

(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 10 月 26 日(26.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/144291 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2006.01) *H01L 21/312* (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057555
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 23 日(23.03.2012)
- (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 2011-095971 2011 年 4 月 22 日(22.04.2011) JP
特願 2011-183951 2011 年 8 月 25 日(25.08.2011) 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): 岡田 悠平 (OKADA Yuuhei) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 吉川 貴浩 (YOSHIKAWA Takahiro) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 野部 茂 (NOBE Shigeru) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 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, RW, 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, 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: SILICA-COATING-FORMING COMPOSITION FOR USE WITH INKJETS, METHOD FOR FORMING SILICA COATING, 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 silica-coating-forming composition for use with inkjets, said composition containing the following: a silicon compound obtained by hydrolytic polycondensation of a compound represented by the general formula $R^1_nSiX_{4-n}$ (R^1 representing a C_{1-20} organic group, X representing a hydrolyzable group, and n representing an integer from 0 to 2); solvents including gamma-butyrolactone, a second solvent having a boiling point of 80°C to 100°C, and a third solvent having a boiling point of 180°C to 230°C; and a surface conditioner. Gamma-butyrolactone constitutes at least 20% of the total mass of the solvents, and the second solvent constitutes 20% to 50% of the total mass of the solvents.

(57) 要約: 本発明は、一般式 $R^1_nSiX_{4-n}$ 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と、溶媒と、表面調整剤と、を含有し、溶媒は、 γ -ブチロラクトン、沸点が 80~100°C である第 2 の溶媒及び沸点が 180~230°C である第 3 の溶媒を含み、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比が 0.2 以上であり、溶媒の全質量に対する第 2 の溶媒の質量比が 0.2~0.5 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、 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。

WO 2012/144291 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、透明性及び耐摩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、耐熱性及びバリア性の点から、配線間の絶縁膜、素子分離膜及びマスク材といった用途に適用されており、液晶デバイスにおいては、絶縁性、耐熱性及び透明性の点から、素子の保護膜等の用途に適用されている。

[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、緻密なシリカ系被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。塗布法としてはスピンコート法、スプレー法、浸漬法、ロールコート法及び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系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又は水を用いる場合、あるいは、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による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] また、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、描画パターンの断面形状が矩形である又は矩形に近いことが望まれる。例えば、このようなシリカ系被膜形成組成物を用いて絶縁膜を形成する場合、パターン断面形状が矩形ではない（すなわち、絶縁膜の膜厚が膜縁部にかけて低下している）と、絶縁性が局所的に低下してしまい、その結果デバイス特性を低下させる場合がある。
- [0009] このように、インクジェットノズルが目詰まりを起こさず、かつ、描画パターンの断面形状を矩形とするためには、シリカ系被膜形成組成物を含有するインクが、

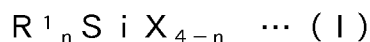
- (1) インクがノズル先端部で乾燥しないこと、
 - (2) インクの微小な液滴が塗布対象である表面に着弾した時、その液滴が濡れ広がりにくいこと、
- という特性を両立することが必要となる。しかしながら、これらの特性を両立することは非常に困難である。

[0010] 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、より矩形に近い断面形状を有する描画パターンを形成することが可能な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

[0011] 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。

[0012] (1) 下記一般式(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と、溶媒と、表面調整剤と、を含有し、溶媒は、 γ -ブチロラクトン、沸点が80～100℃である第2の溶媒及び沸点が180～230℃である第3の溶媒を含み、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比が0.2以上であり、溶媒の全質量に対する第2の溶媒の質量比が0.2～0.5である、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物。



[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。]

(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)又は(2)に記載の組成物を吐出し

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る工程と、を備えるシリカ系被膜の形成方法。

(4) 基板と、基板上に、(3)に記載の方法により形成されたシリカ系被膜と、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

[0013] 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、より矩形に近い断面形状を有する描画パターンを形成することが可能な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。

[0014] 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。

[0015] 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、かつ、描画時のパターン断面形状を矩形に近づけるためには、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物を含有するインクが、

(1) インクがノズル先端部で乾燥しないこと（以下「ノズル先端部での非乾燥性」ということがある。）と、

(2) インクの微小な液滴が塗布対象である表面に着弾した時、その液滴が濡れ広がりにくいこと（以下「インク着弾時の液滴濡れ広がり抑制」ということがある。）、

という特性を両立することが必要となる。これらの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2の溶媒と高沸点成分であるγ-ブチロラクトン及び第3の溶媒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、溶媒中の全質量に対するγ-ブチロラクトン及び第2の溶媒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γ-ブチロラクトンと第3の溶媒の作用により

ノズル先端部での非乾燥性が、また、主としてγ-ブチロラクトンと第2の溶媒の作用によりインク着弾時の液滴濡れ広がり抑制が、それぞれ高水準で達成されるものと考えられる。なお、本発明においては、第2の溶媒の沸点を80～100℃、第3の溶媒の沸点を180～230℃とし、溶媒の全質量に対するγ-ブチロラクトンの質量比が0.2以上で、かつ溶媒の全質量に対する第2の溶媒の質量比が0.2～0.5としている。これは、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物を含有するインクのノズル先端部での非乾燥性と、インク着弾時の液滴濡れ広がり抑制の両立の点から、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。

[0016] さらに、インクの微小な液滴が塗布対象である表面に着弾した時、その液滴が濡れ広がり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、被塗布物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、インク着弾時の液滴の濡れ広がりが抑制されることが考えられる。より具体的には、インク着弾時の液滴の濡れ広がり、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）塗膜表面からの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

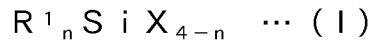
[0017] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0018] [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。

[0019] （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) γ -ブチロラクトン、沸点が80～100℃である第2の溶媒及び沸点が180～230℃である第3の溶媒（ただし、 γ -ブチロラクトンを除く）を含有し、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比が0.2以上であり、かつ、溶媒の全質量に対する第2の溶媒の質量比が0.2～0.5である溶媒。

(C) 表面調整剤。

[0020] 以下、(A)成分、(B)成分、(C)成分のそれぞれについて詳述する。

[0021] (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（以下、場合により「組成物」という）は、前記一般式(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を必須成分とする。

