

明 細 書

発明の名称： レジンボンドワイヤーソー

技術分野

[0001] 本発明は、シリコンインゴットなどの切断に用いるレジンボンドワイヤーソー(resin bond wire saw)に関する。レジンボンドワイヤーソーは、砥粒をレジンボンド(樹脂接着剤)でワイヤーに固定したものである。切断に用いるワイヤーは「ソーワイヤー」とも呼ばれるが、本願明細書においては「ワイヤーソー」と呼ぶことにする。

背景技術

[0002] 従来、シリコンインゴットの切断には、内周刃ダイサーが用いられてきた。しかし、シリコンインゴットが大型化するに従い、内周刃ダイサーでは、生産性の低下、加工変質層の発生、寸法精度の低下、装置の大型化などの問題が発生する。そのため、近年ワイヤーソーを用いた切断が行われるようになった。ワイヤーソーを用いる切断は、インゴットの大型化に対応しやすい。また1回の切断で複数のウエハを得ることできる。

[0003] ワイヤーソーには、遊離砥粒ワイヤーソーと固定砥粒ワイヤーソーがある。遊離砥粒ワイヤーソーは、ピアノ線などのワイヤーと、砥粒を液体に分散させた砥粒液を用いる。砥粒はダイヤモンド微粒子や炭化珪素微粒子などである。遊離砥粒ワイヤーソーは、切断部に砥粒液を滴下しながら、ワイヤーを走行させて切断を行う(特許文献1:特開2008-103690)。遊離砥粒ワイヤーソーは、ワイヤーとインゴットの間挟まれた砥粒によってインゴットを切断する。

[0004] 遊離砥粒ワイヤーソーでは、砥粒液の粘度が温度により変動するため、ウエハの厚みがばらつく、あるいは、ウエハの平面性が悪くなる。また遊離砥粒ワイヤーソーではワイヤーも砥粒により摩耗するため、細いワイヤーを使用することが難しい。さらに遊離砥粒ワイヤーソーでは、ウエハ表面に厚い

加工変質層が形成されるおそれがある。

[0005] 遊離砥粒ワイヤーソーの問題を解決するため、ワイヤー表面に砥粒を固定した固定砥粒ワイヤーソーが提案されている。砥粒をワイヤー表面に固定する手段として、電着法、ロー付け法、レジンボンド法がある。

[0006] 電着法は、ニッケルメッキなどにより砥粒をワイヤー表面へ固定したものである（特許文献2：特公平4－4105、特許文献3：特開2003－334763）。電着法では、ニッケルメッキ液中でワイヤー表面にニッケルを析出させながら、砥粒をニッケル膜中に埋設する。電着法は、砥粒の固定が強固であるため、インゴットの切断性能が優れている。

[0007] 電着法では、メッキ層に砥粒を深く埋め込んで固定する。電着法は、厚いメッキ皮膜が必要なため、生産性が悪く、コスト高になる。さらにワイヤーがニッケルメッキ層によって太くなるため、ワイヤーが疲労破断を起こし易くなる。

[0008] ロー付け法では、ワイヤー表面にロー材層を形成し、溶融したロー材層に砥粒を埋め込み、ロー材層を凝固させて砥粒を固定する（特許文献4：特開2006－123024）。ロー材の融点が高い場合、ロー材層の溶融時にワイヤーが過熱され、ワイヤーの強度が低下する。このため、ロー付け法ではワイヤー材料の選択が難しい。低い温度で強度が低下するピアノ線や硬鋼線を用いることは難しく、ステンレス鋼線やタングステン線が用いられる。逆にロー材の融点が高い場合、インゴットの切断時の摩擦熱でロー材が溶融し、砥粒が脱落するおそれがある。

