

# 特許を読む上での透過度の位置づけ

## 配布版

配布できない写真等は省いております。  
投影のみでお見せします。

明治大学理工学部  
永井一清

2019年7月18日(木)14:40~15:40  
於:明治大学駿河台キャンパス



# 本日の勉強会の趣旨

- バリアフィルムや封止材は世の中に無くてはならないものであり、製品の寿命を長くする時に活躍する様々な産業の縁の下の力持ちの存在、いわゆる最強の裏方である。
- バリアフィルムや封止材だけで使用されることは無い。バリア性評価として透過度が用いられるが、透過度はバリア性評価の中の一つでしかない。“バリア性評価 = 透過度”では無いということである。
- 産業界では、バリアフィルムや封止材の透過度よりも、バリアフィルムや封止材が使用される最終製品に対してのバリア性評価が重要視されている。
- 何故なのか？ 背景や理由を知っている人は強い。本勉強会では、特許を読む上で頭に入れておいた方がよいと思う透過度の位置づけについて取り扱う。



# 本日のアウトライン

---

1. 透過度・規格・包装技法のつながり
2. バリア材料の設計思想とバリア性評価
3. 透過度を定める「温度・湿度」以外の因子
4. おわりに



# 本日のアウトライン

---

1. 透過度・規格・包装技法のつながり
2. バリア材料の設計思想とバリア性評価
3. 透過度を定める「温度・湿度」以外の因子
4. おわりに

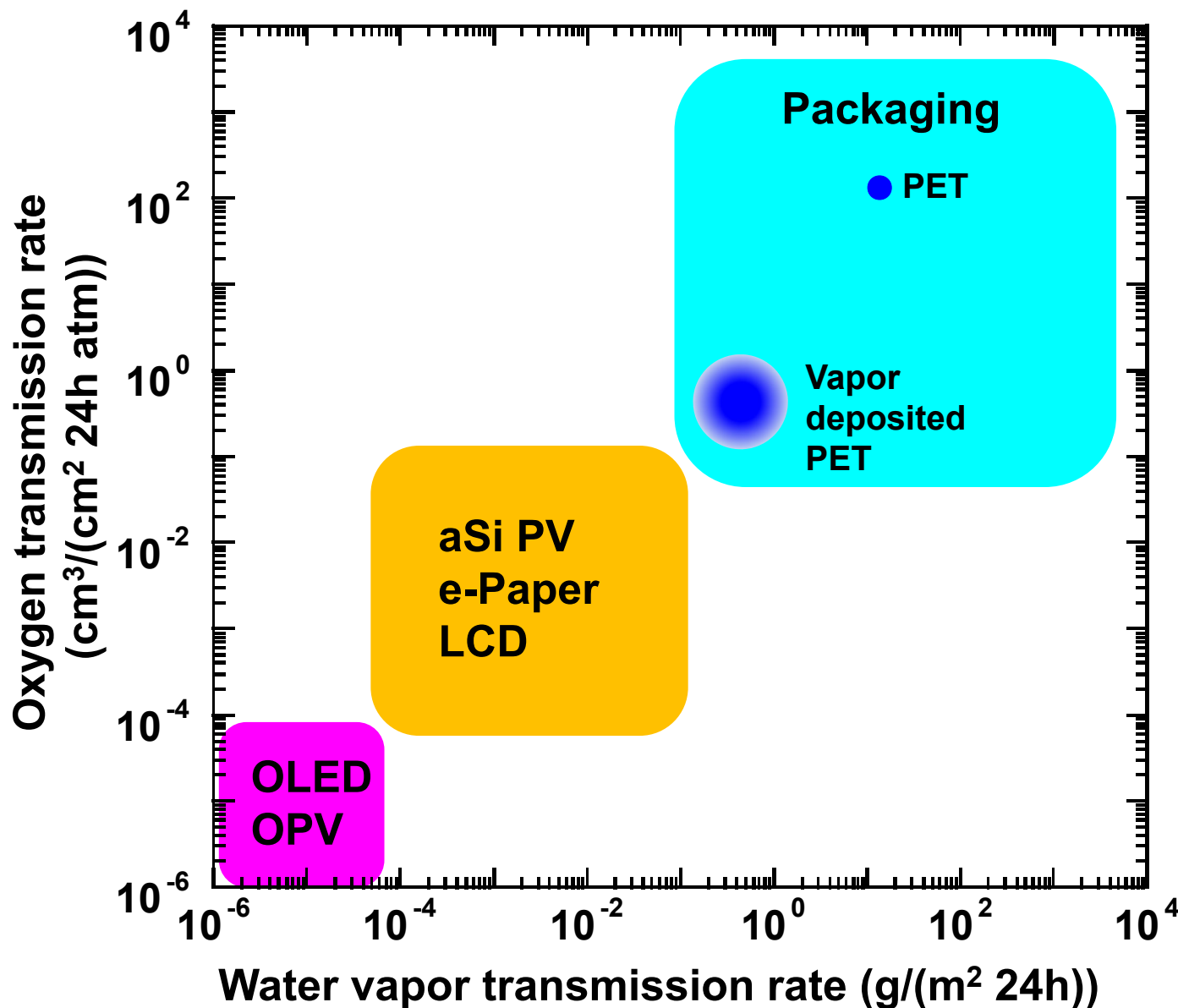


# バリア産業とバリア技術の利用例

産業分野	利用例
包装	食品包装 飲料品包装 医薬品包装 化粧品・トイレタリ包装 家電・精密機器包装
エレクトロニクス	太陽電池 有機EL 電子ペーパー 液晶 LED
自動車・鉄道	電子機器 オイルタンク・オイルシール 床材
建築	シーラント 床材・真空断熱材 配管設備

