(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월22일
(11) 등록번호 10-0806260
(24) 등록일자 2008년02월15일

(51) Int. Cl.
*C07C 17/383* (2006.01) *C07C 17/395* (2006.01)
*C07C 19/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7002604
(22) 출원일자 2006년02월07일
심사청구일자 2006년02월07일
번역문제출일자 2006년02월07일
(65) 공개번호 10-2006-0052970
(43) 공개일자 2006년05월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/011709
국제출원일자 2004년08월09일
(87) 국제공개번호 WO 2005/019141
국제공개일자 2005년03월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00208236 2003년08월21일 일본(JP)
JP-P-2004-00121604 2004년04월16일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US 2002/01835686A
전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자
**쇼와 덴코 가부시키가이샤**
일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9고
(72) 발명자
**오노 히로모토**
일본 카나가와켄 카와사키시 카와사키쿠 오기마치 5-1 쇼와 덴코가부시키가이샤 가스 카세이힝 지교부 세이산 기쥬츠 소카츠부나이
**아라이 타츠하루**
일본 카나가와켄 카와사키시 카와사키쿠 오기마치 5-1 쇼와 덴코가부시키가이샤 가스 카세이힝 지교부 세이산 기쥬츠 소카츠부나이
(74) 대리인
**하상구, 하영욱**

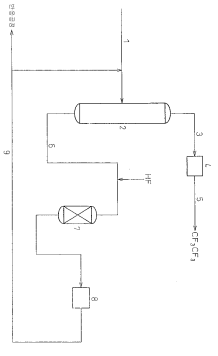
심사관 : 이준혁

# (54) 헥사플루오로에탄의 제조방법 및 그 용도

## (57) 요 약

2개의 탄소원자를 갖는 염소화합물을 함유하는 조 헥사플루오로에탄을 증류하여 증류탑의 상부로부터 상류로서 헥사플루오로에탄을 증류해내고 증류탑의 하부로부터 하류로서 염소화합물을 함유하는 헥사플루오로에탄 혼합물을 분리하는 공정, 및 상기 하류와 불화수소를 불소화촉매의 존재하에서 기상으로 300~500℃의 온도에서 접촉시켜 염소화합물을 불소화하는 공정을 포함하는 헥사플루오로에탄의 제조방법으로서, 이 제조방법은 반도체 소자의 제조방법에서 세정가스로 주로 사용될 수 있는 헥사플루오로에탄을 제공한다.

*대표도* - 도1



## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

2개의 탄소원자를 갖는 염소화합물을 함유하는 조 헥사플루오로에탄을 증류하여 증류탑의 상부로부터 상류로서 헥사플루오로에탄을 증류해내고 증류탑의 하부로부터 하류로서 염소화합물을 함유하는 헥사플루오로에탄 혼합물을 분리하는 공정, 및 상기 하류와 불화수소를 불소화촉매의 존재하에서 기상으로 300~500℃의 온도에서 접촉시켜 염소화합물을 불소화하는 공정을 포함하며, 상기 2개의 탄소원자를 갖는 염소화합물은 디클로로테트라플루오로에탄, 클로로펜타플루오로에탄, 1-클로로-2,2,2-트리플루오로에탄, 1,1-디클로로-2,2,2-트리플루오로에탄 및 1-클로로-1,2,2,2-테트라플루오로에탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

**청구항 2**

2개의 탄소원자를 갖는 염소화합물을 함유하는 조 헥사플루오로에탄을 제조하는 공정(I), 상기 조 헥사플루오로에탄을 증류하여 증류탑의 상부로부터 상류로서 헥사플루오로에탄을 증류해내고 증류탑의 하부로부터 하류로서 염소화합물을 함유하는 헥사플루오로에탄 혼합물을 분리하는 공정(II), 및 상기 하류와 불화수소를 불소화촉매의 존재하에서 기상으로 300~500℃의 온도에서 접촉시켜 염소화합물을 불소화하는 공정(III)을 포함하며, 상기 2개의 탄소원자를 갖는 염소화합물은 디클로로테트라플루오로에탄, 클로로펜타플루오로에탄, 1-클로로-2,2,2-트리플루오로에탄, 1,1-디클로로-2,2,2-트리플루오로에탄 및 1-클로로-1,2,2,2-테트라플루오로에탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 상류는 증류탑에 도입된 헥사플루오로에탄의 80부피% 이상 100부피% 미만을 함유하는 것을 특징으로 하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 불소화촉매는 3가 산화크롬을 함유하는 담지형 촉매 또는 벌크형 촉매인 것을 특징으로 하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 불화수소와 하류에 함유된 헥사플루오로에탄 혼합물의 몰비(불화수소/헥사플루오로에탄 혼합물)는 0.05~10인 것을 특징으로 하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 헥사플루오로에탄 혼합물에 함유된 염소화합물의 농도는 0부피% 초과 1부피% 이하인 것을 특징으로 하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 조 헥사플루오로에탄은 디클로로테트라플루오로에탄 및 클로로펜타플루오로에탄 중 하나 이상을 불소화촉매의 존재하에서 기상으로 반응시켜서 얻어진 가스인 것을 특징으로 하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 조 헥사플루오로에탄은 불순물로 염소화합물을 함유하는 1,1,1,2-테트라플루오로에탄 및 펜타플루오로에탄 중 하나 이상을 불소가스와 반응시켜서 얻어진 가스인 것을 특징으로 하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 불소가스와의 반응이 희석가스의 존재하에서 기상으로 행해지는 것을 특징으로 하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 희석가스는 테트라플루오로메탄, 헥사플루오로에탄, 옥타플루오로프로판 및 불화수소 중에서 1종 이상을 함유하는 가스인 것을 특징으로 하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 상기 희석가스는 불화수소를 함유하는 가스인 것을 특징으로 하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

**청구항 13**

제9항에 있어서, 상기 불소가스와의 반응이 250~500℃의 온도에서 행해지는 것을 특징으로 하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

