

(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
2012年8月16日(16.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/108072 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2006.01) *C09D 183/06* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/069198
- (22) 国際出願日: 2011年8月25日(25.08.2011)
- (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 2011-024319 2011年2月7日(07.02.2011) JP
特願 2011-024323 2011年2月7日(07.02.2011) JP
特願 2011-024328 2011年2月7日(07.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1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): 吉川 貴浩(YOSHIKAWA Takahiro) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目1番1号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 岡田 悠平(OKADA Yuuhei) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目1番1号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 桜井 治彰(SAKURAI Haruaki) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目1番1号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 神代 恭(KUMASHIRO Yasushi) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 山浦 格(YAMAURA Masashi) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, QA, 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, RS, SE, SI, SK, SM, 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(条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING SILICA-CONTAINING COATING FILM FOR INKJET APPLICATIONS, METHOD FOR FORMING SILICA-CONTAINING COATING FILM, SEMICONDUCTOR DEVICE, AND SOLAR CELL SYSTEM

(54) 発明の名称: インクジェット用シリカ系被膜形成組成物、シリカ系被膜の形成方法、半導体デバイス及び太陽電池システム

(57) Abstract: The present invention relates to a composition for forming a silica-containing coating film for inkjet applications, which comprises a silicon compound produced by the hydrolysis/condensation of a compound represented by general formula (I), a solvent and a surface-controlling agent, wherein the solvent comprises a first solvent having a boiling point of 80-160°C and a second solvent having a boiling point of 180-230°C and the ratio of the content of the first solvent relative to the total content of the first and second solvents is 0.3-0.7 by mass. In the formula, R¹ represents an organic group having 1-20 carbon atoms; X represents a hydrolysable group; and n represents an integer of 0-2. R¹_nSiX_{4-n}... (I)

(57) 要約: 本発明は、下記一般式(I)で表される化合物を加水分解縮合して得られるケイ素化合物と、溶媒と、表面調整剤と、を含有し、溶媒は、沸点が80~160°Cである第1の溶媒及び沸点が180~230°Cである第2の溶媒を含み、第1の溶媒及び第2の溶媒の合計含有量に対する第1の溶媒の含有量の質量比が、0.3~0.7であるインクジェット用シリカ系被膜形成組成物に関する。式中、R¹は炭素数1~20の有機基を示し、Xは加水分解性基を示し、nは0~2の整数を示す。R¹_nSiX_{4-n}... (I)

WO 2012/108072 A1

明 細 書

発明の名称：

インクジェット用シリカ系被膜形成組成物、シリカ系被膜の形成方法、半導体デバイス及び太陽電池システム

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物、シリカ被膜の形成方法、半導体デバイス及び太陽電池システムに関する。

背景技術

[0002] シリカ系被膜は、絶縁性、耐熱性、透明性、耐磨耗性等に優れていることから、様々な分野で適用されている。例えば、半導体デバイスにおいては、絶縁性、耐熱性、バリア性の点から、配線間の絶縁膜用途、素子分離膜やマスク材として適用されており、液晶デバイスにおいては、絶縁性・耐熱性・透明性の点から、素子の保護膜等として適用されている。

[0003] 従来、シリカ系被膜を得る一般的な方法として、気層成長法及び塗布法が知られている。半導体分野では、気層成長法が広く適応されており、緻密なシリカ膜が得られる等の特長がある。しかし、特殊な装置が必要であること、近年の処理基材の大型化に伴う装置コストの増大等の課題がある。一方、塗布法は比較的簡便な装置で成膜でき、大型基材への成膜も比較的容易である等の特長がある。塗布法にはスピコート法、スプレー法、浸漬法、ロールコート法、スクリーン印刷法等が挙げられる。

[0004] ところで、パターン化されたシリカ系被膜を形成する方法としては、フォトリソグラフィー法が主流となっている。しかし、フォトリソグラフィー法によるパターン化は、工程が複雑であり、コスト的に高いという欠点がある。そこで、近年、簡便に安くパターンを形成できる手法としてインクジェット法が検討されている（特許文献1）。インクジェット法は、所望のパターンを所望の位置に形成可能であることから、フォトリソグラフィー法のように基板全面にシリカ被膜を形成する必要がなく、使用する材料量を大きく削

減できるため、コスト的にも環境的にも大きなメリットがある。

- [0005] インクジェット対応のシリカ系被膜形成組成物を得る方法としては、アルコキシシランを原料としたゾルーゲル法が知られている（特許文献2、3）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2001-279134号公報

特許文献2：特開2009-239983号公報

特許文献3：特開2009-253127号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかし、特許文献2に記載されているように、溶媒としてエタノール若しくは水を用いる場合、又は、特許文献3に記載されているように100℃以下の溶媒が組成全体の70～90重量%占めるような場合には、インクジェット描画で未吐出と吐出の操作を繰り返すと、ノズル目詰まりを引き起こしやすい。量産時においては、このような吐出と未吐出が繰り返されるため、前記従来のシリカ系被膜形成組成物は、実用に供し得るものとしては未だ充分ではない。
- [0008] さらに、インクジェット対応のシリカ系被膜形成組成物には、これを用いてパターンを描画したときに、描画時のパターンが滲みにくいという特性が要求される。ここで、未吐出と吐出の操作を繰り返してもインクジェットノズルの目詰まりを起こさず、その一方で、描画時のパターンを滲みにくくするためには、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物のノズル先端部での非乾性とパターン描画時の即乾性の両立が必要となる。しかし、これらの相反する特性を満足することは非常に困難である。
- [0009] 本発明は、未吐出と吐出の操作を繰り返してもインクジェットノズルの目詰まりを起こすことなく吐出することができ、かつ、描画時のパターンが滲

みにくいインクジェット用シリカ系被膜形成組成物、並びに当該組成物を用いたシリカ系被膜の形成方法、半導体デバイス及び太陽電池システム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

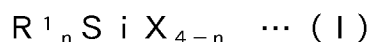
[0010] 前記課題を解決するために、本発明は、下記（１）及び（２）に記載のインクジェット用シリカ系被膜形成組成物、下記（３）に記載のシリカ系被膜の形成方法、下記（４）に記載の半導体デバイス並びに下記（５）に記載の太陽電池システムを提供する。

（１）下記一般式（１）で表される化合物を加水分解・重縮合（加水分解縮合）して得られるケイ素化合物と、溶媒と、表面調整剤と、を含有し、溶媒は、沸点が８０～１６０℃である第１の溶媒及び沸点が１８０～２３０℃である第２の溶媒を含み、第１の溶媒及び第２の溶媒の合計含有量に対する第１の溶媒の含有量の質量比が、下記条件Ａ、Ｂ又はＣで表される関係を満足するインクジェット用シリカ系被膜形成組成物。

条件Ａ：第１の溶媒の沸点が８０～１００℃の場合、前記質量比が０．３～０．５である。

条件Ｂ：第１の溶媒の沸点が１００～１３０℃の場合、前記質量比が０．４～０．６である。

条件Ｃ：第１の溶媒の沸点が１３０～１６０℃の場合、前記質量比が０．５～０．７である。



[式中、 R^1 は炭素数１～２０の有機基を示し、 X は加水分解性基を示し、 n は０～２の整数を示す。ただし、 n が２のとき、複数存在する R^1 は同一でも異なってもよく、 n が０～２のとき、複数存在する X は同一でも異なってもよい。]

（２）表面調整剤がシリコーン系表面調整剤である、（１）記載の組成物。

（３）インクジェット法により、（１）又（２）に記載の組成物を基板上に吐出してパターン描画を行い、描画パターン膜を形成する工程と、描画パタ

ーン膜を硬化させてパターンを有するシリカ系被膜を得る工程と、を備えるシリカ系被膜の形成方法。

(4) 基板と、(3)に記載の方法により基板上に形成された、パターンを有するシリカ系被膜と、を備える半導体デバイス。

(5) (4)に記載の半導体デバイスを備える太陽電池システム。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、未吐出と吐出の操作を繰り返してもインクジェットノズルの目詰まりを起こすことなく吐出することができ、かつ、描画時のパターンが滲みにくいインクジェット用シリカ系被膜形成組成物、並びに当該組成物を用いたシリカ系被膜の形成方法、半導体デバイス及び太陽電池システムが提供される。

