

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3765060号  
(P3765060)

(45) 発行日 平成18年4月12日(2006.4.12)

(24) 登録日 平成18年2月3日(2006.2.3)

(51) Int. Cl. F I  
**BO1J 39/20 (2006.01)** BO1J 39/20 F  
**BO1D 39/14 (2006.01)** BO1D 39/14 L  
**BO1J 20/26 (2006.01)** BO1J 20/26 C

請求項の数 37 (全 17 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平10-509130                  (86) (22) 出願日 平成9年7月30日(1997.7.30)                  (65) 公表番号 特表2000-516133(P2000-516133A)                  (43) 公表日 平成12年12月5日(2000.12.5)                  (86) 国際出願番号 PCT/US1997/013412                  (87) 国際公開番号 W01998/004348                  (87) 国際公開日 平成10年2月5日(1998.2.5)                  審査請求日 平成14年5月23日(2002.5.23)                  (31) 優先権主張番号 60/022,793                  (32) 優先日 平成8年7月30日(1996.7.30)                  (33) 優先権主張国 米国(US)</p>	<p>(73) 特許権者                  キュノ インコーポレーテッド                  アメリカ合衆国コネチカット州06450                  メリデン リサーチ パークウェイ 4                  00                  (74) 代理人                  弁理士 大川 晃                  (74) 代理人                  弁理士 小野寺 洋二                  (72) 発明者                  ホウ、ケネス シー                  アメリカ合衆国コネチカット州06032                  モンロー インディアン ヒル ロード                  33</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィルターシート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

内部に固定した酸洗浄微粒ろ過助剤と適当な平均粒度を有する微粒イオン交換樹脂粒子を有する自立繊維マトリックスからなり、前記微粒ろ過助剤と前記微粒イオン交換樹脂粒子が前記自立繊維マトリックスの横断面全体に均一に分散されていることを特徴とするフォトレジスト組成物ろ過用フィルターシート。

【請求項2】

前記イオン交換樹脂が、カチオン交換樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のフィルターシート。

【請求項3】

前記イオン交換樹脂が、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混合物であることを特徴とする請求項1に記載のフィルターシート。

【請求項4】

前記カチオン交換樹脂は、スルホン化フェノール-ホルムアルデヒド縮合物、スルホン化フェノール-ベンズアルデヒド縮合物、スルホン化スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、スルホン化メタクリル酸-ジビニルベンゼン共重合体からなる群から選択することを特徴とする請求項2に記載のフィルターシート。

【請求項5】

前記カチオン交換樹脂が、スルホン化スチレン-ジビニルベンゼン共重合体であることを特徴とする請求項2に記載のフィルターシート。

## 【請求項 6】

前記微粒ろ過助剤は、けいそう土、マグネシア、パーライト、タルク、コロイドシリカ、重合微粒子、活性化カーボン、モレキュラシーブ、粘土、及びそれらの混合物からなる群から選択することを特徴とする請求項 1 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 7】

前記微粒ろ過助剤が、けいそう土であることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 8】

さらに結合剤樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 9】

前記結合剤樹脂が、ポリアミド - ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂であることを特徴とする請求項 8 に記載のフィルターシート。

10

## 【請求項 10】

さらにキレート化交換樹脂からなることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 11】

乳酸エチル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートからなる群から選んだ溶媒 75 ml を約 47 mm 直径のフィルターシートを介してフラッシングすることによって測定したとき、各金属に対して 20 ppb を越えないナトリウム、鉄、カルシウム、クロム、アルミニウム、カリウム及び銅の抽出物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のフィルターシート。

20

## 【請求項 12】

前記自立繊維マトリックスは、ポリアクリルニトリル繊維、ナイロン繊維、レーヨン繊維、ポリ塩化ビニル繊維、セルロース繊維、及びセルロースアセテート繊維からなる群から選択することを特徴とする請求項 1 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 13】

前記自立繊維マトリックスが、セルロース繊維からなることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 14】

前記セルロース繊維が、90%以上のアルファセルロース含量を有することを特徴とする請求項 13 に記載のフィルターシート。

30

## 【請求項 15】

前記セルロース交換樹脂が、亜硫酸法で製造されることを特徴とする請求項 13 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 16】

前記セルロース交換樹脂が、カナダ標準ろ水度が +400 ~ +800 ml の主量部の標準セルロースパルプと、カナダ標準ろ水度が +100 ~ -1000 ml の少量部の高精製パルプからなることを特徴とする請求項 13 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 17】

前記イオン交換樹脂が、フィルターシートの 5 ~ 65 重量%を占めることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルターシート。

40

## 【請求項 18】

前記イオン交換樹脂が、フィルターシートの 5 ~ 35 重量%を占めることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 19】

前記微粒ろ過助剤が、フィルターシートの 5 ~ 40 重量%を占めることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 20】

前記微粒ろ過助剤が、フィルターシートの 15 ~ 40 重量%を占めることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルターシート。

50

## 【請求項 2 1】

前記結合剤樹脂が、フィルターシートの 0.05 ~ 2.0 重量% を占めることを特徴とする請求項 8 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 2 2】

前記結合剤樹脂が、フィルターシートの 0.1 ~ 0.5 重量% を占めることを特徴とする請求項 8 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 2 3】

前記自立繊維マトリックスが、フィルターシートの 15 ~ 80 重量% を占めることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 2 4】

前記自立繊維マトリックスが、フィルターシートの 40 ~ 70 重量% を占めることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルターシート。

10

## 【請求項 2 5】

前記イオン交換樹脂が、フィルターシートの 5 ~ 65 重量% を占め、前記微粒ろ過助剤が 5 ~ 40 重量% を占め、前記自立繊維マトリックスが 15 ~ 80 重量% を占めることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 2 6】

前記イオン交換樹脂が、フィルターシートの 5 ~ 35 重量% を占め、前記微粒ろ過助剤が 15 ~ 40 重量% を占め、前記自立繊維マトリックスが 40 ~ 70 重量% を占めることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルターシート。

20

## 【請求項 2 7】

カナダ標準る水度が +400 ~ +800 mL の主量部の標準セルロースパルプと、カナダ標準る水度が +100 ~ -1000 mL の少量部の高精製パルプからなるセルロース繊維の自立繊維マトリックスに固定されたイオン交換樹脂及び酸洗浄微粒ろ過助剤からなることを特徴とするフォトレジスト組成物ろ過用フィルターシート。

