



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0035797
(43) 공개일자 2020년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/22 (2017.01) C01B 32/178 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/22 (2017.08)
C01B 32/178 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2018-0115373
(22) 출원일자 2018년09월27일
심사청구일자 2018년09월27일

(71) 출원인
한국원자력연구원
대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)
(72) 발명자
정명환
대구광역시 북구 복현로 130, 103동 205호(복현동, 복현3차서한이다음)
여순목
대전광역시 유성구 관평1로 12, 706동 701호(관평동, 대덕테크노밸리7단지아파트)
(74) 대리인
특허법인이름리온

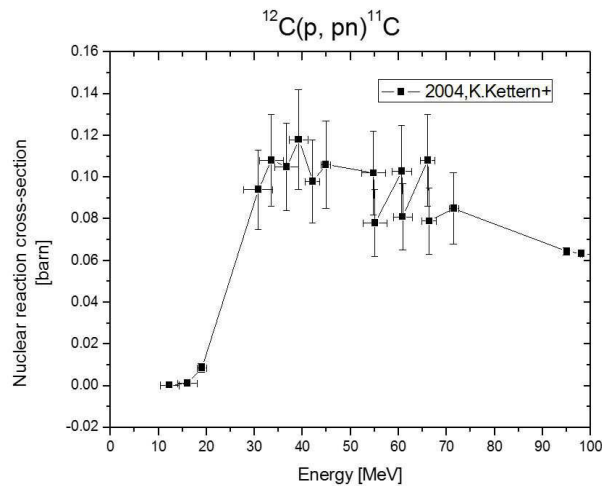
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 본 발명은 탄소 나노 소재에 양성자빔을 조사하여 탄소 원자를 붕소 원자로 치환시킴으로써 붕소가 도핑된 탄소나노 소재를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 도핑 방법은 독성이 강한 화학 물질 처리가 필요 없기 때문에 강한 화학 반응으로 인한 탄소나노 소재의 결함 발생 또는 물성 저하 문제를 해결할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법은 양성자빔의 조사 시간을 조절함으로써 탄소나노 소재에 붕소의 도핑량을 조절할 수 있어 미세한 밴드갭(band gap) 조절이 가능하다는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2002/54 (2013.01)

(72) 발명자

김동석

대구광역시 동구 신암로16길 33, 104동 1511호(신천동, 가람타운)

박준규

경상북도 경주시 유림로 21, 103동 701호(황성동, 황성협성휴포레)

조원계

경상북도 경주시 안강읍 구부랑길 73, 102동 202호(우방타운)

김맹준

대구광역시 북구 학남로15길 40, 301호(국우동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	521340-18
부처명	과학기술정보통신부
연구관리전문기관	한국원자력연구원
연구사업명	주요사업
연구과제명	빔이용 연구 지원
기 여 율	1/1
주관기관	한국원자력연구원
연구기간	2018.01.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

탄소나노 소재에 양성자빔을 조사하여 탄소 원자의 핵반응을 일으키는 단계를 포함하는, 붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소나노 소재는 그래파이트, 탄소나노튜브, 탄소나노점, 그래핀 및 풀러렌으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인

붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 핵반응은 $^{12}\text{C}(\text{p}, \text{pn})^{11}\text{C}$ 반응인 것을 특징으로 하는

붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양성자빔의 에너지는 30 MeV 내지 70 MeV인 것을 특징으로 하는

붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양성자빔의 조사량은 1×10^{15} protons/cm² 내지 1×10^{18} protons/cm²인 것을 특징으로 하는

붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 핵반응 단계 후에 생성된 ^{11}C 원자가 ^{11}B 원자로 붕괴되는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는

붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 붕소가 도핑된 탄소나노 소재.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 붕소가 도핑된 탄소나노 소재는 붕소 원소에 대한 탄소 원소의 함량비(C/B)가 1:1E-6 내지 1:1E-4 인 것을 특징으로 하는

붕소가 도핑된 탄소나노 소재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 본 발명은 탄소 나노 소재에 양성자빔을 조사하여 $^{12}\text{C}(\text{p},\text{pn})^{11}\text{C}$ 반응을 유도한 후 ^{11}C 원자를 ^{11}B 원자로 붕괴시킴으로써, 최종적으로 탄소 원자가 붕소 원자로 치환되어 붕소가 도핑된 탄소나노 소재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 그래파이트(graphite)를 비롯하여, 그래핀(graphene), 풀러렌(fullerene), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 탄소나노섬유(carbon nanofiber) 및 탄소나노점(carbon nanodot)을 포함하는 탄소기반 나노 소재는 독특한 물리적 및 화학적 특성과 다양한 분야에서의 적용 가능성 덕분에 관심이 증가되고 있다.

