



투명증착필름 「VC차단성필름」 개발 동향

東洋紡績(株)

1. 머리말

최근 식품의 유통형태나 식생활의 변혁에 의해 식품의 포장형태도 대폭적으로 변하고 있으며, 포장용 필름이나 시트에 대한 요구특성은 점점 엄격해지고 있다. 그 중에서도 특히 가스차단성이나 방습성이 중요한 특성이 되고 있다.

가스차단성에 뛰어난 필름으로는 플라스틱필름 위에 알루미늄 등의 금속박을 적층한 것, 염화비닐리덴이나 에틸렌비닐알콜공중합체를 코팅한 것 등이 잘 알려져 있다.

또 금속산화물을 이용한 것으로서 산화규소나 산화알루미늄 등의 증착막을 적층한 것도 알려져 있다.

그러나 이들 가스차단성필름 등은 각각 다음과 같은 문제점들이 지적되고 있다.

가스차단성으로 알루미늄박을 적층한 것은 경제성이나 가스차단성 등에는 뛰어나지만 불투명하기 때문에 포장했을 때에 내용물이 보이지 않고 또 마이크로파가 투과되지 않기 때문에 전자렌지에 의한 처리가 불가능하다.

한편 염화비닐리덴이나 에틸렌비닐알콜공중합체를 코팅한 것은 수증기나 산소 등에 대한

가스차단성이 충분하지 않고 특히 고온처리에 의한 성능저하가 두드러진다. 그렇지만 염화비닐리덴계에 관해서는 소각시 다이옥신 등의 발생에 의해 대기오염을 초래하는 것도 염려되고 있다.

그래서 최근 금속산화물로서 알루미늄, 실리콘산화물을 이용한 차단성필름이 크게 주목을 받게 되, 최근 수년간 급속히 이용이 확대되고 있다.

2. 증착기술의 동향

2-1. 증착기술과 재료

드라이프로세스로 차단성필름을 제작하는 방법은 물리적 증착법(PVD)과 화학적 증착법(CVD)의 2종류가 있다.

물리적 증착법은 가열증착이나 스파타링, 이온프레이팅 등의 방법이 있으며, 원료고체를 증발시키기도 하고, 운동량을 가진 입자로 때리는 등의 물리적인 방법에 의해 원료를 가스화 하는 것을 특징으로 하고 있다. 또 화학적 증착법은 원료의 분해나 차단막의 형성이 화학 반응에 진행돼 가는 것을 특징으로 하고 있다.

포장재료용도에서는 차단막을 저렴하게 공급

[표 1] 대표적인 세라믹 증착필름 (PET베이스)

제막방법	가열/분해방법	재 료	성 능			
			OTR	WVTR	필보	착색
진공증착법	저항가열	Al ₂ O ₃	2	3	5~8	무
	전자빔	SiO _x	1	1	3~5	황색
CVD법	RF파	SiO ₂	≤1	1	2~4	무
	마이크로파	SiO ₂	≤1	1	2~4	무

하기 위해 넓은 면적의 필름기초재에 빨리 박막을 퇴적시킬 필요가 있으며, 가열증착과 프라즈마 CVD가 현실적이다.

또 재료면에서는 차단필름은 식품이나 의약품 등의 인체에 들어갈 가능성이 높은 것의 포장에 이용되는 것이 많고, 안전성이나 위생성의 관점 때문에 사용할 수 있는 재료는 비교적 한정돼 있어 Si나 Al의 산화물을 주체로 개발이 행해지고 있다. 알려져 있는 대표 예를 [표 1]에 나타냈다.

