

# 롤투롤 공정을 이용한 기체 배리어 필름 개발 동향

## Trends of Gas Barrier Films via Roll to Roll Process

조성근 · 이재흥 | Seong Keun Cho · Jae-Heung Lee

Chemical Materials Solutions Center, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Korea  
E-mail: chosg@kRICT.re.kr

### 1. 서론

기체 투과율의 차단(barrier)을 위한 배리어 필름 개발은 자원 및 에너지 절감 등에 대한 산업계의 요구로 주로 식품 포장용으로 사용되어 왔고, 투명성과 차단성 향상을 위해 꾸준한 기술개발이 이루어져왔다. 최근 판유리가 아닌 플라스틱 필름을 베이스로 한 액정 표시패널 또는 유기발광 다이오드(OLED) 등의 유연한 디스플레이의 개발이 가시화되면서 식품용보다 훨씬 높은 기체 차단성을 요구하고 있다. 실제 식품포장용으로 사용되기 위해서는 수증기투과율(WVTR) 기준  $10^0 \sim 10^{-1} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  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.<sup>1</sup> 이를 위해 기존에 식품용으로 사용되고 있는 PVDC(polyvinylidene chloride), EVOH(ethylenevinylalcohol copolymer), PE(polyethylene) 등을 이용한 고분자 적층 필름이나, PP(polypropylene) 또는 PET(polyethylene terephthalate) 등의 기재 필름<sup>2,3</sup> 위에 단순 유기막 코팅 또는 알루미늄 증착 등의 방법으로는 성능 구현이 사실상 불가능하며, 기재 및 유, 무기 적층을 통한 고정밀 코팅기술과 이를 위한 별도의 하드웨어 구축이 필요하다.<sup>4</sup> 플렉서블 디스플레이 외에도 OLED 조명 및 유연 태양전지 등의 차세대 제품군에 있어서도 하이배리어 필름의 적용은 필수적이며, 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 WVTR값을 갖는 기체 배리어 필름이 적용되고 있다(그림 1). 상기와 같은 높은 수준의 기체 차단성을 실현하기 위해 신규 기재필름과 코팅재료의 적용, 표면 모폴로지 조절, 치밀한 투명 무기박막 형성, 측정방법 개발 등 다양한 분야에서의 종합적인 기술개발이 이루어지고 있다. 본 기고에서는 배리어 필름의 원리 및 최근 코팅기술 동향과 용도를

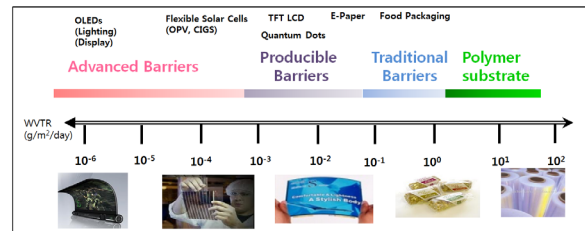


그림 1. 응용 분야별 기체 차단 요구 성능(WVTR 기준).

Author



조성근

1996 충남대학교 고분자공학과 (학사)  
2001 충남대학교 고분자공학과 (석사)  
2013-현재 충남대학교 바이오응용화학과 (박사과정)  
1995-1998 SKC(주) 중앙연구소 연구원  
2000-2004 삼성코닝 신사업개발팀 선임연구원  
2004-2010 SKC(주)/SKCHaas 연구소 개발팀장  
2010-현재 한국화학연구원 화학소재솔루션센터 책임연구원



이재흥

1980 서울대학교 공업화학(학사)  
1982 한국과학기술원 화학공학과 (석사)  
1986 한국과학기술원 고분자공학 (박사)  
1986-현재 한국화학연구원 선임/책임연구원/화학인프라 본부장  
2016-현재 한국고분자학회 부회장

살펴보고, 파일럿 수준의 롤투를 습, 건식 코팅 공정 인프라를 기반으로 산업계 기술 지원을 수행하고 있는 화학소재물루센터의 코팅 기술 현황에 대해 소개하고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1 고분자 재료와 기체 투과성

#### 2.1.1 고분자 필름에서의 기체 투과 원리

비다공성(nonporous)인 고분자 필름에서의 기체 투과성은 필름을 구성하는 고분자의 화학구조 및 결정화도(crystallinity)와 같은 구조에 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 고분자 내부 구조는 결정 영역(crystal domain)과 무정형 영역(amorphous domain)으로 구분되고, 가스 투과는 대부분 무정형 부분에서 일어나게 된다. 이런 무정형 영역에는 투과하는 기체 분자(수분 또는 산소 등)의 크기보다 큰 자유체적(free volume)이 많이 존재한다고 생각되며, 분자 운동이 활발한 부분에서 자유체적이 크기 때문에 기체 투과가 일어나는 것으로 이해된다.<sup>1</sup> 필름에서의 기체 투과 메커니즘은 가스분자가 필름 내부로 용해(dissolve)되어가는 과정과 필름 내부로 확산(diffuse)되는 과정으로 구분할 수 있다. 용해 과정은 다시 기체분자가 필름 표면에 흡착하는 과정과 내부로 혼입하는 단계로 나누어 생각할 수 있으며, 이어서 농도 구배에 의해 기체 분자의 연속적인 이동을 통해 확산되어간다고 알려져 있다. 이런 개념을 바탕으로 정상 상태에서 단위 면적당 확산되는 물질의 유속은 농도 기울기에 비례한다는 Fick의 제1법칙으로 표현할 수 있다.<sup>5</sup>

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

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

그림 2에서와 같이 기체의 투과 과정은 크게 용해 과정과 확산 과정으로 이루어져 있고, 따라서 단위 시간 동안 필름 양면 사이의 압력차이에서 정의되는 기체 투과 계수(gas permeability coefficient)  $P$ 는 용해도 상수  $S$ 와 확산계수  $D$ 의 곱으로 표시

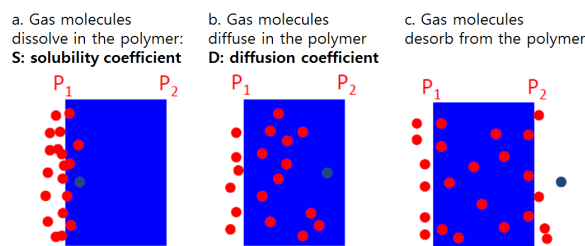


그림 2. 비다공질 필름(플라스틱필름)에서의 기체 투과 단계 : (a) 흡착 및 용해과정, (b) 확산과정, (c) 기체의 탈착.

