

플라스틱 필름에서 기체 투과의 원리 및 차단성 향상 기술

조성근 · 조태연 · 함동석 · 이상진 · 이재흥[†]

한국화학연구원 화학소재솔루션센터

Gas Permeation Mechanism and Technical Trend for High Shielding Properties of Plastic Films

Seong Keun Cho, Tae Yeon Cho, Dong Seok Ham, Sang Jin Lee, and Jae Heung Lee[†]

Chemical Materials Solutions Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Korea

1. 서 론

많은 종류의 고분자 필름이 각각의 특유한 화학적 구조와 물성, 그리고 제조 방법에 의해 여러 용도에서 고기능 필름으로 직접 사용되거나 또는 코팅을 위한 기체 필름으로 사용되고 있다. 그중 기체 투과의 차단 (barrier)을 목적으로 하는 기체 차단 필름은 제품의 선도 유지 및 보존 가능 기간(shelf life)을 연장시키기 위해 주로 식품 포장과 같은 분야에서 많이 사용되고 있으며, 최근에는 디자인적인 차원과 내용물을 보고 싶어하는 소비자의 요구에 의해 투명성과 차단성을 동시에 향상 시켜야 하는 과제를 떠안게 되었다. 또한 현대사회의 특성상 간편한 조리로 손쉽게 요리를 완성할 수 있는 가공 식품군이 급증하면서, 기체 차단 능력 외에도 마이크로 웨이브 또는 끓는 물과 같은 높은 에너지를 갖는 가혹한 환경에서도 변형이 없는 고내구성 필름이 요구되고 있다. 이런 식품 포장용 뿐만 아니라 최근에는 플라스틱 필름을 베이스로 한 액정 표시패널 또는 유기발광 다이오드(OLED) 등의 유연한 디스플레이의 개발이 가시화되면서 식품용과는 차원이 다른 높은 수준의 기체 차단성을 요구하고 있다. 실제 식품포장용으로 사용되기 위해서는 수증기투과율(WVTR) 기준 $100 \sim 10^{-1} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 수준의 차단 능력으로 충분했지만 플렉서블 디스플레이에 적용되기 위해서는 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 의 높은 수분 차단성과 함께 높은 가시광 투과율이 요구된다[1]. 이를 위해 기존 식품용으로 사용되고 있는 PVDC (polyvinylidene chloride), EVOH (ethylenevinylalcohol copolymer), PE (polyethylene) 등을 이용한 고분자 적층 필름이나, PP

(polypropylene) 또는 PET (polyethylene terephthalate) 등의 기체 필름[2,3] 위에 단순 유기막 코팅 또는 알루미늄 증착 등의 방법으로는 이런 고성능의 구현이 사실상 불가능하며, 기체 및 유, 무기 적층을 통한 고정밀 코팅기술과 구조 제어 기술이 필요하게 되었다[4]. 이 외에도 최근에는 양자점을 적용한 LCD TV가 출시됨에 따라 양자점 필름의 보호를 목적으로 중간 수준의 성능인 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 의 WVTR 값을 갖는 기체 배리어 필름이 적용되고 있고(Figure 1), 또한 전자 부품의 포장용 또는 공정용으로도 사용이 증가되고 있다. 본 고에서는 플라스틱 필름에서 기체가 투과되는 메커니즘에 대해 살펴보고, 기체 차단 필름의 제조 방법과 주요 용도에 대해 소개하고자 한다.

2. 본 론

2.1. 고분자 필름의 구조와 가스 투과 메커니즘

일반적으로 고분자의 내부 구조는 결정 영역(crystal domain)과 무정형 영역(amorphous domain)으로 구분되고, 가스 투과는 대부분 무정형 부분에서 일어나게 된다. 이 무정형 영역에서 기체 투과가 이루어지는 것은 필름이 비다공질이라 하여도 고분자의 주쇄 사이에 보통 자유 체적(free volume)이라 불리는 ‘투과하는 기체 분자(수분 또는 산소 등) 보다 큰 공간(공극)’이 많이 존재하기 때문이다. 필름에서의 기체 투과 메커니즘은 가스분자가 필름 내부로 용해(dissolve)되어가는 과정과 다시 필름 내부로 확산(diffuse)되는 과정으로 구분할 수 있다. 용해 과정은 다시 기체분자가 필름 표면에 흡착하는 과정과 내부로 혼입하는 단계로 나

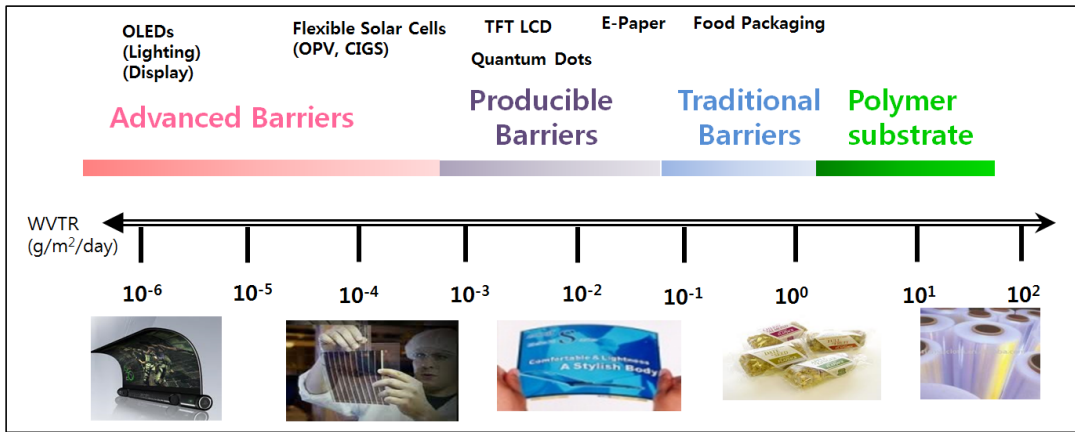


Figure 1. 응용 분야별 기체 차단 요구 성능(WVTR 기준).

