(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 25 584 T2** 2004.08.19

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 915 736 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 25 584.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/13412**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 936 305.8**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/004348**
(86) PCT-Anmeldetag: **30.07.1997**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **05.02.1998**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.05.1999**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **15.10.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.08.2004**

(51) Int Cl.[7]: **B01J 47/00**
B01J 20/28, B01J 47/12

(30) Unionspriorität:
22793 P **30.07.1996** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Cuno Inc., Meriden, Conn., US

(74) Vertreter:
Strohschänk und Kollegen, 81667 München

(72) Erfinder:
HOU, C., Kenneth, Monroe, US; OSTREICHER, A., Eugene, Farmington, US; SALE, D., Richard, Tolland, US

(54) Bezeichnung: **FILTERSCHICHT UND DEREN VERWENDUNG ZUR REINIGUNG EINER FOTORESISTZUSAMMENSETZUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

BEREICH DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft eine Filterschicht und ein Verfahren zum Reinigen einer Fotolack-Zusammensetzung unter Verwendung dieser Filterschicht, und insbesondere das Entfernen von ionischen Verunreinigungen aus den Fotolack-Zusammensetzungen unter Verwendung der Filterschicht, wobei die Filterschicht eine selbsttragende fibröse Matrix umfasst, in der in unbeweglicher Weise eine teilchenförmige Filterhilfe und ein teilchenförmiges Ionenaustauschharz aufgenommen sind.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Fotolack-Zusammensetzungen werden in starkem Maße bei der Herstellung von integrierten Schaltungen verwendet. Solche Zusammensetzungen umfassen typischerweise eine lichtempfindliche Komponente und einen polymeren Binder, die in einem polaren organischen Lösemittel gelöst sind. Typische Fotolack-Zusammensetzungen sowie ihre Verarbeitung und Verwendung sind in den US-Patentschriften mit den Nummern 5,178,986, 5,212,046, 5,216,111 und 5,238,776 beschrieben. Verunreinigungspegel in Fotolack-Zusammensetzungen gewinnen in zunehmendem Maße an Bedeutung. Die Verschmutzung mit Verunreinigungen insbesondere mit Metallen eines Fotolacks kann eine Verschlechterung der Halbleiterbauelemente bewirken, die mit diesen Fotolacken hergestellt werden, und somit die Lebensdauer dieser Halbleiterbauelemente verringern. Verunreinigungsniveaus in Fotolack-Zusammensetzungen wurden und werden dadurch kontrolliert, dass (1) Materialien für die Fotolack-Zusammensetzungen gewählt werden, die hinsichtlich der Verunreinigungspegel strenge Spezifikationen erfüllen, und dass (2) die Fotolack-Zubereitungs- und Verarbeitungsparameter sorgfältig überwacht werden, um das Einbringen von Verunreinigungen in die Fotolack-Zusammensetzung zu vermeiden. Da Fotolack-Anwendungen weiterentwickelt werden, müssen strengere Spezifikationen hinsichtlich Verunreinigungen erfüllt werden.

[0003] Bemühungen, aus organischen Flüssigkeiten, wie z. B. Fotolack-Zusammensetzungen gelöste ionische Verunreinigungen zu entfernen, sind aus dem Stand der Technik bekannt. Beispielsweise beschreibt das US-Patent Nr. 5,045,210 ein Ionenaustauschmedium, das ein modifiziertes Polysaccharidmaterial und modifiziertes Siliziumdioxyd oder modifiziertes, teilchenförmiges polymeres Material enthält, wobei diese modifizierten Materialien ein Polysaccharid und Siliziumdioxyd oder teilchenförmiges polymeres Material umfassen und jeweils kovalent an ein synthetisches Polymer gebunden sind, das chemische Gruppen aufweist, die in der Lage sind, sich an die Polysaccharide, das Silziumdioxyd und/oder das teilchenförmige Polymer anzulagern.

[0004] Die US-Patentschriften Nr. 5,284,930 und 5,288,850 beschreiben Verfahren zum Entfernen von Metallen aus Fotolack-Vinyl-Phenol-Polymerlösungen, die beinhalten, dass die Lösungen durch eine Ionenaustauschsäule geführt werden, die ein stark saures Kationenaustauschharz enthält.

[0005] Das US-Patent Nr. 5,346,624 beschreibt ein Verfahren zum Entfernen von ionischen und suspendierten teilchenförmigen Verunreinigungen aus einer Flüssigkeit dadurch, dass man die Flüssigkeit durch ein Bett strömen läßt, das eine Mischung aus pulverförmigen Ionenaustauschharz-Teilchen, Ionenaustauschfasern und relativ reaktionsträgen Fasern umfasst.

[0006] Das US-Patent Nr. 5,350,714 beschreibt ein Verfahren, bei dem organische Lösungen behandelt werden, um Verunreinigungen unmittelbar vor der Verwendung der Lösung zu entfernen („Reinigung zum Verwendungszeitpunkt"). Das Verfahren umfasst die Verwendung von Einrichtungen zum Entfernen von Verschmutzungen zum Zeitpunkt der Endverwendung der Lösung, wobei die Einrichtungen zum Entfernen der Verschmutzungen ein Bett umfassen, das ein Ionenaustauschharz, aktiven Kohlenstoff oder Mischungen hiervon enthält.

[0007] Das US-Patent Nr. 5,376,278 beschreibt ein Verfahren zum Entfernen von geladenen Teilchen aus einem Flüssigkeitsstrom dadurch, dass man den Flüssigkeitsstrom durch eine Filterlage strömen läßt, die durch eine Vorbeschichtung mit einem Ionenaustauschmaterial auf der Oberfläche der Filterschicht konditioniert ist.

[0008] Das US-Patent Nr. 5,378,802 beschreibt ein Verfahren zum Entfernen von ionischen Verunreinigungen aus einem Fotolack, das das Lösen des Fotolacks in einem Lösemittel, das in Berührung bringen der sich ergebenden Fotolack-Zusammensetzungs-Lackkomponente mit einem fibrösen Ionenaustauschharz und das Abtrennen des Ionenaustauschharzes umfasst, welches die Metallverunreinigungen aus der Fotolack-Zusammensetzung trägt.

[0009] Das US-Patent Nr. 5,500,127 beschreibt ein Verfahren zum Reinigen eines sauren katalysierten Fotolacks, das das Hindurchströmen des Fotolacks durch eine Säule umfasst, die ein schwach-saures Kationenaustauschharz und ein starkes Basen-Anionen-Austauschharz enthält.

[0010] Das US-Patent Nr. 5,521,052 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Novolack-Harzes, das geringe Mengen von Metallionen enthält. Das Verfahren beinhaltet das Hindurchströmen des Novolack-Harzes durch ein Anionenaustauschharz, das mit deionisiertem Wasser und Mineralsäure behandelt worden ist, wor-

auf das Hindurchströmen der Lösung durch ein Kationenaustauschharz folgt, das mit deionisiertem Wasser und Mineralsäure behandelt worden ist.

[0011] Das US-Patent Nr. 5,525,315 beschreibt ein Verfahren zum Entfernen von gelösten Schwermetallionen aus einer organischen Lösung, das das Hindurchströmen der organischen Lösung durch ein Bett umfasst, welches ein Kationenaustauschharz enthält, das chelatbildende Gruppen an dem Harz umfasst, oder das Aufschlemmen der organischen Lösung mit einer Lösung, welche das chelatbildende Austauschharz enthält.

[0012] Filtermedien, die bisher bei der Filtration von Fotolacken verwendet wurden, sind bekannt, die eine selbsttragende Matrix aus Zellulosefasern aufweisen, in denen unbewegliche teilchenförmige Filterhilfe und Binderharz angeordnet sind. Solche Filtermedien sind unter dem Handelsnamen Zeta Plus® EC Serie (CUNO, Inc., Meriden, CT, USA) im Handel und enthalten kein in ihnen eingebettetes Ionenaustauschharz.

[0013] Die Druckschrift US-A-4,859,340 beschreibt Schichten eines Filtermediums, die aus einer zellulosen Faser bestehen und in denen Perlite in einem kationischen Polyamin-Polyamid-Epichlorhydrin-Harz verteilt sind. Der Pulpe-Entwässerungsgrad liegt im Bereich von 22 bis 660. Auch können in unterschiedlicher Weise gemahlene Pulpen, die unterschiedliche Pulpe-Entwässerungsgrade besitzen, kombiniert werden, um eine Lage zu bilden, wobei eine der Pulpen einen Pulpe-Entwässerungsgrad von +400 bis +800 besitzt. Die Filtermediumslage kann verwendet werden, um kleine geladene Verschmutzungen zu erfassen.

[0014] Weiterhin wird Bezug genommen auf die US-A 4,190,532, CH-A-573 265, US-A-3,880,754 und FR-A-2 215 256, die ähnliche Filtermedien beschreiben. Doch sind die zuvor erwähnten Filtermedien und die Verfahren zu ihrer Herstellung nicht besonders geeignet, um spezielle Medien mit hohen Reinheitspegeln zu filtern und dabei gleichzeitig ionische Verunreinigungen zu entfernen, wie dies beispielsweise bei der Zubereitung von Fotolack-Zusammensetzungen erforderlich ist.

[0015] Es ist daher ein Ziel der Erfindung, eine Filterlage zu schaffen, welche die zuvor erwähnten Nachteile überwindet. Auch soll ein entsprechendes Verfahren zum Entfernen der gelösten ionischen Verunreinigungen aus einer organischen Flüssigkeit beschrieben werden, das besonders geeignet ist, die oben erwähnten Nachteile zu überwinden.

[0016] Dieses Ziel wird durch eine Filterlage gemäß Anspruch 1 und ein Verfahren gemäß Anspruch 21 erreicht.

[0017] Optionale Merkmale der beanspruchten Filterlage sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 20 niedergelegt. Das gleiche gilt für die abhängigen Verfahrensansprüche 22 bis 43.