될 수 있다.<sup>6</sup>

$$P = S \cdot D$$

상기 식을 응용할 경우 고분자 필름에서의 기체 투과도는 고분자의 밀집 정도, 관능기의 영향, 극성(polarity), 결정화도(crystallinity), 배향(orientation), 필러의 함량 및 형상, 상대 습도 등 다양한 요인에 의해 영향을 받게되고, 이런 성질을 조절함으로써 고분자 필름에서의 기체 배리어성을 컨트롤 할 수 있게 된다. 하지만 이런 기체 투과 메커니즘은 비다공성 필름인 경우에 적용이 가능하며, 뒤에 언급할 실리카 및 알루미늄 등 무기 박막에서의 기체투과는 핀홀과 같은 결합이나 박막의 막밀도와 같은 원인에 의해 영향을 크게 받기 때문에 상기 투과 메커니즘이 적용되기는 어렵다.

#### 2.1.2 고분자 필름의 화학구조와 기체 차단성

여러 고분자 필름에서의 산소(OTR) 및 수분 투과도(WVTR)를 그림 3에 나타내었다.

이 중 극성기를 갖는 고분자의 경우 가스 투과도가 작고 배리어성이 높은 경향이 있는 것으로 알려져 있으며, 이는 극성기의 강한 분자간 결합(예: 수소결합)으로 무정형 영역에서의 자유 체적이 감소하는데 원인을 찾을 수 있다. 예를 들어 비닐 화합물의 치환 관능기에 극성기나 하이드록실기가 도입되면 분자 체인 사이의 상호인력이 높아지거나 수소 결합 등이 발생하여 분자 운동을 제어하고 따라서 기체 차단성을 향상시키게 된다. 이런 극성기를 활용하여 식품포장용으로 자주 사용되는 기체차단용 필름으로는 EVOH나 PVC(polyvinylchloride), PVDC 등이 있다. EVOH는 PVA(polyvinyl alcohol)의 체인에 소수성인 에틸렌기가 공중합되어 산소투과도의 습도 의존성과 용융 성형성이 나쁜 PVA의 단점을 개선한 수 있으며, 일본 '구라레'에서 최초로 'EVAL'이란 상품명으로 상업화하였다.<sup>6</sup> 이 수지는 산소 차단성 외에 디자인성, 투명성, 경

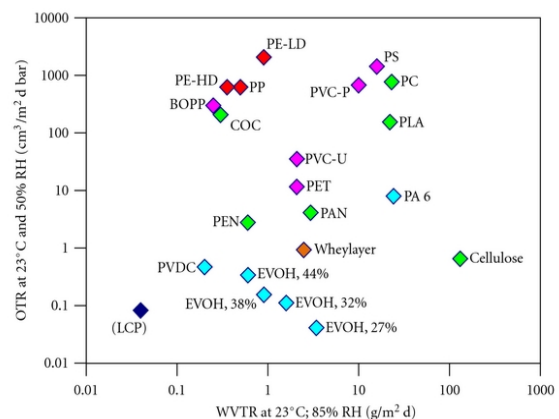


그림 3. 다양한 고분자 필름의 기체 투과도.<sup>7</sup>

량화가 가능하다는 등의 장점으로 다양한 분야의 식품포장재로 사용되고 있고, 최근 산업용으로도 용도를 확장하고 있다. 건조 조건 하에서의 기체 차단성은 PVA보다 나쁘지만, 일상 환경에서의 습도 영역에서는 PVA보다 기체 배리어성이 우수하다. PVDC는 산소투과율이  $1 \sim 2 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$  (상압,  $25^\circ\text{C}$  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. 기체 차단용 필름으로 자주 이용되는 고분자의 화학구조를 그림 4에 나타내었다. 또한 이런 고분자 필름들의 물성을 개선하고, 용도를 확장하기 위해 폴리올레핀계 수지나, PS(Polystyrene), PVA 필름등과 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 에멸전 상태나 분산액 상태로 코팅하는 방식도 자주 이용되고 있다. 상기 필름 외에도 나일론 필름과도 함께 사용되는데, 특히 메타자일렌디아민(m-xylenediamine, MXDA)과 아디픽산(adipic acid)을 축중합하여 제조된 MXD6의 경우 상당히 높은 기체 배리어성을 보이는 것으로 알려져 있다.<sup>8</sup> 식품 포장용으로 사용하기 위해 MXD6 역시 많은 경우에 NY6나 LLDPE와의 공압출로 제작되고 있고, 염화비닐렌(vinylidene chloride)의 비율을 높이거나 가소제를 빼는 방법 등에 의해 기체 배리어성과 내열성을 함께 향상시키는 개발이 진행되고 있다.<sup>1</sup> 또 PGA(polyglycolic acid)는 결정성 지방족 폴리에스테리고, 결정구조가 평면 지그재그 구조로 사이드 체인 없으며, 높은 극성을 갖고 있어 치밀하게 패킹된 구조가 된다. 따라서 결정 영역 및 비결정 영역 모두에서 밀도가 높고 산소 차단성이 매우 우수하며 동시에 생분해

