202526215

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202526215 A

(43)公開日： 中華民國 114 (2025) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：113125784 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 07 月 10 日

(51)Int. Cl.： *F17C13/00 (2006.01)*

(30)優先權：2023/07/13 日本 2023-115374

(71)申請人：日商力森諾科股份有限公司 (日本) RESONAC CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：河內大知 KAWAUCHI, DAICHI (JP) ；菅原智和 SUGAWARA, TOMOKAZU (JP) ；加賀一有 KAGA, KAZUNARI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：6 共 39 頁

(54)名稱

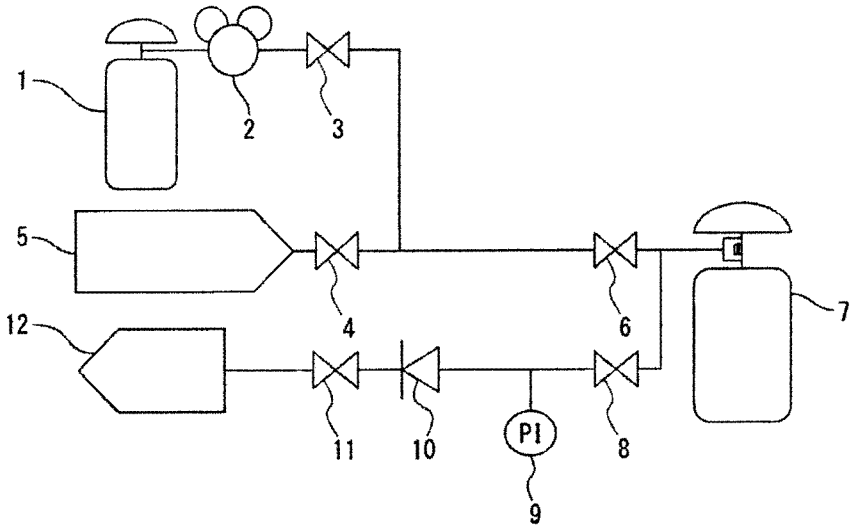
高壓氣體容器之洗淨方法

(57)摘要

提供能夠抑制在高壓氣體容器內部生成水的高壓氣體容器的洗淨方法。高壓氣體容器的洗淨方法係具備對高壓氣體容器內部進行減壓直到內壓為 5Pa 以下的減壓工程、和洗淨進行減壓工程的高壓氣體容器的內部的洗淨工程。洗淨工程係具備向進行減壓工程的高壓氣體容器供給鹵化氫的鹵化氫供給階段；在進行鹵化氫供給階段的高壓氣體容器的內部，使存在於高壓氣體容器的內面的金屬氧化物與由鹵化氫供給階段供給的鹵化氫反應而生成水的金屬氧化物除去階段；從高壓氣體容器排出在金屬氧化物除去階段生成的水、和在鹵化氫供給階段供給的鹵化氫的排出階段。

指定代表圖：

TW 202526215 A



【圖 1】

符號簡單說明：

1:吹掃用氦鋼瓶

2:減壓閥

3,4,6,8,11:閥

5:鹵化氫供給源

7:47L 高壓氣體容器

9:壓力計

10:止回閥

12:排出手段

【發明摘要】

【中文發明名稱】

高壓氣體容器之洗淨方法

【中文】

提供能夠抑制在高壓氣體容器內部生成水的高壓氣體容器的洗淨方法。高壓氣體容器的洗淨方法係具備對高壓氣體容器內部進行減壓直到內壓為5Pa以下的減壓工程、和洗淨進行減壓工程的高壓氣體容器的內部的洗淨工程。洗淨工程係具備向進行減壓工程的高壓氣體容器供給鹵化氫的鹵化氫供給階段；在進行鹵化氫供給階段的高壓氣體容器的內部，使存在於高壓氣體容器的內面的金屬氧化物與由鹵化氫供給階段供給的鹵化氫反應而生成水的金屬氧化物除去階段；從高壓氣體容器排出在金屬氧化物除去階段生成的水、和在鹵化氫供給階段供給的鹵化氫的排出階段。

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:吹掃用氮鋼瓶

2:減壓閥

3,4,6,8,11:閥

5:鹵化氫供給源

7:47L高壓氣體容器

9:壓力計

10:止回閥

12:排出手段

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

高壓氣體容器之洗淨方法

【技術領域】

【0001】本揭示係關於高壓氣體容器之洗淨方法。

【先前技術】

【0002】半導體製造程序中使用的鹵化氫(HX)係無水者為佳，水分濃度係例如必須為1.0體積ppm以下。然而，當在填充有鹵化氫的高壓氣體容器的內面存在金屬氧化物(例如氧化亞鐵(FeO))時，填充的鹵化氫與金屬氧化物反應，生成金屬鹵化物(例如氯化亞鐵($FeCl_2$))和水(H_2O)。然而，作為在高壓氣體容器的內面存在金屬氧化物的原因，例如可以考慮在高壓氣體容器的購買時或耐壓檢查時等實施的開放檢查中，高壓氣體容器的材質中含有的金屬被大氣氧化而生成金屬氧化物。

【0003】作為除去高壓氣體容器內面存在的金屬氧化物的方法，採用使鹵化氫與金屬氧化物反應而除去的方法。例如在專利文獻1中，揭示向高壓氣體容器供給液化氯化氫，使高壓氣體容器的內面的金屬氧化物與液化氯化氫在30℃以上50℃以下的溫度下反應而生成水，然後從高壓氣體容器排出含有生成的水的液化氯化氫的方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特許公開公報2002年第54799號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】但是，專利文獻1所示的揭示技術係根據使高壓氣體容器的內面的金屬氧化物與液化氯化氫反應的溫度，有不能充分抑制水的產生之疑慮之故，有改善的餘地。

本揭示係在於提供能夠抑制在高壓氣體容器內部生成水的高壓氣體容器的洗淨方法為課題。

[為解決課題之手段]

【0006】為解決前述課題，本揭示之一形態係如以下之[1]~[10]。

[1] 具備對高壓氣體容器內部進行減壓直到內壓為5Pa以下的減壓工程、和洗淨進行前述減壓工程的前述高壓氣體容器的內部的洗淨工程，

前述洗淨工程係具備

向進行前述減壓工程的前述高壓氣體容器，供給鹵化氫的鹵化氫供給階段，

在進行前述鹵化氫供給階段的前述高壓氣體容器的內部，使存在於前述高壓氣體容器的內面的金屬氧化物、與

經由前述鹵化氫供給階段供給的前述鹵化氫反應而生成水的金屬氧化物除去階段，

將在前述金屬氧化物除去階段生成水、和經由前述鹵化氫供給階段供給的前述鹵化氫，從前述高壓氣體容器排出的排出階段

的高壓氣體容器之洗淨方法。

【0007】[2] 在前述高壓氣體容器內面沒有塗佈塗佈材，且前述高壓氣體容器的胴部的內面的最大高度Rz為5μm以下的[1]記載的高壓氣體容器之洗淨方法。

[3] 前述減壓工程係一邊將前述高壓氣體容器保持在50℃以上200℃以下溫度，一邊進行排氣直到內壓為5Pa以下的工程的[1]或[2]記載的高壓氣體容器之洗淨方法。

【0008】[4] 前述鹵化氫素係氟化氫、氯化氫、溴化氫、及碘化氫之至少1種之[1]~[3]之任一項記載的高壓氣體容器之洗淨方法。

[5] 前述鹵化氫供給階段係在前述高壓氣體容器內鹵化氫液化之前，向前述高壓氣體容器供給鹵化氫工程之[1]~[4]之任一項記載的高壓氣體容器之洗淨方法。

【0009】[6] 前述金屬氧化物除去階段係將經由前述鹵化氫供給階段供給前述鹵化氫的前述高壓氣體容器，在不足30℃的溫度下靜置1天以上的工程之[1]~[5]之任一項記載的高壓氣體容器之洗淨方法。