[0009] レジンボンド法では、液状のレジンボンド（樹脂接着剤）と砥粒の混合物をワイヤー表面にコーティングし、焼付炉で加熱する（特許文献4：特開2006－123024）。加熱により硬化したレジンボンドによって砥粒を固定する（特許文献5：特開2000－263452、特許文献6：特開2000－271872、特許文献7：再公表特許WO98／35784）。焼付炉として熱風乾燥炉が知られている（特許文献8：特開平09－35556、特許文献9：特開2010－267533）。

[0010] レジンボンド法は、安価で長尺のワイヤーソーを製作するのに適する。さらに、インゴットの切断中に生ずるワイヤーソーの振動が柔軟なレジンボンドで吸収されるので、ワイヤーソーを高速で安定走行させることができる。また薄いウエハを得ることができる。一方、レジンボンドワイヤーソーは砥粒の保持力が低いため、切断中に砥粒が脱落しやすい。熱硬化型のレジンボンドを用いる場合、レジンボンドの硬化に長時間必要なため、ワイヤーソーの製造に時間がかかる。またレジンボンドの硬化を高温で行うと、揮発成分により気泡が発生する。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開2008-103690号公報
特許文献2：特公平4-4105号公報
特許文献3：特開2003-334763号公報
特許文献4：特開2006-123024号公報
特許文献5：特開2000-263452号公報
特許文献6：特開2000-271872号公報
特許文献7：再公表特許WO98/35784号公報
特許文献8：特開平09-35556号公報
特許文献9：特開2010-267533号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明の目的は、切断性能が良好で長寿命のレジンボンドワイヤーソーを提供することである。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明者らは、（１）レジンボンドとして、ノボラック型(novolak type)フェノール樹脂とレゾール型(resol type)フェノール樹脂とアミン系シランカップリング剤を含む樹脂を用いること、（２）赤外線照射によりレジンボ

ントを硬化させることにより、本発明の目的が達せられることを見出した。

本発明により、切断性能に優れ、砥粒の脱落の少ない長寿命のレジンボンド
フイヤーソを、効率よく製造することが可能となった。

[0014] 本発明のレジンボンドフイヤーソでは、フェノール樹脂を主成分とする

レジンボンドにより、フイヤーの表面に砥粒が固定される。本発明に用いら
れるレジンボンドは、MALDI-TOF-MS法による質量分析によって
、陽イオンに208 (m/z) 間隔のフラグメントを示すピークが検出され
る。また、熱重量・示差熱分析 (TG-DTA) 法によって175℃～18
2℃に軟化点に相当するピークが検出される。(MALDI: マトリックス
支援レーザー脱離イオン化法、TOF-MS: 飛行時間型質量分析法)。

[0015] 本発明に用いられるレジンボンドは、ノボラック型フェノール樹脂: 10
0重量部、レゾール型フェノール樹脂: 10重量部～30重量部、アミン系
シランカップリング剤: 0.1重量部～5重量部を含む。

発明の効果

[0016] 本発明により、切断性能が良好で長寿命のレジンボンドフイヤーソが実
現される。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]フイヤーにコーティングされたペーストを赤外線加熱する方法の説明図
[図2]ラジエーターのエネルギー分布

[図3]MALDI-TOF-MS法による質量分析の陽イオン測定チャート (比較例)

[図4]MALDI-TOF-MS法による質量分析の陽イオン測定チャート (実施例1)

[図5]MALDI-TOF-MS法による質量分析の陰イオン測定チャート (比較例)

[図6]MALDI-TOF-MS法による質量分析の陰イオン測定チャート (実施例1)