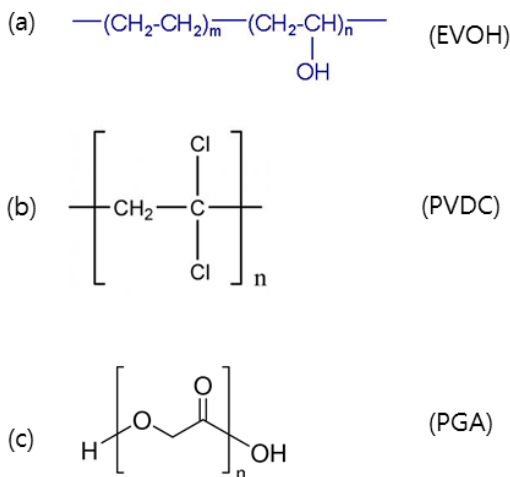


그림 4. 대표적 기체 차단용 고분자의 화학구조 : (a) EVOH(ethylenevinylalcohol copolymer), (b) PVDC(polyvinyl chloride), (c) PGA(polyglycolic acid).<sup>8,9</sup>

성을 갖는 장점이 있어서, 환경 오염 문제를 해결할 수 있는 대안 포장재로 최근 주목을 받고 있다. 상기 필름 외에도 환상 올레핀계 수지인 COC(cyclo olefin copolymer), COP(Cyclo olefin polymer)와 PAN(polyacrylonitrile) 등도 좋은 성능의 기체 배리어용 수지로 적용되고 있다.<sup>9</sup>

### 2.1.3 나노복합체 고분자 필름

종횡비(aspect ratio)가 크고, 판상형인 나노 사이즈의 클레이(clay) 등을 고분자 수지 내에 분산시킴으로써 기체 투과 방향과 클레이가 수직으로 배치될 경우 투과 경로를 길게 하여, 결과적으로 기체 배리어성이 높아지는 원리를 이용한다. 이는 종횡비가 큰 판상의 클레이 나노입자로 인해 구불구불한 경로(tortuous path)를 길게 함으로써 고분자 내에서의 기체 확산속도가 감소되기때문인 것으로 알려져 있으며,<sup>10,11</sup> 이에 대한 개념도를 그림 5에 나타내었다.

2005년 Ke 연구팀은 in-situ 중합법을 이용 하여 -COOH를 함유한 유기화된 클레이(organically modified montmorillonite, OMMT)가 분산된 PET 복합재료를 제조하여 가스 차단재료의 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  $25 \mu\text{m}$ 의 필름으로 제작하고, 산소의 투과성에 대한 나노 클레이 영향을 고찰하였다. 그림 6에서 보는 바와 같이 3%의 소량 OMMT의 사용으로 PET필름의 산소 투과도가 절반으로 감소하는 것을 확인하였다.

PET 외에도 2008년 Zhang 연구팀은 유기화 된 MMT가

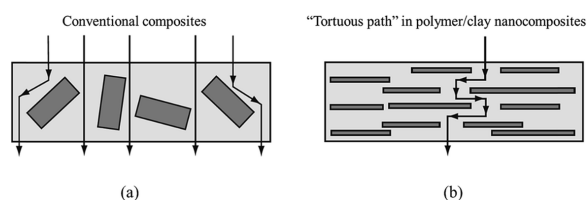


그림 5. 고분자/클레이 나노복합체의 “Tortuous diffusion path” 개념도 : (a) 고분자/일반입자 나노복합체, (b) 고분자/판상형 클레이 나노복합체.<sup>13</sup>

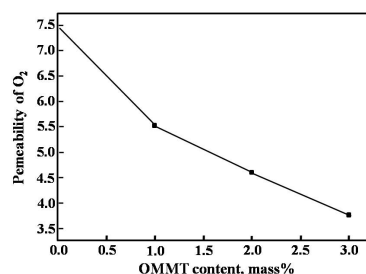


그림 6. PET/OMMT 나노복합체 필름의 산소투과도(산소투과도 단위:  $\text{cm}^3 \cdot \text{mm/m}^2 \cdot \text{day}$ ).<sup>14</sup>

isobutylene-isoprene rubber(IIR)의 기체 투과성에 미치는 영향에 대한 유사한 결과를 얻었으며, 기체 투과도의 저하는 균일하게 분산된 판상형 클레이의 영향과 동시에, 클레이와 고분자 체인과의 강한 상호작용을 통해 고분자 체인의 움직임을 저하 시킴으로써 가스분자의 확산을 막아주는 것으로 설명하고 있다.<sup>15</sup> 최근에는 클레이와 유사하게 나노 층상 화합물인 그래핀이 우수한 기체차단용 후보 재료로서 주목받고 있다. 폴리머 수지에 적절하게 분산되었을 때 그래핀 레이어는 기체를 투과하지 않는 동시에 향상된 기계적, 전기전도도, 열적성질, 전기적 성질 및 높은 광투과성 등을 나타내는 것으로 보고되고 있다.<sup>16-18</sup>

## 2.2 코팅을 이용한 기체 배리어성 향상 기술

### 2.2.1 습식코팅(Wet Coating)

습식 배리어코팅은 주로 PET나 PP, 나일론과 같은 고분자 필름 위에 기체 차단성이 우수한 재료를 용액상으로 균일하게 연속 코팅하는 공정을 말한다. 하지만 단순한 코팅공정 외에도 건조기(dryer)를 통해 잔여 용매를 건조시키거나, 열이나 자외선과 같은 에너지 조사 장치를 통한 경화 공정, 다른 필름과의 합지(laminating) 공정 등 여러 단위공정까지 포함하여 말하는 경우가 많다. 습식코팅을 통한 기체 차단용 필름 제작은 고분자 필름 위에 직접 도포하기도 하지만, 다음 장에 설명할 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. 그림 7에 파일롯 스케일로 다양한 코팅 테스트를 수행할 수 있는 롤투를 습식코팅 장비 모습을 보였다.

