



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0130548
(43) 공개일자 2018년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/455 (2006.01) *C23C 16/54* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C23C 16/45551 (2013.01)
C23C 16/545 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7031466

(22) 출원일자(국제) 2017년03월24일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2018년10월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2017/024096

(87) 국제공개번호 WO 2017/172531
국제공개일자 2017년10월05일

(30) 우선권주장
62/316,886 2016년04월01일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자
라이온즈 크리스토퍼 에스
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

닷지 빌 에이치
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
제일특허법인(유)

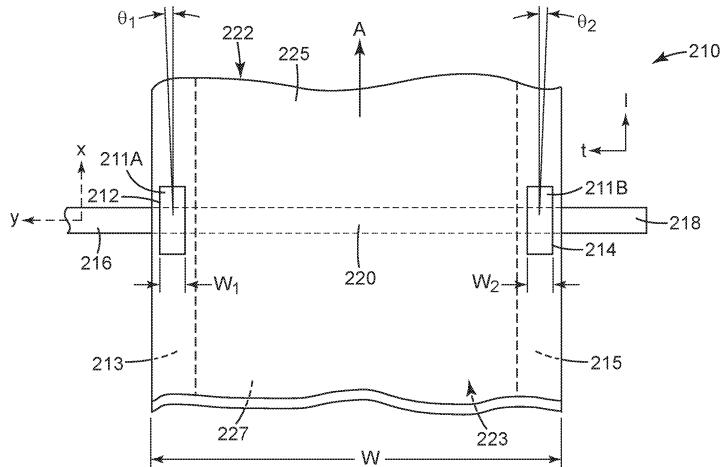
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 룰-투-룰 원자 층 침착 장치 및 방법

(57) 요약

방법이 제공된다. 본 방법은 기재의 제1 표면 상의 제1 에지 영역을 제1 지지 롤러와 맞물리게 하는 단계; 기재의 제1 표면 상의 제2 에지 영역을 제2 지지 롤러와 맞물리게 하는 단계; 기재를 제1 및 제2 지지 롤러 위로 이송하는 단계; 기재 상에 박막을 형성하기 위해 하기 일련의 단계를 반복하는 단계: (a) 기재를 제1 전구체에 노출시키는 단계, 및 (b) 기재를 제1 전구체에 노출시킨 후에 기재에 반응성 종(reactive species)을 공급하는 단계; 및 박막 상에 증기를 침착시켜 박막 상에 코팅을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

스파그놀라 조셉 씨

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

제리 글렌 에이

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

고얄 아미타 알

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

스완슨 로날드 피

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

돕스 제임스 엔

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

기재의 제1 표면 상의 제1 에지 영역을 제1 지지 롤러와 맞물리게 하는 단계 - 상기 제1 지지 롤러는 샤프트의 제1 단부 상에서 회전가능하고, 상기 기재는 그의 폭보다 실질적으로 더 큰 길이를 가짐 -;

상기 기재의 제1 표면 상의 제2 에지 영역을 제2 지지 롤러와 맞물리게 하는 단계 - 상기 제2 지지 롤러는 상기 샤프트의 제1 단부에 반대편인 상기 샤프트의 제2 단부 상에서 회전가능하고, 상기 기재의 폭의 약 50% 이상을 포함하는, 상기 제1 롤러와 상기 제2 롤러 사이의 중심 영역에는 롤러로부터의 지지가 없음 -;

상기 기재를 상기 제1 및 제2 지지 롤러 위로 이송하는 단계;

상기 기재 상에 박막을 형성하기에 충분한 횟수 동안 하기 일련의 단계를 반복하는 단계:

(a) 상기 기재를 제1 전구체에 노출시키는 단계, 및

(b) 상기 기재를 상기 제1 전구체에 노출시키는 단계 후에 상기 기재에 반응성 종(reactive species)을 공급하여 상기 제1 전구체와 반응시키는 단계 - 상기 박막은 상기 제1 전구체와 상기 반응성 종의 반응 생성물로서 형성됨 -; 및

상기 박막 상에 증기를 침착시켜 상기 박막 상에 코팅을 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 박막 상에 증기를 침착시키는 단계 전에 상기 기재를 냉각하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 기재를 상기 제1 전구체에 노출시키는 단계 전에 상기 기재를 가열하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기재의 제1 표면에 반대편인 상기 기재의 제2 표면은 상기 반응성 종과 실질적으로 접촉하지 않는, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 박막 상에 증기를 침착시키는 단계는 상기 박막이 상기 기재의 폭의 50% 초과를 넘는 고체 표면과 접촉하기 전에 발생하는, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 박막은 1 nm 내지 100 nm의 두께를 갖는, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반복하는 단계는, (c) 단계 (b) 후에, 상기 기재를 제2 전구체에 노출시키는 단계, 및 (d) 상기 기재를 제2 전구체에 노출시키는 단계 후에 상기 기재에 반응성 종을 공급하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지지 롤러들 중 적어도 하나를 상기 기재의 이동 방향에 대해 소정 각도로 배향시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응성 종은 화학적 화합물에 에너지를 인가함으로써 생성되는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응성 종은 화학적 화합물을 플라즈마에 도입함으로써 생성되는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 박막은 원자 층 침착에 의해 침착되는, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 박막이 침착되기 전에 상기 기재 상에 증기를 침착시켜 상기 기재의 제1 표면 상에 코팅을 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기재 상에 증기를 침착시키는 단계 전에 플라즈마를 공급함으로써 상기 기재의 제1 표면을 전처리하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 박막 또는 상기 기재의 제1 표면 상의 상기 코팅을 경화시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 15

제1 전구체가 도입되는 제1 구역;

제2 전구체가 도입되는 제2 구역;

반응성 종이 생성되는, 상기 제1 구역과 상기 제2 구역 사이의 제3 구역;

상기 기재의 단일 주 표면과 접촉하는 적어도 2개의 지지 롤러를 포함하는 기재 이송 기구 - 상기 기재는 제1 및 제2 에지를 갖고, 상기 지지 롤러는,

상기 기재의 제1 에지 영역과 접촉하는 제1 지지 롤러, 및

상기 기재의 제2 에지 영역과 접촉하는 제2 지지 롤러를 포함하고,

상기 기재는 상기 기재의 폭의 약 50% 이상을 포함하는, 상기 제1 지지 롤러와 상기 제2 지지 롤러 사이의 비-접촉 영역(un-contacted region)을 포함함 -; 및

증기를 생성하기 위한 증기 공급원을 포함하는 증기 처리 시스템을 포함하는, 시스템.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 기재를 가열하기 위한 가열 시스템을 추가로 포함하는, 시스템.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 기재를 냉각하기 위한 냉각 시스템을 추가로 포함하는, 시스템.