## 【請求項 2 8】

前記セルロース繊維が、90% 以上のアルファセルロース含量を有することを特徴とする請求項 2 7 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 2 9】

前記セルロース交換樹脂が、亜硫酸法で製造されることを特徴とする請求項 2 7 に記載のフィルターシート。

30

## 【請求項 3 0】

前記イオン交換樹脂が、 $H^+$  対イオンを含有するカチオン交換樹脂であることを特徴とする請求項 2 7 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 3 1】

前記微粒ろ過助剤が、酸洗浄けいそう土であることを特徴とする請求項 2 7 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 3 2】

さらに結合剤樹脂からなることを特徴とする請求項 2 7 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 3 3】

カナダ標準る水度が +400 ~ +800 mL の主量部の標準セルロースパルプと、カナダ標準る水度が +100 ~ -1000 mL の少量部の高精製パルプからなるセルロース繊維の自立繊維マトリックスに埋め込まれた、スルホン化スチレン - ジビニルベンゼン共重合体、酸洗浄けいそう土及びポリアミド - ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂からなることを特徴とするフォトレジスト組成物ろ過用フィルターシート。

40

## 【請求項 3 4】

前記スルホン化スチレン - ジビニルベンゼン共重合体が、フィルターシートの 5 ~ 65 重量% を占めることを特徴とする請求項 3 3 に記載のフィルターシート。

## 【請求項 3 5】

前記けいそう土が、フィルターシートの 5 ~ 40 重量% を占めることを特徴とする請求項

50

33に記載のフィルターシート。

【請求項36】

前記ポリアミド - ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂が、フィルターシートの0.05～2重量%を占めることを特徴とする請求項33に記載のフィルターシート。

【請求項37】

前記セルローズ繊維が、フィルターシートの20～80重量%を占めることを特徴とする請求項33に記載のフィルターシート。

【発明の詳細な説明】

技術分野

この発明は、フィルターシート及び該フィルターシートを使用したホトレジスト組成物の精製法に関し、特に、内部に固定した微粒る過助剤と微粒イオン交換樹脂を有する自立繊維マトリックスからなる前記フィルターシートを利用したホトレジスト組成物からのイオン汚染物質の除去に関する。

10

背景技術

ホトレジスト組成物は、集積回路の製造に広く使用されている。かかる組成物は、典型的に感光成分と極性溶媒に溶解させた重合体結合剤からなる。典型的なホトレジスト組成物は、米国特許第5、178、986号、第5、212、046号、第5、216、111号及び第5、238、776号に開示されている、それらは、それぞれホトレジスト組成物、製造法及び用途を開示のために引用してここに取り入れた。ホトレジスト組成物における不純物量は、ますます重要な問題である。ホトレジストの不純物汚染、特に金属による汚染は、該ホトレジストで作った半導体デバイスの劣化をもたらして、これらデバイスの寿命を短くする。ホトレジスト組成物の不純物含量は、最近、(1)厳密な不純物量の仕様を満たすホトレジスト組成用材料を選択する、及び(2)そのホトレジストの配合及びプロセスパラメーターを慎重に制御して不純物のホトレジスト組成物への導入を回避することによって制御される。ホトレジストの用途がますます進歩するに伴い、より厳重な不純物の仕様書を作らなければならない。

20

ホトレジスト組成物のような有機液体から溶解したイオン汚染物質を除去する努力は技術的に既知である。例えば、米国特許第5、178、986号は、変性多糖類と変性シリカ又は変性微粒重合材料を含有するイオン交換媒質を開示している、そしてその変性材料は、多糖類、シリカ及び/又は微粒重合体に結合できる化学基を有する重合体に共有結合した多糖類及びシリカ又は微粒重合体材料を含む。

30

米国特許第5、284、930号及び米国特許第5、288、850号は、強酸製カチオン交換樹脂からなるイオン交換塔に通す必要があるホトレジストビニルフェノール重合体溶液から金属を除去する方法を開示している。

米国特許第5、346、624号は、粉末イオン交換樹脂粒子、イオン交換繊維及び比較的不活性の繊維の混合物からなる床の液体を通すことによって、その液体からイオン及び懸濁微粒不純物を除去する方法を記載している。

米国特許第5、350、714号は、有機溶液を処理して溶液の使用直前に汚染物質を除去する方法を記載している(使用時点精製)。その方法は、溶液の最終使用時点でイオン交換樹脂、活性炭素又はそれらの混合物からなる床を含む汚染物質除去手段の使用を含む。

40

米国特許第5、376、278号は、フィルターシートの表面上のイオン交換材料を予備コーティングすることによって状態調節されるフィルターシートに液体流を通すことによる液体流からの荷電粒子除去法を開示している。

米国特許第5、378、802号は、ホトレジストを溶媒に溶解させ、得られたホトレジスト組成物のレジスト成分と繊維質イオン交換樹脂と接触させ、金属不純物を有するイオン交換樹脂をホトレジスト組成物から分離する工程を含むホトレジストからのイオン不純物の除去法を開示している。

米国特許第5、500、127号は、弱酸カチオン交換樹脂と強塩基アニオン交換樹脂を含有するカラムにホトレジストを通すことからなる酸触媒化ホトレジストの精製法を記載

50

している。

米国特許第5、521、052号は、低レベルの金属イオンを含有するノボラック樹脂の製造法を開示している。その方法は、脱イオン水及び鉱酸で処理し、続いて脱イオン水及び鉱酸で処理したカチオン交換樹脂に溶液を通すことによって処理したアニオン交換樹脂にノボラック樹脂を通す必要がある。

米国特許第5、525、315号は、樹脂にキレート基を有するカチオン交換樹脂を含有する床に有機溶液を通す、又はその有機溶液をキレート交換樹脂を含有する溶液でスラリー化する工程を含む有機溶液から溶解重金属イオンの除去法を開示している。

ホトレジストの濾過にこれまで使用されたフィルター媒質は、微粒フィルター助剤及び結合剤樹脂を固定させているセルロース繊維の自立マトリックスからなることが知られている。かかるフィルター媒質は、商品名Zeta Plus ECシリーズ(CUNO社製、米国)で販売されていて、その中に埋め込んだイオン交換樹脂を含有しない。

