



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I756068 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：110107457

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 03 日

(51)Int. Cl. : C01B17/48 (2006.01)

C01B17/56 (2006.01)

(30)優先權：2020/03/09 日本

2020-040137

(71)申請人：日商昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72)發明人：谷本陽祐 TANIMOTO, YOSUKE (JP)；栗原秀行 KURIHARA, HIDEYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 11-157811A

JP 11-228114A

JP 5612979B2

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

二氧化硫混合物及其製造方法以及填充容器

(57)摘要

提供一種不易使金屬腐蝕之二氧化硫混合物。二氧化硫混合物含有二氧化硫與水。而且，二氧化硫混合物係以氣相與液相存在之方式被填充於填充容器內，氣相的水分濃度為 0.005 莫耳 ppm 以上且未達 5000 莫耳 ppm。



公告本

I756068

【發明摘要】

【中文發明名稱】

二氧化硫混合物及其製造方法以及填充容器

【中文】

提供一種不易使金屬腐蝕之二氧化硫混合物。二氧化硫混合物含有二氧化硫與水。而且，二氧化硫混合物係以氣相與液相存在之方式被填充於填充容器內，氣相的水分濃度為0.005莫耳ppm以上且未達5000莫耳ppm。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

二氧化硫混合物及其製造方法以及填充容器

【技術領域】

【0001】本發明關於二氧化硫混合物及其製造方法以及填充容器。

【先前技術】

【0002】二氧化硫(SO₂)係自以往以來使用於食品添加物、工業藥品的原料、醫藥品的原料等各式各樣的用途，但近年來於半導體的微細加工用途之使用係增加。於半導體之微細加工用途中，需要高純度的二氧化硫，其品質提升的要求係增強。

然而，填充於填充容器內的液化二氧化硫具有如以下的問題點。亦即，於二氧化硫中包含在製程中難以去除的微量水分，即使在將水分濃度充分低的高純度二氧化硫填充於填充容器時，亦由於在填充容器內水分被濃縮，有水分濃度的低度不充分之二氧化硫氣體從填充容器釋出之虞。關於此問題點，於以下詳述。

【0003】若從填充容器釋出經氣化的二氧化硫氣體，則在填充容器內為了保持氣液平衡，而液相的液化二氧化硫係蒸發。此時，氣液平衡常數約0.5左右的水分由於若比起二氧化硫則蒸發量少，故容易殘留於液相側，隨著二

氧化硫氣體之釋出，在填充容器內水分被濃縮。因此，於釋出開始初期，二氧化硫氣體所偕同的水分量為微量，且二氧化硫氣體的水分濃度為充分低，但隨著蒸發所致的液相之減少係進展，二氧化硫氣體所偕同的水分量漸漸上升而二氧化硫氣體的水分濃度升高。

【0004】例如，一般被稱為高純度品的二氧化硫，係向填充容器填充完成時之液相的水分濃度為約500莫耳ppm，但隨著從填充容器的二氧化硫氣體之釋出，水分係被濃縮於液相側，最後於液化二氧化硫之全量氣體化的狀態下，氣相的水分濃度上升到50000莫耳ppm。雖然水分濃度更低的製品亦在市場上流通，但即使那樣向填充容器填充完成時之液相的水分濃度為約60莫耳ppm，最後於液化二氧化硫之全量氣體化的狀態下之氣相的水分濃度為6000莫耳ppm。

【0005】若二氧化硫氣體之水分濃度高，則水分容易附著於二氧化硫氣體流動的配管之內壁面。於此水分中吸收二氧化硫而變成亞硫酸，進一步氧化而變成硫酸，因此配管腐蝕而劣化，有修補費增加之虞。又，若配管的劣化進行，有害人體的二氧化硫氣體洩漏，則有造成災害事故之虞。再者，配管以不銹鋼所構成的情況多，但若因腐蝕而從配管溶出的鎳、鉻、鐵等之重金屬偕同二氧化硫氣體，則例如使用二氧化硫氣體作為半導體晶圓的蝕刻氣體時，該重金屬附著於晶圓表面而有污染晶圓之虞。