[0022] 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(I)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。

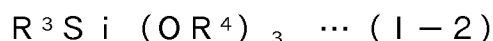
[0023] 前記一般式(I)の X としては、加水分解により脱離しうる基として知られているものを特に制限なく選択することができ、具体的には、例えば、アルコキシ基、ハロゲン基、アセトキシ基、イソシアネート基及びヒドロキシル基が挙げられ、中でもアルコキシ基であることが好ましい。 X をアルコキシ基とすることにより、得られるケイ素化合物の液状安定性や得られる組成物中のハロゲン濃度を抑制することが可能となる。

[0024] X がアルコキシ基である場合、前記一般式(I)で表される化合物はアル

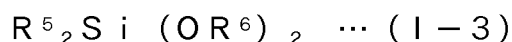
コキシシランである。アルコキシシランとしては、下記一般式（１－１）で表されるテトラアルコキシシラン、下記一般式（１－２）で表されるトリアルコキシシラン、下記一般式（１－３）で表されるジアルコキシシラン等が挙げられる。アルコキシシランは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。



[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。]

[0026] 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原子に置換されたものであってもよい。

[0027] 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*－プロポキシシラン及び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取り扱いが容易な点から、テトラエトキシシランを用いることが好ましい。

[0028] 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、メチルトリー－*n*－プロポキシ

シラン、メチルトリーi s oープロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリーnープロポキシシラン、エチルトリーi s oープロポキシシラン、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、プロピルトリーnープロポキシシラン、プロピルトリーi s oープロポキシシラン、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ープロポキシシラン、ブチルトリーi s oープロポキシシラン、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ープロポキシシラン及びフェニルトリーi s oー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取り扱いが容易な点から、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及びフェニルトリエトキシシランを用いることが好ましく、フェニルトリエトキシシランを用いることがより好ましい。

[0029] 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ープロポキシシラン、ジメチルジーi s oープロポキシシラン、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ープロポキシシラン、ジエチルジーi s oープロポキシシラン、ジーnープロピルジメトキシシラン、ジーnープロピルジエトキシシラン、ジーnープロピルジーnープロポキシシラン、ジーnープロピルジーi s oープロポキシシラン、ジーi s oープロピルジメトキシシラン、ジーi s oープロピルジエトキシシラン、ジーi s oープロピルジーnープロポキシシラン、ジーi s oープロピルジーi s oープロポキシシラン、ジーnーブチルジメトキシシラン、ジーnーブチルジエトキシシラン、ジーnーブチルジーi s oープロポキシシラン、ジーi s oープロブチルジメトキシシラン、ジーi s oープロブチルジエトキシシラン、ジーi s oープロブチルジーnープロポキシシラン、ジーi s oープロブチルジーi s oープロポキシシラン、ジーnーブチルジーnープロポキシシラン、ジーnーブチルジーi s oープロポキシシラン、ジーt e r tーブチルジメトキシシラン、ジーt e r tーブチルジエトキシシラン、ジーt e r tーブチルジーnープロポキシシラン、ジーt e r tーブチルジ

ー i s o ープロポキシシラン、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 ープロポキシシラン及びジフェニルジー i s o ープロポキシシラン等が挙げられる。

[0030] 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 (1-3) で表されるアルコキシシランを 2 種以上組み合わせて用いる場合、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、0.3 以上であることがより好ましく、0.5 以上であることが更に好ましく、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。

[0031] 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 ープロピルケトン、メチルー i s o ープロピルケトン、メチルー n ーブチルケトン、メチルー i s o ーブチルケトン、メチルー n ーペンチルケトン、メチルー n ーヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジー i s o ーブチルケトン、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 ーペンタンジオン、アセトニルアセトン、γ ーブチロラクトン及び γ ー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 s o -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、ジオキサン及び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-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-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-*n*-
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
ル及び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*-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-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコ
ールメチルモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-プロ
ピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレン
グリコールメチルモノ-*n*-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-*n*-
ブチルエーテル、トリエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、トリ
エチレングリコールメチルモノ-*n*-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-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチ
ルエーテル、テトラエチレングリコールメチルモノ-*n*-ヘキシルエーテル

、テトラエチレングリコールジ- n -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 -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- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ- n -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルモノ- 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- n -ブチルエーテル、トリプロピレングリコールジ- 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- 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- 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- n -ヘキシルエーテル及びテトラプロピレングリコールジ- 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- 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及び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 *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* -ブチル及び乳酸 *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及び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及び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及びトリプロピレングリコール等のグリコール系溶媒；並びに、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及び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。

[0032] 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又は置換し、得られるシロキサン樹脂又はシロキサン樹脂溶液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。

[0033] 前記の溶媒を用いて一般式（I－1）、一般式（I－2）及び一般式（I－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、SiO₂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。

[0034] また、アルコキシシランを加水分解・重縮合する際、反応時間の短縮及び反応の均一化のため、触媒を添加することが好ましい。触媒としては、酸触媒、アルカリ触媒及び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。

[0035] 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。

[0036] 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の抑制が容易になる。

[0037] 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、 $[(4A + 3B + 2C) \times 0.5] \sim [(4A + 3B + 2C) \times 2]$ の範囲が好ましく、 $[(4A + 3B + 2C) \times 0.5] \sim [4A + 3B + 2C] \times 1$ 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

ぎてゲル化する現象の抑制が容易になる。

[0038] (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、ケイ素化合物及び溶媒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」とは、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、か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。

[0039] <重量平均分子量の測定>

重量平均分子量 (Mw) 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。

[0040] (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、179000、91000、29800、5780、4740、3700、2660）

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：昭和電工株式会社製、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

[0041] 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より良好にすることができる傾向にあり、同様の観点で30質量%以下であることが好ましい。

[0042] （B）成分：溶媒

本実施形態に係る（B）成分は、 γ -ブチロラクトン、沸点が80～100℃である第2の溶媒及び沸点が180～230℃である第3の溶媒を含有し、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比が0.2以上であり、かつ、溶媒の全質量に対する第2の溶媒の質量比が0.2～0.5である溶媒である。なお、本明細書において、「沸点」とは常圧（1気圧）での沸点を意味する。