습식코팅에 이용되는 기체 차단용 재료로는 전술한 PVDC의 코팅 외에도 분자 수준으로 복합화된 유기 나노 복합체가 많이 연구되고 있는데, 이 중 독일 프라운호퍼 IST 연구소에서 개

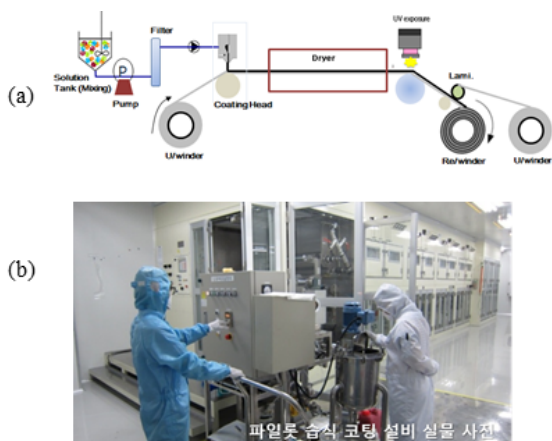


그림 7. 롤투를 습식코팅 장비 : (a) 개념도, (b) 파일롯 스케일실물사진(한국화학연구원).

발한 유기 나노 하이브리드 재료인 ormocer(organically modified ceramics)가 유명하다(그림 8). 이 재료는 Sol-Gel법으로 글래스 분자 구조에 유기 성분을 도입함으로써 유연성을 부여시켰으며, 무기성분과 유기성분의 도입량을 제어함으로써 산소나 수증기 등에 대한 우수한 기체 배리어성을 나타내고, 자체 기체차단 능력 외에도 무기 박막층에서 발생하기 쉬운 미세 편향을 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.<sup>19</sup> 이런 유기 나노 하이브리드 타입의 코팅원료를 무기산화막과 적층시킬 경우에는 두 층의 계면 접착력과 기체 차단성을 동시에 만족시키기 위해 양쪽 모두의 적절한 성분비와 모폴로지(morphology) 조절이 필요하다.

또한 유기 나노 복합체 코팅액에 있어서 높은 배리어 성능을 위해 무기물 함량을 지나치게 높일 경우, 코팅 공정 후 내부응력의 증가로 인한 표면 크랙(crack)이 발생하기 쉽고, 너무 적을 경우 충분한 배리어성을 얻을 수 없기 때문에 최적 함량의 선정이 중요하다.

PVA(polyvinylalcohol)의 경우 전술한 대로 사용환경의 습도 상승에 의해 기체 차단 능력이 급격히 감소하는데, 이런 단점을 극복하기 위해 EVOH와 같이 개선된 성능의 필름이 사용되기도 하지만, 이 외에 PVA 필름 표면에 별도의 코팅층을 형성함으로써 기체 배리어 필름을 고성능화 하는 연구가 시도되고 있다. 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 한다.<sup>21</sup> 최근에는 이런 실리카 나노 분산체를 형성하기 위해 폴리실라잔(poly-silazane), 특히 PHPS(perhydroxy polysilazane)를 이용하여 나노 수준의 실리카 도메인(domain)을 갖는 유기 실리카 복합막을 형

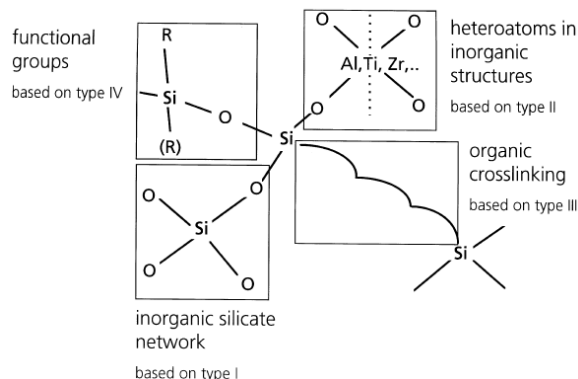


그림 8. Ormocer의 구조 개념도.<sup>20</sup>

성하는 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 유기고분자를 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 그림 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, 코팅층만의 성능을 비교할 때 PVA 대비 10배 이상 우수한 기체 배리어성을 보였다.<sup>22</sup>

유무기 나노 복합체를 이용한 방법에서는 앞 절에서 언급한 판상형 나노클레이 등이 분산된 열경화형 또는 자외선 경화형 수지를 통해 얇은 코팅층을 형성하고, 기체 차단성을 높이는 연구도 활발하게 시도되고 있다.

유무기 복합체, sol-gel 등 치밀한 코팅층을 설계하기 위해 조액상의 다양한 방법이 시도되고 있지만,<sup>23-25</sup> 조성물이 아닌 공정을 통해 성능 개선을 위한 노력도 시도되고 있으며, 마이크로파(microwave)를 활용하는 방법을 그 예로 들 수 있다. 기체 차단막을 형성하고, 건조공정의 전이나 후에 마이크로파를 조사함으로써 기체 차단성이 향상된다는 보고가 있고, 이는 마이크로파의 높은 에너지가 코팅층의 각 부위를 동시에 균일하게 가열하기 때문에 코팅층 전체의 축합을

(degree of condensation)이 향상되어 막의 치밀도가 향상되고, 표면에너지를 낮춤으로써 기체 배리어성이 향상된다고 설명할 수 있다. 실제 마이크로파를 10분 조사함으로써 산소투과율이 10배 이상 향상된다는 보고도 있다.<sup>9</sup>

이상 기체 차단성 향상을 위한 습식코팅 기술에 대해 살펴 보았다. 습식코팅을 통한 배리어 코팅에서는 가교밀도의 향상과 굴곡성을 모두 만족시키는 것이 필요하고, 또한 다른 층과의 부착성을 고려한 층간 접착력 향상, 무기층과의 적층을 위한 높은 평활도(planarization) 구현이 중요하다. 또한 물투를 공정 중에 발생하는 핀홀(pin hole), 스크래치, 이물, 두께 불균일 등의 결함이 최종 품질에 치명적인 영향을 미치는 이유로, 청정한 코팅환경 및 숙련된 공정 노하우가 우수한 기체 배리어 필름 제작을 위한 필수 요건이라 할 수 있다.