[7] 在前述高壓氣體容器容積為10L以上50L以下的情況下，前述排出階段係經由使前述高壓氣體容器上下顛

倒，從前述高壓氣體容器排出前述水和前述鹵化氫的工程之[1]~[6]之任一項記載的高壓氣體容器之洗淨方法。

【0010】[8] 在前述高壓氣體容器容積超過50L且1000L以下的情況下，前述排出階段係在前述高壓氣體容器的內部插入內插管，利用前述內插管將液相的前述水和前述鹵化氫，從前述高壓氣體容器排出的工程之[1]~[6]之任一項記載的高壓氣體容器之洗淨方法。

【0011】[9] 在前述減壓工程之後反覆實施2次以上前述洗淨工程之[1]~[8]之任一項記載的高壓氣體容器之洗淨方法。

[10] 前述金屬氧化物係鐵氧化物、鉻氧化物、鉬氧化物和錳氧化物中至少1種之[1]~[9]之任一項記載的高壓氣體容器之洗淨方法。

[發明效果]

【0012】經由本揭示的高壓氣體容器的洗淨方法洗淨高壓氣體容器的內部，則能夠抑制在高壓氣體容器的內部生成水。

【圖式簡單說明】

【0013】

[圖1]表示關於本揭示的一實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法中的進行鹵化氫供給階段及排出階段的裝置的一例的模式圖。

[圖2]表示關於本揭示的一實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法中的進行減壓工程的裝置的一例的模式圖。

[圖3]表示可用於本揭示的一實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法的高壓氣體容器的一例的剖面圖。

[圖4]表示可用於本揭示的一實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法的高壓氣體容器的一例的剖面圖。

[圖5]表示洗淨工程的實施次數與排出階段排出的水的量的關係的圖表。

[圖6]表示填充氯化氫後的經過天數與氯化氫的水分濃度的關係的圖表。

【實施方式】

【0014】對於本揭示之一實施形態，說明如下。然而，本實施形態係顯示本揭示之一例者，但本揭示非限定於本實施形態。又，本實施形態中，可附加種種之變更或改良，而附加此等變更或改良之形態亦含於本揭示中。

【0015】關於本實施形態之高壓氣體容器之洗淨方法係具備具備對高壓氣體容器內部進行減壓直到內壓為5Pa以下的減壓工程、和洗淨進行前述減壓工程的前述高壓氣體容器的內部的洗淨工程，前述洗淨工程係具備向進行前述減壓工程的前述高壓氣體容器供給鹵化氫的鹵化氫供給階段；在進行前述鹵化氫供給階段的前述高壓氣體容器的內部，使存在於前述高壓氣體容器的內面的金屬氧化物與由前述鹵化氫供給階段供給的前述鹵化氫反應而生成水的

金屬氧化物除去階段；從前述高壓氣體容器排出在前述金屬氧化物除去階段生成的水、和在前述鹵化氫供給階段供給的前述鹵化氫的排出階段。

【0016】關於本實施形態之高壓氣體容器的洗淨方法係具備對高壓氣體容器內部進行減壓直到內壓為5Pa以下的減壓工程、和洗淨進行減壓工程的高壓氣體容器的內部的洗淨工程。

洗淨工程係具備鹵化氫供給階段、金屬氧化物除去階段和排出階段。鹵化氫供給階段係向進行減壓工程的高壓氣體容器供給鹵化氫的工程。金屬氧化物除去階段係在進行鹵化氫供給階段的高壓氣體容器的內部，使高壓氣體容器的內面存在的金屬氧化物、與經由鹵化氫供給階段供給的鹵化氫反應而生成水的工程。排出階段係將在金屬氧化物除去階段生成的水、和經由鹵化氫供給階段供給的鹵化氫，從高壓氣體容器排出的工程。

【0017】關於本實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法係具備上述減壓工程及上述洗淨工程之故，經由本實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法，洗淨高壓氣體容器的內部時，則能夠除去作為水的生成源的金屬氧化物，抑制在高壓氣體容器的內部生成水。

【0018】如此的本實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法，係適合作為對用於半導體製造程序的用於填充並保存鹵化氫的高壓氣體容器進行洗淨的方法。以關於本實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法洗淨後的高壓氣體容器係由

於在內部難以生成水之故，能夠將填充的鹵化氫的水分濃度維持在低水準(例如1.0體積ppm以下)。即，使用通過本實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法洗淨的高壓氣體容器時，則能夠得到品質高的鹵化氫。

【0019】又，關於半導體製造程序中使用的鹵化氫，係對於氫分子(H_2)的濃度也有限制，例如要求降低到10體積ppm以下。然而，已知存在於高壓氣體容器的內面的0價金屬(例如鐵)與鹵化氫反應，由此生成氯化亞鐵和氫分子。由於氫分子的生成反應係吸熱反應之故，隨著反應溫度的升高而容易進行。為此，例如專利文獻1所記載的方法係對供給鹵化氫的高壓氣體容器進行加熱的方法之故，有促進氫分子的產生的疑慮。

【0020】關於本實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法係由於不需要對供給鹵化氫的高壓氣體容器進行加熱，也能夠抑制氫分子的產生。因此，可以抑制鹵化氫中的氫分子濃度的惡化，也可以維持在10體積ppm以下。

隨著高壓氣體容器的大型化，高壓氣體容器的加熱處理難以實施，但本實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法係不需要高壓氣體容器的加熱處理，能夠在溫和的條件下從高壓氣體容器的內部除去金屬氧化物。

【0021】更且，關於半導體製造程序中使用的鹵化氫，係對於磷原子(P)的濃度也有限制，例如要求降低到2體積ppm以下。作為抑制前述鹵化氫與金屬氧化物的反應的方法，已知有用塗佈材塗佈高壓氣體容器的內面的方

法。例如，雖已知用鎳-磷合金鍍敷高壓氣體容器的內面的方法，但在高壓氣體容器中填充鹵化氫，則有來自鎳-磷合金的磷原子混入鹵化氫中之疑慮。

【0022】經由本實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法洗淨高壓氣體容器的內部，則即使是沒有用塗佈材塗佈內面的高壓氣體容器，也能夠抑制在高壓氣體容器的內部生成水。因此，可以抑制鹵化氫中的磷原子濃度的惡化，也可以維持在2體積ppm以下。

然而，用關於本實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法洗淨後的高壓氣體容器係不限於鹵化氫，可以填充各種氣體進行保存。

【0023】以下，更詳細地說明關於本實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法。

[高壓氣體容器]

在關於本實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法中使用的高壓氣體容器係藉由氣體的流路進行氣體的釋放和填充的容器。在關於本實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法中使用的高壓氣體容器的種類係沒有特別限定，例如尺寸、形狀沒有特別限定。高壓氣體容器的材質也沒有特別限定，可列舉含有鐵(Fe)、鉻(Cr)、鉬(Mo)和錳(Mn)中的至少1種的金屬材料作為例子。

【0024】又，在本實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法中使用的高壓氣體容器係可為新品(未使用)的高壓氣體

容器，也可為已使用的高壓氣體容器。更且，可為大氣開放的高壓氣體容器，也可為大氣不開放的高壓氣體容器。

【0025】高壓氣體容器的內面的狀態也沒有特別的限定，在高壓氣體容器的內面可塗佈塗佈材，也可以不加以塗佈。作為塗佈於高壓氣體容器之內面的塗佈材之例，可列舉鎳(Ni)鍍敷、鎳-磷合金(Ni-P)鍍敷、鋅(Zn)鍍敷、金(Au)鍍敷、銀(Ag)鍍敷。