[0043] γ -ブチロラクトンは、沸点が204℃であり、20℃における表面張力が43.9 dy n / c m（ $43.9 \times 10^{-3} \text{ N / m}$ ）の有機溶媒である。このような沸点と表面張力とを有する γ -ブチロラクトンを溶媒中に含有させることにより、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物を含有するインクのノズル先端部での非乾燥性と、インク着弾時の液滴濡れ広がり抑制との両立が可能となると考えられる。

[0044] 第2の溶媒は、沸点が80℃～100℃であり、沸点がこのような範囲内であれば、特に制限はないが、前記沸点は80℃～95℃であることが好ましく、80℃～90℃であることがより好ましい。第2の溶媒としては、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール及び2-ブタノール等が挙げられる。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。

[0045] 第3の溶媒は、沸点が180℃～230℃である。前記 γ -ブチロラクトンの沸点はこの範囲であるが、第3の溶媒からは除かれる。第3の溶媒の沸点は、180℃～220℃であることがより好ましく、180℃～210℃であることが更に好ましく、180℃～200℃であることが特に好ましい。インクのノズル先端部での非乾燥性と、インク着弾時の液滴濡れ広がり抑制との両立には、前述のとおり、 γ -ブチロラクトンを用いなければならない。一方で、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物中のシロキサン樹脂の溶媒との相溶性向上や、インクの室温下での安定性向上を図るためには、 γ -ブチロラクトンと γ -ブチロラクトン以外の溶媒とを併用することが好ましい。

[0046] 第3の溶媒としては、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の説明で例示した、エーテル系溶媒、グリコール系溶媒、アルキレングリコールモノアルキルエーテル系溶媒、アルキレングリコールジアルキルエーテル系溶媒及び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等が挙げられ、中でも、 γ -ブチロラクトン及び第2の溶媒との相溶性に優れる点で、アルキレングリコールモノアルキルエーテル系溶媒及びグリコール系溶媒を用いることが好ましい。なお、組成物に含まれる第3の溶媒は、1種又は2種以上のいずれであってもよい。

[0047] 本実施形態において、 γ -ブチロラクトン、沸点が80～100℃である第2の溶媒及び沸点が180～230℃である第3の溶媒を含有する溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.2以上であるが、0.2～0.7であることが好ましく、0.2～0.6であることがより好ましい。 γ -ブチロラクトンの質量比をこの範囲内とすることで、組成物を含有するインクを吐出する際のノズル先端部での非乾燥性と、着弾時の液滴濡れ広がり抑制とを両立できる。このため、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かつ描画パターンの断面を矩形に近い形とすることができる。

[0048] また、本実施形態において、 γ -ブチロラクトン、沸点が80～100℃である第2の溶媒及び沸点が180～230℃である第3の溶媒を含有する溶媒の全質量に対する、第2の溶媒の質量比は0.2～0.5であるが、0.25～0.5であることが好ましく、0.3～0.5であることがより好ましい。第2の溶媒の質量比をこの範囲内とすることで、組成物を含有するインクを吐出する際のノズル先端部での非乾燥性と、着弾時の液滴濡れ広がり抑制とを両立できる。このため、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かつ描画パターンの断面を矩形に近い形とすることができる。

[0049] (C) 成分：表面調整剤

本実施形態の組成物は(C)成分として表面調整剤を含有する。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描画パターンの滲み防止が可能となり、描画パターンの断面形状をより矩形に近い形に制御することができる。(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、シリコン系表面調整剤及びノニオン系表面調整剤等を用いることができる。中でも、特にシリコン系表面調整剤を用いることがインク着弾時の液滴濡れ広がりの抑制の上で効果的である。

[0050] (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、0.15質量%以上がより好ましく、0.2質量%以上がさらに好ましい。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、0.9質量%以下がより好ましく、0.8質量%以下がさらに好ましい。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で用いてもよい。

[0051] [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る

工程と、を備える。

[0052] (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（連続吐外型）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。

[0053] オンデマンド型には、電圧を加えると変形するpiezo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とがある。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装置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piezo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。

[0054] 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。

[0055] (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、一段目ベイク温度を80～140℃、二段目ベイク温度を180～250℃に設定した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分けて行ってもよい。また、前記一段目及び／又は二段目ベイクを更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。

[0056] (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、高温による基板への影響を生じにくくすることができる。

[0057] 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照射アニール及びEB照射アニール等の加熱処理装置等を用いることが好ましい。

[0058] 最終硬化時のガスの雰囲気は、基板に対して好ましくない影響を及ぼさなければ、窒素、アルゴン及びヘリウム等の不活性ガスの雰囲気でも、酸素やオゾン等の活性ガスの雰囲気のどちらであってもよい。

[0059] 本実施形態に係るシリカ系被膜の形成方法により形成されるシリカ系被膜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。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）、バッファークोट膜、層間絶縁膜及び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。

[0060] [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、バリスタ及び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（エレクトリカル・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）及び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及び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）、並びに発光ダイオード及び電荷結合素子等の光電変換素子などが挙げられる。

[0061] なお、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。

[0062] [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ー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なため、有用である。

[0063] また、本実施形態に係るシリカ系被膜は、液晶用部品、光導波路及び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

[0064] 以下、実施例及び比較例に基づき本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら制限されるものではない。

[0065] (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。なお、固形分とは、水、溶剤等の揮発する物質を除いた固形部分をいい、不揮発分を示す。以下において同様である。

[0066] (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。

[0067] (ケイ素化合物Cの調製)

テトラエトキシシラン 66.2 g と、フェニルトリエトキシシラン 76.1 g とを、 γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）21.3 g に溶解させた溶液中に、マレイン酸 0.4 g を溶解させた水 36.0 g を攪拌下で 10 分間かけて滴下し、10 時間反応させて 200 g 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 95 g 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 100 g になるまで γ -ブチロラクトン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。

[0068] (ケイ素化合物 D の調製)

テトラエトキシシラン 66.2 g と、フェニルトリエトキシシラン 76.1 g とを、2-プロパノール（沸点 82℃）21.3 g に溶解させた溶液中に、マレイン酸 0.4 g を溶解させた水 36.0 g を攪拌下で 10 分間かけて滴下し、10 時間反応させて 200 g 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 95 g 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 100 g になるまで 2-プロパノールを加えてケイ素化合物 D を得た。この時点でのケイ素化合物 D のシロキサン樹脂固形分濃度は 60 質量% であった。