**청구항 14**

제9항에 있어서, 상기 불소가스와의 반응에 있어서 반응기의 주입구에서의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄의 농도가 0몰% 초과 4몰% 이하인 것을 특징으로 하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

**청구항 15**

제9항에 있어서, 상기 불소가스와의 반응에 있어서 반응기의 주입구에서의 펜타플루오로에탄의 농도가 0몰% 초과 6몰 이하%인 것을 특징으로 하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

**청구항 16**

제9항에 있어서, 상기 불소가스와의 반응이 0~3MPa의 압력하에서 행해지는 것을 특징으로 하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

**청구항 17**

제2항에 있어서, 상기 공정(III)을 통해 얻어진 가스로부터 산성성분을 제거한 후, 상기 가스를 상기 공정(I) 및 상기 공정(II) 중 하나 이상의 공정으로 재순환하는 것을 특징으로 하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

# *명 세 서*

## *기 술 분 야*

<1> 본 발명은 헥사플루오로에탄의 제조방법 및 그 용도에 관한 것이다.

## *배 경 기 술*

<2> 헥사플루오로에탄($CF_3CF_3$)은 예를들면 반도체용 세정가스 또는 에칭가스로 사용된다. $CF_3CF_3$의 제조방법에 대해, 지금까지 각종 방법이 공지되어 있다. 그 예는:

<3> (1)디클로로테트라플루오로에탄, 클로로펜타플루오로에탄 등을 불소화촉매의 존재하에서 불화수소를 사용하여 불소화하는 방법, 및

<4> (2)테트라플루오로에탄 및/또는 펜타플루오로에탄을 불소가스를 사용하여 직접 불소화하는 방법을 들 수 있다.

<5> 그러나, 예를들면 상기(1)의 방법을 사용하면, 생성된 $CF_3CF_3$중에 출발원료에서 유래된 화합물 또는 반응에 의해 새롭게 생성된 화합물이 불순물로서 함유된다. 이들 불순물중에서, 염소 함유 화합물을 $CF_3CF_3$에서 분리하는 것이 곤란하므로 문제가 된다.

<6> 또한, 상기(2)의 방법을 사용하여도, 생성된 $CF_3CF_3$중에 출발원료에서 유래된 화합물 또는 반응에 의해 새롭게 생성된 화합물이 불순물로서 함유된다.

<7> 또한, 이들 불순물중에서, 염소 함유 화합물을 $CF_3CF_3$에서 분리하는 것이 곤란하므로 문제가 된다. 상기 문제를 해결하기 위해, 불소가스와의 반응을 실시하기 전에 출발원료에 함유된 염소 함유 화합물을 감소시키기 위해 출발원료를 정제해도 좋지만, 종래에 공지의 정제방법은 공업적으로 실시하는 데에 곤란한 경우가 많다.

<8> 상술한 방법에 의해 생성된 $CF_3CF_3$에 함유된 염소 함유 화합물의 예는 클로로디플루오로메탄, 클로로트리플루오로메탄, 디클로로테트라플루오로에탄, 클로로펜타플루오로에탄, 1-클로로-2,2,2-트리플루오로에탄, 1,1-디클로로-2,2,2-트리플루오로에탄 및 1-클로로-1,2,2,2-테트라플루오로에탄 등의 화합물을 들 수 있다.

<9> 이들 염소 함유 화합물 중에서, 클로로트리플루오로메탄은 $CF_3CF_3$과 공비 혼합물을 형성하므로 상기 화합물을 분리하는 것은 곤란하다. 이 클로로트리플루오로메탄 함유 $CF_3CF_3$를 정제하는 방법으로는, 예를들면, 미국특허 제5,523,499호에서는 불순물로서 트리플루오로메탄($CHF_3$) 또는 클로로트리플루오로메탄($CClF_3$)을 함유하는 $CF_3CF_3$를 활성탄 또는 분자체 등의 흡착제와 접촉시켜서 불순물을 흡착하여 제거하는 방법이 기재되어 있다.

<10> 이러한 흡착제를 사용한 정제방법에 의하면, 흡착제는 불순물 함유량에 따라서 달라지지만, 정상작업의 경우에는, 거의 일정한 기간에 흡착제를 재생해야만 하고, 이를 위한 설비가 필요하다. 또한, 예를들면, 2개의 흡착탑 유닛을 설치하고 불순물을 흡착하는 공정과 흡착제를 재생하는 공정간의 작업을 교대로 전환하는 방법을 사용하여 다량의 가스를 연속적으로 처리해도 좋지만, 흡착하여 제거한 클로로트리플루오로메탄은 오존층을 파괴한다고 생각되는 특정 탄화불소 중의 하나이기 때문에, 공기중에 그대로 방출할 수 없어 어떤 방법으로도 처리해야만 한다.

<11> 또한, 예를들면, $CF_3CF_3$을 제조하기 위한 출발원료 중의 하나인 클로로펜타플루오로에탄($CF_2ClCClF_2$)은 $CF_3CF_3$와 공비 혼합물을 형성하지 않지만, 이 화합물이 생성물에 남아있는 경우, 이 화합물을 분리하는 것은 곤란하다. 클로로펜타플루오로에탄을 정제하기 위해, 예를들면 일본 국제출원 국내 공보 평9-508626호에는 추출용제를 첨가하는 추출증류를 사용하는 정제방법이 기재되어 있다. 이러한 추출증류를 사용하는 정제방법에서, 첨가된 추출용제는 증류탑을 더 사용하여 증류하여 회수해야만 하여, 설비비용 또는 에너지 비용이 증가하는 등의 문제를 야기하고, 불순물인 클로로펜타플루오로에탄을 완전히 제거하는 것은 곤란하다.