## 2.2.2 건식코팅(Dry Coating)

기체 차단성을 부여하는 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 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. 건식코팅에 의한 박막 형성에서는 기판과 박막의 조합, 기판온도, 증착속도, 진공 중에 잔류하는 기체 및 압력 등에 따라 미세한 박막의 형태가 변하게 되며, 박막의 성장은 다음과 같이 크게 3가지 모드로 설명할 수 있다.<sup>26</sup> 첫번째 Frank-Van der Merwe (FM 성장)의 성장양식은 성장의 초기부터 기판 표면 위에 2차원 층(layer)이 형성되는 성장모드로서 ALD의 박막이 이 형태에 속한다. 두번째 Vomer-Weber 성장양식(VM성장)은 성장 초기 단계에 3차원적인 핵이 형성되고, 핵의 성장과 합체를 통해 연속된 막으로 진행되는 형태이며 대부분의 증착막이 이 모드를 따른다. 세번째로 Stranski-Krastanov 성장(SK성장)이 있는데 초기에 여러층의 2차원적인 층들이 형성되고, 그 위에 3차원적인 핵이 형성되어 이후 VM성장 방식과 동일한 방식으로 평활한 연속막으로 성장하는 양식이다. 그림 10과 11에 대표적인 박막의 성장 모드와 성장 메커니즘을 나타내었다. 습식코팅에서와 같이 건식코팅에서도 기판의 표면에너지가 작으면 입자의 흡착이 어렵

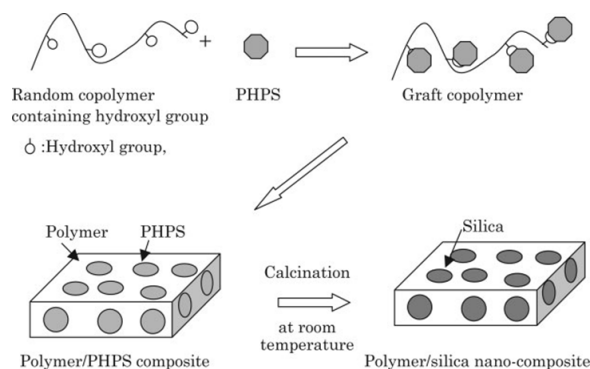


그림 9. PHPS(perhydropolysilazane)를 이용한 유기-실리카 나노복합체의 합성 개념도.<sup>22</sup>

고, 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.

이런 열린 구조를 줄이고, 막밀도를 높이기 위해 코로나, 프라이머 코팅, 플라즈마 전처리 등 기판을 개질할 수 있는 전처리 방법이나, 열을 이용하여 기판의 온도를 높여주는 방법 등이 사용될 수 있다.<sup>27</sup>

기체 차단성을 부여하기 위한 코팅재료로는 알루미늄 등의 금속이 전통적으로 많이 사용되었지만 투명성을 동시에 만족시키기 어려운 이유로 근래들어 산화실리콘(silicone oxide, SiOx)이나 산화알루미늄(aluminum oxide, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 등의 산화물 박막과 질화물 박막이 사용되기 시작하였고, 최근에는 아연(zinc, Zn)과 주석(tin, Sn) 산화물을 이용한 예도 보고되고 있다.<sup>28</sup> 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, 이 때 기재필름의 내열성에 따라 성막 가능한 코팅두께의 한계가 결정된다는 단점이 있다. 또한 가열증착으로 성막된 알루미늄의 경우 박막의 미세구조가 기둥형 구조(columnar structure)를 이루기 쉽고, 또 수  $\mu\text{m}$  수준의 핀홀이 다수 존재하기 때문에 역시 우수한 기체 배리어성을 기대하기는 어렵다. 건식 코팅법으로 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 필름

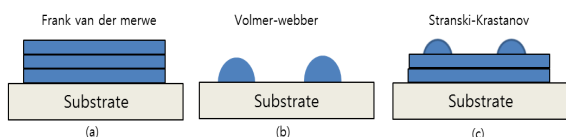


그림 10. 박막성장의 모식도<sup>7</sup>: (a) Frank-van der Merwe mode, (b) Volmer-Weber mode, (c) Stranski-Krastanov mode.

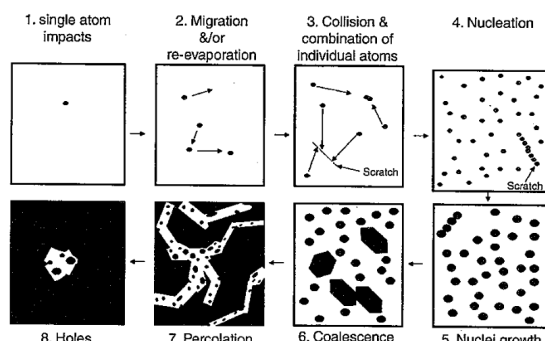


그림 11. 핵생성(nucleation) 및 성장(growth)의 주요 단계.<sup>7</sup>

의 경우 수백 nm부터 수  $\mu\text{m}$  크기의 핀홀이 다수 존재하는데, 그림 12를 통해 핀홀이 많을수록 필름의 기체배리어성이 나빠지는 관계를 확인할 수 있다.

