(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/119690 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 15/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052167

(22) 国際出願日: 2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-017823 2013 年 1 月 31 日(31.01.2013) JP

(71) 出願人: 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 原　伸生(HARA, Nobuo); 〒3058565 茨城県つくば市東１－１－１　中央第５独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 原　重樹(HARA, Shigeki); 〒3058565 茨城県つくば市東１－１－１　中央第５独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 向田　雅一(MUKAIDA, Masakazu); 〒3058564 茨城県つくば市並木１－２－１　独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 須田　洋幸(SUDA, Hiroyuki); 〒3058565 茨城県つくば市東１－１－１　中央第５独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 飯田　敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋３丁目１番１０号　石井ビル３階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

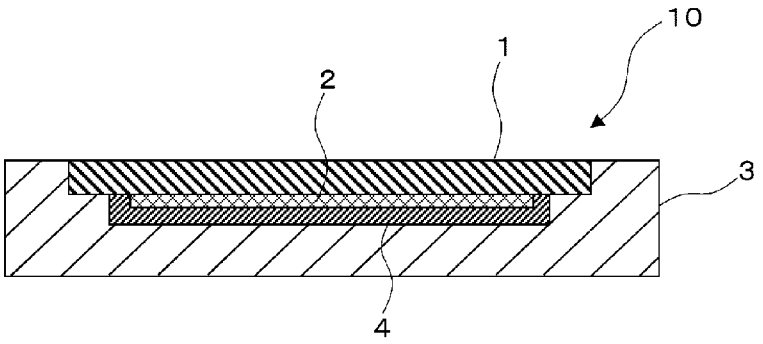
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: WATER VAPOR PERMEABILITY MEASUREMENT UNIT AND WATER VAPOR PERMEABILITY MEASUREMENT METHOD

(54) 発明の名称 : 水蒸気透過性測定ユニットおよび水蒸気透過性測定方法



(57) **Abstract**: Provided is a water vapor permeability measurement unit which is provided with a water vapor detection portion for detecting water vapor, and a water vapor permeation suppression portion for suppressing the permeation of the water vapor, and configured by covering all of the outer surface of the water vapor detection portion, or which is provided with a water vapor permeation suppression portion, a water vapor permeation suppression portion for suppressing the permeation of water vapor, and a water vapor permeation blocking portion for blocking the permeation of the water vapor, and configured by covering part of the outer surface of the water vapor detection portion with the water vapor permeation suppression portion and all of the rest of the outer surface of the water vapor detection portion with the water vapor permeation blocking portion.

(57) 要約:　水蒸気を検出する水蒸気検出部と水蒸気の透過を抑制する水蒸気透過抑制部を備え、水蒸気検出部の外表面の全面が水蒸気透過抑制部により覆われてなる、もしくは水蒸気透過抑制部と水蒸気の透過を抑制する水蒸気透過抑制部と水蒸気の透過を阻止する水蒸気透過阻止部とを備え、水蒸気検出部の外表面の一部を水蒸気透過抑制部により、水蒸気検出部の外表面の残り全部を水蒸気透過阻止部により覆われてなる、水蒸気透過性測定ユニットを提供する。

WO 2014/119690 A1

明　細　書

発明の名称 ：

水蒸気透過性測定ユニットおよび水蒸気透過性測定方法

技術分野

[0001] 本発明は、バリアフィルムの水蒸気透過性を簡便に測定する水蒸気透過性測定ユニットおよび水蒸気透過性測定方法に関する。

背景技術

[0002] 高分子を素材に用いた水蒸気や酸素等の水蒸気透過性の低いバリアフィルムは、従来から食品・医薬品・電子部品の包装材料に広く用いられている。近年では、透明性、軽量性、柔軟性、成型加工性の高さから、有機エレクトロニクス分野における利用も検討されている。従来の包装材としては、水蒸気透過性（ＷＶＴＲ）については１０$^{-2}$ｇ／ｍ^{2}ｄａｙ程度までの材料が用いられてきたが、近年研究が行われている有機エレクトロニクス分野においては、これよりはるかに低い１０$^{-6}$ｇ／ｍ^{2}ｄａｙ程度の水蒸気透過性（ＷＶＴＲ）が必要とされる。

[0003] 近年、水蒸気によって腐食する金属を利用して試料であるバリアフィルムの水蒸気透過性を高感度に測定する手法が提案されている。カルシウム腐食法はこの一例である（特許文献１、２、または３参照。）。カルシウム腐食法においては、試料の片側に金属カルシウムの薄膜を形成して封止し、試料を透過した水蒸気によって生じた金属カルシウムの腐食部分の面積を画像処理によって測定し、水蒸気透過量を測定する方法である。金属カルシウムの腐食部分を原子間力顕微鏡で検出する方法もあり（特許文献４参照。）、１０$^{-6}$ｇ／ｍ^{2}ｄａｙ程度の水蒸気透過性（ＷＶＴＲ）も測定可能であると報告されている。水蒸気によって腐食する金属を利用して水蒸気透過性を測定する手法は、高感度な測定が可能であり、さらに金属の腐食した場所に基づいて、試料において水蒸気が透過した場所を特定できるという利点もある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００４－３３３１２７号公報

特許文献2：特開２００５－２８３５６１号公報

特許文献3：特開２０１２－１８９３５９号公報

特許文献4：特開２０１１－４７６８０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 水蒸気による金属の腐食を利用して水蒸気透過性を測定する手法においては、高度な技術と特殊な装置が要求される。すなわち、水蒸気によって腐食する金属の薄膜を試料上に形成し封止する作業は水蒸気を遮断した環境で行う必要があり、作業の良し悪しが測定精度に大きく影響することから、高度な技術が必要である。さらに、その作業においては薄膜形成装置やグローブボックスといった特殊な装置が必要である。これらのことから、水蒸気による金属の腐食を利用して水蒸気透過性を測定する手法は、高度な技術と特殊な装置を有しているところでしか評価できないという課題を抱えていた。

[0006] 本発明は、水蒸気による金属の腐食を利用した試料の水蒸気透過性の測定をより簡便に行う水蒸気透過性測定ユニットおよび測定方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0007] 水蒸気による金属の腐食を利用して水蒸気透過性を測定する手法においては、水蒸気の検出部を試料上に形成する必要があると考えられていた。発明者らは上記課題の解決に向けて鋭意検討を重ねた結果、水蒸気の検出部を試料とは異なる材料を用いて外部と遮断した構造を持つ水蒸気透過性測定ユニットを用いることで、課題を解決できることを見出した。

本発明は、水蒸気を検出する水蒸気検出部と水蒸気の透過を抑制する水蒸気透過抑制部を備え、水蒸気検出部の外表面の全面が水蒸気透過抑制部により覆われてなる水蒸気透過性測定ユニットを提供する。

また、水蒸気を検出する水蒸気検出部と水蒸気の透過を抑制する水蒸気透過抑制部と水蒸気の透過を阻止する水蒸気透過阻止部とを備え、水蒸気検出部の外表面の一部を水蒸気透過抑制部により、水蒸気検出部の外表面の残り全部を水蒸気透過阻止部により覆われてなる水蒸気透過性測定ユニットを提供する。

さらに、本発明の水蒸気透過性測定ユニットを用いた水蒸気透過性の測定方法であって、前記水蒸気検出部上に前記水蒸気透過抑制部を介して試料を配置する水蒸気透過性の測定方法を提供する。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、水蒸気による金属の腐食を利用した試料の水蒸気透過性の測定をより簡便に行う水蒸気透過性測定ユニットを提供することができる。それにより、水蒸気透過性測定ユニットを用いてより簡便に水蒸気透過性を評価する水蒸気透過性測定装置が提供可能になる。

すなわち、水蒸気透過性評価が必要な者にとって下記の効果がある。

（１）薄膜形成装置やグローブボックスのような高価な装置を必要としない。

（２）水蒸気検出部の形成・封止に関わる高度な技術を必要としない。

（３）水蒸気検出部の形成に関わる時間が不要となる。

（４）大量に生産することで高品質で性能の安定した水蒸気透過性測定ユニットを作製できるようになるので、安定した水蒸気透過性の評価が可能になる。

（５）水蒸気透過性測定ユニットが大量生産されることで、安価に提供されることが期待できる。

[0009] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の水蒸気透過性測定ユニットと水蒸気透過性測定装置に係る好ましい一実施形態を示した概念図である。

[図2]水蒸気透過性測定ユニットに係る好ましい第１の実施形態を模式的に示した断面図である。

[図3]水蒸気透過性測定ユニットに係る好ましい第２の実施形態を模式的に示した断面図である。

[図4]水蒸気透過性測定ユニットに係る好ましい第３の実施形態を模式的に示した断面図である。

[図5]水蒸気透過性測定ユニットに係る好ましい第４の実施形態を模式的に示した断面図である。

[図6]水蒸気透過性測定装置に係る好ましい第１の実施形態を模式的に示した断面図である。

[図7]水蒸気透過性測定装置に係る好ましい第２の実施形態を模式的に示した断面図である。

[図8]水蒸気透過性測定装置に係る好ましい第３の実施形態を模式的に示した断面図である。

[図9]水蒸気透過性測定装置に係る好ましい第４の実施形態を模式的に示した断面図である。

[図10]水蒸気透過性測定装置に係る好ましい第５の実施形態を模式的に示した断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の水蒸気透過性測定ユニットについて、以下に説明する。

水蒸気透過性測定ユニットの第１の実施形態は、水蒸気を検出する水蒸気検出部と水蒸気の透過を抑制する水蒸気透過抑制部を備え、水蒸気検出部の外表面の全面が水蒸気透過抑制部により覆われてなるものである。具体的構成の一例は図２を参照して後述する。