<12> 따라서, 염소 함유 화합물은 $CF_3CF_3$의 제조공정 및 생성된 가스에 불순물로 함유된다. 목적물 $CF_3CF_3$는 통상 증류탑의 상부로부터 저비점 성분으로 회수되고 정제공정을 더 거쳐 고순도 $CF_3CF_3$가 생성물로 얻어진다. 한편, 불순물로 함유된 염소 함유 화합물은 고비점 성분, 즉 증류탑의 하부 성분으로 분리된다. 이 하부성분중에, $CF_3CF_3$가 약 90~97몰%의 농도로 함유되어 있는 경우가 있다. 예를들면, 펜타플루오로에탄과 불소가스의 반응에 의해 $CF_3CF_3$를 생성하는 방법에서, 원료에 함유된 염소화합물은 불소가스와 치환 반응을 하지 않으므로 증류탑의 하부에 서서히 농축된다. 그 농도의 정도에 따라서, 예를들면, 연소 처리 등에 의해 염소 함유 화합물을 폐기하는 공정이 필요하다. 그러나, 상술한 것처럼, 고농도 $CF_3CF_3$은 이 하부성분에 함유되어 있어, 정제작업에 의해 $CF_3CF_3$를 회수하는 것이 필요하다

## *발명의 상세한 설명*

<13> 본 발명은 이들 상황하에서 이루어진 것으로, 본 발명의 목적은 반도체 소자의 제조방법에서 세정가스로 주로 사용될 수 있는 헥사플루오로에탄을 공업적으로 유리하게 제조하기 위한 방법 및 그 헥사플루오로에탄의 용도를 제공하는 것이다.

<14> 본 발명자들이 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 헥사플루오로에탄은 2개의 탄소원자를 갖는 염소화합물을 함유하는 조 헥사플루오로에탄을 증류하여 증류탑의 상부로부터 상류로서 헥사플루오로에탄을 증류해

내고 증류탑의 하부로부터 하류로서 염소화합물을 함유하는 헥사플루오로에탄 혼합물을 분리하는 공정, 및 상기 하류와 불화수소를 불소화촉매의 존재하에서 기상으로 300~500℃의 온도에서 접촉시켜 염소화합물을 불소화하는 공정을 포함하는 헥사플루오로에탄의 제조방법을 사용하여 좋은 효율로 제조될 수 있다는 것을 발견하였다. 본 발명은 상기 발견을 토대로 완성되었다.

<15> 따라서, 본 발명은 예를들면 하기 내용[1]~[19]을 포함한다.

<16> [1]2개의 탄소원자를 갖는 염소화합물을 함유하는 조 헥사플루오로에탄을 증류하여 증류탑의 상부로부터 상류로서 헥사플루오로에탄을 증류해내고 증류탑의 하부로부터 하류로서 염소화합물을 함유하는 헥사플루오로에탄 혼합물을 분리하는 공정, 및 상기 하류와 불화수소를 불소화촉매의 존재하에서 기상으로 300~500℃의 온도에서 접촉시켜 염소화합물을 불소화하는 공정을 포함하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

<17> [2]2개의 탄소원자를 갖는 염소화합물을 함유하는 조 헥사플루오로에탄을 제조하는 공정(I), 상기 조 헥사플루오로에탄을 증류하여 증류탑의 상부로부터 상류로서 헥사플루오로에탄을 증류해내고 증류탑의 하부로부터 하류로서 염소화합물을 함유하는 헥사플루오로에탄 혼합물을 분리하는 공정(II), 및 상기 하류와 불화수소를 불소화촉매의 존재하에서 기상으로 300~500℃의 온도에서 접촉시켜 염소화합물을 불소화하는 공정(III)을 포함하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

<18> [3] [1] 또는 [2]에 있어서, 상기 조 헥사플루오로에탄에 함유된 2개의 탄소원자를 갖는 염소화합물은 디클로로테트라플루오로에탄, 클로로펜타플루오로에탄, 1-클로로-2,2,2-트리플루오로에탄, 1,1-디클로로-2,2,2-트리플루오로에탄 및 1-클로로-1,2,2,2-테트라플루오로에탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물인 헥사플루오로에탄의 제조방법.

<19> [4] [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 상류는 증류탑에 도입된 헥사플루오로에탄의 80부피% 이상 100부피% 미만을 함유하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

<20> [5] [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 있어서, 상기 불소화촉매는 3가 산화크롬을 함유하는 담지형 촉매 또는 벌크형 촉매인 헥사플루오로에탄의 제조방법.

<21> [6] [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 있어서, 상기 불화수소와 하류에 함유된 헥사플루오로에탄 혼합물의 몰비(불화수소/헥사플루오로에탄 혼합물)는 0.05~10인 헥사플루오로에탄의 제조방법.

<22> [7] [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 있어서, 상기 헥사플루오로에탄 혼합물에 함유된 염소화합물의 농도는 0부피% 초과 1부피% 이하인 헥사플루오로에탄의 제조방법.

<23> [8] [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 있어서, 상기 조 헥사플루오로에탄은 디클로로테트라플루오로에탄 및/또는 클로로펜타플루오로에탄을 불소화촉매의 존재하에서 기상으로 반응시켜서 얻어진 가스인 헥사플루오로에탄의 제조방법.

<24> [9] [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 있어서, 상기 조 헥사플루오로에탄은 불순물로 염소화합물을 함유하는 1,1,1,2-테트라플루오로에탄 및/또는 펜타플루오로에탄을 불소가스와 반응시켜서 얻어진 가스인 헥사플루오로에탄의 제조방법.

<25> [10] [9]에 있어서, 상기 불소가스와의 반응이 희석가스의 존재하에서 기상으로 행해지는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

<26> [11] [10]에 있어서, 상기 희석가스는 테트라플루오로메탄, 헥사플루오로에탄, 옥타플루오로프로판 및 불화수소 중에서 1종 이상을 함유하는 가스인 헥사플루오로에탄의 제조방법.

<27> [12] [10] 또는 [11]에 있어서, 상기 희석가스는 불화수소를 함유하는 가스인 헥사플루오로에탄의 제조방법.

<28> [13] [9] 내지 [12] 중 어느 하나에 있어서, 상기 불소가스와의 반응이 250~500℃의 온도에서 행해지는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

<29> [14] [9] 내지 [13] 중 어느 하나에 있어서, 상기 불소가스와의 반응에 있어서 반응기의 주입구에서의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄의 농도가 0몰% 초과 4몰% 이하인 헥사플루오로에탄의 제조방법.