[0012] なお、本発明によって前記の効果が奏される理由について、本発明者らは以下のように推察する。

[0013] すなわち、未吐出と吐出の操作を繰り返してもインクジェットノズルの目詰まりを起こさず且つ描画時のパターンを滲みにくくするためには、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物のノズル先端部での非乾燥性とパターン描画時の即乾性の両立が必要となる。この相反する特性を満足するためには、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物の溶媒として、低沸点成分である第1の溶媒と高沸点成分である第2の溶媒とを含有する混合溶媒を用いることが重要である。そして、この混合溶媒において、第1の溶媒と第2の溶媒の合計含有量に対する第1の溶媒の含有量の質量比が特定の数値範囲になるようにそれぞれの含有量を調整することが極めて重要である。これにより、主として第2の溶媒の作用によりノズル先での非乾燥性が、また、主として第1の溶媒の作用により描画時の即乾性が、それぞれ高水準で達成されるものと考えられる。なお、本発明のインクジェット用シリカ系被膜形成組成物に含有される溶媒は、第1の溶媒及び第2の溶媒の合計含有量に対する第1の溶媒の含有量の質量比が上記条件A～Cのいずれか一つを満たすものである。これは、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物のノズル先端部で

の非乾乾性とパターン描画時の即乾性の両立の点から、これらの条件が好適であるという本発明者らの知見に基づくものである。

[0014] さらに、描画時のパターンが滲みにくいという効果が奏されるのは、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物が表面調整剤を含有することも一因であると考えられる。これにより、基板への濡れ性やシリカ系樹脂の流動性が制御されることによって、描画パターンの滲みが抑制されることが考えられる。より具体的には、描画パターンの滲みは、インクの被塗布物への濡れ不均一性（ハジキ等）や、吐出時のインクの溶媒蒸発の不均一性による、局所的なインク粘度増大や表面張力変化によって引き起こされることが考えられる。そこで、本発明における表面調整剤とは、（１）乾燥過程の塗膜の表面張力を均一化し、被塗物への濡れを改良する作用を有する化合物、（２）塗膜表面から溶剤の蒸発を均一化し、局所的な粘度増大や表面張力変化を小さくする作用を有する化合物、から選択される少なくとも一種の化合物として定義される。

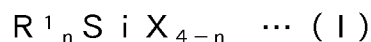
発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0016] [インクジェット用シリカ系被膜形成組成物]

本実施形態に係るインクジェット用シリカ系被膜形成組成物は、下記の（a）～（c）成分を含有する。

（a）下記一般式（I）で表される化合物を加水分解・重縮合して得られるケイ素化合物



[式中、 R^1 は炭素数1～20の有機基を示し、 X は加水分解性基を示し、 n は0～2の整数を示す。ただし、 n が2のとき、複数存在する R^1 は同一でも異なってもよく、 n が0～2のとき、複数存在する X は同一でも異なってもよい。]

（b）沸点が80～160℃である第1の溶媒及び沸点が180～230℃である第2の溶媒を含有し、第1の溶媒及び第2の溶媒の合計含有量に対す

る第1の溶媒の含有量の質量比が、下記条件A、B又はCで表される関係を満足する溶媒。

条件A：第1の溶媒の沸点が80～100℃の場合、前記質量比が0.3～0.5である。

条件B：第1の溶媒の沸点が100～130℃の場合、前記質量比が0.4～0.6である。

条件C：第1の溶媒の沸点が130～160℃の場合、前記質量比が0.5～0.7である。

(c) 表面調整剤。

[0017] 以下、(a)成分、(b)成分及び(c)成分のそれぞれについて詳述する。

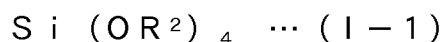
[0018] (a)成分：ケイ素化合物

本実施形態に係るインクジェット用シリカ系被膜形成組成物は、前記一般式(1)で表される化合物を加水分解・重縮合して得られるケイ素化合物を必須成分とする。

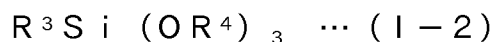
[0019] なお、本明細書において、前記「加水分解・重縮合」とは、前記一般式(1)で表される化合物を加水分解し、脱水(H_2O)しながら縮合して重合することを意味する。

[0020] 前記一般式(1)のXとしては、例えば、アルコキシ基、ハロゲン原子、アセトキシ基、イソシアネート基及びヒドロキシル基が挙げられ、中でもアルコキシ基とすることが好ましい。Xをアルコキシ基とすることにより、得られるケイ素化合物の液状安定性や得られる組成物中のハロゲン濃度を抑制することが可能となる。

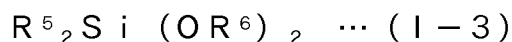
[0021] Xがアルコキシ基である場合、アルコキシシランとしては、下記一般式(1-1)で表されるテトラアルコキシシラン、下記一般式(1-2)で表されるトリアルコキシシラン、下記一般式(1-3)で表されるジアルコキシシラン等が挙げられる。アルコキシシランは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。



[式中、 R^2 は同一でも異なってもよく、それぞれ独立にアルキル基を示す。]



[式中、 R^3 はアルキル基又はフェニル基を示し、フェニル基は置換基を有していてもよく、 R^4 は同一でも異なってもよく、それぞれ独立にアルキル基を示す。]



[式中、 R^5 は同一でも異なってもよく、それぞれ独立にアルキル基又はフェニル基を示し、フェニル基は置換基を有していてもよく、 R^6 は同一でも異なってもよく、それぞれ独立にアルキル基を示す。]

[0022] 前記一般式(1-1)、一般式(1-2)及び一般式(1-3)において、アルコキシ基の R (R^2 、 R^4 及び R^6)の炭素数は特に制限はないが、通常炭素数1~10であり、入手容易性の点から、炭素数1~5が好ましく、炭素数1~3がより好ましい。また、アルコキシ基の R (R^2 、 R^4 及び R^6)は、水素原子の一部がフッ素に置換されたものであってもよい。

[0023] 一般式(1-1)で表されるテトラアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*iso*-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられる。中でも反応性や反応副生成物の点から、テトラエトキシシランを用いることが好ましい。

[0024] 一般式(1-2)で表されるトリアルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*iso*-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-*n*-プロポキシシラン、エチルトリ-*iso*-プロポキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリ-*n*-プロポキシシラン、プロピルトリ-*iso*-プロポキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエ

トキシシラン、ブチルトリー n -プロポキシシラン、ブチルトリー i so-プロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリー n -プロポキシシラン、フェニルトリー i so-プロポキシシラン等が挙げられる。中でも反応性や反応副生成物の点から、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシランを用いることが好ましい。

[0025] 一般式(1-3)で表されるジアルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジー n -プロポキシシラン、ジメチルジー i so-プロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジー n -プロポキシシラン、ジエチルジー i so-プロポキシシラン、ジー n -プロピルジメトキシシラン、ジー n -プロピルジエトキシシラン、ジー n -プロピルジー n -プロポキシシラン、ジー n -プロピルジー i so-プロポキシシラン、ジー i so-プロピルジメトキシシラン、ジー i so-プロピルジエトキシシラン、ジー i so-プロピルジー n -プロポキシシラン、ジー i so-プロピルジー i so-プロポキシシラン、ジー n -ブチルジメトキシシラン、ジー n -ブチルジエトキシシラン、ジー n -ブチルジー i so-プロポキシシラン、ジー sec -ブチルジメトキシシラン、ジー sec -ブチルジエトキシシラン、ジー sec -ブチルジー n -プロポキシシラン、ジー sec -ブチルジー i so-プロポキシシラン、ジー $tert$ -ブチルジメトキシシラン、ジー $tert$ -ブチルジエトキシシラン、ジー $tert$ -ブチルジー n -プロポキシシラン、ジー $tert$ -ブチルジー i so-プロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジー n -プロポキシシラン、ジフェニルジー i so-プロポキシシラン等が挙げられる。

[0026] 前記一般式(1-1)、一般式(1-2)及び一般式(1-3)で表されるアルコキシシランは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。前記一般式(1-1)、一般式(1-2)及び一般式(1

ー 3) で表されるアルコキシシランを 2 種以上を組み合わせる場合、混合比は特に限定されない。ただし、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物の室温下での安定性（粘度安定性）が確保しやすいこと、及びインクジェット後に得られるシリカ系被膜の耐クラック性が向上することから、一般式（1-1）で表されるテトラアルコキシシランのモル量 M_1 に対する、一般式（1-2）で表されるトリアルコキシシランのモル量 M_2 及び一般式（1-3）で表されるジアルコキシシランのモル量 M_3 の合計量の比 $(M_2 + M_3) / M_1$ が 0.1 以上であることが好ましく、0.5 以上であることがより好ましく、0.8 以上であることが極めて好ましい。また、下地基板との濡れ性が良好である観点で、 $(M_2 + M_3) / M_1$ が 4.0 以下であることが好ましく、2.5 以下であることがより好ましく、1.5 以下であることが極めて好ましい。