청구항 18

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 증기로부터 상기 기재 상에 침착된 액체 단량체 또는 액체 울리고머의 중합을 개시하도록 구성된 경화원(curing source)을 추가로 포함하는, 시스템.

청구항 19

제15항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 반응성 종을 상기 제3 구역에 공급하기 위한 자유 라디칼 생성기를 추가로 포함하는, 시스템.

청구항 20

제15항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기재의 이동 방향에서의 변화 동안 상기 기재를 지지하기 위한 아이들러 롤러를 추가로 포함하는, 시스템.

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

[0001]

기체, 액체 및 기타 환경적 요인들이 식품, 의료용품, 전기 디바이스 및 의약품과 같은 다양한 제품의 품질 저하를 야기할 수 있다. 배리어 필름은 제품의 제조, 보관 또는 사용 중에 포장을 통해 산소 및 물과 같은 기체 또는 액체의 침투를 방지하거나 제한하기 위해 민감한 제품과 연관된 포장 위에 또는 포장 내에 포함되어 왔다. 예를 들어, 가요성 배리어-코팅된 종합체 필름은 수증기 및 산소의 유입에 민감한 구성요소를 갖는 전자 디바이스에 사용되어 왔다. 배리어 필름 기술에 대한 시장 응용들에는, 예를 들어, 가요성 박막 및 유기 광기전 태양 전지, 디스플레이 및 고체 상태 조명에 사용되는 유기 발광 다이오드(OLED), 및 양자점과 함께 다른 기술이 포함된다. 이전에 원자 층 에피택시(atomic layer epitaxy, "ALE")로 알려진 원자 층 침착(atomic layer deposition, "ALD")은, 반도체 접착 회로 제조 시, 전자발광(EL) 디스플레이 패널을 제조하는 데 사용하기 위해, 그리고 다른 목적들을 위해 알려진 박막 침착 공정이다. 배리어 필름은, 가요성이며, 경량이며, 내구성이 있고, 저비용 연속 롤-투-롤(roll-to-roll) 처리가 가능하기 때문에 유리에 비해 이점을 제공한다. 공기 및 수분의 침투에 대해 효과적인 배리어 층의 제조가 공지되어 있지만, 배리어 필름을 제조하기 위한 보다 양호한 공정 및 시스템에 대한 필요성이 있다.

발명의 내용

[0002]

본 발명은 롤-투-롤 ALD 시스템 및 배리어 필름을 제조하는 방법에 관한 것이다. 현재의 발명의 시스템 및 방법은 매우 다양한 기재 상에서 매우 고속의 침착을 가능하게 할 수 있고, 권취(wind-up) 및 후속하는 후처리를 통해 배리어 필름의 성능을 유지시킬 수 있다.

[0003]

제1 태양에서, 방법이 제공된다. 본 방법은 기재의 제1 표면 상의 제1 에지 영역을 제1 지지 롤러와 맞물리게 하는 단계 - 상기 제1 지지 롤러는 샤프트의 제1 단부 상에서 회전가능하고, 상기 웨브 재료는 그의 폭보다 실질적으로 더 큰 길이를 가짐 -; 상기 기재의 제1 표면 상의 제2 에지 영역을 제2 지지 롤러와 맞물리게 하는 단계 - 상기 제2 지지 롤러는 상기 샤프트의 제1 단부에 반대편인 상기 샤프트의 제2 단부 상에서 회전가능하고, 상기 기재의 폭의 약 50% 이상을 포함하는, 상기 제1 롤러와 상기 제2 롤러 사이의 중심 영역에는 롤러로부터의 지지가 없음 -; 상기 기재를 상기 제1 및 제2 지지 롤러 위로 이송하는 단계; 상기 기재 상에 박막을 형성하기에 충분한 횟수 동안 하기 일련의 단계를 반복하는 단계: (a) 상기 기재를 상기 제1 전구체에 노출시키는 단계, 및 (b) 상기 기재를 상기 제1 전구체에 노출시키는 단계 후에 상기 기재에 반응성 종(reactive species)을 공급하여 상기 제1 전구체와 반응시키는 단계 - 상기 박막은 상기 제1 전구체와 상기 반응성 종의 반응 생성물로서 형성됨 -; 및 상기 박막 상에 증기를 침착시켜 상기 박막 상에 코팅을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0004]

다른 태양에서, 시스템이 제공된다. 본 시스템은 제1 전구체가 도입되는 제1 구역; 제2 전구체가 도입되는 제2 구역; 반응성 종이 생성되는, 상기 제1 구역과 상기 제2 구역 사이의 제3 구역; 상기 기재의 단일 주 표면과 접촉하는 적어도 2개의 지지 롤러를 포함하는 기재 이송 기구 - 상기 기재는 제1 및 제2 에지를 갖고, 상기 지지 롤러는 상기 기재의 제1 에지 영역과 접촉하는 제1 지지 롤러, 및 상기 기재의 제2 에지 영역과 접촉하는 제2 지지 롤러를 포함하고, 상기 기재는 상기 기재의 폭의 약 50% 이상을 포함하는, 상기 제1 지지 롤러와 상기 제2 지지 롤러 사이의 비-접촉 영역(un-contacted region)을 포함함 -; 및 증기를 생성하기 위한 증기 공급원을 포함하는 증기 처리 시스템을 포함할 수 있다.

[0005]

상기 발명의 내용은 본 발명의 각각의 개시된 실시예 또는 모든 구현예를 기술하고자 하는 것은 아니다. 이하의 도면 및 상세한 설명은 예시적인 실시예를 더 구체적으로 예시한다.