<30> [15] [9] 내지 [13] 중 어느 하나에 있어서, 상기 불소가스와의 반응에 있어서 반응기의 주입구에서의 펜타플루오로에탄의 농도가 0몰% 초과 6몰 이하%인 헥사플루오로에탄의 제조방법.

<31> [16] [9] 내지 [15] 중 어느 하나에 있어서, 상기 불소가스와의 반응이 0~3MPa의 압력하에서 행해지는 헥사플루

오로에탄의 제조방법.

<32> [17] [2] 내지 [16] 중 어느 하나에 있어서, 상기 공정(III)을 통해 얻어진 가스로부터 산성성분을 제거한 후, 상기 가스를 상기 공정(I) 및/또는 상기 공정(II)으로 재순환하는 헥사플루오로에탄의 제조방법.

<33> [18] [1] 내지 [17] 중 어느 하나에 기재된 제조방법에 의해 얻어지고, 2개의 탄소원자를 갖는 염소화합물의 함유량이 1부피ppm 이하인 헥사플루오로에탄을 함유하는 헥사플루오로에탄 제품.

<34> [19] [18]에 기재된 헥사플루오로에탄 제품을 함유하는 세정가스.

<35> 본 발명의 헥사플루오로에탄의 제조방법의 바람직한 실시형태 및 그 용도를 하기에 상세하게 기재한다.

<36> 상술한 것처럼 헥사플루오로에탄의 제조방법에 대해, 지금까지 각종 방법이 공지되어 있다. 이들 중에서, 공업적으로 안전하고 경제적인 방법으로는:

<37> (1)디클로로테트라플루오로에탄, 클로로펜타플루오로에탄 등을 불소화촉매의 존재하에서 불화수소를 사용하여 불소화하는 방법, 및

<38> (2) 테트라플루오로에탄 또는 펜타플루오로에탄을 불소가스를 사용하여 불소화하는 방법을 들 수 있다.

<39> (1) 또는 (2)방법에서, 디클로로테트라플루오로에탄, 클로로펜타플루오로에탄 및 펜타플루오로에탄 등의 출발원료로 사용되는 화합물은 예를들면 테트라클로로에틸렌($CCl_2=CCl_2$)을 출발원료로 하여 제조할 수 있다. 또한, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄 등의 화합물은 트리클로로에틸렌($CHCl=CCl_2$)을 출발원료로 하여 제조할 수 있다. 따라서, 어떤 방법을 사용해도, 생성된 헥사플루오로에탄에 원료에서 유래된 염소 함유 화합물을 불순물로 함유하고, 이 불순물 함유량은 반응온도가 높아짐에 따라서 증가하는 경향이 있다.

<40> 예를들면, 냉매로 시판되고 있는 펜타플루오로에탄($CF_3CHF_2$)중에는 클로로메탄, 클로로디플루오로메탄, 클로로펜타플루오로에탄, 디클로로테트라플루오로에탄, 클로로테트라플루오로에탄 및 클로로트리플루오로에탄 등의 염소 함유 화합물이 불순물로 함유되어 있다. 이들 염소 함유 화합물을 함유하는 펜타플루오로에탄과 불소가스를 직접 불소화 반응시켜서 $CF_3CF_3$를 제조하는 경우에, 펜타플루오로에탄에 함유된 염소 함유 화합물은 불소가스와 반응하여, 예를들면 염소, 염화수소, 불화염소 또는 다른 종류의 클로로플루오로탄소를 생성한다. 클로로펜타플루오로에탄은 거의 불소가스와 반응하지 않지만, 예를들면 클로로테트라플루오로에탄($CF_3CHClF$) 또는 클로로트리플루오로에탄($CF_3CH_2Cl$)은 불소가스와 반응하여 클로로펜타플루오로에탄을 생성한다. 이 클로로펜타플루오로에탄과 $CF_3CF_3$는 공비혼합물을 형성하지 않지만, 증류계에서 증류탑의 하부에서 고비점 성분으로 농축(회수)된다. 이 하부 농축액의 주성분은 $CF_3CF_3$이고, 그 농도는 보통 약90~97몰%이지만, 상술한 염소 함유 화합물 등의 불순물의 농축정도에 따라서, 상기 농축액은 연소 등에 의해 폐기된다. 그러나, 이것은 $CF_3CF_3$의 손실을 초래하므로, 이 손실을 피하기 위해, 정제 등에 의해 회수 또는 고순도로 처리하는 것이 필요하다.

<41> 본 발명의 헥사플루오로에탄의 제조방법은 2개의 탄소원자를 갖는 염소화합물을 함유하는 조 헥사플루오로에탄을 증류시켜서 증류탑의 상부로부터 상류로서 헥사플루오로에탄을 증류해내고 증류탑의 하부로부터 하류로서 염소화합물을 함유하는 헥사플루오로에탄 혼합물을 분리하는 공정, 및 상기 하류와 불화수소를 불소화촉매의 존재하에서 300~500℃의 온도에서 기상으로 접촉시켜 염소화합물을 불소화하는 공정을 포함한다.

<42> 상류는 증류탑에 도입된 헥사플루오로에탄의 80부피% 이상을 함유한다. 증류탑의 상부로부터 증류해낸 헥사플루오로에탄이 80부피% 미만이면, 하류에 함유된 헥사플루오로에탄의 양이 많아져서 재순환할 재료의 양이 많아져서 바람직하지 않다.

<43> 상술한 것처럼, 헥사플루오로에탄 혼합물은 $CF_3CF_3$의 90몰% 이상을 함유하고, 2개의 탄소원자를 갖는 염소화합물로서, 디클로로테트라플루오로에탄, 클로로펜타플루오로에탄, 1-클로로-2,2,2-트리플루오로에탄 1,1-디클로로-2,2,2-트리플루오로에탄 및 1-클로로-1,2,2,2-테트라플루오로에탄으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 함유한다.