[0004] 그래핀은 탄소 원자가 sp^2 혼성 오비탈에 의해 화학 결합하여 벌집구조의 단일층 2차원 박막을 형성한 것이다. 그래핀 안에서는 전자의 유효 질량이 없어서 1,000 km/s (빛의 속도의 1/300)로 움직이는 상대성 입자로 거동한다. 그래핀은 전기적, 기계적, 화학적인 특성이 매우 안정적이고 뛰어난 물성 뿐만 아니라 우수한 전도성 물질로서 실리콘보다 100배 빠르게 전자를 이동시키며 구리보다도 약 100 배 가량 더 많은 전류를 흐르게 할 수 있다. 이러한 특성에 근거하여 그래핀에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 전계효과 트랜지스터(field effect transistor; FET), 슈퍼캐패시터(supercapacitor), 수소 발생/저장(hydrogen generation/storage), 태양전지(solar cell), 광촉매(photocatalyst), 및 바이오센서(biosensor) 등 다양한 분야에 응용하기 위해 많은 연구가 집중적으로 수행되고 있다.

[0005] 한편, 탄소나노튜브는 흑연 면을 둥글게 말아놓은 구조로, 길이와 직경의 비가 1000이상으로 구조의 이방성이 크며, 말린 흑연면의 수에 따라 단일벽, 다중벽 및 다발 등의 다양한 구조를 가지게 된다. 또한, 실험적으로 기계적 특성, 열전도성 및 전기적 전도성이 우수하다는 점이 증명되었다. 이러한 탄소나노튜브의 특이한 구조 및 물성이 보여주는 다기능성은 정보통신기기의 필수인 평면표시소자, 고집적 메모리 소자, 2차 전지 및 초고용량 커패시터, 수소저장 물질 등에 응용성이 뛰어나며 기존의 소자가 갖는 한계를 넘어설 가능성을 갖고 있다.

[0006] 위와 같은 그래핀, 탄소나노튜브 등의 탄소 기반 나노 소재는 헤테로 원자로 도핑함으로써 전자적 및 화학적 특징들을 효과적으로 조절할 수 있다. 여러 헤테로 원자 중에서도, 탄소와 비슷한 원자 크기를 가진 질소(N) 또는 붕소(B)는 탄소 나노 소재의 화학적 도핑에 널리 이용되고 있다. 상기 질소 또는 붕소 도핑을 통해 탄소나노 소재에 N-type 혹은 P-type 특성을 구현하거나, 탄소 재료의 전기화학적 활성을 높이거나, 밴드갭(band gap)을 조절하거나, 정전용량 특성을 향상시키거나 그래핀 양자점에서 가변 전자 밀도와 광물리적 특성을 강화시키는 등 다양한 장점을 얻을 수 있다.

[0007] 탄소나노 소재에 질소 또는 붕소를 도핑하는 방법으로는 일반적으로 치환 도핑법과 화학적 도핑법이 사용된다.

[0008] 치환 도핑법으로 가장 널리 알려진 방법으로는 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)이 있으며, 이는 열, 전계, 빛 등의 외부 에너지를 사용하여 원료가스를 분해시켜 화학적 기상반응으로 기관상에 박막을 형성시키는 기술이다. 일반적으로 치환 도핑법으로 탄소나노 소재에 붕소 또는 질소를 도핑할 때는 일반적으로 HBO_3

또는 NH₃를 이용한다. 이와 같은 방법은 탄소나노 소재와 도핑제의 물리적 결합으로 인해 외부 환경에 민감하게 되고, 결과적으로 도핑 효과의 지속성이 낮다는 문제점을 가진다.