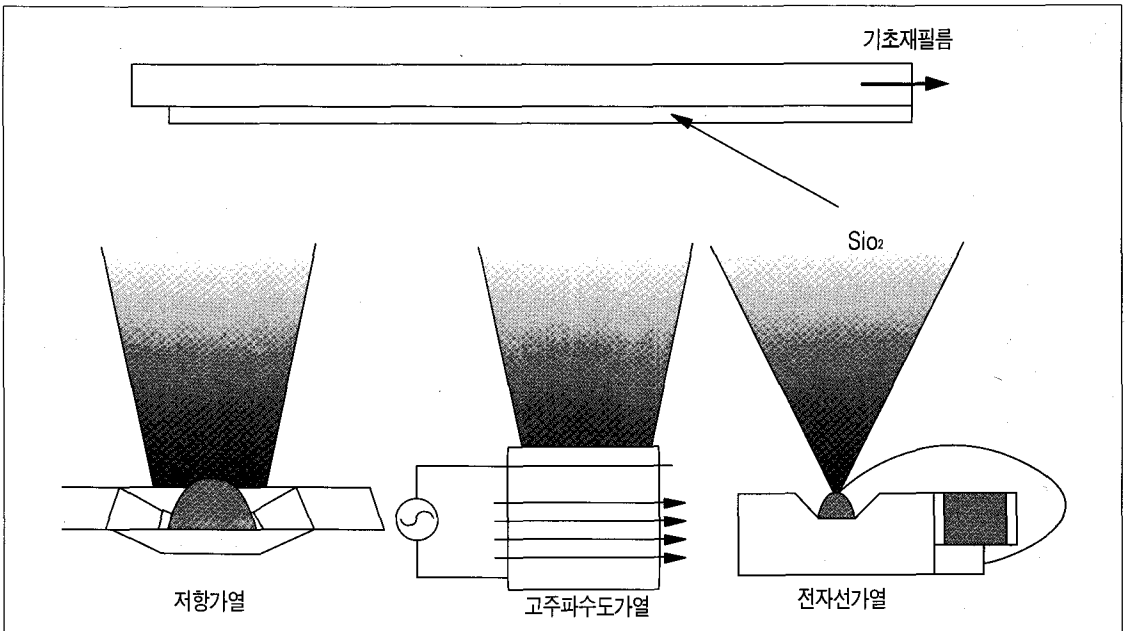
2-2. 가열증착법

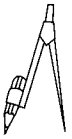
가열증착법이라는 것은 박막(차단막)이 되는 재료를 10-2Pa(10-4Torr) 이하의 진공으로 감압해 그 재료를 가열 증착시키고 기초재(필름) 표면에 이동시켜 응축시키는 방법이다((그림 1)).

기초재에 퇴적되는 증착원자의 평균에너지는 증착원의 온도에 의해 결정되는 열에너지이며 기상(氣相)에서 고상(固相)으로의 변화는 열평형상태에 비교해 두드러지게 과포화의 상태로 막성형이 행해진다.

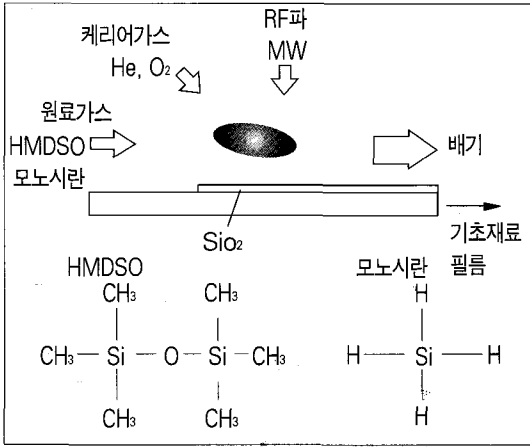
따라서 가열증착법에 의해서는 빠른 제막(製膜)속도를 얻을 수 있는 장점이 있는 반면 기초재와의 부착력은 물리적 요소에 의한 것이 강하게 나타나고, 스파터법과 같은 강력한 부착력을 얻는 것이 곤란하다는 약점을 가진 것으로 나타났다.

[그림 1] 진공증착법

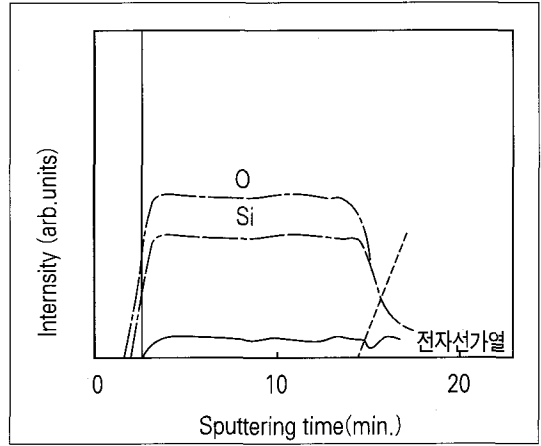




[그림 2] 플라즈마 CVD법



[그림 3] 깊이방향의 Auger 프로파일



이 때문에 기초재필름 층에서의 여러가지 발상이 필요하게 된다.