[図7]実施例1及び比較例の示差熱分析チャート

発明を実施するための形態

- [0018] 本発明のレジンボンドワイヤーソーは、ノボラック型フェノール樹脂とレゾール型フェノール樹脂とアミン系シランカップリング剤を含むレジンボンドにより、砥粒をワイヤー表面に固定する。
- [0019] ノボラック型フェノール樹脂は、フェノール、クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール化合物と、ホルムアルデヒド等のアルデヒドを、酸性触媒下で縮合反応させたものである。レゾール型フェノール樹脂は、フェノール、クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール化合物と、ホルムアルデヒド等のアルデヒドを、塩基性触媒下で縮合反応させたものである。
- [0020] レジンボンドは、さらに、硬化剤を含んでもよい。硬化剤は、ノボラック型フェノール樹脂100重量部に対して、5重量部～20重量部含まれることが好ましい。
- [0021] 硬化剤がノボラック型フェノール樹脂100重量部に対して20重量部を超えると、硬化剤の分解により発生するガスが、膨れ、亀裂などを発生させることがある。硬化剤がノボラック型フェノール樹脂100重量部に対して5重量部未満であり、レゾール型フェノール樹脂の配合が少ない場合、ノボラック樹脂の硬化が不十分になるおそれがある。この場合、レゾール型フェノール樹脂を増量してもよいが、それよりも硬化剤の配合量を5重量部～20重量部の範囲で増量する方が好ましい。硬化剤を上記の割合で添加すると、後述のペースト(paste)の硬化時間が短くなる。
- [0022] 硬化剤としては、例えば、ヘキサメチレンテトラミンやメチロールメラミン、メチロール尿素などが挙げられる。なかでもヘキサメチレンテトラミンは硬化時間が短いため好ましい。
- [0023] レジンボンドは、さらに、フェノール、クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール化合物を5重量部～15重量部含んでもよい。また、ホルムアルデヒド等のアルデヒドを1重量部以下含んでもよい。さらに、少量であれば、塩基性触媒や水分を含んでもよい。
- [0024] レジンボンドは、ノボラック型フェノール樹脂100重量部に対してレゾ

ール型フェノール樹脂 10 重量部～30 重量部を含むため、架橋により、緻密な三次元網目構造を形成する。これによりレジンボンドと砥粒が強固に結合する。レゾール型フェノール樹脂がノボラック型フェノール樹脂 100 重量部に対して 30 重量部を越えると、ペーストの粘度が低くなりすぎ、ワイヤーにペーストをコーティングするのが難しくなる。レゾール型フェノール樹脂がノボラック型フェノール樹脂 100 重量部に対して 10 重量部未満であると、レジンボンドの硬化速度が遅くなる。このため、ペーストを短時間で硬化させることが難しくなり、レジンボンドワイヤーソーの生産速度が遅くなる。

[0025] ノボラック型フェノール樹脂 100 重量部に対して 0.1 重量部～5 重量部のアミン系シランカップリング剤を配合すると、レジンボンドとワイヤーの接着強度が増加する。アミン系シランカップリング剤がノボラック型フェノール樹脂 100 重量部に対して 0.1 重量部未満であると、接着強度の増加が期待できない。アミン系シランカップリング剤がノボラック型フェノール樹脂 100 重量部に対して 5 重量部を越えると、ノボラック型フェノール樹脂の硬化に悪影響を与える。

[0026] アミン系シランカップリング剤としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン 3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0027] レジンボンドは、ノボラック型フェノール樹脂：100 重量部、レゾール型フェノール樹脂：10 重量部～30 重量部、アミン系シランカップリング剤：0.1 重量部～5 重量部を含む。このようなレジンボンドを用いることにより、切断性能が良好で長寿命のレジンボンドワイヤーソーを得ることができる。

[0028] 本発明のレジンボンドワイヤーソーを製造する製造方法は、(a) ペースト（レジンボンド、溶剤、砥粒、フィラーを含む）を準備する工程、(b) ワイヤーを準備する工程、(c) ペーストをワイヤーの表面にコーティング