도면의 간단한 설명

[0006] 명세서 전체에 걸쳐, 동일한 참조 번호가 동일한 요소를 지시하는 첨부 도면을 참조한다.

도 1은 롤-투-롤 ALD를 위한 시스템 및 방법을 예시하는 일 실시예의 개략 단면도를 도시한다.

도 2는 기재 이송 기구의 일 실시예의 개략적인 위에서 본 도면을 도시한다.

도면은 반드시 일정한 축척으로 작성된 것은 아니다. 도면들에서 사용되는 동일한 도면 부호들은 동일한 구성 요소들을 지칭한다. 그러나, 주어진 도면에서 구성요소를 지칭하기 위한 도면부호의 사용은 동일한 도면부호로 표기된 다른 도면의 그 구성요소를 제한하도록 의도되지 않음이 이해될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 정의된 용어에 대한 하기의 용어해설의 경우, 청구범위 또는 본 명세서의 어딘가 다른 곳에서 상이한 정의가 제공되지 않는 한, 이들의 정의가 전체 출원에 적용되어야 한다.

용어해설

[0009] 대부분은 잘 알려져 있지만 일부 설명을 필요로 할 수 있는 소정의 용어가 본 명세서 및 청구범위 전체에 걸쳐 사용된다. 하기를 이해하여야 한다:

[0010] 수치값 또는 형상과 관련하여 용어 "약" 또는 "대략"은 수치값 또는 특성 또는 특징의 +/- 5%를 의미하지만, 정확한 수치값을 명확히 포함한다. 예를 들어, "약" 1 Pa-sec의 점도는 0.95 내지 1.05 Pa-sec의 점도를 지칭하지만, 또한 명확하게는 정확히 1 Pa-sec의 점도를 포함한다.

[0011] 특성 또는 특징과 관련하여 용어 "실질적으로"는 특성 또는 특징이, 그러한 특성 또는 특징과 정반대의 것이 나타나는 것보다 더 큰 정도로 나타난다는 것을 의미한다. 예를 들어, "실질적으로" 투명한 기재는 투과시키지 못하는 (예를 들어, 흡수하고 반사하는) 것보다 더 많은 복사선(예를 들어, 가시광)을 투과시키는 기재를 말한다. 따라서, 기재 표면 상에 입사하는 가시광의 50% 초과를 투과시키는 기재는 실질적으로 투명하지만, 그 표면에 입사하는 가시광의 50% 이하를 투과시키는 기재는 실질적으로 투명한 것이 아니다.

[0012] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.8, 4 및 5를 포함한다).

[0013] 도 1은 배리어 필름을 제조하기 위한 공정을 예시하는, 시스템(100)의 도면이다. 시스템(100)은 불활성 환경 내에 포함될 수 있고, 기재(114)의 입력 롤로부터 기재(114)를 풀어내기 위한 언와인더(unwinder) 롤러(110) 및 가동 웨브를 수용 및 이동하기 위한 냉각 드럼(112)을 포함할 수 있다. 기재 전처리원(substrate pretreating source)(116)은, 예를 들어 기재(114)에 플라즈마를 공급하는, 기재(114)의 표면 처리를 제공할 수 있다. 증기 처리 시스템(118)은 기재(114)가 냉각 드럼(112) 위로 지나갈 때 증기를 생성하여 기재(114) 상에 증기를 침착시키기 위한 증기 공급원을 포함한다. 기재(114)가 냉각 드럼(112) 위로 지나갈 때, 증기가 기재(114) 상에 침착되어 기재(114)의 제1 표면 상에 코팅을 형성할 수 있다. 냉각 드럼(112)에는 냉각 시스템, 예를 들어 적어도 냉각 드럼(112)의 표면이 온도 제어되도록 하는 열전달 유체 순환이 제공될 수 있으며, 이에 의해, 기재(114) 상으로의 증기의 응축, 반응 및/또는 다른 형태의 침착을 촉진시킬 수 있다. 일부 실시예에서, 시스템(100)은 하나 이상의 경화원(curing source)(120)을 추가로 포함할 수 있다. 경화원(120)은 증기로부터 기재(114) 상에 침착된 액체 단량체 또는 액체 올리고머의 중합을 개시할 수 있다. 본 발명의 시스템에서 유용한 경화원(120)은 예를 들어 열원, UV 방사원, e-빔 방사원, 및 플라즈마 방사원 중 하나 이상을 포함한다. 냉각 드럼(112)이 화살표(122)에 의해 도시된 방향으로 기재(114)를 전진시킴에 따라, 기재(114) 상에 침착된 증기 코팅은 경화원(120)에 의해 경화되어 기재(114) 상에 베이스 중합체 층을 형성할 수 있다. 일부 실시예에서, 시스템(100)은 기재(114) 상으로의 박막의 ALD 침착 전에 기재(114)를 가열하기 위한 가열 시스템(124)을 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 시스템에서 유용한 가열 시스템(124)은 예를 들어 적외선 가열원, 가열 드럼, 전도성 가열원 및 유도 가열기 중 하나 이상을 포함한다. 일부 실시예에서, 기재(114)는 50 내지 150°C의 범위로 가열될 수 있다. 일부 실시예에서, 기재(114)는 70 내지 100°C의 범위로 가열될 수 있다. 일부 실시예에서, 기재(114)는 100°C로 가열될 수 있다. 일부 실시예에서, 기재(114)는 80°C로 가열될 수 있다.

[0014] 기재(114)가 가열된 후에, 기재(114)는 기재(114) 상에 박막을 침착하기 위해 ALD 코팅 시스템(126) 내로 전진된다. 도 2를 참조하면, ALD 코팅 시스템(126)은 반응성 종이 생성되는 제3 구역(138)에 의해 각각 분리된 제1

및 제2 전구체 구역(128, 130)을 포함한다. 사용 시, 반응성 제1 및 제2 전구체 기체(전구체 1 및 전구체 2)가 제1 및 제2 전구체 전달 시스템(132, 134)으로부터 각각의 제1 및 제2 전구체 구역(128, 130)으로 도입된다. 전구체 전달 시스템(132, 134)은 전구체 구역(128, 130)의 외부 또는 내부에 위치된 전구체 공급원 컨테이너(미도시)를 포함할 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 전구체 전달 시스템(132, 134)은 전구체 구역(128, 130) 내로 전구체 기체를 공급하기 위한 배관, 펌프, 밸브, 텅크 및 다른 관련 장비를 포함할 수 있다. 화합물 전달 시스템(136)이 제3 구역(138) 내에 화합물을 주입하여 반응성 종을 생성하기 위해 유사하게 포함된다.

