被処理材の金属としては、AlのみならずTa、Nb等のバルブ金属全般にも有効であることが分かる。

[0088] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

[0089] 本出願は、2004年10月12日出願の日本特許出願(特願2004-297846)及び2005年3月23日出願の日本特許出願(特願2005-084209)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0090] 本発明の電解液及び酸化物皮膜の形成方法は、薄膜トランジスタ、セラミックコンデンサ、MIM型ダイオード、MIM型電界放出素子など、殆ど全ての緻密かつ表面平滑性を要求される酸化物皮膜の形成に好適に採用することができる。

請求の範囲

- [1] 陽極酸化により、金属を主成分とする被処理材の表面に酸化物皮膜を形成するために用いる電解液であって、アルコール性水酸基を含む炭素数4以上の非水溶媒を50質量%以上含むことを特徴とする電解液。
- [2] 前記非水溶媒が、2以上のアルコール性水酸基を含む請求項1に記載の電解液。
- [3] 前記非水溶媒が、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、及びポリエチレングリコールよりなる群から選ばれる1種又は2種以上である、請求項1に記載の電解液。
- [4] 前記電解液が更に水を含む、請求項1に記載の電解液。
- [5] 前記非水溶媒に対する水の含有量が1質量%以上、80質量%未満である請求項4に記載の電解液。
- [6] 芳香族カルボン酸又はヒドロキシカルボン酸由来のアニオンを含む、請求項1に記載の電解液。
- [7] アルコール性水酸基を含む炭素数4以上の非水溶媒を50質量%以上含むとともに、前記非水溶媒に対して水を1質量%以上、80質量%未満含有することを特徴とする電解液。
- [8] 前記非水溶媒が2以上のアルコール性水酸基を含む、請求項7に記載の電解液。
- [9] 前記非水溶媒がジエチレングリコール、トリエチレングリコール、及びポリエチレングリコールよりなる群から選ばれる1種又は2種以上である、請求項7に記載の電解液。
- [10] 芳香族カルボン酸又はヒドロキシカルボン酸由来のアニオンを含む、請求項7に記載の電解液。
- [11] アルコール性水酸基を含む炭素数4以上の非水溶媒を50質量%以上含む電解液中で金属を主成分とする被処理材を陽極酸化する工程を含むことを特徴とする酸化物皮膜の形成方法。
- [12] 前記非水溶媒が2以上のアルコール性水酸基を含む、請求項11に記載の酸化物皮膜の形成方法。
- [13] 前記非水溶媒がジエチレングリコール、トリエチレングリコール、及びポリエチレングリコールよりなる群から選ばれる1種又は2種以上である、請求項11に記載の酸化物

皮膜の形成方法。

- [14] 前記電解液が更に水を含む、請求項11に記載の酸化物皮膜の形成方法。
- [15] 前記非水溶媒に対する水の含有量が1質量%以上、80質量%未満である請求項14に記載の酸化物皮膜の形成方法。
- [16] 芳香族カルボン酸又はヒドロキシカルボン酸由来のアニオンを含む、請求項11に記載の酸化物皮膜の形成方法。
- [17] 前記被処理材が、バルブ金属を主成分とする被処理材である、請求項11に記載の酸化物皮膜の形成方法。
- [18] 金属を主成分とする被処理材の表面に金属酸化物膜を有してなる積層体であって、前記金属酸化物膜が、アルコール性水酸基を含む炭素数4以上の非水溶媒を主溶媒とする電解液を用いて、前記被処理材の表面に陽極酸化により形成された膜であることを特徴とする積層体。
- [19] 金属を主成分とする被処理材の表面に金属酸化物膜を有して成る積層体の製造方法であって、アルコール性水酸基を含む炭素数4以上の非水溶媒を主溶媒とする電解液を用いて前記被処理材の表面を陽極酸化して金属酸化物膜を形成する工程を含むことを特徴とする、積層体の製造方法。
- [20] 金属酸化物膜であって、アルコール性水酸基を含む炭素数4以上の非水溶媒を主溶媒とする電解液を用いて、金属を主成分とする被処理材の表面に陽極酸化により形成された膜であることを特徴とする金属酸化物膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D11/06 (2006.01)

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)

C25D11/06 (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

WPI [C25D-011-06/IC*diethylene/TX]

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-131794 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 May, 2001 (15.05.01), Claims 1 to 4, 6, Par. Nos. [0001], [0016], [0018] to [0021], [0027]; table 1; invention 1, 2 (Family: none)	1-20
X	JP 2001-135636 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 May, 2001 (18.05.01), Par. Nos. [0001], [0016], [0017], [0019], [0030] (Family: none)	1-5, 7-9, 11-15, 17-20

☒ 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
21 December, 2005 (21.12.05)

Date of mailing of the international search report
10 January, 2006 (10.01.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018022

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-208934 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 July, 1994 (26.07.94), Table 1; sample Nos. 1, 4 & US 5485346 A & EP 0591810 A1	1-3
A	JP 2000-306913 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 November, 2000 (02.11.00), Full text (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C25D11/06 (2006.01)**

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. **C25D11/06 (2006.01)**

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

WPI [C25D-011-06/IC*diethylene/TX]

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 請求の範囲の番号
X	J P 2001-131794 A (三菱化学株式会社) 2001.05.15, 【請求項1】 - 【請求項4】, 【請求項6】, 【0001】, 【0016】, 【0018】 - 【0021】, 【0027】, 【表1】本発明1, 2 (ファミリーなし)	1-20
X	J P 2001-135636 A (三菱化学株式会社) 2001.05.18, 【0001】, 【0016】, 【0017】, 【0019】, 【0030】 (ファミリーなし)	1-5, 7-9, 11-15, 17-20

☒ 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

21.12.2005

国際調査報告の発送日

10.01.2006

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)

瀬良 聡機

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E

9046

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 請求の範囲の番号
X	J P 6-208934 A (松下電器産業株式会社) 1994. 07. 26, 【表1】試料 No. 1.4 & US 5485346 A & EP 0591810 A1	1-3
A	J P 2000-306913 A (三菱化学株式会社) 2000. 11. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-20