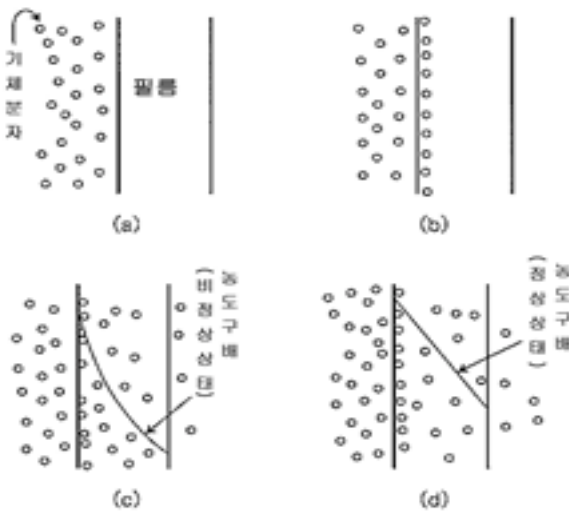


Figure 2. 비다공질 필름(플라스틱필름)에서의 기체 투과 단계. (a) 흡착 및 (b) 용해과정, (c) 초기 확산과정, (d) 정상 상태의 확산과정.

누어 생각할 수 있으며, 이어서 농도 구배에 의해 기체 분자의 연속적인 이동을 통해 확산되어진다고 알려져 있다. 이런 개념을 바탕으로 기체 투과는 정상 상태에서 단위면적당 확산되는 물질의 유속은 농도 기울기에 비례한다는 Fick의 제1법칙으로 표현할 수 있다[5].

$$J = -D (dc/dx)$$

여기에서 J는 확산유량(diffusion flux)이고, D는 확산계수(diffusion coefficient), dc/dx 는 농도구배(concentration gradient)를 의미한다.

Figure 2에서와 같이 기체의 투과 과정은 크게 용해 과정과 확산과정으로 이루어져 있고, 따라서 단위 시

간 동안, 필름 양면 사이의 압력차이에서 정의되는 기체 투과 계수(gas permeability coefficient) P는 용해도 상수 S와 확산계수 D의 곱으로 표시될 수 있다[6].

$$P = S \cdot D$$

상기 식을 응용할 경우 고분자 필름에서의 기체 투과도는 고분자의 밀집 정도, 관능기의 영향, 극성(polarity), 결정화도(crystallinity), 배향(orientation), 필러의 함량 및 형상, 상대습도 등 다양한 요인에 의해 영향을 받게 되고, 이런 성질을 조절함으로써 고분자 필름에서의 기체 투과도를 조절할 수 있게 된다. 여러 고분자 필름에서의 산소(OTR) 및 수분 투과도(WVTR)를 Figure 3에 나타내었는데, 고분자 종류에 따라 기체 투과율이 다른 것을 알 수 있다. 일반적으로 극성을 갖는 고분자의 경우 가스 투과도가 작고 차단성이 높은 경향이 있는 것으로 알려져 있으며, 이는 극성의 강한 분자간 결합(예 : 수소결합)으로 무정형 영역에서의 자유 체적이 감소하는데 원인을 찾을 수 있다. 예를 들어 비닐화합물의 치환 관능기에 극성기나 하이드록실기가 도입되면 분자 체인 사이의 상호인력이 높아지거나 수소 결합 등이 발생하여 분자 운동을 제어하고 따라서 기체 차단성을 향상시키게 되는 원리이다. 포장용 배리어 필름에서는 이와 같은 극성을 활용한 고분자 수지를 필름이나 시트(sheet) 형태로 단독 사용하거나 공압출 기법을 통해 다층 가공하여 사용하는 경우가 많다.

2.2. 수지계 기체 차단용 필름 개발 동향

(1) EVOH (Ethylene Vinyl Alcohol) 필름

에틸렌과 비닐알코올의 공중합체인 EVOH는 주요한 기체 차단용 재료로서 PVA (Polyvinyl alcohol)의 체인에 소수성인 에틸렌기가 공중합되어 산소투과도의 습

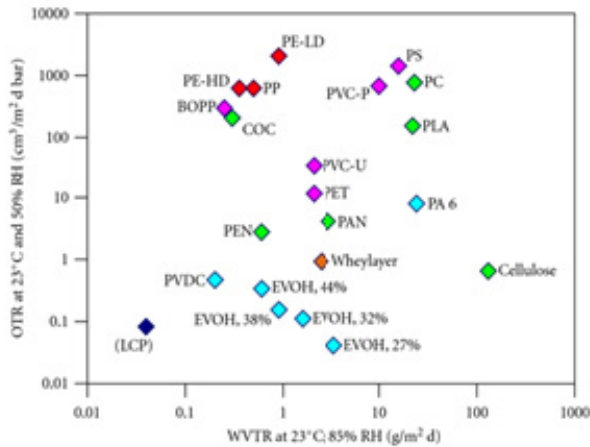


Figure 3. 다양한 고분자 필름의 기체 투과도.