[0027] アルコキシシランを加水分解・重縮合する際には、(b) 成分を溶媒として用いてもよく、又は、(b) 成分以外の溶媒を用いてもよい。アルコキシシランを加水分解・重縮合する際に用いる溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルー *n*-プロピルケトン、メチルー *i*so-プロピルケトン、メチルー *n*-ブチルケトン、メチルー *i*so-ブチルケトン、メチルー *n*-ペンチルケトン、メチルー *n*-ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジ-*i*so-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のケトン系溶媒；

ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、ジ-*i*so-プロピルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン等のエーテル系溶媒；

エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコ

ールモノー n ーブチルエーテル、ジエチレングリコールモノー n ーヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールモノー n ーブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル系溶媒；

エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジ n ープロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルモノー n ープロピルエーテル、ジエチレングリコールメチルモノー n ーブチルエーテル、ジエチレングリコールジ n ープロピルエーテル、ジエチレングリコールジ n ーブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルモノー n ーヘキシルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルモノー n ーブチルエーテル、トリエチレングリコールジ n ーブチルエーテル、トリエチレングリコールメチルモノー n ーヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルモノー n ーブチルエーテル、ジエチレングリコールジ n ーブチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルモノー n ーヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジ n ーブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ n ープロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルモノー n ーブチルエーテル、ジプロピレングリコー

ルジー n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジー n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルモノー n-ヘキシルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルモノー n-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールジー n-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルモノー n-ヘキシルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジエチルエーテル、テトラジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチルモノー n-ブチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチルモノー n-ヘキシルエーテル、テトラプロピレングリコールジー n-ブチルエーテル等のアルキレングリコールジアルキルエーテル系溶媒；

エチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールー n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールエチルエーテルアセテート等のアルキレングリコールアルキルエーテルアセテート系溶媒；

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸 i s o-プロピル、酢酸ブチル、酢酸 i s o-ブチル、酢酸 s e c-ブチル、酢酸 n-ペンチル、酢酸 s e c-ペンチル、酢酸 3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸 2-エチルブチル、酢酸 2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレン

グリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノー n -ブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 n -ブチル、プロピオン酸 i s o -アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ n -ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n -ブチル、乳酸 n -アミル等のエステル系溶媒；

N -メチルピロリジノン、 N -エチルピロリジノン、 N -プロピルピロリジノン、 N -ブチルピロリジノン、 N -ヘキシルピロリジノン、 N -シクロヘキシルピロリジノン等のピロリジノン系溶媒；

メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール (i s o -ブタノール)、2-ブタノール (s e c -ブタノール)、2-メチル-2-プロパノール (t e r t-ブタノール)、1-ペンタノール、2-ペンタノール、2-メチルブタノール、2-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール (t e r t-ペンタノール)、3-メトキシブタノール、1-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、2-ヘキサノール、2-エチルブタノール、2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、1-ノニルアルコール、1-デカノール、2-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、2-テトラデシルアルコール、2-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒；

エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール系溶媒；

アセトニトリル、 N , N -ジメチルホルムアミド、 N , N -ジメチルアセトアミド、 N , N -ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

[0028] なお、アルコキシシランを加水分解・重縮合する際に (b) 成分以外の溶

媒を用いた場合には、反応後に留去等によって溶媒を除去し、得られるシロキサン樹脂をインクジェット用シリカ系被膜形成組成物の調製に供することができる。

[0029] 前記の溶媒を用いて一般式（１－１）、一般式（１－２）及び一般式～（１－３）を加水分解・重縮合する際の溶媒量は、反応の均一性等の点から、 SiO_2 換算濃度が５質量％～３５質量％の範囲になるようにすることが好ましく、下限としては１０質量％以上の範囲が、上限としては３０質量％以下の範囲が、それぞれより好ましい。

[0030] また、アルコキシシランを加水分解・重縮合する際、反応時間の短縮、反応の均一化のため、触媒を添加することができる。触媒としては、酸触媒、アルカリ触媒、金属キレート化合物等が挙げられるが、得られるインクジェット用シリカ系被膜形成組成物の安定性確保の点から、酸触媒を用いることが好ましい。

[0031] 酸触媒としては、例えば、有機酸及び無機酸が挙げられる。有機酸としては、例えば、蟻酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、クエン酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シユウ酸、アジピン酸、セバシン酸、酪酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、ベンゼンスルホン酸、安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸及びトリフルオロエタンスルホン酸が挙げられる。無機酸としては、例えば、塩酸、燐酸、硝酸、ホウ酸、硫酸及びフッ酸が挙げられる。これらの中で特に有機酸としてはマレイン酸、無機酸としては硝酸を用いることが好ましい。これらは１種類を単独で又は２種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0032] 触媒の使用量は、アルコキシシランの種類及び使用量、触媒の種類等に応じて適宜選定することができる。例えば、一般式（１－１）で表されるテトラアルコキシシラン、一般式（１－２）で表されるトリアルコキシシラン及

び一般式（１－３）で表されるジアルコキシシランを組み合わせ用い、かつ、触媒として酸触媒を用いる場合、アルコキシシランの総モル数に対する一般式（１－１）で表されるテトラアルコキシシランのモル比率をA、一般式（１－２）で表されるトリアルコキシシランのモル比率をB、一般式（１－３）で表されるジアルコキシシランのモル比率をCとすると、酸触媒の使用量（モル比率）は、 $[(4A + 3B + 2C) / 3000] \sim [(4A + 3B + 2C) / 10]$ の範囲が好ましく、 $[(4A + 3B + 2C) / 3000] \sim [(4A + 3B + 2C) / 100]$ の範囲が更に好ましい。酸触媒の使用量を前記の範囲内とすることで、反応を十分に進行させることができ、また、反応が進行しすぎてゲル化する現象を抑制することができる。

[0033] また、アルコキシシランを加水分解・重縮合させる際、使用する水の量は、アルコキシシランの種類及び使用量等に応じて適宜選定することができる。例えば、一般式（１－１）で表されるテトラアルコキシシラン、一般式（１－２）で表されるトリアルコキシシラン及び一般式（１－３）で表されるジアルコキシシランを組み合わせ用いる場合、アルコキシシランの総モル数に対する一般式（１－１）で表されるテトラアルコキシシランのモル比率をA、一般式（１－２）で表されるトリアルコキシシランのモル比率をB、一般式（１－３）で表されるジアルコキシシランのモル比率をCとすると、水の量（モル比率）は、 $[(4A + 3B + 2C) / 2] \sim [(4A + 3B + 2C) \times 2]$ の範囲が好ましく、 $[(4A + 3B + 2C) / 2] \sim [4A + 3B + 2C] \times 1$ の範囲が更に好ましい。水の量を前記の範囲内とすることで、反応を十分に進行させることができ、また、反応が進行しすぎてゲル化する現象を抑制することができる。

[0034] （a）成分であるケイ素化合物の重量平均分子量（Mw）は、溶媒への溶解性、インクジェット吐出性等の観点から、500～20000であることが好ましく、500～10000であるとより好ましい。当該重量平均分子量が前記範囲内であると、シリカ系被膜の成膜性と、ケイ素化合物と溶媒との相溶性とを高水準で達成できる。なお、本明細書において、重量平均分子

量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」と言う。）により測定され且つ標準ポリスチレンの検量線を使用して換算されたものである。

[0035] <重量平均分子量の測定>

重量平均分子量（ M_w ）は、例えば、以下の条件によるGPCにより測定することができる。

（条件）

試料：インクジェット用シリカ系被膜形成組成物 10 μ L

標準ポリスチレン：東ソー株式会社製標準ポリスチレン（分子量；190000、17900、9100、2980、578、474、370、266）

検出器：株式会社日立製作所製、RIモニター、商品名「L-3000」

インテグレーター：株式会社日立製作所製、GPCインテグレーター、商品名「D-2200」

ポンプ：株式会社日立製作所製、商品名「L-6000」

デガス装置：昭和電気株式会社製、商品名「Shodex DEGAS」

カラム：日立化成工業株式会社製、商品名「GL-R440」、「GL-R430」、「GL-R420」をこの順番で連結して使用

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

測定温度：23℃

流速：1.75 mL/分

測定時間：45分

[0036] 本実施形態において、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物中の（a）成分の含有量は、5～35質量%であることが好ましく、5～30質量%であることがより好ましい。（a）成分の含有量が5質量%以上であれば、形成されるシリカ系被膜の膜厚が薄過ぎず適度な厚さとなるため、所望の膜厚を得るために複数回の重ね描画が必要となる可能性を低減できる。これに