[0015] 도 1에 도시된 실시예에서, 전구체 구역(128, 130) 및 제3 구역(138)은 제1 및 제2 분할기(142, 144)에 의해 분할된 외부 반응 챔버 하우징 또는 용기(140)에 의해 한정되고 경계지어진다. 다른 실시예에서, ALD 코팅 시스템(126)은 추가 구역, 예를 들어 전구체 구역(128)과 구역(138) 사이의 격리 구역 및 전구체 구역(130)과 구역(138) 사이의 격리 구역을 포함할 수 있다. 제1 분할기(142)를 통과하는 일련의 제1 통로(146)가 기재(114)의 일반적인 이동 방향을 따라 이격되어 있고, 대응하는 일련의 제2 통로(148)가 제2 분배기(144)를 통해 제공된다. 통로(146, 148)는 기재(114)가 제1 및 제2 전구체 구역(128, 130) 사이에서 전후로 여러 번, 그리고 제3 구역(138)을 통해 매번 통과하도록 배열되고 구성된다. 웨브 기재의 경우, 통로(146, 148)는, 바람직하게는, 기재(114)의 두께보다 약간 더 큰 폭(도 1에는 과장되어 있음), 및 도 1의 평면 내로 연장(즉, 페이지에 수직)되고 기판의 폭보다 약간 더 큰 길이(미도시)를 갖는 슬릿(slit)을 포함한다. 따라서, 제3 구역(138)은, 바람직하게는, 제1 분배기(142)에 의해 제1 전구체 구역(128)으로부터 그리고 제2 분배기(144)에 의해 제2 전구체 구역(130)으로부터 분리(비록 불완전하지만)된다.

[0016] 일련의 플라즈마 또는 다른 자유 라디칼-발생 생성기(150)가 제3 구역(138)과 작동 가능하게 연관되는데, 여기서 150W 내지 1500W에서 작동하는 자유 라디칼 생성기(150)는 화합물(136)로부터 반응성 종을 생성한다. 라디칼 생성기(150)는 무선 주파수(RF) 플라즈마 생성기, 마이크로파 플라즈마 생성기; 직류 전류(DC) 플라즈마 생성기, 또는 UV 광원을 포함할 수 있으며, 바람직하게는, 예를 들어 플라즈마에 의해 제3 구역(138) 내의 제자리에 라디칼 종의 집단을 연속적으로 생성한다. 일부 실시예에서, 라디칼 생성기(150)는 기재(114)의 단지 하나의 표면이 반응성 종과 접촉할 수 있도록 제3 구역(138) 내에 위치설정된다. 반응성 종은 활성화된 산소, 오존, 물, 활성화된 질소, 암모니아 및 활성화된 수소를 포함할 수 있지만 이로 제한되지는 않는다. 일부 실시예에서, 반응성 종은 화학적 화합물(136)에 에너지를 인가함으로써, 예를 들어, 건조한 산소-함유 화합물을 열분해(cracking)하여 활성화된 산소 종을 생성함으로써 생성될 수 있다. 그러한 실시예들 중 일부 실시예에서, 플라즈마 생성기(예컨대, DC 플라즈마 공급원, RF 플라즈마 공급원 또는 유도-결합된 플라즈마 공급원)는 건조 기체상 산소-함유 화합물(예를 들어, 질소(N_2) 및/또는 다른 적합한 불활성 캐리어 기체가 첨가된 상태 또는 첨가되지 않은 상태의, 건조 공기, O_2 , CO_2 , CO , NO , NO_2 , 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물)을 활성화 및 분해할 수 있다. 일부 다른 실시예에서, 산소-함유 화합물, 예를 들어, 과산화수소, 물 또는 이들의 혼합물은 비-플라즈마 활성화(예컨대, 열처리)를 통해 분해되거나 열분해될 수 있다. 또 다른 실시예에서, 오존은 기재 또는 기재 경로에 대해 원격으로 또는 근접하게 (예컨대, 코로나 방전을 통해) 생성되어, 오존이 기재 표면에 공급되도록 할 수 있다. 일부 실시예에서, 반응성 종은 화학적 화합물을 플라즈마에 도입함으로써 생성될 수 있다.

[0017] 일부 실시예에서, 제1 전구체는 전구체 구역(128) 내로 공급된다. 기재(114)가 제1 전구체 구역(128)에 진입함에 따라, 기재(114)의 표면(166)은 제1 전구체(132)가 기재 표면에 화학 흡착되도록 제1 전구체(132)에 노출되어, 반응성 종과 반응하는 화학 흡착된 종을 표면에 남긴다. 기재(114) 상에 제1 전구체를 침착한 후, 기재(114)는 이어서 제3 구역(138)으로 진입하는데, 일부 실시예에서, 제3 구역은 화합물(136)로부터 형성된 플라즈마 내에 생성된 반응성 종을 공급받는다. 제2 전구체는 전구체 구역(130)에 진입한다. 기재(114)는 전구체 구역(130)에 진입하고 제2 전구체에 노출된다. 이어서, 기재(114)는 박막이 기재(114) 상에 형성되기 전에 미리 결정된 추가 횟수만큼 제3 구역(138) 및 전구체 구역(128)을 횡단한다. 일부 실시예에서, 기재(114)는, 이어서, 박막 기재(114)를 형성하기 위해 2회 또는 그 이상의 추가 횟수 사이에서 제3 구역(138) 및 전구체 구역(128)을 횡단한다. 일부 실시예에서, 기재(114)는, 이어서, 박막 기재(114)를 형성하기 위해 2회 내지 5회의 추가 횟수 사이에서 제3 구역(138) 및 전구체 구역(128)을 횡단한다. 일부 실시예에서, 박막의 두께는 100 nm 이하, 80 nm 이하, 60 nm 이하, 50 nm 이하, 30 nm 이하, 또는 20 nm 이하일 수 있다. 일부 실시예에서, 박막의 두께는 적어도 1nm, 적어도 3nm, 적어도 5nm 또는 적어도 10nm일 수 있다. 일부 실시예에서, 박막의 두께는 1nm 내지 100nm, 3nm 내지 80nm, 3nm 내지 60nm, 3nm 내지 50nm, 3nm 내지 30nm 또는 3nm 내지 20nm일 수 있다.