[0009] 화학적 도핑법은 화학 물질을 이용하여 소재에 헤테로 원소를 코팅하는 것으로서, 지금까지 수 많은 방법이 알려져 있으며 여전히 활발히 연구가 진행되고 있다. 화학적 도핑법은 이종원소와 탄소 소재가 화학적으로 결합하여 지속적인 도핑 효과를 얻을 수 있고, 이종원소의 양이나 종류에 따라 물성을 조절할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 화학적 도핑 방법은 독성이 강한 화학 물질을 다량 사용해야 하며, 이로 인해 화학 반응 과정에서 탄소 기반 나노 소재에 결합이 발생하는 문제점이 있다. 또한 화학 물질 처리 시 화학 물질에 포함된 여러 가지 작용기(functional group)가 탄소나노 소재에 남아서 결과적으로 물성을 저하시키는 문제점이 발생한다.

[0010] 한편, 양성자 가속기(proton accelerator)는 수소 원자에서 전자를 제거한 후 남아있는 양성자를 높은 에너지(빠른 속도)를 갖도록 가속하는 장치로서, 양성자 가속기에서 조사되는 양성자 빔의 에너지 수준에 따라 생명공학 기술, 나노 기술, 우주항공 기술, 정보통신 기술, 에너지 및 환경 기술, 의료 기술 분야 등 다양한 분야에 응용되고 있으나, 탄소나노 소재의 도핑에 양성자빔을 사용한 예는 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2013-0076243호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조 방법 및 상기 방법으로 붕소가 도핑된 탄소나노 소재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 탄소나노 소재에 양성자빔을 조사하여 탄소 원자의 핵반응을 일으키는 단계를 포함하는 붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조 방법을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 양성자빔을 조사함으로써 붕소가 도핑된 탄소나노 소재를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 도핑 방법은 독성이 강한 화학 물질 처리가 필요 없기 때문에 강한 화학 반응으로 인한 탄소나노 소재의 결합 발생 또는 물성 저하 문제를 해결할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법은 양성자빔의 조사 시간을 조절함으로써 탄소나노 소재에 붕소의 도핑량을 조절할 수 있어 미세한 밴드갭(band gap) 조정이 가능하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 양성자빔의 에너지에 따른 ¹²C(p,pn)¹¹C 핵반응 단면적 데이터를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조방법에서, 양성자빔 조사를 통해 생성된 ¹¹C 원자의 감마선 에너지를 고순도 게르마늄(HPGe) 검출기로 측정하는 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조 방법에서, ¹¹C 동위원소가 ¹¹B 원자로

붕괴하면서 도핑되는 방법을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조방법에서, 탄소나노 소재에 붕소의 도핑 전 및 후의 구조적 변형 여부를 라만 분석을 통해 확인한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

