



DLC 가스배리어 매커니즘 연구

A Study on Gas Barrier Mechanism of Diamond-Like-Carbon Film

白倉 昌 · 中谷 正樹 · 吉村 憲保 · 山崎 照之 / 기린맥주(주) 기술개발부 패키지연구소

1. 서론

플라스틱 패키지의 가스 투과를 억제하고 내용물 품질보증성을 향상 시키는 것을 목적으로 한 가스배리어성 향상기술의 발전은 현저히 나타나고 있다. 이 중에서도 다이아몬드 라이크 카본(DLC), 산화수소 등의 하이배리어 박막(薄膜)을 코팅하는 기술, 특히 PET 보틀을 맥주, 주스 등의 산소에 영향받기 쉬운 상품을 사용하는 동안에 코스트, 리사이클 면에서 주목되고 있다.

이들 하이배리어 박막은 막후(膜厚)가 수십 mm로 얇고, 가스 투과의 거동(舉動)도 복잡하여 측정도 곤란하기 때문에 그 가스배리어 기구에 대하여 연구된 예는 거의 없었다.

그러나 그러한 박막의 가스배리어 거동을 해명하는 것은 박막의 개량, 개발 및 각종 사용 환경상에서 내용물 품질에 영향을 정확히 예측하기 위해서는 불가결이다. PET 보틀에 코팅된 DLC 박막의 가스배리어성의 거동에 기본으로 검토를 했다.

1. 시료 및 실험방법

1-1. 시료

시험재료로서 1.5리터 PET 보틀(구경28mm)을 사용했고, DLC 코팅은 새롭게 개발했다.

고주파 플라즈마 CVD 프로세스를 이용하여 장치에 의해 진행했다.

1-2. DLC 박막 분석

DLC 박막의 원소조성은 ERDA(탄성반도입자검출법) 및 RBS(라저피드 후방산란분석)을 이용을 더해, AFM, TEM, 광학현미분경에 의한 DLC 박막의 형태관찰을 했다.

1-3. DLC 박막 배리어성 측정방법

보틀의 산소투과율(OTR)은 Oxtran2/20 (Mocon Inc., Minneapolis, MN, USA)을 사용했다.

보틀의 탄소가스투과율(CO₂ TR)은 소정량의 드라이아이스 보틀로 봉입하여 경시적 증량변화를 측정했다.



[표 1] DLC 보틀 가스배리어 적합성

온도 °C	무코팅		DLC-코팅		BIF	
	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂
20	-	0.0032	-	0.00034	-	9.4
23	0.0700	-	0.0035	-	20.0	-
30	0.1132	0.0048	0.0043	0.00044	26.3	11.0
40	0.2167	0.0071	0.0061	0.00059	35.5	12.1
Ep, cal/mol	12,231	7,286	6,044	5,186	-	-

Unit : OTR/pkg. day.0.21atm, co₂ TR g/pkg.day.atm

2. 결과 및 고찰

2-1. DLC 박막 분석결과

PET 보틀 내면에 증착된 DLC 박막의 형태 관찰의 결과 코팅박은 균일하고 평탄했고, 귀렬(龜裂), 핀볼 등의 결함은 보이지 않았다.

2-2. DLC 코트 보일 가스배리어성 측정결과

각종 온도에서의 DLC 코트 보일의 가스배리어 특성을 [표 1]에 표시했다.

[표 1]에서 보이는 것처럼 온도의 상승과 함께 DLC 코팅 보틀, 미(未) 코트 보틀과 OTR 및 CO₂TR은 증가하고 배리어성은 저하했다.

DLC 박막은 열적으로 안정한 재료이지만 코트 보틀 전체로서는 온도와 함께 증가하는 분자 운동의 영향을 받아 가스배리어성이 저하하는 것을 확인했다. 온도의존성의 정도는 좁은 온도범위이면 밑의 아레니우스식으로 표시할 수 있다.

여기에서는 산소 혹은 탄산가스 투과에 의한

$$P = P_0 \exp \left(\frac{-E_p}{RT} \right)$$

활성화 에너지이다. Ep의 계산결과를 [표 1]에 표시했다.

