

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月16日(16.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/013630 A1

(51) 国際特許分類:

F17C 13/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2024/023172

(22) 国際出願日:

2024年6月26日(26.06.2024)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-115374 2023年7月13日(13.07.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社レゾナック (RESONAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 河内 大知 (KAWAUCHI Daichi); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号

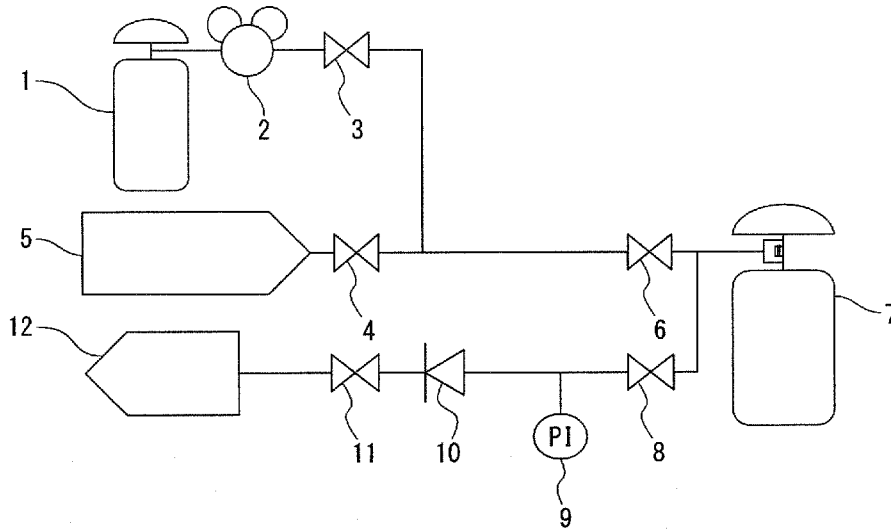
株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 菅原 智和 (SUGAWARA Tomokazu); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 加賀 一有 (KAGA Kazunari); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田中 秀 ▲ て つ ▼, 外 (TANAKA Hidetetsu et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目3番1号 城山トラストタワー32階 弁理士法人日栄国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: CLEANING METHOD FOR HIGH-PRESSURE GAS CONTAINER

(54) 発明の名称: 高圧ガス容器の洗浄方法



(57) Abstract: Provided is a cleaning method for a high-pressure gas container by which it is possible to suppress the generation of water inside the high-pressure gas container. This cleaning method for a high-pressure gas container includes: a decompression step of decompressing the inside of a high-pressure gas container until an internal pressure becomes 5 Pa or less; and a cleaning step of cleaning the inside of the high-pressure gas container that has been subjected to the decompression step. The cleaning step includes: a hydrogen halide supply stage of supplying hydrogen halide to the high-pressure gas container that has been subjected to the decompression step; a metal oxide removal stage of generating water by causing, inside the high-pressure gas container that has been subjected to the hydrogen halide supply stage, a metal oxide existing on an inner surface of the high-pressure gas container to react with the hydrogen halide supplied in

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

the hydrogen halide supply stage; and a discharge stage of discharging, from the high-pressure gas container, the water generated in the metal oxide removal stage and the hydrogen halide supplied in the hydrogen halide supply stage.

(57) 要約: 高圧ガス容器の内部で水が生成することを抑制することができる高圧ガス容器の洗浄方法を提供する。高圧ガス容器の洗浄方法は、内圧が5 Pa 以下になるまで高圧ガス容器の内部を減圧する減圧工程と、減圧工程を行った高圧ガス容器の内部を洗浄する洗浄工程と、を備える。洗浄工程は、減圧工程を行った高圧ガス容器にハロゲン化水素を供給するハロゲン化水素供給段階と、ハロゲン化水素供給段階を行った高圧ガス容器の内部において、高圧ガス容器の内面に存在する金属酸化物と、ハロゲン化水素供給段階によって供給されたハロゲン化水素とを反応させて、水を生成させる金属酸化物除去段階と、金属酸化物除去段階で生成した水と、ハロゲン化水素供給段階によって供給されたハロゲン化水素とを、高圧ガス容器から排出する排出段階と、を備える。

明 細 書

発明の名称： 高圧ガス容器の洗浄方法

技術分野

[0001] 本開示は高圧ガス容器の洗浄方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体製造プロセスに用いられるハロゲン化水素（HX）は、無水のものが好ましく、水分濃度は例えば1.0体積ppm以下である必要がある。しかしながら、ハロゲン化水素が充填される高圧ガス容器の内面に金属酸化物（例えば酸化第一鉄（FeO））が存在すると、充填されたハロゲン化水素と金属酸化物が反応し、金属ハロゲン化物（例えば塩化第一鉄（FeCl₂））と水（H₂O）が生成する。なお、高圧ガス容器の内面に金属酸化物が存在する原因としては、例えば、高圧ガス容器の購入時や耐圧検査時等を実施する開放点検において、高圧ガス容器の材質に含有される金属が大気によって酸化されて金属酸化物が生成することが考えられる。

[0003] 高圧ガス容器の内面に存在する金属酸化物を除去する方法としては、ハロゲン化水素と金属酸化物とを反応させて除去する方法が採用されている。例えば特許文献1には、高圧ガス容器に液化塩化水素を供給し、高圧ガス容器の内面の金属酸化物と液化塩化水素を30℃以上50℃以下の温度で反応させて水を生成させ、その後に、生成した水を含む液化塩化水素を高圧ガス容器から排出する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許公開公報 2002年第54799号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に開示の技術は、高圧ガス容器の内面の金属酸化物と液化塩化水素とを反応させる温度によっては、水の発生を十分に抑制

することができないおそれがあるため、改善の余地があった。

本開示は、高圧ガス容器の内部で水が生成することを抑制することができる高圧ガス容器の洗浄方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を解決するため、本開示の一態様は以下の〔１〕～〔１０〕の通りである。

〔１〕 内圧が５Pa以下になるまで高圧ガス容器の内部を減圧する減圧工程と、前記減圧工程を行った前記高圧ガス容器の内部を洗浄する洗浄工程と、を備え、

前記洗浄工程は、

前記減圧工程を行った前記高圧ガス容器にハロゲン化水素を供給するハロゲン化水素供給段階と、

前記ハロゲン化水素供給段階を行った前記高圧ガス容器の内部において、前記高圧ガス容器の内面に存在する金属酸化物と、前記ハロゲン化水素供給段階によって供給された前記ハロゲン化水素とを反応させて、水を生成させる金属酸化物除去段階と、

前記金属酸化物除去段階で生成した水と、前記ハロゲン化水素供給段階によって供給された前記ハロゲン化水素とを、前記高圧ガス容器から排出する排出段階と、

を備える高圧ガス容器の洗浄方法。

[0007] 〔２〕 前記高圧ガス容器の内面にはコーティング材がコーティングされておらず、且つ、前記高圧ガス容器の胴部の内面の最大高さ R_z は５ μm 以下である〔１〕に記載の高圧ガス容器の洗浄方法。

〔３〕 前記減圧工程は、前記高圧ガス容器を５０℃以上２００℃以下の温度に保ちながら、内圧が５Pa以下になるまで排気を行う工程である〔１〕又は〔２〕に記載の高圧ガス容器の洗浄方法。

[0008] 〔４〕 前記ハロゲン化水素がフッ化水素、塩化水素、臭化水素、及びヨウ化水素の少なくとも１種である〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の高圧ガ

ス容器の洗浄方法。

〔５〕 前記ハロゲン化水素供給段階は、前記高压ガス容器内でハロゲン化水素が液化するまで前記高压ガス容器にハロゲン化水素を供給する工程である〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載の高压ガス容器の洗浄方法。

[0009] 〔６〕 前記金属酸化物除去段階は、前記ハロゲン化水素供給段階によって前記ハロゲン化水素が供給された前記高压ガス容器を３０℃未満の温度で１日以上静置する工程である〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載の高压ガス容器の洗浄方法。

〔７〕 前記高压ガス容器の容積が１０Ｌ以上５０Ｌ以下の場合、前記排出段階は、前記高压ガス容器を上下逆さにすることによって、前記水と前記ハロゲン化水素とを前記高压ガス容器から排出する工程である〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載の高压ガス容器の洗浄方法。

[0010] 〔８〕 前記高压ガス容器の容積が５０Ｌ超過１０００Ｌ以下の場合、前記排出段階は、前記高压ガス容器の内部に内挿管を挿入し、前記内挿管を利用して、液相の前記水と前記ハロゲン化水素とを前記高压ガス容器から排出する工程である〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載の高压ガス容器の洗浄方法。

[0011] 〔９〕 前記減圧工程の後に前記洗浄工程を２回以上繰り返し実施する〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載の高压ガス容器の洗浄方法。