水蒸気透過性測定ユニットの第２の実施形態は、水蒸気を検出する水蒸気検出部と水蒸気の透過を抑制する水蒸気透過抑制部と水蒸気の透過を阻止する水蒸気透過阻止部とを備え、水蒸気検出部の外表面の一部を水蒸気透過抑制部により、水蒸気検出部の外表面の残り全部を水蒸気透過阻止部により覆

われてなるものである。具体的構成の一例は図３を参照して後述する。

水蒸気透過性測定ユニットの第３の実施形態は、上記第１、第２の実施形態において、水蒸気検出部に電極を接着して設置してなるものである。具体的構成の一例は図４を参照して後述する。

[0012] 上記水蒸気透過性測定ユニットは、高度な技術と特殊な装置を有する者に作製を任せることができる。水蒸気透過性測定ユニットは、缶等に封入して外気と遮断した乾燥状態で長期の保管および移動が可能である。水蒸気透過性の測定に際しては、測定者は任意の測定場所において水蒸気透過性測定ユニットを取り出し、水蒸気透過性測定ユニットに水蒸気透過性の極めて低い試料封止材を用いて試料を装着して、温度と湿度が管理された恒温恒湿槽の中に静置し、一定時間において試料を透過した水蒸気の量を定量することによって、水蒸気透過性の測定を行うことができる。水蒸気透過性測定ユニットを用いることにより、水蒸気透過性の測定操作をグローブボックスの外において行うことが可能となる。以上のことから、測定者においては、高度な技術と特殊な装置を必要とせずに、水蒸気透過性（ＷＶＴＲ）が１×１０$^{-2}$ｇ／ｍ^{2}・ｄａｙ以下であるバリアフィルムの水蒸気透過性の測定を、簡便な操作で安定して行うことが可能となる。

[0013] 水蒸気透過性測定ユニットは、水蒸気検出部の外表面の全面を水蒸気透過抑制部で覆った構造とするのがよい。水蒸気透過性の測定時には、水蒸気透過抑制部とその上に配置される試料との間から水蒸気が入り込まない構造にする必要があり、水蒸気透過性の極めて低い試料封止材を用いることが望ましい。試料と水蒸気透過抑制部とは密着していてもしていなくても良いが、密着している場合には試料の水蒸気透過性に加えて水蒸気透過の位置を特定することが可能となる。

[0014] 水蒸気透過性測定ユニットは、水蒸気検出部の外表面の一部を水蒸気透過抑制部で、水蒸気検出部の外表面の残り全部を水蒸気透過阻止部で覆った構造とするのがよい。水蒸気透過阻止部としては、水蒸気を完全に阻止する部材として、水蒸気によって腐食しない金属やガラス等を用いることができる

。水蒸気透過性の測定時には、水蒸気透過抑制部とその上に配置される試料との間から水蒸気が入り込まない構造にする必要があり、水蒸気透過性の極めて低い試料封止材を用いることが望ましい。試料と水蒸気透過抑制部とは密着していてもしていなくても良いが、密着している場合には試料の水蒸気透過性に加えて水蒸気透過の位置を特定することが可能となる。

[0015] 水蒸気透過性測定ユニットの水蒸気透過抑制部は、電極を水蒸気検出部に接着して設置し、かつ水蒸気検出部の外表面の全面を水蒸気透過抑制部のみ、または水蒸気透過抑制部と水蒸気透過阻止部を用いて覆った構造とするのがよい。水蒸気透過阻止部としては、水蒸気を完全に阻止する部材として、水蒸気によって腐食しない金属やガラス等を用いることができる。水蒸気透過性の測定時には、水蒸気透過抑制部とその上に配置される試料との間から水蒸気が入り込まない構造にする必要があり、水蒸気透過性の極めて低い試料封止材を用いることが望ましい。試料と水蒸気透過抑制部とは密着していてもしていなくても良いが、密着している場合には試料の水蒸気透過性に加えて水蒸気透過の位置を特定することが可能となる。

[0016] 試料封止材は、水蒸気透過性の測定時に水蒸気透過抑制部と試料との間から水蒸気が入り込まない構造にするために用いる水蒸気透過性の極めて低い材料である。その材質としては、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ブチルゴム、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等を用いることができ、好ましくはブチルゴム、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等を用いることができ、より好ましくはエポキシ樹脂を用いることができる。

水蒸気透過阻止部は、水蒸気を完全に阻止する部材として、水蒸気によって腐食しない金属やガラス等を用いることができる。水蒸気によって腐食しない金属としては、ニッケル、アルミニウム、チタン、白金、銅、銀、金等を用いることができ、好ましくはアルミニウム、銅、金等を用いることができ、より好ましくはアルミニウムを用いることができる。

[0017] 本発明における水蒸気検出部とは、水蒸気によって腐食する性質を持つ金属である。水蒸気検出部は、測定の形式と試料の形状によって箔状または粒

状等に成形して用いることが望ましい。水蒸気検出部としては、カルシウム、マグネシウム、またはその合金のいずれかを含むものとするのがよい。カルシウム、マグネシウム、またはその合金は、１モルが水蒸気２モルと次の式１の通り反応して水酸化物となり、腐食する。式１中のＭは、カルシウム、マグネシウム、またはその合金を表す。

$$M+2H_2O \rightarrow M(OH)_2+H_2 \qquad (式１)$$

[0018] 水蒸気検出部による水蒸気の検出方法としては、水蒸気検出部の腐食量を腐食した体積を用いて解析する方法を用いることができる。特許文献２で述べられている手法を参考にすると、箔状の水蒸気検出部を用いることで、水蒸気検出部の腐食量を利用して求めることができる。水蒸気検出部において腐食した金属の面積をＳ（ｃｍ^2）、水蒸気検出部の厚さをＬ（ｃｍ）、水蒸気検出部の金属の分子量をM_1、水蒸気検出部の金属の腐食後の分子量をM_2、検出部の金属の密度をd_1（ｇ／ｃｍ^3）、検出部の金属の腐食後の密度をd_2（ｇ／ｃｍ^3）、とすると、水蒸気検出部において検出された水蒸気の質量Ｗ（ｇ）は、次の式２で求められる。

$$W=18\times2\times S\times L\times\alpha/M_2 \qquad (式２)$$

ここで、αは水蒸気検出部の金属の腐食後の厚み補正係数であり、次の式３で求められる。

$$1<\alpha\leqq(M_2/d_2)/(M_1/d_1) \qquad (式３)$$

水蒸気検出部において腐食した金属の面積Ｓ（ｃｍ^2）を求める方法としては、レーザー顕微鏡、光学顕微鏡、デジタルカメラ、スキャナ等の任意の装置を用いてよく、得られた画像の画像解析を行って腐食面積や腐食面積の形状や位置を定量化することもできる。

水蒸気検出部による水蒸気の検出方法としては、水蒸気検出部の腐食量を電気抵抗の変化を用いて解析する方法を用いることができる。水蒸気検出部にあらかじめ電極を設置した水蒸気透過性測定ユニットを用いると、測定において水蒸気検出部の電気抵抗の変化を測定できる。水蒸気検出部が水蒸気と反応することによって、水蒸気検出部の電気抵抗が増加する。あらかじめ

、水蒸気検出部の水蒸気による腐食量と電気抵抗値との関係を求めておくことで、未知の試料についても電気抵抗に基づいて透過した水蒸気の質量W（ｇ）を求めることができる。

[0019] 水蒸気透過抑制部は、加工性と平滑性に優れていること、および最適な水蒸気透過性の設計が容易であることから、高分子材料とするのがよい。例えばポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ポリアミド、ポリイミドなどから、適当な水蒸気透過性を持つ材料と厚さを選ぶことができる。

[0020] 水蒸気透過抑制部は、水蒸気透過性をさらに低く抑えた有機無機複合材料とすることができる。例えば高分子素材表面にシリカやダイヤモンドライクカーボンなどを被覆したもの、高分子素材と粘土鉱物からなる複合材料などを用いることができる。

[0021] 水蒸気透過性測定ユニットにおいて、水蒸気透過抑制部は、緻密で平滑である。緻密で平滑であることにより表面の形状が試料７であるバリアフィルムに欠陥を生じることなく、測定できる。「緻密」とは、水蒸気透過抑制部の試料に接する面から他面へ貫通する孔径１ｎｍを超える細孔がないことを意味する。このことは走査型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡など表面観察手段で水蒸気透過抑制部表面を観察し、孔径１ｎｍの細孔が見出されなければ十分である。これら表面観察手段では貫通しない細孔(例えば、表面の窪み)と貫通する細孔を区別することができないが、表面に細孔がないことを確認できれば貫通する細孔もないことを確認したことになる。なお、高分子材料において高分子鎖の原子レベルの隙間を指して「細孔」と呼ぶ例も見受けられるが、本発明においては高分子鎖の間に形成される原子レベル（すなわちｎｍ以下）の隙間は細孔と考えない。

また、もとより微細な凹凸や穏やかな凹凸（うねり）が試料に影響を与えることはない。本発明における「平滑」とは１００μｍの距離で高低差１０μｍを超える段差や凹凸がないことを指す。好ましくは１００μｍの距離で

高低差１μｍを超える段差や凹凸がないこと、より好ましくは１００μｍの距離で高低差０．１μｍを超える段差や凹凸がないことを指す。それは測定するバリアフィルムの厚さが一般的に数十μｍであるためで、高低差は少なくともそれより小さい必要があるからである。高低差がバリアフィルムの厚みの１／１００であれば試料に欠陥を生じることはない。

[0022] 水蒸気透過性測定ユニットは試料の形に合わせて最適なものとするのがよい。例えば平膜状の試料を曲げずに測定する際には、水蒸気透過性測定ユニットにおいて、水蒸気透過抑制部は板状である。また例えば瓶のような容器を測定する際には、取扱に最適な構造として例えば円柱状や球状として、容器内部にそのまま複数個を導入して測定できる。