発明の開示

本発明によって、内部に固定させた微粒ろ過助剤と微粒イオン交換樹脂を有し、該微粒ろ過助剤と微粒イオン交換樹脂が自立繊維マトリックスの横断面全体に実質的に均一に分散されているセルロース繊維の自立マトリックスからなるフィルターシートが提供される。本発明のフィルターシートは、フィルターシートの主構成成分、即ち、繊維マトリックスを形成する繊維及び微粒ろ過助剤がイオン交換容量をもたない又はわずかしたもたないにも拘らず、イオン交換樹脂単独のイオン交換容量に比べて著しく高いイオン交換容量を示すことを発見した。さらに、本発明により、イオン不純物を含有する有機液体をフィルターシートに通して浄化されたホトレジスト組成物を提供するホトレジスト溶液のような有機液体からイオン不純物、例えば、金属カチオンを除去する方法が提供される。本発明の方法は、ホトレジスト組成物におけるイオン不純物をppb(10億分の数部)のレベルにできる

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明のフィルターシートの性能に及ぼすイオン交換樹脂(IEX)粒径の影響をグラフで示す。

図2は、イオン交換樹脂を含有しない従来のフィルターシートと本発明のフィルターシートの性能を比較したグラフである。

発明を実施するための最良の実施態様

本発明のフィルターシートは、実質的に不活性多孔質マトリックスに固定された所定量の微粒ろ過助剤と微粒イオン交換樹脂からなる。本発明のフィルターシートは、ホトレジスト組成物のような液に導入される恐れのある抽出可能な金属不純物の量を極めて低いレベル(ppb)にすることができる。その結果、本発明のフィルターシートは特にホトレジスト組成物の清浄化に有用である。

その多孔質マトリックスは内蔵する微粒ろ過助剤及び微粒イオン交換樹脂を固定化できるマトリックス材料にすることができる。そのフィルターシートは、流体をフィルターに通してろ過しながら、捕獲した微粒汚染物質及び溶解したイオン汚染物質を閉じ込める又は保持することができる。密着性で取扱うことができる構造のマトリックスを提供するために、多孔質マトリックスを形成する成分の少なくとも1つを長い自己結合性(以下自己結合性を粘着性とも称する。)構造の繊維にすることが望ましい。かかる繊維は、成形したままのウェットの状態と、最終のドライな状態の両方においてフィルターシートに十分な構造完全性を与える。かかる構造は、処理中及びその使用時点においてろ過媒質を取扱うことができる。本発明に使用できる適当な繊維は、ポリアクリロニトリル繊維、ナイロン繊維、レーヨン繊維、ポリ塩化ビニル繊維、木材パルプ及び綿のようなセルロース繊維、及びセルロースアセテート繊維を含む。

本発明の望ましいフィルターシートは、セルロース繊維の粘着性マトリックスからなる多孔質マトリックスを有する。かかる繊維は、本発明のフィルターシートの約15~80重量%、望ましくは約40~70重量%を占める。本発明のフィルターシートの製造にセルロース繊維を使用する場合には、セルロース繊維の50%以上が、カナダ標準ろ水度が+

10

20

30

40

50

400 ~ + 800 を有する標準寸法のセルロースパルプ（以後、標準セルロースパルプと記す）からなることが望ましい。これらの繊維は、典型的に大きく、市販の繊維の直径は約10 ~ 60ミクロンの範囲内の繊維の長さは約0.85 ~ 6.5mmである。セルロース-繊維の50%以下は、カナダ標準ろ水度が+100 ~ -1000を示すリファイニングされた（以下リファイニングされた精製とも称する。）パルプである。かかる標準セルロースパルプと精製セルロースパルプのブレンドは、有利なフィルターシートを与え、微粒ろ過助剤と微粒イオン交換樹脂の保持が標準セルロースパルプのみから調製したフィルターシートと比較して改善される。本発明の極めて望ましい実施態様においては、従来品位のセルロースパルプに比較して高い純度と高いカルボキシル官能価をもった特別な品位のセルロースパルプが使用される。かかる特別な品位のセルロースパルプは、商品名M A C 亜硫酸、A A 亜硫酸及びA l p h a H a r d w o o d 亜硫酸で市販されている。本発明の実施にはM A C 亜硫酸パルプの使用が望ましい。本発明の実施に有利に使用できる高純度セルロースパルプの典型的な特性は、次の通りである：

性質	範囲	好適範囲
白色度%	90-95	93-95
きょう雑物(mm <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	0.5-3	0.5-1
鉄抽出分(mg/kg)	1-14	1-3
カルシウム抽出分(mg/kg)	50-300	50-100
銅抽出分(mg/kg)	0.1-5.0	0.1-0.5
マンガン抽出分(mg/kg)	0.1-0.5	0.1-0.2

高純度セルロースパルプは、約90 ~ 95%のアルファセルロース含量を有し、周知で望ましい亜硫酸法によって製造できる。90以上のアルファセルロース含量と高カルボキシル官能価を有するセルロースパルプが、本発明の実施に望ましい。

セルロース繊維の精製状態は、ろ水度によって決められ、標準スクリーン上のセルロース繊維の形成パッドを通過する流量を測定する。ろ水度測定の最も一般的な装置の2つは、カナダ標準ろ水度試験機とチョッパーリーグラろ水度試験機である。これら2つの方法において、測定される量は、底部にオリフィス出口を有する受け器から溢れる水（mlで表示）の体積である。カナダ標準ろ水度試験機での測定を本明細書では行った。荒い、未こう解セルロースパルプ、即ち、標準セルロースパルプは、スクリーンから高排水量を受け器に与えて、大量の溢流をもたらし、高ろ水度を生じる。標準セルロースパルプは、+400ml ~ -1000mlのカナダ標準ろ水度値を示す。かかるパルプは、機械的精製プロセスを受ける、即ち、セルロース繊維を切断及び/又はフィブリル化するこう解を示す。かかる精製された繊維は、少ない排水量を示し、従って、+100 ~ -1000mlの範囲内の低ろ水度を示す。精製を続けるに伴い、いつ流におけるろ水度の量が増し、スクリーンを通過する材料がます。この範囲のろ水度は、“逆転”と記載し、便宜上負の値で記録する。特殊な精製装置と長時間の精製によって、-1000mlまでの逆カナダ標準ろ水度値を得ることができる。市販されている数種のパルプ・リファイナーがあり、これらの2つの基本的カテゴリー、即ち、コニカル又はジョルダン型とディスク型に分類される。ディスク型、特にダブルディスクリファイナーが、精製パルプの調製に特に適する。