〔１０〕 前記金属酸化物が鉄酸化物、クロム酸化物、モリブデン酸化物、及びマンガン酸化物の少なくとも１種である〔１〕～〔９〕のいずれか一項に記載の高压ガス容器の洗浄方法。

発明の効果

[0012] 本開示に係る高压ガス容器の洗浄方法によって高压ガス容器の内部を洗浄すれば、高压ガス容器の内部で水が生成することを抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図１]本開示の一実施形態に係る高压ガス容器の洗浄方法におけるハロゲン化水素供給段階及び排出段階を行う装置の一例を示す模式図である。

[図2]本開示の一実施形態に係る高圧ガス容器の洗浄方法における減圧工程を行う装置の一例を示す模式図である。

[図3]本開示の一実施形態に係る高圧ガス容器の洗浄方法に用いることが可能な高圧ガス容器の一例を示す断面図である。

[図4]本開示の一実施形態に係る高圧ガス容器の洗浄方法に用いることが可能な高圧ガス容器の一例を示す断面図である。

[図5]洗浄工程の実施回数と排出段階で排出された水の量との関係を示すグラフである。

[図6]塩化水素を充填してからの経過日数と塩化水素の水分濃度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 本開示の一実施形態について以下に説明する。なお、本実施形態は本開示の一例を示したものであって、本開示は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本開示に含まれ得る。

[0015] 本実施形態に係る高圧ガス容器の洗浄方法は、内圧が5 Pa以下になるまで高圧ガス容器の内部を減圧する減圧工程と、前記減圧工程を行った前記高圧ガス容器の内部を洗浄する洗浄工程と、を備え、前記洗浄工程は、前記減圧工程を行った前記高圧ガス容器にハロゲン化水素を供給するハロゲン化水素供給段階と、前記ハロゲン化水素供給段階を行った前記高圧ガス容器の内部において、前記高圧ガス容器の内面に存在する金属酸化物と、前記ハロゲン化水素供給段階によって供給された前記ハロゲン化水素とを反応させて、水を生成させる金属酸化物除去段階と、前記金属酸化物除去段階で生成した水と、前記ハロゲン化水素供給段階によって供給された前記ハロゲン化水素とを、前記高圧ガス容器から排出する排出段階と、を備える。

[0016] 本実施形態に係る高圧ガス容器の洗浄方法は、内圧が5 Pa以下になるまで高圧ガス容器の内部を減圧する減圧工程と、減圧工程を行った高圧ガス容器の内部を洗浄する洗浄工程と、を備えている。

洗浄工程は、ハロゲン化水素供給段階と金属酸化物除去段階と排出段階とを備える。ハロゲン化水素供給段階は、減圧工程を行った高圧ガス容器にハロゲン化水素を供給する工程である。金属酸化物除去段階は、ハロゲン化水素供給段階を行った高圧ガス容器の内部において、高圧ガス容器の内面に存在する金属酸化物と、ハロゲン化水素供給段階によって供給されたハロゲン化水素とを反応させて、水を生成させる工程である。排出段階は、金属酸化物除去段階で生成した水と、ハロゲン化水素供給段階によって供給されたハロゲン化水素とを、高圧ガス容器から排出する工程である。

[0017] 本実施形態に係る高圧ガス容器の洗浄方法は、上記減圧工程及び上記洗浄工程を備えているので、本実施形態に係る高圧ガス容器の洗浄方法によって高圧ガス容器の内部を洗浄すれば、水の生成源である金属酸化物が除去され、高圧ガス容器の内部で水が生成することを抑制することができる。

[0018] このような本実施形態に係る高圧ガス容器の洗浄方法は、半導体製造プロセスに用いられるハロゲン化水素を充填して保存するための高圧ガス容器を洗浄する方法として好適である。本実施形態に係る高圧ガス容器の洗浄方法で洗浄した高圧ガス容器は、内部で水が生成しにくいので、充填されているハロゲン化水素の水分濃度を低く（例えば1.0体積ppm以下に）維持することができる。すなわち、本実施形態に係る高圧ガス容器の洗浄方法で洗浄した高圧ガス容器を用いれば、品質の高いハロゲン化水素を得ることができる。

[0019] また、半導体製造プロセスで用いられるハロゲン化水素に関しては、水素分子（ H_2 ）の濃度についても制約があり、例えば10体積ppm以下まで低減することが求められる。しかしながら、高圧ガス容器の内面に存在する0価の金属（例えば鉄）とハロゲン化水素とが反応することによって、塩化第一鉄と水素分子が生成することが知られている。水素分子の生成反応は吸熱反応であるため、反応温度が高くなるにつれて進行しやすくなる。そのため、例えば特許文献1に記載の方法は、ハロゲン化水素を供給した高圧ガス容器を加熱する方法であるので、水素分子の発生が促進されることが懸念され

る。

[0020] 本実施形態に係る高压ガス容器の洗浄方法は、ハロゲン化水素を供給した高压ガス容器を加熱する必要はないので、水素分子の発生も抑制される。よって、ハロゲン化水素中の水素分子濃度の悪化を抑制することができ、10体積ppm以下に維持することも可能である。

高压ガス容器が大型化するに従って高压ガス容器の加熱処理は実施が困難となるが、本実施形態に係る高压ガス容器の洗浄方法は、高压ガス容器の加熱処理を必要とせず、温和な条件で高压ガス容器の内部から金属酸化物を除去することができる。

[0021] さらに、半導体製造プロセスで用いられるハロゲン化水素に関しては、リン原子(P)の濃度についても制約があり、例えば2体積ppb以下まで低減することが求められる。前述したハロゲン化水素と金属酸化物との反応を抑制する方法として、高压ガス容器の内面をコーティング材でコーティングする方法が知られている。例えば、高压ガス容器の内面をニッケル-リン合金でメッキする方法が知られているが、高压ガス容器にハロゲン化水素を充填すると、ニッケル-リン合金に由来するリン原子がハロゲン化水素中に混入することが懸念される。

[0022] 本実施形態に係る高压ガス容器の洗浄方法によって高压ガス容器の内部を洗浄すれば、内面をコーティング材でコーティングしていない高压ガス容器であっても、高压ガス容器の内部で水が生成することを抑制することができる。よって、ハロゲン化水素中のリン原子濃度の悪化を抑制することができ、2体積ppb以下に維持することも可能である。

なお、本実施形態に係る高压ガス容器の洗浄方法で洗浄した高压ガス容器は、ハロゲン化水素に限らず、種々のガスを充填して保存することができる。

[0023] 以下に、本実施形態に係る高压ガス容器の洗浄方法を、さらに詳細に説明する。

[高压ガス容器]

本実施形態に係る高圧ガス容器の洗浄方法において用いられる高圧ガス容器は、ガスの流路を介してガスの放出及び充填が行われる容器である。本実施形態に係る高圧ガス容器の洗浄方法において用いられる高圧ガス容器の種類は特に限定されるものではなく、例えば、サイズ、形状は特に限定されない。高圧ガス容器の材質も特に限定されないが、鉄（Fe）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、及びマンガン（Mn）の少なくとも1種を含有する金属材料が例としてあげられる。

[0024] また、本実施形態に係る高圧ガス容器の洗浄方法において用いられる高圧ガス容器は、新品（未使用）の高圧ガス容器であってもよいし、使用済みの高圧ガス容器であってもよい。さらに、大気開放された高圧ガス容器であってもよいし、大気開放されていない高圧ガス容器であってもよい。

[0025] 高圧ガス容器の内面の状態も特に限定されるものではなく、高圧ガス容器の内面にはコーティング材がコーティングされていてもよいし、コーティングされていなくてもよい。高圧ガス容器の内面にコーティングされるコーティング材の例としては、ニッケル（Ni）メッキ、ニッケルリン合金（Ni-P）メッキ、亜鉛（Zn）メッキ、金（Au）メッキ、銀（Ag）メッキが挙げられる。

[0026] また、高圧ガス容器の内面の表面粗さも特に限定されるものではないが、高圧ガス容器の胴部の内面の最大高さR_zは5 μm以下であることが好ましい。高圧ガス容器の内面にはコーティング材がコーティングされておらず、且つ、高圧ガス容器の胴部の内面の最大高さR_zは5 μm以下であってもよい。高圧ガス容器の内面の表面粗さを小さく（平滑に）すれば、高圧ガス容器の洗浄方法を簡略化しても、洗浄後に充填されたハロゲン化水素の品質を高品質に維持することができる。また、従来の高圧ガス容器の洗浄方法と比べて、ハロゲン化水素の品質を高くすることができる。