より、プロセス時間の増大や重ね描画による描画パターンの滲み発生を抑制しやすくなる。一方、(a)成分の含有量が35質量%以下であれば、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物の保管安定性を良好にすることができる傾向がある。

[0037] (b)成分：溶媒

本実施形態に係る(b)成分は、沸点が80～160℃である第1の溶媒及び沸点が180～230℃である第2の溶媒を含有し、第1の溶媒の含有量(以下、「 C_1 」という。)及び第2の溶媒の含有量(以下、「 C_2 」という。)の合計含有量($C_1 + C_2$)に対する C_1 の質量比 $C_1 / (C_1 + C_2)$ が、下記条件A、B又はCで表される関係を満足する混合溶媒である。なお、本明細書において、「沸点」とは常圧での沸点を意味する。

条件A：第1の溶媒の沸点が80～100℃の場合、 $0.3 \leq C_1 / (C_1 + C_2) \leq 0.5$ 。

条件B：第1の溶媒の沸点が100～130℃の場合、 $0.4 \leq C_1 / (C_1 + C_2) \leq 0.6$ 。

条件C：第1の溶媒の沸点が130～160℃の場合、 $0.5 \leq C_1 / (C_1 + C_2) \leq 0.7$ 。

[0038] 第1の溶媒は、沸点が80～160℃の範囲内であれば、特に制限はない。また、組成物に含まれる第1の溶媒は、1種又は2種以上のいずれであってもよい。

[0039] 条件(A)を満足する沸点が80～100℃である第1の溶媒としては、1-プロパノール、2-プロパノール、2-ブタノール等が挙げられる。これらの溶媒の中で、得られるシロキサン樹脂及び第2溶媒との相溶性から、2-プロパノールを用いることが好ましい。

[0040] 条件(B)を満足する沸点が100～130℃である第1の溶媒としては、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。条件(B)における第1の溶媒の沸点は、110～130℃であることが好ましい。これらの溶媒の中で、得られるシロキサン樹脂

脂及び第2溶媒との相溶性から、酢酸イソブチルを用いることが好ましい。

[0041] 条件を(C)を満足する沸点が130～160℃である第1の溶媒としては、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、乳酸エチル、シクロヘキサノンなどが挙げられる。条件(C)における第1の溶媒の沸点は、140～160℃であることが好ましい。これらの溶媒の中で、得られるシロキサン樹脂及び第2溶媒との相溶性から、プロピレングリコールモノプロピルエーテルを用いることが好ましい。

[0042] 第2の溶媒は、沸点が180℃～230℃であるが、180℃～200℃であることが好ましい。沸点がこのような範囲内であれば、特に制限はない。第2の溶媒としては、γ-ブチロラクトンやエーテル類及びグリコール類を用いることができ、例えば、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルやプロピレングリコールが挙げられる。なお、組成物に含まれる第2の溶媒は、1種又は2種以上のいずれであってもよい。

[0043] 本実施形態に係る組成物において、質量比 $C_1 / (C_1 + C_2)$ が、第1の溶媒の沸点に応じて、上述の条件A、条件B又は条件Cで表される関係を満足することで、組成物を吐出する際のノズル先端部での非乾燥性とパターン描画時の即乾性を両立でき、未吐出と吐出の操作を繰り返してもインクジェットノズルの目詰まりを起こさず且つ描画時のパターンを滲みにくくできる。

[0044] (c) 成分：表面調整剤

本実施形態に係る(c)成分は表面調整剤である。組成物が表面調整剤を含有することによって、インクの基板表面への濡れ性制御及びパターンの断面形状制御が可能となり、パターンの滲み防止に有効となる。(c)成分としては、表面調整剤として市販されている化合物を特に制限なく使用することができ、具体的には、フッ素系表面調整剤、シリコーン系表面調整剤、ノニオン系表面調整剤等を用いることができる。中でも、特にシリコーン系表面調整剤を用いることがパターン滲みを抑制する上で効果的である。

[0045] (c)成分の含有量は、(a)成分に対して、0.1質量%以上が好ましく、0.2質量%以上がより好ましい。また、(c)成分の含有量は、(a

）成分に対して、１．０質量％以下が好ましく、０．８質量％以下がより好ましい。なお、（ｃ）成分は、１種を単独で又は２種類以上を組み合わせを用いてもよい。

[0046] [シリカ系被膜の形成方法]

本実施形態に係るシリカ系被膜の形成方法は、インクジェット法により、前記の組成物を基板上に吐出してパターン描画を行い描画パターン膜を形成する工程と、描画パターン膜を予備硬化させる工程と、描画パターン膜を硬化させてパターンを有するシリカ系被膜を得る工程と、を備える。

[0047] <描画パターン膜を形成する工程>

インクジェット法によるパターン描画は、インクジェット装置を用いて行うことができる。インクジェット装置は、一般的にコンティニユアス型（連続吐出型）とオンデマンド型の２種類の型式に大別されるが、本実施形態においてはオンデマンド型を用いることが好ましい。コンティニユアス型は、基板上にパターンを描画しないときであってもインクは常に連続して吐出する方式である。一方、オンデマンド型は、必要な時に必要な量だけインクを吐出し、基板上にパターンを描画する方式である。

[0048] オンデマンド型には、電圧を加えると変形するピエゾ素子を用いたインクジェット装置と加熱によって生じる気泡を利用して吐出するサーマル方式のインクジェット装置がある。本実施形態のインクジェット用シリカ系被膜形成組成物は、基本的にはどちらの方式を用いても構わないが、インクの組成変化を抑制する点からピエゾ素子を用いたインクジェット装置を用いることが好ましい。

[0049] インクジェット法にてパターン描画する際に、パターンが描画される基板を５０～１００℃の範囲で加熱しながら描画してもよい。基板加熱によって、基板上でのインクの即乾性を更に向上でき、描画パターンの乱れを防止できる。

[0050] <描画パターン膜を予備硬化させる工程>

本実施形態においては、描画パターン膜を硬化させる工程の前に、描画パ

ターン膜を予備硬化させる工程を備えていてもよい。予備硬化させる際には、一段目ベイク：80～140℃、二段目ベイク：180～250℃の温度のホットプレート等にて、描画パターン膜中のシロキサン樹脂の重縮合反応促進と有機溶媒の乾燥とを段階的に行ってもよい。また、前記一段目、二段目ベイク内をさらに多段化してもよい。多段ベイクによって、シロキサン樹脂は均一に硬化され、溶媒除去時の熱対流に伴う描画パターンの乱れが防止できる。

[0051] <描画パターン膜を硬化させる工程>

本工程において、最終硬化は、例えば、描画パターン膜（予備硬化していてもよい）を、350～1000℃の加熱温度で焼成して行う。なお、最終硬化の加熱温度が350℃以上であれば、十分な硬化が達成され易く、1000℃以下であれば、基板に悪影響が生じ難い。

[0052] 最終硬化の際の加熱時間は、2～60分が好ましく、2～30分であるとしてより好ましい。この加熱時間が60分以下であれば、入熱量が過度に増大することがないため、徐々に基板の劣化が生じてしまうことが抑制される。また、加熱装置としては、石英チューブ炉、その他の炉、ホットプレート、ラピッドサーマルアニール（RTA）、UV照射アニール、EB照射アニール等の加熱処理装置を用いることができる。

[0053] 最終硬化時のガスの雰囲気は、基板に悪影響を及ぼさなければ、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスの雰囲気下でも、酸素やオゾン等の活性ガスの雰囲気下のどちらであってもよい。

[0054] 本実施形態に係るインクジェット用シリカ系被膜形成組成物及びシリカ系被膜の形成方法の用途は特に制限されないが、例えば、半導体デバイス（素子）や多層配線板等の絶縁膜を備えるデバイスへの使用が挙げられる。さらに具体的には、半導体デバイスにおいては、表面保護膜（パッシベーション膜）、バッファークコート膜、層間絶縁膜、拡散防止膜等として使用することができる。一方、多層配線板においては、層間絶縁膜として好適に使用することができる。