標準セルロース繊維は、ホトレジストろ過に適当なフィルターシート構造特性を与えるために、フィルターシートの約15 ~ 80重量%、望ましくは約25 ~ 40重量%、最適には約35 ~ 40重量%を占めることができる。精製セルロースパルプは、本発明のフィルターシートの約0 ~ 45重量%、望ましくは約5 ~ 40重量%、さらに望ましく約10 ~ 30重量%、最適には約20 ~ 30重量%を占めることができる。

10

20

30

40

50

精製パルプの使用は、驚くことにイオン交換容量の著しい改善及び付随する微粒子保持の改善をもたらす。一般に、本発明の実施に使用する標準パルプ/精製パルプの重量比は約 1/1 ~ 10/1, 望ましくは約 1.2/1 ~ 3/1 の範囲である。

本発明のフィルターシートにおける微粒子過助剤の量を最大にすることによって、性能が高められる。約 5% と少しの微粒子過助剤もろ過性能をかなり改善するけれども、最高の性能は、標準及び精製木材パルプの前記必要量を利用することによって得られる。ホトレジスト組成物のろ過用構造特性は、約 40 重量% の微粒子過助剤の使用可能最高値の使用を示唆している。もちろん、より少ない要求用途に対しては、多少高い値も可能である。一般に、約 15 ~ 40 重量%, 望ましくは約 20 ~ 35 重量%, 最適には約 25 ~ 35 重量% の微粒子過助剤を使用する。好適な実施態様に従って、微粒子過助剤は酸で洗浄してその表面の金属不純物を除去する。その酸は、塩酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、スルホン酸、硝酸、等に行ける。例えば、微粒子過助剤は HCl 溶液に約 2 の pH で 5 - 6 時間浸せきして金属不純物を除去できる。

本発明の実施に有利に使用できる微粒子過助剤は種々のタイプがある、例えば、けいそう土、マグネシア、パーライト、タルク、コロイドシリカ、乳化重合又は懸濁重合によって製造されるポリスチレン、ポリアクリレート、ポリビニルアセテート、ポリエチレンのような重合微粒子、(又は、Emulsions and Emulsion Tecnology, Lisant, Kenneth J., Marcel Dekker, 1974に記載されているような物質), 活性炭素、モレキュラーシープ、粘土、等を含む。機能的に、本発明に使用される微粒子過助剤は、約  $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上の比表面積及び/又は約 15 ミクロン以下、望ましくは約 10 ミクロン以下、さらに望ましくは約 5 ミクロン以下の粒径を有する必要がある。広い意味において、従来の微粒子過助剤はいずれも使用できる (J.N. Filter Cel, Standard Super Cel, Celite 512, Hydro Super Cel. Speed Plus and Speedflow, Dicalite 215 and Dicalite 416 and Dicalite 436 参照)。サイズ、形態、コスト、流体相容性及び一般性能特性の観点から、平均粒度が約 10 ミクロン以下の微細なけいそう土及び微粒子過助剤が望ましい。1 種類の使用によって得られる性能特性よりも良いろ過性能及び/又はコスト/性能特性を提供するために、1 種以上の微粒子過助剤の混合物を使用できる。同様に、比較的荒い及び細かい微粒子過助剤の混合物を使用できる。

本発明に従って使用できる微粒子イオン交換樹脂は、カチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂及びそれらの混合物を含む。それらのイオン交換樹脂は、マイクロ網状組織又はマクロ網状組織にすることができるが、マイクロ網状組織が望ましい。イオン交換樹脂は、本発明のフィルターシートの約 5 ~ 65 重量%, 望ましくは約 5 ~ 35 重量%, さらに望ましくは 5 ~ 20 重量%, そして最適には 5 ~ 15 重量% を占めることができる。イオン交換樹脂粒子の平均粒度は約 2 ~ 200 ミクロンと広範囲に変えることができる。小粒度は、大きい粒子を必要な大きさに粉砕することによって得られる。小粒子の使用は、小樹脂粒子の方が大表面積を与えるからフィルターシートのイオン交換効率を改善すると共に、より制限した多孔性を有するフィルターシートの形成をする。より気密の多孔性の結果として、イオン交換樹脂粒子は相互に密に接触し、それによって樹脂と清浄化される有機液体間のイオン交換効率を高める。約 2 ~ 10 ミクロンの平均粒度を有するイオン交換樹脂粒子は特に良好な結果を与えることがわかった。図 1 は、平均粒径が約 3.3 ミクロンのイオン交換樹脂粒子を使用して作ったフィルターシートと平均粒径が約 6 ミクロンのイオン交換樹脂粒子を使用して作ったフィルターシートの比較を示す。各フィルターシートにおけるイオン交換樹脂、セルロースパルプ、けいそう土及び結合剤樹脂の相対量は同一であった。図 1 に示したデータは、小径のイオン交換樹脂の使用がフィルターシートの交換効率を改善することを示す。

本発明の実施に使用されるカチオン交換樹脂は特に限定されない。ホトレジスト組成物から溶解金属カチオンを除去でき、かつホトレジスト、溶媒及びホトレジスト組成物の他の成分と相容性であるカチオン交換樹脂は、本発明の実施に有利に使用できる。適当なカチオン交換樹脂は、スルホン化フェノール - ホルムアルデヒド縮合物、スルホン化フェノール - ベンズアルデヒド縮合物、スルホン化スチレン - ジビニルベンゼン共重合体、スルホ

10

20

30

40

50

ン化メタクリル酸 - ジビニルベンゼン共重合体及び他のタイプのスルホン基又はカルボン酸基 - 含有重合体を含む。カチオン交換樹脂は、典型的に $H^+$ 対イオン、 $NH_4^+$ 対イオン又はアルカリ金属、例えば、 $K^+$ 及び $Na^+$ 対イオンを供給される。ここで使用されるカチオン交換樹脂は水素対イオンを有する。1つの望ましい微粒カチオン交換樹脂はPurrolite社から入手できるMicroLite PrCH（これは、商品名であって、水素対イオンを有するスルホン化スチレン - ジビニルベンゼン共重合体である）。