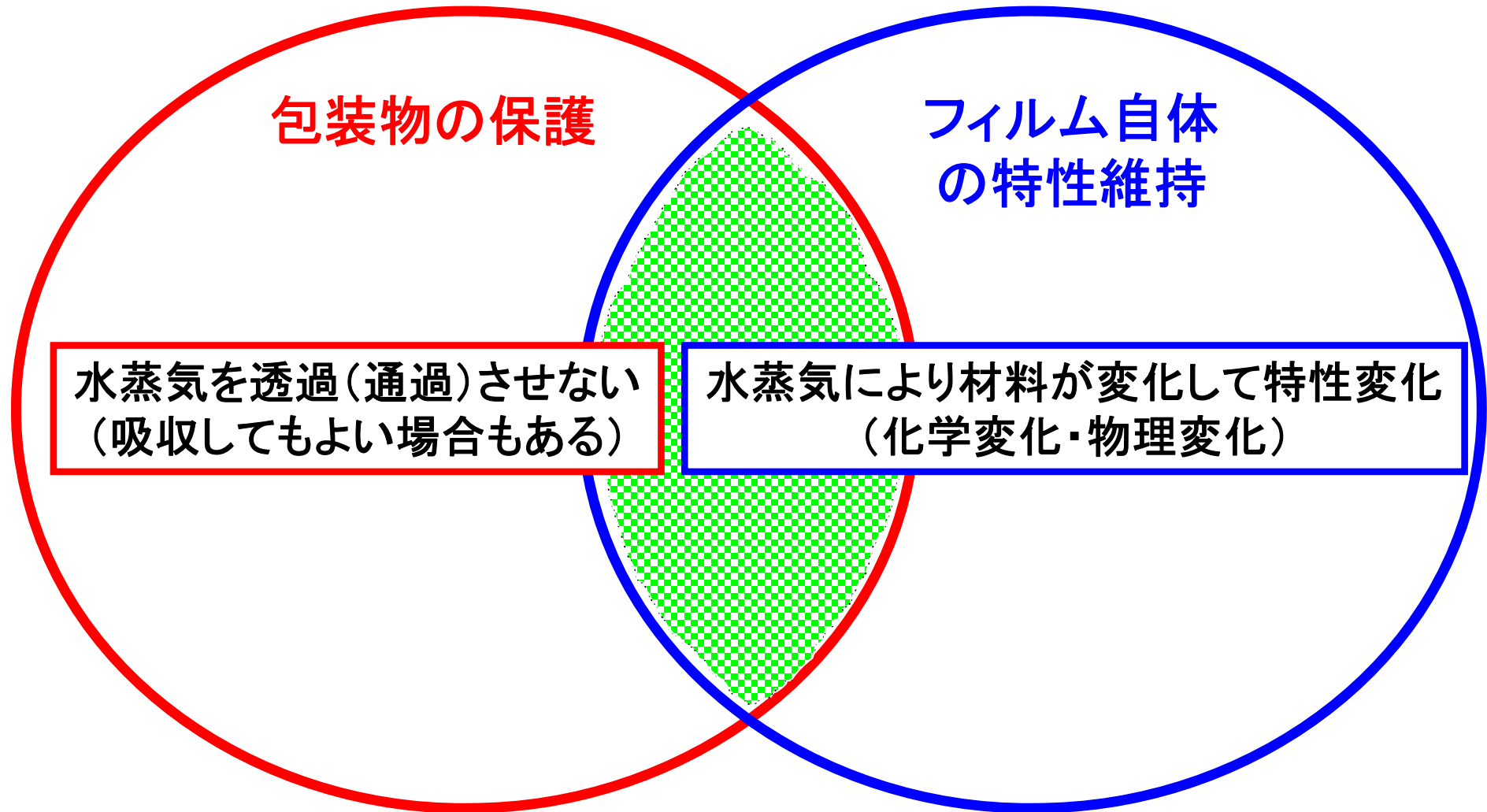


# 産業界で要求される酸素と水蒸気のバリア性の概念 ～ 透過性が低いものをバリア性が高いと言っている～



- ガラス瓶やアルミ缶のように100%バリアすることはプラスチックでは不可能です。透過性が低いものをバリア性が高いと言っています。
- 酸素と水蒸気を同じグラフで表していますが、包装材料では酸素(酸化劣化)、デバイス用途では水蒸気(有機素子との化学反応)、真空断熱材では不活性ガスの窒素(空气中)もダメというように、バリアしたいものが用途毎に異なります。

# 要求される水蒸気のバリア性 ～ 透過した量だけでは無い～



酸素等、他のガスや蒸気でも同じ



# プラスチックフィルムの ISO 国際規格一覧

## ISO 2528 (カップ法)

**Sheet materials Determination of water vapour transmission rate**

Gravimetric (dish) method

## ISO 15105 (フィルムを挟んでの全圧で分類)

**Plastics – Film and sheeting – Determination of gas-transmission rate**

Part 1: Differential-pressure methods

Part 2: Equal-pressure method

## ISO 15106 (検出法で分類)

**Plastics – Film and sheeting – Determination of water vapour transmission rate**

Part 1: Humidity detection sensor method

Part 2: Infrared detection sensor method

Part 3: Electrolytic detection sensor method

Part 4: Gas-chromatographic detection sensor method

Part 5: Pressure sensor method

Part 6: Atmospheric pressure ionization mass spectrometer method

Part 7: Calcium corrosion method





# ガス透過量測定方法の規格一覧

これらの規格は、**日本規格協会**のホームページから入手(有料)できます。

透過物	差圧法		等圧法	
	JIS	ISO	JIS	ISO
ガス	K 7126-1	15105-1	K 7126-2	15105-2
水蒸気 限定	K 7129-4 K 7129-5	15106-4 15106-5	K 7129-1 K 7129-2 K 7129-3 K 7129-6 K 7129-7 Z0208	15106-1 15106-2 15106-3 15106-6 15106-7 2528

(注意) ISO 2528とJIS Z 0208は共にカップ法だが、実に対応関係に無い。



# そもそも“規格”とは何か？

## Standard

document, established by consensus and approved by a recognized body, that provides, for **common and repeated use, rules, guidelines or characteristics** for activities or their results, aimed at the achievement of the optimum degree of order in a given context.

NOTE Standards should be based on the consolidated results of science, technology and experience, and aimed at **the promotion of optimum community benefits**.

(ISO/IEC Guide 2:1996, ISO/IEC Directives, Part 2: 2001)



# バリアの定義はISOに無い。

用語	定義
gas transmission rate	<p>volume of gas which, under steady conditions, passes through a unit area of a specimen in unit time under unit pressure difference and at constant temperature</p> <p>NOTE The rate depends on the thickness of the specimen</p>
permeability	<p>property of a material of transmitting gases and liquids by passage through one surface and out at another surface by diffusion and sorption processes</p> <p>NOTE Not to be confused with porosity.</p>
porosity	<p>property of a material that contains very fine continuous holes which allow passage of gases, liquids and solids through one surface and out at another surface</p> <p>NOTE Not to be confused with permeability.</p>