する工程、（d）コーティングされたペーストを赤外線加熱して硬化させる工程を含む。

[0029] 赤外線加熱により、レジンボンドの脱水縮合が速やかに行なわれ、緻密な三次元架橋構造が形成される。

[0030] 走行するワイヤーに、ディスペンサー法あるいは浮きダイス法などにより、ペーストをコーティングする。ペーストのコーティング量は砥粒の集中度が50～120となるようにする。砥粒の集中度とは、ワイヤー表面の投影面積に占める砥粒の面積の割合である。本明細書においては、全投影面積に占める砥粒の投影面積が15%であるときに集中度を100とする。例えば、全投影面積に占める砥粒の投影面積が30%であるときには集中度は200であり、全投影面積に占める砥粒の投影面積が7.5%であるときには集中度は50である。

[0031] ペーストの粘度は、レジンボンドに溶剤を加えて3 Pa・s～6 Pa・sとする。溶剤の量は、レジンボンド100重量部に対して100重量部～200重量部の範囲が好ましい。溶剤は特に限定されないが、反応性を考慮すると、低沸点のオルトクレゾールが好ましい。

[0032] 砥粒は特に限定されないが、ダイヤモンド砥粒、CBN砥粒、アルミナ砥粒、炭化珪素砥粒などが用いられる。

[0033] ダイヤモンド砥粒は熱伝導率が高いので、赤外線加熱の際、砥粒の影の部分も速やかに温度上昇する。これによりレジンボンドの硬化が均一に行われるため、ダイヤモンド砥粒の使用が好ましい。砥粒のサイズは目的に応じて、あるいはワイヤー径に応じて選択されるが、カーフロス（切断代）を小さくするため、数 μm ～25 μm が好ましい。砥粒として、ニッケルやチタンなどの金属膜で被覆されたダイヤモンド砥粒も好ましい。但し、銅膜で被覆されたダイヤモンド砥粒は、銅原子によりシリコン太陽電池の効率が低下するため、好ましくない。ニッケル膜被覆ダイヤモンド砥粒を用いたレジンボンドワイヤーソーは、電着法ワイヤーソーと比較して、切断したシリコンウエハのそりやソーマーク(saw mark)が少ない。

- [0034] 砥粒は、シリコン屑による目詰まりを避けるため、ワイヤー表面に適度に分散していることが望ましい。砥粒は、レジンボンド100重量部に対して、50重量部～120重量部配合されることが好ましい。
- [0035] ワイヤーとしては鋼線が好ましい。線径は特に限定されないが0.05mmφ～0.3mmφが好ましい。鋼線としては、高炭素鋼や中炭素低合金鋼などの熱処理バネ鋼による線材、硬鋼線、ピアノ線やステンレス線、冷間圧延鋼線やオイルテンパー線などの加工バネ鋼による線材、低合金鋼、中合金鋼、高合金鋼、マルエージング鋼などの高靱性・高疲労強度の鋼線材が適している。
- [0036] ペーストがコーティングされたワイヤーを走行させながら赤外線加熱し、ペーストを硬化させる。従来のエナメル炉などにより熱風加熱する場合は、ペーストの表面から熱硬化が起こるため、反応により生成した水がペースト内部に閉じ込められ、気泡が生じることがある。これに対して、ペーストを赤外線加熱する場合は、波長1μm程度の近赤外線が水に効率よく吸収されるため、短時間で架橋重合が完成する。ペーストを赤外線加熱する場合は、水が短時間で蒸発するので、ペーストに気泡が発生しにくい。赤外線は波長0.7μm～2.5μmの近赤外線の帯域にスペクトルのピークを有するものが好ましい。波長約1μm(0.9μm～1.3μm)の近赤外線は、生成した水の気化にともなう気泡を抑制できるため特に好ましい。
- [0037] 赤外線加熱によると、熱風加熱に比べ高速で硬化反応が進み、均一な高次構造が得られる。この結果、硬化後のレジンボンドに、MALDI-TOF-MS法による質量分析によって、陽イオンに208(m/z)間隔のフラグメントを示すピークが検出される。また、示差熱分析(DTA)法によって、175℃～182℃に、軟化点に相当する明確なピークが検出される。なお、ピークの温度は示差熱分析時の昇温速度等により多少異なる。示差熱分析におけるピークは、208(m/z)間隔のフラグメントを示すピークとともに、均一な高次構造を反映している。均一な高次構造により、レジンボンドの硬度が高くなり、砥粒が強固に保持される。これにより切断性能の