도 의존성과 용융 성형성이 나쁜 PVA의 단점을 개선할 수 있으며, 일본 ‘구라레’에서 최초로 ‘EVAL’이란 상품명으로 상업화하였다[6]. 건조 조건 하에서의 기체 차단성은 PVA보다 나쁘지만, 일상 환경에서의 습도 영역에서는 PVA보다 기체 배리어성이 우수하다. PVDC는 산소투과율이 1~2 cc/ m² · day (상압, 25μm 두께기준) 수준으로 산소 및 수증기 차단성이 우수하며, 하이드록실기(-OH)를 갖고 있지 않아서 습도가 높은 환경에서도 우수한 기체 배리어성을 보이기 때문에 보관용 식품 포장 필름으로 많이 사용되고 있다. 단체 필름으로는 무연신 타입과 이축 연신 타입이 있고, 폴리올레핀 및 PET 필름과 라미네이팅 (Laminating)된 상태로 많이 사용된다. 또한 많은 제조사로부터 다양한 형태의 공압출 필름으로도 공급되고 있으며 주로 축산 가공품과 냉장 쇠고기 등의 포장재로도 널리 이용되고 있다. 구성은 PE/EVOH/PE, Nylon (NY)/EVOH/PE, PET/NY/EVOH/PE 등 여러 종류가 있다. EVOH 수지는 ‘구라레’ 외에도 일본합성화학에서 ‘Soanol’이란 상품명으로 제조되고 있으며 양사 모두 필름의 형태로도 제조, 판매를 진행하고 있다. 양사에서는 수지의 결정(Crystal) 크기를 제어하거나, 분자 수준에서의 변형을 실시하여 연신성, 수축성 등의 2차 가공 물성을 향상시키는 개발을 수행하고 있다. 이러한 개선으로 인해 수축 필름의 개발 및 Deep drawing 필름의 개발, PP/EVOH 공압출 하이배리어 연신 필름의 개발 등이 가능하게 되었다[32].

(2) Nylon 필름

강도가 높고, 2축 연신으로 제조된 나일론 필름이 포장용 필름의 기재로 많이 사용되고 있다. 또한 높은 기체 차단성을 필요로 하는 용도에서 아래에서 설명되는 PVDC (Polyvinylidene chloride) 수지가 코팅된 2

축연신 나일론 필름(KONY)이 자주 이용되고 있다. 최근에는 이 KONY 필름의 대체재로서 메타자일렌디아민(m-xylenediamine, MXDA)과 아디픽산(adipic acid)을 축중합하여 제조된 MXD6 나일론 필름이 자주 사용되고 있으며, 역시 단독으로 사용되기 보다는 Nylon6 또는 LLDPE 등과의 공압출로 제조되는 경우가 많다. 미쓰비시 가스화학(MGC) 등에서는 고강도의 기계적 물성을 유지하면서 용점을 저하시킴으로써 압출 특성을 개량하여 성형성을 높이는 신규 그레이드가 개발되고 있는 것으로 알려져 있다.

(3) PVDC (Polyvinylidene chloride) 필름

PVDC는 산소투과율이 1~2 cc/ m² · day (상압, 25 μm 두께기준) 수준으로 산소 및 수증기 차단성이 우수하며, 하이드록실기(-OH)를 갖고 있지 않아서 습도가 높은 환경에서도 우수한 기체 배리어성을 보이기 때문에 보관용 식품 포장 필름으로 사용되고 있다. 또한 이런 고분자 필름들의 물성을 개선하고, 용도를 확장하기 위해 폴리올레핀계 수지나, PS (Polystyrene), PVA 필름 등과 공압출하거나 라미네이팅을 통한 다층 시트로 제작되는 경우도 많다. 특히 PVDC 수지의 경우 2축연신 폴리프로필렌 필름(OPP), 2축연신 나일론(ONy) 그리고 PET 등의 필름 기재 위에 에멀전 상태나 분산액 상태로 코팅하는 방식도 자주 이용되고 있다. ‘아사히카세이케미칼’사에서 개발된 필름은 염화비닐리덴(vinylidene chloride)의 비율을 높이고, 가소제를 빼는 방법 등에 의해 기체 배리어성과 내열성을 향상시켜 보일 식품이나 레토르트 식품의 용도에 적합한 것으로 알려져 있다.

(4) PGA (Polyglycolic acid) 필름

PGA (polyglycolic acid)는 결정성 지방족 폴리에스테리이고, 결정구조가 평면 지그재그 구조로 사이드 체인이 없으며, 높은 극성을 갖고 있어 치밀하게 패킹된 구조가 된다. 따라서 결정 영역 및 비결정 영역 모두에서 밀도가 높고 산소 차단성이 매우 우수하며 동시에 생분해성을 갖는 장점이 있어서, 환경 오염 문제를 해결할 수 있는 대안 포장재로 최근 주목을 받고 있다. 쿠레하(Kureha)에서는 PGA의 상업 생산을 개시하였고, 가수분해가 쉽다는 단점에도 불구하고, 리사이클면에서 우수할 뿐만 아니라 EVOH 대비 상대적으로 습도 의존성이 작다는 장점으로 새로운 용도 적용이 검토되고 있다.

(5) 나노복합체 (Nano composite) 고분자 필름

중형비(aspect ratio)가 크고, 판상형인 나노 사이즈의 클레이(clay) 등을 고분자 수지 내에 분산 시킴으로써

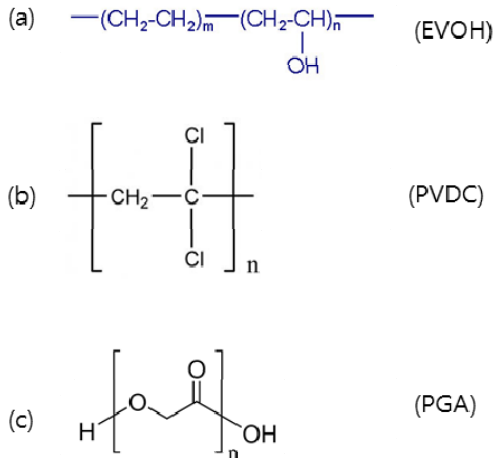


Figure 4. 대표적 기체 차단용 고분자의 화학구조. (a) EVOH(Ethylenevinylalcohol copolymer), (b) PVDC (Polyvinyl chloride), (c) PGA (Polyglycolic Acid)[8,9].