ホトレジスト組成物から集積回路においてドーブ剤として作用するハロゲン化物、リン酸塩、硝酸塩、クロム塩、ホウ酸塩、又は他の物質のような溶解アニオンを除去するために、本発明のフィルターシートは微粒アニオン交換樹脂を含有できる。適当なアニオン交換樹脂は技術的に既知であって、例えば、サムエルソンの著書（Samuelson, Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1963, Ch. 2）に開示されている。望ましいアニオン交換樹脂は、水酸化物の対イオンを有する樹脂であって、水酸化物は交換プロセス中にホトレジスト組成物に導入される。従って、望ましいアニオン交換樹脂は、化学結合した第四級水酸化アンモニウム交換基を有する樹脂であり、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドで置換されたスチレン - ジビニルベンゼン共重合体である。望ましいアニオン交換樹脂は、第四級水酸化アンモニウムで置換された架橋ポリスチレンであって、例えば、Rohm and Haas Companyにより商品名AMBERLL YST A-26-0H及びDow Chemical Companyにより商品名DOW G51-0Hで販売されているイオン交換樹脂である。

本発明の別の実施態様に従ったフィルターシートは、 $H^+$ 対イオンを有するカチオン交換樹脂と $OH^-$ 対イオンを有するアニオン交換樹脂との混合物からなる。この混合物を使用すると、ホトレジスト清浄化プロセス中に少量の水がホトレジスト組成物に導入される。本発明の別の実施態様によると、イオン交換樹脂の外に、フィルターシートは重金属イオンを除去するキレート交換樹脂を含有できる。典型的なキレート交換樹脂は、ポリスチレン、ポリアクリル酸及びポリエチレンイミン主鎖上のポリアミン、ポリスチレン主鎖上のチオ尿素、ポリエチレンイミン主鎖上のジチオカルバメート、ポリスチレン主鎖上のメルカプト、および重付加および重縮合樹脂上の環状ポリアミンである。キレート交換樹脂は、本発明のフィルターシートの約5 ~ 65重量%、望ましくは約5 ~ 15重量%の範囲内の量で使用できる。

イオンおよびキレート化交換樹脂は典型的にアルカリ金属対イオンを備える。そのアルカリ金属対イオンは、本発明のフィルターシートを通過する有機液体が流入するのを防止するために使用前に樹脂から除去することが望ましい。これは樹脂を酸ですすぐことによって達成される。鉱酸も使用できるが、弱有機酸が適する。従って、その酸は、塩酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、硫酸、硝酸、等にすることができる。処理された樹脂は、乳酸エチル、アセトンのような水性混和性有機溶媒又は清浄化される有機液体に共通する溶媒で洗浄することによって脱水できる。この方法は室温又は高温でできる。

本発明のフィルターシートを製造するために、繊維、微粒ろ過助剤および微粒イオン交換樹脂のスラリーを生成する。初スラリーを作るために、これらの成分を水に添加する順序は、比較的重要ではない。そのスラリーの軟度は、成分の実際の懸濁液に対してできる最高を示し、一般に約4%以下、望ましくは約3%以下の固体分である。その系は、周知の技術、例えば、ブレードミキサーを利用して流体力学剪断力を受ける。適当な剪断速度又は剪断応力を用いて凝集塊を粉碎して系を分散状態に維持することができる。もちろん、分散スラリーの生成時に、系は印加剪断が無くても凝集塊の形成は無い。セルロース繊維のような負に電荷した自立繊維及び/又は負に電荷した微粒ろ過助剤の分散特性を制御し、かつウェット強度を改善するためには、結合剤樹脂を使用して本発明のフィルターシートを形成することが有利である。かかる結合剤樹脂は有機又は無機重合体である。結合剤樹脂は微粒子の保持を改善すると共にウェット及びドライ状態における本発明のフィルターシートの強度を改善する。繊維、微粒ろ過助剤及び微粒イオン交換樹脂の1つ以上をスラリーの生成前に結合剤樹脂で予備処理できる、又は、結合剤樹脂はスラリーを添加して

10

20

30

40

50



粘着性繊維及びノ又はスラリーの微粒ろ過助剤の分散を促進させることが望ましい。スラリーをさらに水で薄めて真空フェルトシート形成に必要な適当な軟度にする必要がある場合には、技術的に既知の方法でシート形成に使用する装置の種類に依存して通常2.5%の固体分にする。そのスラリーは、標準の方法でシート上にキャストして空気乾燥する。乾燥方法は、速い乾燥手順が望ましいが臨界的ではなく、系のスコーチ点又は分解温度以下の高温を用いる。

結合剤樹脂の特定の選択は、一次的ろ過性能要素の他に、多くの要素、例えば、コスト、流体と温度との適合性、毒性、及び付随的作用の寄与、例えば、セルロース及びシリカ質表面での架橋特性に左右される。広いカテゴリーから適当な結合剤樹脂の選択は、周知の方法によってできる。米国特許第4,007,113号及び第4,007,114号に開示されているようなメラミンホルムアルデヒド・コロイド、米国特許第4,859,340号に開示されているようなポリアミド・ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂、米国特許第4,596,660号に開示されているようなポリアルキレンオキsidを本発明の実施における結合剤樹脂として使用できる。本発明の実施には、ポリアミド・ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂が望ましく、商品名Polycup 1884, 2002又はS2063 (Hercules社製), Cascamide Resin pR-420 (Borden社製) 及びNopcobond 35 (Nopco社製) 市販されている。

本発明の好適実施態様を従って、結合剤樹脂は、少なくとも分散スラリー、即ち、流体力学剪断力を加えない状態で可視凝集を生じないスラリーを提供するのに十分な量で使用される。従って、そのスラリーは、水性媒質に均一に分散している繊維、微粒ろ過助剤及び微粒イオン交換樹脂からなる。繊維、微粒ろ過助剤及び微粒イオン交換樹脂の均一分散系を形成するのに必要な結合剤樹脂の量は、当業者によって容易に決定できる。例えば、ポリアミド・ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂は、フィルターシートの約0.05~2.0重量%、望ましくは約0.1~0.5重量%の範囲内の量で有利に使用できる。

本発明の方法は溶解汚染物質を含有する多くの有機液体に適用できるが、特にイオン状態で溶解金属汚染物質を含有するホトレジスト組成物に有用である。従って、次の記載は大部分の例がホトレジスト組成物の清浄化に関するものであるが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

ホトレジストは周知であって、多くの刊行物(例えば、DeForest, Photorsist Materials and Process, McGraw-Hill Book Company, New York, Chapter 2, 1975: and Moreau, Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials, Plenum Press, New York, Capters 2 and 4, 1988)に記載されている。