【0026】又，高壓氣體容器的內面的表面粗糙度也沒有特別限定，但高壓氣體容器的胴部的內面的最大高度Rz為5μm以下為佳。在高壓氣體容器內面沒有塗佈塗佈材，且高壓氣體容器的胴部的內面的最大高度Rz可為5μm以下。若減小(平滑)高壓氣體容器的內面的表面粗糙度，則即使簡化高壓氣體容器的洗淨方法，也能夠將洗淨後填充的鹵化氫的品質維持為高品質。又，與以往的高壓氣體容器的洗淨方法相比，能夠提高鹵化氫的品質。

【0027】高壓氣體容器胴部的內面的最大高度Rz為1μm以上5μm以下，且高壓氣體容器的胴部以外的部分的內面的最大高度Rz為15μm以上20μm以下為較佳，高壓氣體容器的胴部的內面的最大高度Rz為1μm以下，且高壓氣體容器的胴部以外的部分的內面的最大高度Rz為15μm以上20μm以下為更佳，高壓氣體容器的胴部的內面的最大高度Rz為1μm以下，且高壓氣體容器的內面的最大高度Rz為1μm以下尤其為佳。

【0028】另外，本發明中的高壓氣體容器的「胴部」

係指高壓氣體容器中除了長軸方向的兩端部以外的長軸方向的中央部。然後，前述端部係具有高壓氣體容器的容積的5體積%的容積的部分。

例如，在高壓氣體容器為圓筒狀或角筒狀的情況下，胴部係指除了圓筒或角筒的高度方向(長度方向)的兩端部以外的中央部。又，在高壓氣體容器為球狀的情況下，胴部係指除了球的徑方向兩端部以外的中央部。

【0029】減小高壓氣體容器的胴部的內面的最大高度Rz的方法雖沒有特別限定，可列舉對高壓氣體容器的胴部的內面進行研磨的方法。作為對高壓氣體容器的胴部的內面進行研磨的方法，例如可列舉噴砂研磨、滾筒研磨、電解研磨。

【0030】測定高壓氣體容器的胴部內面的最大高度Rz的方法雖沒有特別限定，例如可採用日本產業規格JIS B0601-2013中記載的方法。

測定高壓氣體容器的胴部的內面的最大高度Rz的測定機雖沒有特別限定，例如可使用Mitsutoyo股份有限公司製的小型表面粗糙度測定機SURFTEST SJ-210系列等觸針式表面粗糙度測定機。

【0031】然而，關於本實施形態的高壓氣體容器的洗淨方法雖可以適用於任何高壓氣體容器的洗淨，但對於內面未塗佈塗佈材、且胴部的內面的最大高度Rz為5μm以下的高壓氣體容器的洗淨則特別適宜。

【0032】接著，參照圖1及圖2說明本實施形態的高壓

氣體容器的洗淨方法的一例。

[減壓工程]

供於洗淨工程的高壓氣體容器係需要經由對高壓氣體容器的內部進行減壓直到內壓為5Pa以下的減壓工程，事先除去內部的水。圖2係表示對容積為10L以上50L以下的高壓氣體容器進行減壓工程的裝置的一例圖。參照圖2說明減壓工程。

【0033】經由減壓工程，例如使容積為47L的高壓氣體容器19的內部成為減壓狀態。即，使用真空泵17，排出高壓氣體容器19內部的水或其他氣體。減壓工程係一邊將高壓氣體容器19保持在50℃以上200℃以下的溫度，一邊進行排氣直到內壓達到5Pa以下為佳，較佳為一邊保持在100℃以上200℃以下的溫度一邊進行，更佳為一邊保持在150℃以上200℃以下的溫度一邊進行。高壓氣體容器19的溫度係例如可以經由用以覆蓋高壓氣體容器19的方式設置的加熱器20加熱高壓氣體容器19來調節。

【0034】在加熱高壓氣體容器19時，從可溶栓冷卻用空氣供給源23向可溶栓吹送空氣來冷卻可溶栓，以使安裝在高壓氣體容器19的閥上的可溶栓不動作為佳。

更且，實施減壓工程後的高壓氣體容器19的內部的到達壓力係必須為5Pa以下，為1Pa以下為佳，較佳為0.01Pa以下，更佳為不足0.01Pa。真空泵17係乾式真空泵為佳。

【0035】然而，在實施減壓工程之前，經由使非活性

氣體在配管中流通，將配管內的水排出為佳。非活性氣體之種類雖未特別加以限定，但例如可列舉、氮氣(N_2)、氦(He)、氬(Ar)、氙(Xe)等。圖2係使用氮氣作為非活性氣體的例子，可以使非活性氣體從氮氣供給源13向配管流通。

【0036】在此使用的氮氣等非活性氣體的水分濃度係1體積ppm以下為佳，較佳為0.1體積ppm以下，更佳為0.05體積ppm以下。

[洗淨工程]

在減壓工程結束後，實施洗淨高壓氣體容器內部的洗淨工程。圖1係表示進行洗淨工程的裝置的一例的圖。參照圖1說明洗淨工程。

【0037】首先，將經由減壓工程內部成為真空狀態的高壓氣體容器19，從圖2所示的裝置上取下，安裝在圖1所示的裝置上。然而，在圖1中，將「高壓氣體容器19」表示為「高壓氣體容器7」。接著，雖實施向高壓氣體容器7供給鹵化氫的鹵化氫供給階段，但在實施鹵化氫供給階段之前實施以下操作為佳。即，向圖1所示的裝置中位於高壓氣體容器7上游側的配管內供給鹵化氫並加壓至0.1MPaG以上的壓力後，使用排出手段12反覆進行減壓至大氣壓程度的操作，除去圖1所示的裝置內的空氣及水為佳。

【0038】進行上述操作後，實施鹵化氫供給階段。鹵化氫供給階段係在高壓氣體容器內鹵化氫液化之前，向高

壓氣體容器供給鹵化氫為佳。即，從鹵化氫供給源5向高壓氣體容器7供給鹵化氫，直到在高壓氣體容器7內鹵化氫分為氣相和液相兩相而存在為止(直到鹵化氫的一部分液化為止)，繼續供給鹵化氫。供給到高壓氣體容器7的鹵化氫的質量係也可以用重量計測定。然而，向容積47L的高壓氣體容器7供給的鹵化氫的質量為5kg以上30kg以下為佳。

【0039】鹵化氫的種類係沒有特別限定，可為氟化氫(HF)、氯化氫(HCl)、溴化氫(HBr)和碘化氫(HI)中的至少1種。圖1係使用氯化氫作為鹵化氫的例子。

又，從鹵化氫供給源5向高壓氣體容器7供給的鹵化氫的水分濃度係0.2體積ppm以下為佳，較佳為0.1體積ppm以下，更佳為0.05體積ppm以下。

【0040】更且，從鹵化氫供給源5向高壓氣體容器7供給的鹵化氫的純度係3N以上(99.9體積%以上)為佳，較佳為4N以上(99.99體積%以上)，更佳為5N以上(99.999體積%以上)。

【0041】在此，在將供給鹵化氫後的高壓氣體容器7從圖1所示的裝置拆下之前，除去圖1所示的裝置內的鹵化氫為佳。即，從吹掃用氮氣瓶1向圖1所示的裝置內供給氮氣，將圖1所示的裝置內加壓至1.0MPaG以上的壓力後，使用排出手段12反覆進行減壓至大氣壓程度的操作，除去圖1所示的裝置內的鹵化氫為佳。

【0042】從圖1所示的裝置拆下高壓氣體容器7，實施

金屬氧化物除去階段。即，在進行鹵化氫供給階段的高壓氣體容器7的內部，使高壓氣體容器7的內面存在的金屬氧化物、與經由鹵化氫供給階段供給的鹵化氫反應而生成水。

金屬氧化物的種類沒有特別限定，可列舉鐵氧化物、鉻氧化物、鉬氧化物及錳氧化物中的至少1種為例。

【0043】金屬氧化物除去階段係可以通過將進行鹵化氫供給階段的高壓氣體容器7在特定的溫度下靜置特定的時間來進行。金屬氧化物除去階段的上述溫度係不足30℃為佳。又，金屬氧化物除去階段的上述時間係1天以上為佳，較佳為10天以上，更佳為60天以上。即，金屬氧化物除去階段係將經由鹵化氫供給階段供給鹵化氫的高壓氣體容器，在不足30℃的溫度下靜置1天以上亦可。