# “バリア度”ではなく“透過度”を用いる理由

- もし中身が食品であったならば、透過度は何に利用されるのかと言えば、**保存可能期間 (shelf life)**の計算である。食品がその包装材料により1週間持つのか、1か月持つのかを見極めなければならない。
- 光の様に何パーセントバリアされたかというよりも、食品の腐食変敗を見積もるためには**透過した水蒸気や酸素の絶対量**が必要となる。そのため、透過度が利用されているのである。透過度は、実用的な製品特性である。
- 紫外線等により劣化してしまうものには透明プラスチックフィルムは使われずに、アルミ蒸着やアルミ箔を貼り付けたものを用いている。



# バリア産業での研究開発と品質検査

- バリア性を高めるための研究開発において、フィルムの化学構造や形態とガス透過性との関係を把握する必要がある。ガス透過性の中でも水蒸気透過性の挙動は複雑である。
- 実際に市販されるフィルムは、プラスチックが主成分であるが、様々な有機物質や無機物質の添加物が加えられている。
- その結果、フィルムに対する水蒸気の収脱着や拡散挙動には相対湿度依存性がある上に、個々のフィルムの両挙動が複雑に絡み合う。
- 研究開発では**温度依存性**や**湿度依存性**も研究する。そして、フィルムを使用した最終製品に対してのバリア性評価を行う。



# バリア産業での研究開発と品質検査（つづき）

- 製品の品質検査においては、製造会社の社内基準だけでなく商取引に係わる人々が共通で良し悪しを判断するデータが求められる。従って、限定された条件の測定値を基に判断する基準、すなわち規格が必要となる。
- 前述の規格は試験方法であるため、測定方法毎に「**温度**」と「**湿度**」が規定されている。食品用包装フィルムでは保存可能期間(shelf life)の計算のために透過度のデータが必要となるため、温度と湿度の組み合わせはこれを基としている。
- 一般的な室内での温湿度を25°C, 60%RH付近とし、流通先の高温多湿な保存環境として40°C, 90%RHまでの範囲を規定し、フィルムのバリア性を透過度から評価している。そのため、電子デバイス製品用途の判断にこの条件を当てはめて良いかどうかは議論が必要となる。



