



투명증착 필름(에코시얼)

Trensparent Laminated Film

松田修成 / 동양방직(주) 필름 제1사업부

1. 서두

최근 식품의 유통형태나 식생활의 변혁에 따라 식품의 포장형태도 대폭 바뀌어 포장용 필름이나 시트에 요구되는 특성이 갈수록 엄격해지고 있다.

그 중에서도 특히 가스 차단성이나 방습성이 매우 중요한 특성이다.

가스 차단성이 뛰어난 필름으로서는 플라스틱 필름 상에 알루미늄 등의 금속박을 적층(積層)한 것, 염화비닐덴이나 에틸렌 - 비닐알콜 공중합체를 코팅한 것이 잘 알려져 있다.

또한 금속산화물을 이용한 것으로서 산화케이소와 산화알루미늄 등의 증착막을 적층한 것도 잘 알려져 있다. 하지만 이러한 가스 차단성 필름에는 각각 다음과 같은 문제점이 지적되고 있다.

가스 차단층으로서 알루미늄박을 적층한 것은 경제성이나 가스 차단성 면에서 뛰어나기는 하나 불투명하기 때문에 포장을 했을 때 내용물이 보이지 않고 또한 마이크로파를 투과시키지 않기 때문에 전자 렌지에 의한 조리가 불가능하다.

한편 염화비닐덴이나 에틸렌 - 비닐알콜공중합체를 코팅한 것은 수증기나 산소에 대한 가스 차단성이 충분치 않아 특히나 고온처리에 의한 성능 저하가 현저하다.

게다가 염화비닐덴계는 소각 시의 조건에 따라 다이옥신 등이 발생하므로 대기 오염을 초래할 우려가 있다.

그래서 최근 금속산화물로서 알루미늄(Al)이나 실리콘(Si) 산화물을 이용한 배리어 필름이 크게 주목받게 되어 최근 수년 동안에 급속히 이용량이 늘어났다.

지금부터 이 드라이 프로세스(금속산화물)에 의한 필름에 대해 에코시얼 개발을 예로 들어서 살펴 보고자 한다.

1. 증착 기술의 동향

1-1. 증착 기술과 재료

드라이 프로세스에서 배리어 필름을 제작하는 방법은 크게 나뉘 물리적 증착법(PVD)과 화학적 증착법(CVD)의 두 종류가 있다.

물리적 증착법에는 가열증착이나 스팟터링 이온 프레이팅 등의 방법이 있는데 원료 고체를 증

발시키거나 운동량을 가진 분자로 두드려내는 등의 물리적인 방법에 의해 원료를 가스화하는 것이 특징이다.

또한 화학적 증착법은 원료의 분이나 차단막의 형성이 화학 반응으로서 진행해나가는 것을 특징으로 한다.

포장재료 용도로는 차단막을 저가에 제공하기 위해 큰 면적의 필름 기재에 짝싸게 박막을 퇴적시킬 필요가 있어 가열증착과 플라즈마 CVD가 현실적이다.

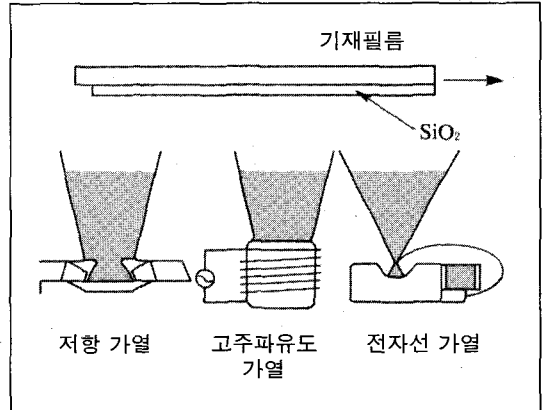
또한 재료 면에서는 배리어 필름이 식품이나 의약품 등 인체에 들어갈 가능성이 높기는 하나 포장에 이용되는 경우가 많아 안전성이나 위생적인 관점에서 사용할 수 있는 재료는 비교적 한정되어 있어 Si나 Al 산화물을 주체로 개발이 이루어지고 있다.

보고되고 있는 대표적인 사례를 [표 1]에 제시해 놓았다.

1-2. 가열증착법

가열증착법이란 박막(차단막)이 될 재료를 10^{-2} Pa (10^{-4} Torr) 이하의 진공 상태에서 감압(減壓)하여 그 재료를 가열증발시켜 기재(필름)

(그림 1) 진공증착법



표면에 이동시켜 응축시키는 방법이다(그림1).