優れたレジンボンドワイヤーソーが得られる。

[0038] 図1は、ペーストをコーティングしたワイヤーを赤外線加熱する説明図である。図1の方法では、半筒型の凹面鏡2と、凹面鏡2の長手方向に配置された直線状の赤外線ヒーター4を用いる。ペーストがコーティングされたワイヤー3を、凹面鏡2の長手方向（紙面の垂直方向）に走行させる。赤外線ヒーター4からの赤外線を反射面8で反射させて、約10mmφの集光部6（加熱ゾーン）に集光する。ワイヤー3の走行路を取り囲むように、凹面鏡2と赤外線ヒーター4を複数個配置してもよい。

[0039] 集光部6の長さは、赤外線ヒーター4や凹面鏡2のサイズや個数によって決まる。ペーストがコーティングされたワイヤー3を走行させ、ペーストを赤外線加熱する。集光部6の長さは例えば400mm～1000mmとする。集光部6を長くするため、複数の赤外線ヒーター4をワイヤー3の走行方向（紙面の垂直方向）に直列に配置してもよい。

[0040] 赤外線ヒーター4として、近赤外線領域にピークを有する赤外線ランプが好ましい。赤外線ランプとして、例えば、ショートアークキセノンランプ(short-arc xenon lamp)や、石英ガラス管にタングステンフィラメントを封じ込んだランプが用いられる。

[0041] 集光部6を走行するワイヤー3の温度を測定することは難しい。そこで、加熱によりワイヤー3の破断強度が低下することに着目し、加熱前の破断強度の95%が確保できるような加熱温度とする。実験的に、集光部6の温度を1mm径のシース型熱電対で計測したところ、500℃～800℃であった。図1の赤外線加熱装置を用いて、ワイヤーを1,000mm/sec～2,000mm/secの速度で走行させ、レジンボンドを発泡させることなく硬化させることができる。

[0042] 赤外線加熱方法として、赤外線レーザーを照射する方法でもよい。

[0043] ペーストには、無機粒子からなるフィラー(filler)が配合される。フィラーは、レジンボンドの熱膨張・熱収縮を抑制し、切断中の砥粒の脱落を減少

させる。フイラーはレジンボン100重量部に対し、20重量部～100重量部配合されることが好ましく、30重量部～60重量部配合されることがさらに好ましい。フイラーとして、大きさが $2\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ 程度のダイヤモンド微粒子が適しているが、他の無機材料（例えば炭化珪素微粒子）を用いることもできる。

[0044] 赤外線加熱を実施したレジンボンフイヤーを再加熱すると、性能が安定する。再加熱により、赤外線加熱時にフイヤーおよびペーストに生じた熱歪みを、除去することができる。再加熱によって、レジンボンフイヤーソールの破断応力や、レジンボンDの分子構造が変化することはほとんどない。

[0045] 再加熱は温度 100°C ～ 200°C で、1時間～5時間行われることが好ましい。再加熱の時間は長い。レジンボンフイヤーを巻いたポピンを一度に多数再加熱できるので、再加熱によりレジンボンフイヤーソールの生産性が大きく低下することはない。赤外線加熱と再加熱を組み合わせてにより、レジンボンフイヤーソールの高い生産性を得ることができる。

[0046] 本発明のレジンボンフイヤーソールは従来のレジンボンフイヤーソールに比べて切り込み深さが大きい。「切り込み深さ」とは、試験用ピースを切り込み、フイヤーソールが断線したときの切り込み深さをいう。フイヤーソールの断線は主に砥粒の脱落により発生する。本発明のレジンボンフイヤーソールは、従来のレジンボンフイヤーソールに比べて、砥粒の固定強度が大きい。め、切り込み深さが大きい。