【0006】為了解決該問題，例如專利文獻1中揭示藉

由使含有雜質的二氧化硫氣體與具有溫度差的硫酸溶液接觸，而去除二氧化硫氣體中的水分之方法。而且，於專利文獻1之實施例中，製造水分濃度1mg/kg(3.6體積ppm)的二氧化硫氣體。

然而，於專利文獻1中，由於未揭示用於抑制金屬的腐蝕所必需的二氧化硫氣體之水分濃度，故於專利文獻1揭示的技術中，將能抑制金屬的腐蝕之二氧化硫，以氣相與液相存在之方式填充於填充容器內之形式提供者係困難。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1] 日本發明專利公開公報2012年第66962號

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0008】 因此，本發明之課題在於解決如上述的習知技術所具有的問題點，提供不易使金屬腐蝕之二氧化硫混合物及其製造方法。又，本發明之課題在於一併提供一種填充容器，其係填充有不易使金屬腐蝕之二氧化硫混合物。

[解決課題的手段]

【0009】為了解決前述課題，本發明之一態樣係如以下[1]~[11]。

[1] 一種二氧化硫混合物，其係含有二氧化硫與水之二氧化硫混合物，以氣相與液相存在之方式被填充於填充容器內，前述氣相的水分濃度為0.005莫耳ppm以上且未達5000莫耳ppm。

[2] 一種二氧化硫混合物，其係含有二氧化硫與水之二氧化硫混合物，以氣相與液相存在之方式被填充於填充容器內，前述液相的水分濃度為0.01莫耳ppm以上且未達50莫耳ppm。

[3] 如[1]或[2]記載之二氧化硫混合物，其中前述填充容器的內容積 V (單位：L)相對於前述二氧化硫混合物向前述填充容器的初期填充量 G_0 (單位：kg)之比 V/G_0 為0.80以上2.00以下。

【0010】[4] 一種二氧化硫混合物之製造方法，其係製造含有二氧化硫與水之二氧化硫混合物之方法，具備：

脫水步驟，係使水分濃度為500莫耳ppm以上的二氧化硫混合物接觸水分吸附劑，而使水分濃度成為未達50莫耳ppm，與

填充步驟，係以氣相與液相存在之方式且以填充完成時之液相的水分濃度成為0.01莫耳ppm以上且未達50莫耳ppm之方式，將前述脫水步驟所得之二氧化硫混合物填充於填充容器。

【0011】[5] 如[4]記載之二氧化硫混合物之製造方

法，其中前述填充容器的至少一部分係以不銹鋼所構成。

[6] 如[4]或[5]記載之二氧化硫混合物之製造方法，其中前述填充步驟中的前述填充容器的內容積 V (單位：L)相對於前述二氧化硫混合物向前述填充容器的填充量 G_1 (單位：kg)之比 V/G_1 為0.80以上115以下。

【0012】[7] 一種填充容器，其係填充有含有二氧化硫與水之二氧化硫混合物之填充容器，前述二氧化硫混合物係以形成氣相與液相之方式被填充，前述氣相的水分濃度為0.005莫耳ppm以上且未達5000莫耳ppm。

[8] 一種填充容器，其係填充有含有二氧化硫與水之二氧化硫混合物之填充容器，前述二氧化硫混合物係以形成氣相與液相之方式被填充，前述液相的水分濃度為0.01莫耳ppm以上且未達50莫耳ppm。

【0013】[9] 如[7]或[8]記載之填充容器，其中內容積 V (單位：L)相對於前述二氧化硫混合物的初期填充量 G_0 (單位：kg)之比 V/G_0 為0.80以上2.00以下。