[0018] 시스템(100)의 기재 이송 기구(151)는, 전구체 구역(128)을 따라 이격된 제1 지지 롤러 세트(152) 및 제2 지지 롤러 세트(152a)(도 1에 도시되지 않음)를 포함하는, 기재(114)를 안내하기 위한 다수의 회전 안내부(turning

guide)를 포함하는 캐리지를 포함한다. 기재 이송 기구(150)는 기재(114)의 운동 방향에서의 변화 동안 기재를 지지하는 데 사용될 수 있는 아이들러 롤러 세트(154)를 추가로 포함할 수 있다.

[0019] 시스템(100)은 기재(114)가 ALD 코팅 시스템(126)을 빠져 나온 후에 기재를 냉각시키기 위한 기재 냉각 시스템(156)을 추가로 포함할 수 있다. 시스템(100)은 냉각된 기재(114)를 수용하고 이동시키기 위한 냉각 드럼(158)을 추가로 포함할 수 있다. 추가적인 증기 처리 시스템(160)이 시스템(100)에 포함될 수 있는데, 이 증기 처리 시스템(160)은 기재(114)가 냉각 드럼(158) 위로 지나갈 때 증기를 생성하고 기재(114)의 표면(166) 상에 형성된 박막 상에 증기를 침착시키기 위한 증기 공급원을 포함한다. 냉각 드럼(158)에는 기재 냉각 시스템, 예를 들어 적어도 냉각 드럼(158)의 표면이 온도 제어되도록 하는 열전달 유체 순환이 제공될 수 있으며, 이에 의해, 기재(114) 상으로의 증기의 응축, 반응 및/또는 다른 형태의 침착을 촉진시킬 수 있다. 일부 실시예에서, 시스템(100)은 하나 이상의 경화원(162)을 추가로 포함할 수 있다. 경화원(162)은 증기로부터 박막 상에 침착된 액체 단량체 또는 올리고머의 중합을 개시하여 코팅을 형성할 수 있다. 시스템(100)은 코팅된 기재(114)를 수용하고 기재(114)를 테이크업 롤(take-up roll) 내로 코일링하기 위한 와인더 롤러(164)를 포함할 수 있다.

[0020] 도 2를 참조하면, 기재 이송 기구(210)의 개략적인 위에서 본 도면은 그의 각각의 샤프트(216, 218)를 중심으로 회전하는 적어도 2개의 롤러(212, 214)를 포함한다. 다양한 실시예에서, 지지 롤러(212, 214)는 샤프트(216, 218) 상의 롤러 베어링 상에서 회전할 수 있거나, 샤프트(216, 218) 상에서 구동될 수 있다. 일부 실시예에서, 롤러는 단일 샤프트(220)를 중심으로 회전할 수 있다. 기재 이송 기구(210) 내의 지지 롤러(212, 214) 중 적어도 하나가 "외향으로 토잉(toed outward)"되고, 샤프트(216, 218)의 종축 y에 수직한 방향 x에 대해 평면 x-y 내에서 각도 Θ 로 위치된다. 도 2의 실시예에서, 기재(222)의 이동 방향 x에 대해, 롤러(212)는 각도 Θ_1 으로 비스듬히 놓이고 롤러(214)는 각도 Θ_2 로 비스듬히 놓인다. 다양한 실시예에서, $\Theta_1 = \Theta_2$ 일 필요는 없으며, Θ_1 및 Θ_2 는 약 0° 초과 내지 약 6°, 또는 약 0° 초과 내지 약 2°, 또는 약 0° 초과 내지 약 1°, 또는 약 0.2° 내지 약 0.8°로부터 독립적으로 선택될 수 있다.

[0021] 그의 폭 w보다 상당히 더 긴 길이 l을 가진 기재(222)가 화살표 A의 방향으로 그의 길이 l을 따라 이동하고, 지지 롤러(212, 214)를 횡단한다. 지지 롤러(212, 214)는 각각 기재(222)의 폭 w보다 상당히 더 작은 폭 w_1 , w_2 를 갖는다. 도 2의 실시예에서, 지지 롤러(212, 214)는 기재(222)의 제1 표면(223)과 접촉하지만, 다른 실시예에서는 기재(222)의 제1 표면(223)에 대향하는 제2 표면(225)과 접촉할 수 있다. 일부 실시예에서, 지지 롤러(212, 214)는 기재(222)의 양면(223, 225)과 접촉할 수 있다. 기재(222)와 접촉하는 지지 롤러(212, 214)의 표면(211A, 211B)은 천연 및 합성 고무, 실리콘, 중합체 재료, 금속 등을 포함하지만 이로 제한되지 않는 매우 다양한 재료로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 일부 실시예에서, 지지 롤러(212, 214)의 표면(211A, 211B)은 기재(222)와의 계면에서 정지 마찰 계수를 변경시키기 위해 o-링 또는 슬리브를 포함할 수 있다.