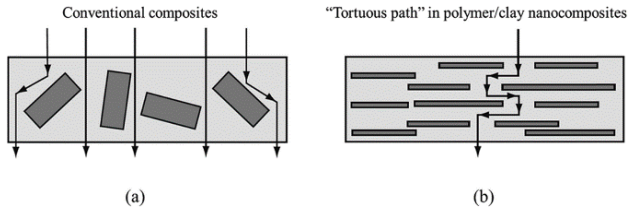


Figure 5. 고분자/클레이 나노복합체의 “Tortuous diffusion path” 개념도. (a) 고분자/일반입자 나노복합체, (b) 고분자/판상형 클레이 나노복합체[13].

기체 투과 방향과 클레이가 수직으로 배치될 경우 투과 경로를 길게 하여, 결과적으로 기체 배리어성이 높아지는 원리를 이용한다. 이는 중형비가 큰 판상의 클레이 나노입자로 인해 구불구불한 경로(tortuous path)를 길게 함으로써 고분자 내에서의 기체 확산속도가 감소되기 때문인 것으로 알려져 있으며[10,11], 이에 대한 개념도를 Figure 5에 나타내었다.

2005년 Ke 연구팀은 in-situ 중합법을 이용하여 -COOH를 함유한 유기화된 클레이(organically modified montmorillonite, OMMT)가 분산된 PET 복합재료를 제조하여 가스 차단재로의 사용을 연구하였고, OMMT 내부의 층간 거리 향상을 통한 분산성 확인 및 산소 투과성을 비교하였다. Ke 연구팀은 OMMT가 균일하게 분산된 PET 나노복합재료를 용융 압출법과 이축 연신법을 이용하여 약 25 μm의 필름으로 제작하고, 산소의 투과성에 대한 나노 클레이 영향을 고찰하였다. Figure 6에서 보는 바와 같이 3%의 소량 OMMT의 사용으로 PET필름의 산소 투과도가 절반으로 감소하는 것을 확인하였다.

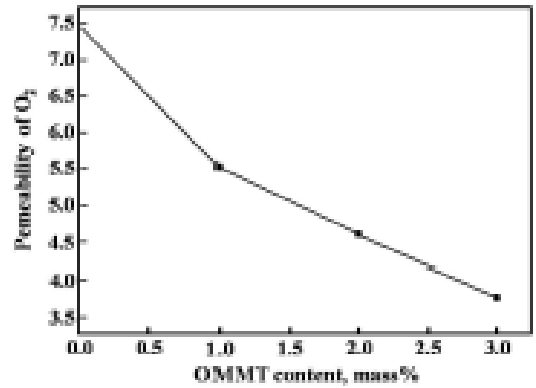


Figure 6. PET/OMMT 나노복합체 필름의 산소투과도(산소투과도 단위 : cm³ · mm/m² · day)[14].

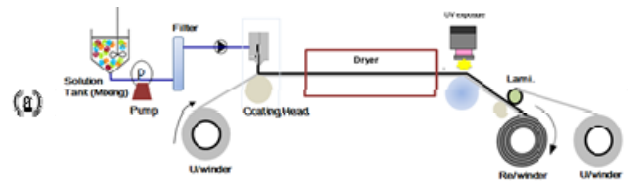


Figure 7. 롤투롤 습식코팅 장비 (a) 개념도, (b) 파일럿 스케일실물사진(한국화학연구원).

2.3. 습식코팅(Wet coating)을 이용한 차단성 향상 기술

습식코팅은 기체 고분자 필름 위에 기체 차단성이 우수한 재료를 용액상으로 균일하게 연속 코팅하는 공정을 말한다. 습식코팅은 주로 마이크로 그라비아 또는 리버스 그라비아 등의 롤 코팅법과 슬롯을 이용한 사전 계량 코팅으로 크게 구분할 수 있다. 기체 차단용 필름 제작은 기체 차단성이 우수한 코팅액을 고분자 필름 위에 직접 도포하기도 하지만, 다음 장에 설명되는 건식코팅법으로 형성된 기체차단용 무기 박막층 위에 오버코트의 형태로 도포할 수도 있고, 멀티층의 응력 완화나 층간 부착력 향상 또는 평탄화 등의 다양한 목적으로 언더코팅과 층간 코팅의 형태로도 형성될 수 있다. 습식코팅에 의한 기체 차단용 재료로 다양한 타입이 시도되고 있지만, 현재 상업적으로 이용되거나 또는 가능성이 높은 재료로는 다음과 같은 것들이 있다.

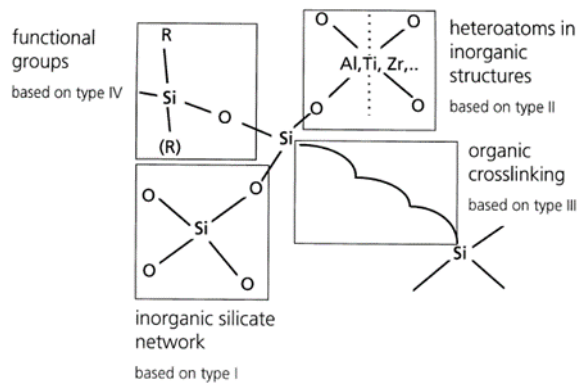


Figure 8. Ormocer의 구조 개념도[20].