[0018] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Filterlage geschaffen, die eine selbsttragende Fasermatrix umfasst, in der unbeweglich säuregewaschene teilchenförmige Filterhilfe und teilchenförmiges Ionenaustauschharz aufgenommen sind, wobei die teilchenförmige säuregewaschene Filterhilfe und das teilchenförmige Ionenaustauschharz im Wesentlichen gleichförmig über einen Querschnitt der Matrix verteilt sind. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Filterlage der Erfindung eine beträchtlich höhere Ionenaustauschkapazität im Vergleich zur Ionenaustauschkapazität des Ionenaustauschharzes allein trotz der Tatsache aufweist, dass die anderen wesentlichen Bestandteile der erfindungsgemäßen Filterlage, nämlich die Fasern, die zur Bildung der Fasermatrix verwendet werden, und die teilchenförmige Filterhilfe selbst nur eine geringe oder keine Ionenaustauschfähigkeit besitzen. Darüber hinaus wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zum Entfernen von ionischen Verunreinigungen, beispielsweise metallischen Kationen aus einer organischen Flüssigkeit, beispielsweise einer Fotolacklösung geschaffen, welches das Hindurchströmen der die ionischen Verunreinigungen enthaltenden organischen Flüssigkeit durch die Filterlage umfasst, die eine selbsttragende Fasermatrix aufweist, in der in unbeweglicher Weise eine säuregewaschene teilchenförmige Filterhilfe und Teilchen eines Ionenaustauschharzes angeordnet sind, um eine gereinigte Fotolack-Zusammensetzung zu liefern. Das Verfahren der Erfindung führt bei Fotolack-Zusammensetzungen zu einer Verminderung der ionischen Verunreinigungen bis zum Nano-Konzentrationsbreich.

[0019] **Fig.** 1 zeigt in grafischer Weise den Einfluss der Teilchengröße des Ionenaustauschharzes (IEX) auf das Verhalten der Filterlage der vorliegenden Erfindung, und

[0020] **Fig.** 2 einen grafischen Vergleich des Verhaltens von dem Stand der Technik entsprechenden Filterlagen, die kein Ionenaustauschharz enthielten, und den Filterlagen der vorliegenden Erfindung.

[0021] Die Filterlage gemäß der Erfindung besteht aus einer Menge von teilchenförmiger Filterhilfe und teilchenförmigem Ionenaustauschharz, die unbeweglich in einer im Wesentlichen inerten porösen Matrix enthalten sind. Die Filterlage der Erfindung umfasst extrem kleine Mengen, d. h. im untersten Nano-Konzemtrationsbereich von extrahierbaren Metallverunreinigungen, die in Filtrate, wie z. B. Fotolack-Zusammensetzungen eingebracht werden können. Infolge hiervon ist die Filterlage der Erfindung besonders nützlich bei der Reinigung von Fotolack-Zusammensetzungen.

[0022] Bei der porösen Matrix kann es sich um irgendein Matrixmaterial handeln, das in der Lage ist, die teilchenförmige Filterhilfe und das teilchenförmige Ionenaustauschharz, das in ihm enthalten ist, unbeweglich fest zu halten, d. h. eine, die in der Lage ist, einen Verlust an teilchenförmiger Filterhilfe und teilchenförmigem Ionenaustauschharz aus der Filterlage zu verhindern. Die Filterlage besitzt eine Porosität, die es dem Fluid, das gefiltert wird, ermöglicht, durch das Filter hindurch zu treten, während aufgefangene teilchenförmige Ver-

schmutzungen und gelöste ionische Verschmutzungen eingefangen oder zurück gehalten werden. Um eine Matrix zu schaffen, die eine kohärente und handhabbare Struktur bildet, ist es wünschenswert, dass zumindest eine der Komponenten, die in die Ausbildung der porösen Matrix eingehen, eine lange, selbstbindende strukturelle Faser ist. Eine solche Faser gibt der Filterlage eine ausreichende strukturelle Festigkeit sowohl im festen „frisch hergestellten" Zustand als auch in dem endgültigen getrockneten Zustand. Eine solche Struktur ermöglicht die Handhabung des Filtermediums während der Herstellung und zum Zeitpunkt ihrer beabsichtigten Verwendung. Geeignete Fasern, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen Polyacrylonitril-Fasern, Nylonfasern, Rayonfasern, Polyvinylchloridfasern, Zellulosefasern, wie z. B. Holzpulpe und Baumwolle und Zelluloseacetatfasern. Die bevorzugte Filterlage der Erfindung besitzt eine poröse Matrix, die eine selbstbindende Matrix aus Zellulosefasern umfasst. Diese Fasern können von 15 Gew.-% bis 80 Gew.-% oder, in stärker bevorzugtem Maße, 20 bis 80 Gew.-% oder, in noch mehr bevorzugtem Maße 40 bis 70 Gew.-% der Filterlage der Erfindung bilden. Wenn Zellulosefasern bei der Herstellung der Filterlage der Erfindung verwendet werden, ist ein größerer Teil, d. h. mehr als 50% der Zellulosefasern vorzugsweise aus normal dimensionierter Zellulosepulpe gebildet, die eine Canadian Standard Freeness von +400 bis +800 ml aufweist (und die im Folgenden als „normale Zellulosepulpe" bezeichnet wird). Diese Fasern sind typischerweise relativ groß mit handelsüblich verfügbaren Durchmessern im Bereich von 10 bis 60 µ und Faserlängen von ungefähr 0,85 bis 6,5 mm. Der kleinere Teil, d. h. weniger als 50% der Zellulosefasern ist raffinierte Pulpe, die eine Canadian Standard Freeness von +100 bis –1000 ml besitzt. Solche Mischungen aus normaler Zellulosepulpe und raffinierter Zellulosepulpe führen in vorteilhafterweise zu Filterlagen, bei denen die Rückhaltung von teilchenförmiger Filterhilfe und teilchenförmigem Ionenaustauschharz im Vergleich zu Filterlagen verbessert ist, die nur aus normaler Zellulosepulpe hergestellt sind. Bei einer stark bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine spezielle Güteklasse von Pulpe verwendet, die eine größere Reinheit und eine größere Carboxyl-Funktionalität im Vergleich zu herkömmlichen Qualitäten der Zellulosepulpe besitzt. Diese speziellen Gütegrade sind im Handel unter dem Handelsnamen MAC Sulphite, AA Sulphite und Alpha Hardwood Sulphite (Weyerhaeuser) erhältlich. Die Vewrendung von MAC Sulphite Pulpe ist bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Typische Eigenschaften einer in hohem Maße gereinigten Zellulosepulpe, die bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung in vorteilhafterweise verwendet werden kann, sind die folgenden:

Eigenschaft	Bereich	bevorzugter Bereich
Helligkeit %[1]	90 – 95	93 – 95
Verschmutzung (mm²/m²)²	0,5 – 3	0,5 – 1
extrahierbares Eisen (mg/kg)	1 – 14	1 – 3
extrahierbares Kalzium (mg/kg)	50 – 300	50 – 100
extrahierbares Kupfer (mg/kg)	0,1 – 5,0	0,1 – 0,5
extrahierbares Mangan (mg/kg)	0,1 – 0,5	0,1 – 0,2

[1] TAPPI

[2] TAPPI

[0023] Hoch reine Zellulosepulpen besitzen einen Alpha-Zellulosegehalt, der in einem Bereich von 90 bis 95% liegt und können durch den allgemein bekannten und bevorzugten Sulphite-Prozess erzeugt werden. Zellulosepulpen, die einen Alpha-Zellulosegehalt von mehr als 90% und eine hohe Carboxyl-Funktionalität besitzen, werden bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

[0024] Der Status der Raffinierung einer Zellulosefaser wird mit Hilfe eines „Entwässerungsgrad"-Tests ermittelt, bei dem die Messung der Strömungsrate durch ein Formkissen der Zellulosefaser auf einem Standardsieb durchgeführt wird. Zwei der am meisten üblichen Instrumente für die Messung des Entwässerungsgrads (Freeness) sind der „Canadian Standard Freeness Tester" und der „Schoppen-Riegler Freeness Testen". Bei diesen beiden Verfahren ist die Menge, die gemessen wird, das Wasservolumen (in ml), das aus einem Aufnehmer überläuft, der eine Auslassöffnung am Boden besitzt. Die Canadian-Standard-Freeness-Messungen werden bei der vorliegenden Beschreibung verwendet. Grobe, ungemahlene Zellulosepulpe, d. h. normale Zellulosepulpe führt zu hohen Ablaufraten in den Behälter aus dem Sieb, was große Überlaufvolumina ergibt und somit einen hohen Entwässerungsgrad liefert. Normale Zellulosepulpe zeigt Canadian-Standard-Freeness-Werte im Bereich von +400 ml bis +800 ml. Eine solche Pulpe kann mechanischen Verfeinerungsverfahren, d. h. einem Mahlvorgang unterzogen werden, der die Zellulosefasern zerschneidet und/oder auffasert. Solche verfeinerten Fasern zeigen langsamere Drainage-Raten und daher kleinere Entwässerungsgrad-Werte, d. h. im Bereich von +100 -bis –1000 ml. Wenn die Verfeinerung fortgesetzt wird, nimmt die Menge des Entwässerungsgrades im Überlauf zu, da mehr und mehr des Materials durch das Sieb hindurch geht. Der Entwässerungsgrad in die-

sem Bereich wird als „invertiert" bezeichnet und es wird ihm der Einfachheit halber ein negativer Wert zugeordnet. Durch die Verwendung spezieller Verfeinerungsgeräte und einer langen Verfeinerungszeit ist es möglich, invertierte Canadian-Standard-Freeness-Werte von bis zu –1000 ml zu erzielen. Es gibt verschiedene Arten von Pulpe-Verfeinerungsgeräten, die im Handel erhältlich sind, und diese fallen in zwei Grundkategorien, nämlich konische oder Jordan-Geräte und Scheibengeräte. Die Scheibengeräte, insbesondere die Doppelscheiben-Verfeinerungsgeräte scheinen für die Zubereitung von verfeinerten Pulpen besonders geeignet zu sein.