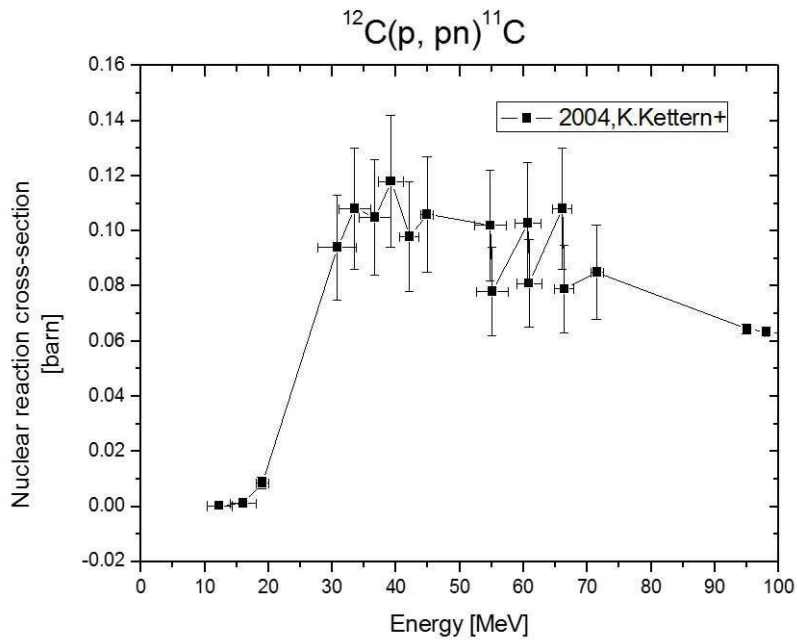
- [0021] 본 발명자들은 종래 기술을 이용하여 붕소가 도핑된 탄소나노 소재를 제조할 때 발생하는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 새로운 도핑 방법을 연구하던 중, 탄소나노 소재에 양성자빔을 조사함으로써 화학적 물성의 저하나 소재의 결합을 발생시키지 않으면서 효과적으로 붕소를 도핑할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.
- [0023] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0025] 본 발명은 탄소나노 소재에 양성자빔을 조사하여 탄소 원자의 핵반응을 일으키는 단계를 포함하는 붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조 방법을 제공한다.
- [0027] 본 발명의 "탄소나노 소재"는 탄소 원자가 다양한 방식으로 결합하여 구성된 미세 구조물을 의미하는 것으로서, 구체적으로 탄소 원자의 결합 및 배열 형태에 따라 그래파이트(graphite), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 탄소나노점(carbon nanodot), 그래핀(graphene) 또는 풀러렌(fullerene) 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 6개의 육각형 탄소 원자가 튜브 모양으로 이어져 그물 구조를 이루는 나선형 물질을 의미하며, 높은 열 전도율과 전기 전도율을 갖고 있어 소재의 전기 및 열 전도율, 강도가 중요시되는 항공기, 자동차, 2차 전지 및 반도체 등의 분야에서 활용되고 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 탄소나노점은 탄소양자점(carbon quantum dot)이라고도 불리며, 지름이 10 nm 이하인 탄소 나노입자의 일종으로 특정 파장의 빛을 조사하면 가시광선 영역의 빛을 발하는 물질이다. 탄소나노점은 형광성(photoluminescence), 광안정성 및 생체 적합성이 우수하고 합성이 용이하여, 종래의 반도체 양자점(semiconducting quantum dots)의 대안이 되고 있으며, 특히 바이오이미징과 바이오센싱 분야에서 활용이 기대되고 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 그래핀은 벌집 형태로 결합된 탄소 원자가 2차원의 평면 모양으로 나열된 것으로서, 탄소를 이용해 만든 투명 박막이다. 물리적, 화학적 안정성이 뛰어나고 높은 열 전도율과 전기 전도율을 갖고 있을 뿐만 아니라 투명도가 높아 초고속 반도체, 플렉시블 디스플레이, 웨어러블 디스플레이 등에 활용되고 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 풀러렌은 탄소 원자가 오각형 및 육각형으로 이루어진 축구공 모양으로 연결된 분자를 의미하며, 내부가 텅 비어 있지만 고온 고압에 견딜 수 있을 정도로 안정적이며 다른 물질과의 결합에 따라 도체, 반도체 또는 초전도체의 기능을 하는 전기적 특성을 가지고 있어, 배터리, 약물 전달체, 초전도물질 또는 우주항공 소재 등에 활용되고 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 탄소나노 소재에 양성자빔을 조사하였을 때 나타나는 핵반응은 $^{12}\text{C}(p,pn)^{11}\text{C}$ 반응일 수 있으며, 이와 같은 핵반응을 통해 ^{12}C 원자로부터 ^{11}C 원자가 생성된다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 붕소가 도핑된 탄소나노 소재를 제조하기 위해 탄소나노 소재에 조사되는 양성자빔의 에너지는 30 MeV 내지 100 MeV일 수 있고, 30 MeV 내지 70 MeV인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 이때, 양성자빔의 에너지가 상기 범위를 유지함으로써, $^{12}\text{C}(p,pn)^{11}\text{C}$ 핵반응 단면적을 높게 유지할 수 있으므로, ^{11}C 원자의 생성을 용이하게 할 수 있다.