[0047] 本発明のレジンボンフイヤーソールは、ウエハの反り、うねり、厚みばらつき（TTV）のいずれもが、従来のレジンボンフイヤーソールに比べて25%以上優れている。本発明のレジンボンフイヤーソールにより、従来のレジンボンフイヤーソールに比べて、面粗度（Ra、Ry）の値が20%程度小さいウエハを得ることができる。本発明のレジンボンフイヤーソールにより、表面の加工変質層の少ないウエハを得ることができる。本発明のレジンボンフイヤーソールにより、曲げ強度の高いウエハを得ることができる。

実施例

[0048] 本発明のレジンボンドワイヤーソーの切断性能は以下の実験により確認された。

[0049] 次の配合のレジンボンドを用い、次の配合のペーストを調整し、次の生産ラインによりレジンボンドワイヤーソーを製造した。

[0050] [実施例 1]

(1) レジンボンドの配合

ノボラック型フェノール樹脂 (昭和電工株式会社製：ショウノール BRP-5417) 80重量部	(組成) ノボラック型フェノール樹脂 86重量% フェノール 5重量% ヘキサメチレンテトラミン 9重量%
レゾール型フェノール樹脂 (昭和電工株式会社製：ショウノール BRL-131) 20重量部	(組成) レゾール型フェノール樹脂 80重量% フェノール 5.9重量% ホルムアルデヒド 0.6重量% NaOH 1.2重量% 水分 12.2重量% その他の助剤 0.1重量%
アミン系シランカップリング剤 (チッソ株式会社製：サイラエースS 330) 1重量部	

(2) ペーストの配合

レジンボンド	100重量部
ニッケル被覆ダイヤモンド砥粒（平均粒径10 μ m～20 μ m）	80重量部
フィラー（炭化珪素粉末#8000）	50重量部
溶剤（オルトクレゾール）	150重量部

（３）レジンボンドワイヤーソーの生産ライン

（ａ）ラインの概要

ワイヤー繰出し機→コーティング装置→加熱装置→巻取り機→再加熱炉

（ｂ）ワイヤー繰出し機：ボビンに巻かれたワイヤーを繰り出す装置。

（ｃ）コーティング装置：ウォータージェット形状のダイスによりワイヤー表面に均質にペーストをコーティングする装置。

（ｄ）加熱装置：ペーストがコーティングされたワイヤーを加熱する装置。

アルバック理工株式会社製赤外線ゴールドイメージ炉：型式RHL-E410-N（加熱長265mm、最大出力4kw）を3個直列で用いた。図2にランプのエネルギー分光分布を示す。

（ｅ）巻取り機：レジンボンドワイヤーソーをボビンに巻取る装置。

（ｆ）再加熱炉：巻取り機でボビンに巻取ったレジンボンドワイヤーソー加熱する対流式加熱炉。

（４）材料および製造条件

（ａ）ワイヤー：ピアノ線（線径：120 μ m、破断強度：約42N）。

（ｂ）ワイヤーの走行速度：1200mm/sec。

（ｃ）ペーストのコーティング量：0.01g/m。

（ｄ）赤外線ゴールドイメージ炉の温度：720℃～750℃（熱電対計測）。

（レジンボンドワイヤーソーの破断強度が40N未満にならない温度。）

（ｅ）再加熱炉における温度と時間：180℃、2時間。

(1) レジンボンドの配合

ノボラック型フェノール樹脂 (昭和電工株式会社製：ショウノール BRP-5417) 85重量部	(組成) ノボラック型フェノール樹脂 86重量% フェノール 5重量% ヘキサメチレンテトラミン 9重量%
レゾール型フェノール樹脂 (昭和電工株式会社製：ショウノール BRL-131) 15重量部	(組成) レゾール型フェノール樹脂 80重量% フェノール 5.9重量% ホルムアルデヒド 0.6重量% NaOH 1.2重量% 水分 12.2重量% その他の助剤 0.1重量%
アミン系シランカップリング剤 (チソン株式会社製：サイラエースS 330) 1重量部	