適当な陽性作用ホトレジストは、典型的に2成分、即ち、感光化合物及び被膜形成重合体を含有する。感光化合物は、露光すると光化学変化を受ける。露光時に鎖切断を受ける重合体を使用する単一成分系は既知である。2成分ホトレジスト系に典型的に使用される感光化合物はo-キノンジアジドスルホン酸、特にナフトキノンジアジドのスルホン酸エステルから生成されるエステルである。これらのエステルは、周知であって前記DeForestの47-55頁、及び前記Moreauの34-52頁に記載されている。かかる化合物の製造に使用される感光化合物及びその製造法は、米国特許第3,046,110号、第3,046,112号、第3,046,119号、第3,046,121号、第3,106,465号、第4,596,763号及び第4,588,670号に開示されている。

陽性作用ホトレジスト、例えば、o-キノンジアジドと併用してしばしば使用される重合体は、ノボラック樹脂として知られるアルカリ可溶性フェノールホルムアルデヒド樹脂である。かかる重合体を含有するホトレジスト組成物は、米国特許第4,377,631号及び第4,404,272号に記載されている。米国特許第3,869,292号に記載されているように、感光化合物と併用される重合体の別のクラスは、ビニルフェノールの単独重合体及び共重合体である。本発明の方法は、ビニルフェノールを含有するホトレジスト組成物のような陽性作用ホトレジスト組成物の清浄化に特に有用である。

負性作用ホトレジスト組成物も本発明に従って清浄化でき、技術的に周知である。かかるホトレジスト組成物は、露光時に典型的にランダム架橋をして、異なる溶解度の領域を形

10

20

30

40

50

成する。かかるレジストはしばしば重合体と光開始剤からなる。負性作用ホトレジスト組成物のクラスの1つは、例えば、ケリー (R.F. Kelly, Proc. Second Kodak Semin. Micro Miniaturization, Kodak Publication P-89, 1996, p. 31) によって開示されたポリビニルシナメートからなる。他の負性作用ホトレジスト組成物は、米国特許第2、716、102号に開示されているポリビニル-シナメート・アセテート、米国特許第2、940、853号に開示されているアジド環化ゴム、米国特許第3、149、975号に開示されているポリメチルメタクリレート/テトラアクリレート、米国特許第4、180、404号に開示されているポリイミド-メタクリレート、及びアクリレート、米国特許第4、148、655号に開示されているポリビニルフェノールアジドを含む。

本発明用の別のクラスのホトレジストは、EP出願第0232972号に開示されている陽性及び負性酸-硬化レジストである。これらのホトレジストは酸-硬化性重合体及びハロゲン化有機光酸生成化合物からなる。

ホトレジスト用溶媒は、限定ではないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、等のアルコール類；アセトン、酢酸エチル、乳酸エチル、等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；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エチルエーテルアセテート、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メチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のアルキレングリコールエーテル又はエステル類；等を含む。ホトレジスト組成物に典型的に見られる他の成分は、着色剤、染料、接着促進剤、加速剤、及び非イオン界面剤のような界面剤を含む。

ホトレジスト組成物の本質的にどの成分も、集積回路の性能に悪影響を与える溶解金属汚染物質の可能性のある源である。典型的な溶解金属汚染物質は、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、クロム、ニッケル、モリブデン、亜鉛、及びそれらの1つ以上の混合物を含む。かかる金属不純物は、不溶性コロイド水酸化鉄及び酸化鉄のようなコロイド粒子の形態にすることもできる。本発明の方法に従って、極性有機溶媒に典型的に溶解する金属不純物からなるホトレジスト溶液は適当な圧力下で本発明のフィルターシートを通過させて、溶解金属不純物の濃度を低レベル、例えば、約100ppb以下、望ましくは約75ppb以下、さらに望ましくは約50ppb以下、最適には約35ppb以下にさせる。溶解した金属不純物は、最初にホトレジスト組成物に約1、000ppm以下、典型的に約500ppb、さらに一般的には約250ppb以下のこの濃度で存在する。これらの濃度は、本発明の実施で少なくとも約90重量%、望ましくは少なくとも約95重量%、さらに望ましくは約99%まで低減できる。用語「シートフィルター」はその最も広い意味で使用し、それらのもとの実質的に平らな形状のろ過要素、及びもとの実質的に平らな形状から製造したろ過要素を含む。例えば、用語「シートフィルター」は、リーフ、管状、ブリーツ、フラット膜及びスパイラル巻きフィルターを包含する。フィルターシートを流通するプロセス流の圧力は、約3.5kg/cm<sup>2</sup>以下、望ましくは約2.4kg/cm<sup>2</sup>以下と広範囲にできる。フィルターシートを流通する有機液体の流量は、約58L/分/m<sup>2</sup>、望ましくは約29L/分/m<sup>2</sup>の広範囲にできる。

図2は、イオン交換樹脂を含有しない従来のフィルターシート (Cuno社により商品名Zeta Plusで販売されている) と、本発明のフィルターシート (34.1重量%セルロースパルプ、24.5重量%精製セルロースパルプ、30.3重量%酸洗浄けいそう土、11.5重量%スルホン化スチレン-ジビニルベンゼン共重合体及び0.5重量%ポリアミド-ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂からなる) との鉄結合容量の比較を示すグラフである。図2に示したデータは、本発明のフィルターシートが従来技術のフィルターシートの鉄結合容量の約10倍を有することを示す。

#### 実施例

次の実施例は、本発明を説明するものである。

#### 実施例1~7

本発明の望ましいフィルターシートの個々の成分、即ち、イオン交換樹脂、(Micro-lite社によって商品名PrCHで販売のスルホン化スチレン-ジビニルベンゼン共重

10

20

30

40

50

合体)、標準セルロースパルプ(Weyerhaeuser社のMAC亜硫酸パルプ)、高精製セルロースパルプ(Weyerhaeuser社のMAC亜硫酸パルプ)、及び酸洗浄(AW)けいそう土(DE)(Grefco社製の商品名Dicalite 215)のイオン交換容量は亜硫酸亜鉛溶液中で測定して、各成分の潜在容量を決定した。硫酸亜鉛は、広pH範囲で可溶性で、イオン交換樹脂に容易に結合し、容易に検出され、無毒である。他の金属イオン及び他の溶媒も同様の結果を生じることが期待される。各成分のイオン交換容量は、静浸せき試験で亜硫酸亜鉛により測定して各成分の全潜在容量を測定した。試験結果は表1に要約され、イオン交換樹脂のみが亜鉛イオンの著しい結合を与えることを示す。