【0044】將高壓氣體容器7設定為不足30℃的溫度的方法雖沒有特別限定，作為其一例，可列舉出使用空氣調節器等空調設備的方法。然而，在金屬氧化物除去階段，可以認為放置有高壓氣體容器7的環境的室溫或外部氣溫對金屬氧化物和鹵化氫的反應速度有或多或少的影響，但在溫度不足30℃的範圍內，其影響小得可以忽略不計。因此，在溫度不足30℃的範圍內，根據溫度的高低，為了得到必要的洗淨效果，洗淨工程的實施次數不會增加。又，在金屬氧化物除去階段，由於高壓氣體容器7的內部係密閉空間之故，幾乎不受高壓氣體容器7的外部濕度或氣壓的影響。

【0045】接著，將在金屬氧化物除去階段中經由金屬氧化物與鹵化氫的反應生成的水，與經由鹵化氫供給階段供給且在金屬氧化物除去階段中未在反應中消耗的剩餘的鹵化氫一起，在排出階段從高壓氣體容器7排出。在該排出階段中，金屬氧化物除去階段中經由金屬氧化物與鹵化氫的反應生成的金屬鹵化物，也可從高壓氣體容器7排出。

【0046】使用圖1所示的裝置，從高壓氣體容器7排出水和鹵化氫，但考慮到水對鹵化氫的分配係數，與從氣相側排出含有水的鹵化氫相比，從液相側排出更有效地將水向高壓氣體容器7的外部排出。

【0047】為此，例如在高壓氣體容器容積為10L以上50L以下的情況下，排出階段係經由使高壓氣體容器上下顛倒，從前述高壓氣體容器排出前述水和前述鹵化氫為佳。即，在容積為10L以上50L以下的小型高壓氣體容器的情況下，由於僅具備1個容器閥之故，為了從液相側排出鹵化氫，以容器閥成為朝向鉛直方向下方的姿勢的方式設置高壓氣體容器，將液化後的鹵化氫從高壓氣體容器排出為佳。

【0048】然而，容積為10L以上50L以下的小型高壓氣體容器係以容器閥朝向鉛直方向下方的姿勢設置，但不需要直立，只要容器閥朝向鉛直方向下方，即使是傾斜的姿勢也無妨。傾斜角度雖沒有特別限定，例如為45°以上且不足90°為佳。

【0049】另一方面，例如在高壓氣體容器容積超過50L且1000L以下的情況下，排出階段係在高壓氣體容器的內部插入內插管，利用前述內插管將液相的水和鹵化氫，從高壓氣體容器排出為佳。圖3所示的容積440L高壓氣體容器124、圖4所示的容積900L高壓氣體容器132係在高壓氣體容器的內部內插有氣相側虹吸管121、128及液相側虹吸管122、129(氣相側虹吸管121、128及液相側虹吸管122、129相當於作為本揭示的構成要件的內插管)。為此，使用朝向下側的液相側虹吸管122、129，能夠將液化後的鹵化氫從液相側排出到高壓氣體容器124、132的外部之故，能夠高效地將鹵化氫中含有的水排出到高壓氣體容器124、132的外部。

【0050】如此的洗淨工程係可在減壓工程之後實施1次，也可在減壓工程之後重複實施2次以上。

洗淨工程結束後，也可分別測定在排出階段排出的鹵化氫的水分濃度、氫分子濃度及磷原子濃度。鹵化氫的水分濃度係可以使用水分計測定。作為水分計，可以使用光腔衰盪光譜(CRDS)方式的分析裝置。又，鹵化氫的氫分子濃度係例如可用氣相層析(GC)測定。作為氣相層析的檢測器，可使用脈衝放電型光離子化檢測器。鹵化氫的磷原子濃度係例如可以通過電感耦合電漿發光光譜分析(ICP-AES)來測定。

【0051】如上所述洗淨後的高壓氣體容器係可作為用於填充和保存鹵化氫的高壓氣體容器使用。即，向如上所

述洗淨過的高壓氣體容器中填充鹵化氫(例如，不使實施洗淨工程後的高壓氣體容器向大氣開放，而向該高壓氣體容器中填充鹵化氫)，則能夠將填充的鹵化氫的水分濃度維持得低(例如，在1.0體積ppm以下)。填充的鹵化氫的種類雖沒有特別限定，可為氟化氫、氯化氫、溴化氫和碘化氫中的至少1種。

[實施例]

【0052】以下，顯示實施例及比較例，將本揭示更具體加以說明。

[實施例1]

準備容積為47L的金屬製高壓氣體容器。研磨該高壓氣體容器的內面，將胴部的內面的最大高度Rz設為1μm，將胴部以外的部分的內面的最大高度Rz設為20μm。在該高壓氣體容器的內面係未塗佈塗佈材。

【0053】將該高壓氣體容器安裝在圖2所示的裝置上，實施減壓工程。即，在將溫度保持在145℃以上155℃以下的同時，實施減壓工程，直到高壓氣體容器的內壓達到0.01Pa以下。

接著，當實施減壓工程的高壓氣體容器的溫度成為常溫時，從圖2所示的裝置拆下高壓氣體容器，安裝在圖1所示的裝置上。然後，將高壓氣體容器的容器閥設為關閉狀態，向圖1所示的裝置內供給氯化氫至壓力為1.80MPaG

後，反覆進行共計5次脫壓至殘壓為0.1MPaG的操作。

【0054】接著，對高壓氣體容器實施洗淨工程。即，將高壓氣體容器的容器閥設為打開狀態，在高壓氣體容器中填充水分濃度0.2體積ppm以下的25kg氯化氫(鹵化氫供給階段)後，將溫度維持在15℃以上25℃以下的範圍內，同時靜置24小時(金屬氧化物除去階段)。之後，將高壓氣體容器的容器閥設為關閉狀態，從圖1所示的裝置上拆下，使高壓氣體容器上下顛倒(使容器閥成為朝向鉛直方向下方的姿勢)，將容器閥設為打開狀態，從高壓氣體容器排出氯化氫，直至剩餘壓力達到0.11MPa(排出階段)。以上洗淨工程共計反覆實施4次。

【0055】在實施洗淨工程的高壓氣體容器中，再次填充水分濃度0.2體積ppm以下的氯化氫25kg。然後，用光腔衰盪光譜(CRDS)方式的分析裝置測定填充在高壓氣體容器中的氯化氫的水分濃度，並且用氣相層析(GC)測定氫分子濃度，通過電感耦合電漿發光光譜分析(ICP-AES)測定磷原子濃度。作為氣相層析的檢測器，使用脈衝放電型光離子化檢測器。其結果，氯化氫的水分濃度為0.6體積ppm，氫分子濃度為0.1體積ppm以下，磷原子濃度為0.5體積ppb。將結果示於表1。

【0056】

[實施例2]

除了胴部的內面及胴部以外的部分的內面的最大高度Rz均為1μm的部分和洗淨工程的實施次數為1次的部分以

外，與實施例1同樣地進行高壓氣體容器的洗淨。

【0057】在實施洗淨工程的高壓氣體容器中，再次填充水分濃度0.2體積ppm以下的氯化氫25kg。然後，與實施例1同樣地測定填充在高壓氣體容器中的氯化氫的水分濃度和氫分子濃度和磷原子濃度。其結果，氯化氫的水分濃度為0.4體積ppm，氫分子濃度為0.1體積ppm以下，磷原子濃度為0.9體積ppb。將結果示於表1。