[0027] 高圧ガス容器の胴部の内面の最大高さR_zが1 μm以上5 μm以下で且つ高圧ガス容器の胴部以外の部分の内面の最大高さR_zが15 μm以上20 μm以下であることがより好ましく、高圧ガス容器の胴部の内面の最大高さR

z が $1\ \mu\text{m}$ 以下で且つ高压ガス容器の胴部以外の部分の内面の最大高さ R_z が $15\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、高压ガス容器の胴部の内面の最大高さ R_z が $1\ \mu\text{m}$ 以下で且つ高压ガス容器の胴部以外の部分の内面の最大高さ R_z が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0028] なお、本開示における高压ガス容器の「胴部」とは、高压ガス容器のうち長軸方向の両端部を除く長軸方向の中央部を意味する。そして、前記端部とは、高压ガス容器の容積の5体積%の容積を有する部分である。

例えば、高压ガス容器が円筒状又は角筒状である場合は、胴部とは、円筒又は角筒の高さ方向（長さ方向）の両端部を除く中央部を意味する。また、高压ガス容器が球状である場合は、胴部とは、球の径方向の両端部を除く中央部を意味する。

[0029] 高压ガス容器の胴部の内面の最大高さ R_z を小さくする方法は特に限定されるものではないが、高压ガス容器の胴部の内面を研磨する方法が挙げられる。高压ガス容器の胴部の内面を研磨する方法としては、例えば、ショットブラスト研磨、バレル研磨、電解研磨が挙げられる。

[0030] 高压ガス容器の胴部の内面の最大高さ R_z を測定する方法は特に限定されるものではないが、例えば、日本産業規格 J I S B 0 6 0 1 - 2 0 1 3 に記載された方法を採用することができる。

高压ガス容器の胴部の内面の最大高さ R_z を測定する測定機は特に限定されるものではないが、例えば、株式会社ミットヨ製の小型表面粗さ測定機 S U R F T E S T S J - 2 1 0 シリーズ等の触針式表面粗さ測定機を用いることができる。

[0031] なお、本実施形態に係る高压ガス容器の洗浄方法は、どのような高压ガス容器の洗浄に対しても適用可能であるが、内面にはコーティング材がコーティングされておらず、且つ、胴部の内面の最大高さ R_z が $5\ \mu\text{m}$ 以下である高压ガス容器の洗浄に対して、特に好適である。

[0032] 次に、図1及び図2を参照しながら、本実施形態に係る高压ガス容器の洗浄方法の一例を説明する。

〔減圧工程〕

洗浄工程に供する高圧ガス容器は、内圧が5 Pa以下になるまで高圧ガス容器の内部を減圧する減圧工程によって、事前に内部の水を除去しておく必要がある。図2は、容積が10 L以上50 L以下の高圧ガス容器に対して減圧工程を行う装置の一例を示す図である。図2を参照しながら、減圧工程を説明する。

[0033] 減圧工程によって、例えば容積47 Lの高圧ガス容器19の内部を減圧状態にする。すなわち、真空ポンプ17を用いて、高圧ガス容器19の内部の水やその他のガスを排気する。減圧工程は、高圧ガス容器19を50℃以上200℃以下の温度に保ちながら、内圧が5 Pa以下になるまで排気を行うことが好ましく、100℃以上200℃以下の温度に保ちながら行うことがより好ましく、150℃以上200℃以下の温度に保ちながら行うことがさらに好ましい。高圧ガス容器19の温度は、例えば、高圧ガス容器19を覆うように設けられたヒーター20によって高圧ガス容器19を加熱することによって調節することができる。

[0034] 高圧ガス容器19を加熱する際には、高圧ガス容器19の弁に装着された可溶栓が作動しないように、可溶栓冷却用空気供給源23から可溶栓に空気を吹きかけて可溶栓を冷却することが好ましい。

さらに、減圧工程の実施後の高圧ガス容器19の内部の到達圧力は、5 Pa以下である必要があり、1 Pa以下であることが好ましく、0.01 Pa以下であることがより好ましく、0.01 Pa未満であることがさらに好ましい。真空ポンプ17は、ドライ式の真空ポンプが好ましい。

[0035] なお、減圧工程を実施する前に、配管に不活性ガスを流通させることによって、配管内の水を排出することが好ましい。不活性ガスの種類は特に限定されるものではないが、窒素ガス(N₂)、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、キセノン(Xe)等が挙げられる。図2は、不活性ガスとして窒素ガスを用いた例であり、窒素ガス供給源13から配管に不活性ガスを流通させることができる。

[0036] ここで使用される窒素ガス等の不活性ガスの水分濃度は、1体積ppm以下であることが好ましく、0.1体積ppm以下であることがより好ましく、0.05体積ppm以下であることがさらに好ましい。

〔洗浄工程〕

減圧工程が終了したら、高圧ガス容器の内部を洗浄する洗浄工程を実施する。図1は、洗浄工程を行う装置の一例を示す図である。図1を参照しながら、洗浄工程を説明する。

[0037] まず、減圧工程によって内部が真空状態になった高圧ガス容器19を、図2に示す装置から取り外し、図1に示す装置に装着する。なお、図1においては、「高圧ガス容器19」を「高圧ガス容器7」と示してある。次に、高圧ガス容器7にハロゲン化水素を供給するハロゲン化水素供給段階を実施するが、ハロゲン化水素供給段階を実施する前に、以下の操作を実施することが好ましい。すなわち、図1に示す装置のうち高圧ガス容器7よりも上流側に位置する配管内にハロゲン化水素を供給して0.1MPaG以上の圧力に加圧した後に、排出手段12を用いて大気圧程度まで減圧する操作を繰り返し行って、図1に示す装置内の空気及び水を除去しておくことが好ましい。

[0038] 上記の操作を行った後に、ハロゲン化水素供給段階を実施する。ハロゲン化水素供給段階は、高圧ガス容器内でハロゲン化水素が液化するまで高圧ガス容器にハロゲン化水素を供給することが好ましい。すなわち、ハロゲン化水素供給源5から高圧ガス容器7にハロゲン化水素を供給し、高圧ガス容器7内でハロゲン化水素が気相と液相の二相に分かれて存在するようになるまで（ハロゲン化水素の一部が液化するまで）、ハロゲン化水素の供給を続ける。高圧ガス容器7に供給されたハロゲン化水素の質量は、重量計にて測定してもよい。なお、容積47Lの高圧ガス容器7に供給するハロゲン化水素の質量は、5kg以上30kg以下であることが好ましい。

[0039] ハロゲン化水素の種類は特に限定されるものではなく、フッ化水素（HF）、塩化水素（HCl）、臭化水素（HBr）、及びヨウ化水素（HI）の少なくとも1種とすることができる。図1は、ハロゲン化水素として塩化水

素を用いた例である。

また、ハロゲン化水素供給源 5 から高压ガス容器 7 に供給するハロゲン化水素の水分濃度は、0.2 体積 ppm 以下であることが好ましく、0.1 体積 ppm 以下であることがより好ましく、0.05 体積 ppm 以下であることがさらに好ましい。

[0040] さらに、ハロゲン化水素供給源 5 から高压ガス容器 7 に供給するハロゲン化水素の純度は、3 N 以上（99.9 体積%以上）であることが好ましく、4 N 以上（99.99 体積%以上）であることがより好ましく、5 N 以上（99.999 体積%以上）であることがさらに好ましい。

[0041] ここで、ハロゲン化水素を供給した後の高压ガス容器 7 を、図 1 に示す装置から取り外す前に、図 1 に示す装置内のハロゲン化水素を除去しておくことが好ましい。すなわち、図 1 に示す装置内にパージ用ヘリウムボンベ 1 からヘリウムを供給して、図 1 に示す装置内を 1.0 MPa G 以上の圧力に加圧した後に、排出手段 12 を用いて大気圧程度まで減圧する操作を繰り返し行って、図 1 に示す装置内のハロゲン化水素を除去しておくことが好ましい。

[0042] 図 1 に示す装置から高压ガス容器 7 を取り外し、金属酸化物除去段階を実施する。すなわち、ハロゲン化水素供給段階を行った高压ガス容器 7 の内部において、高压ガス容器 7 の内面に存在する金属酸化物と、ハロゲン化水素供給段階によって供給されたハロゲン化水素とを反応させて、水を生成させる。

金属酸化物の種類は特に限定されるものではないが、鉄酸化物、クロム酸化物、モリブデン酸化物、及びマンガン酸化物の少なくとも 1 種が例としてあげられる。

[0043] 金属酸化物除去段階は、ハロゲン化水素供給段階を行った高压ガス容器 7 を所定の温度で所定の時間静置することによって行うことができる。金属酸化物除去段階における上記温度は、30℃未満であることが好ましい。また、金属酸化物除去段階における上記時間は、1 日以上であることが好ましく