이 결과로부터 식을 이용하는 것으로 DLC 코트 보틀 및 미(未)코트 보틀에 의한 OTR 및 CO₂ TR을 실온근접 범위로 측정하는 것이 가능하다.

DLC 코트 보틀의 Ep 치는 미(未)코트 보틀과 비교하여 산소투과에서는 50%, 탄산가스 투과에서는 약 70%였고, DLC 코트 보틀은 미(未)코트 보틀 보다도 온도안정성이 매우 높다는 것을 알았다.

2-3. DLC 박막의 가스배리어성의 계산

복합막에 의한 가스투과율의 계산식을 이용하여 DLC 박막의 가스투과율을 아래식으로 구

[표 2] DLC 필름 Ep 계산치

온도 °C	Permeability for O ₂
23	6.44 × 10 ⁻⁵
30	7.81 × 10 ⁻⁵
40	10.97 × 10 ⁻⁵
Ep cal/mol	5,802

Unit: CC.um. day, kpa, m²

Surface area of 1.5liter bottle = 807cm²

[표 3] 플라스틱 재료의 산소 투과도

Material	Permeability for O ₂	Permeability for CO ₂
PET	2.2×10 ¹	8.0×10 ¹
HDPE	7.4×10 ²	2.3×10 ²
PP	6.2×10 ²	2.1×10 ³
PVDC	3.3×10 ⁰	1.9×10 ¹

Unit: cc, μm/day, kPa, m²

하면 L₀, L₁ 및 L₂ 는 각각 코트 PET 전체의 두께, PET 보틀 만의 두께 및 DLC 박막의 두께를 표시했다.

$$\frac{L_0}{P_0} = \frac{L_1}{P_1} + \frac{L_2}{P_2}$$

또한 P₀, P₁ 및 P₂ 는 각각 DLC 코트 PET 보틀 전체의 투과율, PET 보틀만의 투과율 및 DLC 박막의 투과율을 표시했다.

여기에서 L₁, L₂는 각각 0.46mm, 30nm, (L₀는 0.46mm+30nm)이고 [표 1]에 대응하는 산소투과율 P₀, P₁을 이용하여 DLC 박막자체의 산소투과율 P₂ 계산한 결과를 [표 2]에 표시했다.

이 결과 각종 플라스틱 재료와 비교하여 DLC 박막은 매우 높은 배리어성을 보유하고 있는 것을 알았다(표 3).

[표 2]에서는 DLC 박막자체의 E_p 계산치도 표시했지만 이 수치는 DLC 코트 보틀 전체의 수치와 거의 같았다.

즉 DLC 코트 보틀의 배리어 특성은 DLC 박막의 특성에 지배받고 있는 것을 알았다.

3. 결론

형태관찰 결과 고주파 러기(勵起) 플라즈마 CVD 프로세스로부터 DLC막이 PET 보틀 내면에 균일하고 평활(平滑)하게 성막(成膜)된 것이 확인되었다.

본 연구에서 평가한 DLC막은 PET 보틀에 코팅하는 것으로 기존의 PET 보틀의 산소 및 이산화탄소투과율을 1/10~1/40로 저하시킬 수 있었다.

실온으로부터 40℃ 온도범위로 DLC 코트 보틀의 가스 투과율은 온도와 함께 증가하여 아레니우스 프로트로부터 PET 및 DLC의 분자운동증가로 기원하는 확산의 활성화 에너지를 구했다.

DLC막의 가스배리어 특성은 다른 고분자 재료와 같이 투과이론과 같은 취급이 가능하다.

이 결과 DLC막은 각종 하이배리어 고분자재료와 비교하여 매우 낮은 가스 투과율을 표시하는 것을 확인했다.

실온으로부터 40℃의 온도범위에서는 온도상승에 병행하는 BIF(가스배리어성 개선율)의 증가가 인정되었다. 이것으로 DLC막은 PET와 비교하여 열 안정성의 면에서 매우 우수하다고 측정되었다.

현재 DLC는 화학안정성이 매우 높은 것으로 알려져 있다.

업계관계자들은 가스배리어성과 합쳐진 DLC 코팅은 PET 보틀 상품의 프래버 및 품질보전성의 향상에 크게 기여할 것이라고 내다보고 있다. □