- [0037] 도 1은 양성자빔의 에너지에 따른 $^{12}\text{C}(p,pn)^{11}\text{C}$ 핵반응 단면적 데이터를 나타낸 것이다.
- [0038] 도 1에 나타난 바와 같이, 양성자빔의 에너지가 30 MeV 내지 70 MeV일 때, $^{12}\text{C}(p,pn)^{11}\text{C}$ 핵반응 단면적이 약 80 ~120 mb 정도로 높게 나타나기 때문에 ^{11}C 원자의 생성이 용이하며, 따라서 붕소 원자로 치환되는 탄소 원자가 충분히 생성될 수 있다. 양성자빔의 에너지가 상기 범위를 벗어나는 경우 핵반응 단면적이 현저히 감소하여, 탄소나노 소재의 붕소 도핑이 충분히 일어나지 않는다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 양성자빔의 조사량은 1×10^{15} protons/cm² 내지 1×10^{18} protons/cm²일 수 있고, 1×10^{15} protons/cm² 내지 1×10^{17} protons/cm²인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0041] 이때, 양성자빔의 조사량은 탄소나노 소재의 종류, 크기, 용도에 따라 다르게 조절할 수 있다. 동일한 에너지의 양성자 빔이라도 양성자빔의 조사량이 많아질수록 붕소 도핑량이 증가하기 때문에, 양성자빔의 조사량에 따라 탄소나노 소재의 전자적, 광학적, 구조적 및 화학적 물성을 미세하게 조절할 수 있다. 특히 p형 그래핀의 밴드 갭(band gap)의 미세 조절을 위해 양성자빔의 조사량을 조절할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조 방법은 핵반응에 의해 생성된 ^{11}C 원자가 ^{11}B 원자로 붕괴되는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 ^{11}C 원자가 ^{11}B 원자로 붕괴되는 중, ^7Li 원자, ^7Be 원자 및 ^{10}B 원자는 생성하지 않을 수 있고, 특히, ^7Be 원자는 생성하지 않는 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0046] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조방법에서, 양성자빔 조사를 통해 생성된 ^{11}C 원자의 감마선 에너지를 고순도 게르마늄(HPGe) 검출기로 측정하는 것이다.
- [0047] 도 2에 나타난 바와 같이, 양성자빔 조사에 의해 $^{12}\text{C}(p,pn)^{11}\text{C}$ 반응이 일어난 것으로 확인된다. ^{12}C 원자에 양성자빔을 조사하였을 때, ^{11}C 원자뿐만 아니라 주된 불순물로서 ^7Li 원자, ^7Be 원자, ^{10}B 원자, ^{11}B 원자 등이 일정한 확률로 생성될 수 있지만, ^{11}C 원자만 511 keV 감마선을 방출하는 것으로 알려져 있다. 따라서, HPGe로 측정된 511 keV의 감마선은 모두 ^{11}C 원자에서 방출되는 것으로 볼 수 있다. 또한, 주된 불순물 중 하나인 ^7Be 원자의 감마선 에너지에 해당하는 477.6 keV의 감마선이 검출되지 않았는바, ^7Be 원자의 생성이 거의 없는 것으로 볼 수 있다.
- [0049] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조 방법에서, ^{11}C 동위원소가 ^{11}B 로 붕괴하면서 도핑되는 방법을 나타낸 것이다.
- [0050] 도 3에 나타난 바와 같이, ^{11}C 원자에 비해 ^{11}B 원자가 보다 안정한 동위원소이며, ^{11}C 원자의 반감기는 약 20.4 분으로 짧다. 따라서 탄소나노 소재에 양성자빔을 조사하여 생성된 ^{11}C 원자는 시간이 지남에 따라 점차적으로 안정한 동위원소인 ^{11}B 원자로 붕괴하며, 결과적으로 탄소나노 소재 표면의 탄소 원자가 붕소 원자로 치환되어 붕소가 도핑된 탄소나노 소재를 얻을 수 있다.
- [0052] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 붕소가 도핑된 탄소나노 소재의 제조방법에서, 탄소나노 소재에 붕소의 도핑 전 및 후의 구조적 변형 여부를 라만 분석을 통해 확인한 것이다.