、１０日以上であることがより好ましく、６０日以上であることがさらに好ましい。すなわち、金属酸化物除去段階は、ハロゲン化水素供給段階によってハロゲン化水素が供給された高压ガス容器を３０℃未満の温度で１日以上静置してもよい。

[0044] 高压ガス容器 ７ を ３０℃未満の温度に設定する方法は特に限定されるものではないが、その一例として、エアコンディショナー等の空調設備を使用する方法が挙げられる。なお、金属酸化物除去段階においては、高压ガス容器 ７ が置かれた環境の室温や外気温が、金属酸化物とハロゲン化水素の反応速度に多少なりとも影響を与えられ考えられるが、温度 ３０℃未満の範囲においては、その影響は無視できるほど小さい。よって、温度 ３０℃未満の範囲においては、温度の高低によって、必要な洗浄効果を得るために洗浄工程の実施回数が増加することはない。また、金属酸化物除去段階においては、高压ガス容器 ７ の内部は密閉空間であるため、高压ガス容器 ７ の外部の湿度や気圧の影響はほとんど受けない。

[0045] 次に、金属酸化物除去段階において金属酸化物とハロゲン化水素との反応によって生成した水を、ハロゲン化水素供給段階によって供給され且つ金属酸化物除去段階において反応に消費されなかった余剰のハロゲン化水素とともに、排出段階において高压ガス容器 ７ から排出する。この排出段階においては、金属酸化物除去段階において金属酸化物とハロゲン化水素との反応によって生成した金属ハロゲン化物も、高压ガス容器 ７ から排出してもよい。

[0046] 図 １ に示す装置を用いて、水とハロゲン化水素を高压ガス容器 ７ から排出するが、水のハロゲン化水素に対する分配係数を考えると、水を含有するハロゲン化水素を気相側から排出するよりも液相側から排出した方が、水をより効率的に高压ガス容器 ７ の外部へ排出することができる。

[0047] そのため、例えば、高压ガス容器の容積が １０Ｌ以上 ５０Ｌ以下の場合、排出段階は、高压ガス容器を上下逆さにすることによって、前記水と前記ハロゲン化水素とを前記高压ガス容器から排出することが好ましい。すなわち、容積が １０Ｌ以上 ５０Ｌ以下の小型の高压ガス容器の場合は、容器弁を １

個しか備えていないので、ハロゲン化水素を液相側から排出するためには、容器弁が鉛直方向下方に向く姿勢となるように高圧ガス容器を設置して、液化したハロゲン化水素を高圧ガス容器から排出することが好ましい。

[0048] なお、容積が10L以上50L以下の小型の高圧ガス容器は、容器弁が鉛直方向下方に向く姿勢となるように設置することが好ましいが、直立させる必要はなく、容器弁が鉛直方向下方に向いていれば、傾斜した姿勢であっても差し支えない。傾斜角度は特に限定されるものではないが、例えば、45°以上90°未満であることが好ましい。

[0049] 一方、例えば、高圧ガス容器の容積が50L超過1000L以下の場合、排出段階は、高圧ガス容器の内部に内挿管を挿入し、前記内挿管を利用して、液相の水とハロゲン化水素とを高圧ガス容器から排出することが好ましい。図3に示す容積440L高圧ガス容器124や、図4に示す容積900L高圧ガス容器132は、高圧ガス容器の内部に気相側サイホン管121、128及び液相側サイホン管122、129が内挿されている（気相側サイホン管121、128及び液相側サイホン管122、129が、本開示の構成要件である内挿管に相当する）。そのため、下側向きの液相側サイホン管122、129を使用して、液化したハロゲン化水素を液相側から高圧ガス容器124、132の外部に排出することができるので、ハロゲン化水素に含有される水を効率よく高圧ガス容器124、132の外部に排出することができる。

[0050] このような洗浄工程は、減圧工程の後に1回実施してもよいし、減圧工程の後に2回以上繰り返し実施してもよい。

洗浄工程が終了したら、排出段階によって排出されたハロゲン化水素の水分濃度、水素分子濃度、及びリン原子濃度をそれぞれ測定してもよい。ハロゲン化水素の水分濃度は、水分計を用いて測定することができる。水分計としては、キャビティ・リングダウン分光（CRDS）方式の分析装置が使用可能である。また、ハロゲン化水素の水素分子濃度は、例えばガスクロマトグラフィー（GC）で測定することができる。ガスクロマトグラフィーの検

出器としては、パルス放電型光イオン化検出器が使用可能である。ハロゲン化水素のリン原子濃度は、例えば誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）で測定することができる。

- [0051] 上記のようにして洗浄した高圧ガス容器は、ハロゲン化水素を充填して保存するための高圧ガス容器として使用可能である。すなわち、上記のようにして洗浄した高圧ガス容器にハロゲン化水素を充填すれば（例えば、洗浄工程を実施後の高圧ガス容器を大気開放することなく、当該高圧ガス容器にハロゲン化水素を充填すれば）、充填されているハロゲン化水素の水分濃度を低く（例えば1.0体積ppm以下に）維持することができる。充填するハロゲン化水素の種類は特に限定されるものではなく、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、及びヨウ化水素の少なくとも1種とすることができる。

実施例

- [0052] 以下に実施例及び比較例を示して、本開示をより具体的に説明する。

〔実施例1〕

容積47Lの金属製の高圧ガス容器を用意した。この高圧ガス容器の内面を研磨して、胴部の内面の最大高さRzを1 μ mとし、胴部以外の部分の内面の最大高さRzを20 μ mとした。この高圧ガス容器の内面には、コーティング材はコーティングされていない。

- [0053] この高圧ガス容器を、図2に示す装置に取り付け、減圧工程を実施した。すなわち、温度を145℃以上155℃以下に保ちながら高圧ガス容器の内圧が0.01Pa以下になるまで減圧する減圧工程を実施した。

次に、減圧工程を実施した高圧ガス容器の温度が常温になったら、図2に示す装置から高圧ガス容器を取り外し、図1に示す装置に装着した。そして、高圧ガス容器の容器弁を閉状態として、図1に示す装置内に圧力が1.80MPaGとなるまで塩化水素を供給した後に、残圧が0.1MPaGとなるまで脱圧するという操作を計5回繰り返した。

- [0054] 続いて、高圧ガス容器に対して洗浄工程を実施した。すなわち、高圧ガス容器の容器弁を開状態として、水分濃度0.2体積ppm以下の塩化水素2

5 kg を高圧ガス容器に充填した（ハロゲン化水素供給段階）後に、温度を 15℃以上25℃以下の範囲内に維持しつつ24時間静置した（金属酸化物除去段階）。その後、高圧ガス容器の容器弁を閉状態として、図1に示す装置から取り外し、高圧ガス容器を上下逆さにして（容器弁が鉛直方向下方に向く姿勢となるようにして）、容器弁を開状態として、残圧が0.11 MPa になるまで高圧ガス容器から塩化水素を排出した（排出段階）。以上のような洗浄工程を計4回繰り返し実施した。

[0055] 洗浄工程を実施した高圧ガス容器に、水分濃度0.2体積ppm以下の塩化水素25kgを再度充填した。そして、高圧ガス容器に充填された塩化水素の水分濃度をキャビティ・リングダウン分光（CRDS）方式の分析装置で測定するとともに、水素分子濃度をガスクロマトグラフィー（GC）で測定し、リン原子濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）で測定した。ガスクロマトグラフィーの検出器としては、パルス放電型光イオン化検出器を用いた。その結果、塩化水素の水分濃度は0.6体積ppm、水素分子濃度は0.1体積ppm以下、リン原子濃度は0.5体積ppbであった。結果を表1に示す。

[0056] [実施例2]

胴部の内面及び胴部以外の部分の内面の最大高さRzがいずれも1μmである点と、洗浄工程の実施回数が1回である点以外は、実施例1と同様にして高圧ガス容器の洗浄を行った。

[0057] 洗浄工程を実施した高圧ガス容器に、水分濃度0.2体積ppm以下の塩化水素25kgを再度充填した。そして、高圧ガス容器に充填された塩化水素の水分濃度と水素分子濃度とリン原子濃度を、実施例1と同様にして測定した。その結果、塩化水素の水分濃度は0.4体積ppm、水素分子濃度は0.1体積ppm以下、リン原子濃度は0.9体積ppbであった。結果を表1に示す。

[0058] [実施例3]

胴部の内面及び胴部以外の部分の内面の最大高さRzがいずれも5μmで

ある点と、洗浄工程の実施回数が2回である点以外は、実施例1と同様にして高圧ガス容器の洗浄を行った。

[0059] 洗浄工程を実施した高圧ガス容器に、水分濃度0.2体積ppm以下の塩化水素25kgを再度充填した。そして、高圧ガス容器に充填された塩化水素の水分濃度と水素分子濃度とリン原子濃度を、実施例1と同様にして測定した。その結果、塩化水素の水分濃度は0.8体積ppm、水素分子濃度は1.0体積ppm、リン原子濃度は0.7体積ppbであった。結果を表1に示す。