(1) PVDC (Polyvinylidene chloride) 코팅

앞절에서 소개한 바와 같이 PVDC는 식품포장용으로 단일 필름 또는 공압출 필름 형태가 많이 사용되고 있지만, OPP나 ONY, PET 등의 기재 필름에 PVDC가 코팅된 배리어 필름의 수요도 많다. PVDC는 염소를 함유하고 있기 때문에 다이옥신 문제로 일시적인 수요 감소가 있었지만, 현재는 다시 수요가 회복 중에 있으며 에멀전 또는 용제계 타입으로 코팅액을 제조하여 도포하는 방법이 일반적이다.

(2) 유무기 나노 복합체 코팅

유무기 하이브리드 타입의 코팅액으로는 독일 프라운호퍼 IST 연구소에서 개발한 Ormocer (Organically modified ceramics)가 유명하다(Figure 8). 이 재료는 Sol-Gel법으로 글래스 분자 구조에 유기 성분을 도입함으로써 유연성을 부여시켰으며, 무기성분과 유기성분의 도입량을 제어함으로써 산소나 수증기 등에 대한 우수한 기체 차단성을 나타내고, 자체 기체차단 능력 외에도 무기 박막층에서 발생하기 쉬운 미세 핀홀을 덮어서 코팅막의 결함을 차단하는 효과로 인해 기체 차단 능력을 더욱 향상시킬 수 있다고 보고되고 있다. PET 필름 위에 스퍼터로 산화알루미늄(Al_2O_3) 박막을 형성하고 그 위에 Ormocer를 이용하여 습식코팅을 했을 경우 WVTR (Water vapor transmission rate) 기준으로 $5 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 이하의 우수한 배리어 성능을 보여주었다[19]. 이런 유무기 하이브리드 타입의 코팅원료를 무기산화막과 적층시킬 경우에는 두 층의 계면 접착력과 기체 차단성을 동시에 만족시키기 위해 양쪽 모두의 적절한 성분비와 모폴로지(morphology) 조절이 필요하다.

유력한 기체 차단 소재인 실리카는 유기 고분자와 복합화함으로써, 유기 고분자의 기체 차단성을 크게 개선시킬 수 있고, 특히 수 nm~수십 nm 크기로의 실리카 분산은 기체 차단성 부여에 매우 중요한 역할을 한

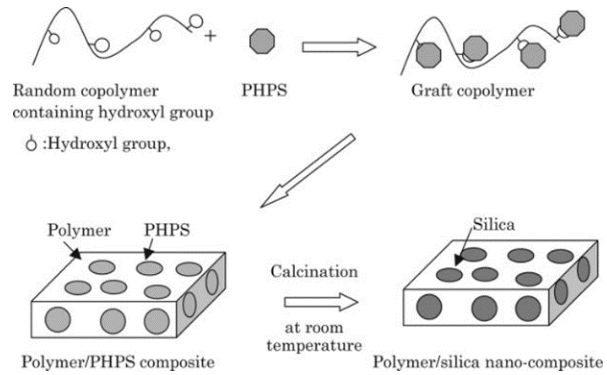


Figure 9. PHPS (perhydropolysilazane)를 이용한 유기-실리카 나노분산체의 합성 개념도[22].

다[21]. 최근에는 이런 실리카 나노 분산체를 형성하기 위해 폴리실라잔(Polysilazane), 특히 PHPS (Perhydroxy polysilazane)를 이용하여 나노 수준의 실리카 도메인(domain)을 갖는 유기 실리카 복합막을 형성하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이런 실리카 나노복합막은 PHPS와 하이드록실기를 갖는 다양한 유기 고분자와의 반응을 통해 내부 응력을 완화시킬 수 있고, 비교적 두꺼운 코팅층을 형성할 수 있다고 알려져 있지만, 하이드록실기를 갖는 화합물이 과잉으로 존재하는 경우 PHPS의 분해를 유발하고, 반응계에 실라놀 화합물이 생성된다. 이렇게 생성된 실라놀은 실리카의 치밀성을 방해하여 기체 배리어성을 저하시키기 때문에 적절한 함량 조절이 필요하게 된다. 하이드록실기를 갖는 유기 고분자와 PHPS는 탈수 반응을 통해 유기 고분자를 주쇄(backbone)로 하고, PHPS를 가지(branch)로 하는 그라프트 공중합체가 얻어지는데, 이때 용해도 상수의 차이로 인해 나노 수준의 상분리가 일어나게 된다. 이를 수증기 존재 하에 가열 처리하면 PHPS 도메인에서 소결반응이 진행되면서 기체 차단능력을 갖게 되는데, 반응 개념도를 Figure 9에 나타내었다. 이때 기체 차단성 및 실리카 형성에 기인한 내부 응력의 완화를 고려하여 유기 고분자를 선택해야 하며, 하이드록실기의 분포 상태 및 함량 등이 최종 물성에 중요한 영향을 미치게 된다. 이렇게 만들어진 코팅액을 도포한 PVA 필름의 경우 상대습도 90%에서 단독 PVA 필름 대비 2배 이상 기체 투과도가 낮아졌고, 코팅층 만의 성능을 비교할 때 PVA 대비 10배 이상 우수한 기체 배리어성을 보였다[22].