[0025] Normale Zellulosefasern können 15 bis 80 Gew.-% der Filterlage darstellen, wobei 15 bis 40 Gew.-% bevorzugt, 25 bis 40 Gew.-% noch mehr bevorzugt und 30 bis 40 Gew.-% besonders bevorzugt sind, um Filterlagen-Struktureigenschaften zu liefern, die für Fotolack-Filteranwendungen geeignet sind. Verfeinerte Zellulosepulpe kann von 0 bis 45 Gew.-% der Filterlage der vorliegenden Erfindung bilden, wobei 5 bis 40 Gew.-% bevorzugt, 10 bis 30 Gew.-% mehr bevorzugt und 20 bis 30 Gew.-% am meisten bevorzugt sind.

[0026] Die Verwendung von verfeinerter Pulpe führt überraschender Weise zu einer signifikanten Verbesserung bei der Ionenaustauschkapazität und einer gleichzeitig auftretenden Verbesserung bei der Rückhaltung von Teilchen. Im Allgemeinen liegt das Gewichtsverhältnis von normaler zu verfeinerter Pulpe, das bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet wird, im Bereich von 1 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise von 1,2 : 1 bis 3 : 1.

[0027] Das Verhalten wird dadurch verbessert, dass die Menge von teilchenförmiger Filterhilfe in der Filterlage der Erfindung maximiert wird. Während bereits 5% einer teilchenförmigen Filterhilfe zu einer merklichen Verbesserung des Filterverhaltens führen, wird ein optimales Verhalten dadurch erzielt, dass die maximale Menge von teilchenförmiger Filterhilfe, die mit den oben erwähnten Anforderungen für bestimmte Mengen von normaler und verfeinerter Holzpulpe übereinstimmt, verwendet wird. Zum Filtern von Fotolack-Zusammensetzungen führen strukturelle Merkmale zur Verwendung eines praktikablen Maximums von 40 Gew.-% teilchenförmiger Filterhilfe. Natürlich können für weniger anspruchsvolle Anwendungen etwas höhere Mengen möglich sein. Im Allgemeinen werden Mengen von 15 bis 40 Gew.-% teilchenförmiger Filterhilfe verwendet, wobei Mengen von 20 bis 35 Gew.-% bevorzugt und Mengen von 25 bis 35 Gew.-% noch stärker bevorzugt werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die teilchenförmige Filterhilfe mit Säure gewaschen, um Metallverunreinigungen an ihren Oberflächen zu entfernen. Die Säure kann irgendeine Chlorwasserstoffsäure, Hydrocarbonsäure, Essigsäure, Proprionsäure, Butansäure, Oxalsäure, Succinsäure, Sulfonlsäure, Salpetersäure und dergleichen sein. Beispielsweise kann man sich teilchenförmige Filterhilfe in einer HCI-Lösung mit einem pH-Wert von ungefähr 2 fünf bis sechs Stunden voll saugen lassen, um Metallverunreinigungen zu entfernen.

[0028] Es gibt verschiedene Arten von teilchenförmigen Filterhilfen, die bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung in vorteilhafterweise verwendet werden können, einschließlich Diatomeenerde, Magnesia, Perlit, Talk, kolloidales Silizium, polymere Körnchen wie solche, die durch Emulsions- oder Suspensions-Polymerisation erzeugt werden, beispielsweise Polystyren, Polyacrylate, Polyvinylacetat, Polyethylen (oder andere derartige Materialien, wie sie in Emotions and Emulsion Technology, Lissant, Kenneth J., Marcel Dekker, 1974 beschrieben sind), Aktivkohle, Molekularsiebe, Ton und dergleichen. Funktional sollten die teilchenförmigen Filterhilfen, die bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden, einen spezifischen Oberflächenbereich von mehr als 1,0 m^2/g und/oder Teilchendurchmesser von weniger als 15 µ, vorzugsweise weniger als 10 µ, und in besonders bevorzugter Weise weniger als 5 µ besitzen. In einem weiteren Sinn kann jede herkömmliche teilchenförmige Filterhilfe verwendet werden (wie z. B. J. N. Filter Cel, Standard Super Cel, Celite 512, Hydro Super Cel, Speed Plus und Speedflow, Dicalite 215 und Dicalite 416 und Dicalite 436). Vom Standpunkt der Größe, Morphologie, Kosten, Fluid-Kompatibilität und der allgemeinen Verhaltensmerkmale sind die feineren Güteklassen von Diatomeenerde und Perlit teilchenförmigen Filterhilfen, die eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µ besitzen, bevorzugt. Mischungen von mehr als einer Art von teilchenförmiger Filterhilfe können gewünschtenfalls verwendet werden, beispielsweise um ein besseres Filtrationsverhalten und/oder bessere Kosten/Verhaltens-Merkmale als diejenigen zu erzielen, die durch die Verwendung irgendeines einzelnen Typs alleine erreicht werden können. In ähnlicher Weise können bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung Mischungen von relativ groben und feinen teilchenförmigen Filterhilfen eingesetzt werden.

[0029] Teilchenförmige Ionenaustauschharze, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen Kationenaustauschharze, Anionenaustauschharze und Mischungen hiervon. Die Ionenaustauschharze können mikro- oder makroporös sein. Die mikroporösen Ionenaustauschharze werden bevorzugt. Ionenaustauschharz kann in einer Menge von 5 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 35 Gew.-% und in noch bevorzugterer Weise von 5 bis 20 Gew.-% und in besonders bevorzugter Weise von ungefähr 5 bis ungefähr 15 Gew.-% der Filterlage der Erfindung vorhanden sein. Die mittlere Teilchengröße der Ionenaustauschharzteilchen kann in weitem Umfang von 2 bis 200 µ liegen. Kleinere Teilchengrößen können dadurch erzielt werden, dass größere Teilchen auf die gewünschte Größe gemahlen werden. Die Verwendung kleinerer Teilchen verbessert die Ionenaustauscheffizienz der Filterlage, da kleinere Harzteilchen zu einer größeren Oberfläche führen. Die Verwendung von kleineren Teilchen hat auch die Ausbildung von Filterlagen zur Folge, die eine

stärker eingeschränkte Porosität besitzen. Infolge einer höheren Porosität kommen die Ionenaustauschharzteilchen in engen Kontakt miteinander, wodurch die Effizienz des Ionenaustausches zwischen dem Harz und der zu reinigenden organischen Flüssigkeit erhöht wird. Es hat sich gezeigt, dass Ionenaustausch-Harzteilchen, die eine mittlere Teilchengröße von 2 bis 10 μ besitzen, zu besonders guten Ergebnissen führen. **Fig.** 1 zeigt einen Vergleich von Filterlagen, die unter Verwendung von Ionenaustauschharzteilchen erzeugt wurden, die einen mittleren Teilchendurchmesser von ungefähr 33 μ besaßen, mit Filterlagen, die unter Verwendung von Ionenaustauschharzteilchen erzeugt wurden, die einen mittleren Teilchendurchmesser von ungefähr 6 μ aufwiesen. Die relativen Mengen von Ionenaustauschharz, Zellulosepulpe, Diatomeenerde und Binderharz in jeder Filterschicht waren die gleichen. Die in **Fig.** 1 wiedergegebenen Daten zeigen, dass die Verwendung von Ionenaustauschharzteilchen mit kleinerem Durchmesser die Austauscheffizienz der Filterlage verbessert.

[0030] Kationenaustauschharze, die bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind nicht besonders beschränkt. Kationenaustauschharze, die in der Lage sind, gelöste Metallkationen aus Fotolack-Zusammensetzungen zu entfernen und die mit dem Fotolack, dem Lösemittel und anderen Komponenten der Fotolack-Zusammensetzung kompatibel sind, können bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung in vorteilhafterweise eingesetzt werden. Geeignete Kationenaustauschharze umfassen sulfonierte Phenol-Formaldehyd-Kondensate, sulfonierte Phenol-Benzaldehyd-Kondensate, sulfonierte Styren-Divinyl-Benzen-Copolymere, sulfonierte Metacryl-Säure-Divinylbenzen-Copolymere und andere Arten von sulfonische oder carboxylische Säuregruppen enthaltenden Polymeren. Es sei darauf hingewiesen, dass Kationenaustauschharze typischerweise mit H+-Gegenionen, NH_4+-Gegenionen oder Alkalimetall- beispielsweise K+- und Na+-Gegenionen ausgestattet sind. Vorzugsweise besitzen die hier verwendeten Kationenaustauschharze Wasserstoff-Gegenionen. Ein bevorzugtes teilchenförmiges Kationenaustauschharz ist Microlite PrCH, das von Purolite (Bala Cynwyd, PA) geliefert wird. Dies ist ein sulfoniertes Styren-Divinyl-Benzen-Copolymer, das ein H+-Gegenion besitzt.

[0031] Um gelöste Anionen aus Fotolack-Zusammensetzungen zu entfernen, wie z. B. Halide, Phosphate, Nitrate, Chromate, Borate und andere Materialien, die als Dotierstoffe bei integrierten Schaltungen dienen können, kann die Filterlage gemäß der Erfindung ein teilchenförmiges Anionenaustauschharz enthalten. Geeignete Anionenaustauschharze sind aus dem Stand der Technik bekannt und werden beispielsweise in Samuelson, Ion Exchange Separations In Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1963, Kapitel 2 beschrieben, dessen Inhalt hier durch Bezugnahme aufgenommen wird. Die bevorzugten Anionenaustauschharze sind solche Harze, die ein Hydroxyd-Gegenion besitzen, wobei das Hydroxyd in die Fotolack-Zusammensetzung während des Austauschprozesses eingeführt wird. Somit sind bevorzugte Anionenaustauschharze solche Harze, die quaternäre Amoniumhydroxyd-Austauschgruppen besitzen, die an ihnen chemisch gebunden sind, beispielsweise Styren-Divinyl-Benzen-Copolymere, die mit Tetramethylamoniumhydroxyd substituiert sind. Ein bevorzugtes Anionenaustauschharz ist quervernetztes Polystyren, das mit quaternärem Amoniumhydroxyd vernetzt ist, wie z. B. die Ionenaustauschharze, die unter den Handelsnamen AMBERLYST® A-26-OH von Rohm and Haas Company und DOW G51-ON von Dow Chemical Company vertrieben werden.