# はじまりはカップ法

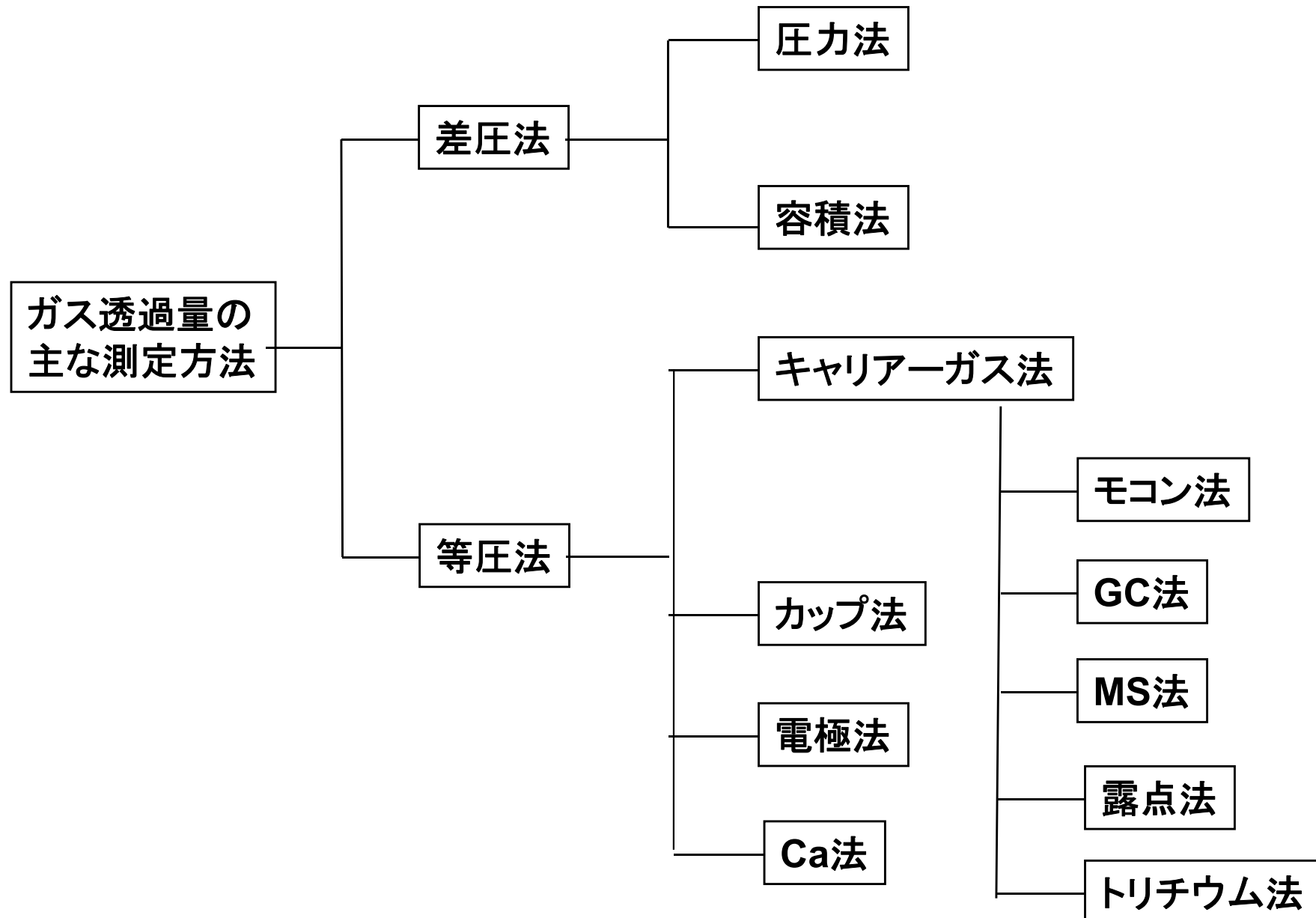
～ 紙とプラスチックフィルムの昭和の時代の試験条件 ～

規格	方法	温度 (°C)	温度 (°F)	カップ外側の湿度 (%)	カップ内側の湿度 (%)
JIS Z 0208	A	25.0	77.0	90	0
	B	40.0	104.0	90	0
ASTM-D895 JIS Z 0222 包装容器		40.0	104.0	90	0
ASTM E96-63T	A	23.0	73.4	50	0
	B	23.0	73.4	50	100(水)
	BW	23.0	73.4	50	100(水)
	C	32.2	90.0	50	0
	D	32.2	90.0	50	100(水)
	E	37.8	100.0	90	0
TAPPI-T448-m49		22.7	72.9	50	0
TAPPI-T464-m45		37.8	100.0	90	0
ISO R1195-65		25	77.0	90	0
		38	100.4	90	0

当時のカップ法の封ろう材(ワックス)の融点は50～75°Cなので、測定温度の上限は40°C.