(3) 아크릴산계 수지 코팅 필름

아크릴산계 수지는 투습도는 크지만, 산소 가스 배리어성이 우수하다. ‘쿠레하(Kureha)’사에서는 PET와 ONY가 기재인 [베세라]라는 아크릴산계 수지 코팅 배리어 필름을 출시하고 있으며 현재 Toppan 인쇄사에

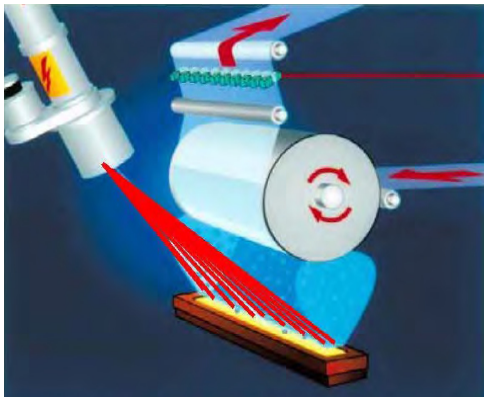
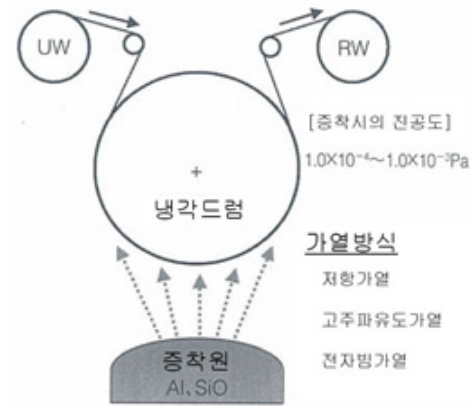


Figure 10. 진공 증착의 개념도[36].

납땀하고 있다. ‘Toppan 인쇄’사는 아크릴산계 수지 코팅 필름을 투명 증착 필름과 복합시킨 배리어 필름을 제품화하고 있다. 이런 아크릴산계 수지는 레트로트 처리에 의해 기체 차단성이 향상되는 특징을 갖고 있고, 용도로는 수액 포장재 등이 적합하다고 알려져 있다.

2.4. 건식코팅(Dry Coating)을 이용한 차단성 향상 기술

투명 증착 필름으로 대표될 수 있는 건식코팅법은 그동안 산소 차단 파우치 포장과 방습 파우치 포장 또는 성형 용기의 덮개 재료, 라미네이트 튜브와 종이 용기 등의 기체 차단재료로 적용되고 있다. 건식(dry) 코팅은 주로 진공상태에서 균일한 박막을 형성하는 진공 프로세스가 이용되며 크게 물리적 증착방법(physical vapor deposition, PVD)과 화학적 증착방법(chemical vapor deposition, CVD)으로 구분할 수 있다. 가열증착방법, 스퍼터링(sputtering)법, 이온 플레이팅(ion plating)법 등이 물리적 증착 방법에 속하고, 화학적 증착은 높은 열에너지를 이용하는 Thermal CVD와 플라즈마를 이용하는 Plasma Enhanced CVD (PE CVD)로 크게 구분할 수 있다. 원료 가스의 화학적 반응을 통해 기판 표면에 원자층으로 박막을 증착할 수 있는

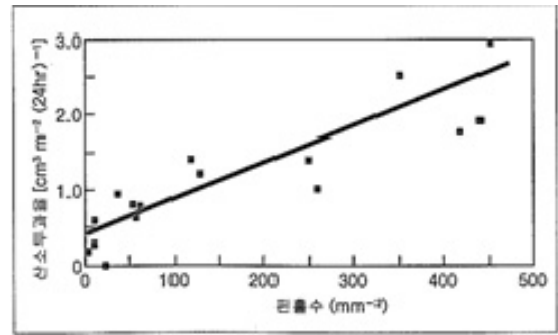


Figure 11. 알루미늄 증착막에서 핀홀과 기체투과율의 상관관계[26].

ALD (atomic layer deposition)법도 CVD의 한 부류로 포함시킬 수 있다. CVD법에서는 원료 가스의 조합과 반응 조건에 의해 PVD법으로 형성이 어려운 유연성이 있는 유무기 혼합막을 제조할 수 있는 장점이 있어서 최근 학계 및 관련 기업으로부터 많은 관심을 받고 있다. 진공 증착 필름의 개념도를 Figure 10에 나타내었다. 습식코팅에서와 같이 건식코팅에서도 기판의 표면에너지가 작으면 입자의 흡착이 어렵고, 또 흡착된 초기 입자가 기판과의 열적 평형을 이루지 못하면 클러스터(cluster)라고 하는 큰 덩어리를 형성하기 때문에 이로 인해 박막의 밀도가 줄어들게 되고, 마이크로한 열린 구조(open structure)를 형성하여 수분과 같은 기체투과의 통로로 작용하기 쉬워서 배리어 성능이 저하된다. 기체 차단성을 부여하기 위한 코팅재료로는 알루미늄 등의 금속이 전통적으로 많이 사용되었지만 투명성을 동시에 만족시키기 어려운 이유로 근래 들어 산화실리콘(silicone oxide, SiOx)이나 산화알루미늄(aluminum oxide, Al₂O₃) 등의 산화물 박막과 질화물 박막이 사용되기 시작하였고, 최근에는 아연(zinc, Zn)과 주석(tin, Sn) 산화막을 이용한 예도 보고되고 있다[28]. 포장 필름을 위한 전통적인 알루미늄 증착 필름을 위해서 도가니(crucible)나 전자빔(electron beam, EB)을 이용한 가열 증착이 주로 사용되고 있으며, 증착된 박막의 두께가 증가할수록 기체차단성도 향상되지만, 이때 기체필름의 내열성에 따라 성막 가능한 코팅두께의 한계가 결정된다는 단점이 있다. 또한 가열 증착으로 성막된 알루미늄의 경우 박막의 미세구조가 기둥형 구조(columnar structure)를 이루기 쉽고, 또 수 μm 수준의 핀홀이 다수 존재하기 때문에 역시 우수한 기체 배리어성을 기대하기는 어렵다. 건식코팅법으로 제작된 필름에서 핀홀은 기체 배리어 성능에 매우 중요한 역할을 하기 때문에 무기 박막필름에서의 기체 투과 메커니즘을 해석하는 모델로 사용될 정도로 핀홀은 건식코팅 분야에서 비중있게 다루어지고 있다. 범용적인 알루미늄 증착 필름의 경우 수백 nm부터 수