[0023] 水蒸気透過性測定ユニットを用いた水蒸気透過性の測定において水蒸気透過性ＷＶＴＲ（ｇ／ｍ^2・ｄａｙ）を求める方法は、以下の通りである。水蒸気は試料と水蒸気透過抑制部を透過して、水蒸気検出部に到達して上記の手法によって検出される。

全体の水蒸気透過性Ｐ^{tot}（ｇ／ｍ^2・ｄａｙ・Ｐａ）は、水蒸気検出部において検出された水蒸気の質量Ｗ（ｇ）、水蒸気透過性測定ユニットに試料を装着した後から測定終了までの時間ｔ（ｄａｙ）、試料の大気に露出した面積Ａ^f（ｍ^2）、試料の外側と水蒸気透過抑制部の水蒸気検出部側の水蒸気分圧をそれぞれｐ^{f}およびｐ^p（Ｐａ）とすると、以下の式４で表せる。

$$P^{tot}=W/(A^f\times t\times(P^f-P^p)) \quad (式４)$$

水蒸気の透過流束を、試料と水蒸気透過抑制部のそれぞれについて、Ｊ^{f}およびＪ^s（ｇ／ｍ^2・ｄａｙ）、水蒸気透過速度をＰ^{f}およびＰ^s（ｇ／ｍ^2・ｄａｙ・Ｐａ）とする。水蒸気透過抑制部の水蒸気透過性Ｐ^s（ｇ／ｍ^2・ｄａｙ・Ｐａ）は、製造時に既知であるものとする。水蒸気分圧を、試料の外側、試料と水蒸気透過抑制部の間、水蒸気透過抑制部の水蒸気検出部側のそれぞれについて、ｐ^{f}およびｐ^{b}およびｐ^p（Ｐａ）とする。試料と水蒸気透過抑制部のそれぞれについて、透過流束は以下の式５、式６で表せる。

$$J^f=P^f(p^f-p^b) \quad (式５)$$

$$J^s = P^s (p^b - p^p) \quad (式６)$$

定常状態においては、全体の透過流束Jを用いて以下の式７が成り立つ。

$$J = J^f = J^s \quad (式７)$$

これらより以下の式８が成り立つ。

$$J = ((P^f \cdot P^s) / (P^f + P^s)) \times (p^f - p^p) \quad (式８)$$

全体の水蒸気透過度をP^{tot}は以下の式９で表せる。

$$P^{tot} = (P^f \cdot P^s) / (P^f + P^s) \quad (式９)$$

これより、全体の水蒸気透過度P^{tot}と水蒸気透過抑制部の水蒸気透過度P^sから、試料のP^fを求めることが可能である。

さらに以下の式１０のように変形する。

$$P^{tot} = P^f / (P^f / P^s + 1) \quad (式１０)$$

これより、P^sがP^fより十分大きい時には$P^{tot} \fallingdotseq P^f$となり、全体の水蒸気透過度を試料の水蒸気透過度として良い。

バリアフィルムの性能を表すために広く用いられている水蒸気透過性ＷＶＴＲ（ｇ／ｍ^2・ｄａｙ）は次の式１１で与えられる。

$$WVTR = P^f \times (p^f - p^p) \quad (式１１)$$

P^sがP^fより十分大きい時には$P^{tot} \fallingdotseq P^f$となるので式１１は

$$WVTR = P^{tot} \times (p^f - p^p) \quad (式１２)$$

としてよい。

[0024] 水蒸気透過性測定ユニットに試料を装着して測定を開始するまでの間に水蒸気検出部に到達する水蒸気の透過流束$J^s{}_0$（ｇ／ｍ^2・ｄａｙ）は、差圧が$p^f - p^p$（Ｐａ）であるので、以下の式１３で表せる。

$$J^s{}_0 = P^s \times (p^f - p^p) \quad (式１３)$$

水蒸気透過性の測定の操作に際して、水蒸気検出部に到達する全水蒸気量Ｗ（ｇ）は、水蒸気透過性測定ユニットに試料を装着するまでの時間t_0（ｄａｙ）の間に水蒸気透過抑制部を透過して水蒸気検出部に到達する水蒸気量と、水蒸気透過性測定ユニットに試料を装着した後から測定終了までの時間ｔ（ｄａｙ）の間に試料と水蒸気透過抑制部を透過して水蒸気検出部に到達

する水蒸気量の合計である。水蒸気透過抑制部と試料の大気に露出した面積をそれぞれA^sおよびA^f（m^2）とすると、全水蒸気量Wは以下の式１４で表せる。

$$W = J^s{}_0 \times A^s \times t_0 + J \times A^f \times t \quad （式１４）$$

すなわち、以下の式１５となる。

$$W = P^s \times (p^f - p^p) \times A^s \times t_0 + ((P^f \cdot P^s) / (P^f + P^s)) \times (p^f - p^p) \times A^f \times t$$

$$= (P^s \times A^s \times t_0 + ((P^f \cdot P^s) / (P^f + P^s)) \times A^f \times t) \times (p^f - p^b) \quad （式１５）$$

ここにおいて、水蒸気透過性測定ユニットに試料を装着するまでの時間t_0における水蒸気透過量の、水蒸気透過性測定ユニットに試料を装着した後から測定終了までの時間tにおける水蒸気透過量に対する割合R（－）は、以下の式１６で表せる。

$$R = P^s \times A^s \times t_0 / ((P^f \cdot P^s) / (P^f + P^s)) \times A^f \times t)$$

$$= (1 + (P^s / P^f)) \times (A^s / A^f) \times (t_0 / t) \quad （式１６）$$

Rが十分小さければ、水蒸気透過性測定ユニットに試料を装着して測定を開始するまでの間に水蒸気検出部に到達する水蒸気の量は、水蒸気透過性測定ユニットに試料を装着した後から測定終了までの間に水蒸気検出部に到達する水蒸気の量と比較して十分無視できる。

[0025] 水蒸気透過性の測定において、$P^s / P^f = １００$つまり水蒸気透過抑制部の水蒸気透過性が試料の水蒸気透過性より１００倍大きい、また、$A^s = A^f$つまり水蒸気透過抑制部と試料の大気に露出した面積が等しいと仮定する。さらに、$t_0 / t = ０．０００１$、例えば水蒸気透過性測定ユニットに試料を装着するまでの時間t_0が０．００３日（４．３分）、水蒸気透過性測定ユニットに試料を装着した後から測定終了までの時間tが３０日と仮定する。この条件においては、Ｒ＝０．０１０１である。すなわち、水蒸気透過性測定ユニットに試料を装着して測定を開始するまでの間に水蒸気検出部に到達す

る水蒸気の量は、水蒸気透過性測定ユニットに試料を装着した後から測定終了までに水蒸気検出部に到達する水蒸気の量の１％程度であることから、十分に無視できる。

[0026] 上記の試算において、P^s/P^f＝１０００つまり水蒸気透過抑制部の水蒸気透過性が試料の水蒸気透過性より１０００倍大きいとの条件のみ変更すると、Ｒ＝０．１００１である。すなわち、水蒸気透過性測定ユニットに試料を装着して測定を開始するまでの間に水蒸気検出部に到達する水蒸気の量は、水蒸気透過性測定ユニットに試料を装着した後から測定終了までに水蒸気検出部に到達する水蒸気の量の１０％程度である。１０％程度の測定誤差が許容される場合には、試料の水蒸気透過性の測定を簡便な操作で安定して行うことが可能である。

[0027] 上記の試算において、P^s/P^f＝３０００つまり水蒸気透過抑制部の水蒸気透過性が試料の水蒸気透過性より３０００倍大きいとの条件のみ変更すると、Ｒ＝０．３００１である。すなわち、水蒸気透過性測定ユニットに試料を装着して測定を開始するまでの間に水蒸気検出部に到達する水蒸気の量は、水蒸気透過性測定ユニットに試料を装着した後から測定終了までに水蒸気検出部に到達する水蒸気の量の３０％程度である。３０％程度の測定誤差が許容される場合には、試料の水蒸気透過性の測定を簡便な操作で安定して行うことが可能である。

[0028] 以上のことから、水蒸気透過性測定ユニットに試料を装着して測定を開始するまでの間の水蒸気透過を抑制して測定を簡便な操作で安定して行う観点から、試料の水蒸気透過性が水蒸気透過抑制部の水蒸気透過性の３０００分の１倍以上１倍以下、より好ましくは１０００分の１倍以上１倍以下、さらに好ましくは１００分の１倍以上１倍以下が望ましい。

本発明は水蒸気透過性ＷＶＴＲが1×10^{-2}ｇ／m^2・ｄａｙ以下であるバリアフィルムの水蒸気透過性の測定を、簡便な操作で安定して行うことを目的としている。このことから、水蒸気透過抑制部の水蒸気透過性は、３０ｇ／m^2・ｄａｙ以下、より好ましくは１０ｇ／m^2・ｄａｙ以下、さらに好ま

しくは１ｇ／ｍ^2・ｄａｙが望ましい。

[0029] 水蒸気透過性の測定において、Ｐ^f／Ｐ^s＝０．０１、つまり水蒸気透過抑制部の水蒸気透過性が試料の水蒸気透過性より１００倍大きい時には、（式１０）にもとづくとＰ^{tot}とＰ^{f}の差は１％であり、水蒸気透過抑制部の水蒸気透過性を考慮することなく、Ｐ^{tot}≒Ｐ^{f}としてよい。このため、全体の水蒸気透過性を試料の水蒸気透過性として、（式１２）を用いて試料の水蒸気透過性を簡便に解析することが可能である。