기재에 퇴적할 증착 원자의 평균 에너지는 증착원의 온도에 따라 결정되는 열에너지라 기체 상태에서 고체 상태로의 변화는 열평형 상태에 비해 눈에 띄는 과포화 상태에서 막이 형성된다.

따라서 가열증착법은 빠른 막형성 속도를 얻을 수 있는 반면 기재와의 부착력은 물리적 요소가 강해 스파터법에 의한 강고한 부착력을 얻는 것이 곤란하다는 약점이 있다. 이 때문에 기재 필름 측에서의 다양한 연구가 필요하다.

일반적으로 배리어 필름의 제작에 가열증착법을 이용한 경우 출발재료인 SiO, Si+SiO₂ 등을 저항 혹은 전자 빔 등에 의해 가열증착시킨다.

필름 상에 막이 형성되는 것은, 보통 SiO_x라 불리며 차단능력과 착색 정도는 x 값에 대해 상관관계에 있어 보통, x=1.5 - 1.8 정도에서 선택되는 것이 많다.

이 x 값은 증착 중에 진공장치 내에 도입되는 O₂ 가스량에 따라 콘트롤된다. 이 경우 최대의

(표 1) 대표적인 세믹스 증착필름(PET 베이스)

성막방법	가열/분해 방법	재질	상능		
			ORT	WVTR	겔보 유색
열류계방법	저항가열	Al ₂ O ₃	2	3	5~8 무
	전자빔	SiO _x	1	1	3~5 유색
CVD법	RF파	SiO ₁	≤1	1	2~4 무
	마이크로파	SiO ₂	≤1	1	2~4 무

ORT : 산소투과도, 단위 ml/m² · 24hr · atm
WVTR : 수막기투과도, 단위 g/m² · 24hr
겔보 : 겔보테스트 후 OTR



약점은 SiO가 고가라는 점과 박막이 황색으로 착색된다는 점이다.

하지만 차단 성능을 얻는 것이 비교적 쉽기 때문에 무기 배리어 필름의 개발 초기에는, 대부분 SiOx가 이용되었고 현재도 주요 배리어 재료이다.

또한 알루미늄계 배리어 필름의 경우에는 금속 Al 증착 수법으로 증착 시에 산소를 불어넣어 산화를 촉진시켜 AlxOy로 만들고 있다.

이 수법의 최대 이점은 재료(알루미늄)가 저가라는 것이다. 또한 완전산화 상태인 Al₂O₃는 무색투명하고 차단성과의 관계도 있으나 AlxOy는 거의 무색이 된다.

막형성 속도는 금속 Al의 증발속도 및 산화속도가 빨라 산화촉진을 위해 활성화한 산소를 공급함으로써 매우 빠른 막형성 속도를 얻을 수 있다는 보고도 있다. 한편 차단 성능은 SiOx에 비해 좋은 것을 얻기 어렵고 또한 약한 경향이 있기 때문에 필름에 다양한 연구가 이루어지고 있다.

1-3. CVD법

앞서 서술한 가열증착법은 박막의 원료가 상온에서 고체라 이것을 진공중에 일단 증발시켜 기재 표면에서 응축시키는 과정에서 박막을 형성한다.

이에 비해 CVD법은 이 증발이라는 과정이 없는 방법이다. 즉 제작하고자 하는 박막의 원소를 포함하고 있는 기체를(진공) 용기 내로 도입하여 화학 반응에 의해 분해 또는 합성하여 기재에 박막을 퇴적시키는 것이다.

현재 자주 이용되고 있는 물질 예를 들면 반도체

실리콘 등의 박막을 작성할 때에는 600℃ 정도의 온도를 필요로 한다.

고온을 필요로 한다는 결점을 보완하기 위해 전자파 에너지를 더해 가스를 플라즈마화하여 박막을 작성하는 방법이 플라즈마 CVD이다.

CVD법은 분해 시에 활성종이 존재하기 때문에 증착에 비해 분자의 활성도가 크고 기재와의 결합도 화학결합이 존재하여 높은 부착력을 기대할 수 있다.

배리어 필름의 경우 CVD법은 Si 화합물의 가스를 플라즈마로 분해하여 무색투명한 SiO₂막을 생성할 수 있다.

출발 재료로서는 실란(SiH₄ 등), TEOS, TMDSO, HMDSO 등이 이용된다. 또한 플라즈마를 발생시키기 위한 전자파의 종류로서 PF파나 마이크로파 등이 있는데 각각에 특징이 있다.