[0032] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfasst die Filterlage eine Kombination aus einem Kationenaustauschharz, das H+-Gegenionen besitzt und einem Anionenaustauschharz, das OH^--Gegenionen aufweist. Bei der Verwendung dieser Kombination bei der Fotolack-Reinigung wird Wasser in winzigen Mengen in die Fotolack-Zusammensetzung eingebracht.

[0033] Bei anderen Ausführungsformen der Erfindung kann zusätzlich zu dem Ionenaustauschharz die Filterlage ein chelatierendes Austauschharz zum Entfernen von schweren Metallionen umfassen. Typische chelatierende Austauschharze sind Polyamine an Polystyren, Polyacrylsäure an Polyethyleneimin-Grundgerüsten, Thiourea an Polystyren-Grundgerüsten, Guanidin an Polystyren-Grundgerüsten, Dithiocarbamat an einem Polyethyleneimin-Grundgerüst, Hydroxamsäure an einem Polyacrylat-Grundgerüst, Mercapto an einem Polystyren-Grundgerüst und zyklische Polyamine an Polyadditions- und Polykondensations-Harzen. Chelatierende Austauschharze können in Mengen verwendet werden, die von 5 Gew.-% bis 65 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-% der erfindungsgemäßen Filterlage reichen.

[0034] Die Ionen- und chelatierenden Austauschharze sind typischerweise mit Alkalimetall-Gegenionen ausgestattet. Vorzugsweise werden die Alkalimetall-Gegenionen von den Harzen vor ihrer Verwendung entfernt, um zu verhindern, dass Alkalimetalle in die organischen Flüssigkeiten eintreten, die durch die Filterlage der Erfindung hindurch strömen. Dies wird dadurch erreicht, dass die Harze mit einer Säure gespült werden. Obwohl Mineralsäuren verwendet werden können, sind auch schwächere organische Säuren geeignet. Demgemäß kann die Säure irgendeine Hydrochlorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Butyrsäure, Oxalsäure, Succinsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und dergleichen sein. Die behandelten Harze können dadurch dehydriert werden, dass die Harze mit einem mit Wasser mischbaren organischen Lösemittel wie z. B. Ethylactat, Aceton oder einem Lösemittel gewaschen werden, das auch in der zu reinigenden organischen Flüssigkeit vorhanden ist. Dieser Vorgang kann bei Zimmertemperatur oder erhöhter Temperatur durchgeführt werden.

[0035] Um eine Filterlage der vorliegenden Erfindung herzustellen, wird ein Schlamm aus Fasern, teilchen-

förmiger Filterhilfe und teilchenförmigem Ionenaustauschharz gebildet. Die Reihenfolge, in der diese Bestandteile zu Wasser hinzugefügt werden, um den Anfangsschlamm zu bilden, scheint relativ unwichtig zu sein. Die Konsistenz des Schlamms ist das höchst mögliche einer Teilchensuspension der Komponenten, üblicherweise weniger als ungefähr 4%, vorzugsweise weniger als ungefähr 3% an festen Bestandteilen. Das System wird hydrodynamischen Scherungskräften unter Verwendung bekannter Verfahren, beispielsweise eines Flügelmischers unterworfen. Jede geeignete Scherungsrate oder Scherungsbeanspruchung kann verwendet werden, um irgend welche Flocken aufzubrechen und das System in einem dispergierten Zustand zu halten. Natürlich ist bei der Ausbildung eines dispergierten Schlammes das System frei von Flockenbildung selbst wenn keine Scherungskräfte angelegt werden. Um die Dispersionseigenschaften von negativ geladenen selbstbindenden Fasern wie z. B. Zellulosefasern und/oder negativ geladener teilchenförmiger Filterhilfe zu kontrollieren und die Nassfestigkeit zu verbessern, werden in vorteilhafterweise Bindeharze bei der Ausbildung der Filterlagen der Erfindung verwendet. Solche Bindeharze können organische oder anorganische Polymere sein. Bindeharze verbessern die Teilchenrückhaltung und die Festigkeit der Filterlage der Erfindung sowohl im nassen als auch im trockenen Zustand. Die Fasern und/oder die teilchenförmigen Filterhilfe und/oder die teilchenförmigen Ionenaustauschharze können vor der Ausbildung des Schlammes mit einem Bindeharz vorbehandelt werden, oder vorzugsweise kann das Bindeharz dem Schlamm zugesetzt werden, um die Dispersion der selbstbindenden Fasern und/oder der teilchenförmigen Filterhilfe im Schlamm zu erleichtern.

[0036] Der Schlamm wird erforderlichenfalls mit zusätzlichem Wasser auf die geeignete Konsistenz verdünnt, die erforderlich ist, um die Lagenausbildung durch Vakuumverfilzen durchzuführen, gewöhnlicher Weise auf 1 bis 2,5% Festkörper, in Abhängigkeit von der Art des zur Herstellung der Lage verwendeten Gerätes, wobei dies aus dem Stand der Technik bekannt ist. Der Schlamm wird auf ein Blatt gegossen und in herkömmlicher Weise mit Luft getrocknet. Das Trocknungsverfahren ist nicht kritisch, doch werden schnellere Trocknungssequenzen bevorzugt, d. h. es werden erhöhte Temperaturen bis zum Verfalls- oder Auflösungspunkt des Systems eingesetzt.

[0037] Die spezielle Wahl des Binderharzes hängt von vielen Faktoren einschließlich der Kosten, der Fluid- und Temperaturkompatibilität, der Giftigkeit und ergänzender funktionaler Attribute, wie z. B. der Quervernetzungseigenschaften mit Zellulose und Siliziumoberflächen zusätzlich zu den primären Filtrationseigenschaftsfaktoren ab. Die Auswahl geeigneter Bindeharze aus den vielen oben spezifizierten Kategorien kann auf einfache Weise durch aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren erfolgen. Melaminformaldehydkollbide wie sie in den US-Patentschriften 4,007,113 und 4,007,114 beschrieben werden, Polyamido-Polyamin-Epichlorhydrin-Harze, wie sie in der US-Patentschrift 4,859,340 beschrieben sind, Polyalkylenoxide, wie sie in der US-Patentschrift 4,596,660 beschrieben sind, die hier durch Bezugnahme mit aufgenommen wird, können als Bindeharze bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Polyamido-Polyarriin-Epichlorhydrin-Harze werden bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung bevorzugt und können im Handel unter den Handelsnamen Polycup 1884, 2002 oder S2063 (Hercules), Cascamide Resin pR-420 (Borden) und Nopcobond 35 (Nopco) bezogen werden.

[0038] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Bindeharze in einer Menge verwendet, die ausreichend ist, um zumindest einen dispergierten Schlamm zu liefern, d. h. einen Schlamm, bei dem keine sichtbare Flockenbildung bei Umgebungsbedingungen auftritt, ohne dass hydrodynamische Scherkräfte eingesetzt werden. Der Schlamm umfasst daher eine gleichförmige Verteilung von Fasern, teilchenförmiger Filterhilfe und teilchenförmigem Ionenaustauschharz, die homogen über das gesamte wässrige Medium verteilt sind. Die Menge an Binderharz, die erforderlich ist, um eine gleichförmige Dispersion von Fasern, teilchenförmiger Filterhilfe und teilchenförmigem Ionenaustauschharz zu bilden, kann durch den Fachmann ohne weiteres ermittelt werden. Beispielsweise kann Polyamido-Polyamin-Epichlorhydrin-Harz in vorteilhafterweise hier in Mengen verwendet werden, die von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 0,5 Gew.-% der Filterlage reichen.

[0039] Das Verfahren der Erfindung kann auf viele organische Flüssigkeiten angewendet werden, die gelöste Verunreinigungen enthalten, doch ist es besonders nützlich für die Behandlung von Fotolack-Zusammensetzungen, die gelöste Metallverschmutzungen in ionischer Form enthalten. Demgemäß wird die folgende Beschreibung überwiegend Reinigungsverfahren für Fotolack-Zusammensetzungen als Beispiele aufführen, doch ist die Erfindung nicht auf diese Ausführungsform beschränkt.

[0040] Fotolacke sind allgemein bekannt und in vielen Veröffentlichungen beschrieben, zu denen DeForest, Photoresist Materials and Processes, McGraw-Hill Book Company, New York, Kapitel 2, 1975 und Moreau, Semiconductor Lithography Principles, Practices and Materials, Plenum Press, New York, Kapitel 2 und 4, 1988 gehören.

[0041] Geeignete, positiv arbeitende Fotolacke umfassen typischerweise zwei Komponenten, d. h. eine lichtempfindliche Verbindung und ein Film bildendes Polymer. Die lichtempfindliche Verbindung erfährt eine fotochemische Änderung, wenn sie einer Strahlung ausgesetzt wird. Einkomponentensysteme, die Polymere verwenden, welche eine Kettenauftrennung erfahren, wenn sie einer Strahlung ausgesetzt werden, sind bekannt. Lichtempfindliche Verbindungen, die typischerweise in Zweikomponenten-Fotolack-Systemen verwendet wer-

den, sind Ester, die aus o-Quinon-Diazid-Sulfonsäuren, insbesondere Sulfonsäurenestern von Naphthoquinon-Diaziden hergestellt werden. Diese Ester sind im Stand der Technik allgemein bekannt und werden in DeForest, wie oben, Seiten 47 bis 55 und in Moreau, wie oben, Seiten 34 bis 52 beschrieben. Lichtempfindliche Verbindungen und Verfahren, die zur Herstellung solcher Verbindungen verwendet werden, sind in den US-Patentschriften 3,046,110, 3,046,112, 3,046,119, 3,046,121, 3,106,465, 4,596,763 und 4,588,670 beschrieben.