[0030] 水蒸気透過性の測定において、Ｐ^f／Ｐ^s＝０．１、つまり水蒸気透過抑制部の水蒸気透過性が試料の水蒸気透過性より１０倍大きい時には、（式１０）にもとづくとＰ^{f}はＰ^{tot}の１．１倍になる。このため、水蒸気透過抑制部の水蒸気透過性Ｐ^{s}を考慮した（式１１）を用いて試料の水蒸気透過性を解析することが望ましい。

上記の試算において、Ｐ^f／Ｐ^s＝１、つまり水蒸気透過抑制部の水蒸気透過性が試料と同程度の時には、Ｐ^{f}はＰ^{tot}の２倍になる。このため、水蒸気透過抑制部の水蒸気透過性Ｐ^{s}を考慮した式１１を用いて試料の水蒸気透過性を解析することが望ましい。

以上のことから、水蒸気透過性の解析を簡便な操作で安定して行う観点から、水蒸気透過抑制部の水蒸気透過性の試料の水蒸気透過性に対する比は１以上、より好ましくは１０以上、さらに好ましくは１００以上が望ましい。

[0031] 本発明では、水蒸気透過性測定ユニットは、あらかじめ特別な製造設備において大量生産し、さらに缶等の数年の期間にわたって完全に密封を保つことができる容器に乾燥ガスと共に封入する。このため水蒸気透過性測定ユニットは、測定作業の直前まで大気に露出することがないことから、品質を保ったまま輸送と販売を行うことが可能であり、なおかつ安定した長期の保管が可能である。

水蒸気透過性測定ユニットは、水蒸気透過性の小さい水蒸気透過抑制部で外部と遮断した構造を持つことにより、試料を測定装置に装着する数分から１０分程度の作業時間において、水蒸気検出部が直ちに水蒸気と反応するこ

とを防ぐことができる。すなわち、従来は必要とされていた大気と遮断された構造の特別な装置が無くても室温大気雰囲気下で試料を測定装置に装着することが可能となる。

大量生産された安価な水蒸気透過性測定ユニットを用いることと、従来と比較して簡易な測定装置を用いることから、水蒸気透過性評価を必要としている者の作業を従来と比較して低コストかつ簡便にできる。このように、水蒸気透過性測定ユニットを用いることにより、製造者による水蒸気透過性測定ユニットの製造および運搬と販売、そして測定者による測定までの一連の工程を、従来より低コストかつ簡便に実現できるため、今後増加することが予測される水蒸気透過性測定の需要に応えることができる。

[0032] 図１を参照して、水蒸気透過性測定ユニット１０を用いた測定方法を説明する。

図１に示すように、水蒸気透過性測定ユニット１０に試料７を設置し、試料封止材８で試料７の周囲を封止して装着する。これを恒温恒湿槽９の中に静置して、一定時間後に測定装置１１で測定する。

この試料封止材８には、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ブチルゴム、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等を用いることができ、好ましくはブチルゴム、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等を用いることができ、より好ましくはエポキシ樹脂を用いることができる。試料封止材８としてエポキシ樹脂を用いる場合には、試料封止材８の厚さ５ｍｍとすると、水蒸気透過性は約０．１４ｇ／ｍ^2・ｄａｙである。試料封止材８の面積は試料７と比較して十分小さいため、試料封止材８を透過する水蒸気量は十分無視できる。

[0033] 図２に示すように、水蒸気透過性測定ユニット１０の第１の実施形態は、水蒸気検出部２を前述の高分子材料もしくは有機無機複合材料からなる水蒸気透過抑制部１で覆い、さらに金属膜からなる水蒸気透過阻止部４と樹脂からなる水蒸気透過阻止部３で封止した構造を持つ。水蒸気検出部２としては、カルシウム、マグネシウム、またはその合金のいずれかを含むものとする

のがよい。水蒸気検出部２として、箔状に成形した場合には、水蒸気透過性を高感度に測定するという観点から、厚さが０．０１μｍ以上、好ましくは０．０５μｍ以上、より好ましくは０．１μｍ以上であり、透過量の高い水蒸気透過性を測定するという観点から、厚さが１００μｍ以下、好ましくは１０μｍ以下、より好ましくは１μｍ以下である。

[0034] 水蒸気透過阻止部４の金属膜は、水蒸気透過性が少なくとも試料（図１参照）の水蒸気透過性より低いことが求められ、水蒸気を透過しない性質を有する金属膜を用いることによりこれを達成できる。このためには、金属膜には、ニッケル、アルミニウム、チタン、白金、銅、銀、金等を用いることができ、好ましくはアルミニウム、銅、金等を用いることができ、より好ましくはアルミニウムを用いることができる。水蒸気の透過を抑制するという観点から、厚さが０．０１μｍ以上、好ましくは０．０５μｍ以上、より好ましくは０．１μｍ以上であり、簡便に低コストで作製するという観点から、厚さが１００μｍ以下、好ましくは１０μｍ以下、より好ましくは１μｍ以下である。金属膜からなる水蒸気透過阻止部４を水蒸気検出部２の下面側に設けることにより、樹脂からなる水蒸気透過阻止部３では抑止できない微量な水蒸気の透過を金属膜からなる水蒸気透過阻止部４によって阻止することができ、より高精度な水蒸気透過性の測定を行うことが可能となる。

[0035] 上記の樹脂からなる水蒸気透過阻止部３は、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ブチルゴム、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等を用いることができ、好ましくはブチルゴム、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等を用いることができ、より好ましくはエポキシ樹脂を用いることができる。樹脂からなる水蒸気透過阻止部３としてエポキシ樹脂を用いる場合には、樹脂からなる水蒸気透過阻止部３を厚さ５ｍｍに設定すると、水蒸気透過性は約０．１４ｇ／ｍ^2・ｄａｙである。

[0036] 図３に示すように、水蒸気透過性測定ユニット１０の第２の実施形態は、水蒸気検出部２の全面もしくは一部を水蒸気透過抑制部１で被覆し、さらに水蒸気検出部２の水蒸気透過抑制部１で被覆されていない表面全てを、樹脂

からなる水蒸気透過阻止部３と水蒸気透過阻止部としてのガラス板５で封止する。

ガラス板５は、ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラス、強化ガラス等を用いることができ、好ましくはホウケイ酸ガラス、強化ガラス等を用いることができ、より好ましくはホウケイ酸ガラスを用いることができる。

樹脂からなる水蒸気透過阻止部３の下面にガラス板５を設けることにより、水蒸気透過性測定ユニット下面から内部への水蒸気の透過をガラス板５によって阻止できる。

[0037] 図４に示すように、水蒸気透過性測定ユニット１０の第３の実施形態は、水蒸気検出部２の全面もしくは一部を水蒸気透過抑制部１で被覆し、電気抵抗測定用の電極６を水蒸気検出部２に接着して設置し、さらに水蒸気検出部２の水蒸気透過抑制部１で被覆されていない表面全てを樹脂からなる水蒸気透過阻止部３とガラス板５で封止する。

電極６を、樹脂からなる水蒸気透過阻止部３を貫通するように設けることにより、水蒸気検出部２の電気抵抗を測定する。水蒸気検出部２の電気抵抗を測定することにより、水蒸気透過による水蒸気検出部２の腐食量を導き、水蒸気透過性を測定できる。

[0038] 図５に示すように、水蒸気透過性測定ユニット１０の第４の実施形態は、球状等の形状である水蒸気検出部２を水蒸気透過抑制部１で全部覆う場合（図５（ａ）参照。）、水蒸気検出部２の一部を水蒸気透過抑制部１で覆い残り全部を樹脂からなる水蒸気透過阻止部３で覆う場合（図５（ｂ）参照。）、水蒸気検出部２に電極６を取り付けて水蒸気透過抑制部１で覆う場合（図５（ｃ）参照。）がある。

すなわち、図５（ａ）に示すように、水蒸気検出部２を水蒸気透過抑制部１で全部覆う場合では、微量の水蒸気を高感度に測定できる。図５（ｂ）に示すように、水蒸気検出部２の一部を水蒸気透過抑制部１で覆い残り全部を樹脂からなる水蒸気透過阻止部３で覆う場合では、水蒸気透過性測定ユニットの水蒸気測定感度を調節し、水蒸気透過性測定時の取扱いを簡便にする効

果がある。図５（ｃ）に示すように、水蒸気検出部２に電極６を取り付け、水蒸気透過抑制部１で覆う場合では、水蒸気透過による水蒸気検出部２の電気抵抗を測定する。水蒸気検出部２の電気抵抗を測定することにより、水蒸気透過による水蒸気検出部２の腐食量を求め、水蒸気透過性を測定できる。

[0039] 以下に、水蒸気透過性測定ユニット１０の各実施形態について、各実施形態において想定される水蒸気透過性の測定方法を示す。

[0040] 図６に示すように、第１の実施形態の測定装置１１（１１ａ）は、水蒸気透過性測定ユニット１０の水蒸気透過抑制部１に試料７を取り付け、試料封止材８で封止をして、恒温恒湿槽９の内部に静置する。水蒸気検出部２の表面の光沢または腐食の画像を、発光装置６１から照射された光による反射光もしくは画像を、反射光または画像の分析装置６２で検出し、試料７の水蒸気透過性を測定する。

ここで用いる入射光は、ハロゲンランプ、水銀ランプ、ＵＶランプ等から得られる赤外光、紫外光、もしくは可視光の任意の強度と波長の光を用いることができるが、好ましくは波長が４００ｎｍ以上８００ｎｍ以下、より好ましくは波長が５００ｎｍ以上７００ｎｍ以下の可視光を用いることができる。入射光の角度と反射光の検出角度は、任意の角度を用いることができるが、検出感度の観点から、好ましくは水蒸気透過性測定ユニット１０の水蒸気透過抑制部の試料側表面に対して垂直であることが望ましい。ここで反射光および画像の測定は連続的でも適宜間を置いて行っても構わない。