[0022] 지지 롤러(212, 214)는 기재(222)의 제1 표면(223)의 서로 반대편에 있는 에지(213, 215)의 적어도 일부분과 접촉한다. 기재(222)의 제1 표면(223)의 중심 영역(227)은 지지 롤러(12, 14)와 접촉하지 않고, 임의의 롤러에 의해 지지되지 않는 상태로 유지된다. 다양한 실시예에서, 기재(222)의 서로 반대편에 있는 에지(213, 215)는 지지 롤러(212, 214)와 실질적으로 동일한 폭이 되도록 독립적으로 선택될 수 있고, 의도된 응용에 따라, 상당히 더 넓을 수 있다. 다양한 실시예에서, 기재(222)의 제1 표면(223)의 중심 영역은 기재(222)의 폭 w의 약 50% 내지 약 98%, 또는 폭 w의 약 70% 내지 약 95%, 또는 약 80% 내지 약 90%이다. 임의의 이론에 구애되고 싶지는 않지만, 현재 입수가능한 증거는, 롤러들 중 적어도 하나의 롤러의 외향으로 토잉된 배향이 기재(222)를 그의 길이 l에 수직한 횡방향 t로 완만하게 당기고, 이는 기재(222) 내의 장력을 유지시키고, 기재(222)를 이송하기에 충분한 지지 롤러(212, 214)와 서로 반대편에 있는 에지(213, 215) 사이의 맞물림을 유지시키는 데 도움을 준다는 것을 나타낸다.

[0023] 본 명세서에 기술된 시스템 및 방법에서의 사용을 위해 적합한 기재(114)는 롤-투-롤 가공이 가능한 가요성 재료, 예컨대 종이, 중합체 재료, 금속 호일, 및 그의 조합물을 포함한다. 적합한 중합체성 기재는 각종 폴리올레핀, 예컨대 폴리프로필렌, 각종 폴리에스테르(예컨대, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴루오렌 폴리에스테르), 폴리메틸메타크릴레이트 및 기타 중합체, 예컨대 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리카르보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에테르술폰, 폴리에스테르카르보네이트, 폴리에테르아미드, 폴리아릴레이트, 폴리아미드, 비닐, 셀룰로오스 아세테이트, 및 폴루오로중합체를 포함한다.

[0024] 적합한 제1 전구체(132) 및 제2 전구체(134)는 미국 특허 공개 제2014/0242736호에 기재된 것들을 포함할 수 있다. 제1 전구체(132)의 비제한적인 예는 하기와 같은 화합물을 포함하는 비-하이드록실화 실리콘-함유 전구체

들을 포함할 수 있다:

[0025] 트리스(다이메틸아미노)실란(SiH[N(CH₃)₂]₃); 테트라(다이메틸아미노)실란(Si[N(CH₃)₂]₄); 비스(삼차-부틸아미노)실란(SiH₂[HNC(CH₃)₃]₂); 트라이실릴아민((SiH₃)₃N) (L'Air Liquide S.A.로부터 상표명 TSA로 입수가능); 실란다이아민, N,N,N',N' -테트라에틸(SiH₂[N(C₂H₅)₂]₂) (L'Air Liquide S.A.로부터 상표명 SAM.24TM로 입수 가능); 및 헥사키스(에틸아미노)다이실란(Si₂(NHC₂H₅)₆) (L'Air Liquide S.A.로부터 상표명 AHEADTM로 입수 가능). 제2 전구체(134)의 비제한적인 예는 금속-함유 전구체들, 예를 들어 금속 할라이드 화합물(예컨대, 사염화 티타늄, 테트라키스(다이메틸아미노)주석(TDMASn), 지르코늄 삼차-부록시드, 티타늄 테트라아이소프로록시드, 또는 TiCl₄), 및 금속유기 화합물(예컨대, 다이에틸아연(DEZ) 또는 Zn(C₂H₅)₂) 및 트라이메틸알루미늄(TMA))을 포함할 수 있다.

[0026] 일부 실시예에서, 증기 처리 시스템(118, 160)의 증기 공급원은 액체를 증발시킬 수 있는 임의의 장치로서 구성될 수 있다. 적합한 증기 공급원으로는, 예를 들어, 가열조(heated bath), 베블러(bubbler), 분무기, 사이클론 증발기, 초음파 증발기, 와입드-필름(wiped-film) 증발기, 롤 필름(rolled film) 증발기, 스피닝(spinning) 디스크 증발기, 회전 증발기, 다공성 프릿(frit) 증발기, 관형 증발기 등이 포함될 수 있다. 다양한 실시예에서, 증기 공급원은, 그 전체가 본 명세서에 참고로 포함된, 하기 특히 및 간행물들에 기재된 증기 공급원들 중 하나 이상을 포함할 수 있다: 미국 특허 공개 제2008/0108180호(Charles 등); 미국 특허 제8,658,248호(Anderson 등); 미국 특허 제7,300,538호(Lemme 등); 미국 특허 제6,245,150호(Lyons 등); 미국 특허 제4,954,371호(Yializis 등); 미국 특허 제5,653,813호(Benzing 등); 미국 특허 제5,595,603호(Klinedinst 등); 미국 특허 제5,536,323호(Kirlin 등); 미국 특허 제5,431,736호(Boer 등); 미국 특허 제5,356,451호(Cain 등); 미국 특허 제5,558,687호(Cain 등); 미국 특허 제5,951,923호(Horie 등); 미국 특허 공개 제2008/0017110호 (Kim 등); 미국 특허 공개 제2007/0120275호(Liu 등); 미국 특허 제6,089,548호(Plitzner 등); 미국 특허 제6,157,774호(Komino 등); 미국 특허 제6,958,107호(Clarke 등); 미국 특허 제6,409,839호(Sun 등); 및 미국 특허 제6,488,985호(Honda 등). 본 발명이 단일 증기 공급원에 대하여 기술되어 있지만, 임의의 수의 추가 증기 공급원이 사용될 수 있음이 이해되어야 할 것이다. 예를 들어, 증기 혼합물이 요구되고, 단일 증기 공급원 내에서의 증기 혼합물의 둘 이상의 성분들의 기화(vaporization)가 (예컨대, 서로 다른 증기압 곡선들, 액체 상태에서의 성분들의 비흔화성, 또는 액체 상태에서의 성분들의 바람직하지 않은 반응들로 인하여) 어렵거나 또는 실행불가능한 실시예들에서는 복수의 증기 공급원이 유용할 수 있다.