(2) ペーストの配合

レジンボンド 100重量部
ニッケル被覆ダイヤモンド砥粒 (平均粒径 10 μ m $\sim$ 20 μ m) 80重量部
フィラー (炭化珪素粉末 #8000) 50重量部
溶剤 (オルトクレゾール) 170重量部

以上の他は、実施例1と同様にしてレジンボンドワイヤーソーを製造した。

[0052] [比較例]

レジンボンドとして市販のノボラック型フェノール樹脂 (住友ベークライ

ト社製)を用い、加熱装置として竪型エナメル焼き付け炉を用いた。竪型エナメル焼き付け炉は、炉芯管内を循環する加熱空気によりワイヤーを加熱する。発熱体はニクロム線である。竪型エナメル焼き付け炉で、炉温300℃、加熱時間20分の加熱を行なった。その他は実施例1と同様にしてレジンボンドワイヤーソーを得た。

[0053] 実施例1、2のレジンボンドワイヤーソーの切り込み深さを、比較例のレジンボンドワイヤーソーの切り込み深さと比較した。

(1) 切り込み深さ試験方法

1cm×1cm×2mmの多結晶シリコンピースを、水平に張られたレジンボンドワイヤーソーの上方にセットし、多結晶シリコンピースを下降移動させて切り込み深さを測定した。ピースの下降速度：0.9mm/min。

(2) 切り込み条件

レジンボンドワイヤー運動：振幅80mm、速度400mm/minの往復運動。

(3) 切り込み時間：断線するまで。

[0054] 表1に切り込み深さ試験の結果を示す。表2に試験後のワイヤーの砥粒残存率を示す。

[0055] [表1]

試料	実施例1	実施例2	比較例
切り込み深さ (mm)	11.0	11.0	6.5

[表2]

試料	実施例1	比較例
砥粒残存率 (%)	92	50

表1に示すように、実施例1、2のレジンボンドワイヤーソーの切り込み深さは、比較例のレジンボンドワイヤーソーの切り込み深さの約1.7倍で

ある。表2に示すように、実施例1のレジンボンДФワイヤーの砥粒残存率は、比較例のレジンボンДФワイヤーの砥粒残存率の約1.8倍である。

[0056] この差の理由を調べるため硬化したレジンボンДФの硬度を調べた。

ケース1：実施例1で用いたレジンボンDPを加熱硬化させた。加熱条件：室温から180℃まで15℃/時間で昇温し、180℃で2時間保持。

ケース2：比較例で用いたノボラック型フェノール樹脂をケース1と同じ加熱条件で加熱硬化させた。

[0057] 得られた硬化物の硬度のロックウエル硬さを、明石製作所製の硬度計（TK-F3000；1/4“鋼球使用、荷重100kgf）を用いて計測した。結果を表3に示す。

[0058] [表3]

試料		ロックウエル硬さ (HRM)
ケース1	ケース2	111.6 109.7

表3から、実施例1のレジンボンDPは、比較例のレジンボンDPに比べて硬度が高いことが分かる。これが本発明のレジンボンDPワイヤーの切り込み深さが大きい理由のひとつである。

[0059] [分析]