[0041] 水蒸気透過性測定ユニット１０を用いた水蒸気透過性の測定において、反射光または画像の分析装置６２を用いて検出する方法は、水蒸気透過性測定ユニット１０の水蒸気検出部２の面をカメラもしくはビデオカメラ等を有する反射光または画像の分析装置６２で撮影し、コンピュータを用いた画像解析等の手段により得られた画像を解析し、水蒸気によって変色した水蒸気検出部の面積を測定して、水蒸気の透過量を測定する方法である。

[0042] 図７に示すように、第２の実施形態の測定装置１１（１１ｂ）は、水蒸気透過性測定ユニット１０の水蒸気透過抑制部１に試料７を取り付け、試料封

止材８で試料７の周囲を封止して、恒温恒湿槽９の内部に静置する。水蒸気検出部２の腐食による開口部分を、発光装置７１から照射された光による透過光もしくは画像を透過光または画像の分析装置７２による画像分析で検出し、試料７の水蒸気透過性を測定する。

[0043] ここで用いる入射光は、ハロゲンランプ、水銀ランプ、ＵＶランプ等から得られる赤外光、紫外光、もしくは可視光の任意の強度と波長の光を用いることができるが、好ましくは波長が４００ｎｍ以上８００ｎｍ以下、より好ましくは波長が５００ｎｍ以上７００ｎｍ以下の可視光を用いることができる。入射光の角度と透過光の検出角度は、任意の角度を用いることができるが、検出感度の観点から、好ましくは水蒸気透過性測定ユニット１０の水蒸気透過抑制部の試料側表面に対して垂直であることが望ましい。ここで透過光および画像の測定は連続的でも適宜間を置いて行っても構わない。

[0044] 水蒸気透過性測定ユニット１０を用いた水蒸気透過性の測定において、透過光または画像の分析装置７２を用いて検出する方法は、水蒸気透過性測定ユニット１０の水蒸気検出部２の面をカメラもしくはビデオカメラ等を有する透過光または画像の分析装置７２で撮影し、コンピュータを用いた画像解析等の手段により得られた画像を解析し、水蒸気によって変色した水蒸気検出部の面積を測定して、水蒸気の透過量を測定する方法である。

水蒸気透過量Ｗ（ｇ）は、水蒸気によって変色した面積Ｓ（ｃｍ^2）を用いて、（式２）から算出される。

[0045] 水蒸気透過性の測定条件としては、任意の温度と湿度を用いることができるが、測定温度については、標準的に測定に用いられる温度領域として、好ましくは２５℃以上５０℃以下、より好ましくは３０℃以上４０℃以下とするのがよい。測定湿度については、標準的に測定に用いられる湿度領域として、好ましくは５０％（ＲＨ）以上９０％（ＲＨ）以下、より好ましくは８０％（ＲＨ）以上９０％（ＲＨ）以下とするのがよい。

[0046] 図８に示すように、第３の実施形態の測定装置１１（１１ｃ）は、水蒸気透過性測定ユニット１０の水蒸気透過抑制部１に測定試料を取り付け、試料

封止材８で試料７の周囲を封止して、恒温恒湿槽９の内部に静置する。発光装置８１から照射された光による、水蒸気検出部２の試料７と反対側の表面の光沢または腐食の画像を、反射光または画像の分析装置８２で検出し、試料７の水蒸気透過性を測定する。

[0047] 水蒸気透過性測定ユニット１０を用いた水蒸気透過性の測定において、反射光または画像の分析装置８２を用いて検出する方法は、水蒸気透過性測定ユニット１０のガラス板５で封止された面をカメラもしくはビデオカメラ等を有する反射光または画像の分析装置８２で撮影し、コンピュータを用いた画像解析等の手段により得られた画像を解析し、水蒸気によって腐食した水蒸気検出部の面積を測定して、水蒸気の透過量を測定する方法である。ここで画像解析の方法としては、一定時間ごとに解析を行う方法、もしくは連続的に変化を追跡して解析を行う方法と、任意の方法を用いることができる。

[0048] 水蒸気透過性測定ユニット１０を用いた水蒸気透過性の測定において、反射光または画像の分析装置８２を用いて検出する方法は、水蒸気透過性測定ユニットの水蒸気検出部２の面をカメラもしくはビデオカメラ等を有する反射光または画像の分析装置８２で撮影し、コンピュータを用いた画像解析等の手段により得られた画像を解析し、水蒸気によって変色した水蒸気検出部の面積を測定して、水蒸気の透過量を測定する方法である。

水蒸気透過量Ｗ（ｇ）は、水蒸気によって変色した面積Ｓ（ｃｍ^2）を用いて、（式２）から算出される。

[0049] 図６に示した上面側の反射光を検出する構成、図７に示した透過光を検出する構成、図８に示した下面側の反射光を検出する構成のそれぞれにおける特徴は次の通りである。

図６に示した測定装置１１ａでは、試料を通して測定光を透過および反射させる方法または画像解析によって水蒸気検出部２の腐食を測定することから、透明な試料を用いた場合に測定できる。

図７に示した測定装置１１ｂでは、試料を通して測定光を透過させる方法または画像解析によって水蒸気検出部２の腐食を測定することから、画像解

析装置ではなく汎用の分光装置を使用できる利点がある。

図８に示した測定装置１１ｃでは、試料と反対側から測定光を入射してその反射光または画像解析によって水蒸気検出部２の腐食を測定する方法であることから、試料が透明でない場合にも適用できる。

[0050] 図９に示すように、第４の実施形態の測定装置１１（１１ｄ）は、水蒸気透過性測定ユニット１０の水蒸気透過抑制部１に試料７を載置し、試料封止材８で試料７の周囲を封止して、恒温恒湿槽９の内部に静置する。水蒸気検出部２に接続された電気抵抗測定用の電極６を用いて水蒸気検出部２の電気抵抗を電気抵抗測定装置９１で測定し、試料７の水蒸気透過性を測定する。

水蒸気検出部２の電気抵抗を水蒸気透過性に換算する方法としては、次の手法がある。すなわち、あらかじめ水蒸気検出部が水との反応によって腐食した質量と電気抵抗の値との相関を測定しておく。この相関を元にして、水蒸気透過測定時に得られた電気抵抗の値から水蒸気検出部の腐食した質量W_{Ca}（ｇ）を求める。

[0051] 上記測定装置１１ｄは、水蒸気透過性測定ユニット１０を用いて水蒸気透過性を測定する方法を実施するものであり、試料７と水蒸気透過抑制部１を通して透過した水蒸気によって水蒸気検出部２が腐食して生じる水蒸気検出部２の電気抵抗の変化を、電気抵抗測定用の電極６を用いて測定するものである。電気抵抗測定に際しては、電気抵抗測定用の電極６にインピーダンスアナライザー（例えば、Ａｇｉｌｅｎｔ社製４２９４Ａ）もしくは抵抗測定器（例えば、Ａｇｉｌｅｎｔ社製Ｅ４９８２Ａ）によって、電気抵抗測定用の電極６間の電気抵抗値を測定することによって得られる。

水蒸気透過性測定ユニット１０を用いた電気抵抗測定によって水蒸気透過性を測定する方法では、電気抵抗値を数値として得て水蒸気透過性を測定することから定量的な解析をしやすいという利点がある。

[0052] 図１０に示すように、第５の実施形態の測定装置１１（１１ｅ）は、水蒸気透過性測定ユニット１０を容器状の試料７の内部に入れ、試料７にふたをした後、恒温恒湿槽９の内部に静置する。水蒸気検出部（図示せず）の腐食

を、光の反射もしくは透過もしくは電極を用いた電気抵抗から検出し、水蒸気透過度を測定する。測定には、上記説明した反射光または画像の分析装置６２、８２、透過光または画像の分析装置７２、電気抵抗測定装置９１を用いる。

[0053] 上記各測定装置１１で試料７を測定した場合には、従来の測定方法で測定した場合と比較して、簡便な操作によって高い感度の測定結果を得ることができる。

すなわち、従来の方法においては試料を測定装置に設置する際には、水蒸気を装置内部に取り込まないように、真空装置や水蒸気を除去するための加熱を行う必要があり、測定操作が極めて煩雑になっていた。一方、本手法においては水蒸気透過抑制部を用いることにより従来の金属カルシウム法で必要とされた煩雑な操作をすることなく、高感度な水蒸気の透過性の測定を行うことが可能である。

[0054] 水蒸気透過性の高感度な測定とは、水蒸気の透過度が１×１０$^{-2}$ｇ／ｍ^{2}・ｄａｙ以下の値を測定できることを指す。これを判定するためにはまず水蒸気透過性を持たない基準試料の水蒸気透過性の測定試験を行い、水蒸気透過性が１×１０$^{-4}$ｇ／ｍ^{2}・ｄａｙより小さいことを確認する。これにより、試料の水蒸気透過性を測定した時に１×１０$^{-2}$ｇ／ｍ^{2}・ｄａｙ以下の値を高感度に測定できるとの判定を行うことができる。水蒸気透過性を持たない基準試料としては、ニッケル、アルミニウム、チタン、白金、銅、銀、金等を用いることができ、好ましくはアルミニウム、銅、金等を用いることができ、より好ましくはアルミニウムを用いることができる。水蒸気透過性を持たない基準試料の厚さは０．０５μｍ以上、好ましくは０．１μｍ以上、より好ましくは０．５μｍ以上である。