기체차단성도 우수하고 동시에 투명한 필름을 얻기 위해 생산성이 빠른 이빔 증착법에서는 SiO<sub>2</sub>에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하는 이원 증착법이 실용화되고 있는데, 이럴 경우 원자 간 네트워크가 치밀해지고, 유연성도 높아지는 것으로 알려져 있다. 또한 스퍼터링법과 CVD법을 활용하여 SiOx, SiNx 등의 우수한 투명 차단막이 연구 개발되고 있으며, 현재 양자점을 적용한 LCD TV의 차단필름용으로는 스퍼터법을 적용한 무기박막이 채택되어 생산되고 있다. 한편 CVD법으로 만들어진 SiOx막은 일반적으로 스퍼터 막에 비해 기체 배리어성과 유연성 모두 우수한 특성을 보이는데, 이유로는 성막 원리의 차이에 따라 스퍼터법으로 생성된 박막보다 이온화된 원자의 에너지가 높고, 무정형(amorphous) 구조를 갖는 동시에 막 중에 유기 원소 등을 도입할 수 있기 때문이라고 알려져 있다. 한국화학연구원에서는 우수한 성능을 가진 례투를 방식의 스퍼터와 PE-CVD를 모두 보유하고 있고, 성능 및 가격 경쟁력이 우수한 다양한 수준의 례투 기체차단 필름을 개발하고 있다(그림 13). 특히 배리어성은 물론 내굴곡성과 내열성, 투명성 확보를 위해 압력, 파워, 가스 플로우, 스피드 등의 공정조건과 전구체(precursor) 조성, 두께, 기재의 조절을 통한 다양한 경험을 축적하고 있다.

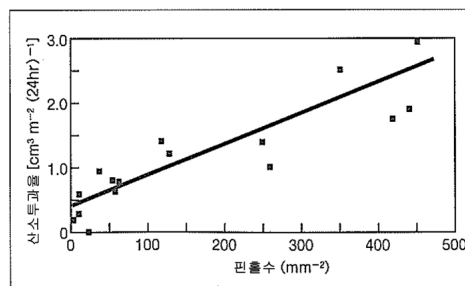


그림 12. 알루미늄 증착막에서 핀홀과 기체투과율의 상관관계.<sup>26</sup>

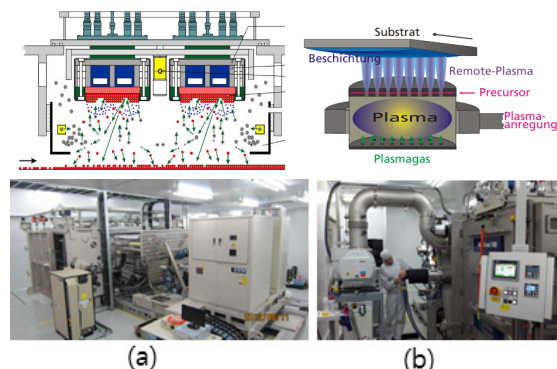


그림 13. 스퍼터, CVD 증착 개념도 및 장비 실물사진 : (a) 례투를 스퍼터, (b) 례투를 PE-CVD(한국화학연구원).

롤투를 건식코팅에서는 기재로 사용되는 플라스틱 필름에서 진공 공정 중에 빠져나오는 아웃가스(out gas)가 박막의 구조 및 최종 품질에 크게 영향을 미치기 때문에, 원재료의 핸들링과 전처리를 포함한 증착 공정에서의 제어 능력이 안정적인 품질 구현에 꼭 필요하다.

그림 14에 한국화학연구원의 롤투를 PE-CVD로 만들어진 기체 차단 필름의 수분 차단성을 나타내었고, 치밀한 박막의 형성과 함께 단순한 구조로도  $1\sim3\times10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  수준의 우수한 WVTR 값이 발현됨을 확인할 수 있다.

### 2.2.3 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 무기층 대신 유기층, 무기층의 페어(pair) 형태를 갖는 유무기 적층형의 필름이 개발되고 있다. 무기층을 단순히 직접 적층할 경우에는 아래쪽 무기층의 결함이 상층 무기층으로 전달되고, 이 결함을 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 결함이 연결되지 않고 랜덤하게 위치하기 때문에, 서로 떨어져 있게 되어 결과적으로 구부러진 통로(tortuous path)를 형성하게 된다.<sup>29</sup> 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.<sup>30</sup> 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 결함 성장을 없애기 위해 유기층이 매우 평탄해질 필요가 있다. 이런 특성 구현을 위해 유기층의 가교밀도 향상과 내굴곡성 향상 및 계면 반응을 제어함으로써 중간 결합력을 향상시키는 기술이 필요하다. 실제 '코니카미놀타'에서는 OLED 조명용으로 유기 2층, 무기박막 2층으로 구성된 기체차단 필름을 롤투를 방식으로 개발하고, 생산까지 진행하는 것으로 알려져 있다.<sup>31</sup>

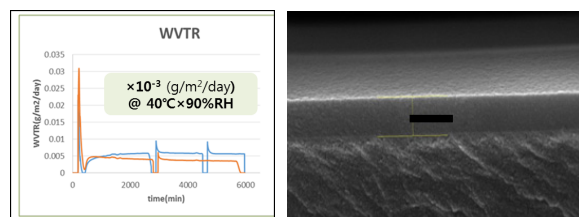


그림 14. 롤투를 PE-CVD를 활용한 기체 차단필름의 성능(한국화학연구원) : (a) 수분투과율(WVTR, 측정장비: 英Delta-Perm), (b) 무기막 단면 SEM 이미지(필름 구조 : PET 필름/습식코팅층/SiNx 박막).

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.<sup>32</sup> 적층형 기체 차단용 필름으로는 'Vitex system'에서 개발한 Barix라 불리는 유기/무기 적층형의 배리어층을 이용한 기체차단 필름이 유명한데 UV경화형 아크릴레이트로 증착된 유기층과, 반응성 스피터로 성막된 산화알루미늄의 무기물 층으로 적층되는 구조를 갖고 있고, 그림 15에 단면 구조를 나타내었다.