[0069] (ケイ素化合物 E の調製)

テトラエトキシシラン 66.2 g と、フェニルトリエトキシシラン 76.1 g 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℃）21.3 g に溶解させた溶液中に、マレイン酸 0.4 g を溶解させた水 36.0 g を攪拌下で 10 分間かけて滴下し、10 時間反応させて 200 g 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95 g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100 g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Eを得た。この時点でのケイ素化合物Eのシロキサン樹脂固形分濃度は60質量%であった。

[0070] (ケイ素化合物Fの調製)

テトラエトキシシラン66.2 gと、フェニルトリエトキシシラン76.1 gとを、プロピレングリコールモノプロピルエーテル(沸点150℃)21.3 gに溶解させた溶液中に、マレイン酸0.4 gを溶解させた水36.0 gを攪拌下で10分間かけて滴下し、10時間反応させて200 g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95 g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100 gになるまでプロピレングリコールモノプロピルエーテルを加えてケイ素化合物Fを得た。この時点でのケイ素化合物Fのシロキサン樹脂固形分濃度は60質量%であった。

[0071] [実施例1]

前記ケイ素化合物Aに、シリコー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0.3 g添加・攪拌し、13.3 gの γ -ブチロラクトン(沸点204℃)と、13.3 gの2-プロパノール(沸点82℃)を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.2、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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47.4%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラクトン/2-プロパノール/ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.2/0.2/0.6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

組成物を作製した。

[0072] [実施例 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 0.3 g 添加・攪拌し、16.0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）と、24.0 g の 2-プロパノール（沸点 82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0.2、溶媒の全質量に対する 2-プロパノールの質量比は 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 42.9% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 13.0% になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が 0.2／0.3／0.5 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を作製した。

[0073] [実施例 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 0.3 g 添加・攪拌し、20.0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）と、40.0 g の 2-プロパノール（沸点 82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0.2、溶媒の全質量に対する 2-プロパノールの質量比は 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 37.5% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 13.0% になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が 0.2／0.4／0.4 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を作製した。

[0074] [実施例 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 0.3 g 添加・攪拌し、26.7 g の γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）と、66.7 g の 2-プロパノール（沸点 82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0.2

、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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31.0%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.2／0.5／0.3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を作製した。

[0075] [実施例5]

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、40.0gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、20.0gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.4、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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37.5%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.4／0.2／0.4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を作製した。

[0076] [実施例6]

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、53.4gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、40.1gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.4、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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31.0%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.4／0.3／0.3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を作製した。

[0077] [実施例 7]

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、80.0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）と、80.0 g の 2-プロパノール（沸点 82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0.4、溶媒の全質量に対する 2-プロパノールの質量比は 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 23.1% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 13.0% になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が 0.4／0.4／0.2 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を作製した。

[0078] [実施例 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パロン 1711 を 0.3 g 添加・攪拌し、160.0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）と、200.0 g の 2-プロパノール（沸点 82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0.4、溶媒の全質量に対する 2-プロパノールの質量比は 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 13.0% であり、これをインクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0079] [実施例 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パロン 1711 を 0.3 g 添加・攪拌し、120.0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）と、40.0 g の 2-プロパノール（沸点 82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0.6、溶媒の全質量に対する 2-プロパノールの質量比は 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 23.1% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 13.0% になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組

成比が0.6／0.2／0.2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を作製した。

[0080] [実施例10]

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、240.0gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、120.0gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.6、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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13.0%であり、これをインクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0081] [実施例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パロン1711を0.3g添加・攪拌し、280.0gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、80.0gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.7、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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13.0%であり、これをインクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0082] [実施例12]

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、13.3gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、13.3gの2-メチル-2-プロパノール（沸点83℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.2、溶媒の全質量に対する2-メチル-2-プロパノールの質量比は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47.4%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-メチル-2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.2／0.2／0.6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を作製した。

[0083] [実施例 1 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 1 7 1 1 を 0. 3 g 添加・攪拌し、2 6. 7 g の γ -ブチロラクトン（沸点 2 0 4 °C）と、6 6. 7 g の 2-メチル-2-プロパノール（沸点 8 3 °C）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0. 2、溶媒の全質量に対する 2-メチル-2-プロパノールの質量比は 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 3 1 . 0 % であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 1 3 . 0 % になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-メチル-2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が 0. 2／0. 5／0. 3 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を作製した。

[0084] [実施例 1 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 1 7 1 1 を 0. 3 g 添加・攪拌し、4 0. 0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 2 0 4 °C）と、2 0. 0 g の 2-メチル-2-プロパノール（沸点 8 3 °C）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0. 4、溶媒の全質量に対する 2-メチル-2-プロパノールの質量比は 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 3 7 . 5 % であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 1 3 . 0 % になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-メチル-2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が 0. 4／0. 2／0. 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を作製した。

[0085] [実施例 1 5]

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 1 7 1 1 を 0. 3 g 添加・攪拌し、1 6 0. 0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 2 0 4 °C）と、2 0 0. 0 g の 2-メチル-2-プロパノール（沸点 8 3 °C）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトン

の質量比は0.4、溶媒の全質量に対する2-メチル-2-プロパノールの質量比は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13.0%であり、これをインクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0086] [実施例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1711を0.3g添加・攪拌し、280.0gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、80.0gの2-メチル-2-プロパノール（沸点83℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.7、溶媒の全質量に対する2-メチル-2-プロパノールの質量比は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13.0%であり、これをインクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0087] [実施例17]

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、13.3gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、13.3gの1-プロパノール（沸点97℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.2、溶媒の全質量に対する1-プロパノールの質量比は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47.4%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラクトン／1-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.2／0.2／0.6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を作製した。

[0088] [実施例18]

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、26.7gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、66.7gの1-プロパノール（沸点97℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.2

、溶媒の全質量に対する 1-プロパノールの質量比は 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 31.0% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 13.0% になるまで、 γ -ブチロラクトン／1-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が 0.2／0.5／0.3 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を作製した。