일반적으로 차단필름의 제작에 가열증착법을 이용할 경우, 출발재료인 SiO, Si+SiO₂ 등을 저항(抵抗) 또는 전자빔 등에 의해 가열증착시킨다.

필름 위에 제막되는 것은 통상, SiO_x라 불리며 차단성능과 착색의 정도는 x의 값에 대한 상관관계에 있으며 통상 x=1.5~1.8 정도에 정해지는 경우가 많다.

이 x의 값은 증착 중에 진공장치내에 도입되는 O₂ 가스량에 의해 컨트롤된다.

이 경우의 최대 약점은 SiO가 고가인 것과 박막이 황색으로 착색돼 있는 것이다.

그러나 차단성능을 얻는 것이 비교적 용이한 것으로 무기차단필름의 개발 초기에 있어서는 대부분 SiO_x가 이용되고, 오늘날 여전히 주요한 차단성 재료라 할 수 있다.

또 알루미늄계 차단필름의 경우에는 금속 Al 증착의 수법으로 증착시에 산소를 흡입, 산화를 촉진시켜 Al_xO_y로 하고 있다.

이 수법의 최대 이점은 재료(알루미늄)가 저렴한 것이다.

또 완전산화상태의 Al₂O₃는 무색투명하고 차단성과의 관계도 있지만 Al_xO_y는 거의 무색이 된다.

제막속도는 금속Al의 증발속도 및 산화속도가 빠르고 산화촉진을 위해 활성화된 산소를 공급하는 것으로 상당히 빠른 제막속도를 얻을 수 있다는 보고도 있다.

한편 차단성능은 SiO_x와 비교해 볼 때 좋은 것을 얻기는 어렵고, 또 약한 경향이 있기 때문에 필름을 이용하기 위한 여러가지 방법이 필요하다.

2-3. CVD법

전술의 가열증착법에 관해서는 박막의 원료가 상온에서는 고체이며 이것을 진공상태에서 일단 증착시키고 기초재 표면에서 응축시킨다는 정도로 박막을 형성한다.

이것에 대해 CVD법은 이 증발이라는 과정이 없는 방법이다.

[표 2] SiO₂ 막특성의 제작방법에 의한 차이

Deposition Method	PE-CVD	Sputtering	EB-Evaporation
OTR(cc/m ² · atm · day)	4	0.5	15~17
Deposition Rate(A/Sec.)	5	1	2,000
Specific Gravity	2.10	2.10	1.95
Si-O-H bond (930cm ⁻¹ IR absorption)	None	None	Exist

즉 제작하려는 박막의 원소를 포함하는 기체를 (진공)용기 내에 도입하고 분해 또는 합성을 화학반응에 의해 행하고 기초재에 박막을 퇴적시키는 것이다.

현재 자주 이용되고 있는 물질, 예를 들면 반도체실리콘 등의 박막을 제작할 때에는 600℃ 정도의 온도를 필요로 한다.

이 온도를 필요로 한다는 결점을 보완하기 위해 전자파의 에너지를 더해 가스를 플라즈마화해 박막을 제작하는 방법이 플라즈마 CVD이다 ([그림 2]).

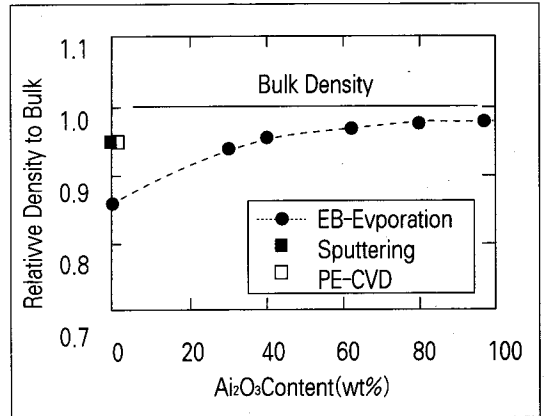
CVD법은 분해시에 활성종이 존재하기 때문에 증착과 비교해 분자의 활성도가 크고 기초재와의 결합도 화학결합이 존재해 높은 부착력을 기대할 수 있다.

차단필름의 경우, CVD법에서는 Si화합물의 가스를 플라즈마로 분해해 무색투명한 SiO₂막을 생성할 수가 있다.

출발재료로서는 시란(SiH₄ 등), TEOS, TMDSO, HMDSO 등이 이용되고 있다.

또 플라즈마를 발생시키기 위해 전자파의 종류로서 RF파나 마이크로파 등이 있으며 각각에 특징이 있다.