[0055] [半導体デバイス]

本実施形態の半導体デバイスは、基板と、前記シリカ系被膜の形成方法により基板上に形成された、所定のパターンを有するシリカ系被膜と、を備えている。このような半導体デバイスとしては、例えば、ダイオード、トランジスタ、化合物半導体、サーミスタ、バリスタ、サイリスタ等の個別半導体、DRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー）、SRAM（スタティック・ランダム・アクセス・メモリー）、EPROM（イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、マスクROM（マスク・リード・オンリー・メモリー）、EEPROM（電気的・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、フラッシュメモリー等の記憶素子、マイクロプロセッサ、DSP、ASIC等の理論回路素子、MMIC（モノリシック・マイクロウェーブ集積回路）に代表される化合物半導体等の集積回路素子、混成集積回路（ハイブリッドIC）、発光ダイオード、電荷結合素子等の光電変換素子が挙げられる。

[0056] また、多層配線板としては、例えば、MCM等の高密度配線板が挙げられる。

[0057] [太陽電池システム]

本実施形態の太陽電池システムは、前記半導体デバイスを備えている。前述の半導体デバイスの中で、光電変換素子は太陽電池システムに使用される半導体デバイスであり、昨今の環境問題の影響もあって開発が活発になされている。代表的な光電変換素子としては、半導体のSiウェハにドーパントと呼ばれる不純物を拡散させて、p-n接合を形成したものが挙げられる。このような光電変換素子においては、太陽電池の高効率化のため、ドーパントの非拡散領域と拡散領域が1枚のSiウェハ上に混在するような素子を作製する場合がある。そのような場合、非拡散領域に拡散防止マスクを形成する必要が生じる。これまで、拡散防止マスクはCVD等で形成したシリカ系被膜をフォトリソグラフィ法でパターン化して得ていた。しかし、本実施形態のインクジェット用シリカ系被膜形成組成物を用いれば、インクジェッ

トによってパターン化したシリカ系被膜を得ることができ、工程数の削減や必要材料の削減が可能のため、有用である。

[0058] また、本実施形態に係るシリカ系被膜は、液晶用部品、光導波路、フォトレジスト等の用途としても使用することができるが、使用用途はこの限りではない。

実施例

[0059] 以下、実験例に基づき本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実験例に何ら制限されるものではない。

[0060] (ケイ素化合物Aの調製)

テトラエトキシシラン66.2gと、フェニルトリエトキシシラン76.1gとを、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(沸点188℃)21.3gに溶解させた溶液中に、マレイン酸0.4gを溶解させた水36.0gを攪拌下で10分間かけて滴下し、10時間反応させて200gのケイ素化合物溶液を得た。このとき、テトラエトキシシランのモル量 M_1 に対するフェニルトリエトキシシランのモル量 M_2 の比 M_2/M_1 は1.0であった。その後、エバポレータを用いて、前記ケイ素化合物溶液全量が95g以下になるまで、減圧留去した。その後、ケイ素化合物溶液全量が100gになるまでジプロピレングリコールモノメチルエーテルを加えてケイ素化合物Aを得た。この時点でのケイ素化合物Aのシロキサン樹脂固形分濃度は60質量%であった。

[0061] (ケイ素化合物Bの調製)

テトラエトキシシラン66.2gと、フェニルトリエトキシシラン76.1gとを、トリエチレングリコールジメチルエーテル(沸点216℃)21.3gに溶解させた溶液中に、マレイン酸0.4gを溶解させた水36.0gを攪拌下で10分間かけて滴下し、10時間反応させて200gのケイ素化合物溶液を得た。このとき、テトラエトキシシランのモル量 M_1 に対するフェニルトリエトキシシランのモル量 M_2 の比 M_2/M_1 は1.0であった。その後、エバポレータを用いて、前記ケイ素化合物溶液全量が95g以下になる

まで、減圧留去した。その後、ケイ素化合物溶液全量が100gになるまでトリエチレングリコールジメチルエーテルを加えてケイ素化合物Bを得た。この時点でのケイ素化合物Bのシロキサン樹脂固形分濃度は60質量%であった。

[0062] (ケイ素化合物Cの調製)

テトラエトキシシラン66.2gと、フェニルトリエトキシシラン76.1gとを、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(沸点273℃)21.3gに溶解させた溶液中に、マレイン酸0.4gを溶解させた水36.0gを攪拌下で10分間かけて滴下し、10時間反応させて200gのケイ素化合物溶液を得た。このとき、テトラエトキシシランのモル量 M_1 に対するフェニルトリエトキシシランのモル量 M_2 の比 M_2/M_1 は1.0であった。その後、エバポレータを用いて、前記ケイ素化合物溶液全量が95g以下になるまで、減圧留去した。その後、ケイ素化合物溶液全量が100gになるまでテトラエチレングリコールジメチルエーテルを加えてケイ素化合物Cを得た。この時点でのケイ素化合物Cのシロキサン樹脂固形分濃度は60質量%であった。

[0063] [実験例1]

前記ケイ素化合物Aに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711(楠本化成株式会社製、商品名。ディスパロンは登録商標)を0.3g添加・攪拌し、2-プロパノール(沸点82℃)を17.2g添加した。この時点で、2-プロパノール(沸点82℃)の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル(沸点188℃)の含有量の合計量に対する2-プロパノールの含有量の質量比は0.3であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は51%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.3であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物A-1を作製した。

[0064] [実験例2]

前記ケイ素化合物Aに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711を0.3g添加・攪拌し、2-プロパノール（沸点82℃）を26.7g添加した。この時点で、2-プロパノール（沸点82℃）の含有量とジブロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）の含有量の合計量に対する2-プロパノールの含有量の質量比は0.4であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は47%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.4であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物A-2を作製した。

[0065] [実験例3]

前記ケイ素化合物Aに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711を0.3g添加・攪拌し、2-プロパノール（沸点82℃）を40.0g添加した。この時点で、2-プロパノール（沸点82℃）の含有量とジブロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）の含有量の合計量に対する2-プロパノールの含有量の質量比は0.5であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は43%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.5であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物A-3を作製した。

[0066] [実験例4]

前記ケイ素化合物Aに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711を0.3g添加・攪拌し、1-プロパノール（沸点97℃）を17.2g添加した。この時点で、1-プロパノール（沸点97℃）の含有量とジブロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）の含有量の合計量に対する1-プロパノールの含有量の質量比は0.3であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は51%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.3であるこの混合溶媒を添加し

、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物 A-4 を作製した。

[0067] [実験例 5]

前記ケイ素化合物 B に、シリコン系表面調整剤であるディスパロン 1711 を 0.3 g 添加・攪拌し、2-プロパノール（沸点 82℃）を 17.2 g 添加した。この時点で、2-プロパノール（沸点 82℃）の含有量とジメチルトリグリコール（沸点 216℃）の含有量の合計量に対する 2-プロパノールの含有量の質量比は 0.3 であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は 51% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 20% になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が 0.3 であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物 A-5 を作製した。

[0068] [実験例 6]

前記ケイ素化合物 B に、シリコン系表面調整剤であるディスパロン 1711 を 0.3 g 添加・攪拌し、2-プロパノール（沸点 82℃）を 40.0 g 添加した。この時点で、2-プロパノール（沸点 82℃）の含有量とジメチルトリグリコール（沸点 216℃）の含有量の合計量に対する 2-プロパノールの含有量の質量比は 0.5 であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は 43% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 20% になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が 0.5 であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物 A-6 を作製した。

[0069] [実験例 7]

前記ケイ素化合物 B に、シリコン系表面調整剤であるディスパロン 1711 を 0.3 g 添加・攪拌し、1-プロパノール（沸点 97℃）を 17.2 g 添加した。この時点で、1-プロパノール（沸点 97℃）の含有量とジメチルトリグリコール（沸点 216℃）の含有量の合計量に対する 1-プロパノールの含有量の質量比は 0.3 であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は 51% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 20% になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が 0.3 であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物 A-7 を作製した。

0%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.3であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物A-7を作製した。

[0070] [実験例8]

前記ケイ素化合物Aに、シリコン系表面調整剤であるディスポロン1711を0.3g添加・攪拌し、2-プロパノール（沸点82℃）を10.0g添加した。この時点で、2-プロパノール（沸点82℃）の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）の含有量の合計量に対する2-プロパノールの含有量の質量比は0.2であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は55%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.2であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物a-1を作製した。

[0071] [実験例9]