[0042] Polymere, die besonders häufig in Verbindung mit positiv arbeitenden Fotolacken, beispielsweise mit o-Quinon-Diaziden verwendet werden, sind die Alkali löslichen Phenol-Formaldehyd-Harze, die als Novolack-Harze bekannt sind. Fotolack-Zusammensetzungen, die solche Polymere enthalten, sind in den US-Patentschriften 4,377,631 und 4,404,272 beschrieben. Wie in der US-Patentschrift 3,869,292 beschrieben ist, sind andere Klassen von Polymeren, die in Kombination mit lichtempfindlichen Verbindungen verwendet werden, Homopolymere und Copolymere von Vinylphenol. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist besonders nützlich für die Reinigung von positiv arbeitenden Fotolack-Zusammensetzungen, wie z. B. den Vinylphenol enthaltenden Fotolack-Zusammensetzungen.

[0043] Negativ arbeitende Fotolack-Zusammensetzungen können auch gemäß der Erfindung gereinigt werden und sind aus dem Stand der Technik allgemein bekannt. Solche Fotolack-Zusammensetzungen erfahren typischerweise eine zufällige Quervernetzung, wenn sie einer Strahlung ausgesetzt werden, wodurch Bereiche unterschiedlicher Löslichkeit erzeugt werden. Solche Fotolacke umfassen häufig ein Polymer und einen Fotoinitiator. Eine Klasse von negativ arbeitenden Fotolacken umfasst beispielsweise Polyvinylcinnamate, wie sie von R. F. Kelly, Proc. Second Kodak Semin. Micro Miniaturization, Kodak Publication P-89, 1966, Seite 31 beschrieben werden. Andere negativ arbeitende Fotolacke umfassen Polyvinylcinnamatacetate, wie sie in der US-Patentschrift 2,716,102 beschrieben sind, Azid-Zyclokautschuk, wie sie in der US-Patentschrift 2,940,853 beschrieben sind, Polymethylemethacrylat/Tetraacrylat, wie es in der US-Patentschrift 3,149,975 beschrieben ist, Polyimid-Methyl-Methacrylat, wie in der US-Patentschrift 4,180,404 beschrieben und Polyvinylphenolazid, wie in der US-Patentschrift 4,148,655 beschrieben.

[0044] Eine weitere Klasse von Fotolacken für die Zwecke der Erfindung bilden die positiv und negativ säurehärtenden Fotolacke, die in der EP-Anmeldung 0 232 972 beschrieben sind. Diese Fotolacke umfassen ein säurehärtendes Polymer und eine halogenierte, organische Fotosäure erzeugende Verbindung.

[0045] Lösemittel für Fotolacke umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Alkohole, beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol usw., Ester, wie z. B. Aceton, Ethylacetat, Ethyllactat usw., zyklische Äther, beispielsweise Tetrahydrofuran, Dioxan usw., Ketone, wie z. B. Aceton, Methylethylketon, usw., Alkylenglycoläther oder Ester, z. B. Ethylenglycolethyläther, Ethylenglycolethyletheracetat, Ethylenglycoldimethyläther, Diethylenglycoldimethyläther, Propylenglycolmonomethylätheracetat, usw. und dergleichen. Andere Komponenten, die typischerweise in Fotolack-Zusammensetzungen gefunden werden, umfassen Farb- und Färbemittel, Adhesionsförderer, Beschleuniger und oberflächenaktive Mittel, wie z. B. nicht-ionische oberflächenaktive Mittel.

[0046] Im Wesentlichen ist jeder Bestandteil einer Fotolack-Zusammensetzung eine mögliche Quelle von gelösten metallischen Verunreinigungen, die das Verhalten einer integrierten Schaltung in nachteiliger Weise beeinflussen können. Typische gelöste Metallverunreinigungen umfassen Natrium, Kalium, Eisen, Kupfer, Chrom, Nickel, Molybdän, Zink und Mischungen dieser Bestandteile. Solche Metallverunreinigungen können auch in der Form von kolloidalen Teilchen wie z. B. unlöslichen kolloidalen Eisenhydroxyden und Oxyden vorliegen. Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung lässt man eine Fotolack-Lösung, die gelöste Metallverunreinigungen typischerweise in einem polaren organischen Lösemittel enthält, durch die Filterlage der Erfindung unter geeignetem Druck strömen, um die Konzentration von gelösten Metallverunreinigungen in den Nanokonzentrationsbereich, beispielsweise auf weniger als 100 Teile por Milliarde, vorzugsweise auf weniger als 75 Teile por Milliarde, in noch stärker bevorzugter Weise auf weniger als 50 Teile por Milliarde und in besonders bevorzugter Weise auf weniger als ungefähr 35 Teile por Milliarde abzusenken. Die gelösten Metallverunreinigungen können zunächst in der Fotolack-Zusammensetzung in individuellen Konzentrationen von bis zu 1000 Teilen pro Million, typischerweise bis zu 500 Teilen pro Milliarde und typischerweise bis zu 250 Teilen pro Milliarde vorhanden sein. Diese Konzentrationen werden bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung zumindest um 90 Gew.-%, vorzugsweise zumindest um 95 Gew.-% und in noch stärker bevorzugter Weise um wenigstens 99 Gew.-% vermindert. Der Ausdruck „Lagenfilter" wird hier im weitesten Sinne verwendet und umfasst Filterelemente in ihrer ursprünglichen, im Wesentlichen ebenen Konfiguration und Filterelemente, die aus der üblichen, im Wesentlichen ebenen Konfiguration hergestellt worden sind. Beispielsweise umfasst der Ausdruck „Lagenfilter" blattförmige, rohrförmige, gefaltete und flache Membranen und spiralförmig aufgewundene Membranfilter. Der Druck des Verfahrensstroms, der durch das Filter hindurch strömt, kann in breiten Grenzen bis zu 345 kPa, vorzugsweise bis zu 241 kPa variieren. Die Strömungsrate von organischer Flüssigkeit durch die Filterlage kann im breiten Maße bis zu 50 l/m^2 min, vorzugsweise bis zu 25 l/m^2 min variieren.

[0047] **Fig.** 2 zeigt in grafischer Weise einen Vergleich der Eisenbindungskapazität von dem Stand der Technik entsprechenden Filterlagen, die kein Esenaustauschharz enthalten (und unter dem Handelsnamen Zeta Plus® von Cuno Incorporated vertrieben werden, und der Filterlagen der vorliegenden Erfindung (die 34,1 Gew.-% Zellulosepulpe, 24,5 Gew.-% verfeinerte Zellulosepulpe, 30,3 Gew.-% säuregewaschene Diatomeen-

erde, 11,5 Gew.-% sulfoniertes Styren-Divinyl-Benzen-Copolymer und 0,5 Gew.-% Polyamido-Polyamin-Epichlorhydrin-Harz enthalten.) Die in **Fig.** 2 grafisch dargestellten Daten zeigen, dass die Filterlage der Erfindung das ungefähr 10-fache der Eisenbindungskapazität der dem Stand der Technik entsprechenden Filterlagen besitzt.

[0048] Die folgenden Beispiele sind für die vorliegende Erfindung erläuternd.

BEISPIELE 1 bis 7

[0049] Die Ionenaustauschkapazität der einzelnen Komponenten der bevorzugten Filterlage der Erfindung, d. h. des Ionenaustauschharzes (sulfoniertes Styren-Divinyl-Benzen-Copolymer, das unter dem Handelsnamen PrCH von Microlite, einer Abteilung von Purolite Company, Bala, Cynwyd, PA verkauft wird), normaler Zellulosepulpe (MAC Sulfite pulp (Weyerhaeuser)), hoch verfeinerter Zellulosepulpe (MAC Sulfite pulp (Weyerhaeuser)) und mit Säure gewaschener Diatomeenerde (Dicalite 215 (von Grefco)) wurde in einer Lösung mit Zinksulfat gemessen, um die gesamte mögliche Kapazität einer jeden Komponente zu ermitteln(). Zinksulfat ist über einen weiten pH-Wertebereich löslich, bindet sich ohne weiteres an das Ionenaustauschharz, kann einfach erkannt werden und ist ungiftig. Es ist zu erwarten, dass andere Metallionen und andere Lösemittel zu ähnlichen Ergebnissen führen.

[0050] Die Ionenaustauschkapazität einer jeden Komponente wurde in einem statischen Aufsaugetest mit Zinksulfat gemessen, um die gesamte potentielle Kapazität eines jeden Bestandteils zu ermitteln. Die Testergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst und zeigen, dass nur das Ionenaustauschharz eine signifikante Bindung des Zinkions liefert.

Tabelle 1
Statistische Saugkapazität der Filterlagenkomponenten in Wasser

Bestandteil	Zinkkapazität (mg Zink/g Bestandteil)
Ionenaustauschharz	154
Zellulosepulpe	<1
Hoch raffinierte Zellulosepulpe	<1
mit Säure gewaschene Diatomeenerde 215	<1

[0051] Die Filterlagen, die verschiedene Mengen von Bestandteilen enthielten, wurden in der oben beschriebenen Weise hergestellt, um den relativen Beitrag einer jeden Komponente unter Strömungsbedingungen zu ermitteln. Die relativen Mengen wurden standardisiert, um den Vergleich zwischen verschiedenen Lagen einfacher zu machen. Die Lagen wurden in Scheiben mit 47 mm Durchmesser für eine Zinksulfatlösungs-Belastung geschnitten. Jede Lage wurde mit 2000 ml von 38 ppm wässriger Lösung von Zinksulfat bei 21 l/m^2 min belastet und es wurde der Zinkentzug gemessen. Zusätzlich zur Messung des gesamten Zinkentzugs wurde die Zinkkonzentration in dem abströmendem Medium an 10 Probenpunkten während des Testes gemessen, um zu verifizieren, dass die Filterlagen einen vollständigen Durchbruch erfahren hatten.