[0089] [実施例 19]

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、40.0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）と、20.0 g の 1-プロパノール（沸点 97℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0.4、溶媒の全質量に対する 1-プロパノールの質量比は 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 37.5% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 13.0% になるまで、 γ -ブチロラクトン／1-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が 0.4／0.2／0.4 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を作製した。

[0090] [実施例 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、160.0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）と、200.0 g の 1-プロパノール（沸点 97℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0.4、溶媒の全質量に対する 1-プロパノールの質量比は 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 13.0% であり、これをインクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0091] [実施例 21]

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、280.0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 2

04℃)と、80.0gの1-プロパノール(沸点97℃)を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラク톤の質量比は0.7、溶媒の全質量に対する1-プロパノールの質量比は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13.0%であり、これをインクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0092] [実施例22]

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、13.3gの γ -ブチロラク톤(沸点204℃)と、13.3gの2-ブタノール(沸点100℃)を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラク톤の質量比は0.2、溶媒の全質量に対する2-ブタノールの質量比は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47.4%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラク톤/2-ブタノール/ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.2/0.2/0.6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を作製した。

[0093] [実施例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ポロン1711を0.3g添加・攪拌し、26.7gの γ -ブチロラク톤(沸点204℃)と、66.7gの2-ブタノール(沸点100℃)を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラク톤の質量比は0.2、溶媒の全質量に対する2-ブタノールの質量比は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31.0%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラク톤/2-ブタノール/ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.2/0.5/0.3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を作製した。

[0094] [実施例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、40.0gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、20.0gの2-ブタノール（沸点100℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.4、溶媒の全質量に対する2-ブタノールの質量比は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37.5%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-ブタノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.4／0.2／0.4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を作製した。

[0095] [実施例25]

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、160.0gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、200.0gの2-ブタノール（沸点100℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.4、溶媒の全質量に対する2-ブタノールの質量比は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13.0%であり、これをインクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0096] [実施例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、280.0gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、80.0gの2-ブタノール（沸点100℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.7、溶媒の全質量に対する2-ブタノールの質量比は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13.0%であり、これをインクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0097] [実施例27]

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17

11を0.3g添加・攪拌し、13.3gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、13.3gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.2、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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47.4%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-プロパノール／トリエチレングリコールジメチルエーテルの質量組成比が0.2／0.2／0.6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を作製した。

[0098] [実施例28]

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ポロン1711を0.3g添加・攪拌し、26.7gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、66.7gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.2、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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31.0%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-プロパノール／トリエチレングリコールジメチルエーテルの質量組成比が0.2／0.5／0.3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を作製した。

[0099] [実施例29]

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ポロン1711を0.3g添加・攪拌し、40.0gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、20.0gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.4、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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37.5%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラクトン／

2-プロパノール／トリエチレングリコールジメチルエーテルの質量組成比が0.4／0.2／0.4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を作製した。

[0100] [実施例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ポロン1711を0.3g添加・攪拌し、160.0gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、200.0gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.4、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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13.0%であり、これをインクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0101] [実施例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ポロン1711を0.3g添加・攪拌し、280.0gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、80.0gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.7、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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13.0%であり、これをインクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0102] [実施例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ポロン1711を0.3g添加・攪拌し、26.7gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、66.7gの2-メチル-2-プロパノール（沸点83℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.2、溶媒の全質量に対する2-メチル-2-プロパノールの質量比は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31.0%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-メチル-2-プロパノール／トリエチレング

リコールジメチルエーテルの質量組成比が0.2/0.5/0.3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を作製した。

[0103] [実施例33]

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ポロン1711を0.3g添加・攪拌し、280.0gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、80.0gの2-メチル-2-プロパノール（沸点83℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.7、溶媒の全質量に対する2-メチル-2-プロパノールの質量比は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13.0%であり、これをインクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0104] [実施例34]

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ポロン1711を0.3g添加・攪拌し、26.7gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、66.7gの1-プロパノール（沸点97℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.2、溶媒の全質量に対する1-プロパノールの質量比は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31.0%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラクトン/1-プロパノール/トリエチレングリコールジメチルエーテルの質量組成比が0.2/0.5/0.3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を作製した。

[0105] [実施例35]

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ポロン1711を0.3g添加・攪拌し、280.0gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、80.0gの1-プロパノール（沸点97℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.7、溶媒の全質量に対する1-プロパノールの質量比は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13.0%であり、これをイ

ンクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0106] [実施例 3 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 1 7 1 1 を 0. 3 g 添加・攪拌し、2 6. 7 g の γ -ブチロラクトン（沸点 2 0 4 °C）と、6 6. 7 g の 2-ブタノール（沸点 1 0 0 °C）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0. 2、溶媒の全質量に対する 2-ブタノールの質量比は 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 3 1. 0 % であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 1 3. 0 % になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-ブタノール／トリエチレングリコールジメチルエーテルの質量組成比が 0. 2／0. 5／0. 3 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を作製した。

[0107] [実施例 3 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 1 7 1 1 を 0. 3 g 添加・攪拌し、2 8 0. 0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 2 0 4 °C）と、8 0. 0 g の 2-ブタノール（沸点 1 0 0 °C）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0. 7、溶媒の全質量に対する 2-ブタノールの質量比は 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 1 3. 0 % であり、これをインクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0108] [比較例 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 1 7 1 1 を 0. 3 g 添加・攪拌し、5. 7 g の γ -ブチロラクトン（沸点 2 0 4 °C）と、1 1. 4 g の 2-プロパノール（沸点 8 2 °C）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0. 1、溶媒の全質量に対する 2-プロパノールの質量比は 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 5 1. 2 % であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 1 3. 0 % になるまで、 γ -ブチロラクトン／2

ープロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.1／0.2／0.7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を作製した。

[0109] [比較例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、6.7gのγ-ブチロラクトン（沸点204℃）と、20.1gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対するγ-ブチロラクトンの質量比は0.1、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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47.3％であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0％になるまで、γ-ブチロラクトン／2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.1／0.3／0.6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を作製した。