<44> 본 발명의 헥사플루오로에탄의 제조방법에서 사용하는 불소화촉매는 주성분으로 3가 산화크롬을 함유하는 담지형 촉매 또는 벌크형 촉매가 바람직하다. 또한, 니켈, 아연, 인듐 및/또는 갈륨을 크롬에 대해 원자비 0.01~0.6으로 함유하는 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 촉매가 담지형 촉매인 경우, 담지체는 예를들면 활성탄, 알루미나 또는 부분적으로 불소화된 알루미나가 바람직하고, 담지된 성분의 비율은 30질량% 이하가 바람직하다. 불

소화촉매를 반응에 사용하기 전에 불화수소 등으로 불소화하는 것이 바람직하다.

<45> 2개의 탄소원자를 갖는 염소 함유 화합물을 함유하는 헥사플루오로에탄 혼합물을 상술한 불소화촉매의 존재하에서 불화수소와 접촉시킬 때에, 그 온도는 300~500℃가 적합하고, 바람직하게는 350~450℃이다. 온도가 300℃ 미만이면, 염소 함유 화합물은 불소화되는 것이 곤란하고, 반면에 온도가 500℃를 초과하면, 촉매수명이 짧아지고 불순물이 증가하는 경향이 있어 바람직하지 않다.

<46> 헥사플루오로에탄 혼합가스에 함유된 염소 함유 화합물을 불소화시키는 반응에 있어서, 불화수소와 헥사플루오로에탄 혼합가스의 몰비(불화수소/헥사플루오로에탄 혼합가스)는 0.05~10이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~5이다. 불화수소와 헥사플루오로에탄 혼합가스의 몰비가 0.05미만이면, 부반응 등에 의해 다른 종류의 클로로플루오로탄소가 생성되거나 코킹(cauking) 등에 의해 촉매가 열화되는 경향이 있는 반면, 10을 초과하면, 큰 반응기가 필요하거나 미반응 불화수소의 회수 등의 문제가 발생되어 경제적이지 않다.

<47> 헥사플루오로에탄 혼합가스에 함유된 염소 함유 화합물의 농도는 1부피% 이하가 바람직하다. 염소 함유 화합물의 농도가 1부피%를 초과하면, 예를들면 반응온도를 보다 상승시키거나 반응기를 크게하는 것이 필요하므로, 경제성이 감소하는 경우가 있다.

<48> 조 헥사플루오로에탄은 디클로로테트라플루오로에탄 및/또는 클로로펜타플루오로에탄을 불소화촉매의 존재하에서 기상으로 불화수소와 반응시켜서 얻어진 가스인 것이 바람직하다. 조 헥사플루오로에탄은 1,1,1,2-테트라플루오로에탄 및/또는 펜타플루오로에탄을 불소가스와 반응시켜서 얻어진 가스가 보다 바람직하다.

<49> 1,1,1,2-테트라플루오로에탄 및/또는 펜타플루오로에탄을 희석가스의 존재하에서 기상으로 불소가스와 반응시켜서 조 헥사플루오로에탄을 제조하기 위한 반응을 행하는 것이 바람직하다.

<50> 불소가스를 사용한 직접 불소화 방법은 매우 반응성이 높은 불소가스의 사용에 의해 기질인 유기화합물과 불소가스의 폭발반응, 설비의 부식의 위험을 일으킬 수 있고, 또한 발열에 의한 C-C결합의 절단이나 중합의 발생, 탄소 등의 생성이나 침적 등에 의한 급격한 반응의 발생, 또는 폭발 등의 부반응의 발생의 위험을 더 일으킬 수 있다.

<51> 반응열은 불소의 몰수에 비례하고 불소의 양이 많아짐에 따라서 반응열이 높아진다. 따라서, 발열에 의해 C-C결합의 절단, 폭발 등이 쉽게 발생하고, 또한 생성물의 수율이 감소될 수 있어, 공업적 제조나 실제작업에 문제가 있다. 따라서, 직접 불소화 방법에서 반응열의 급격한 반응을 억제하기 위해, 불소가스를 질소 또는 헬륨 등의 비활성 가스로 희석하는 것이 바람직하다.

<52> 희석가스로는 통상 질소, 헬륨 및 아르곤 등의 비활성가스를 들 수 있지만, 이들 비활성 가스로부터 헥사플루오로에탄을 분리하여 헥사플루오로에탄을 정제하는 것을 고려하면, 비용면에서 이들 가스를 사용하는 것은 유익하지 않다. 따라서, 희석가스로 테트라플루오로메탄(비점 -127.9℃), 헥사플루오로에탄(비점 -78.5℃), 옥타플루오로프로판(비점 -37.7℃) 및 불화수소(비점 20℃)중의 1종 이상을 함유하는 성분을 사용함으로써 연소 또는 폭발을 억제하는 이점을 제공하고, 또한 이들 가스는 헬륨(비점 -268.9℃) 등에 비해 더 높은 비점을 갖기 때문에 분리 및 정제의 에너지 비용면에서 이점을 제공할 수 있다. 헥사플루오로에탄은 하위공정의 반응생성물이므로, 정제공정을 그대로 행할 수 있다. 보다 바람직하게는 불화수소가 풍부한 성분도 희석가스로 사용할 수 있다.

<53> 예를들면, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄 1몰과 불소 2몰의 반응으로부터 헥사플루오로에탄 1몰 및 불화수소 2몰을 생성한다. 목적물인 헥사플루오로에탄과 부생물인 불화수소의 비점차가 약 100℃이고 불화수소가 풍부한 성분을 부분 농축 등의 간단한 방법에 의해 얻을 수 있으므로, 이 성분을 사용하는 것이 경제적이다. 희석가스로 불화수소를 새롭게 첨가할 수도 있다. 또한, 상술한 것처럼, 불소가스를 사용하는 직접 불소화 방법에서 장시간의 반응동안 C-C결합의 절단 등에 의한 탄소의 생성 또는 침적이 발생하고, 이 탄소의 생성 또는 침적은 불소가스와의 급격한 반응 또는 폭발이 발생시킬 위험이 있다. 그러나, 희석가스로 불화수소를 사용함으로써, 탄소의 생성 또는 침적을 억제할 수 있다. 여기서, 불화수소가 풍부한 성분은 주성분으로 불화수소를 함유하는 성분을 나타낸다.