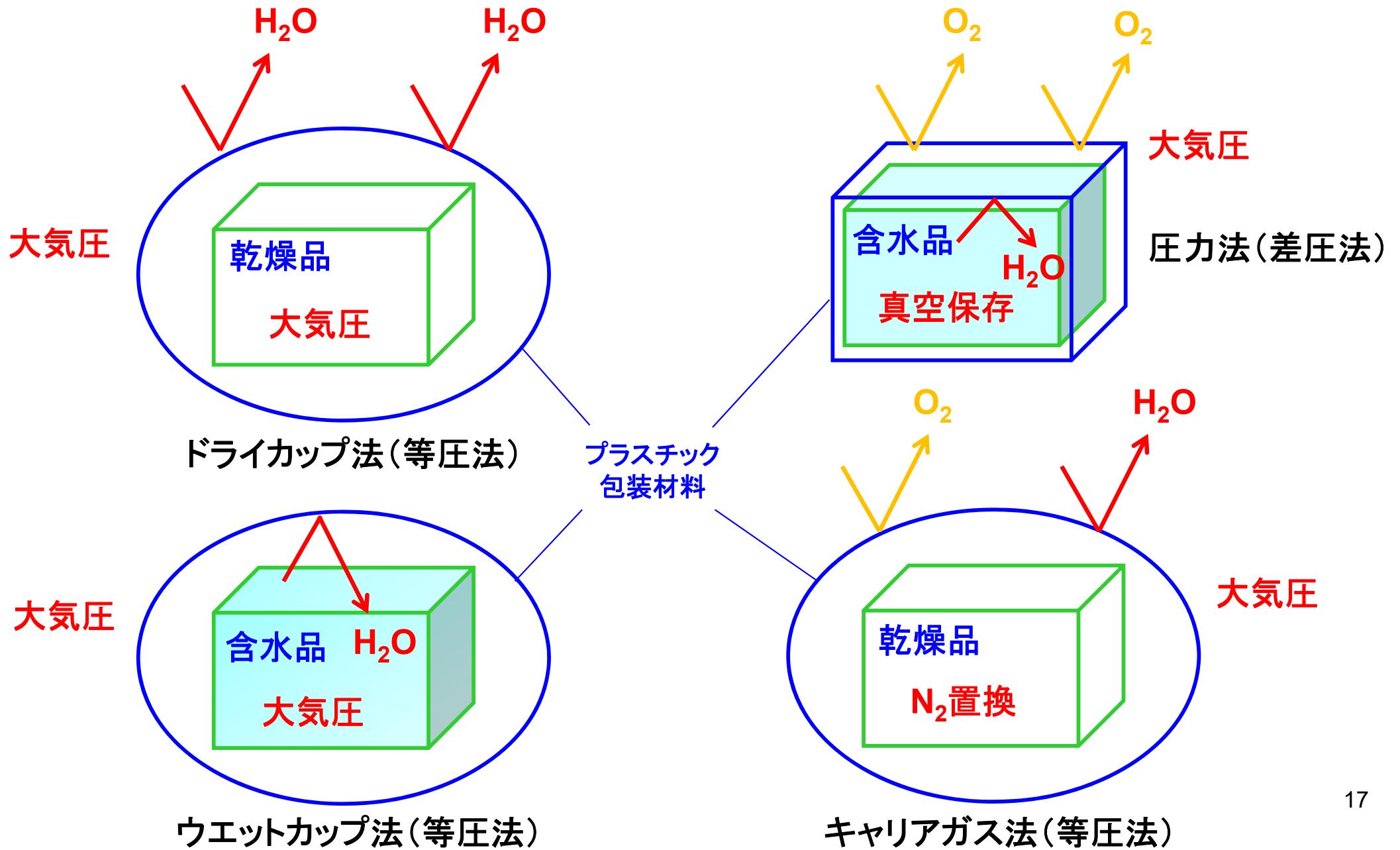


# ガス透過量測定法の分類





# “体系化”が先では無く、“用途（包装技法）”が先でした。



# 実は……

- 透過度は、製品特性であって、物理定数には成り得ません。
- 透過度を決める因子は、「温度」と「湿度」だけでは無いからです。測定方法等によって透過度が異なっても可笑しくはありません。
- 透過度が大きい(バリア性が低い)ものは、「温度」と「湿度」に他の因子の影響が隠れて同じ値になる場合もあります。
- 工業面では、透過度は、製品の品質検査で合否を決める際に利用される限定された条件での値であり、製品開発では透過度だけを見ているわけではありません。製品開発して量産体制に入り品質検査を行うことを見越して、透過度も用いています。