【0058】

[實施例3]

除了胴部的內面及胴部以外的部分的內面的最大高度Rz均為5μm的部分和洗淨工程的實施次數為2次的部分以外，與實施例1同樣地進行高壓氣體容器的洗淨。

【0059】在實施洗淨工程的高壓氣體容器中，再次填充水分濃度0.2體積ppm以下的氯化氫25kg。然後，與實施例1同樣地測定填充在高壓氣體容器中的氯化氫的水分濃度和氫分子濃度和磷原子濃度。其結果，氯化氫的水分濃度為0.8體積ppm，氫分子濃度為1.0體積ppm以下，磷原子濃度為0.7體積ppb。將結果示於表1。

【0060】

[實施例4]

除了將在洗淨工程中使用的鹵化氫從水分濃度0.2體積ppm以下的氯化氫變更為水分濃度0.2體積ppm以下的溴化氫之部分、和將在鹵化氫供給階段供給的溴化氫的量設為20kg之部分以外，與實施例1同樣地進行高壓氣體容器

的洗淨。

【0061】在實施洗淨工程的高壓氣體容器中，再次填充水分濃度0.2體積ppm以下的溴化氫20kg。然後，與實施例1同樣地測定填充在高壓氣體容器中的溴化氫的水分濃度和氫分子濃度和磷原子濃度。其結果，溴化氫的水分濃度為0.9體積ppm，氫分子濃度為0.1體積ppm以下，磷原子濃度為0.9體積ppb。將結果示於表1。

【0062】

[實施例5]

除了洗淨工程的實施次數為1次之部分和將金屬氧化物除去階段的溫度變更為35℃以上40℃以下之部分以外，與實施例1同樣地進行高壓氣體容器的洗淨。

在實施洗淨工程的高壓氣體容器中，再次填充水分濃度0.2體積ppm以下的氯化氫25kg。然後，與實施例1同樣地測定填充在高壓氣體容器中的氯化氫的水分濃度和氫分子濃度和磷原子濃度。其結果，氯化氫的水分濃度為0.2體積ppm，氫分子濃度為12體積ppm以下，磷原子濃度為0.5體積ppb。將結果示於表1。

【0063】

[實施例6]

在減壓工程中，除了減壓至高壓氣體容器的內壓為5Pa以外，與實施例1同樣地進行高壓氣體容器的洗淨。

在實施洗淨工程的高壓氣體容器中，再次填充水分濃度0.2體積ppm以下的氯化氫25kg。然後，與實施例1同樣

地測定填充在高壓氣體容器中的氯化氫的水分濃度和氫分子濃度和磷原子濃度。其結果，氯化氫的水分濃度為0.9體積ppm，氫分子濃度為0.1體積ppm以下，磷原子濃度為0.6體積ppb。將結果示於表1。

【0064】

[實施例7]

除了將減壓工程的溫度變更為50℃以上55℃以下以外，與實施例1同樣地進行高壓氣體容器的洗淨。

在實施洗淨工程的高壓氣體容器中，再次填充水分濃度0.2體積ppm以下的氯化氫25kg。然後，與實施例1同樣地測定填充在高壓氣體容器中的氯化氫的水分濃度和氫分子濃度和磷原子濃度。其結果，氯化氫的水分濃度為0.5體積ppm，氫分子濃度為0.1體積ppm以下，磷原子濃度為0.5體積ppb。將結果示於表1。

【0065】

[實施例8]

除了將減壓工程的溫度變更為190℃以上200℃以下以外，與實施例1同樣地進行高壓氣體容器的洗淨。

在實施洗淨工程的高壓氣體容器中，再次填充水分濃度0.2體積ppm以下的氯化氫25kg。然後，與實施例1同樣地測定填充在高壓氣體容器中的氯化氫的水分濃度和氫分子濃度和磷原子濃度。其結果，氯化氫的水分濃度為0.2體積ppm，氫分子濃度為0.1體積ppm以下，磷原子濃度為0.8體積ppb。將結果示於表1。

【0066】

[實施例9]

準備容積為440L的金屬製高壓氣體容器(參照圖3)。研磨該高壓氣體容器的內面，將胴部的內面的最大高度Rz設為1μm，將胴部以外的部分的內面的最大高度Rz設為20μm。在該高壓氣體容器的內面係未塗佈塗佈材。

【0067】除了將高壓氣體容器從容積47L的容器變更為上述容積440L的容器這一點、將減壓工程的溫度變更為50℃以上55℃以下的部分、和在減壓工程中減壓至高壓氣體容器的內壓為3Pa的部分、將在鹵化氫供給階段供給的氯化氫的量設定為250kg的部分、將洗淨工程的次數設定為1次的部分以外，與實施例1同樣地進行高壓氣體容器的洗淨。

【0068】在實施洗淨工程的高壓氣體容器中，再次填充水分濃度0.2體積ppm以下的氯化氫250kg。然後，與實施例1同樣地測定填充在高壓氣體容器中的氯化氫的水分濃度和氫分子濃度和磷原子濃度。其結果，氯化氫的水分濃度為0.6體積ppm，氫分子濃度為0.1體積ppm以下，磷原子濃度為0.4體積ppb。將結果示於表1。

【0069】

[實施例10]

準備容積為900L的金屬製高壓氣體容器(參照圖4)。研磨該高壓氣體容器的內面，將胴部的內面的最大高度Rz設為1μm，將胴部以外的部分的內面的最大高度Rz設為

20μm。在該高壓氣體容器的內面係未塗佈塗佈材。

【0070】除了將高壓氣體容器從容積47L的容器變更為上述容積900L的容器這一點、將減壓工程的溫度變更為50℃以上55℃以下的部分、和在減壓工程中減壓至高壓氣體容器的內壓為3Pa的部分、將在鹵化氫供給階段供給的氯化氫的量設定為500kg的部分、將洗淨工程的次數設定為2次的部分以外，與實施例1同樣地進行高壓氣體容器的洗淨。

【0071】在實施洗淨工程的高壓氣體容器中，再次填充水分濃度0.2體積ppm以下的氯化氫500kg。然後，與實施例1同樣地測定填充在高壓氣體容器中的氯化氫的水分濃度和氫分子濃度和磷原子濃度。其結果，氯化氫的水分濃度為0.3體積ppm，氫分子濃度為0.1體積ppm以下，磷原子濃度為0.7體積ppb。將結果示於表1。

【0072】

[實施例11]

除了將高壓氣體容器的胴部及胴部以外的部分的內面的最大高度Rz設為20μm和洗淨工程的實施次數為5次以外，與實施例1同樣地進行高壓氣體容器的洗淨。

【0073】在實施洗淨工程的高壓氣體容器中，再次填充水分濃度0.2體積ppm以下的氯化氫25kg。然後，與實施例1同樣地測定填充在高壓氣體容器中的氯化氫的水分濃度和氫分子濃度和磷原子濃度。其結果，氯化氫的水分濃度為0.8體積ppm，氫分子濃度為0.2體積ppm以下，磷原子

濃度為1.0體積ppb。將結果示於表1。

【0074】

[實施例12]

除了將在鹵化氫供給階段供給的氯化氫的量設為2kg的部分和洗淨工程的實施次數為20次的部分以外，與實施例1同樣地進行高壓氣體容器的洗淨。

在實施洗淨工程的高壓氣體容器中，再次填充水分濃度0.2體積ppm以下的氯化氫25kg。然後，與實施例1同樣地測定填充在高壓氣體容器中的氯化氫的水分濃度和氫分子濃度和磷原子濃度。其結果，氯化氫的水分濃度為1.2體積ppm，氫分子濃度為0.1體積ppm以下，磷原子濃度為0.4體積ppb。將結果示於表1。

【0075】

[比較例1]