Tabelle 2
Zusammenfassung der Filterlageneigenschaften und Ergebnisse

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
Zellulosepulpe	90 %	65 %	65 %	65 %	65 %	40 %	35 %
verfeinerte Pulpe		25 %	25 %			25 %	30 %
säuregewaschene Diatomeenerde 215				25 %	25 %	25 %	25 %
Austauschharz	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %
PAE-Bindeharz*			0,5 %		0,5 %	0,5 %	0,5 %
AFΔP in H_2O	0,9	6,6	6,9	0,9	1,1	16,5	24
Polstergewicht g	25,6	23,7	24,1	20,8	22,4	24,1	23,8
mittlere Kapazität mg/g	8,6	11,3	12,6	10,9	9,4	13,1	13,9
%-Wirksamkeit	56	73	82	71	62	85	90

*Kymene 557 H (Hercules)

[0052] Da nur das Ionenaustauschharz eine Bindekapazität zeigte und nur 0,1 g des Ionenaustauschharzes für jedes Gramm Filterlagenmedium bei den Beispielen 1 bis 7 vorhanden war, war die maximale vorhergesehene Kapazität für die Beispiele 1 bis 7 15,4 mg/b auf der Basis des statischen Aufsaugergebnisses. Überraschenderweise zeigen die in Tabelle 2 dargestellten Daten, dass die Kapazität durch die individuelle Hinzufügung von verfeinerter Pulpe und der säuregewaschenen Diatomeenerde trotz der Tatsache verbessert wird, dass die verfeinerte Pulpe und die säuregewaschene Diatomeenerde so gut wie überhaupt keine Bindungskapazität zeigten.

BEISPIELE 8 BIS 11

[0053] Die Ionenaustauschkapazität der einzelnen Bestandteile der bevorzugten Filterlage der Erfindung, d. h. des Ionenaustauschharzes, der normalen Zellulosepulpe und der Diatomeenerde wurden in einem statischen Aufsaugtest mit Zinkchlorid in Methanol unter heftigem Mischen gemessen, um die gesamte potentielle Kapazität einer jeden Komponente in einem Fotolack-Lösemittel zu ermitteln. Die Zinkkapazität wurde nach 16 und 24 Stunden überprüft, um zu verifizieren, dass jede Komponente das Gleichgewicht erreicht hatte. Die Testergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst und zeigen, dass nur das Ionenaustauschharz eine signifikante Bindung des Zinkions in Methanol liefert. Im Vergleich zu Wasser zeigte jedoch das Ionenaustauschharz in Methanol eine signifikant geringere Aktivität, nämlich 73,4 mg Zink/g. In Wasser war die statische Saugkapazität 154 mg/g (Tabelle 1 oben).

Tabelle 3
Statische Saugkapazität der Filterlagenkomponenten in Methanol

Bestandteil	Zinkkapazität bei heftigem Mischen (mg Zink/g Bestandteil)
Ionenaustauschharz	73,4
Zellulosepulpe	1,6
säuregewaschene Diatomeenerde 215	0,5

[0054] Es wurden Filterlagen hergestellt, die variierende Mengen von Bestandteilen enthielten, um den relativen Beitrag einer jeden Komponente unter Strömungsbedingungen zu ermitteln. (Beispiel 8 ist hinsichtlich der Zubereitung identisch mit Beispiel 1, Beispiel 9 ist hinsichtlich der Zubereitung identisch mit Beispiel 5, Beispiel 10 ist hinsichtlich der Zubereitung nahezu identisch mit Beispiel 3 und Beispiel 11 ist hinsichtlich der Zubereitung identisch mit Beispiel 7). Die Mengen wurden standardisiert, um einen Vergleich von Lage zu Lage zu erleichtern. Die Lagen wurden in Scheiben mit einem Durchmesser von 47 mm für eine Zinkchlorid-Lösungsbelastung geschnitten. Jede Lage wurde mit 2000 ml von nahezu 30 ppm wässriger Lösung von Zinkchlorid in Methanol bei 21 l/m2 min belastet und der Zinkentzug wurde gemessen.

Tabelle 4
Zusammenfassung der Filterlageneigenschaften und Ergebnisse

Beispiel	8	9	10	11
Zellulosepulpe	90 %	65 %	60 %	35 %
verfeinerte Pulpe			30 %	30 %
säuregewaschene Diatomeenerde 215		25 %		25 %
Ionenaustauschharz	10 %	10 %	10 %	10 %
PAE-Harz	0,5 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %
AFΔP in H_2O	0,9	1,1	9,4	23,6
Polstergewicht g	25,7	22,3	24,5	23,6
Mittlere Kapazität mg/g pro Polster	6,17	8,85	11,47	12,32

[0055] Wie in Tabelle 4 gezeigt, ist die mittlere dynamische Kapazität der Filterlagen in überraschender Weise verbessert, wenn die Filterhilfe und die verfeinerte Pulpe hinzugefügt wurden, obwohl die statischen Aufsaugdaten erwarten lassen, dass sie keine oder nur eine geringe Verbesserung bieten könnten. Die Daten als Gruppe zeigen deutlich, dass die Kapazität durch die individuelle Hinzufügung der verfeinerten Pulpe und der mit Säure gewaschenen Diatomeenerde verbessert wurde.

[0056] Die maximale theoretische Kapazität der Filterlagen wurde sowohl für Wasser als auch Methanol unter Verwendung der statischen Saugergebnisse berechnet, die in den Tabellen 1 und 3 dargestellt sind.

Tabelle 5
Vergleich der dynamischen und statischen Ergebnisse für Methanol und Wasser

Dynamische Kapazität Methanol mg/g	6,17 (Beispiel 8)	8,85 (Beispiel 9)	11,47 (Beispiel 10)	12,32 (Beispiel 11)
Dynamische Kapazität Wasser mg/g	8,60 (Beispiel 1)	9,40 (Beispiel 5)	12,6 (Beispiel 3)	13,9 (Beispiel 7)
maximale theoretische Kapazität (Methanol)	8,78 (Beispiel 8)	8,51 (Beispiel 9)	8,78 (Beispiel 10)	8,51 (Beispiel 11)
maximale theoretische Kapazität (Wasser)	15,4 (Beispiel 1	15,4 (Beispiel 5)	15,4 (Beispiel 3)	15,4 (Beispiel 7)
%-Verhältnis dynamisch in Methanol/statisch in Methanol	70 %	104 %	131 %	145 %
%-Verhältnis dynamisch in Methanol/ statisch in Wasser	40 %	57 %	74 %	80 %
%-Verhältnis dynamisch in Methanol/ dynamisch in Wasser	72 %	94 %	91 %	89 %

[0057] Die in Tabelle 5 dargestellten Daten zeigen in überraschender und nicht zu erwartender Weise, dass die dynamische Kapazität derjenigen Filterlagen, die verfeinerte Pulpe und/oder Filterhilfe umfassten, beträchtlich die maximale statische Kapazität überschritt, die für diese Filterlagen in Methanol berechnet worden war. Darüber hinaus näherte sich die beobachtete dynamische Kapazität der Filterlagen in Methanol sehr nahe an die beobachtete dynamische Kapazität der Filterlagen in Wasser an. Dieses Ergebnis ist im Licht der statischen Aufsaugdaten besonders überraschend, die erwarten lassen, dass die Ionenaustauschkapazität der Filterlagen in Methanol im Vergleich zu Wasser signifikant abnehmen sollte.

BEISPIELE 12 BIS 15

[0058] Die extrahierbaren Metalle der Filterlagen der Erfindung wurden in Ethyllactat und Propylenglycolmonomethylätheracetat (PGMEA) gemessen und die sich ergebenden Daten sind in den folgenden Tabellen 7 und 8 zusammengefasst.

Tabelle 7
Ethyllactat

Metall	LOQ[1] Teile pro Milliarde	Beispiel 12 (Teile pro Milliarde)	Beispiel 13 (Teile pro Milliarde)
Natrium	5,0	<5,0	8,8
Eisen	5,0	<5,0	<5,0
Kalzium	1,0	<1,0	3,6
Chrom	2,0	<2,0	<2,0
Aluminium	7,0	<7,0	<7,0
Kalium	1,0	<1,0	1,2
Kupfer	1,0	<1,0	<1,0

[1] LOQ = Grenze der Quantifizierbarkeit

Tabelle 8
PGMEA

Metall	LOQ[1] Teile pro Milliarde	Beispiel 12 (Teile pro Milliarde)	Beispiel 13 (Teile pro Milliarde)
Natrium	5,0	<5,0	<5,0
Eisen	5,0	<5,0	<5,0
Kalzium	4,0	<4,0	<4,0
Chrom	2,0	<2,0	<2,0
Kalium	1,0	<1,0	<1,0
Kupfer	1,0	<1,0	<1,0

[0059] Die Beispiele 12 bis 15 waren hinsichtlich der Zubereitung identisch und umfassten 34,1 Gew.-% Zellulosepulpe, 24,5 Gew.-% verfeinerte Zellulosepulpe, 30,3 Gew.-% säuregewaschene Diatomeenerde, 11,5 Gew.-% sulfoniertes Styren-Divinyl-Benzen-Copolymer und 0,5 Gew.-% Polyamido-Polyamin-Epichlorhydrin-Harz. Die Ergebnisse wurden dadurch erzeugt, dass 75 mL von Ethyllactat oder PGMEA durch eine Filterlage mit einem Durchmesser von 47 mm so wie sie hergestellt worden war gespült wurden (keine vorausgehende Spülung). Die Metalle wurden durch eine Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy (GFAAS) analysiert. Man sieht ohne weiteres, dass die Filterlage der Erfindung extrem geringe extrahierbare Bestandteile umfasst, d. h. bis in den unteren Nano-Konzentrationsbereich, was die betreffende Filterlage besonders geeignet für die Reinigung von Fotolack-Zusammensetzungen macht, bei denen eine Verminderung der Metallverunreinigungen bis in den Nano-Konzentrationsbereich in hohem Maße wünschenswert ist. Vorzugsweise umfasst die Filterlage der Erfindung extrahierbare Natrium, Eisen-, Kalzium-, Chrom-, Aluminium-, Kalium- und Kupfermengen, die ungefähr 20 Teile pro Milliarde, in bevorzugterer Weise ungefähr 15 Teile pro Milliarde und in besonders bevorzugter Weise ungefähr 10 Teile pro Milliarde für jedes Metall nicht übersteigen, wenn eine Messung durch eine Spülung mit 75 ml eines Lösemittels erfolgt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Ethyllactat und Propylenglycolmonomethylätheracetat umfasst, wobei die Spülung durch eine Filterlage erfolgt, die ungefähr 47 mm mißt.