[0027] 예시적인 실시예에서, 증기 공급원에 의해 공급된 증기는 단량체, 올리고머, 수지, 왁스, 용매, 유기 화합물, 유기금속 화합물, 금속 화합물, 생물학적 활성 물질 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 기화에 적합한 다른 재료들로는, 이에 제한되지는 않지만, 에폭시, 비닐 에테르, (메트)아크릴레이트, 플루오로-함유 중합체, 스티렌-함유 중합체, 아세틸렌, 폴리아미드, 아크릴아미드, 파릴렌, 왁스, 플루오로폴리에테르, 폴리아민, 다이알릴다이페닐실란, 금속 알콕사이드, 금속 알킬, 실리콘, 오일, 염료, 단백질, 웨타이드, 폴리웨타이드, 지질, 탄수화물, 효소, 혼산, 폴리핵산, 약물, 약물 대사물, 및 이들의 조합물이 포함된다.

[0028] 다양한 실시예에서, 증기 공급원에 의해 공급된 증기(및/또는 증기 공급원에 투입물로서 공급된 액체 또는 고체)는 증기 처리 및/또는 증기로부터 형성된 응축 물질 또는 침착 물질의 특성 및 성능에 영향을 미치는 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있으며, 이는 본 기술분야에서 알려져 있는 바와 같다. 예를 들어, 표면장력의 저하, 점도 감소, 중합과 같은 열-유도된 반응의 저해, 산화 반응 저해, 또는 이들의 조합을 위하여 하나 이상의 첨가제가 포함될 수 있다. 증기 공급원에 의해 공급된 증기로부터 형성된 응축 물질 또는 침착 물질에 바람직한 특성을 부여하기 위하여, 방사선(예컨대, UV, 가시 광선, IR 및 마이크로파 에너지)을 흡수하고/하거나 반응을 개시하는(예컨대, 광개시제, 열 개시제 등), 하나 이상의 첨가제가 포함될 수 있다. 다른 첨가제들로는 착색제, 가교결합제, 또는 본 기술분야에서 알려진 기타 물질이 포함될 수 있다.

[0029] 하기는 본 발명의 실시예의 목록이다.

[0030] 실시예 1

[0031] 기재의 제1 표면 상의 제1 에지 영역을 제1 지지 롤러와 맞물리게 하는 단계 - 상기 제1 지지 롤러는 샤프트의 제1 단부 상에서 회전가능하고, 상기 기재는 그의 폭보다 실질적으로 더 큰 길이를 가짐 -;

[0032] 상기 기재의 제1 표면 상의 제2 에지 영역을 제2 지지 롤러와 맞물리게 하는 단계 - 상기 제2 지지 롤러는 상기 샤프트의 제1 단부에 반대편인 상기 샤프트의 제2 단부 상에서 회전가능하고, 상기 기재의 폭의 약 50% 이상을

포함하는, 상기 제1 롤러와 상기 제2 롤러 사이의 중심 영역에는 롤러로부터의 지지가 없음 -;

[0033] 상기 기재를 상기 제1 및 제2 지지 롤러 위로 이송하는 단계;

[0034] 상기 기재 상에 박막을 형성하기에 충분한 횟수 동안 하기 일련의 단계를 반복하는 단계:

(a) 상기 기재를 제1 전구체에 노출시키는 단계, 및

(b) 상기 기재를 상기 제1 전구체에 노출시키는 단계 후에 상기 기재에 반응성 종을 공급하여 상기 제1 전구체와 반응시키는 단계 - 상기 박막은 상기 제1 전구체와 상기 반응성 종의 반응 생성물로서 형성됨 -; 및

[0037] 상기 박막 상에 증기를 침착시켜 상기 박막 상에 코팅을 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

[0038] 실시예 2 실시예 1에 있어서, 상기 박막 상에 증기를 침착시키는 단계 전에 상기 기재를 냉각하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

[0039] 실시예 3 실시예 1 또는 실시예 2에 있어서, 상기 기재를 상기 제1 전구체에 노출시키는 단계 전에 상기 기재를 가열하는 단계를 포함하는, 방법.

[0040] 실시예 4 실시예 1 내지 실시예 3 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 상기 기재를 상기 제1 전구체에 노출시키는 단계 전에 상기 기재를 50 내지 150°C의 범위로 가열하는 단계를 포함하는, 방법.

[0041] 실시예 5 실시예 1 내지 실시예 4 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 상기 기재를 상기 제1 전구체에 노출시키는 단계 전에 상기 기재를 70 내지 100°C의 범위로 가열하는 단계를 포함하는, 방법.

[0042] 실시예 6 실시예 1 내지 실시예 5 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 상기 기재의 제1 표면에 반대편인 상기 기재의 제2 표면은 상기 반응성 종과 실질적으로 접촉하지 않는, 방법.

[0043] 실시예 7 실시예 1 내지 실시예 6 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 상기 박막 상에 증기를 침착시키는 단계는 상기 박막이 상기 기재의 폭의 50% 초과를 덮는 고체 표면과 접촉하기 전에 발생하는, 방법.

[0044] 실시예 8 실시예 1 내지 실시예 7 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 상기 박막은 1 nm 내지 100 nm의 두께를 갖는, 방법.

[0045] 실시예 9 실시예 1 내지 실시예 8 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 상기 박막은 3 nm 내지 80 nm의 두께를 갖는, 방법.

[0046] 실시예 10 실시예 1 내지 실시예 9 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 상기 박막은 3 nm 내지 20 nm의 두께를 갖는, 방법.

[0047] 실시예 11 실시예 1 내지 실시예 10 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 상기 반복하는 단계는, (c) 단계 (b) 후에, 상기 기재를 제2 전구체에 노출시키는 단계, 및 (d) 상기 기재를 제2 전구체에 노출시키는 단계 후에 상기 기재에 반응성 종을 공급하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

[0048] 실시예 12 실시예 1 내지 실시예 11 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 상기 지지 롤러들 중 적어도 하나를 상기 기재의 이동 방향에 대해 소정 각도로 배향시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

[0049] 실시예 13 실시예 1 내지 실시예 12 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 상기 반응성 종은 화학적 화합물에 에너지를 인가함으로써 생성되는, 방법.

[0050] 실시예 14 실시예 1 내지 실시예 13 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 상기 반응성 종은 화학적 화합물을 플라즈마에 도입함으로써 생성되는, 방법.

[0051] 실시예 15 실시예 1 내지 실시예 14 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 상기 박막은 원자 층 침착에 의해 침착되는, 방법.