[0110] [比較例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、8.0gのγ-ブチロラクトン（沸点204℃）と、32.0gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対するγ-ブチロラクトンの質量比は0.1、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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42.9％であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0％になるまで、γ-ブチロラクトン／2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.1／0.4／0.5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を作製した。

[0111] [比較例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、10.0gのγ-ブチロラクトン（沸点20

4℃)と、50.0gの2-プロパノール(沸点82℃)を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラク톤の質量比は0.1、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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37.5%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラク톤／2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.1／0.5／0.4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を作製した。

[0112] [比較例5]

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、10.0gの γ -ブチロラク톤(沸点204℃)を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラク톤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54.5%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラク톤／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.2／0.8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を作製した。

[0113] [比較例6]

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、11.4gの γ -ブチロラク톤(沸点204℃)と、5.7gの2-プロパノール(沸点82℃)を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラク톤の質量比は0.2、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は0.1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51.2%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラク톤／2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.2／0.1／0.7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を作製した。

[0114] [比較例 7]

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、160.0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 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 23.1% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 13.0% になるまで、 γ -ブチロラクトン／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が 0.8／0.2 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を作製した。

[0115] [比較例 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パロン 1711 を 0.3 g 添加・攪拌し、320.0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）と、40.0 g の 2-プロパノール（沸点 82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0.8、溶媒の全質量に対する 2-プロパノールの質量比は 0.1 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 13.0% であり、これをインクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0116] [比較例 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パロン 1711 を 0.3 g 添加・攪拌し、40.0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）と、120.0 g の 2-プロパノール（沸点 82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0.2、溶媒の全質量に対する 2-プロパノールの質量比は 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 23.1% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 13.0% になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が 0.2／0.6／0.2 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を作製した。

[0117] [比較例 10]

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、80.0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）と、280.0 g の 2-プロパノール（沸点 82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0.2、溶媒の全質量に対する 2-プロパノールの質量比は 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 13.0% であり、これをインクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0118] [比較例 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パロン 1711 を 0.3 g 添加・攪拌し、13.3 g の γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）と、13.3 g のプロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点 150℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0.2、溶媒の全質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 47.4% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 13.0% になるまで、 γ -ブチロラクトン／プロピレングリコールモノプロピルエーテル／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が 0.2／0.2／0.6 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を作製した。

[0119] [比較例 12]

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、16.0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）と、24.0 g のプロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点 150℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0.2、溶媒の全質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 42.9% であった。そこで、シロキサン樹脂固形

分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラクトン／プロピレングリコールモノプロピルエーテル／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.2／0.3／0.5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を作製した。

[0120] [比較例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パロン1711を0.3g添加・攪拌し、20.0gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、40.0gのプロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点150℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.2、溶媒の全質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37.5%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラクトン／プロピレングリコールモノプロピルエーテル／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.2／0.4／0.4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を作製した。

[0121] [比較例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0.3g添加・攪拌し、26.7gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、66.7gのプロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点150℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.2、溶媒の全質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31.0%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラクトン／プロピレングリコールモノプロピルエーテル／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.2／0.5／0.3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を作製した。

[0122] [比較例 1 5]

前記ケイ素化合物 A に、26.7 g の γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）と、66.7 g の 2-プロパノール（沸点 82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0.2、溶媒の全質量に対する 2-プロパノールの質量比は 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 31.0% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 13.0% になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が 0.2／0.5／0.3 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を作製した。

[0123] [比較例 1 6]

前記ケイ素化合物 A に、40.0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）と、20.0 g の 2-プロパノール（沸点 82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0.4、溶媒の全質量に対する 2-プロパノールの質量比は 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 37.5% であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が 13.0% になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が 0.4／0.2／0.4 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を作製した。

[0124] [比較例 1 7]

前記ケイ素化合物 A に、160.0 g の γ -ブチロラクトン（沸点 204℃）と、200.0 g の 2-プロパノール（沸点 82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は 0.4、溶媒の全質量に対する 2-プロパノールの質量比は 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 13.0% であり、これをインクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0125] [比較例 1 8]

前記ケイ素化合物Aに、280.0gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、80.0gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.7、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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13.0%であり、これをインクジェット用シリカ系被膜形成組成物とした。

[0126] [比較例19]

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、361.5gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）を添加・攪拌してシロキサン樹脂固形分濃度が13.0%のインクジェット用シリカ系被膜形成組成物を作製した。

[0127] [比較例20]

前記ケイ素化合物D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、361.5gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌してシロキサン樹脂固形分濃度が13.0%のインクジェット用シリカ系被膜形成組成物を作製した。

[0128] [比較例21]

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、361.5gのジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）を添加・攪拌してシロキサン樹脂固形分濃度が13.0%のインクジェット用シリカ系被膜形成組成物を作製した。

[0129] [比較例22]

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、17.2gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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51.2%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、2-プロパノール／ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

の質量組成比が0.3/0.7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を作製した。

[0130] [比較例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ポロン1711を0.3g添加・攪拌し、26.7gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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47.4%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、2-プロパノール/ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.4/0.6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を作製した。

[0131] [比較例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ポロン1711を0.3g添加・攪拌し、40.0gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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42.9%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、2-プロパノール/ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.5/0.5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を作製した。

[0132] [比較例25]

前記ケイ素化合物E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、13.3gのγ-ブチロラクトン（沸点204℃）と、13.3gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対するγ-ブチロラクトンの質量比は0.2、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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47.4%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、γ-ブチロラクトン/

2-プロパノール／テトラエチレングリコールジメチルエーテルの質量組成比が0.2／0.2／0.6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を作製した。

[0133] [比較例26]

前記ケイ素化合物E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、16.0gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、24.0gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.2、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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42.9%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-プロパノール／テトラエチレングリコールジメチルエーテルの質量組成比が0.2／0.3／0.5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を作製した。

[0134] [比較例27]

前記ケイ素化合物E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、20.0gの γ -ブチロラクトン（沸点204℃）と、40.0gの2-プロパノール（沸点82℃）を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラクトンの質量比は0.2、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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37.5%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラクトン／2-プロパノール／テトラエチレングリコールジメチルエーテルの質量組成比が0.2／0.4／0.4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を作製した。

[0135] [比較例28]