[0060] [実施例4]

洗浄工程において用いるハロゲン化水素を、水分濃度0.2体積ppm以下の塩化水素から水分濃度0.2体積ppm以下の臭化水素に変更した点と、ハロゲン化水素供給段階において供給する臭化水素の量を20kgとした点以外は、実施例1と同様にして高圧ガス容器の洗浄を行った。

[0061] 洗浄工程を実施した高圧ガス容器に、水分濃度0.2体積ppm以下の臭化水素20kgを再度充填した。そして、高圧ガス容器に充填された臭化水素の水分濃度と水素分子濃度とリン原子濃度を、実施例1と同様にして測定した。その結果、臭化水素の水分濃度は0.9体積ppm、水素分子濃度は0.1体積ppm以下、リン原子濃度は0.9体積ppbであった。結果を表1に示す。

[0062] [実施例5]

洗浄工程の実施回数が1回である点と、金属酸化物除去段階の温度を35℃以上40℃以下に変更した点以外は、実施例1と同様にして高圧ガス容器の洗浄を行った。

洗浄工程を実施した高圧ガス容器に、水分濃度0.2体積ppm以下の塩化水素25kgを再度充填した。そして、高圧ガス容器に充填された塩化水素の水分濃度と水素分子濃度とリン原子濃度を、実施例1と同様にして測定した。その結果、塩化水素の水分濃度は0.2体積ppm、水素分子濃度は1.2体積ppm、リン原子濃度は0.5体積ppbであった。結果を表1に

示す。

[0063] 〔実施例 6〕

減圧工程においては高圧ガス容器の内圧が 5 P a になるまで減圧する点以外は、実施例 1 と同様にして高圧ガス容器の洗浄を行った。

洗浄工程を実施した高圧ガス容器に、水分濃度 0. 2 体積 p p m 以下の塩化水素 2 5 k g を再度充填した。そして、高圧ガス容器に充填された塩化水素の水分濃度と水素分子濃度とリン原子濃度を、実施例 1 と同様にして測定した。その結果、塩化水素の水分濃度は 0. 9 体積 p p m、水素分子濃度は 0. 1 体積 p p m 以下、リン原子濃度は 0. 6 体積 p p b であった。結果を表 1 に示す。

[0064] 〔実施例 7〕

減圧工程の温度を 5 0 ℃ 以上 5 5 ℃ 以下に変更した点以外は、実施例 1 と同様にして高圧ガス容器の洗浄を行った。

洗浄工程を実施した高圧ガス容器に、水分濃度 0. 2 体積 p p m 以下の塩化水素 2 5 k g を再度充填した。そして、高圧ガス容器に充填された塩化水素の水分濃度と水素分子濃度とリン原子濃度を、実施例 1 と同様にして測定した。その結果、塩化水素の水分濃度は 0. 5 体積 p p m、水素分子濃度は 0. 1 体積 p p m 以下、リン原子濃度は 0. 5 体積 p p b であった。結果を表 1 に示す。

[0065] 〔実施例 8〕

減圧工程の温度を 1 9 0 ℃ 以上 2 0 0 ℃ 以下に変更した点以外は、実施例 1 と同様にして高圧ガス容器の洗浄を行った。

洗浄工程を実施した高圧ガス容器に、水分濃度 0. 2 体積 p p m 以下の塩化水素 2 5 k g を再度充填した。そして、高圧ガス容器に充填された塩化水素の水分濃度と水素分子濃度とリン原子濃度を、実施例 1 と同様にして測定した。その結果、塩化水素の水分濃度は 0. 2 体積 p p m、水素分子濃度は 0. 1 体積 p p m 以下、リン原子濃度は 0. 8 体積 p p b であった。結果を表 1 に示す。

[0066] 〔実施例 9〕

容積 4 4 0 L の金属製の高压ガス容器を用意した（図 3 を参照）。この高压ガス容器の内面を研磨して、胴部の内面の最大高さ R_z を $1\ \mu\text{m}$ とし、胴部以外の部分の内面の最大高さ R_z を $20\ \mu\text{m}$ とした。この高压ガス容器の内面には、コーティング材はコーティングされていない。

[0067] 高压ガス容器を容積 4 7 L の容器から上記の容積 4 4 0 L の容器に変更した点と、減圧工程の温度を 50°C 以上 55°C 以下に変更した点と、減圧工程においては高压ガス容器の内圧が $3\ \text{Pa}$ になるまで減圧する点と、ハロゲン化水素供給段階において供給する塩化水素の量を $250\ \text{kg}$ とした点と、洗浄工程の回数を 1 回にした点以外は、実施例 1 と同様にして、高压ガス容器の洗浄を行った。

[0068] 洗浄工程を実施した高压ガス容器に、水分濃度 0.2 体積 ppm 以下の塩化水素 $250\ \text{kg}$ を再度充填した。そして、高压ガス容器に充填された塩化水素の水分濃度と水素分子濃度とリン原子濃度を、実施例 1 と同様にして測定した。その結果、塩化水素の水分濃度は 0.6 体積 ppm、水素分子濃度は 0.1 体積 ppm 以下、リン原子濃度は 0.4 体積 ppb であった。結果を表 1 に示す。

[0069] 〔実施例 10〕

容積 9 0 0 L の金属製の高压ガス容器を用意した（図 4 を参照）。この高压ガス容器の内面を研磨して、胴部の内面の最大高さ R_z を $1\ \mu\text{m}$ とし、胴部以外の部分の内面の最大高さ R_z を $20\ \mu\text{m}$ とした。この高压ガス容器の内面には、コーティング材はコーティングされていない。

[0070] 高压ガス容器を容積 4 7 L の容器から上記の容積 9 0 0 L の容器に変更した点と、減圧工程の温度を 50°C 以上 55°C 以下に変更した点と、減圧工程においては高压ガス容器の内圧が $3\ \text{Pa}$ になるまで減圧する点と、ハロゲン化水素供給段階において供給する塩化水素の量を $500\ \text{kg}$ とした点と、洗浄工程の回数を 2 回にした点以外は、実施例 1 と同様にして、高压ガス容器の洗浄を行った。

[0071] 洗浄工程を実施した高圧ガス容器に、水分濃度 0.2 体積 ppm 以下の塩化水素 500 kg を再度充填した。そして、高圧ガス容器に充填された塩化水素の水分濃度と水素分子濃度とリン原子濃度を、実施例 1 と同様にして測定した。その結果、塩化水素の水分濃度は 0.3 体積 ppm、水素分子濃度は 0.1 体積 ppm 以下、リン原子濃度は 0.7 体積 ppb であった。結果を表 1 に示す。

[0072] [実施例 1 1]

高圧ガス容器の胴部及び胴部以外の部分の内面の最大高さ R_z を $20\ \mu\text{m}$ とした点と、洗浄工程の実施回数が 5 回である点以外は、実施例 1 と同様にして高圧ガス容器の洗浄を行った。

[0073] 洗浄工程を実施した高圧ガス容器に、水分濃度 0.2 体積 ppm 以下の塩化水素 25 kg を再度充填した。そして、高圧ガス容器に充填された塩化水素の水分濃度と水素分子濃度とリン原子濃度を、実施例 1 と同様にして測定した。その結果、塩化水素の水分濃度は 0.8 体積 ppm、水素分子濃度は 0.2 体積 ppm、リン原子濃度は 1.0 体積 ppb であった。結果を表 1 に示す。

[0074] [実施例 1 2]

ハロゲン化水素供給段階において供給する塩化水素の量を 2 kg とした点と、洗浄工程の実施回数が 20 回である点以外は、実施例 1 と同様にして高圧ガス容器の洗浄を行った。

洗浄工程を実施した高圧ガス容器に、水分濃度 0.2 体積 ppm 以下の塩化水素 25 kg を再度充填した。そして、高圧ガス容器に充填された塩化水素の水分濃度と水素分子濃度とリン原子濃度を、実施例 1 と同様にして測定した。その結果、塩化水素の水分濃度は 1.2 体積 ppm、水素分子濃度は 0.1 体積 ppm 以下、リン原子濃度は 0.4 体積 ppb であった。結果を表 1 に示す。

[0075] [比較例 1]