[0055] 水蒸気透過性測定ユニットを用いることにより、バリアフィルム等の試料の水蒸気透過特性を高感度、簡便、かつ安価に評価できるので、水蒸気阻止膜の開発や製品出荷前検査が効率化される。こうして開発・製造された水蒸気阻止膜は太陽電池や有機発光デバイスといった有機エレクトロニクス素子

に用いられ、それらの製品寿命改善につながる。また、食品包装に用いることで、瓶や缶に代わって長期間の保存可能で内容物を視認できる透明包装が可能となる。

[0056] 本発明をその実施形態および実施例とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

[0057] 本願は、２０１３年１月３１日に日本国で特許出願された特願２０１３－０１７８２３に基づく優先権を主張するものであり、これらはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

[0058] １ 水蒸気透過抑制部

２ 水蒸気検出部

３ 水蒸気透過阻止部

４ 水蒸気透過阻止部

５ ガラス板

６ 電気抵抗測定電極

７ 試料

８ 試料封止材

９ 恒温恒湿槽

１０ 水蒸気透過性測定ユニット

１１ 測定装置

６１ 発光装置

６２ 反射光または画像の分析装置

７１ 発光装置

７２ 透過光または画像の分析装置

８１ 発光装置

８２ 反射光または画像の分析装置

９１　電気抵抗測定装置

請求の範囲

[請求項1] 水蒸気を検出する水蒸気検出部と水蒸気の透過を抑制する水蒸気透過抑制部を備え、前記水蒸気検出部の外表面の全面が前記水蒸気透過抑制部により覆われてなる水蒸気透過性測定ユニット。

[請求項2] 水蒸気を検出する水蒸気検出部と水蒸気の透過を抑制する水蒸気透過抑制部と水蒸気の透過を阻止する水蒸気透過阻止部とを備え、前記水蒸気検出部の外表面の一部を前記水蒸気透過抑制部により、前記水蒸気検出部の外表面の残り全部を前記水蒸気透過阻止部により覆われてなる水蒸気透過性測定ユニット。

[請求項3] 前記水蒸気検出部に電極を接着して設置してなる請求項１または２の水蒸気透過性測定ユニット。

[請求項4] 前記水蒸気透過抑制部の水蒸気透過性が１ｇ／ｍ^2・ｄａｙ以下である請求項１から３のいずれか１項に記載の水蒸気透過性測定ユニット。

[請求項5] 前記水蒸気透過抑制部が高分子材料または有機無機複合体である請求項１から４のいずれか１項に記載の水蒸気透過性測定ユニット。

[請求項6] 前記水蒸気検出部が、カルシウム、マグネシウム、またはその合金のいずれかを含む請求項１から５のいずれか１項に記載の水蒸気透過性測定ユニット。

[請求項7] 請求項１から６のいずれか１項に記載の水蒸気透過性測定ユニットを用いた水蒸気透過性の測定方法であって、

前記水蒸気検出部上に前記水蒸気透過抑制部を介して試料を配置する水蒸気透過性の測定方法。

[請求項8] 請求項７に記載の水蒸気透過性の測定方法であって、

前記試料の水蒸気透過性が前記水蒸気透過抑制部の水蒸気透過性の３０００分の１倍以上かつ１倍以下である水蒸気透過性の測定方法。

[請求項9] 前記請求項７または８に記載の水蒸気透過性の測定方法であって、

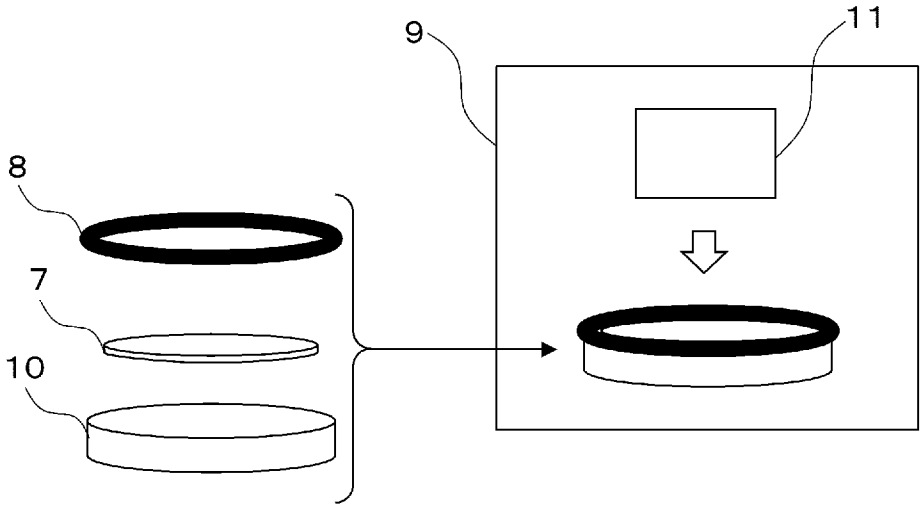
前記水蒸気透過性測定ユニットを、前記試料を取り付けて一定の湿

度下において暴露し、前記水蒸気検出部の腐食量を用いて前記試料の水蒸気透過度を測定する水蒸気透過性の測定方法。

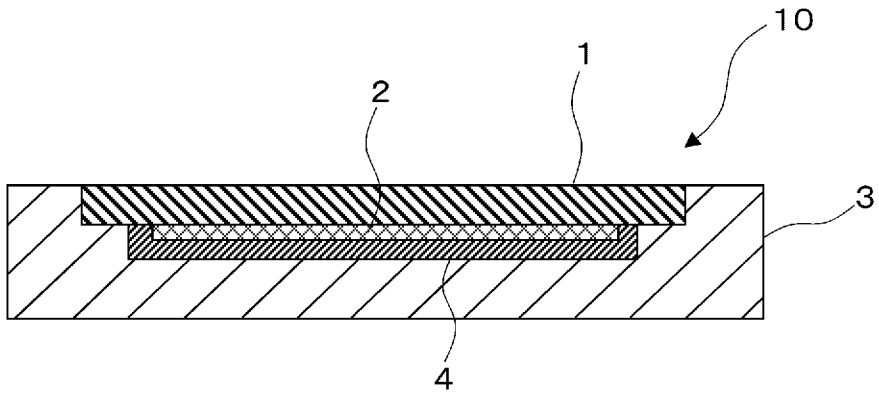
[請求項10] 前記請求項３に記載の水蒸気透過性測定ユニットを用いた水蒸気透過性の測定方法であって、

前記水蒸気透過性測定ユニットを、試料を取り付けて一定の湿度下において暴露し、前記水蒸気検出部の電気伝導度の変化を用いて前記試料の水蒸気透過度を測定する水蒸気透過性の測定方法。

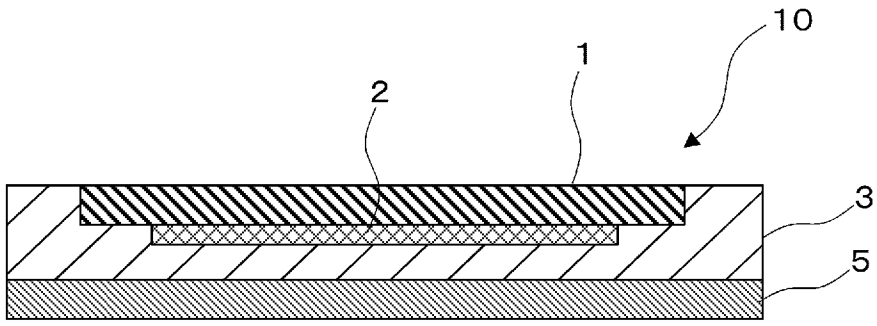
[図1]



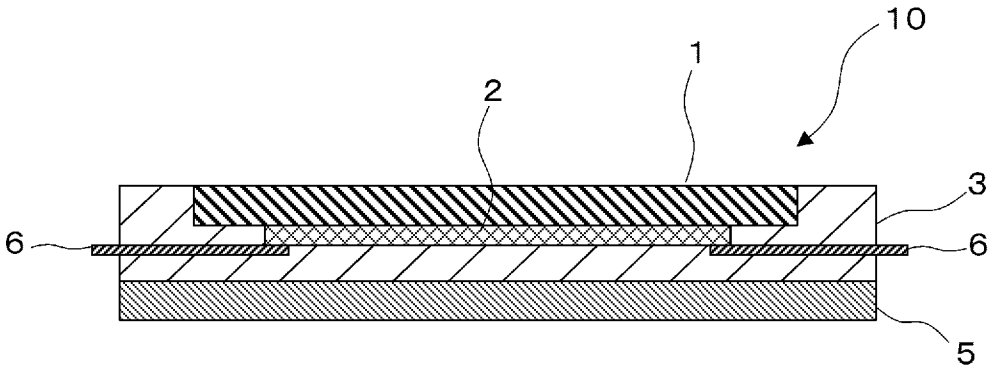
[図2]