表1

## 水におけるフィルターシート成分の静浸せき容量

成分	亜鉛容量 (亜鉛mg / 成分g)
イオン交換樹脂	154
セルロースパルプ	<1
高精製セルロースパルプ	<1
酸洗浄DE 215	<1

種々の量の成分を含有するフィルターシートを上記のように製造して流動条件下の各成分の相対寄与を測定した。相対量は、シートの比較を容易にするようにシートを作って標準化した。シートを47mm直径のディスクにカットして亜硫酸亜鉛溶液の試験用にした。各シートは亜硫酸亜鉛の38ppm水溶液2000mlを24L/分/m<sup>2</sup>で試験して、亜鉛除去を測定した。全亜鉛除去の測定のほかに、試験中に10サンプル点で流出液の亜鉛濃度を測定して、フィルターシートが完全に突破したことを立証した。

表2

## フィルターシートの性質及び結果の要約

試料	1	2	3	4	5	6	7
セルロースパルプ	90%	65%	65%	65%	65%	40%	35%
精製パルプ		25%	25%			25%	25%
AW DE 215				25%	25%	25%	25%
交換樹脂	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%
PAE結合剤樹脂*			0.5%		0.5%	0.5%	0.5%
H <sub>2</sub> O中のAFΔP	0.9	6.6	6.9	0.9	1.1	16.5	24
パッド重量(g)	25.6	23.7	24.1	20.8	22.4	24.1	23.8
平均容量(mg/g)	8.6	11.3	12.6	10.9	9.4	13.1	13.9
効率(%)	56	73	82	71	62	85	90

\* Kymene 557H(Hercules)

イオン交換樹脂のみが結合容量を提供し、実施例1~7のフィルターシート媒質1g当たり僅か0.1gのイオン交換樹脂を存在するから、実施例1~7の最高予測容量は静浸せき結果に基づいて15.4mg/gであった。驚くことに、表2に示したデータは、精製パルプ及び酸洗浄けいそう土が実質的に結合容量を示さないにもかかわらず、精製パルプ及び酸洗浄けいそう土の個々の添加によって改善されることを示す。

## 実施例8~11

本発明の望ましいフィルターシートの個々の成分、即ち、イオン交換樹脂、標準セルロースパルプ及びけいそう土のイオン交換容量を、激しい攪拌下、塩化亜鉛のメタノール溶液中で測定して、ホトレジスト溶媒中の各成分の全潜在容量を決定した。亜鉛容量は16時間及び24時間においてチェックして各成分が平衡に達したことを測定した。試験結果は、表3に要約したが、イオン交換樹脂のみがメタノールにおける亜鉛イオンの著しい結合を与えることを示す。しかしながら、水と比較してイオン交換樹脂はメタノール中で著しく低い活性、即ち、73.4mg亜鉛/gを示した。水中における静浸せき容量は、15.4mg/gであった(表1参照)。

表3

## 水におけるフィルターシート成分の静浸せき容量

## 激しい攪拌での亜鉛容量

成分	(亜鉛mg/成分g)
イオン交換樹脂	73.4
セルロースパルプ	1.6
酸洗浄DE 215	0.5

種々の量の成分を含有するフィルターシートを上記のように製造して流動条件下の各成分の相対寄与を測定した。(実施例8は実施例1の配合と同一、実施例9は実施例5の配合と同一、実施例10は実施例31の配合とほぼ同一、そして実施例11は実施例7の配合と同一である)。それらの量は、シートの比較を容易にするようにシートを作って標準化した。シートを47mm直径のディスクにカットして亜硫酸亜鉛溶液の試験用にした。各シートは亜硫酸亜鉛の38ppm水溶液2000mlを24L/分/m<sup>2</sup>で試験して、亜鉛除去を測定した。

表4に示すように、フィルターシートの平均動的容量は、静浸せきデータが全く又は少ししか改善しないことを示唆したことにもかかわらず、ろ過助剤及び精製パルプが添加されたので驚くほど改善した。グループとしてのデータは、精製パルプ及び酸洗浄けいそう土の個々の添加によって容量が改善されたことを明示する。

10

表4

## フィルターシートの性質及び結果の要約

試料	8	9	10	11
セルロースパルプ	90%	65%	65%	35%
精製パルプ			30%	30%
AW DE 215		25%		25%
イオン交換樹脂	10%	10%	10%	10%
PAE樹脂	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
H <sub>2</sub> O中のAFΔP	0.9	1.1	9.4	23.6
パッド重量(g)	25.7	22.3	22.4	23.6
平均容量 (mg/gパッド)	6.17	8.85	11.47	12.32

20

30

表1及び表3に示した静的結果を使用して、水及びメタノールに対するフィルターシートの最高理論容量を計算した。

表5に示したデータは、驚きかつ予想外なことに、精製パルプ及び/又はろ過助剤を取り入れたフィルターシートの動的容量がメタノールにおけるフィルターシートに対して計算した最高静的容量を実質的に越えたことを示す。さらに、メタノールにおけるフィルターシートの観察動的容量は、水におけるフィルターシートの観察動的容量に極めて接近した。この結果は、フィルターシートのイオン交換容量が水と比較してメタノール中で著しく低下することを示唆している静的浸せきデータを考慮して特に驚きである。

40

表5

## メタノール及び水に対する動的及び静的結果の比較

動的容量	6.17	8.85	11.47	12.32	
メタノールmg/g	(実施例8)	(実施例9)	(実施例10)	(実施例11)	
動的容量	8.60	9.40	12.6	13.9	
水mg/g	(実施例1)	(実施例5)	(実施例3)	(実施例7)	10
最高理論	8.78	8.51	8.78	8.51	
容量(メタノール)	(実施例8)	(実施例9)	(実施例10)	(実施例11)	
最高理論	15.4	15.4	15.4	15.4	
容量(水)	(実施例1)	(実施例5)	(実施例3)	(実施例7)	
動的メタノール/	70%	104%	131%	145%	
静的メタノール、%					20
動的メタノール/	40%	57%	74%	80%	
静的水、%					
動的メタノール/	72%	94%	91%	89%	
動的水、%					

## 実施例 1 2 ~ 1 5

乳酸エチル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)における本発明のフィルターシートの金属抽出物を測定した、それらの結果を表7と表8に示す。 30