<54> 반응기질, 불소가스 및 희석가스의 존재하에서 상기 반응을 행할 수 있지만, 통상, 반응기에 도입하기전에, 반응기질 및 불소가스 중 어느 하나 또는 둘다를 희석가스로 희석한 후 반응기에 도입한다. 안전성을 고려하여, 반응기질 및 불소가스 둘다를 가능한 낮은 농도로 희석가스로 희석하는 것이 바람직하다.

<55> 불소가스와 반응을 행하는 경우, 반응기 주입구에서 1,1,1,2-테트라플루오로에탄의 농도는 4몰% 이하이고 반응기의 주입구에서 펜타플루오로에탄의 농도는 6몰% 이하인 것이 바람직하다. 이들 재료는 단독으로 또는 조합해

서 사용할 수 있다. 유기화합물과 불소가스가 반응하여 매우 높은 반응열이 발생되고, 이 반응열은 불소의 몰수에 비례하여 불소의 양이 커짐에 따라서 반응열이 커진다는 상술한 것을 고려하면, H의 F로의 치환량이 작을 수록 문제가 되는 반응열의 제어가 용이하므로 고가의 불소 사용량을 저감시킬 수 있다.

<56> 반응온도는 250~500℃가 바람직하고 반응압력은 0~3MPa가 바람직하다. 상기 압력은 게이지 압력을 의미한다.

<57> 상술한 희석가스의 존재하에서 1종 이상의 하이드로플루오로탄소와 불소가스를 사용하여 상기 반응을 행하는 경우, 반응온도도 불소화반응을 효과적으로 진행하기 위해 중요한 조건 중의 하나이다. 반응온도의 최적범위는 접촉시간 및 출발원료로 사용된 하이드로플루오로탄소의 종류에 따라 다를 수 있다. 예를들면, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 불소와 반응시키는 경우에, 접촉시간이 길면(접촉시간 15초), 약 50℃의 온도에서 반응이 시작되고, 약 250℃의 온도에서 전환율이 약 100%로 된다. 반응온도는 상승되어도 좋고 바람직하게는 250~500℃이다.

<58> 반응온도가 250℃미만이면, 하이드로플루오로탄소의 전환율이 감소될 수 있고, 반면에 반응온도가 500℃를 초과하면, C-C결합의 절단, 중합 등이 발생되어 생성물의 수율을 저하시킬 수 있고, 또한 반응기 등의 부식을 일으킬 수 있어 에너지비용을 상승시키므로 바람직하지 않다.

<59> 접촉시간은 특별히 제한되지 않지만, 예를들면 0.1~120초 범위내에서 접촉시간을 크게 할수록 보다 큰 반응기를 사용해야 하고, 이것은 비경제적이므로, 통상, 1~30초가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3~30초이다. 또한, 반응기질과 불소가스를 잘 혼합하는 것도 중요하다. 매우 반응성이 높은 불소가스를 상술한 것처럼 직접 불소화 방법에 사용하기 때문에, 기질인 유기화합물(특히 수소 함유 화합물)이 불소와 접촉할 때 연소 또는 폭발이 일어날 위험이 있다.

<60> 직접 불소화 반응에서, 기질인 유기 화합물로 수소를 함유하는 하이드로플루오로탄소를 사용하기 때문에, 하이드로플루오로탄소와 불소의 폭발을 방지하는 것이 중요한 점이다. 상기 폭발을 방지하기 위해, 혼합가스의 조성을 폭발범위 밖으로 유지하는 것이 필요하다. 본 발명자들은 하이드로플루오로탄소/불소 혼합물의 폭발범위를 측정하여, 펜타플루오로에탄의 농도의 하한은 약 6몰%이고 1,1,1,2-테트라플루오로에탄의 농도의 하한은 약 4몰%이라는 것을 발견하였다. 반응기 주입구에서 유기 화합물의 농도의 안전범위는 이 발견을 토대로 한정하였다.

<61> 반응계에 주입될 불소가스와 하이드로플루오로탄소의 몰비는 0.5~5.0의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0~3.0이다. 불소가스의 주입몰비가 0.5미만이면, 반응은 바람직하게 진행되지 않아 공정 효율이 열화되는 반면, 상기 몰비가 5.0을 초과하면, 상기 불소가스가 과잉으로 되어 그 수집용 설비가 필요하게 되어 비경제적인 공정이 된다. 불소와의 반응을 행하는 경우, 반응압력도 폭발 등의 위험을 억제하기 위해서 중요하다. 압력이 높아질수록 폭발의 위험이 증가하기 때문에, 저압하에서 반응을 행하는 것이 바람직하고, 0~3MPa의 범위가 바람직하다. 상기 반응기의 재질은 부식성 가스에 내성을 갖는 것이 바람직하고, 예를들면 니켈, 인코넬 및 하스텔로이를 들 수 있다.

<62> 예를들면, 하기 식(1)~(3)에서 나타낸 것처럼, 2개의 탄소원자를 갖는 염소화합물을 불소화촉매의 존재하에서 불화수소와 반응시켜 헥사플루오로에탄 또는 하이드로플루오로탄소를 생성한다.