除了沒有實施洗淨工程以外，對與實施例1同樣的高壓氣體容器進行與實施例1同樣的處理。

在實施減壓工程的高壓氣體容器中，填充水分濃度0.2體積ppm以下的氯化氫25kg。然後，與實施例1同樣地測定填充在高壓氣體容器中的氯化氫的水分濃度和氫分子濃度和磷原子濃度。其結果，氯化氫的水分濃度為3.6體積ppm，氫分子濃度為0.5體積ppm以下，磷原子濃度為0.9體積ppb。將結果示於表1。

【0076】

[比較例2]

除了減壓工程中溫度和壓力的條件不同以外，與實施例1同樣地進行高壓氣體容器的洗淨。

在實施洗淨工程的高壓氣體容器中，再次填充水分濃度0.2體積ppm以下的氯化氫25kg。然後，與實施例1同樣地測定填充在高壓氣體容器中的氯化氫的水分濃度和氫分子濃度和磷原子濃度。其結果，氯化氫的水分濃度為2.5體積ppm，氫分子濃度為1.0體積ppm以下，磷原子濃度為0.8體積ppb。將結果示於表1。

【0077】

[比較例3]

除了減壓工程中壓力的條件不同以外，與實施例1同樣地進行高壓氣體容器的洗淨。

在實施洗淨工程的高壓氣體容器中，再次填充水分濃度0.2體積ppm以下的氯化氫25kg。然後，與實施例1同樣地測定填充在高壓氣體容器中的氯化氫的水分濃度和氫分子濃度和磷原子濃度。其結果，氯化氫的水分濃度為1.6體積ppm，氫分子濃度為2.0體積ppm以下，磷原子濃度為0.3體積ppb。將結果示於表1。

【0078】

[參考例1]

除了經由電鍍處理在高壓氣體容器的內面塗佈鎳-磷合金作為塗佈材以外，對與實施例1同樣的高壓氣體容器進行與比較例1同樣的處理。

【0079】在實施減壓工程的高壓氣體容器中，填充水

分濃度0.2體積ppm以下的氯化氫25kg。然後，與實施例1同樣地測定填充在高壓氣體容器中的氯化氫的水分濃度和氫分子濃度和磷原子濃度。其結果，氯化氫的水分濃度為0.8體積ppm，氫分子濃度為0.2體積ppm以下，磷原子濃度為2.1體積ppb。將結果示於表1。

【0080】

【表1】

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	比較例1	比較例2	比較例3	參考例1
高壓氣體容器	容積（L）	47	47	47	47	47	47	47	47	440	900	47	47	47	47	47	47
	胴部之內面之最大高度Rz（μm）	1	1	6	1	1	1	1	1	1	1	20	1	1	1	1	—
	底部之內面之最大高度Rz（μm）	20	1	6	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	—
	電鍍處理	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有
減壓工程	溫度（℃）	145～155	145～155	145～155	145～155	145～155	145～155	50～55	190～260	50～55	50～55	145～155	145～155	145～155	20～30	145～155	145～155
	壓力（Pa）	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	5	0.01以下	0.01以下	3	3	0.01以下	0.01以下	0.01以下	10	10	0.01以下
洗淨工程	HX之種類	氯化氫	氯化氫	氯化氫	溴化氫	氯化氫	氯化氫	氯化氫	氯化氫	氯化氫	氯化氫	氯化氫	氯化氫	—	氯化氫	氯化氫	—
	HX之填充量（kg）	25	25	25	20	25	25	25	25	250	500	25	2	—	25	25	25
	反應溫度（℃）	15～25	15～25	15～25	15～25	35～40	15～25	15～25	15～25	15～25	15～25	15～25	15～25	—	15～25	15～25	—
	反應時間(時間)	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	—	24	24	—
	洗淨工程之次數(次)	4	1	2	4	1	4	4	4	1	2	5	20	0	4	4	0
HX之再填充	HX之種類	氯化氫	氯化氫	氯化氫	溴化氫	氯化氫	氯化氫	氯化氫	氯化氫	氯化氫	氯化氫	氯化氫	氯化氫	氯化氫	氯化氫	氯化氫	氯化氫
	HX之填充量（kg）	25	25	25	20	25	25	25	25	250	500	25	25	25	25	25	25
分析結果	水分濃度(體積ppm)	0.6	0.4	0.8	0.9	0.2	0.9	0.5	0.2	0.6	0.3	0.8	1.2	3.6	2.5	1.6	0.8
	氫分子濃度(體積ppm)	0.1以下	0.1以下	1.0	0.1以下	12	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.2	0.1以下	0.5	1.0	2.0	0.2
	磷原子濃度(體積ppb)	0.5	0.9	0.7	0.9	0.5	0.6	0.5	0.8	0.4	0.7	1.0	0.4	0.9	0.8	0.3	2.1

【0081】在實施例1和實施例5中，每次實施1次洗淨工程，與實施例1同樣地測定在排出階段排出的氯化氫的水分濃度。然後，根據該水分濃度的測定值，計算出在該洗淨工程1次中排出的水的量(莫爾)。結果示於圖5之圖表。圖5的圖表係表示排出的水分量的累積值。

由圖5的圖表可知，在實施例1和實施例5中，排出的水的整體量為相同程度。從該結果可知，不需要提高金屬氧化物除去階段的溫度，即使不足30℃也可以除去水。

【0082】在實施例1中，將實施洗淨工程後再次填充25kg氯化氫的高壓氣體容器，在調節到20℃以上25℃以下的溫度的室內靜置。然後，經過特定的時間後，與實施例1同樣地測定填充在高壓氣體容器中的氯化氫的水分濃度。結果示於圖6之圖表。

【0083】同樣，在比較例1中，在實施減壓工程後，將填充25kg氯化氫的高壓氣體容器在調節到20℃以上25℃以下的溫度的室內靜置。然後，經過特定的時間後，與實施例1同樣地測定填充在高壓氣體容器中的氯化氫的水分濃度。結果示於圖6之圖表。然而，關於該比較例1的試驗，準備3條高壓氣體容器(在圖6的圖表中表示為比較例1的A、比較例1的B、比較例1的C)，分別進行同樣的試驗。

【0084】從圖6的圖表可知，比較例1在經過1個月以上的階段觀察到水分濃度的增加。與此相對，實施例1即使經過3個月以上水分濃度也沒有增加。由此等結果，顯

示在未實施洗淨工程的高壓氣體容器內部，金屬氧化物與氯化氫反應而產生水，在實施洗淨工程的高壓氣體容器內部不殘留金屬氧化物。

【符號說明】

【0085】

1:吹掃用氮鋼瓶

2:減壓閥

3,4,6,8,11:閥

5:鹵化氫供給源

7:47L高壓氣體容器

9:壓力計

10:止回閥

12:排出手段

13:氮氣供給源

14,15,16:閥

17:真空泵

18:真空計

19:47L高壓氣體容器

20:加熱器

21:斷熱材

22:溫度調節器

23:可溶栓冷卻用空氣供給源

120:氣相側容器閥

121:氣相側虹吸管

122:液相側虹吸管

123:液相側容器閥

124:440L高壓氣體容器

125:氣相側容器閥

126:液相側容器閥

127,130:安全栓

128:氣相側虹吸管

129:液相側虹吸管

131,133:裙襬

132:900L高壓氣體容器

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種高壓氣體容器之洗淨方法，其特徵係具備對高壓氣體容器內部進行減壓直到內壓為5Pa以下的減壓工程、和洗淨進行前述減壓工程的前述高壓氣體容器的內部的洗淨工程，

前述洗淨工程係具備

向進行前述減壓工程的前述高壓氣體容器，供給鹵化氫的鹵化氫供給階段，

在進行前述鹵化氫供給階段的前述高壓氣體容器的內部，使存在於前述高壓氣體容器的內面的金屬氧化物、與經由前述鹵化氫供給階段供給的前述鹵化氫反應而生成水的金屬氧化物除去階段，