연게 되는 박막은 잔류 여파도 적어 양질의 막을 얻기 쉽지만 일반적으로 CVD법은 증착법에 비해 막 형성 속도가 늦다.

2. 무기 2원증착 필름 “에코시얼”

2-1. 개발 배경

차단막을 제조하는 방법이나 그것에 의해 얻을 수 있는 막에는 각각의 이점과 결점이 있어 개발이 완료됐다고는 말하기 어렵다.

앞에서 서술해 온 바와 같이 증착법은 높은 생산성을 기대할 수 있으나 얻어진 SiOx계는 개량됐다고는 하나 재료의 성질상 아직 착색이 있어 AlxOy계는 약하다고 인식되고 있다.

또한 CVD에서는 얻어진 SiO₂는 무색투명하

고 성능도 뛰어나지만 막 형성 속도, 즉 코스트의 장래성에 불안감이 있다. 따라서 증착법과 CVD법 양쪽의 좋은 점을 모두 갖추고 있는 재료·기술의 개발이 기대되었다.

당사에서는 이것을 목표로 재료를 개발하여 생산성이 뛰어난 전자 빔(EB) 증착법으로 무색 투명하고도 유연성이 뛰어난 CVD 정도 수준의 막 성능을 실현시키는데 성공하였다.

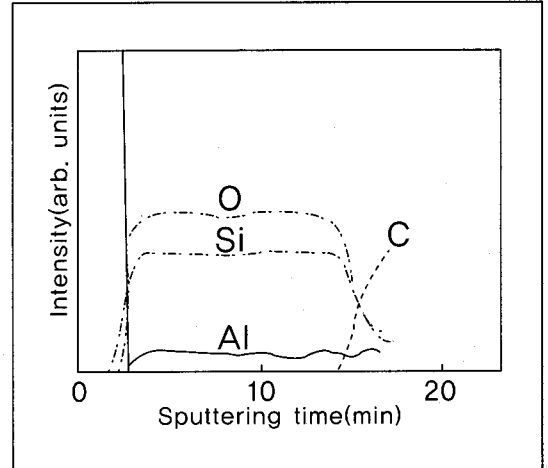
2-2. 원증착법

화합물을 가열증착법으로 생성할 경우 화합물 원료를 직접 가열증착시키면 원료와 같은 화학양론적으로 조성한 막을 얻을 수 있다.

화합물을 가열하면 일반적으로 구성 원소로 분해하여 증발하는데 그 증기압이나 기체 표면에서의 부착률이 원소에 따라 달라지기 때문이다.

거기에서 2원증착은 각각의 원료를 독립된 증착원으로부터 구성비를 맞춘 증착속도로 증착시켜 기체 표면에서 화합물화시킨다. 개발한 차단막은 2종류 화합물의 혼합물(SiO_2 와 Al_2O_3)이기 때문에 만들어낸 막 조성의 균일성을 얻기 위해 증발 원자를 필름 표면에서 혼합할 필요가 있다.

(그림 2) 깊이·방향의 오제 프로파일



얻어진 박막의 두께 방향의 오제 분석 프로파일을 (그림 2)에 제시해 놓았다. 두께 방향 프로파일은 매우 균일하여 증발한 SiO_2 와 Al_2O_3 가 원자 레벨에서 잘 혼합하고 있다는 걸 알 수 있다.

2-3. 재료 개발

SiO_2 는 단체(單體)의 증착법에서는 차단 성능이 발현되지 않는 걸 잘 알 수 있다(표 2).

이것은 증착 시 분위기 속에 있는 수분에 기인하는 H원자로 Si가 종단되기 쉽고 분자간 네트

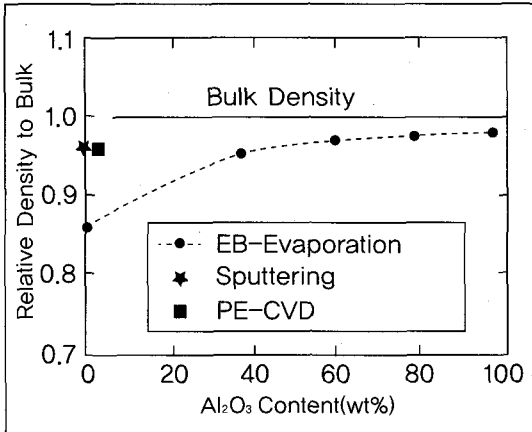
(표 2) SiO_2 막 특성상 막제조방법에 따른 차이점

(Substrate : PET 12 μm)