前記ケイ素化合物Aに、シリコン系表面調整剤であるディスポロン1711を0.3g添加・攪拌し、2-プロパノール（沸点82℃）を60.0g添加した。この時点で、2-プロパノール（沸点82℃）の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）の含有量の合計量に対する2-プロパノールの含有量の質量比は0.6であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は38%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.6であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物a-2を作製した。

[0072] [実験例10]

前記ケイ素化合物Aに、2-プロパノール（沸点82℃）を26.7g添加した。この時点で、2-プロパノール（沸点82℃）の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）の含有量の合計量に対する2-プロパノールの含有量の質量比は0.4であった。また、この時点で

のシロキサン樹脂固形分濃度は47%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.4であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物a-3を作製した。

[0073] [実験例11]

前記ケイ素化合物Aに、シリコン系表面調整剤であるディスポロン1711を0.3g添加・攪拌し、酢酸イソブチル（沸点118℃）を17.2g添加した。この時点で、酢酸イソブチル（沸点118℃）の含有量とジブピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）の含有量の合計量に対する酢酸イソブチルの含有量の質量比は0.3であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は51%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.3であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物a-4を作製した。

[0074] [実験例12]

前記ケイ素化合物Cに、シリコン系表面調整剤であるディスポロン1711を0.3g添加・攪拌し、2-プロパノール（沸点82℃）を40.0g添加した。この時点で、2-プロパノール（沸点82℃）の含有量とテトラエチレングリコールジメチルエーテル（沸点273℃）の含有量の合計量に対する2-プロパノールの含有量の質量比は0.5であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は43%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.5であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物a-5を作製した。

[0075] [実験例13]

前記ケイ素化合物Aに、シリコン系表面調整剤であるディスポロン1711を0.3g添加・攪拌し、酢酸イソブチル（沸点118℃）を26.7g添加した。この時点で、酢酸イソブチル（沸点118℃）の含有量とジブ

ロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点 188℃）の含有量の合計量に対する酢酸イソブチルの含有量の質量比は 0.4 であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は 47% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 20% になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点溶媒の含有量の質量比が 0.4 であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物 B-1 を作製した。

[0076] [実験例 14]

前記ケイ素化合物 A に、シリコン系表面調整剤であるディスパロン 1711 を 0.3 g 添加・攪拌し、酢酸イソブチル（沸点 118℃）を 40.0 g 添加した。この時点で、酢酸イソブチル（沸点 118℃）の含有量とジブロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点 188℃）の含有量の合計量に対する酢酸イソブチルの含有量の質量比は 0.5 であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は 43% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 20% になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が 0.5 であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物 B-2 を作製した。

[0077] [実験例 15]

前記ケイ素化合物 A に、シリコン系表面調整剤であるディスパロン 1711 を 0.3 g 添加・攪拌し、酢酸イソブチル（沸点 118℃）を 60.0 g 添加した。この時点で、酢酸イソブチル（沸点 118℃）の含有量とジブロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点 188℃）の含有量の合計量に対する酢酸イソブチルの含有量の質量比は 0.6 であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は 38% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 20% になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が 0.6 であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物 B-3 を作製した。

[0078] [実験例 16]

前記ケイ素化合物 A に、シリコン系表面調整剤であるディスパロン 17

11を0.3g添加・攪拌し、酢酸ブチル（沸点126℃）を26.7g添加した。この時点で、酢酸ブチル（沸点126℃）の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）の含有量の合計量に対する酢酸ブチルの含有量の質量比は0.4であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は47%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.4である混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物B-4を作製した。

[0079] [実験例17]

前記ケイ素化合物Bに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711（楠本化成）を0.3g添加・攪拌し、酢酸イソブチル（沸点118℃）を26.7g添加した。この時点で、酢酸イソブチル（沸点118℃）の含有量とジメチルトリグリコール（沸点216℃）の含有量の合計量に対する酢酸イソブチルの含有量の質量比は0.4であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は47%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.4であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物B-5を作製した。

[0080] [実験例18]

前記ケイ素化合物Bに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711を0.3g添加・攪拌し、酢酸イソブチル（沸点118℃）を60.0g添加した。この時点で、酢酸イソブチル（沸点118℃）の含有量とジメチルトリグリコール（沸点216℃）の含有量の合計量に対する酢酸イソブチルの含有量の質量比は0.6であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は38%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.6であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物B-6を作製した。

[0081] [実験例 19]

前記ケイ素化合物 B に、シリコン系表面調整剤であるディスパロン 1711 を 0.3 g 添加・攪拌し、酢酸ブチル（沸点 126℃）を 26.7 g 添加した。この時点で、酢酸ブチル（沸点 126℃）の含有量とジメチルトリグリコール（沸点 216℃）の含有量の合計量に対する酢酸ブチルの含有量の質量比は 0.4 であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は 47% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 20% になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が 0.4 であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物 B-7 を作製した。

[0082] [実験例 20]

前記ケイ素化合物 A に、シリコン系表面調整剤であるディスパロン 1711 を 0.3 g 添加・攪拌し、酢酸イソブチル（沸点 118℃）を 17.2 g 添加した。この時点で、酢酸イソブチル（沸点 118℃）の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点 188℃）の含有量の合計量に対する酢酸イソブチルの含有量の質量比は 0.3 であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は 51% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 20% になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が 0.3 であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物 b-1 を作製した。

[0083] [実験例 21]

上記ケイ素化合物 A に、シリコン系表面調整剤であるディスパロン 1711 を 0.3 g 添加・攪拌し、酢酸イソブチル（沸点 118℃）を 93.5 g 添加した。この時点で、酢酸イソブチル（沸点 118℃）の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点 188℃）の含有量の合計量に対する酢酸イソブチルの含有量の質量比は 0.7 であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は 31% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 20% になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に

対する低沸点成分の含有量の質量比が0.7であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物b-2を作製した。

[0084] [実験例22]

前記ケイ素化合物Aに、酢酸イソブチル（沸点118℃）を40.0g添加した。この時点で、酢酸イソブチル（沸点118℃）の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）の含有量の合計量に対する酢酸イソブチルの含有量の質量比は0.5であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は43%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.5であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物b-3を作製した。

[0085] [実験例23]

前記ケイ素化合物Aに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711を0.3g添加・攪拌し、2-プロパノール（沸点82℃）を60.0g添加した。この時点で、2-プロパノール（沸点82℃）の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）の含有量の合計量に対する2-プロパノールの含有量の質量比は0.6であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は38%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.6であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物b-4を作製した。

[0086] [実験例24]

前記ケイ素化合物Aに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711を0.3g添加・攪拌し、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点150℃）を26.7g添加した。この時点で、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点150℃）の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）の含有量の合計量に対するプロピレングリコールモノプロピルエーテルの含有量の質量比は0.4であった。ま

た、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は47%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.4であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物b-5を作製した。

[0087] [実験例25]

前記ケイ素化合物Cに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711を0.3g添加・攪拌し、酢酸イソブチル（沸点118℃）を60.0g添加した。この時点で、酢酸イソブチル（沸点118℃）含有量とテトラエチレングリコールジメチルエーテル（沸点273℃）の含有量の合計量に対する酢酸イソブチルの含有量の質量比は0.6であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は38%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.6であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物b-6を作製した。

[0088] [実験例26]

前記ケイ素化合物Aに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711を0.3g添加・攪拌し、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点150℃）を40.0g添加した。この時点で、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点150℃）の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）の含有量の合計量に対するプロピレングリコールモノプロピルエーテルの含有量の質量比は0.5であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は43%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.5であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物C-1を作製した。

[0089] [実験例27]

前記ケイ素化合物Aに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711を0.3g添加・攪拌し、プロピレングリコールモノプロピルエーテル

(沸点 150℃) を 60.0 g 添加した。この時点で、プロピレングリコールモノプロピルエーテル (沸点 150℃) の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル (沸点 188℃) の含有量の合計量に対するプロピレングリコールモノプロピルエーテルの含有量の質量比は 0.6 であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は 38% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 20% になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が 0.6 であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物 C-2 を作製した。

[0090] [実験例 28]

前記ケイ素化合物 A に、シリコン系表面調整剤であるディスパロン 1711 を 0.3 g 添加・攪拌し、プロピレングリコールモノプロピルエーテル (沸点 150℃) を 93.5 g 添加した。この時点で、プロピレングリコールモノプロピルエーテル (沸点 150℃) の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル (沸点 188℃) の含有量の合計量に対するプロピレングリコールモノプロピルエーテルの含有量の質量比は 0.7 であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は 31% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 20% になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が 0.7 であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物 C-3 を作製した。