<63> $CCl_2FCF_3+2HF \rightarrow CF_3CF_3+2HCl$ (1)

<64> $CClF_2CF_3+HF \rightarrow CF_3CF_3+HCl$ (2)

<65> $CHClFCF_3+HF \rightarrow CHF_2CF_3+HCl$ (3)

<66> 이 방법에서, 불순물인 염소 함유 화합물이 불화수소와 반응하여 $CF_3CF_3$ 또는 하이드로플루오로탄소를 생성한다. 상기 생성물은 $CF_3CF_3$, 하이드로플루오로탄소, 염화수소 및 불화수소를 주로 함유하는 혼합가스이고, 염화수소 및 불화수소 등의 산성분을 제거하는 것이 바람직하다. 산성분을 제거하는 방법으로서는, 예를들면, 상기 가스를 정제제와 접촉시키는 방법 또는 상기 가스를 물, 알칼리 수용액 등과 접촉시키는 방법을 사용할 수 있다. 산성분을 제거한 후, $CF_3CF_3$ 또는 하이드로플루오로탄소를 함유하는 가스를 제올라이트 등의 탈수제를 사용하여 탈수하는 것이 바람직하다. 산성분을 제거한 후 가스의 적어도 일부를 조 헥사플루오로에탄을 제조하는 공정 및/또는 조 헥사플루오로에탄을 증류 및 정제하는 공정으로 재순환하는 것이 바람직하다.

<67> 본 발명의 제조방법을 사용하여, 99.9997부피% 이상의 순도를 갖는 헥사플루오로에탄을 얻을 수 있다. 이 경우에, 불순물로 함유된 2개 이상의 탄소원자를 갖는 염소화합물의 함유량은 1부피 ppm이하이다. 헥사플루오로에탄의 순도 및 불순물의 함유량은 가스크로마토그래피(GC)나 가스크로마토그래피 질량 분석기(GC-MS) 등의 장치를

사용하여 분석할 수 있다.

<68> 본 발명의 제조방법을 사용하여 얻어진 고순도 헥사플루오로에탄의 용도에 대해서 이하에 기재한다.

<69> He, Ar 및 $N_2$ 등의 비활성가스 또는 $O_2$ 및 $NF_3$ 등의 가스로 고순도 헥사플루오로에탄 또는 그 혼합가스(본 발명에서는 이들은 "헥사플루오로에탄 제품"으로 총칭함)를 반도체소자의 제조방법에서 에칭공정시 에칭가스로 사용될 수 있고, 반도체소자의 제조에서 세정공정시 세정가스로 사용될 수 있다. LSI 및 TFT 등의 반도체소자의 제조공정에서, CVD, 스퍼터링 또는 증착법을 사용하여 박막 또는 후막을 형성한 후, 에칭하여 회로패턴을 형성한다. 박막 또는 후막을 형성하는 장치에서, 생성된 불필요한 침적물이 입자를 생성시키므로 양질의 막을 제조하기 위해서는 때때로 제거되어야 하기 때문에 장치의 내벽, 지그 등에 불필요하게 침적된 침적물을 제거하는 세정을 실시한다.

<70> 헥사플루오로에탄을 사용한 에칭을 플라즈마 에칭 및 마이크로웨이브 에칭 등의 각종 건조에칭 조건하에서 실시할 수 있고, 상기 헥사플루오로에탄을 He, $N_2$ 및 Ar 등의 비활성가스나 HCl, $O_2$, $H_2$, $F_3$ 및 $NF_3$ 등의 가스와 적정비로 혼합하여 사용해도 좋다.

## *실 시 예*

<72> 본 발명에 대해서 실시예를 참조하여 보다 상세하게 이하에 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 제한되지 않는다.

<73> 참조예(펜타플루오로에탄의 제조)

<74> 테트라클로로에틸렌($CCl_2$=$CCl_2$)을 크롬계 불소화촉매의 존재하에서 불화수소(HF)와 반응시켰다(제1반응)(반응압력:0.4MPa, 반응온도:320℃, HF/테트라클로로에틸렌=8(몰비)). 그런 다음, 상기 제1반응에서 주로 얻어진 디클로로트리플루오로에탄($CF_3CHCl_2$) 및 클로로테트라플루오로에탄($CF_3CHClF$)을 불화수소와 반응시켰다(제2반응)(반응압력:0.45MPa, 반응온도:330℃, HF/($CF_3CHCl_2$+$CF_3CHClF$)=6(몰비)). 상기 제2반응을 종료한 후, 산성분의 제거, 증류 및 정제를 공지의 방법에 의해 실시하여 주성분으로 펜타플루오로에탄을 함유하는 증류액을 얻었다. 이 증류액을 가스크로마토그래피로 분석였더니, 하기 표1에 나타낸 조성을 갖는 펜타플루오로에탄인 것을 발견하였다.

<75> 표1

| 화합물명 | 농도 (부피%) |
|---|---|
| $CF_3CHF_2$ | 99.9508 |
| $CHF_3$ | 0.0006 |
| $CH_2F_2$ | 0.0024 |
| $CF_3CHCl_2$ | 0.0009 |
| $CF_3CHClF$ | 0.0006 |
| $CF_3CClF_2$ | 0.0246 |
| $CF_3CH_3$ | 0.0194 |
| Others | 0.0007 |

<76>

<77> 실시예1(조 헥사플루오로에탄의 제조)

<78> 내경 20.6mm와 길이 500mm의 인코넬 600형 반응기(전기히터에 의한 가열방식을 사용; 불소가스로 온도 500℃에서 부동태화처리를 실시한 것임)에 총유속 30NL/h로 2개의 가스 주입구로부터 질소가스를 통과시켰다. 반응기의 온도를 380℃로 유지하였다. 그런 다음, 2개의 주입구로부터 총유속 50NL/h로 불화수소를 통과시키고, 참조예에서 얻어진 펜타플루오로에탄을 1개의 가스 주입구로부터 3.6NL/h의 유속으로 주입하였다. 또한, 불소가스를 다른 가스 주입구로부터 3.9NL/h의 유속으로 주입하여, 직접 불소화 반응을 실시하였다. 반응기로부터 증류해낸 가스를 수산화칼륨 수용액과 요오드화칼륨 수용액에 접촉시켜서 증류해낸 가스에 함유된 불화수소와 미반응된 불소가스 등의 산성분을 제거한 후 탈수제와 접촉시켜서 건조하였다. 건조후 가스를 냉각하에서 수집하고, 수집

된 가스를 증류탑으로 주입하였다. 상부로부터 저비점 성분을 증류해내고 하부로부터 도1에 나타낸 제1 증류탑의 하부 증류액으로 조 헥사플루오로에탄을 얻었다. 얻어진 조 헥사플루오로에탄의 조성을 표2에 나타낸다.