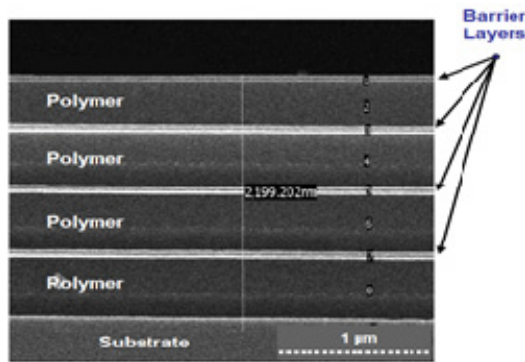


Figure 12. Vitex社 유기 무기 적층의 구조 배리어 필름[34].

μm 크기의 핀홀이 다수 존재하는데, Figure 11을 통해 핀홀이 많을수록 필름의 기체 차단성이 나빠지는 관계를 확인할 수 있다.

2.5. 유무기 적층 코팅(Hybrid multi layers)

무기층을 갖는 가스배리어 필름에서 무기층만의 치밀화와 단순한 층 두께의 증가만으로는 유리에 근접한 높은 기체 배리어 구현에 한계가 있기 때문에 근래들어 복수의 무기층대신 유기층, 무기층의 페어(pair) 형태를 갖는 유무기 적층형의 필름이 개발되고 있다. 무기층을 단순히 직접 적층할 경우에는 아래쪽 무기층의 결합이 상층 무기층으로 전달되고, 이 결합을 통해 기체가 투과할 수 있는 경로를 형성하기 때문에, 무기층 두께의 증가에 의한 배리어성 개선 효과를 얻는 것이 어렵게 된다. 반면에 무기층 사이에 다른 물성을 갖는 유기층을 형성할 경우에는, 유기층의 아래, 위 쪽의 무기층에 존재하는 결합이 연결되지 않고 랜덤하게 위치하기 때문에, 서로 떨어져 있게 되어 결과적으로 구부러진 통로(tortuous path)를 형성하게 된다[29]. Graff 등은 유기-무기 적층형의 배리어막에 대해, 유기층이 무기 배리어층 사이에 끼여있기 때문에 Lag time이 기존 유기 단층막과는 차원이 다르게 길게 되는 것으로 설명하고 있다[30]. 유, 무기 교대 적층에서 ① 무기층/유기층 사이의 접착력이 충분하지 않을 경우 박리가 발생할 위험이 있고 ② 유기층의 단면(side) 부위에서의 기체 침투를 차단할 필요가 있으며 ③ 무기층의 결합 성장을 없애기 위해 유기층이 매우 평탄해질 필요가 있다. 이런 특성 구현을 위해 유기층의 가교밀도 향상과 내굴곡성 향상 및 계면 반응을 제어함으로써 층간 결합력을 향상시키는 기술이 필요하다. 실제 ‘코니카미놀타’에서는 OLED 조명용으로 유기 2층, 무기박막 2층으로 구성된 기체차단 필름을 롤투를 방식으로 개발하고, 생산까지 진행하는 것으로 알려져 있다[31].

이런 적층형 기체 배리어 코팅은 매우 높은 수증기 차단성($10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 이하)을 요구하는 유기 EL 등의 용도로 개발되고 있고, 단층 무기 배리어층만을 갖는 필름에 비해 매우 우수한 성능을 보여준다. 하지만 이렇게 높은 배리어 성능은 현재 시판되고 있는 측정법으로는 정확한 측정이 불가능하고, 이런 고성능을 평가할 수 있는 평가법의 개발을 위한 연구도 진행 중이다[33]. 적층형 기체 차단용 필름으로는 ‘Vitex system’에서 개발한 Barix라 불리는 유기/무기 적층형의 배리어층을 이용한 기체차단 필름이 유명한데 UV경화형 아크릴레이트로 증착된 유기층과, 반응성 스퍼터로 성막된 산화알루미늄의 무기물 층으로 적층되는 구조를 갖고 있고, Figure 12에 단면 구조를 나타내었다.

3. 결 론

지금까지 고분자 필름 구조와 기체투과 메커니즘, 기체 차단막 형성을 통한 배리어성 향상 기술에 대해 다양한 코팅법의 원리와 함께 간략히 살펴보았다. 이런 배리어 필름은 식품의 저장 안정성 및 상품성을 높이기 위해 사용량이 급격히 늘고 있고, 최근에는 의약품 포장재와 건축 단열재와 같은 산업용을 포함하여, 태양전지 및 2차전지 등 다양한 분야로의 용도확대가 진행 중이다. 또한 양자점 LCD TV로의 적용을 시작으로 OLED 조명 및 플렉서블 디바이스의 상업화가 가시권으로 들어오면서 높은 배리어 성능과 투과율을 갖는 하이 배리어 코팅 기술의 중요도가 갈수록 높아지고 있다. 이런 하이 배리어 필름을 위해서는 결합이 없는 재료와 코팅 기술이 매우 중요하며, 이런 미래형 제품의 상용화를 위해서는 생산성과 신뢰성이 확보된 소재 개발 및 코팅 공정 기술이 필수적이다. 특히 시장에서 요구하는 높은 품질과 낮은 가격을 동시에 만족시키기 위해서는 롤투를 연속 공정을 통한 대면적 생산 기술이 요구되며, 이를 통해 더 많은 용도 확장도 기대할 수 있다.