[10] 如[7]~[9]中任一項記載之填充容器，其容量為1L以上2000L以下。

[11] 如[7]~[10]中任一項記載之填充容器，其至少一部分係以不銹鋼所構成。

[發明的效果]

【0014】若根據本發明，可提供一種不易使金屬腐蝕之二氧化硫混合物。

【實施方式】**[實施發明的形態]**

【0015】本發明係為了抑制二氧化硫所造成的金屬之腐蝕，而規定二氧化硫混合物中的水分濃度者。關於二氧化硫所造成的金屬之腐蝕，一般已知強烈受到水分濃度之影響，但關於ppm水準的水分濃度之影響係未明。

【0016】因此，本發明者們對於二氧化硫中的微量水分所造成的金屬之腐蝕進行專心致力地檢討，結果令人驚奇地，發現當水分濃度為ppm水準之充分低時，顯著地抑制金屬之腐蝕，終於完成本發明。以下，詳細說明本發明之一實施形態。

【0017】本實施形態之二氧化硫混合物含有二氧化硫與水。又，本實施形態之填充容器係填充有前述二氧化硫混合物之填充容器。而且，二氧化硫混合物係以形成氣相與液相之方式被填充於填充容器內，氣相的水分濃度為0.005莫耳ppm以上且未達5000莫耳ppm。

【0018】藉由設為上述範圍之氣相的水分濃度，可抑制使用於配管等的金屬之腐蝕。而且，藉由使二氧化硫混合物在填充容器中填充完成的時間點之液相的水分濃度成為0.01莫耳ppm以上且未達50莫耳ppm，可保持上述範圍之氣相的水分濃度。若在填充容器中填充完成的時間點之二氧化硫混合物之液相的水分濃度為上述範圍，則即使隨著填充容器內的二氧化硫混合物氣體被釋出而液相的水分

濃度上升，亦變得容易將氣相的水分濃度保持在上述範圍，可抑制前述金屬之腐蝕。

【0019】亦即，藉由填充容器與二氧化硫混合物來構成製造物，該二氧化硫混合物含有二氧化硫與水。二氧化硫混合物係以形成氣相與液相之方式被填充於填充容器內，氣相的水分濃度為0.005莫耳ppm以上且未達5000莫耳ppm，在用於達成其的填充完成時點之液相的水分濃度為0.01莫耳ppm以上且未達50莫耳ppm。又，填充容器係其至少一部分以不銹鋼所構成。

【0020】上述氣相的水分濃度係從將二氧化硫混合物在填充容器中填充完成時到填充容器內的二氧化硫混合物幾乎全量釋出的時點為止之間的水分濃度。於其間，藉由二氧化硫混合物氣體之釋出，而填充容器內的二氧化硫混合物之氣相的水分濃度係在上述之範圍內徐徐地上升。

【0021】尚且，氣相與液相共存的二氧化硫混合物之氣相的水分濃度為未達0.01莫耳ppm時，由於難以直接測定水分濃度，故將液相的水分濃度之 $1/2$ 視為氣相的水分濃度。此係根據本發明者實驗地確定：氣相與液相共存之二氧化硫混合物中的水分濃度係氣相的水分濃度：液相的水分濃度=1：2。

【0022】如此的二氧化硫混合物，由於向填充容器的填充完成時之液相的水分濃度極低，故即使隨著經氣化的二氧化硫混合物氣體從填充容器之釋出而水分被濃縮於液相側，亦將液相的水分濃度保持在充分低之狀態直到填充

容器內的液化二氧化硫混合物之全量氣化為止。於是，從填充容器所釋出的二氧化硫混合物氣體的水分濃度係從釋出初期到釋出終期(填充容器內的液化二氧化硫混合物之全量氣體化之時期)為止充分低。因此，可顯著地抑制從填充容器釋出的二氧化硫混合物氣體所造成的金屬之腐蝕直到釋出終期為止。