[0091] [実験例 29]

前記ケイ素化合物 A に、シリコン系表面調整剤であるディスパロン 1711 を 0.3 g 添加・攪拌し、シクロヘキサノン (沸点 156℃) を 40.0 g 添加した。この時点で、シクロヘキサノン (沸点 156℃) の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル (沸点 188℃) の含有量の合計量に対するシクロヘキサノンの含有量の質量比は 0.5 であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は 43% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 20% になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が 0.5 であるこの混合溶媒を添

加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物C-4を作製した。

[0092] [実験例30]

前記ケイ素化合物Bに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711（楠本化成）を0.3g添加・攪拌し、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点150℃）を40.0g添加した。この時点で、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点150℃）の含有量とジメチルトリグリコール（沸点216℃）の含有量の合計量に対するプロピレングリコールモノプロピルエーテルの含有量の質量比は0.5であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は43%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.5であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物C-5を作製した。

[0093] [実験例31]

前記ケイ素化合物Bに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711を0.3g添加・攪拌し、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点150℃）を93.5g添加した。この時点で、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点150℃）含有量とジメチルトリグリコール（沸点216℃）の含有量の合計量に対するプロピレングリコールモノプロピルエーテルの含有量の質量比は0.7であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は31%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.7であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物C-6を作製した。

[0094] [実験例32]

前記ケイ素化合物Bに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711を0.3g添加・攪拌し、シクロヘキサノン（沸点156℃）を40.0g添加した。この時点で、シクロヘキサノン（沸点156℃）含有量とジメチルトリグリコール（沸点216℃）の含有量の合計量に対するシクロヘ

キサノンの含有量の質量比は0.5であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は43%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.5であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物C-7を作製した。

[0095] [実験例33]

前記ケイ素化合物Aに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711を0.3g添加・攪拌し、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点150℃）を26.7g添加した。この時点で、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点150℃）の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）の含有量の合計量に対するプロピレングリコールモノプロピルエーテルの含有量の質量比は0.4であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は47%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.4であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物c-1を作製した。

[0096] [実験例34]

前記ケイ素化合物Aに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711を0.3g添加・攪拌し、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点150℃）を160.0g添加した。この時点で、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点150℃）の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）の含有量の合計量に対するプロピレングリコールモノプロピルエーテルの含有量の質量比は0.8であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は23%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.8であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物c-2を作製した。

[0097] [実験例35]

前記ケイ素化合物Aに、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点150℃）を26.7g添加した。この時点で、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点150℃）の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）の含有量の合計量に対するプロピレングリコールモノプロピルエーテルの含有量の質量比は0.4であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は47%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.4であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物c-3を作製した。

[0098] [実験例36]

前記ケイ素化合物Aに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711を0.3g添加・攪拌し、2-プロパノール（沸点82℃）を93.5g添加した。この時点で、2-プロパノール（沸点82℃）の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）の含有量の合計量に対する2-プロパノールの含有量の質量比は0.7であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は31%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.7であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物c-4を作製した。

[0099] [実験例37]

前記ケイ素化合物Aに、シリコン系表面調整剤であるディスパロン1711を0.3g添加・攪拌し、酢酸イソブチル（沸点118℃）を93.5g添加した。この時点で、酢酸イソブチル（沸点118℃）の含有量とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）の含有量の合計量に対する酢酸イソブチルの含有量の質量比は0.7であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は31%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が20%になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が0.7であるこの混合溶媒を添加し、

インクジェット用シリカ系被膜形成組成物 c-5 を作製した。

[0100] [実験例 38]

前記ケイ素化合物 C に、シリコン系表面調整剤であるディスパロン 1711 を 0.3 g 添加・攪拌し、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点 150℃）を 93.5 g 添加した。この時点で、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点 150℃）の含有量とテトラエチレングリコールジメチルエーテル（沸点 273℃）の含有量の合計量に対するプロピレングリコールモノプロピルエーテルの含有量の質量比は 0.7 であった。また、この時点でのシロキサン樹脂固形分濃度は 31% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 20% になるまで、高沸点成分と低沸点成分の合計含有量に対する低沸点成分の含有量の質量比が 0.7 であるこの混合溶媒を添加し、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物 c-6 を作製した。

[0101] このようにして得られた実験例 1～38 のインクジェット用シリカ系被膜形成組成物について、以下の評価を実施した。

[0102] [再吐出時のノズル目詰まり評価]

再吐出時のノズル目詰まり評価においては、（株）マイクロジェット社製の NanoPrinter-1100 Standard のインクジェット吐出機を用いた。

<目詰まり評価 A>

室温（23℃）下で吐出（3分）、未吐出（20分）、吐出（30秒）、未吐出（20分）、吐出（30秒）の順序でインク（各インクジェット用シリカ系被膜形成組成物）の吐出と未吐出を繰り返した際に、ノズル目詰まりすることなくインクが吐出されているかどうかを判定した。

<目詰まり評価 B>

室温（23℃）下で吐出（3分）、未吐出（10分）、吐出（30秒）、未吐出（10分）、吐出（30秒）の順序でインク（各インクジェット用シリカ系被膜形成組成物）の吐出と未吐出を繰り返した際に、ノズル目詰まりすることなくインクが吐出されているかどうかを判定した。

＜目詰まり評価C＞

室温（23℃）下で吐出（3分）、未吐出（5分）、吐出（30秒）、未吐出（5分）、吐出（30秒）の順序でインク（各インクジェット用シリカ系被膜形成組成物）の吐出と未吐出を繰り返した際に、ノズル目詰まりすることなくインクが吐出されているかどうかを判定した。

[0103] [描画パターンの滲みの評価]

描画パターンの滲みは以下のようにして評価した。まず、NanoPrinter-1100 Standardのインクジェット吐出機を用いてインク（各インクジェット用シリカ系被膜形成組成物）を吐出し、70℃に加熱した鏡面Siウエハ上に所定のパターンを描画した。この時、装置の描画条件を「幅800μm、長さ20000μm、膜厚1.2μm」に設定した。そして、描画したパターン実寸法幅が、前記800μmの120%である960μm以下である場合をA評価、前記800μmの125%である1000μm以下である場合をB評価、前記800μmの130%である1040μm以下である場合をC評価、1040μmを超える場合をD評価として滲みの評価を行った。

[0104] 実験例1～38のインクジェット用シリカ系被膜形成組成物の組成、並びに前記の評価結果を、表1～表6に示す。

[0105] [表1]

			実験例						
			1	2	3	4	5	6	7
ケイ素化合物	種類		A	A	A	A	B	B	B
溶媒	沸点 (°C)	第1の溶媒	82	82	82	97	82	82	97
		第2の溶媒	188	188	188	188	216	216	216
	C ₁ ／(C ₁ ＋C ₂)		0.3	0.4	0.5	0.3	0.3	0.5	0.3
表面調整剤			添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加
ノズル目詰まりの有無	目詰まり評価A		あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	目詰まり評価B		あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし
	目詰まり評価C		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
描画パタンの滲み (パターン実寸法(μm))			A (960)	A (940)	A (920)	A (960)	A (960)	A (920)	A (960)
備考			A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7

[0106]

[表2]

			実験例				
			8	9	10	11	12
ケイ素化合物	種類		A	A	A	A	C
溶媒	沸点 (℃)	第1の溶媒	82	82	82	118	82
		第2の溶媒	188	188	188	188	－
		その他の溶媒	－	－	－	－	273
	C ₁ ／(C ₁ ＋C ₂)		0.2	0.6	0.4	0.3	0.5*
表面調整剤			添加	添加	なし	添加	添加
ノズル目詰まり の有無	目詰まり評価A		あり	あり	あり	あり	あり
	目詰まり評価B		なし	あり	あり	なし	あり
	目詰まり評価C		なし	あり	なし	なし	なし
描画パタンの滲み (パターン実寸法(μm))			C (1040)	測定 せず	D (1060)	D (1050)	C (1040)
備考			a-1	a-2	a-3	a-4	a-5

*第1の溶媒及びその他の溶媒の合計含有量に対する第1の溶媒の含有量の質量比を表す。

[0107] [表3]