상기의 구조를 기본으로 이후 여러가지 변형된 구조가 출현하는데, GE사에서는  $\text{SiO}_x$  무기막과  $\text{SiO}_x\text{Cy}$ 로 형성된 유기층 모두 CVD법을 사용하여 다층으로 적층한 'Graded UHB (ultra high barrier) 필름'을 발표하였다.<sup>33</sup> 싱가포르의 'Tera Barrier'에서는 나노파티클을 갖는 실링층을 유기층으로 하여 무기층에 존재하는 결함을 문을 수 있는 효과를 발현하고 성능을 크게 개선해서, 결과적으로 WVTR  $10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  수준의 배리어 성능을 달성했다고 알려져 있다. 그림 16에 GE사에서 발표한 적층 배리어필름의 단면 구조 및 XPS 스펙트럼을 나타내었고, 그림 16b에서 보듯이 유무기 증착막의 조성이 연속적으로 변하는 것을 알 수 있다.

## 2.3 하이 배리어막의 주요 용도별 현황

### 2.3.1 태양전지용

태양전지의 경우 결정형 실리콘계로부터 유기 태양전지까지 종류에 따라 요구되는 배리어성은 다르다. 결정 실리콘계에서는 배선 등의 금속 부분의 부식 방지를 목적으로 하기 때문에 요구 수증기 투과도가  $0.5 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  정도이지만, 유기 태양 전지에서는  $10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  이하가 필요하기 때문에 배리어 코팅막의 재질 및 구성, 형성법에 대한 고차원적인 개발이 진행되고 있다. 현재 결정형 실리콘계 태양전지에

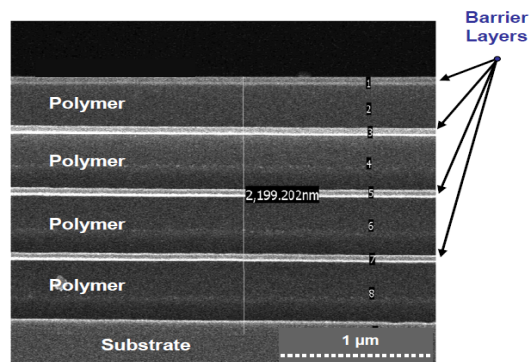


그림 15. Vitex 社 유기 무기 적층의 구조 배리어 필름.<sup>33</sup>

사용되는 백시트는 셀을 고정시키는 충진제를 봉지하기 위한 부품으로서 장시간 사용에 견딜 수 있는 내구성과 내전압성, 부식방지성을 겸비한 배리어성이 요구된다. 보통은 제반 물질들을 만족시키기 위해 각기 다른 기능을 갖는 필름의 적층 구조로 되어 있는 경우가 많고, PVF 필름과 PET 필름을 라미네이팅한 구조가 주로 사용되고 있다(예: 듀폰, Tedlar). 최근에는 고가의 PVF 필름 대신 습식코팅을 적용한 PET 필름의 적용이 개발되고 있고, 수증기 배리어성의 향상도 요구받고 있다. 백시트로 가장 많이 사용되는 듀폰의 테들라를 대체하기 위해 많은 기업에서 불소수지 및 코팅 제어, 배리어막 형성, 접착제 개발 등의 노력을 통해 시장 진입을 시도하고 있고, 그 중 TOPPAN, DNP, TORAY 등을 선두 그룹으로 들 수 있다.

### 2.3.2 OLED 플렉서블 디바이스용

유기 EL 디바이스는 유기 박막층을 음극과 양극 사이에 끼워넣는 구조를 하고 있고, 유기 박막층은 전자 수송층, 발광층, 정공 수송층 등으로 구성되어 있다. 유기EL 디바이스의 수명에 영향을 미치는 주요 요인으로는 음극과 발광층의 열화를 들 수 있는데, 이런 열화를 방지하기 위해서는 수분과 산소가 디바이스 내부로 침입하지 못하도록 배리어막을 이용하여 잘 보호하는 것이 필요하다. 배리어 봉지막의 요구 성능으로는 수증기 투과도  $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ , 산소 투과도  $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 이라고 보고되고 있으며, 기타 봉지막의 응력이 작고, Dark spot을 유발할 수 있는 핀홀이 최소한으로 적어야 할 필요가 있다. 최근에는 면발광 및 디자인 자유도의 향상, 투명성 등의 장점을 활용한 OLED 조명이 주목받고 있고, 많은 기업에서 개발 및 사업화를 진행하고 있다. 앞에서 언급한 것처럼 '코니카미놀타'에서는 플렉서블 OLED 조명 패널의 상용화에 성공하여 롤투를 방식의 생산 공정 구축을 마친 것으로 알려져 있다.

## 2.4 화학소재솔루션센터 현황 및 주요기술

### 2.4.1 센터 개요

한국화학연구원 화학소재솔루션센터(센터장 이재홍)는 기

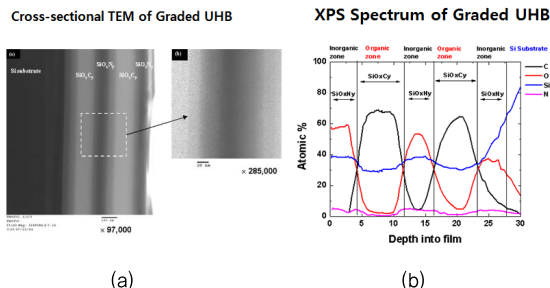


그림 16. GE(General Electric) 유기 무기 적층 필름(UHB)단면 구조 및 성분분석 : (a) 단면 TEM 이미지, (b) 코팅 단면 XPS 스펙트럼.<sup>4</sup>