얻을 수 있는 박막은 잔류여파도 적고, 양질의 막을 얻기 쉽지만, 일반적으로 CVD법은 증착법과 비교해 제작속도가 늦다.

[그림 4] 상대밀도의 Al₂O₃ 양의존성

3. 무기 2원증착필름 「VC차단필름」

3-1. 개발의 배경

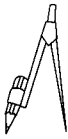
차단막을 제조하는 방법이나 그것에 의해 얻을 수 있는 막에는 각각마다의 이점과 결점이 있어서 아직까지 개발이 완료됐다고는 말하기 어렵다.

전항에서 서술했듯이 증착법에서는 높은 생산성을 기대할 수 있지만 얻을 수 있는 SiO_x계는 개량됐다고 말할 수 있으며, 재료의 성능상 아직 착색이 있고, Al_xO_y계는 약하다고 한다.

또 CVD에서 얻을 수 있는 SiO₂는 무색투명하며 성능도 뛰어나지만 제작속도, 즉 코스트의 장래성에 불안감이 있다.

그 결과 증착법과 CVD법의 양자의 좋은 점을 다 갖추고 있는 재료·기술의 개발이 기대됐다.

당사에서는 이것을 목표로 재료개발을 행하고 생산성이 뛰어난 EB증착법으로 무색투명하고 유연성이 뛰어난 CVD마다 막성능을 실현하는 것으로 성공했다.



[표 3] 나일론 베이스와 무기증착 차단필름의 물성

항목	단위	개발상품	PVDC 코트필름
깊이	μm	15	15
산소투과도	cc/m ² · atm · 24h	1.4	6.5
헤이즈	%	2.4	3.5
겔보테스트	cc/m ² · atm · 24h	4.3	3.5
칼라(b치)		0.8	1.0
라미네이트	g/15mm	580	340

3-2. 이원증착법

화합물을 가열증착법으로 생성할 경우, 화합물원료를 직접 가열증착시키면 원료와 같이 화학량론적 조성의 막은 얻을 수 없다. 화합물을 가열하면 일반적으로 구성원소로 분해돼 증발하지만, 그 증기압이나 기초재 표면에서의 부착률이 원소에 의해 다르기 때문이다.

그래서 이원증착에서는 각각의 원료를 독립된 증착원으로 조성비에 알맞는 증착속도로 증착시키고 기초재 표면에서 화합물화시킨다.

개발된 차단막은 2종류 화합물의 혼합물(SiO₂와 Al₂O₃)이기 때문에 완성된 막조성의 균

일성을 얻기 위해 증발원자를 필름의 표면에서 혼합할 필요가 있다.

얇은 박막의 두께 방향의 Auger분석의 프로파일을 [그림 3]에 나타냈다. 두께 방향의 프로파일은 상당히 균일하며, 증발된 SiO₂와 Al₂O₃가 원자수준으로 잘 혼합되고 있는 것을 알 수 있다.

3-3. 재료개발

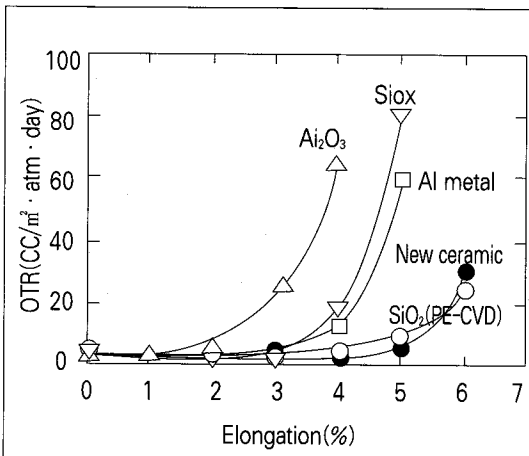
SiO₂는 단체(單體)의 증착법에서는 차단성능이 발현되지 않는 것은 잘 알려져 있다([표 2]).

이것은 증착시 대기 중의 수분에 기인하는 H 원자로 Si가 중단되기 쉽고 분자간 네트워크가 분단돼 포라스한 막이 형성되고 있는 것이라 추정된다.