Deposition Method	PE - CVD	Sputtering	EB - Evaporation
OTR ($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)	4	0.5	15~70
Deposition Rate (Å/sec)	5	1	2,000
Specific Gravity	2.10	2.10	1.95
Si-O-H bond (930 cm^{-1} IR absorption)	None	None	Exist



(그림 3) 상대밀도의 Al₂O₃ 량 의존성



웍이 분단되어 포라스한 막이 형성되는 것이라 추정된다. 이것은 막 형성방법과 상대 비중의 데이터 (그림 3)도 뒷받침하고 있다.

2-4. “에코시일”의 특성

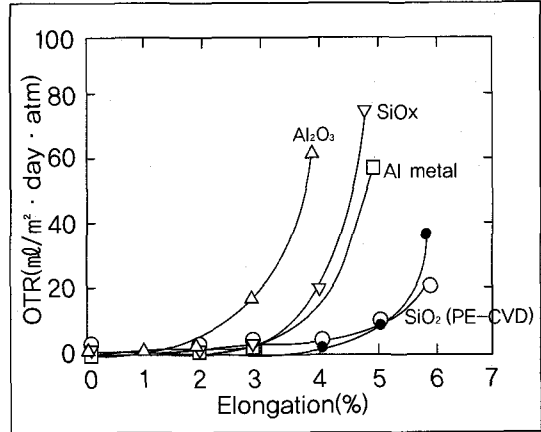
보통 배리어 필름은 인쇄·라미네이트 가공되어 사용된다. 이러한 공정적성을 검토하기 위해 모델 테스트로서 기재 신장과 입력 내성을 평가하였다.

기재 신장에 대한 OTR(산소 차단성)의 변화를 (그림 4)에 제시해 놓았다.

이번에 개발한 재료는 4%의 기재 신장에 대해서도 OTR의 변화가 전혀 보이지 않아 VCD로 제작한 SiO₂와 마찬가지로 Al 증착 필름보다 훌륭하다는 사실을 알 수 있다. 이에 비해 Al₂O₃와 SiO_x는 약한 경향이 있어 Al 증착 필름보다 약하다.

마찬가지로 압력 의존성은 (그림 5)에 제시해 놓았다. 이 평가는 라미네이트나 인쇄 적성을 예측하여 최적화하기 위해 중요하다.

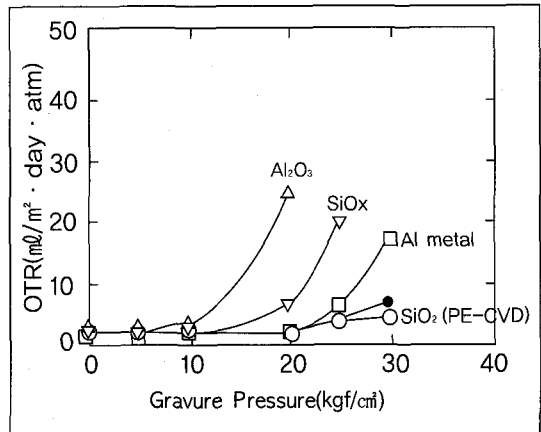
(그림 4) OTR필름 신장 의존성



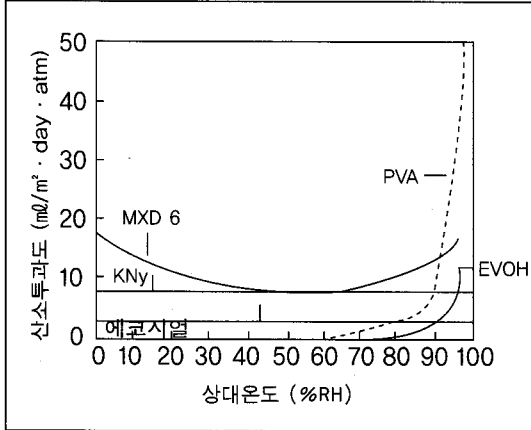
기재 신장과 마찬가지로 개발한 재료의 압력에 대한 OTR은 20kgf/cm²까지는 변화하지 않고 견고하다.

다른 재료에 관해서도 경향은 기재 신장과 같았다. 여기에서 SiO_x가 비교적 약한 것은 차단성을 발휘하려면 이번에 개발한 재료보다도 두꺼운 막 두께를 필요로 하기 때문이라는 생각이 든다.