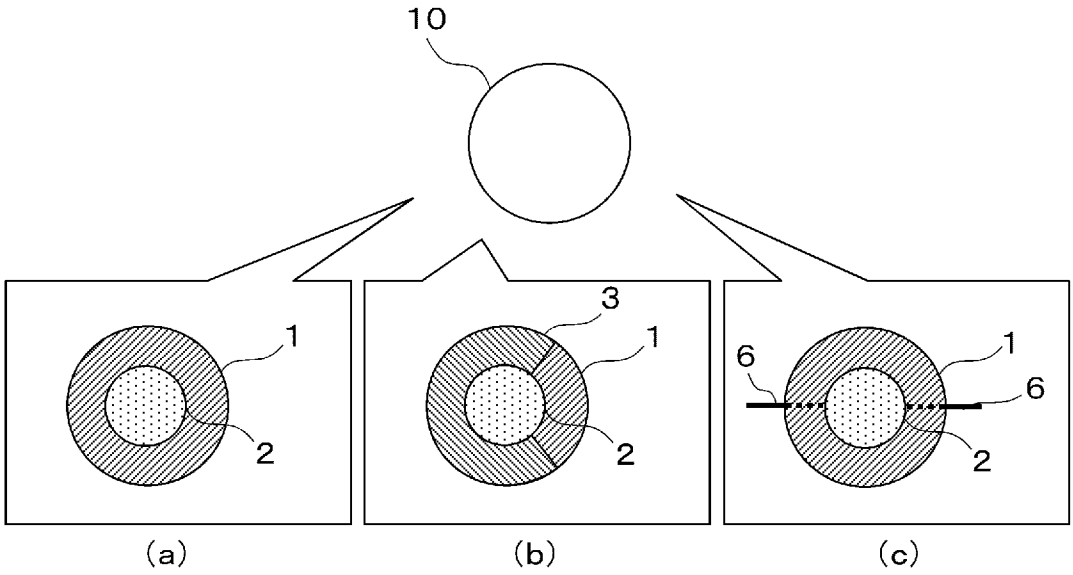
[図3]



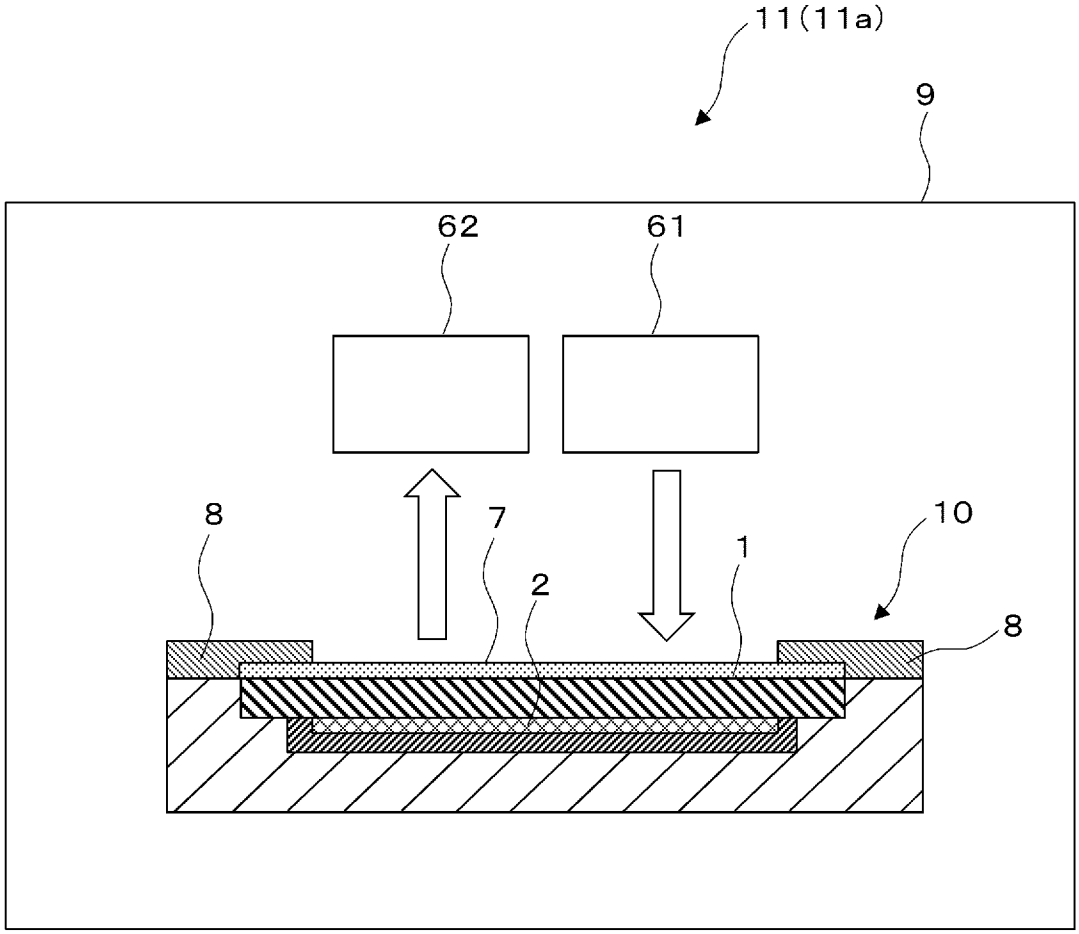
[図4]



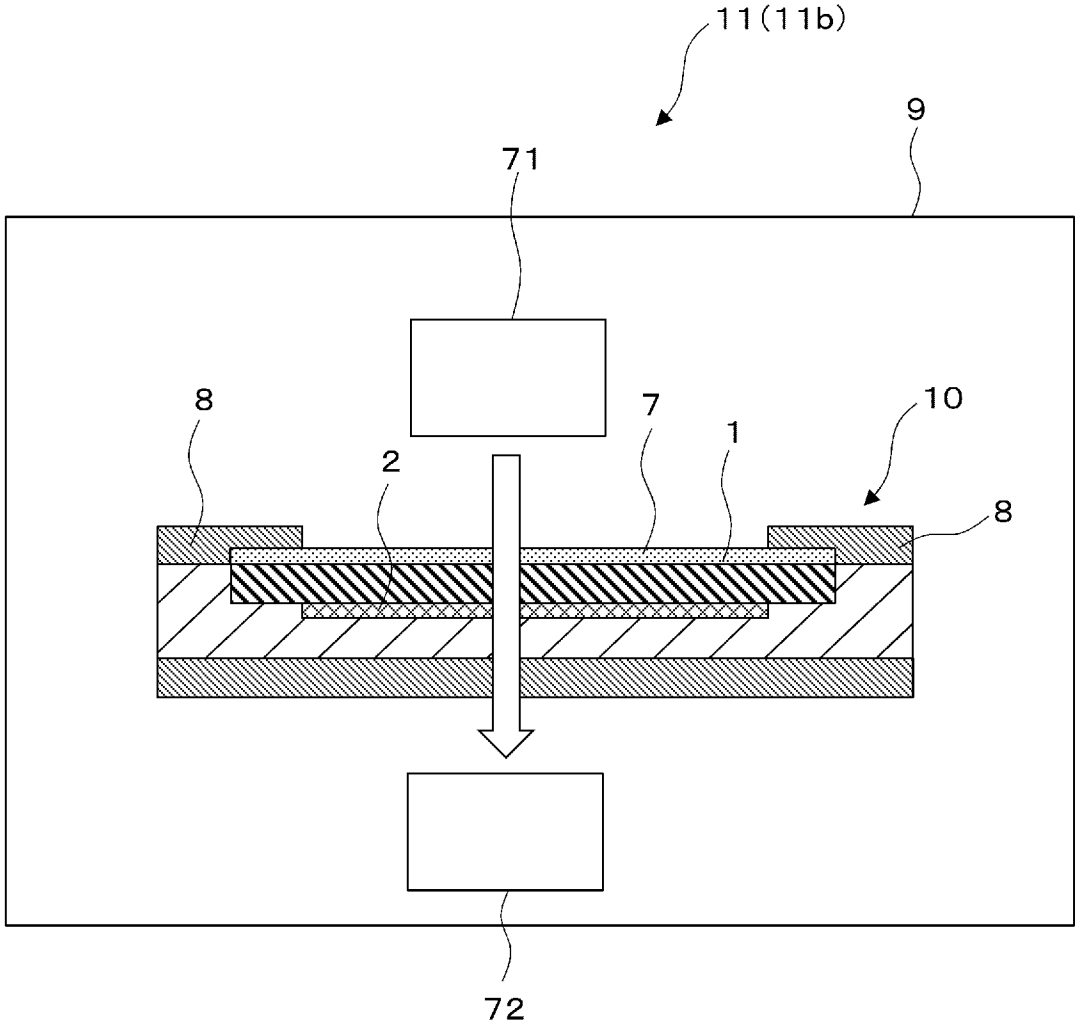
[図5]



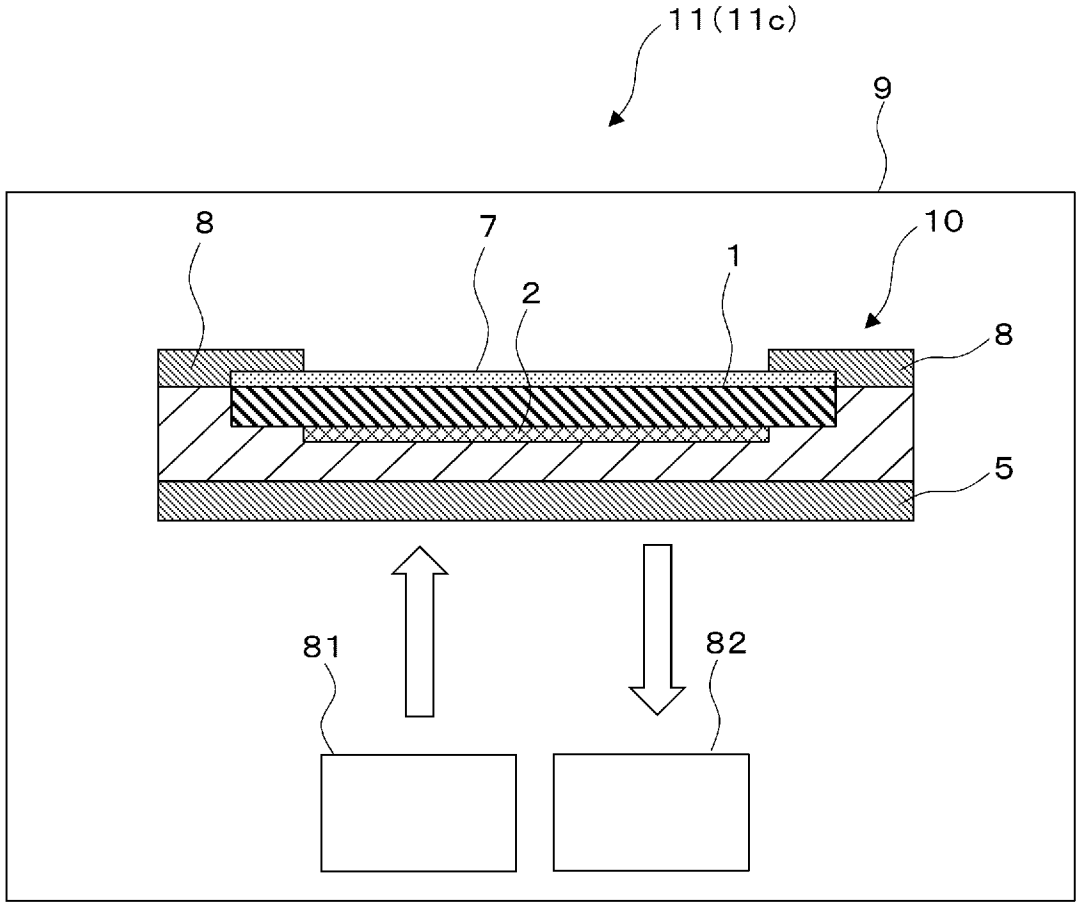
[図6]