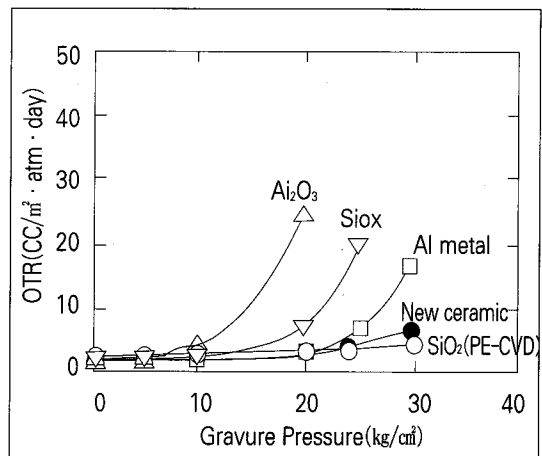
이것은 제막방법과 상대비중의 데이터에서도 뒷받침할 수 있다.

그래서 이 H원자를 뽑아내 다른 1가(價)가 아닌 원자로 Si의 터미네이트를 시험했다. EB 가열에 있어서는 플라즈마가 발생해 H₂O 또는 첨가원소가 어떻게 분리·결합하는 것인가의 예

[그림 5] OPR의 필름 의존성



[그림 6] OTR의 그라비어 압력 의존성



상이 곤란하기 때문에 가열조건과 첨가원소의 선택은 시행착오로 행해졌다.

그 결과 Al_2O_3 를 증발재료로 했을 때에 가장 좋은 결과를 얻을 수 있다.

즉 SiO_2 에 Al_2O_3 를 첨가해 가면 (그림 4)와 같이 박막의 비중이 벌크에 가까워 가는 것을 알 수 있었다.

이것에 의해 차단성이 향상되고 SiO_x 같은 수준의 차단성능을 나타냈다.

3-4. VC차단필름의 특성

통상, 차단필름은 인쇄·라미네이트 가공돼 사용된다. 이것들의 공정적성을 검토하기 위해 모델테스트로서 기초재 신장·압력내성을 평가했다.

기초재 신장에 대한 OTR(산소차단성)의 변화를 (그림 5)에 나타냈다.

금회 개발된 재료는 4%의 기초재 신장에 대해서도 OTR의 변화는 전혀 보이지 않고 CVD로 제작된 SiO_2 와 동등하고, Al증착필름보다 뛰어난 것을 알 수 있다.

이것에 비교해 Al_2O_3 와 SiO_x 는 약한 경향이 있으며, Al증착필름보다 약하다. 마찬가지로 압력의존성을 (그림 6)에 나타냈다.

이 평가는 라미네이트나 인쇄적성을 예측하고 최적화하기 위해 중요하다.

기초재 신장과 같이 개발된 재료의 압력에 대한 OTR은 $20kg/cm^2$ 까지는 변화하지 않고 강하다.

다른 재료에 관해서도 경향은 기초재 신장과 같았다.

여기에서 SiO_x 가 비교적 약한 것은 차단성을 발휘하는데 금회 개발된 재료보다도 두꺼

운 막두께를 필요로 하기 위한 것이라고 생각된다.

이들 평가의 결과에서 개발된 재료는 신장·압력에 대해 강하고, 공정의 자유도가 높다고 기대된다.

3-5. VC차단필름의 전개

무기 이원증착필름은 이원화물이지만 SiO_2 와 Al_2O_3 의 조성비를 변화시키는 것으로 차단성·유연성·밀착성 등을 폭넓게 제어할 수 있다.

바꾸어 말하면 일반 PET필름 이외의 ONY나 OPP, 혹은 보일·레토르트 등의 폭넓은 용도에 대응하는 것이 가능하다. 일례로서 (표 3)에 최근 개발된 ONY베이스 무기 이원증착필름의 특성을 소개해 둔다.

4. 맺음말

금속산화물 차단필름의 현상과 새롭게 개발된 무기 이원증착차단필름을 소개했다.

금속산화물차단필름은 개발 당초 기대했던 마이크로파 투과성이나 내레토르트성에서 환경에 깨끗한 탈염화비닐 대응의 차단필름으로서 일대 시장을 형성하고 있다.

금후 차단필름의 코스트다운은 말할 것도 없이 컨버팅을 포함한 코스트다운으로 연결되는 성능개량이 요구된다.

또한 지금까지 개발된 것은 PET필름 기초재가 대부분이지만 탈염화비닐은 PET에 한하지 않고 모든 차단필름으로서 이용되는 기초재가 대상이며 폭넓은 용도에 대응하기 위해 품종확대가 과제가 될 것이다. □