【0023】向填充容器的填充完成時之液相的水分濃度為0.01莫耳ppm以上且未達50莫耳ppm，較佳為0.01莫耳ppm以上10莫耳ppm以下，更佳為0.01莫耳ppm以上3.5莫耳ppm以下，尤佳為0.01莫耳ppm以上1.0莫耳ppm以下。

【0024】而且，氣相與液相共存之二氧化硫混合物中的水分濃度，若根據氣相的水分濃度：液相的水分濃度=1：2，則向填充容器的填充完成時之氣相的水分濃度較佳為未達25莫耳ppm，更佳為5莫耳ppm以下，尤佳為1.7莫耳ppm以下，最佳為0.5莫耳ppm以下。

【0025】若液相的水分濃度為未達50莫耳ppm，則即使隨著從填充容器的二氧化硫混合物氣體之釋出而水分被濃縮於液相側，從填充容器所釋出之二氧化硫混合物氣體的水分濃度亦被保持於抑制金屬之腐蝕的水準(例如未達5000莫耳ppm)直到釋出終期為止。尚且，關於低於0.01莫耳ppm的水分濃度，難以確認。

【0026】填充容器內的二氧化硫混合物及從填充容器所釋出的二氧化硫混合物氣體，係如上述水分濃度低而不易使金屬腐蝕。因此，於填充容器內的二氧化硫混合物及

從填充容器所釋出的二氧化硫混合物氣體接觸之部分中，不須要使用赫史特合金(註冊商標)等之高價的耐蝕性合金，可使用不銹鋼等之金屬。例如，二氧化硫混合物的填充容器、配管、製造裝置、供給裝置、搬運裝置、反應裝置等中之與二氧化硫混合物接觸之部分，可以不銹鋼等之金屬所構成。能使用的不銹鋼之種類係沒有特別限定，可舉出SUS316、SUS316L、SUS304、SUS304L等。

【0027】又，二氧化硫混合物向填充容器的初期填充量 G_0 (單位：kg)為填充步驟完成時的填充量，並沒有特別的限定，但可設為以高壓氣體保安法第四十八條第四項及容器保安規則第二十二條所規定之按照填充容器的內容積 V 所計算的質量之上限值的40%以上100%以下。換言之，關於填充容器的內容積 V (單位：L)相對於二氧化硫混合物向填充容器的初期填充量 G_0 (單位：kg)之比 V/G_0 ，並沒有特別的限定，但可設為0.80以上2.00以下。

【0028】若比 V/G_0 為0.80以上(亦即，若二氧化硫混合物向填充容器的初期填充量 G_0 為按照填充容器的內容積 V 所計算的質量之上限值的100%以下)，則二氧化硫混合物向填充容器之填充不變成過度填充而為安全。另一方面，若比 V/G_0 為2.00以下(亦即，若二氧化硫混合物向填充容器的初期填充量 G_0 為按照填充容器的內容積 V 所計算的質量之上限值的40%以上)，則相對於填充容器的內容積 V ，二氧化硫混合物的初期填充量 G_0 為充分量，因此填充容器所致的二氧化硫混合物之搬運效率高。

尚且，填充容器的內容積 V (單位：L)相對於二氧化硫混合物向填充容器的初期填充量 G_0 (單位：kg)之比 V/G_0 更佳為1.00以上1.90以下，尤佳為1.10以上1.80以下。

【0029】接著，說明如上述的二氧化硫混合物之製造方法的一實施形態。首先，從水分濃度為500莫耳ppm以上的二氧化硫混合物氣體中，以脫水步驟去除水分，得到水分濃度為未達50莫耳ppm的二氧化硫混合物氣體。於脫水步驟中，使水分濃度為500莫耳ppm以上的二氧化硫混合物氣體接觸水分吸附劑而脫水，使水分濃度成為未達50莫耳ppm。