將在前述金屬氧化物除去階段生成的水、和經由前述鹵化氫供給階段供給的前述鹵化氫，從前述高壓氣體容器排出的排出階段。

【請求項2】如請求項1記載之高壓氣體容器之洗淨方法，其中，在前述高壓氣體容器內面沒有塗佈塗佈材，且前述高壓氣體容器的胴部的內面的最大高度Rz為5μm以下。

【請求項3】如請求項1或2記載之高壓氣體容器之洗淨方法，其中，前述減壓工程係一邊將前述高壓氣體容器保持在50℃以上200℃以下溫度，一邊進行排氣直到內壓為5Pa以下的工程。

【請求項4】如請求項1或2記載之高壓氣體容器之洗

淨方法，其中，前述鹵化氫素係氟化氫、氯化氫、溴化氫、及碘化氫之至少1種。

【請求項5】如請求項1或2記載之高壓氣體容器之洗淨方法，其中，前述鹵化氫供給階段係在前述高壓氣體容器內鹵化氫液化之前，向前述高壓氣體容器供給鹵化氫的工程。

【請求項6】如請求項1或2記載之高壓氣體容器之洗淨方法，其中，前述金屬氧化物除去階段係將經由前述鹵化氫供給階段供給前述鹵化氫的前述高壓氣體容器，在不足30℃的溫度下靜置1天以上的工程。

【請求項7】如請求項1或2記載之高壓氣體容器之洗淨方法，其中，在前述高壓氣體容器容積為10L以上50L以下的情況下，前述排出階段係經由使前述高壓氣體容器上下顛倒，從前述高壓氣體容器排出前述水和前述鹵化氫的工程。

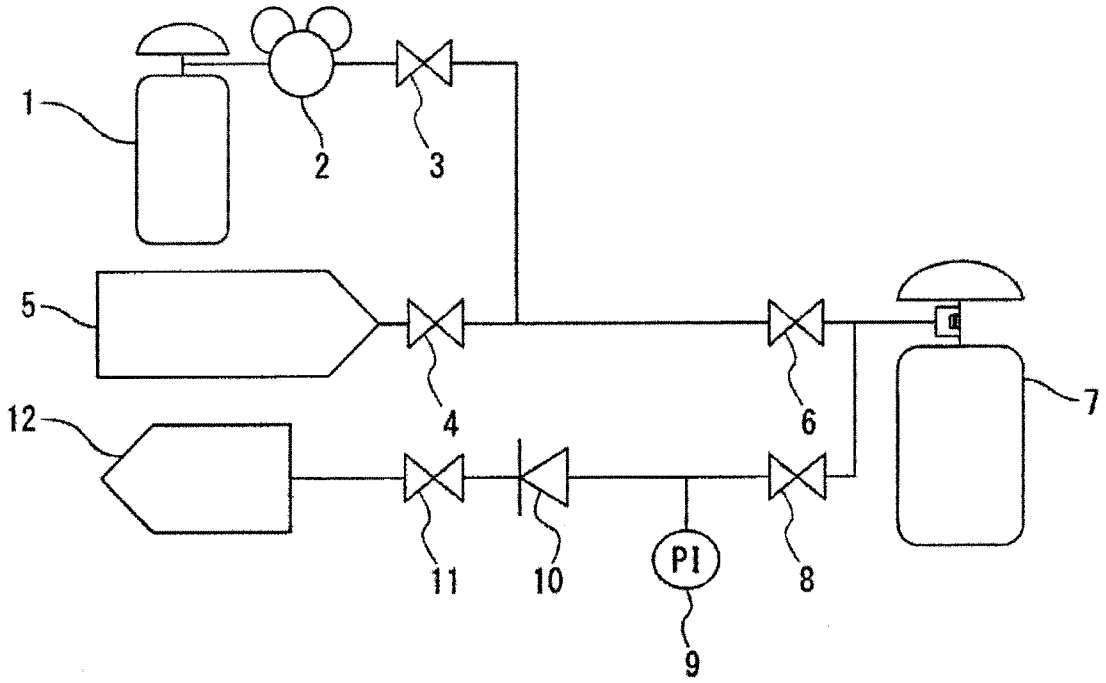
【請求項8】如請求項1或2記載之高壓氣體容器之洗淨方法，其中，在前述高壓氣體容器容積超過50L且1000L以下的情況下，前述排出階段係在前述高壓氣體容器的內部插入內插管，利用前述內插管將液相的前述水和前述鹵化氫，從前述高壓氣體容器排出的工程。