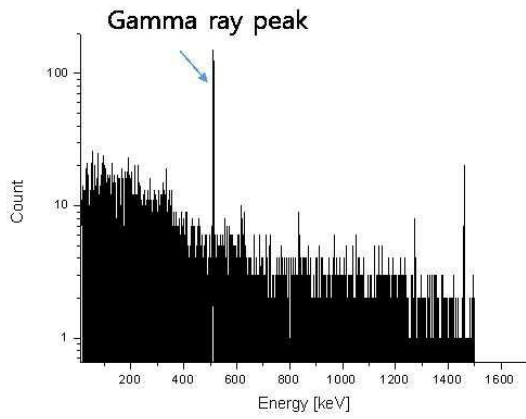
- [0053] 도 4(a)에 나타난 바와 같이, 탄소나노 소재로서 그래파이트 시료에 양성자빔을 조사하지 않은 경우, 순수한 그래파이트 피크가 확인되었다. 다만, 도 4(b)에 나타난 바와 같이 그래파이트 시료에 1×10^{16} protons/cm²의 조사량으로 양성자빔을 조사한 경우, 약 $1,357 \text{ cm}^{-1}$ 에서 D 피크가 확인되었다. 이는 순수한 그래파이트에 불순물이 생겼음을 의미한다. 이때, 불순물은 여러가지 종류가 될 수 있으나, 별도의 화학적인 처리를 하지 않았다는 점, 별도의 열처리를 하지 않았다는 점, 양성자빔 외에 다른 이물질을 추가하지 않았다는 점 등을 종합적으로 고려하면, ¹¹B 원자가 생성되었다고 볼만한 간접적인 증거가 될 수 있다.
- [0055] 따라서, 본 발명의 도핑 방법은 독성이 강한 화학 물질 처리가 필요 없기 때문에 강한 화학 반응으로 인한 탄소나노 소재의 결함 발생 또는 물성 저하 문제를 해결할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법은 양성자빔의 조사 시간을 조절함으로써 탄소나노 소재에 붕소의 도핑량을 조절할 수 있어 미세한 밴드갭(band gap) 조정이 가능하다는 장점이 있다.
- [0057] 또한, 본 발명은 탄소나노 소재에 양성자빔을 조사하여 탄소 원자의 핵반응을 일으킴으로써 제조된 붕소가 도핑된 탄소나노 소재를 제공한다.
- [0059] 본 발명의 상기 붕소가 도핑된 탄소나노 소재는 붕소 원소에 대한 탄소 원소의 함량비(C/B)가 $1:1\text{E}-6$ 내지 $1:1\text{E}-4$ 일 수 있다.
- [0061] 본 발명의 상기 붕소가 치환된 탄소나노 소재는 전기 전도도가 우수하고 뛰어난 전기 화학적 특성을 나타내며, 양성자빔의 조사 시간에 따라 붕소의 도핑량을 용이하게 조절할 수 있기 때문에 광범위한 분야의 전자 장치, 전극용 물질, 투명 전도막, 반도체 소자, 바이오센서 소자 등에 활용할 수 있다.
- [0063] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

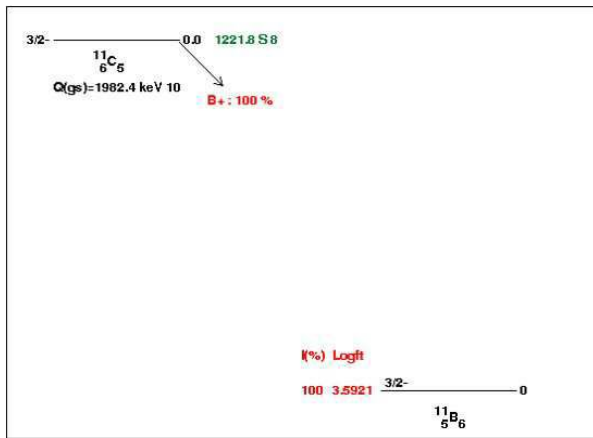
도면1



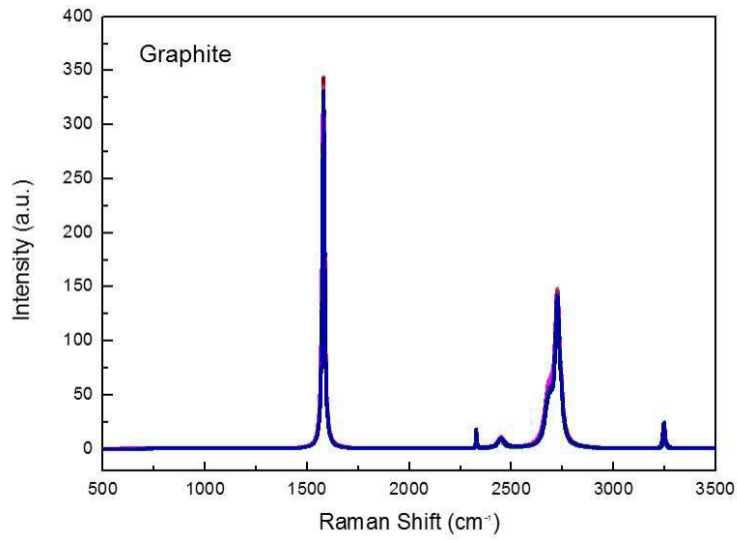
도면2



도면3



도면4a



도면4b