(그림 5) OTR 그라비어 압력 의존성



[그림 6] 산소 차단성의 습도 의존성(라미네이트 제품비교)



이러한 평가 결과로부터 개발한 재료는 신장·압력에 대해 강하고 공정의 자유도가 높으리라 기대해 본다.

2-5. 에코시얼 VN의 특징

무기 2원중착 필름은 2원화합물이기 때문에 SiO₂와 Al₂O₃의 조성비를 변화시킴으로써 차단성·유연성·밀착성 등을 폭 넓게 제어할 수 있다. 다시 말해 PET 필름 외에도 ONy나 OPP, 혹은 보일, 레토르트 등의 폭 넓은 용도

에 대응할 수 있다. 일례로서 ONy 베이스 무기 2원중착 필름(이하 에코시얼 VN 이라 한다)을 소개하겠다.

에코시얼 VN은 ONy의 내핀홀성 등의 강인성을 계속 유지하여 방습성 및 습도의존성이 없는 가스 차단성을 갖는 무색투명한 필름이다. 이 때문에 PVDC 코팅 ONy(KNy) 및 다른 배리어 필름의 기능 대체가 가능해졌다.

공추출 ONy, PVA, EVOH 등의 배리어 필름은 [그림 6]에 제시해 놓은 바와 같이 KNy 등 PVDC 코팅 제품에 비해 가스 차단성에 습도의존성이 있어 고습도 하에서의 차단성 저하에 따라 내용물 보존성이 문제가 될 경우가 있으나 에코시얼 VN은 KNy와 마찬가지로 사용하는 것이 가능하다.

일반적으로 산소 차단성과 방습성을 동시에 만족시키는 투명 필름은 PVDC계 필름 밖에 없었지만 에코시얼 VN은 함께 만족할 수 있는 배리어 필름이라는 것을 알 수 있다(그림 7).

[표 3]에 에코시얼 VN, KNy, MXD6계 공추출 ONy의 특성 비교를 제시해 놓았다. 에코시얼 VN은 산소투과도, 방습도가 모두 뛰어나다.

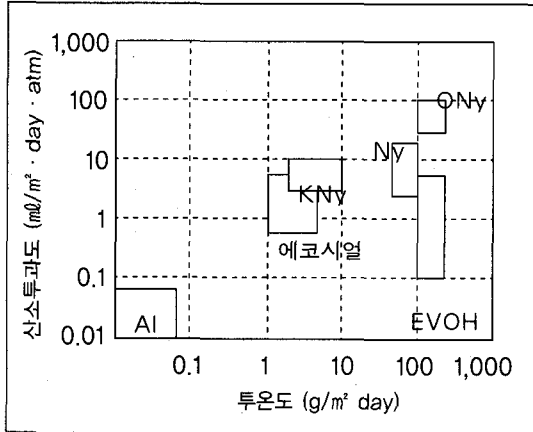
[표 3] 배리어 나일론 필름의 특성비교

특성	측정조건	단 위	에코시얼VN	KNy	MXD6계 공추출ONy
두께		μm	15	18	15
산소투과도	20℃,50%RH	ml/m ² ·day·atm	2	7	6
산소투과도	20℃,90%RH	ml/m ² ·day·atm	2	7	15
산소투습도	20℃,90%RH	g/m ² ·day	2	6	15
산소투과도	20℃,50%RH	ml/m ² ·day·atm	4	7	6
보향성			>7일	>7일	>3일
줄곡핀홀성		개/5,000회	1~2	3~5	5~7

(주)출전, 40μm L-LDPE 라미네이트 필름을 사용



(그림 7) 각종 필름의 차단성 맵



또한 Ny 필름에 기대해볼만한 중요한 특성인 내핀홀성에 대해서도 KNy보다도 뛰어나 급속한 탈 PVDC의 움직임 속에서 사용이 확대된 MXD6계 공추출 ONy보다 뛰어나다.

즉 에코시얼 VN의 사용은 배리어 특성의 개선 뿐만 아니라 내용물이 샌다거나 곰팡이 발생 등 핀홀 발생에 의한 문제점에 대해서도 매우 유효한 대책이 될 수 있다(표 4).

에코시얼이 필름 신장이나 그라비아 압력에 대한 차단성의 저하가 종전의 투명증착 필름보다 적다는 것은 이미 서술한 바대로이나(그림 4)(그림 5), 실제 가공 예로서 PE 추출 라미네이트를 예로 들어보겠다.