洗浄工程を実施しなかった点以外は、実施例 1 と同様の高圧ガス容器に対

して実施例 1 と同様の処理を行った。

減圧工程を実施した高圧ガス容器に、水分濃度 0.2 体積 ppm 以下の塩化水素 25 kg を充填した。そして、高圧ガス容器に充填された塩化水素の水分濃度と水素分子濃度とリン原子濃度を、実施例 1 と同様にして測定した。その結果、塩化水素の水分濃度は 3.6 体積 ppm、水素分子濃度は 0.5 体積 ppm、リン原子濃度は 0.9 体積 ppb であった。結果を表 1 に示す。

[0076] 〔比較例 2〕

減圧工程における温度と圧力の条件が異なる点以外は、実施例 1 と同様にして高圧ガス容器の洗浄を行った。

洗浄工程を実施した高圧ガス容器に、水分濃度 0.2 体積 ppm 以下の塩化水素 25 kg を再度充填した。そして、高圧ガス容器に充填された塩化水素の水分濃度と水素分子濃度とリン原子濃度を、実施例 1 と同様にして測定した。その結果、塩化水素の水分濃度は 2.5 体積 ppm、水素分子濃度は 1.0 体積 ppm、リン原子濃度は 0.8 体積 ppb であった。結果を表 1 に示す。

[0077] 〔比較例 3〕

減圧工程における圧力の条件が異なる点以外は、実施例 1 と同様にして高圧ガス容器の洗浄を行った。

洗浄工程を実施した高圧ガス容器に、水分濃度 0.2 体積 ppm 以下の塩化水素 25 kg を再度充填した。そして、高圧ガス容器に充填された塩化水素の水分濃度と水素分子濃度とリン原子濃度を、実施例 1 と同様にして測定した。その結果、塩化水素の水分濃度は 1.6 体積 ppm、水素分子濃度は 2.0 体積 ppm、リン原子濃度は 0.3 体積 ppb であった。結果を表 1 に示す。

[0078] 〔参考例 1〕

高圧ガス容器の内面に、コーティング材としてニッケル－リン合金がメッキ処理によってコーティングされている点以外は、実施例 1 と同様の高圧ガ

ス容器に対して比較例 1 と同様の処理を行った。

[0079] 減圧工程を実施した高圧ガス容器に、水分濃度 0.2 体積 ppm 以下の塩化水素 25 kg を充填した。そして、高圧ガス容器に充填された塩化水素の水分濃度と水素分子濃度とリン原子濃度を、実施例 1 と同様にして測定した。その結果、塩化水素の水分濃度は 0.8 体積 ppm、水素分子濃度は 0.2 体積 ppm、リン原子濃度は 2.1 体積 ppb であった。結果を表 1 に示す。

[0080]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2	比較例 3	参考例 1
高圧ガス 容器	容積 (L)	47	47	47	47	47	47	47	440	900	47	47	47	47	47	47
	胴部の内面の最大高さRz (μm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	20	1	1	1	1	—
	底部の内面の最大高さRz (μm)	20	1	5	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	—
	メッキ処理	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
減圧工程	温度 (°C)	145~155	145~155	145~155	145~155	145~155	50~55	190~200	50~55	50~55	145~155	145~155	145~155	20~30	145~155	145~155
	圧力 (Pa)	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
洗浄工程	HXの種類	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	—	塩化水素	塩化水素	—
	HXの充填量 (kg)	25	25	25	25	25	25	25	250	500	25	2	—	25	25	25
	反応温度 (°C)	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	—
	反応時間 (時間)	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	—	24	24	—
HXの 再充填	洗浄工程の回数 (回)	4	1	2	4	1	4	4	1	2	5	20	0	4	4	0
	HXの種類	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素	塩化水素
分析結果	HXの充填量 (kg)	25	25	25	20	25	25	25	250	500	25	25	25	25	25	25
	水分濃度 (体積ppm)	0.6	0.4	0.8	0.9	0.2	0.9	0.5	0.6	0.3	0.8	1.2	3.6	2.5	1.6	0.8
	水素分子濃度 (体積ppm)	0.1以下	0.1以下	1.0	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
	リン原子濃度 (体積ppb)	0.5	0.9	0.7	0.9	0.5	0.6	0.5	0.4	0.7	1.0	0.4	0.9	0.8	0.3	2.1

[0081] 実施例 1 及び実施例 5 において、洗浄工程を 1 回実施する毎に、排出段階

で排出した塩化水素の水分濃度を実施例 1 と同様に測定した。そして、その水分濃度の測定値から、その洗浄工程 1 回で排出された水の量（モル）を算出した。結果を図 5 のグラフに示す。図 5 のグラフには、排出された水分量の累積値が示してある。

図 5 のグラフから分かるように、実施例 1 と実施例 5 では、排出された水の全体量は同程度であった。この結果から、金属酸化物除去段階の温度を高くする必要はなく、30℃未満であっても水を除去可能であることが分かる。

[0082] 実施例 1 において、洗浄工程を実施した後に塩化水素 25 kg を再度充填した高压ガス容器を、20℃以上 25℃以下の温度に調節した室内にて静置した。そして、所定の時間経過後、高压ガス容器に充填された塩化水素の水分濃度を、実施例 1 と同様に測定した。結果を図 6 のグラフに示す。

[0083] 同様に、比較例 1 において、減圧工程を実施した後に塩化水素 25 kg を充填した高压ガス容器を、20℃以上 25℃以下の温度に調節した室内にて静置した。そして、所定の時間経過後、高压ガス容器に充填された塩化水素の水分濃度を、実施例 1 と同様に測定した。結果を図 6 のグラフに示す。なお、この比較例 1 の試験については、高压ガス容器を 3 本用意し（図 6 のグラフでは、比較例 1 の A、比較例 1 の B、比較例 1 の C と示してある）、それぞれ同様の試験を行った。

[0084] 図 6 のグラフから分かるように、比較例 1 は、1 ヶ月以上経過した段階で水分濃度の増加がみられた。これに対して実施例 1 は、3 ヶ月以上経過しても水分濃度の増加はみられなかった。これらの結果は、洗浄工程を実施していない高压ガス容器の内部で、金属酸化物と塩化水素が反応することによって水が発生していることを示唆しており、洗浄工程を実施した高压ガス容器の内部には金属酸化物が残存していないことを示唆している。

符号の説明

- [0085] 1・・・ページ用ヘリウムボンベ
 2・・・減圧弁

- 3、4、6、8、11・・・バルブ
- 5・・・ハロゲン化水素供給源
- 7・・・47 L 高压ガス容器
- 9・・・圧力計
- 10・・・逆止弁
- 12・・・排出手段
- 13・・・窒素ガス供給源
- 14、15、16・・・バルブ
- 17・・・真空ポンプ
- 18・・・真空計
- 19・・・47 L 高压ガス容器
- 20・・・ヒーター
- 21・・・断熱材
- 22・・・温度調節器
- 23・・・可溶栓冷却用空気供給源
- 120・・・気相側容器弁
- 121・・・気相側サイホン管
- 122・・・液相側サイホン管
- 123・・・液相側容器弁
- 124・・・440 L 高压ガス容器
- 125・・・気相側容器弁
- 126・・・液相側容器弁
- 127、130・・・安全栓
- 128・・・気相側サイホン管
- 129・・・液相側サイホン管
- 131、133・・・スカート
- 132・・・900 L 高压ガス容器

請求の範囲

- [請求項1] 内圧が5 Pa 以下になるまで高压ガス容器の内部を減圧する減圧工程と、前記減圧工程を行った前記高压ガス容器の内部を洗浄する洗浄工程と、を備え、
前記洗浄工程は、
前記減圧工程を行った前記高压ガス容器にハロゲン化水素を供給するハロゲン化水素供給段階と、
前記ハロゲン化水素供給段階を行った前記高压ガス容器の内部において、前記高压ガス容器の内面に存在する金属酸化物と、前記ハロゲン化水素供給段階によって供給された前記ハロゲン化水素とを反応させて、水を生成させる金属酸化物除去段階と、
前記金属酸化物除去段階で生成した水と、前記ハロゲン化水素供給段階によって供給された前記ハロゲン化水素とを、前記高压ガス容器から排出する排出段階と、
を備える高压ガス容器の洗浄方法。
- [請求項2] 前記高压ガス容器の内面にはコーティング材がコーティングされておらず、且つ、前記高压ガス容器の胴部の内面の最大高さ R_z は5 μ m以下である請求項1に記載の高压ガス容器の洗浄方法。
- [請求項3] 前記減圧工程は、前記高压ガス容器を50℃以上200℃以下の温度に保ちながら、内圧が5 Pa 以下になるまで排気を行う工程である請求項1又は請求項2に記載の高压ガス容器の洗浄方法。
- [請求項4] 前記ハロゲン化水素がフッ化水素、塩化水素、臭化水素、及びヨウ化水素の少なくとも1種である請求項1又は請求項2に記載の高压ガス容器の洗浄方法。
- [請求項5] 前記ハロゲン化水素供給段階は、前記高压ガス容器内でハロゲン化水素が液化するまで前記高压ガス容器にハロゲン化水素を供給する工程である請求項1又は請求項2に記載の高压ガス容器の洗浄方法。
- [請求項6] 前記金属酸化物除去段階は、前記ハロゲン化水素供給段階によって