【0030】若能使二氧化硫混合物氣體的水分濃度成為未達50莫耳ppm，則水分吸附劑之種類係沒有特別的限定，可舉出例如沸石、活性碳、矽凝膠、五氧化二磷。又，沸石之種類係沒有特別的限定，沸石中含有的二氧化矽與氧化鋁之比或細孔的孔徑亦沒有特別的限定，但較佳為具有對二氧化硫之耐性者，可舉出例如分子篩3A、高矽沸石。

【0031】將經由脫水步驟使水分濃度成為未達50莫耳ppm的二氧化硫混合物氣體，在填充步驟中壓縮而使一部分液化，例如填充於容量1L以上2000L以下的填充容器。此時，以二氧化硫混合物氣體之一部分變成液體且填充完成時之液相的水分濃度成為0.01莫耳ppm以上且未達50莫耳ppm之方式，壓縮二氧化硫混合物氣體及進行填充。

【0032】壓縮二氧化硫混合物氣體而填充於填充容器

之方法係沒有限定，但可舉出例如以壓縮機將二氧化硫混合物氣體升壓而液化，使用蒸餾塔去除低沸點成分及高沸點成分後，儲存於製品槽，從製品槽移到填充容器而進行填充之方法。

【0033】填充容器之容量可設為1L以上2000L以下，但較佳為2L以上1800L以下，更佳為3L以上1500L以下。填充容器之容量若為1L以上，則能使用的二氧化硫混合物之量多而效率優異。另一方面，若填充容器之容量為2000L以下，則填充容器之製作或輸送為容易。

【0034】又，將二氧化硫混合物填充於填充容器時，填充容器的溫度係沒有特別的限定，但可將填充容器預先冷卻到-90℃以上0℃以下。再者，若在填充容器內殘存水分，則所填充的二氧化硫混合物的水分濃度會上升，因此可以填充容器內的殘存水分量成為0.1莫耳ppm以下之方式，預先施予加熱減壓處理。

【0035】再者，填充步驟中的填充容器的內容積 V (單位：L)相對於二氧化硫混合物向填充容器的填充量 G_1 (單位：kg)之比 V/G_1 係沒有特別的限定，但可設為0.80以上115以下。若比 V/G_1 為0.80以上，則二氧化硫混合物向填充容器之填充不變成過度填充故為安全。另一方面，若比 V/G_1 為115以下，則二氧化硫混合物容易液化。

尚且，填充步驟中的填充容器的內容積 V (單位：L)相對於二氧化硫混合物向填充容器的填充量 G_1 (單位：kg)之比 V/G_1 更佳為1.00以上1.90以下，尤佳為1.10以上1.80以

下。

【0036】又，本實施形態的二氧化硫混合物之製造方法的各步驟(脫水步驟、填充步驟)中測定二氧化硫混合物的水分濃度之方法，只要是能正確地測定到0.01莫耳ppm左右為止之方法，則沒有特別的限定。可舉出例如使用鏡面冷卻式露點計、傅立葉轉換紅外分光光度計(FT-IR：Fourier transform infrared spectrometer)、五氧化二磷式水分計等之方法，或光腔內共振衰減分光法(CRDS：cavity ring-down spectroscopy)。

【0037】尚且，本發明中的水分濃度，係於氣相時從填充容器的氣相部分中取出樣品，藉由光腔內共振衰分光法測定者。另一方面，於液相時從填充容器的液相部分中取出樣品後進行氣體化，與氣相之情況同樣地，藉由光腔內共振衰減分光法進行測定者。

【0038】若藉由如此的本實施形態之二氧化硫混合物之製造方法，則可以簡便的設備製造水分濃度極低、不易發生不銹鋼等金屬之腐蝕之二氧化硫混合物。藉由本實施形態之二氧化硫混合物之製造方法所製造的二氧化硫混合物，係可使用作為向半導體或薄膜電晶體之製程中的蝕刻所使用之蝕刻氣體的添加氣體或界面處理用氣體。