<79> 표2

| 화합물명 | 농도 (부피%) |
|---|---|
| $CF_3CF_3$ | 99.8326 |
| $CF_3CH_2F$ | 0.0007 |
| $CH_3CHF_2$ | 0.1225 |
| $CF_3CCl_2F$ | 0.0009 |
| $CF_3CClF_2$ | 0.0258 |
| $C_4F_{10}$ | 0.0162 |
| Others | 0.0013 |

<80>

<81> 실시예2(조 헥사플루오로에탄의 증류)

<82> 도1에서, 제1 증류탑 하부 증류액(1)에 상응하는 조 헥사플루오로에탄을 제2 증류탑(2)으로 도입하여 연속적으로 증류하고, 헥사플루오로에탄을 상부 증류액(3)으로 주로 회수하고 흡착정제장치(4)를 통과시켜, 고순도의 헥사플루오로에탄(5)을 얻었다. 표3에 그 조성을 나타낸다. 또한, 제2 증류탑 하부 증류액(6)으로 헥사플루오로에탄 혼합물을 얻었다. 그 조성을 표4에 나타낸다.

<83> 표3

| 화합물명 | 농도 (부피%) |
|---|---|
| $CF_3CF_3$ | 99.9998 |
| $CF_3CHF_2$ | <0.0001 |
| $CF_3CClF_2$ | <0.0001 |

<84>

<85> 표4

| 화합물명 | 농도 (부피%) |
|---|---|
| $CF_3CF_3$ | 95.2236 |
| $CF_3CH_2F$ | 0.0193 |
| $CF_3CHF_2$ | 3.3726 |
| $CF_3CCl_2F$ | 0.0248 |
| $CF_3CClF_2$ | 0.7104 |
| $C_4F_{10}$ | 0.4461 |
| Others | 0.0358 |

<86>

<87> 실시예3(촉매제조)

<88> 10L 용기에 순수 0.6L를 주입하고 교반하였다. 거기에 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 452g 및 $In(NO_3)_3 \cdot nH_2O$(n=약 5) 42g을 순수 1.2L에 용해하여 얻어진 용액 및 28% 암모니아수 0.31L를 2개의 수용액의 유속을 제어하여 반응액의 pH를 7.5~8.5로 유지하면서 약 1시간에 걸쳐서 적하하였다. 얻어진 슬러리를 여과에 의해 분리하고 여과에 의해 분리하여 얻어진 고체를 순수로 완전히 세정한 후, 120℃에서 12시간동안 건조하였다. 건조한 고체를 분쇄한 후 흑연과 혼합하고, 그 혼합물을 타정성형기로 펠렛으로 형성하였다. 상기 펠렛을 질소기류하에서 400℃에서 4시간

동안 소성하여 촉매 전구체를 얻었다. 얻어진 촉매 전구체를 인코넬제 반응기에 충진하고, 먼저 대기압하 350℃에서 질소로 희석된 불화수소기류하에서 불소화처리(촉매의 활성)를 실시한 후, 100% 불화수소기류하, 또 질소로 희석된 불화수소기류하에 450℃에서 불소화처리(촉매의 활성)를 실시하여, 촉매를 제조하였다.

<89> 실시예4(헥사플루오로에탄 혼합물(6)의 불소화 반응)

<90> 도1에 나타낸 것처럼, 내경 1인치 및 길이 1m의 인코넬 600형 반응기(7)에 실시예3에서 얻어진 촉매 120ml를 충진하고, 질소를 통과시키면서 450℃의 온도를 유지하였다. 거기에, 불화수소를 2.8NL/hr로 주입한 후, 실시예2에서 얻어진 헥사플루오로에탄 혼합물을 함유하는 제2 증류탑 하부 증류액(6)을 2.8NL/hr로 주입하였다. 이후, 질소가스의 주입을 중단하고 반응을 시작하였다. 약 4시간 후, 반응기로부터 배출가스를 산성분 제거장치(8)를 통과시키고, 얻어진 정제가스(9)를 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 표5에 나타낸 조성을 갖는 가스를 얻었다.

<91> 표5

| 화합물명 | 농도 (부피%) |
|---|---|
| $CF_3CF_3$ | 96.0876 |
| $CF_3CH_2F$ | 0.0189 |
| $CF_3CHF_2$ | 3.3688 |
| $CF_3CCl_2F$ | 0.0002 |
| $CF_3CClF_2$ | 0.0365 |
| $C_4F_{10}$ | 0.4482 |
| Others | 0.0398 |

<92>

<93> 이들 결과로부터 명확한 것처럼, 조 헥사플루오로에탄에 함유된 2개의 탄소원자를 갖는 염소화합물의 약 95%를 불소화반응에 의해 헥사플루오로에탄으로 전환되었고, 이것은 염소 함유 화합물이 농축되는 것을 방지할 수 있어 유닛 생산성이 향상되었음을 나타낸다.

<94> 또한, 정제후의 가스를 증류계로 재순환하였지만, 고순도 헥사플루오로에탄(5)의 조성은 실시예2에 나타낸 조성에서 변화되지 않았고, 2개의 탄소원자를 갖는 염소화합물의 농도가 1부피 ppm 이하이었다. 또한, 상기 정제된 가스를 반응공정(불소가스에 의한 직접 불소화공정)으로 재순환한 결과, 정제된 가스에 함유된 펜타플루오로에탄의 약 99%가 불소가스와의 반응에 의해 헥사플루오로에탄으로 전환되었다.

## *산업상 이용 가능성*

<95> 본 발명에 의해, 반도체 소자의 제조공정에서 세정가스로 주로 사용될 수 있는 공업적으로 유리한 헥사플루오로에탄의 제조방법 및 이 헥사플루오로에탄의 용도를 제공할 수 있다.

## *도면의 간단한 설명*

<71> 도1은 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 장치의 개략도이다.

## 도면

### 도면1