前記ハロゲン化水素が供給された前記高压ガス容器を30℃未満の温度で1日以上静置する工程である請求項1又は請求項2に記載の高压ガス容器の洗浄方法。

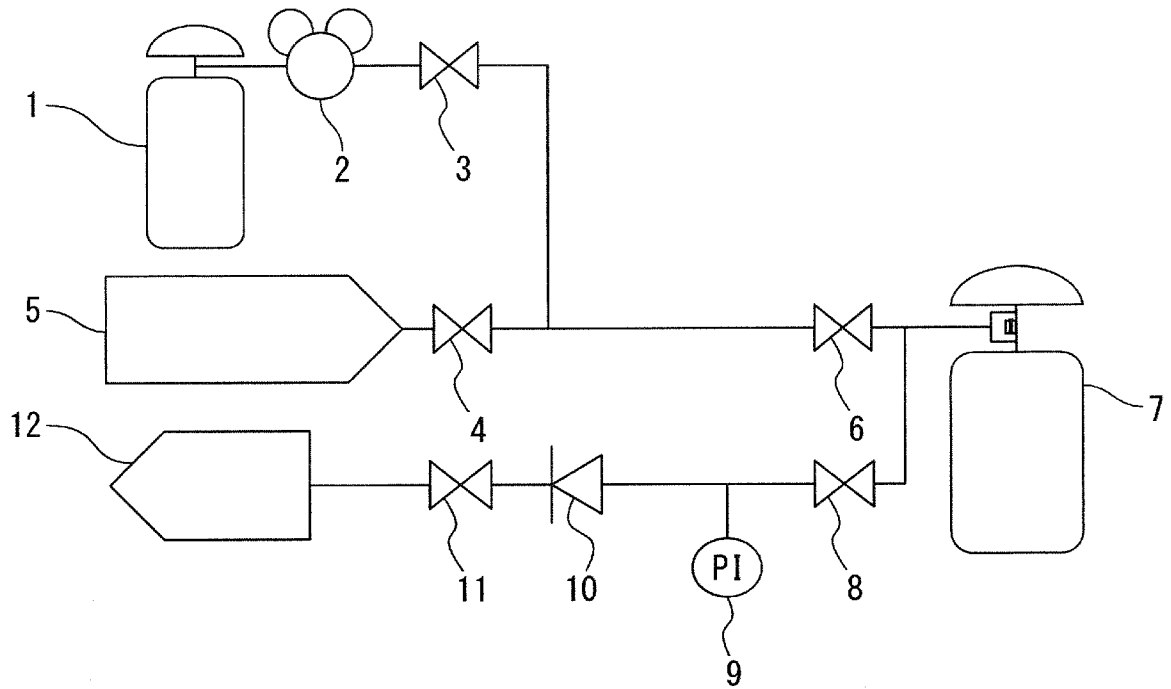
[請求項7] 前記高压ガス容器の容積が10L以上50L以下の場合、前記排出段階は、前記高压ガス容器を上下逆さにすることによって、前記水と前記ハロゲン化水素とを前記高压ガス容器から排出する工程である請求項1又は請求項2に記載の高压ガス容器の洗浄方法。

[請求項8] 前記高压ガス容器の容積が50L超過1000L以下の場合、前記排出段階は、前記高压ガス容器の内部に内挿管を挿入し、前記内挿管を利用して、液相の前記水と前記ハロゲン化水素とを前記高压ガス容器から排出する工程である請求項1又は請求項2に記載の高压ガス容器の洗浄方法。

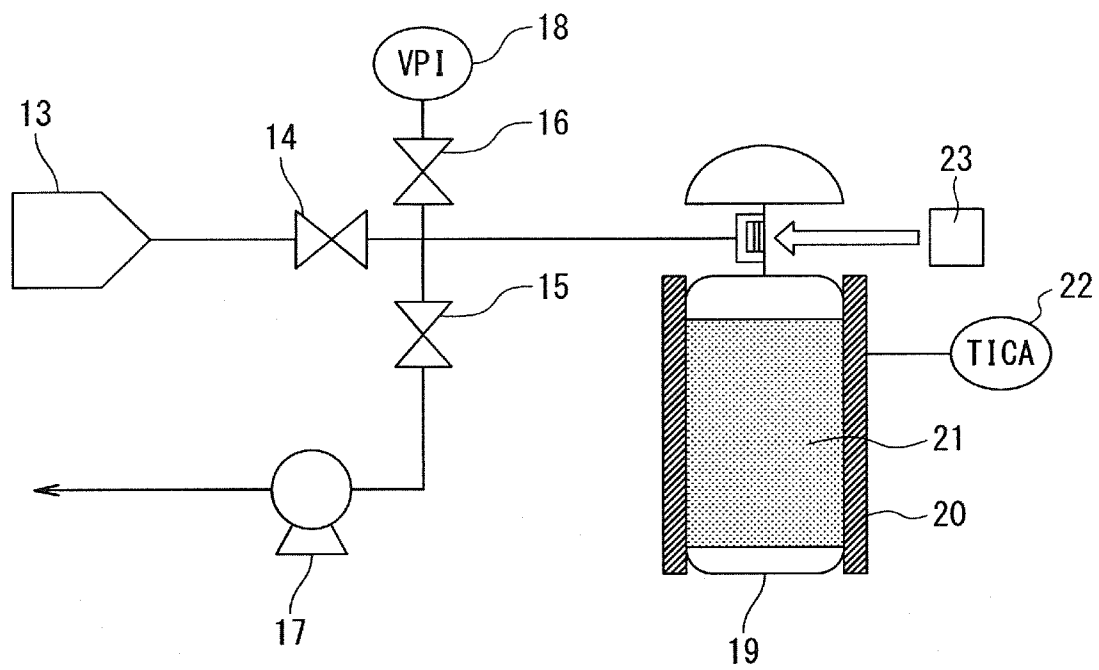
[請求項9] 前記減圧工程の後に前記洗浄工程を2回以上繰り返し実施する請求項1又は請求項2に記載の高压ガス容器の洗浄方法。

[請求項10] 前記金属酸化物が鉄酸化物、クロム酸化物、モリブデン酸化物、及びマンガン酸化物の少なくとも1種である請求項1又は請求項2に記載の高压ガス容器の洗浄方法。

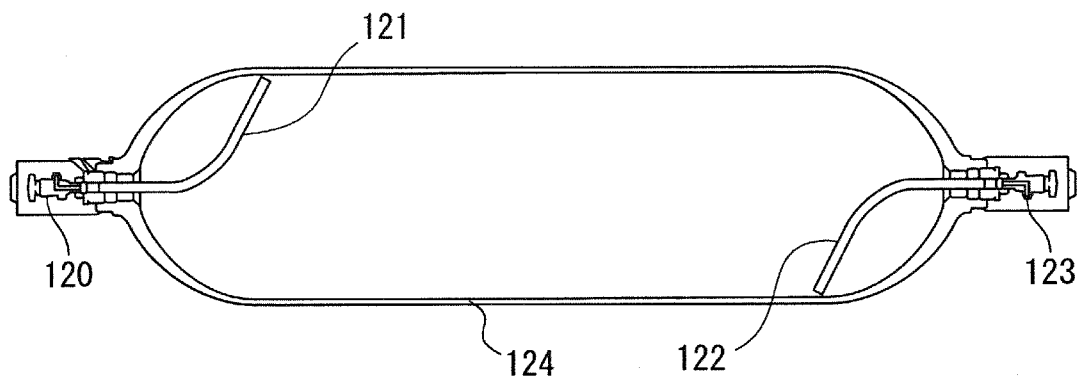
[図1]