업, 연구소, 대학 등에서 연구개발되고 있는 화학소재의 사업화를 촉진하기 위한 목적으로 2010년에 설립되었다. 당 센터는 화학소재 기술 및 물성 정보 DB 구축을 담당하고 있는 '화학소재정보은행'(chemical materials information bank, CMiB)과 첨단 화학소재의 스케일업 제조 공정기술을 담당하는 '화학소재 합성공정'(Kilo-lab) 및 파일럿 규모의 롤투를 필름 코팅공정 기술을 개발, 지원하는 '화학소재 코팅공정'(Coating Test-bed)으로 구성되어 있고, 화학소재 R&D 및 사업화 촉진을 위해 S/W와 H/W가 결합된 종합 솔루션을 제공하고 있다. 특히 코팅 공정에서는 1,000 m<sup>2</sup> 규모의 클린룸과 파일럿 규모의 롤투를(roll to roll) 습식 및 건식(스퍼터, CVD) 코팅 공정장비를 중심으로 실험실 규모의 코팅장비, 평가측정장비 및 부대장비 등 플렉서블 기판 코팅에 적합한 다양한 장비 인프라를 구축하고 있고, 이를 통해 자체 응용 기술 개발과 기업 및 연구자들에게 화학소재의 코팅 공정 적합성 평가와 공정 기술을 지원하고 있다(그림 17).

### 2.4.2 주요 연구 분야

우수한 장비 인프라와 공정 노하우를 기반으로 당 센터에서는 Ag나노와이어와 ITO 소재를 기반으로 하는 투명도전성 필름 분야와 플렉서블 디바이스에 필수적으로 요구되는 기체 배리어필름 분야, 친환경 복합 기능성 유기박막 코팅필름 분야, 대면적 페로브스카이트 태양전지 등에서 활발한 연구를 수행하고 있다.

특히 가스 배리어 분야에서는 습식코팅공정, 건식코팅공정이 혼합된 멀티레이어 구조를 기본으로, 신규 소재 및 최적 공정 개발을 통해 경제성 있는 롤상태의 하이 배리어필름 개발을 진행하고 있다. 당 센터에서는 이런 제품 개발 외에도 우수한 성능의 레오미터를 이용한 고분자 용액의 유변물성과 나노인텐터를 이용한 플라스틱 표면의 기계적 물성 분야에서도 깊이있는 연구를 이어가고 있다.



그림 17. 코팅테스트베드 구축 주요 장비.

### 3. 결론

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. 이와 같이 강한 성장세가 예상되는 '배리어 필름' 분야에 국내의 연구자들과 기업의 적극적인 관심이 필요하며, 화학소재솔루션센터의 연구 인프라와 기술노하우가 성공적인 사업화로의 전진 기지가 될 수 있을 것으로 기대된다.

### 참고문헌

1. 가스배리어-가스분리기술, 東レリサーチセンター, 黎明社, Tokyo, 1, pp. 1-8, pp. 79-83 (2011).
2. K. Marsh and B. Bugusu, *J. Food Sci.*, **72**, 39 (2007).
3. A. Arora and G. Padua, *J. Food Sci.*, **75**, 43 (2010).
4. Association of International Metallizers, Coaters and Laminators, in *AIMCAL Fall Technical Conference 2005*, South Carolina, p 606 (2005).
5. V. S. Nechitalio, *International Journal of Polymeric Materials*, **6**, 171 (1992).
6. 葛良 忠彦, *工業材料*, **63**, 22 (2015).
7. C. A. Bishop, *Roll-to-Roll Vacuum Deposition of Barrier Coatings*, Scrivener Publishing, Salem, 145 (2010).
8. 김정철, *화학소재정보은행 심층보고서*, 화학소재정보은행, 대전, **11**, 1 (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, **5**, pp. 124-133, pp. 163-171 (2010).
10. A. Sorrentino, G. Gorrasi, and V. Vittoria, *Food Sci. Tech.*, **18**, 84 (2007).
11. V. S. Nechitalio, *Int. J. Polym. Mater.*, **6**, 171 (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, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 39628 (2014).
17. S. Park and R. S. Ruoff, *Nat Nanotechno.*, **4**, 217 (2009).
18. K. K. Sadasivuni, D. Ponnammam, S. Thomas, and Y. Grohens, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 749 (2014).
19. C. Charton, N. Schiller, M. Fahland, A. Hollander, A. Wedel, K. Noller, *Thin Solid Films*, **502**, 99 (2006).
20. K. H. Haas, *Surface and Coatings Technology*, **111**, 72 (1999).
21. C. J. Brinker and C. W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing*, Academic Press, New York, p 279 (1989).
22. R. Saito, S. Kobayashi, and T. Hosoya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1835 (2005).
23. H. Kozuka, K. Nakajima, and H. Uchiyama, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 8329 (2013).
24. Y. Naganuma, S. Tanaka, C. Kato, T. Shindo, *J. Ceram. Soc.*, **112**, 599 (2004).
25. Y. Mori and R. Saito, *Polymer*, **45**, 95 (2004).
26. 伊藤 義文, *コンパ-テック*, **501**, 133 (2014).
27. N. Schiller, S. Straach, M. Fahland, and C. Chartonl, *Society of Vacuum Coaters, 44th Annual Technical Conference*, Philadelphia, p184 (2001).
28. Fraunhofer FEP Press release 06 2013-Functional Films for the Displays of the Future, [http://www.fep.fraunhofer.de/en/press\\_and\\_media/Pressemitteilungen/06\\_2013.html](http://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, シーリング材の現状と展開*, CMC出版, Tokyo, **1**, p 21 (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*, **63**, 48 (2015).
32. 永井 一清, *Polyfile*, **51**, 20 (2014).
33. H. Zervos, *Barrier Layers for Flexible Electronics 2015-2025: Technologies, Markets, Forecasts*, IDTechex, Cambridge, p 31 (2014).
34. T. W. Kim, M. Yan, A. G. Eriat, P. A. McConnelee, M. Pellow, J. Deluca, T. P. Feist, A. R. Duggal, and M. Schaeckens, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A23**, 971 (2005).