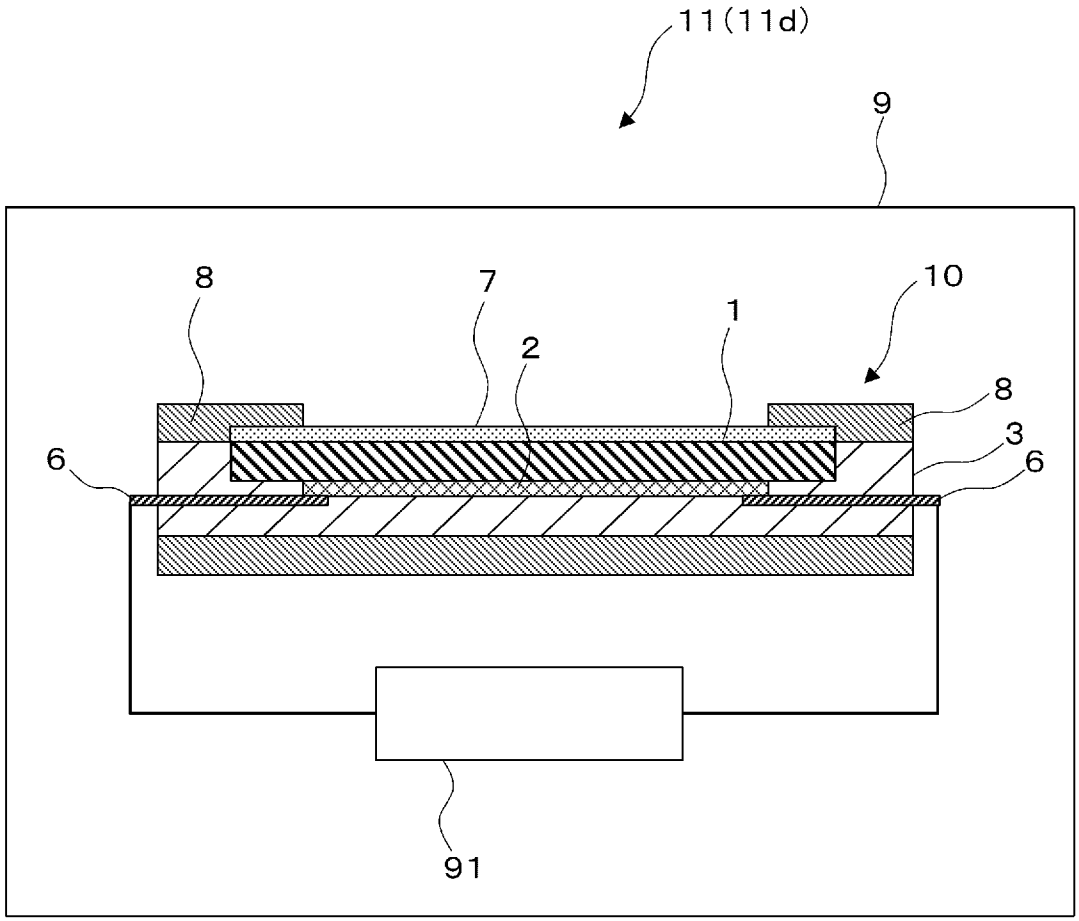
[図7]



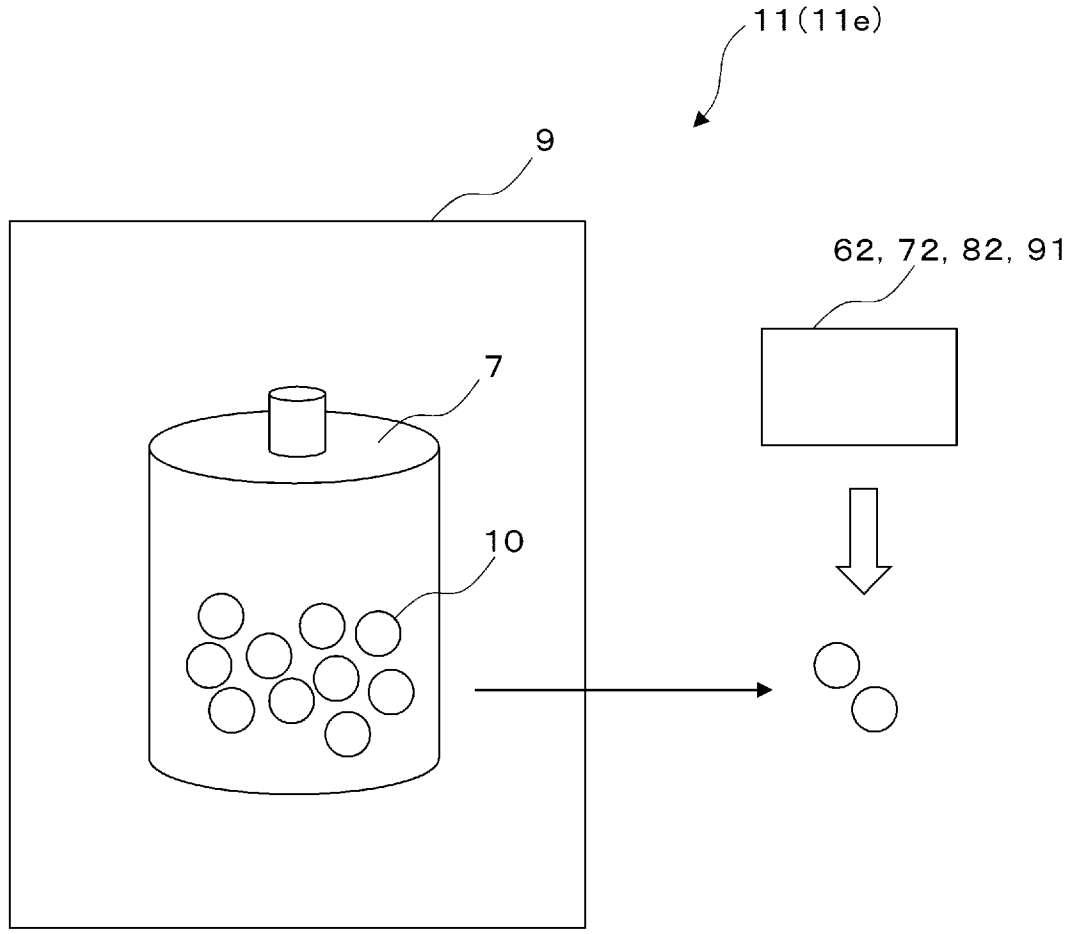
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/052167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N15/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-537421 A (Agency for Science, Technology and Research), 20 December 2007 (20.12.2007), claims 25 to 33; paragraphs [0001] to [0003], [0010] to [0011], [0046] to [0051], [0061], [0066], [0085], [0089]; fig. 8 & US 2007/0292957 A1 & EP 1730490 A & WO 2005/095924 A1 & CN 1946998 A	1-10
A	JP 2004-333127 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 25 November 2004 (25.11.2004), entire text (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 March, 2014 (25.03.14)	01 April, 2014 (01.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/052167

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-283561 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 13 October 2005 (13.10.2005), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2012-189359 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2011-47680 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 10 March 2011 (10.03.2011), entire text (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５２１６７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01N15/08(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01N15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｘ	JP 2007-537421 A (エージェンシー　フォー　サイエンス、　テクノロジー　アンド　リサーチ) 2007.12.20, 請求項２５－３３、[０００１]－[０００３]、[００１０]－[００１１]、[００４６]－[００５１]、[００６１]、[００６６]、[００８５]、[００８９]及び図８ & US 2007/0292957 A1 & EP 1730490 A & WO 2005/095924 A1 & CN 1946998 A	１－１０
Ａ	JP 2004-333127 A (住友ベークライト株式会社) 2004.11.25, 全文 (ファミリーなし)	１－１０

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２５．０３．２０１４	０１．０４．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｊ　３４０６
渡邊　吉喜
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５２

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2005-283561 A（住友ベークライト株式会社）2005.10.13，全文（ファミリーなし）	１－１０
Ａ	JP 2012-189359 A（凸版印刷株式会社）2012.10.04，全文（ファミリーなし）	１－１０
Ａ	JP 2011-47680 A（凸版印刷株式会社）2011.03.10，全文（ファミリーなし）	１－１０