[0060] Es ist offensichtlich, dass Abwandlungen und Variationen der vorliegenden Erfindung im Lichte der vorausgehenden Offenbarung möglich sind. Es sei daher darauf hingewiesen, dass Änderungen in speziellen Ausführungsformen der beschriebenen Erfindung durchgeführt werden können, die in dem vollen beabsichtigten Umfang der Erfindung liegen, wie er durch die beigefügten Ansprüche definiert ist.

Patentansprüche

1. Filterschicht, die eine selbsttragende fibröse Matrix umfasst, in der in unbeweglicher Weise eine partikuläre Filterhilfe und Ionen-Austauschharz-Teilchen aufgenommen sind, wobei die partikuläre Filterhilfe und die Ionen-Austauschharz-Teilchen im wesentlichen gleichförmig über einen Querschnitt der Matrix verteilt sind, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikuläre Filterhilfe säuregewaschen ist.

2. Filterschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionen-Austauschharz-Teilchen partikuläre Ionen-Austauschharz-Teilchen sind.

3. Filterschicht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Ionen-Austauschharz ein Kationen-Austauschharz oder eine Mischung aus einem Kationen-Austauschharz und einem Anionen-Austauschharz ist.

4. Filterschicht nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Kationen-Austauschharz aus der folgenden Gruppe von Substanzen ausgewählt ist: sulfonierte Phenol-Formaldehyd-Kondensate, sulfonierte Phenol-Benzaldehyd-Kondensate, sulfonierte Styren-Divinyl-Benzen-Kopolymere und sulfonierte Methacrylsäure-Divinyl-Benzen-Kopolymere.

5. Filterschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die partikuläre Filterhilfe aus der Gruppe der folgenden Substanzen ausgewählt ist: Diatomeenerde, Kalkerde, Perlit, Talk, kolloidales Siliziumoxid, polymere Teilchen, aktivierter Kohlenstoff, Molekularsiebe, Ton und Mischungen hiervon.

6. Filterschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch ein Binderharz, vorzugsweise ein

Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Harz.

7. Filterschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch ein chelatbildendes Austauschharz.

8. Filterschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie extrahierbare Anteile von Natrium, Eisen, Kalzium, Chrom, Aluminium, Kalium und Kupfer enthält, die 20 ppb für jedes Metall nicht übersteigen, wenn eine Messung durch Spülen mit 75 ml eines Lösemittels erfolgt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Ethyllactat und Propylenglycolmonomethyletheracetat umfasst, wobei die Spülung durch die Filterschicht erfolgt, die im Durchmesser 47 mm mißt.

9. Filterschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die selbsstragende fibröse Matrix Fasern umfasst, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Polyacrylonitrilfasern, Nylonfasern, Rayonfasern, Polyvinylchloridfasern, Zellulosefasern und Zelluloseacetatfasern besteht.

10. Filterschicht nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Zellulosefasern einen Alpha-Zellulosegehalt von mehr als 90% aufweisen.

11. Filterschicht nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Zellulosefasern durch das Sulfidverfahren hergestellt werden.

12. Filterschicht nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Zellulosefasern eine Hauptmenge von normaler Zellulosepulpe, die eine Canadian Standard Freeness von +400 bis +800 ml aufweist, und eine kleinere Menge von hoch-raffinierter Pulpe umfassen, die eine Canadian Standard Freeness von +100 bis –1000 ml aufweist.

13. Filterschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Ionen-Austauschharz 5 Gew.-% bis 65 Gew.-% der Filterschicht, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% der Filterschicht ausmacht.

14. Filterschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die partikuläre Filterhilfe 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% der Filterschicht, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 40 Gew.-% der Filterschicht ausmacht.

15. Filterschicht nach einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindeharz 0,05 Gew.-% bis 2,0 Gew.-% der Filterschicht, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% der Filterschicht ausmacht.

16. Filterschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die fibröse Matrix 15 Gew.-% bis 80 Gew.-% der Filterschicht, vorzugsweise 40 Gew.-% bis 70 Gew.-% der Filterschicht ausmacht.

17. Filterschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Ionen-Austauschharz 5 Gew.-% bis 65 Gew.-%, die partikuläre Filterhilfe 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% und die fibröse Matrix 15 Gew.-% bis 80 Gew.-% der Filterschicht ausmachen.

18. Filterschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das IonenAustauschharz 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, die partikuläre Filterhilfe 15 Gew.-% bis 40 Gew.-% und die fibröse Matrix 40 Gew.-% bis 70 Gew.-% der Filterschicht ausmachen.

19. Filterschicht nach Anspruch 1, die ein Ionen-Austauschharz und eine säuregewaschene, partikuläre Filterhilfe umfasst, die in einer selbsstragenden Matrix aus Zellulosefasern unbeweglich aufgenommen ist, welche eine Hauptmenge von normaler Zellulosepulpe, die eine Canadian Standard Freeness von +400 bis +800 ml aufweist, und eine kleinere Menge von hochraffinierter Pulpe umfasst, die eine Canadian Standard Freeness von +100 bis –1000 ml aufweist.

20. Filterschicht nach Anspruch 19, bei der das Ionen-Austauschharz ein Kationen-Austauschharz ist, das H+-Gegenionen enthält.

21. Verfahren zum Entfernen von gelösten ionischen Verunreinigungen aus einer organischen Flüssigkeit, welches das Hindurchleiten der organischen Flüssigkeit durch eine Filterschicht umfasst, die eine selbsstragende fibröse Matrix aufweist, in der eine säuregewaschene, partikuläre Filterhilfe und Ionen-Austausch-

harz-Teilchen unbeweglich aufgenommen sind, wobei die partikuläre Filterhilfe und die Ionen-Austauschharz-Teilchen im wesentlichen gleichförmig über einen Querschnitt der Matrix verteilt sind.

22. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem die organische Flüssigkeit eine Fotolackzusammensetzung ist.

23. Verfahren nach Anspruch 22, bei der die Verunreinigungen aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus folgenden Materialien besteht: Natrium, Kalium, Eisen, Kupfer, Chrom, Nickel, Molybdän, Zink und Mischungen hiervon.

24. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem das Ionen-Austauschharz ein Kationen-Austauschharz oder eine Mischung aus einem Kationen-Austauschharz und einen Anionen-Austauschharz ist.

25. Verfahren nach Anspruch 21 oder Anspruch 24, bei dem das Kationen-Austauschharz aus der Gruppe ausgewählt ist, die folgende Substanzen umfasst: sulfonierte Phenol-Formaldehyd-Kondensate, sulfonierte Phenol-Benzaldehyd-Kondensate, sulfonierte Styren-Divinyl-Benzen-Kopolymere und sulfonierte Methacrylsäure-Divinyl-Benzen-Kopolymere.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 25, bei dem die partikuläre Filterhilfe Diatomeenerde, Kalkerde, Perlit, Talk, kolloidales Siliziumoxid, polymere Teilchen, aktivierter Kohlenstoff, Molekularsiebe, Ton oder eine Mischung hiervon ist.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 26, bei dem die Filterschicht weiterhin ein Bindeharz, vorzugsweise Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Harz umfasst.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 27, bei dem die Filterschicht weiterhin ein chelatbildendes Austauschharz umfasst.

29. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem die Filterschicht extrahierbare Anteile von Natrium, Eisen, Kalzium, Chrom, Aluminium, Kalium und Kupfer enthält, die 20 ppb für jedes Metall nicht übersteigen, wenn eine Messung durch Spülen mit 75 ml eines Lösemittels erfolgt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Ethyllactat und Propylenglycolmonomethyletheracetat umfasst, wobei die Spülung durch die Filterschicht erfolgt, die 47 mm mißt.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 28, bei dem die selbsttragende fibröse Matrix Fasern umfasst, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die Zellulosefasern, Polyolefinfasern, Polyacrylonitrilfasern, Nylonfasern, Polyvinylchloridfasern, Polyvinylidenfluoridfasern und Mischungen hiervon umfasst.