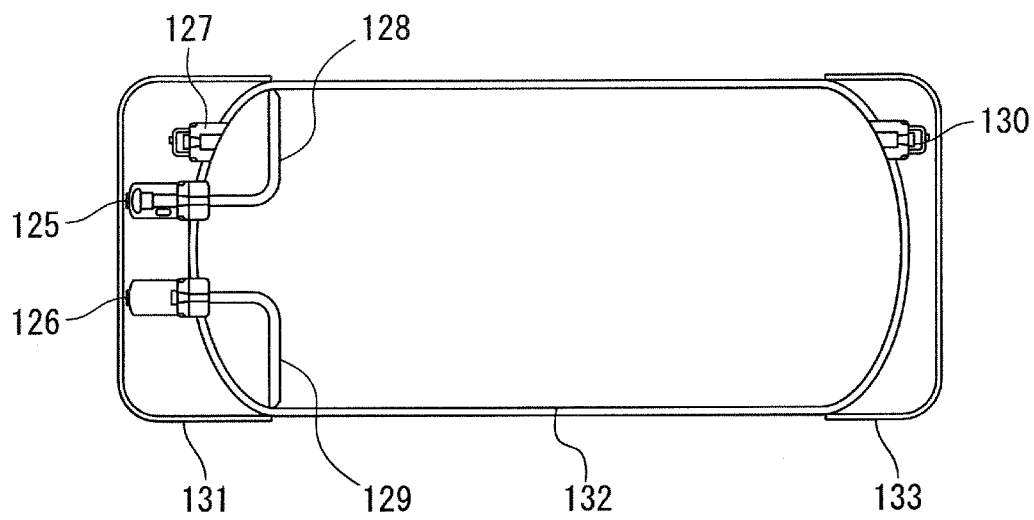
[図2]



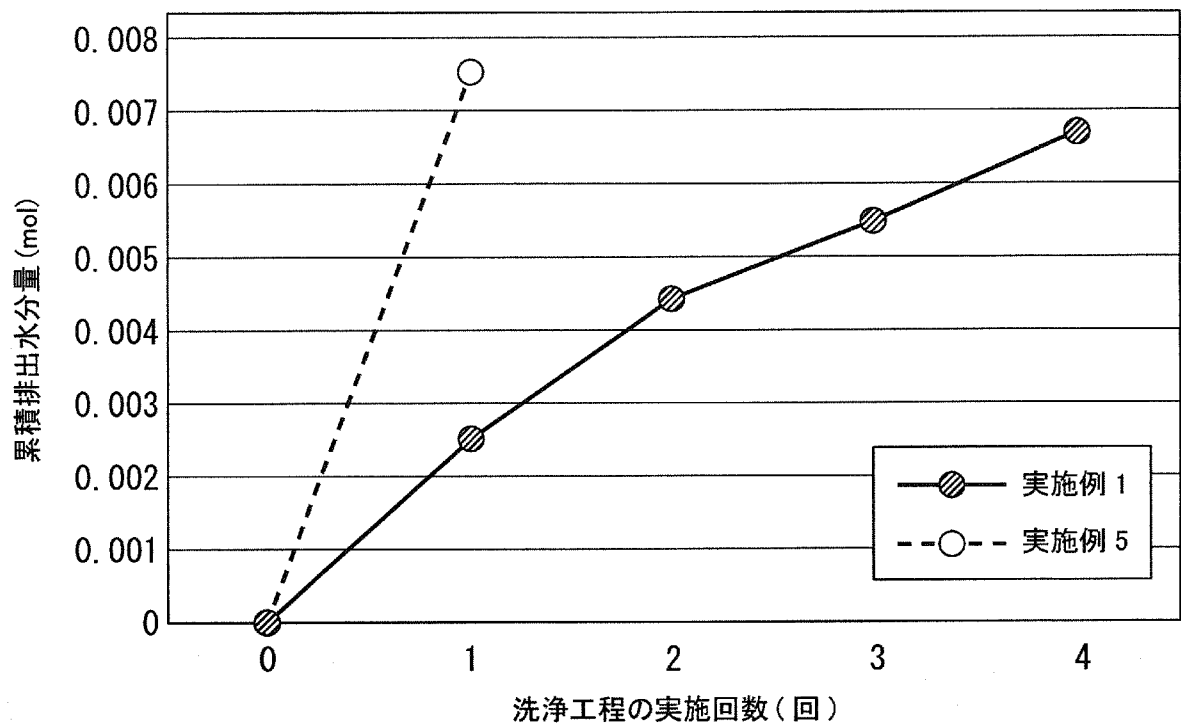
[図3]



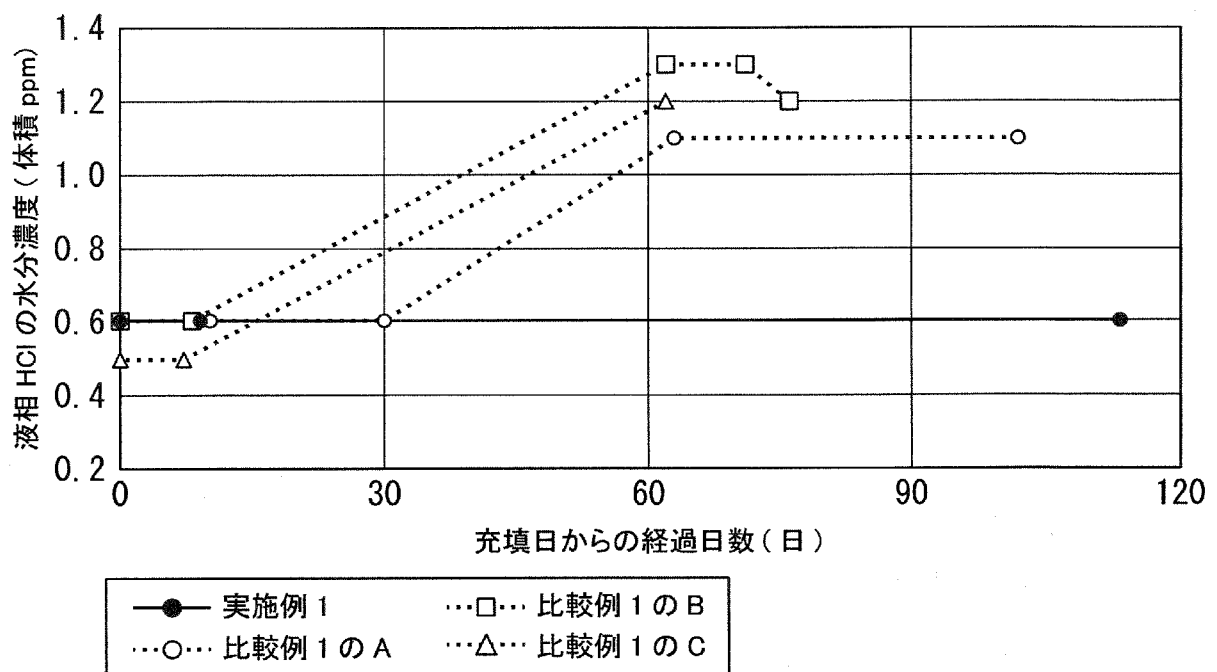
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>F17C 13/00</i> (2006.01)i FI: F17C13/00 301Z According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) F17C13/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-109171 A (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 20 June 2016 (2016-06-20) paragraphs [0017]-[0049], fig. 1	1-10
A	JP 2002-54799 A (TSURUMI SODA CO., LTD.) 20 February 2002 (2002-02-20) paragraphs [0013]-[0046], fig. 1-7	1-10
A	JP 2003-532034 A (ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC.) 28 October 2003 (2003-10-28) paragraphs [0035]-[0123], fig. 1-9	1-10
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 July 2024		Date of mailing of the international search report 30 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/023172

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2016-109171	A	20 June 2016	WO	2016/088829	A1	
				CN	107002947	A	
				KR	10-2017-0093164	A	

JP	2002-54799	A	20 February 2002	(Family: none)			

JP	2003-532034	A	28 October 2003	US	2002/0078824	A1	
				paragraphs [0082]-[0176], fig. 1-9			
				WO	2001/083084	A1	
				CN	1452507	A	
				KR	10-0858077	B1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

F17C 13/00(2006.01)i
FI: F17C13/00 301Z

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

F17C13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-109171 A（住友精化株式会社） 20.06.2016（2016 - 06 - 20） 段落[0017]-[0049], 図1	1-10
A	JP 2002-54799 A（鶴見曹達株式会社） 20.02.2002（2002 - 02 - 20） 段落[0013]-[0046], 図1-7	1-10
A	JP 2003-532034 A（アドバンスド・テクノロジー・マテリアルス・インコーポレイ テッド） 28.10.2003（2003 - 10 - 28） 段落[0035]-[0123], 図1-9	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に
公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し
くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を
付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の
後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵
触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引
用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性
又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献
との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな
いと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
12.07.2024

国際調査報告の発送日
30.07.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

佐藤 正宗 3N 6105

電話番号 03-3581-1101 内線 3361

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/023172

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2016-109171	A	20.06.2016	WO	2016/088829	A1	
				CN	107002947	A	
				KR	10-2017-0093164	A	

JP	2002-54799	A	20.02.2002	(ファミリーなし)			

JP	2003-532034	A	28.10.2003	US	2002/0078824	A1	
				段落[0082]-[0176],			
				FIGs. 1-9			
				WO	2001/083084	A1	
				CN	1452507	A	
				KR	10-0858077	B1	