			実験例						
			13	14	15	16	17	18	19
ケイ素化合物	種類		A	A	A	A	B	B	B
溶媒	沸点 (°C)	第1の溶媒	118	118	118	126	118	118	126
		第2の溶媒	188	188	188	188	216	216	216
	C ₁ ／(C ₁ ＋C ₂)		0.4	0.5	0.6	0.4	0.4	0.6	0.4
表面調整剤			添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加
ノズル目詰まり の有無	目詰まり評価A		あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	目詰まり評価B		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	目詰まり評価C		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
描画パタンの滲み (パターン実寸法(μm))			B (1000)	B (990)	B (980)	B (1000)	B (1000)	B (980)	B (1000)
備考			B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7

[0108]

[表4]

			実験例					
			20	21	22	23	24	25
ケイ素化合物	種類		A	A	A	A	A	C
溶媒	沸点 (℃)	第1の溶媒	118	118	118	82	150	118
		第2の溶媒	188	188	188	188	188	－
		その他の溶媒	－	－	－	－	－	273
	C ₁ ／(C ₁ ＋C ₂)		0.3	0.7	0.5	0.6	0.4	0.6*
表面調整剤			添加	添加	なし	添加	添加	添加
ノズル目詰まり の有無	目詰まり評価A		あり	あり	あり	あり	なし	あり
	目詰まり評価B		なし	あり	なし	あり	なし	なし
	目詰まり評価C		なし	あり	なし	あり	なし	なし
描画パタンの滲み (パターン実寸法(μm))			D (1050)	測定 せず	D (1110)	測定 せず	D (1090)	D (1090)
備考			b-1	b-2	b-3	b-4	b-5	b-6

*第1の溶媒及びその他の溶媒の合計含有量に対する第1の溶媒の含有量の質量比を表す。

[0109] [表5]

			実験例						
			26	27	28	29	30	31	32
ケイ素化合物	種類		A	A	A	A	B	B	B
溶媒	沸点 (°C)	第1の溶媒	150	150	150	156	150	150	156
		第2の溶媒	188	188	188	188	216	216	216
	C ₁ ／(C ₁ ＋C ₂)		0.5	0.6	0.7	0.5	0.5	0.7	0.5
表面調整剤			添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加
ノズル目詰まり の有無	目詰まり評価A		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	目詰まり評価B		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	目詰まり評価C		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
描画パタンの滲み (パターン実寸法(μm))			C (1040)	C (1020)	C (1010)	C (1040)	C (1040)	C (1010)	C (1040)
備考			C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7

[0110]

[表6]

			実験例					
			33	34	35	36	37	38
ケイ素化合物	種類		A	A	A	A	A	C
溶媒	沸点 (°C)	第1の溶媒	150	150	150	82	118	150
		第2の溶媒	188	188	188	188	188	－
		その他の溶媒	－	－	－	－	－	273
		C ₁ ／(C ₁ ＋C ₂)	0.4	0.8	0.4	0.7	0.7	0.7*
表面調整剤			添加	添加	なし	添加	添加	添加
ノズル目詰まり の有無	目詰まり評価A		なし	あり	なし	あり	あり	なし
	目詰まり評価B		なし	なし	なし	あり	あり	なし
	目詰まり評価C		なし	なし	なし	あり	あり	なし
描画パタンの滲み (パターン実寸法(μm))			D (1090)	測定 せず	D (1180)	測定 せず	測定 せず	D (1130)
備考			c-1	c-2	c-3	c-4	c-5	c-6

*第1の溶媒及びその他の溶媒の合計含有量に対する第1の溶媒の含有量の質量比を表す。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（I）で表される化合物を加水分解縮合して得られるケ

イ素化合物と、溶媒と、表面調整剤と、を含有し、

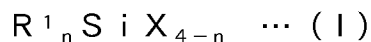
前記溶媒は、沸点が80～160℃である第1の溶媒及び沸点が180～230℃である第2の溶媒を含み、

前記第1の溶媒及び前記第2の溶媒の合計含有量に対する前記第1の溶媒の含有量の質量比が、下記条件A、B又はCで表される関係を満足する、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物。

条件A：前記第1の溶媒の沸点が80～100℃の場合、前記質量比が0.3～0.5である。

条件B：前記第1の溶媒の沸点が100～130℃の場合、前記質量比が0.4～0.6である。

条件C：前記第1の溶媒の沸点が130～160℃の場合、前記質量比が0.5～0.7である。



[式中、R¹は炭素数1～20の有機基を示し、Xは加水分解性基を示し、nは0～2の整数を示す。ただし、nが2のとき、複数存在するR¹は同一でも異なってもよく、nが0～2のとき、複数存在するXは同一でも異なってもよい。]

[請求項2] 前記表面調整剤がシリコーン系表面調整剤である、請求項1記載の組成物。

[請求項3] インクジェット法により、請求項1又は2に記載の組成物を基板上に吐出してパターン描画を行い描画パターン膜を形成する工程と、

前記描画パターン膜を硬化させてパターンを有するシリカ系被膜を得る工程と、

を備えるシリカ系被膜の形成方法。

[請求項4] 基板と、請求項3に記載の方法により前記基板上に形成されたパターンを有するシリカ系被膜と、を備える半導体デバイス。

[請求項5] 請求項4に記載の半導体デバイスを備える太陽電池システム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/069198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D183/06(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)

C09D11/00, C09D7/12, C09D183/06, 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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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.
X	JP 9-329707 A (Toray Industries, Inc.), 22 December 1997 (22.12.1997), claim 1; paragraphs [0019], [0023] to [0056]; example 6 (Family: none)	1-4
X	JP 10-048619 A (Toray Industries, Inc.), 20 February 1998 (20.02.1998), claim 1; paragraphs [0016], [0020] to [0047]; example 5 (Family: none)	1-4

☒ 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
20 September, 2011 (20.09.11)Date of mailing of the international search report
27 September, 2011 (27.09.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/069198

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 2003-246948 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 September 2003 (05.09.2003), claims 1, 7; paragraphs [0029] to [0030], [0035] to [0059]; examples E11, E12 (Family: none)	1
P, X	JP 2011-119341 A (Sharp Corp.), 16 June 2011 (16.06.2011), claims 1, 3, 5, 9; paragraphs [0018], [0052] to [0061], [0070], [0093] to [0114] (Family: none)	1-5
A	WO 2009/125787 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims 1, 12; paragraphs [0043] to [0047], [0058] to [0070] & JP 2009-253127 A & US 2011/0017291 A1 & DE 112009000792 T & CN 101990700 A & KR 10-2010-0134720 A	1-5
A	JP 2011-000766 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims 1, 5; paragraphs [0060] to [0064], [0078] to [0100] (Family: none)	1-5
A	JP 2002-361906 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 December 2002 (18.12.2002), paragraphs [0070] to [0072] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D11/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D183/06(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. C09D11/00, C09D7/12, C09D183/06, 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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
X	JP 9-329707 A (東レ株式会社) 1997.12.22, 【請求項 1】, 段落【0019】,【0023】 - 【0056】 実施例 6 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 10-048619 A (東レ株式会社) 1998.02.20, 【請求項 1】, 段落【0016】,【0020】 - 【0047】 実施例 5 (ファミリーなし)	1-4

☒ 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 0 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 9 . 2 0 1 1

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)

仁 科 努

4 V

4 0 7 9

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

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
X	JP 2003-246948 A (松下電器産業株式会社) 2003.09.05, 【請求項 1】, 【請求項 7】, 段落【0029】 - 【0030】, 【0035】 - 【0059】 実施例 E 1 1, E 1 2 (ファミリーなし)	1
P, X	JP 2011-119341 A (シャープ株式会社) 2011.06.16, 【請求項 1】, 【請求項 3】, 【請求項 5】, 【請求項 9】, 段落【0018】, 【0052】 - 【0061】, 【0070】, 【0093】 - 【0114】 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2009/125787 A1 (東京応化工業株式会社) 2009.10.15, 【請求項 1】, 【請求項 1 2】, 段落【0043】 - 【0047】, 【0058】 - 【0070】 & JP 2009-253127 A & US 2011/0017291 A1 & DE 112009000792 T & CN 101990700 A & KR 10-2010-0134720 A	1-5
A	JP 2011-000766 A (東京応化工業株式会社) 2011.01.06, 【請求項 1】, 【請求項 5】, 段落【0060】 - 【0064】, 【0078】 - 【0100】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2002-361906 A (松下電器産業株式会社) 2002.12.18, 段落【0070】 - 【0072】 (ファミリーなし)	1-5