[0052] 실시예 16 실시예 15에 있어서, 상기 박막이 침착되기 전에 상기 기재 상에 증기를 침착시켜 상기 기재의 제1 표면 상에 코팅을 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

[0053] 실시예 17 실시예 1 내지 실시예 16 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 상기 기재 상에 증기를 침착시키는 단계 전에 플라즈마를 공급함으로써 상기 기재의 제1 표면을 전처리하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

[0054] 실시예 18 실시예 1 내지 실시예 17 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 상기 박막 또는 상기 기재의 제1 표면 상

의 상기 코팅을 경화시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

[0055] 실시예 19 실시예 11에 있어서, 상기 제1 및 제2 전구체는 동일한, 방법.

[0056] 실시예 20 실시예 11에 있어서, 상기 제1 및 제2 전구체는 상이한, 방법.

[0057] 실시예 21

[0058] 제1 전구체가 도입되는 제1 구역;

[0059] 제2 전구체가 도입되는 제2 구역;

[0060] 반응성 종이 생성되는, 상기 제1 구역과 상기 제2 구역 사이의 제3 구역;

[0061] 상기 기재의 단일 주 표면과 접촉하는 적어도 2개의 지지 롤러를 포함하는 기재 이송 기구 - 상기 기재는 제1 및 제2 에지를 갖고, 상기 지지 롤러는

[0062] 상기 기재의 제1 에지 영역과 접촉하는 제1 지지 롤러, 및

[0063] 상기 기재의 제2 에지 영역과 접촉하는 제2 지지 롤러를 포함하고,

[0064] 상기 기재는 상기 기재의 폭의 약 50% 이상을 포함하는, 상기 제1 지지 롤러와 상기 제2 지지 롤러 사이의 비-접촉 영역을 포함함 -; 및

[0065] 증기를 생성하기 위한 증기 공급원을 포함하는 증기 처리 시스템을 포함하는, 시스템.

[0066] 실시예 22 실시예 21에 있어서, 상기 기재를 가열하기 위한 가열 시스템을 추가로 포함하는, 시스템.

[0067] 실시예 23 실시예 21 또는 실시예 22에 있어서, 상기 기재를 냉각하기 위한 냉각 시스템을 추가로 포함하는, 시스템.

[0068] 실시예 24 실시예 21 내지 실시예 23 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 상기 증기로부터 상기 기재 상에 침착된 액체 단량체 또는 액체 올리고머의 중합을 개시하도록 구성된 경화원을 추가로 포함하는, 시스템.

[0069] 실시예 25 실시예 21 내지 실시예 24 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 반응성 종을 상기 제3 구역에 공급하기 위한 자유 라디칼 생성기를 추가로 포함하는, 시스템.

[0070] 실시예 26 실시예 21 내지 실시예 25 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 상기 기재의 이동 방향에서의 변화 동안 상기 기재를 지지하기 위한 아이들리 롤러를 추가로 포함하는, 시스템.

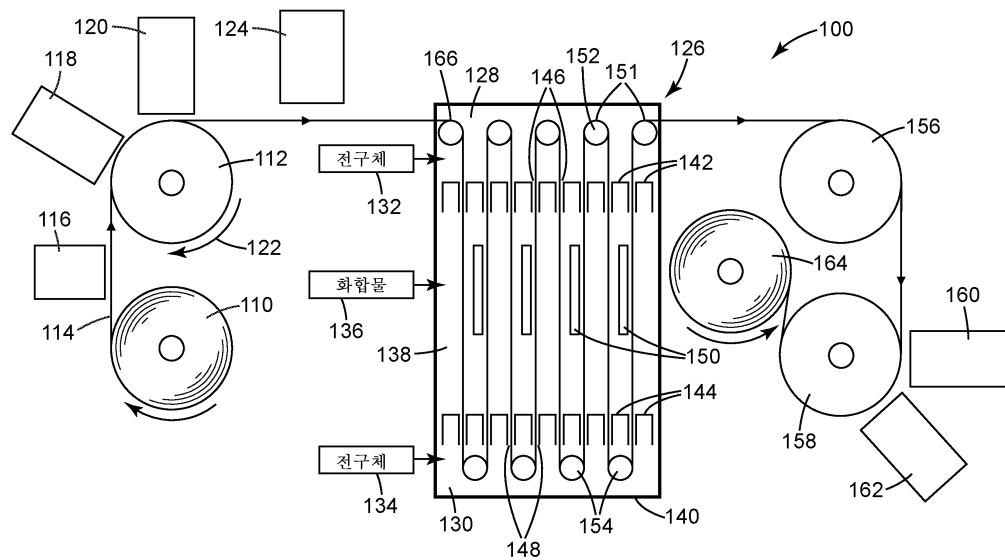
[0071] 실시예 27 실시예 21 내지 실시예 26 중 어느 하나의 실시예에 있어서, 상기 제1 지지 롤러 및 상기 제2 지지 롤러 중 적어도 하나는 상기 기재의 이동 방향에 대해 비스듬히 놓이는, 시스템.

[0072] 달리 지시되지 않는 한, 본 명세서 및 청구범위에 사용되는 특징부 크기, 양 및 물리적 특성을 표현하는 모든 숫자는 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 상기의 명세서 및 첨부된 청구범위에 기재된 수치 파라미터는 본 명세서에 개시된 교시 내용을 이용하는 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다.

[0073] 본 명세서에 인용된 모든 참고 문헌 및 간행물은, 이들이 본 발명과 직접적으로 모순될 수 있는 경우를 제외하고는, 본 명세서에서 명백히 본 발명에 전체적으로 참고로 포함된다. 특정 실시예가 본 명세서에 예시 및 기술되어 있지만, 당업자는 본 발명의 범주로부터 벗어나지 않고서 다양한 대안 및/또는 등가의 구현예가 도시 및 기술된 특정 실시예를 대신할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 본 출원은 본 명세서에 논의된 특정 실시예의 임의의 개조 또는 변형을 포함하도록 의도된다. 따라서, 본 발명은 오직 청구범위 및 이의 등가물에 의해서만 제한되는 것으로 의도된다.

도면

도면1



도면2