31. Verfahren nach Anspruch 30, bei dem die Zellulosefasern einen Alpha-Zellulosegehalt von mehr als 90% enthalten.

32. Verfahren nach Anspruch 30, bei dem die Zellulosefasern durch das Sulfidverfahren hergestellt worden sind.

33. Verfahren nach Anspruch 30, bei dem die Zellulosefasern eine Hauptmenge von normaler Zellulosepulpe, die eine Canadian Standard Freeness von +400 bis +800 ml aufweist, und eine kleinere Menge von hoch-raffinierter Pulpe umfassen, die eine Canadian Standard Freeness von +100 bis –1000 ml aufweist.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 33, bei dem das Ionen-Austauschharz 5 Gew.-% bis 65 Gew.-% der Filterschicht, vorzugsweise 5 Gew.% bis 40 Gew.-% der Filterschicht ausmacht.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 34, bei dem die partikuläre Filterhilfe 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% der Filterschicht, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 40 Gew.-% der Filterschicht ausmacht.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 35, bei dem das Bindeharz 0,05 Gew.-% bis 2 Gew.-% der Filterschicht, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% der Filterschicht ausmacht.

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 36, bei dem die fibröse Matrix 15 Gew.-% bis 80 Gew.-% der Filterschicht, vorzugsweise 40 Gew.-% bis 70 Gew.-% der Filterschicht ausmacht.

38. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem das Ionen-Austauschharz 5 Gew.-% bis 65 Gew.-%, die partiku-

läre Filterhilfe 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% und die fasrige Matrix 15 Gew.-% bis 80 Gew.-% der Filterschicht ausmachen.

39. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem das Ionen-Austauschharz 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, die partikuläre Filterhilfe 15 Gew.-% bis 40 Gew.-% und die fibröse Matrix 40 Gew.-% bis 70 Gew.-% der Filterschicht ausmachen.

40. Filterschicht nach Anspruch 19, bei der das Zellulose-Fasermaterial einen Alpha-Zellulosegehalt von mehr als 90% aufweist.

41. Filterschicht nach Anspruch 19, bei der die säuregewaschene, partikuläre Filterhilfe Diatomeenerde ist.

42. Filterschicht nach Anspruch 19, die weiterhin ein Bindeharz umfasst.

43. Verfahren nach Anspruch 31, bei dem die Filterschicht 20 Gew.-% bis 80 Gew.-% Zellulosefasern enthält.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

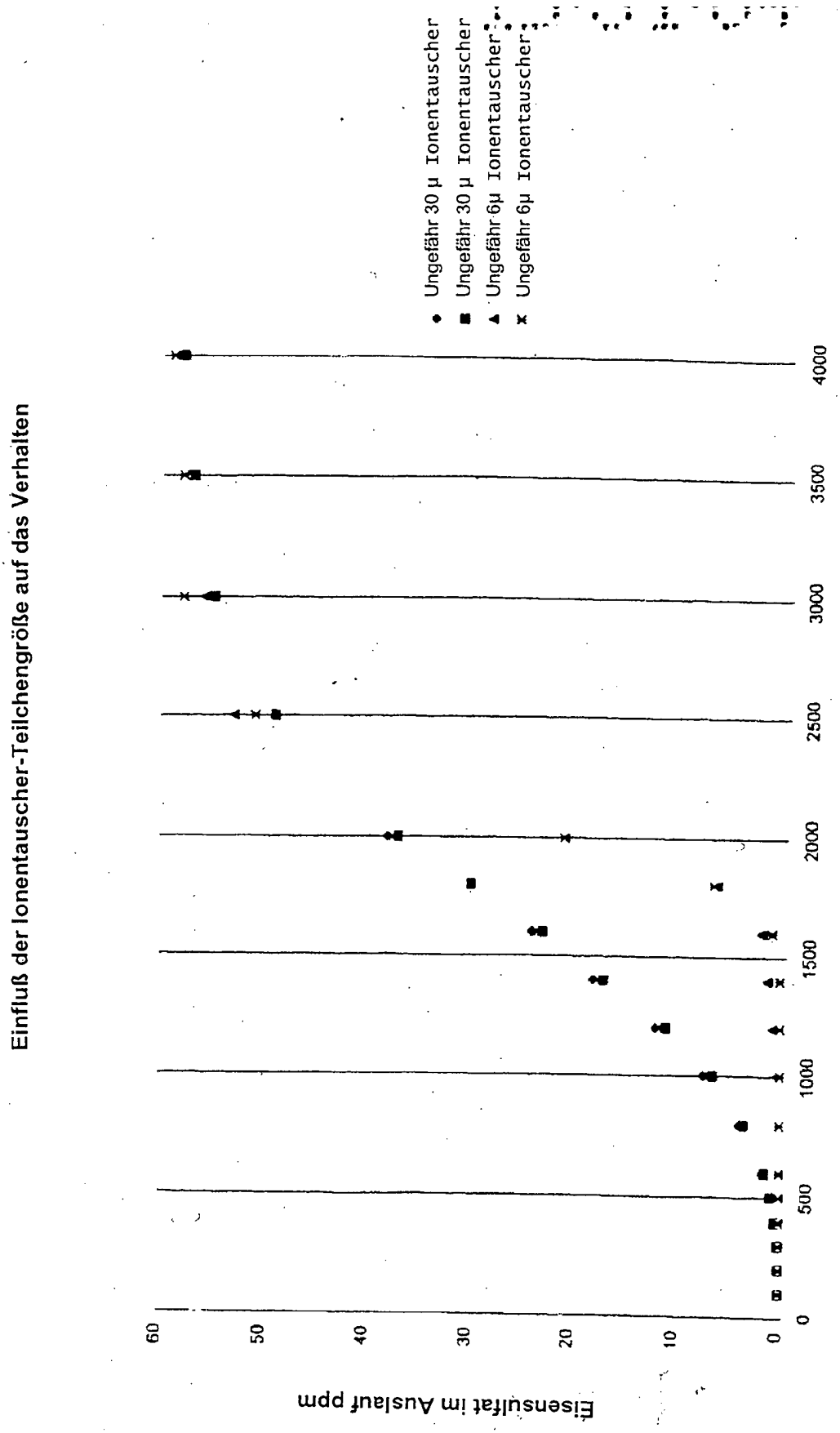


Fig. 1

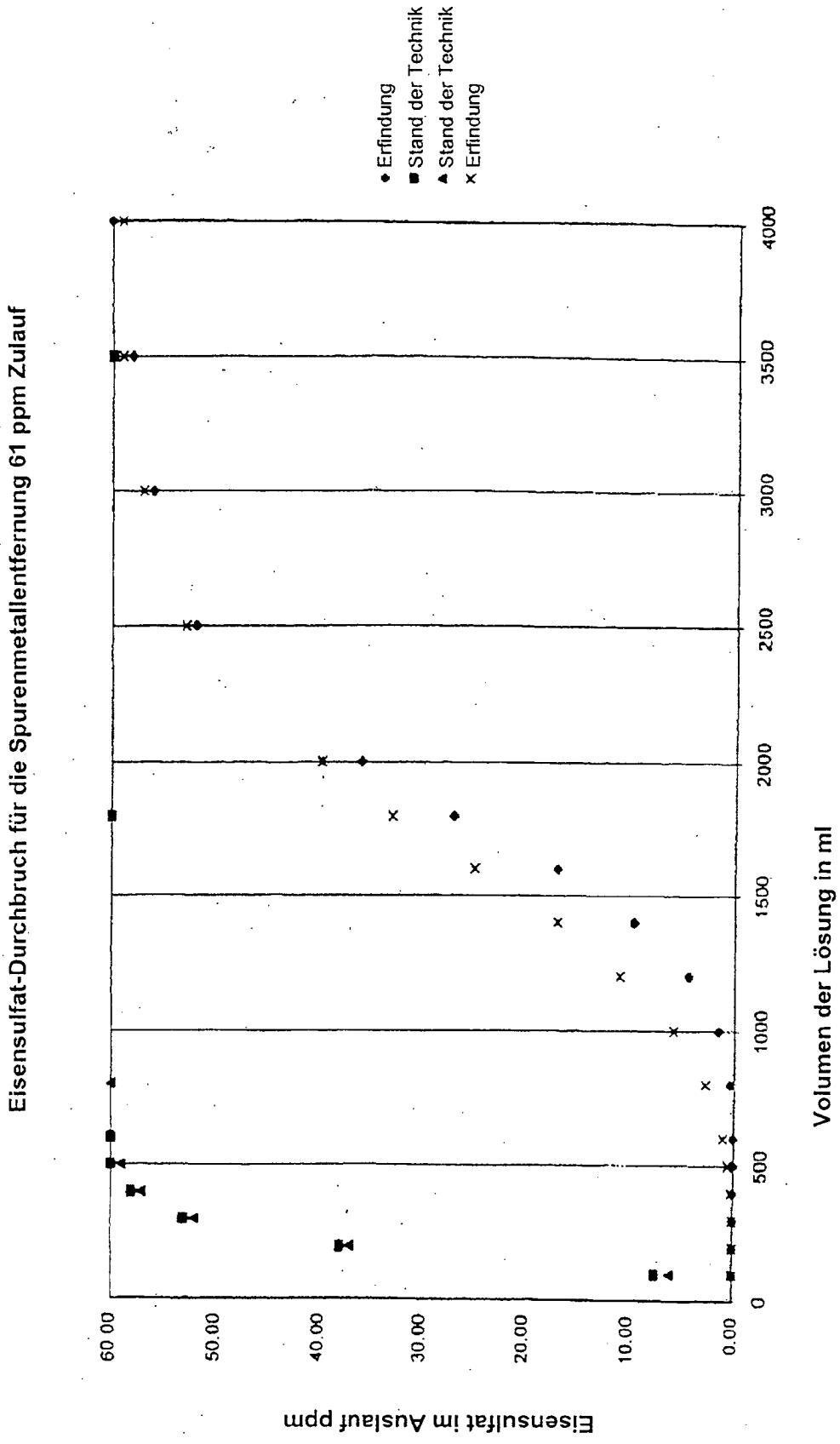

Eisensulfat-Durchbruch für die Spurenmetallentfernung 61 ppm Zulauf
Erfindung
Stand der Technik
Stand der Technik
Erfindung
Eisensulfat im Auslauf ppm
60.00
50.00
40.00
30.00
20.00
10.00
0.00
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
Volumen der Lösung in ml

Fig. 2