References

1. 産業技術調査研究室, in 가스배리어-가스분리技術, 東レリサーチセンター, 黎明社, Japan, 1, 1-8, 79-83 (2011).
2. K. Marsh and B. Bugusu, *J. Food Sci.*, **72**(3), 39-55 (2007).
3. A. Arora and G. Padua, *J. Food Sci.*, **75**(1), 43-49 (2010).
4. Association of International Metallizers, Coaters and

- Laminators, in AIMCAL Fall Technical Conference 2005, South Carolina, USA, p. 606 (2005).
5. V. S. Nechitalio, *International Journal of Polymeric Materials*, **6**, 171-177 (1992).
 6. 葛良 忠彦, 工業材料, *Tokyo*, **63**(1), 22-27 (2015).
 7. C. A. Bishop, in Roll-to-Roll Vacuum Deposition of Barrier Coatings, James E. R. Couper, Richard Erdlac, Rafiq Islam, Pradip Khaladkar, Scrivener Publishing, UK, 145-160 (2011).
 8. 김정철, 화학소재정보은행 심층보고서, 화학소재정보은행, 대전, **11**, 1-7 (2011).
 9. 齊藤 達也, 齊藤 礼子 in バリア フィルムの 高機能化・評価 事例集, 技術情報協會, *Japan*, **5**, 124-133, 163-171 (2010).
 10. A. Sorrentino, G. Gorrasi, and V. Vittoria, *Food Sci. Tech.*, **18**(2), 84-95 (2007).
 11. V. S. Nechitalio, *International Journal of Polymeric Materials*, **6**, 171-177 (1992).
 12. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
 13. S. Sinha Ray and M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539 (2003).
 14. Z. Ke and B. Yongping. *Mater. Lett.*, **59**, 3348 (2005).
 15. Y. Liang, W. Cao, Z. Lia, Y. Wang, Y. Wu, and L. Zhang, *Polym. Testing*, **27**, 270 (2008).
 16. B. M. Yoo, H. J. Shin, H. W. Yoon, and H. B. Park, *Journal of Applied Polymer Science*, **131**(1), 39628 (2014).
 17. S. Park and R. S. Ruoff, *Nat Nanotechno.*, **4**(4), 217-224 (2009).
 18. K. K. Sadasivuni, D. Ponnammma, S. Thomas, and Y. Grohens, *Progress in Polymer Science*, **39**(4), 749-780 (2014).
 19. C. Charton, N. Schiller, M. Fahland, A. Hollander, A. Wedel, and K. Noller, *Thin Solid Films*, **502**, 99-103 (2006).
 20. K. H. Haas, *Surface and Coatings Technology*, **111**, 72-79 (1999).
 21. C. J. Brinker and C. W. Scherer, The physics and chemistry of Sol-Gel-processing, Academic press, N.Y., 279 (1989).
 22. R. Saito, S. Kobayashi, and T. Hosoya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1835-1847 (2005).
 23. H. Kozuka, K. Nakajima, and H. Uchiyama, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 8329-8336 (2013).
 24. Y. Naganuma, S. Tanaka, C. Kato, and T. Shindo, *J. Ceram. Soc. Japan*, **112**, 599-603 (2004).
 25. Y. Mori, R. Saito, *Polymer*, **45**, 95-100 (2004).
 26. 伊藤 義文, コンバ-テック, *Japan*, **501**, 133-143 (2014).
 27. N. Schiller, S. Straach, M. Fahland, and C. Chartonl, Society of Vacuum Coaters, 44th Annual Technical Conference, Society of Vacuum Coaters, Philadelphia, 184-187 (2001).
 28. Fraunhofer FEP Press release 06 2013-Functional films for the displays of the future/www.fep.fraunhofer.de/en/ press _and _media/Pressemitteilungen/06_2013.html.
 29. 狩野賢志, in 最新バリア技術-バリアフィルム, バリア容器, シ-リング材の現状と展開, kazukiyo Nagai, Toshiya Kurada, Yasumi Yamada, Kenji Kanou, Hideki Miyajima, CMC出版, *Japan*, **1**, 21-27 (2011).
 30. G. L. Graff, R. E. Williford, and P. E. Burrows, *J. Appl. Phys.*, **96**, 1840 (2004).
 31. 森孝博, 工業材料, *Tokyo*, **63**(1), 48-51 (2015).
 32. 森孝博, 工業材料, *Tokyo*, **63**(1), 22-27 (2015).
 33. 永井 一清, *Polyfile*, **51**(609), 20-22 (2014).
 34. H. Zwrvos, in Barrier Layers for Flexible Electronics 2015-2025, IDTechex, UK, 31-36 (2014).
 35. T. W. Kim, M. Yan, A. G. Eriat, P. A. McConnelee, M. Pellow, J. Deluca, T. P. Feist, A. R. Duggal, and M. Schaepekens, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A23**(4), 971 (2005).
 36. 森孝博, 工業材料, *Tokyo*, **64**(10), 18-25 (2016).