前記ケイ素化合物E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、26.7gの γ -ブチロラクトン（沸点20

4℃)と、66.7gの2-プロパノール(沸点82℃)を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラク톤の質量比は0.2、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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31.0%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラク톤／2-プロパノール／テトラエチレングリコールジメチルエーテルの質量組成比が0.2／0.5／0.3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を作製した。

[0136] [比較例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ポロン1711を0.3g添加・攪拌し、13.3gの γ -ブチロラク톤(沸点204℃)と、13.3gのアセトン(沸点56.5℃)を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラク톤の質量比は0.2、溶媒の全質量に対するアセトンの質量比は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47.4%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラク톤／アセトン／ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量組成比が0.2／0.2／0.6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を作製した。

[0137] [比較例30]

前記ケイ素化合物F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、13.3gの γ -ブチロラク톤(沸点204℃)と、13.3gの2-プロパノール(沸点82℃)を添加・攪拌した。この時点で、溶媒の全質量に対する γ -ブチロラク톤の質量比は0.2、溶媒の全質量に対する2-プロパノールの質量比は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47.4%であった。そこで、シロキサン樹脂固形分濃度が13.0%になるまで、 γ -ブチロラク톤／2-プロパノール／プロピレングリコールモノプロピルエーテルの質量組成

比が0.2/0.2/0.6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を作製した。

[0138] このようにして得られた実施例1～37及び比較例1～30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。

[0139] [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インクジェット吐出機NanoPrinter-1100 Standardを用いた。そして、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。

[0140] [描画パターン断面形状の評価]

描画パターンの断面形状は、以下のようにして評価した。まず、NanoPrinter-1100 Standard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ウェ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、描画したパターン断面形状を段差計で測定した。段差計は、Veeco社製のDektak150を用いた。このとき、膜厚0μm(底辺)における描画パターン断面幅に対する、膜厚1.1μmにおける描画パターンの断面幅の割合(%)を矩形度として算出した。そして、矩形度が85%以上ある場合には、断面形状は矩形であると評価した。

[0141] 実施例1～37及び比較例1～30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1～9に示す。

[0142]

[表1]

			実施例					比較例			
			1	12	17	22	27	11	25	29	30
ケイ素化合物	種類		A	A	A	A	B	A	E	A	F
溶媒	沸点 (℃)	γ-ブチロラクトン	204	204	204	204	204	204	204	204	204
		第2の溶媒	82	83	97	100	82	—	82	—	82
		第3の溶媒	188	188	188	188	216	188	—	188	—
		その他の溶媒	—	—	—	—	—	150	273	56.5	150
	質量比	γ-ブチロラクトン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		第2の溶媒	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2	—	0.2
		第3の溶媒	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	—	0.6	—
		その他の溶媒	—	—	—	—	—	0.2	0.6	0.2	0.6
表面調整剤			添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	
再吐出時のノズル目詰まり			なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり
矩形度(%)			86	86	85	85	85	78	73	-	-

[0143] 表1に記載の実施例及び比較例では、用いる3種類の溶媒の質量比を固定し、また、合成時の溶媒は異なるものの同一組成のシロキサン化合物（テトラエトキシシラン及びフェニルトリエトキシシラン）を用いて評価を行った。実施例に示すように、本発明のインクジェット用シリカ系被膜形成組成物は、溶媒としてγ-ブチロラクトン、沸点が80～100℃である第2の溶媒及び沸点が180～230℃である第3の溶媒を含むことが少なくとも重要であることが確認された。

[0144]

[表2]

			実施例									
			2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ケイ素化合物	種類		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
溶媒	沸点 (°C)	γ-ブチロラクトン	204	204	204	204	204	204	204	204	204	204
		第2の溶媒	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82
		第3の溶媒	188	188	188	188	188	188	188	188	188	188
	質量比	γ-ブチロラクトン	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.6	0.7
		第2の溶媒	0.3	0.4	0.5	0.2	0.3	0.4	0.5	0.2	0.3	0.2
		第3の溶媒	0.5	0.4	0.3	0.4	0.3	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
表面調整剤			添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加
再吐出時のノズル目詰まり			なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
矩形度(%)			87	90	91	88	90	92	92	87	88	87

[0145] [表3]

			実施例			
			13	14	15	16
ケイ素化合物	種類		A	A	A	A
溶媒	沸点 (°C)	γ-ブチロラクトン	204	204	204	204
		第2の溶媒	83	83	83	83
		第3の溶媒	188	188	188	188
	質量比	γ-ブチロラクトン	0.2	0.4	0.4	0.7
		第2の溶媒	0.5	0.2	0.5	0.2
		第3の溶媒	0.3	0.4	0.1	0.1
表面調整剤			添加	添加	添加	添加
再吐出時のノズル目詰まり			なし	なし	なし	なし
矩形度(%)			90	87	90	86

[0146]

[表4]

			実施例			
			18	19	20	21
ケイ素化合物	種類		A	A	A	A
溶媒	沸点 (℃)	γ-ブチロラクトン	204	204	204	204
		第2の溶媒	97	97	97	97
		第3の溶媒	188	188	188	188
	質量比	γ-ブチロラクトン	0.2	0.4	0.4	0.7
		第2の溶媒	0.5	0.2	0.5	0.2
		第3の溶媒	0.3	0.4	0.1	0.1
表面調整剤			添加	添加	添加	添加
再吐出時のノズル目詰まり			なし	なし	なし	なし
矩形度(%)			89	86	89	86

[0147] [表5]

			実施例			
			23	24	25	26
ケイ素化合物	種類		A	A	A	A
溶媒	沸点 (℃)	γ-ブチロラクトン	204	204	204	204
		第2の溶媒	100	100	100	100
		第3の溶媒	188	188	188	188
	質量比	γ-ブチロラクトン	0.2	0.4	0.4	0.7
		第2の溶媒	0.5	0.2	0.5	0.2
		第3の溶媒	0.3	0.4	0.1	0.1
表面調整剤			添加	添加	添加	添加
再吐出時のノズル目詰まり			なし	なし	なし	なし
矩形度(%)			88	86	89	85

[0148]

[表6]