PE 추출 라미네이트는 신장, 압력과 더불어 용융(溶融)수지의 온도라는 열적인 충격도 더해져 투명증착 필름에 대해서는 증착막의 크랙 발생이 커 결과적으로 드라이 라미네이트보다도 차단 저하가 커진다.

떡 때문에 투명증착 PET 필름이라도 조건 설정이 어렵다고들 하나 에코시얼 VN은 이 PE 추출 라미네이트도 가능하다.

턴템방식에서의 실적 사례를 제시해 놓았다. 차단성 라미네이트 강도 모두 충분히 높아, 실용 가능한 수준이다(표 5).

현 상태에서는 에코시얼 VN/실란트 구성에서는 보일 처리에 의한 차단성 저하가 있어 사용할 수 없지만 PET/에코시얼 VN/PPP 구성으로 함에 따라 보일 레토르트 처리에도 대응할 수 있다는 것을 확인하였다(표 6).

이상 뛰어난 특성을 가진 에코시얼 VN은 KNy, 공추출 ONy가 사용되고 있는 액체 스프, 치즈, 떡, 과자, 진미류, 커피, 차 등의 포장 기재로서의 전개가 기대된다. 또한 PVA, EVOH, PVDC, AI 증착 필름을 중간층으로 하여 이용하는 3층 라미네이트 필름을 에코시얼 VN/실란트의 2층 라미네이트 제품으로 대체하는 것도 가능하며 용기 재활용법에서 요망되고 있는 포장의 토탈 사용량 삭감에도 기여할 수 있다.

(표 4) 내핀홀성 비교

구 분	에코시얼	프레인ONy	K코팅ONy	MXD6계 공입출ONy	조건
명병	VN200	N21	NS102		
줄곡핀홀	1	1	3~5	5~7	23℃×500회
겔보	0~2	0~2	2~5	6~12	0℃×500회
실포진동처리	1.2			4.5	20시간
		내핀그레이드	내핀그레이드		

(표 5) 압출 라미네이트 테스트 실적 예

수지두께		산소차단		라미네이트강도	
				상태	수질
70	35+35	0.9	0.9	460	120
90	45_45	1.1	0.8	620	140
μm		ml/m ² · mm		g/15mm	

구성 : VN200/EXPE(텀델)

(표 6) 호일, 레트르트 처리 후(특성)

구분	마처리	열처리(30min)후	
		보일(95℃)	레트르트(120℃)
라미네이트구성	PET(12) (BS100)	가고시얼 (VN200)	VN(15)//CPP(60) PM153)
산소차단성 (ml/m ²)	0.9	1.2	1.5

측정조건 : 20℃ × 50%RH

3. 끝으로

투명증착 PET 필름은 훌륭한 특성(차단성, 마이크로파 투과성 등)으로 인해 많은 기대를 받고 있다.

그러나 탈염소의 움직임 속에서 보급이 가속화되어 환경친화적인 탈염소 대응 배리어 필름의 대표주자로서 시장을 형성하였다.

이 중에서 당사의 독자적인 기술인 2원증착법

을 이용하여 개발, 발매한 투명증착 필름 “에코시얼”에 대해서도 소개하였다.

투명증착 배리어 필름은 예전부터 기대되었던 용도뿐만 아니라 최근에는 알루미늄 증착, 알루미늄 박 대체 등, 요구될만한 분야에 대해서도 평가가 계속 이루어지고 있다.

이같은 환경 속에서 우리들은 앞으로도 2원증착막과 베이스 필름을 함께 개발하여 적극적으로 상품을 제안해 나갈 생각이다. ☐

롤 막힘 완전 해결!!

롤(roll)막힘, 오염, 기타 세척에 대해 애로를 느끼고 계십니까?
그러시다면 바로 click 하십시오.

 www.yerim.com

세척서비스

Biojet(완벽한 물리적 세척)
- 장착상태로 세척
- 탈착하여 세척

셀 막힘 테스트

오염정도를 확인가능
Ravol (셀 용적측정 장비)



세정액

Biojet(화학적 세척)
인체에 무해한 무용제 타입
- 수성임크용, 유성임크용, UV임크용

보조부품

브러시 (효과적인 세척)
- 스테인레스 솔 : 세라믹롤용
- 구리 솔 : 크롬롤용
휴대용 현미경(100배)

예림상사

전화 : 031-424-4505 팩스 : 031-423-8169

Home page : www.yerim.com e-mail : kjchoi@yerim.com