【0039】再者，藉由本實施形態之二氧化硫混合物之製造方法所得的二氧化硫混合物，亦可被使用於醫藥品、染料中間體等之各種化學藥品之製造。

尚且，本實施形態係顯示本發明之一例，本發明不受

本實施形態所限定。又，於本實施形態中可加以各種的變更或改良，如此加以變更或改良的形態亦可被包含於本發明中。

[實施例]

【0040】以下顯示實施例及比較例，更詳細地說明本發明。

[實施例1]

將含有二氧化硫與水之二氧化硫混合物30kg，以一部分成為液體之方式，以壓力0.23MPaG(錶壓)填充於容量47L的填充容器內。此時填充容器的內容積V相對於向填充容器的初期填充量 G_0 之比 V/G_0 成為1.57。填充容器內的二氧化硫混合物係被分成氣相與液相，填充完成時之液相的水分濃度為40莫耳ppm。

【0041】從該填充容器，以釋出速度2L/min抽出氣相，直到填充容器內的二氧化硫混合物之殘量成為0.4kg為止。於此狀態下，填充容器內的液相消失，二氧化硫混合物的全量係氣體化，填充容器內之二氧化硫混合物氣體的水分濃度為4000莫耳ppm。亦即，前述二氧化硫混合物的一部分為液相期間的二氧化硫混合物之氣相的水分濃度可視為4000莫耳ppm以下。

【0042】準備長方形狀(寬度10mm、長度50mm、厚度1mm)之SUS316L製試片，測定質量後，使用Teflon(註

冊商標)製的細繩，吊在耐壓容器內。於此耐壓容器內，導入上述水分濃度4000莫耳ppm的二氧化硫混合物氣體，使內壓成為0.15MPaG(錶壓)。

【0043】將此耐壓容器於加熱至100℃之狀態下放置5日後，以N₂氣體充分地進行沖洗，確認二氧化硫濃度為未達0.1莫耳ppm後，打開耐壓容器，取出試片。將所取出的試片以超純水與10質量%硝酸水溶液分別超音波洗淨各10分鐘，於乾燥後，測定質量，從其質量變化算出腐蝕速度。結果，腐蝕速度為0.93μm/y。如此一來，即使為釋出初期填充量G₀的98%之狀態下，殘留的二氧化硫混合物氣體所造成的腐蝕之進行亦為非常慢。

【0044】

[實施例2]

除了向填充容器的填充完成時之液相的水分濃度為9.5莫耳ppm之點以外，進行與實施例1同樣之操作，得到：至填充容器內的二氧化硫混合物之液相消失為止，亦即至殘量成為0.4kg為止抽出氣相後之氣相的水分濃度為950莫耳ppm的二氧化硫混合物氣體。除了使用此二氧化硫混合物氣體之點以外，進行與實施例1同樣之操作，測定試片的腐蝕速度，結果為0.72μm/y。

【0045】

[實施例3~4、比較例1~2]

作為實施例3~4及比較例1~2，除了使「填充完成時之液相的水分濃度」及「至殘量成為0.4kg為止抽出氣相後

之氣相的水分濃度」成為表1所示之值以外，進行與實施例2同樣之操作，測定試片的腐蝕速度。表1中顯示結果。

【0046】由此等結果(參照表1)可知，若向填充容器的填充完成時之液相的水分濃度為未達50莫耳ppm，則從填充容器所釋出之二氧化硫混合物氣體的水分濃度係充分低直到釋出終期(填充容器內之液化二氧化硫混合物的全量氣體化之時期)為止，顯著地抑制金屬之腐蝕。

【0047】

【表 1】

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2
填充完成時之液相的水分濃度(莫耳 ppm)	40	9.5	2.5	0.15	50	90
至殘量成為0.4kg 為止抽出氣相後之氣相的水分濃度(莫耳 ppm)	4000	950	250	15	5000	9000
腐蝕速度(μm/y)	0.93	0.72	0.54	0.44	8.6	51