実施例 1 2 ~ 1 5 は、配合が同一であって、34.1重量%セルロースパルプ、24.5重量%精製セルロースパルプ、30.3重量%酸洗浄けいそう土、11.5重量%スルホン化スチレン-ジビニルベンゼン共重合体及び0.5重量%ポリアミド-ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂からなった。それらの結果は、乳酸エチル75mlを製造したままの47mm直径のフィルターシートを介してフラッシングすることによって生じた。金属は、黒鉛炉原子吸収分光法(GFAAS)によって分析した。本発明のフィルターシートは極低、即ち、ppbレベルまで抽出物を含有することが容易にわかる、それは、本発明のフィルターシートが、金属不純物を低ppbレベルまで低減することが極めて望ましいホトレジスト組成物の清浄化に特に有用であることを示す。乳酸エチル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートからなる群から選んだ溶媒75mlを約47mmのフィルターシートを介してフラッシングすることによって測定したとき、本発明のフィルターシートは各金属に対して約20ppb、望ましくは約15ppb、最適には約10ppbを越えないナトリウム、鉄、カルシウム、クロム、アルミニウム、カリウム及び銅抽出物を含有することが望ましい。 40

表7

## 乳酸エチル

金属	LOO* (ppb)	実施例12 (ppb)	実施例13 (ppb)
ナトリウム	5.0	<5.0	8.8
鉄	5.0	<5.0	<5.0
カルシウム	1.0	<1.0	3.6
クロム	2.0	<2.0	<2.0
アルミニウム	7.0	<7.0	<7.0
カリウム	1.0	<1.0	1.2
銅	1.0	<1.0	<1.0

10

表8

## PGMEA

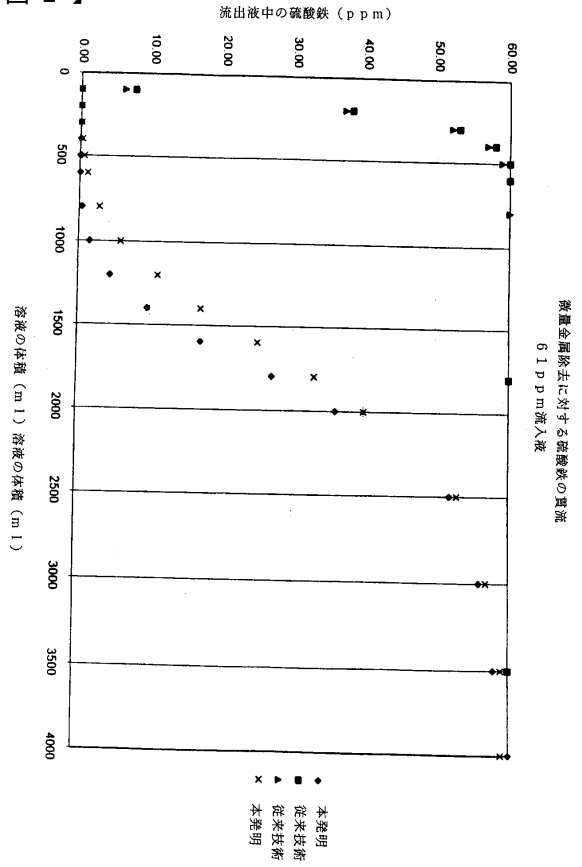
金属	LOO* (ppb)	実施例14 (ppb)	実施例15 (ppb)
ナトリウム	5.0	<5.0	<5.0
鉄	5.0	<5.0	<5.0
カルシウム	4.0	<4.0	<4.6
クロム	2.0	<2.0	<2.0
カリウム	1.0	<1.0	<1.0
銅	1.0	<1.0	<1.0

20

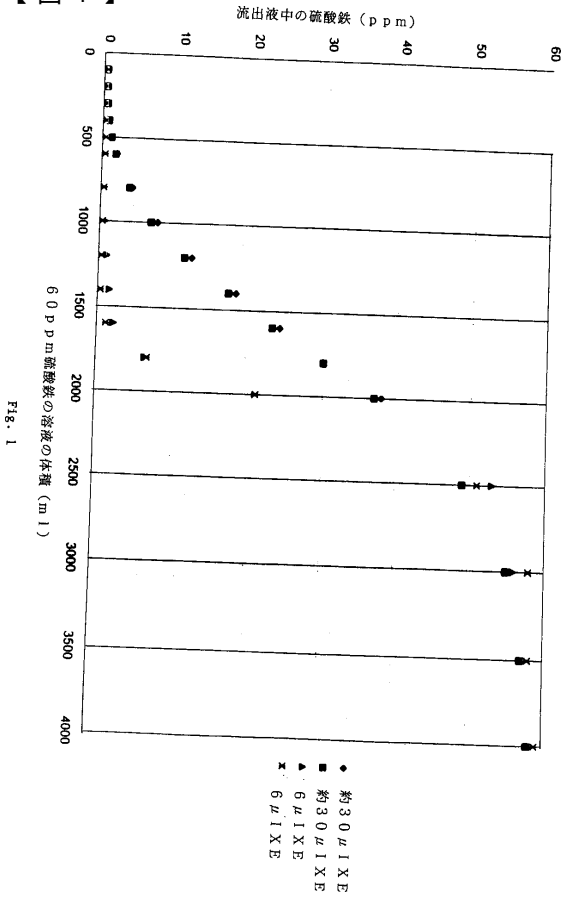
30

以上の開示に鑑みて、本発明の修正及び変更が可能であることは明らかである。従って、請求の範囲に限定された本発明の意図する全範囲を逸脱することなく、前記本発明の特定の実施態様において変更が可能であることが理解される。

【 図 2 】



【 図 1 】





## フロントページの続き

- (72)発明者 オストリチャー、ユーゲン エイ  
アメリカ合衆国コネチカット州06032 ファーミントン リザベーション ロード 9
- (72)発明者 セール、リチャード ディー  
アメリカ合衆国コネチカット州06084 トーランド サミット ドライブ 34

審査官 齊藤 光子

- (56)参考文献 特開昭56-112549(JP,A)  
特開昭55-039277(JP,A)  
特開昭63-263099(JP,A)  
特開平07-155589(JP,A)  
特開平07-138010(JP,A)  
特開昭55-129124(JP,A)  
特表平08-503272(JP,A)  
特表平04-504379(JP,A)  
特開昭60-139336(JP,A)  
欧州特許出願公開第0498557(EP,A1)  
米国特許第4190532(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 39/00 - 41/18

B01J 20/00 - 20/34

B01D 39/14