【請求項9】如請求項1或2記載之高壓氣體容器之洗淨方法，其中，在前述減壓工程之後反覆實施2次以上的前述洗淨工程。

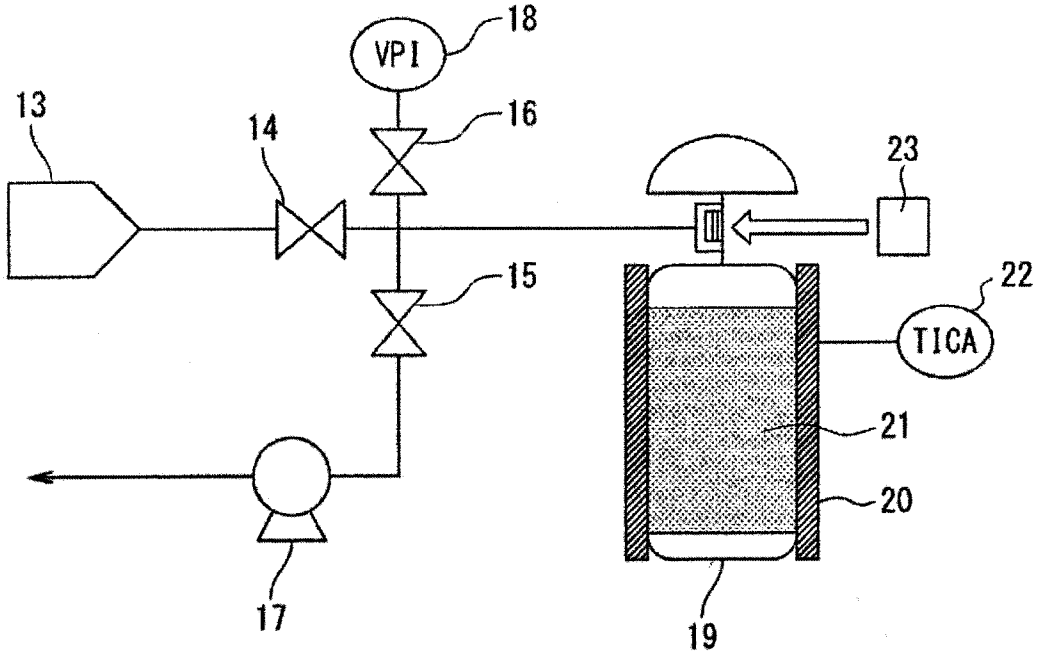
【請求項10】如請求項1或2記載之高壓氣體容器之洗

淨方法，其中，前述金屬氧化物係鐵氧化物、鉻氧化物、鉬氧化物和錳氧化物中至少1種。

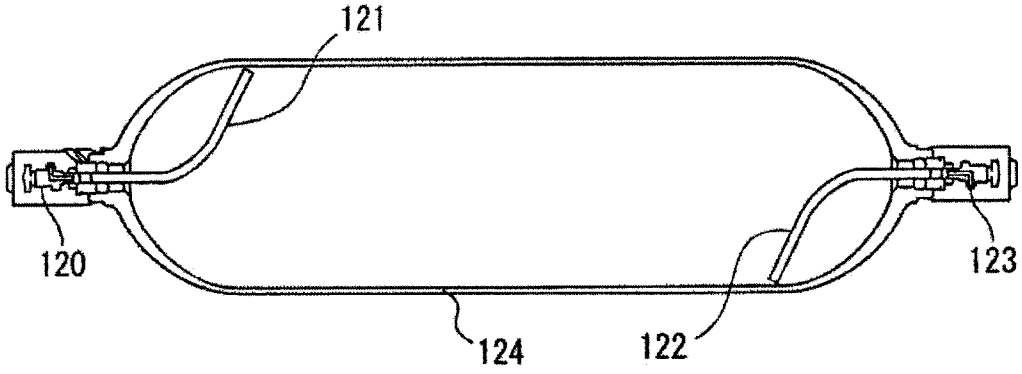
【發明圖式】



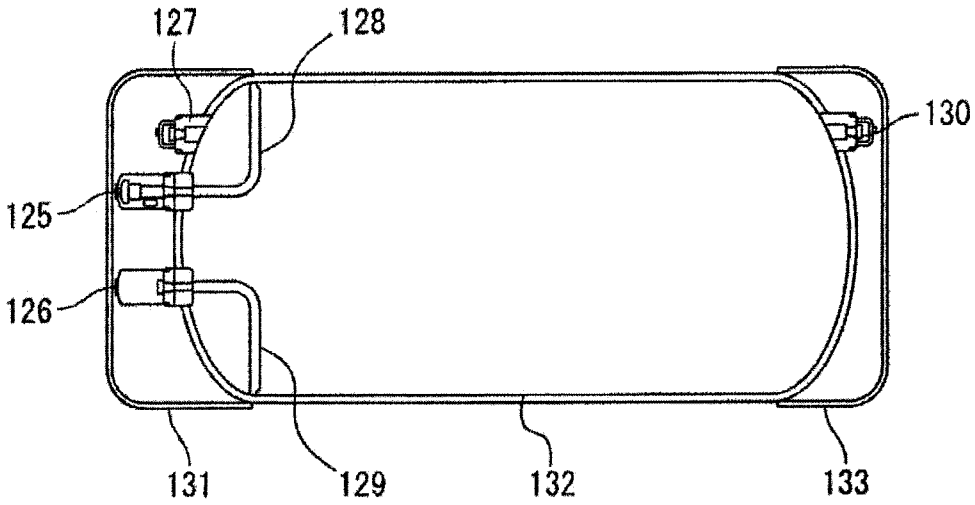
【圖 1】



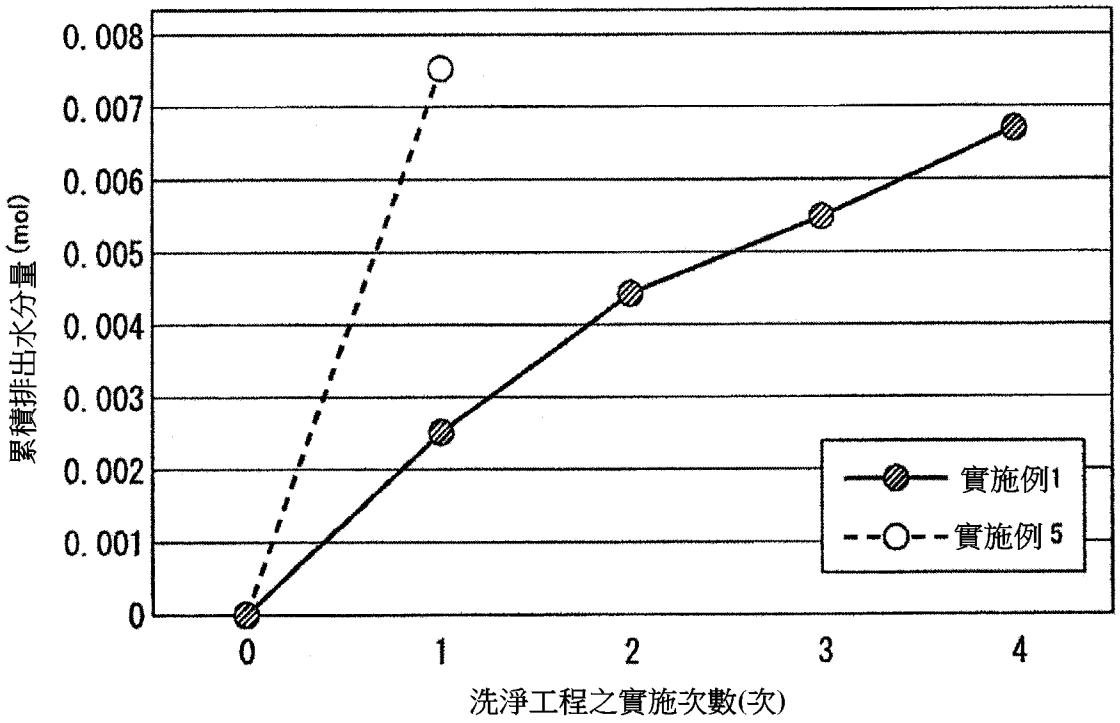
【圖 2】



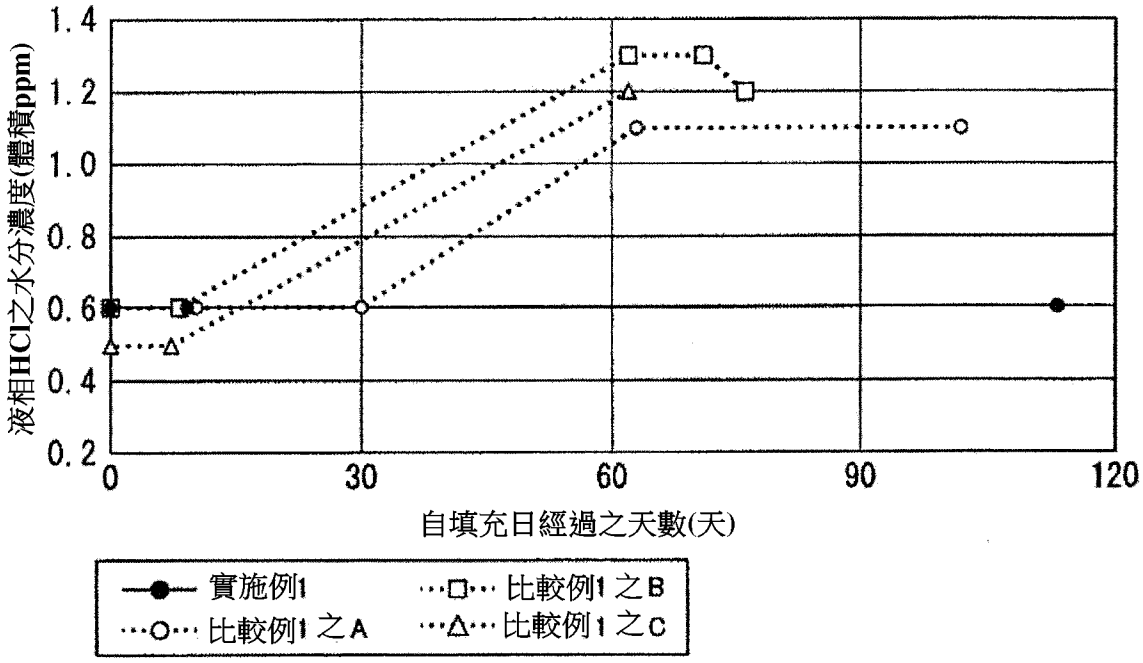
【圖 3】


127
128
130
125
126
131
129
132
133

【圖 4】


0.008
0.007
0.006
0.005
0.004
0.003
0.002
0.001
0
累積排出水分量 (mol)
0
1
2
3
4
洗淨工程之實施次數(次)
實施例1
實施例 5

【圖 5】


液相HCl之水分濃度(體積ppm)
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
30
60
90
120
自填充日經過之天數(天)
實施例1
比較例1之B
比較例1之A
比較例1之C

【圖 6】