【 0048】

[實施例 5]

接著，顯示液相的水分濃度為未達 50 莫耳 ppm 的二氧化硫混合物之製造方法的實施例。將水分濃度為 500 莫耳 ppm 的粗二氧化硫混合物氣體 30kg 以 320m³/h 之流量送到水分吸附塔(容量 320L)，與水分吸附塔內所填充的水分吸附劑(UNION昭和股份有限公司製的分子篩 3A)260kg 接觸而進行脫水。

【0049】前述粗二氧化硫混合物氣體之流通速度係線速度 LV(Linear Velocity)為 10m/min，空間速度 SV(Space Velocity)為 1000/h。水分吸附塔的出口之二氧化硫混合物氣體的水分濃度為 4.2 莫耳 ppm。

一邊將該水分濃度 4.2 莫耳 ppm 的二氧化硫混合物氣體 30kg 以泵升壓至 0.23MPaG(錶壓)左右，一邊填充於容量 47L 的填充容器。填充容器內之液化二氧化硫混合物(液相)的水分濃度為 5.8 莫耳 ppm。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種二氧化硫混合物，其係含有二氧化硫與水之二氧化硫混合物，以氣相與液相存在之方式被填充於填充容器內，前述氣相的水分濃度為0.005莫耳ppm以上且未達5000莫耳ppm。

【請求項2】一種二氧化硫混合物，其係含有二氧化硫與水之二氧化硫混合物，以氣相與液相存在之方式被填充於填充容器內，前述液相的水分濃度為0.01莫耳ppm以上且未達50莫耳ppm。

【請求項3】如請求項1或2之二氧化硫混合物，其中前述填充容器的內容積 V (單位：L)相對於前述二氧化硫混合物向前述填充容器的初期填充量 G_0 (單位：kg)之比 V/G_0 為0.80以上2.00以下。

【請求項4】一種二氧化硫混合物之製造方法，其係製造含有二氧化硫與水之二氧化硫混合物之方法，具備：

脫水步驟，係使水分濃度為500莫耳ppm以上的二氧化硫混合物接觸水分吸附劑，而使水分濃度成為未達50莫耳ppm，與

填充步驟，係以氣相與液相存在之方式且以填充完成時之液相的水分濃度成為0.01莫耳ppm以上且未達50莫耳ppm之方式，將前述脫水步驟所得之二氧化硫混合物填充於填充容器。

【請求項5】如請求項4之二氧化硫混合物之製造方法，其中前述填充容器的至少一部分係以不銹鋼所構成。

第 110107457 號

民國 110 年 11 月 4 日修正

【請求項6】如請求項4或5之二氧化硫混合物之製造方法，其中前述填充步驟中的前述填充容器的內容積 V (單位：L)相對於前述二氧化硫混合物向前述填充容器的填充量 G_1 (單位：kg)之比 V/G_1 為0.80以上115以下。

【請求項7】一種填充容器，其係填充有含有二氧化硫與水之二氧化硫混合物之填充容器，前述二氧化硫混合物係以形成氣相與液相之方式被填充，前述氣相的水分濃度為0.005莫耳ppm以上且未達5000莫耳ppm。

【請求項8】一種填充容器，其係填充有含有二氧化硫與水之二氧化硫混合物之填充容器，前述二氧化硫混合物係以形成氣相與液相之方式被填充，前述液相的水分濃度為0.01莫耳ppm以上且未達50莫耳ppm。

【請求項9】如請求項7或8之填充容器，其中內容積 V (單位：L)相對於前述二氧化硫混合物的初期填充量 G_0 (單位：kg)之比 V/G_0 為0.80以上2.00以下。

【請求項10】如請求項7或8之填充容器，其容量為1L以上2000L以下。

【請求項11】如請求項7或8之填充容器，其至少一部分係以不銹鋼所構成。