実施例1のレジンボンDP及び比較例のレジンボンDPの網状分子構造と物性を調べた。

[0060] MALDI-TOF-MS法により質量分析を行った。(MALDI：マトリックス支援レーザー脱離イオン化法、TOF-MS：飛行時間型質量分析法)。

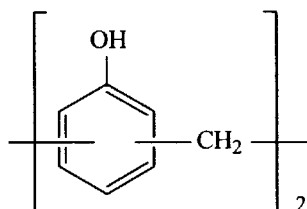
- ・使用機器：島津製作所製AXIMA-CFR+ (SHIMADZU)。
- ・分析モード：リニアモード (陽イオン、陰イオン検出)。
- ・真空度：10⁻⁵Pa以下。
- ・マトリックス：2, 5-ジヒドロキシ安息香酸。

・レーザー波長：337 nm（窒素レーザー）。

[0061] 図3～図6にMALDI-TOF-MS法による質量分析の測定チャートを示す。図3は比較例のレジンボンドの陽イオン検出チャートである。図4は実施例1のレジンボンドの陽イオン検出チャートである。図5は比較例のレジンボンドの陰イオン検出チャートである。図6は実施例1のレジンボンドの陰イオン検出チャートである。

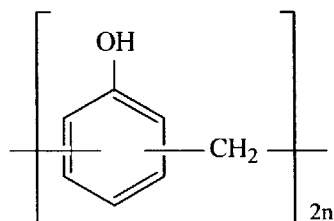
[0062] 図4（実施例1）には208（m/z）間隔のフラグメントを示すピーク（矢印）が見られる。208（m/z）間隔のフラグメントは下記構造式（構造単位； $C_{14}H_{12}O_2$ ：分子量212）において、芳香環を含む4つの部位で架橋が開裂（フラグメント）した結果生じたものと推測される。

[0063] [化1]



これは実施例1のレジンボンド中で、下記構造が反復フラグメントとして、網状高分子構造に規則正しく配列することを示している。

[0064] [化2]



（nは自然数）

図3、図5、図6には一定間隔のフラグメントを示すピーク（矢印）は検出されなかった。そのため比較例のレジンボンドには化学式1で示す構造が存在しないと思われる。

[0065] 図3～図6に関する上述の結果から、208（m/z）間隔のフラグメン

トを示す分子構造は、レジンボンドを赤外線加熱したことにより生じたものと思われる。

[0066] 図7に、実施例1のレジンボンド及び比較例のレジンボンドの示差熱分析チャートを示す。

- ・使用装置：TG8120 (Rigaku)。
- ・昇温速度：10℃/min (分)。
- ・雰囲気：N₂ガスフロー。
- ・標準物質：アルミナ (Al₂O₃)。
- ・試料重量：約10mg。

[0067] 図7に示す実施例1のレジンボンドのチャートでは、175℃～182℃に、明確な軟化点のピークが見られる。これに対して、比較例のレジンボンドには190℃付近に、不明確な軟化点のピークが見られるにすぎない。比較例のレジンボンドは、高次構造が不均一なため、構造変化をともなう転移が発生せず、明確な軟化点のピークが見られないと思われる。実施例1のレジンボンドは、208 (m/z) 間隔のフラグメントによる高次構造をもつため、硬度が高いと思われる。比較例のレジンボンドの硬度が低い理由は、高次構造が不均一であるためと思われる。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明のレジンボンドワイヤーソーを用いると、シリコンインゴットから高品質のウエハを効率良く切り出すことができる。

請求の範囲

[請求項1]

フェノール樹脂を主成分とするレジノボンドにより、ワイヤーの表面に砥粒が固定されたレジノボンドワイヤーであって、

前記レジノボンドは、MALDI-TOF-MS法による質量分析において、陽イオンに208 (m/z) 間隔のフラグメントを表わす複数のピークを示し、

TGA-DTA法による示差熱分析において、175℃～182℃に軟化点に相当するピークを示すレジノボンドワイヤー。

[請求項2]

前記レジノボンドが、ノボラック型フェノール樹脂100重量部、レゾール型フェノール樹脂10重量部～30重量部、アミン系シランカップリング剤0.1重量部～5重量部を含む請求項1に記載のレジノボンドワイヤー。