			実施例									
			28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
ケイ素化合物	種類		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
溶媒	沸点 (℃)	γ-ブチロラクトン	204	204	204	204	204	204	204	204	204	204
		第2の溶媒	82	82	82	82	83	83	97	97	100	100
		第3の溶媒	216	216	216	216	216	216	216	216	216	216
	質量比	γ-ブチロラクトン	0.2	0.4	0.4	0.7	0.2	0.7	0.2	0.7	0.2	0.7
		第2の溶媒	0.5	0.2	0.5	0.2	0.5	0.2	0.5	0.2	0.5	0.2
		第3の溶媒	0.3	0.4	0.1	0.1	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3	0.1
表面調整剤			添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	
再吐出時のノズル目詰まり			なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
矩形度(%)			89	86	91	85	89	85	87	85	87	85

[0149] [表7]

			比較例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ケイ素化合物	種類		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
溶媒	沸点 (℃)	γ-ブチロラクトン	204	204	204	204	204	204	204	204	204	204
		第2の溶媒	82	82	82	82	—	82	—	82	82	82
		第3の溶媒	188	188	188	188	188	188	188	188	188	188
	質量比	γ-ブチロラクトン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.8	0.8	0.2	0.2
		第2の溶媒	0.2	0.3	0.4	0.5	0	0.1	0	0.1	0.6	0.7
		第3の溶媒	0.7	0.6	0.5	0.4	0.8	0.7	0.2	0.1	0.2	0.1
表面調整剤			添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加
再吐出時のノズル目詰まり			なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり
矩形度(%)			80	82	84	84	75	82	76	82	-	-

[0150]

[表8]

			比較例												
			12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
ケイ素化合物	種類		A	A	A	A	A	A	A	C	D	A	A	A	A
溶媒	沸点 (℃)	γ-ブチロラクトン	204	204	204	204	204	204	204	204	—	—	—	—	—
		第2の溶媒	—	—	—	82	82	82	82	—	82	—	82	82	82
		第3の溶媒	188	188	188	188	188	188	188	—	—	188	188	188	188
		その他の溶媒	150	150	150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	質量比	γ-ブチロラクトン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.7	1	0	0	0	0	0
		第2の溶媒	—	—	—	0.5	0.2	0.5	0.2	0	1	0	0.3	0.4	0.5
		第3の溶媒	0.5	0.4	0.3	0.3	0.4	0.1	0.1	0	0	1	0.7	0.6	0.5
		その他の溶媒	0.3	0.4	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
表面調整剤			添加	添加	添加	なし	なし	なし	なし	添加	添加	添加	添加	添加	添加
再吐出時のノズル目詰まり			なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし	なし	なし	なし
矩形度(%)			80	82	83	80	78	82	76	76	-	74	80	82	83

[0151] [表9]

			比較例		
			26	27	28
ケイ素化合物	種類		E	E	E
溶媒	沸点 (°C)	γ-ブチロラクトン	204	204	204
		第2の溶媒	82	82	82
		第3の溶媒	—	—	—
		その他の溶媒	273	273	273
	質量比	γ-ブチロラクトン	0.2	0.2	0.2
		第2の溶媒	0.3	0.4	0.5
		第3の溶媒	—	—	—
		その他の溶媒	0.5	0.4	0.3
表面調整剤			添加	添加	添加
再吐出時のノズル目詰まり			なし	なし	なし
矩形度(%)			75	78	79

[0152] 以上のとおり、実施例1～37においては、再吐出時のノズル目詰まりはなく、パターン断面形状も、膜厚1.1 μmにおける断面幅が描画パターン断面の底辺幅に対し85%以上であり、矩形であった。このことから、本発明のインクジェット用シリカ系被膜形成組成物は、γ-ブチロラクトン、沸点が80～100℃である第2の溶媒及び沸点が180～230℃である第3の溶媒を、それぞれ適切な質量比で含むことにより、極めて優れた特性を

示すことが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 下記一般式（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と、溶媒と、表面調整剤と、を含有し、
- 前記溶媒は、γ-ブチロラクトン、沸点が80～100℃である第2の溶媒及び沸点が180～230℃である第3の溶媒を含み、
- 前記溶媒の全質量に対する前記γ-ブチロラクトンの質量比が0.2以上であり、前記溶媒の全質量に対する前記第2の溶媒の質量比が0.2～0.5である、インクジェット用シリカ系被膜形成組成物。
- $$R^1_n Si X_{4-n} \cdots (1)$$
- [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、
- 該基板上に、請求項3に記載の方法により形成されたシリカ系被膜と、
- 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/JP2012/057555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, H01L21/312(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, B41M5/00, H01L21/312, 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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-279134 A (Seiko Epson Corp.), 10 October 2001 (10.10.2001), entire text; fig. 1 (Family: none)	1-5
A	JP 2003-253203 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 September 2003 (10.09.2003), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2005-200469 A (The Inctec Inc.), 28 July 2005 (28.07.2005), entire text (Family: none)	1-5

☒ 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
17 April, 2012 (17.04.12)Date of mailing of the international search report
24 April, 2012 (24.04.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057555

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-211081 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 23 August 2007 (23.08.2007), entire text & US 2007/0182796 A1	1-5
A	JP 2008-120992 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 29 May 2008 (29.05.2008), entire text & JP 2008-260944 A & US 2008/0097013 A1 & GB 2443711 A & GB 717455 D0 & CN 101165109 A	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, B41M5/00(2006.01)i, H01L21/312(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, B41M5/00, H01L21/312, 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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-279134 A (セイコーエプソン株式会社) 2001.10.10, 全文, 図 1 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-253203 A (日立化成工業株式会社) 2003.09.10, 全文 (フ ァミリーなし)	1-5
A	JP 2005-200469 A (ザ・インクテック株式会社) 2005.07.28, 全文 (ファミリーなし)	1-5

☒ 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

1 7 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 4 . 2 0 1 2

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)

吉田 邦久

4 Z

4 7 5 0

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

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
A	JP 2007-211081 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007.08.23, 全文 & US 2007/0182796 A1	1-5
A	JP 2008-120992 A (日立マクセル株式会社) 2008.05.29, 全文 & JP 2008-260944 A & US 2008/0097013 A1 & GB 2443711 A & GB 717455 D0 & CN 101165109 A	1-5