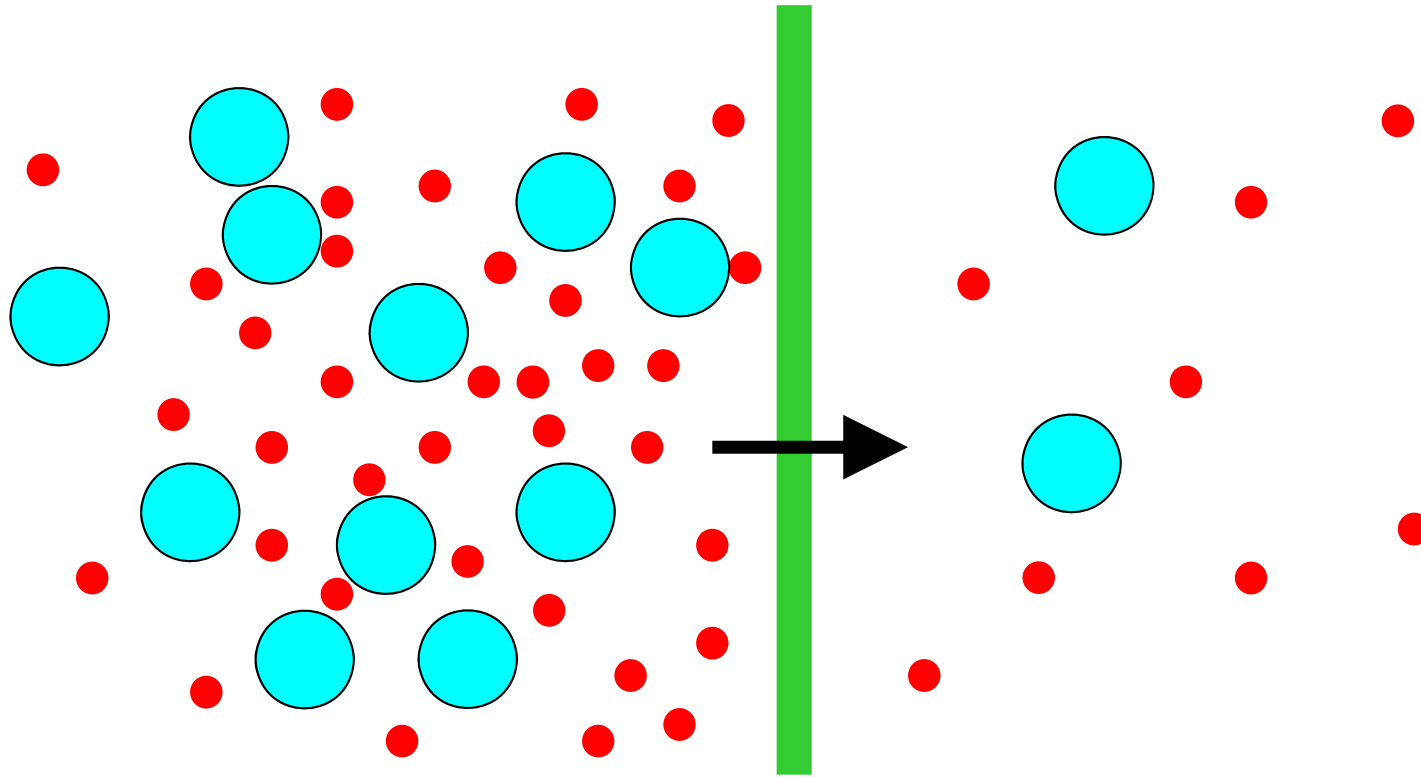
# 本日のアウトライン

---

1. 透過度・規格・包装技法のつながり
2. **バリア材料の設計思想とバリア性評価**
3. 透過度を定める「温度・湿度」以外の因子
4. おわりに



# ガス・蒸気透過量測定実験

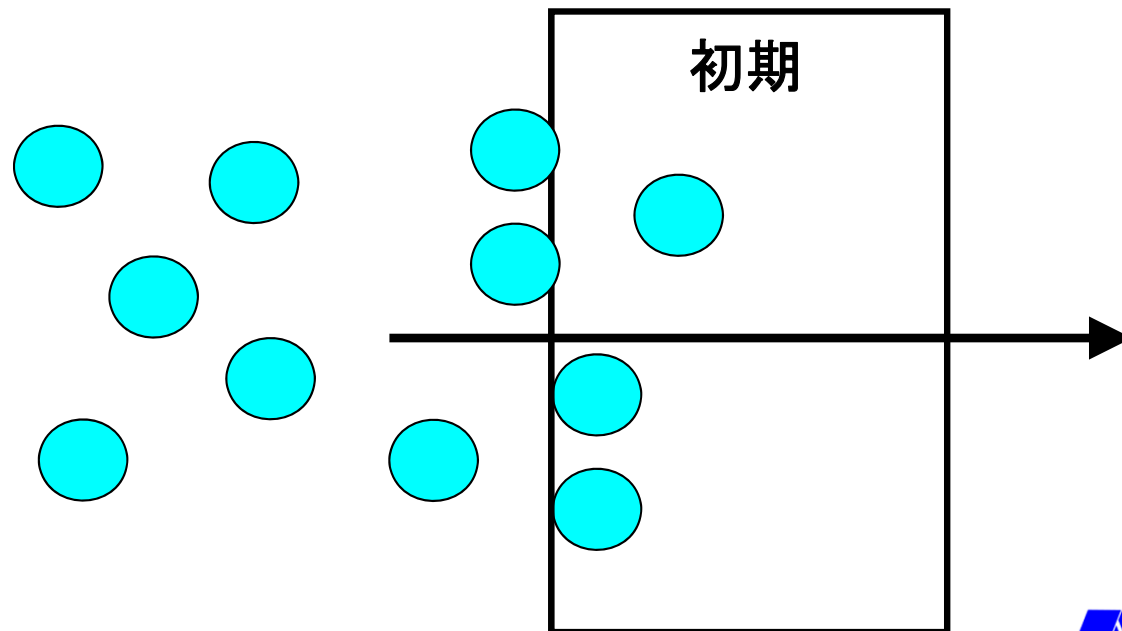
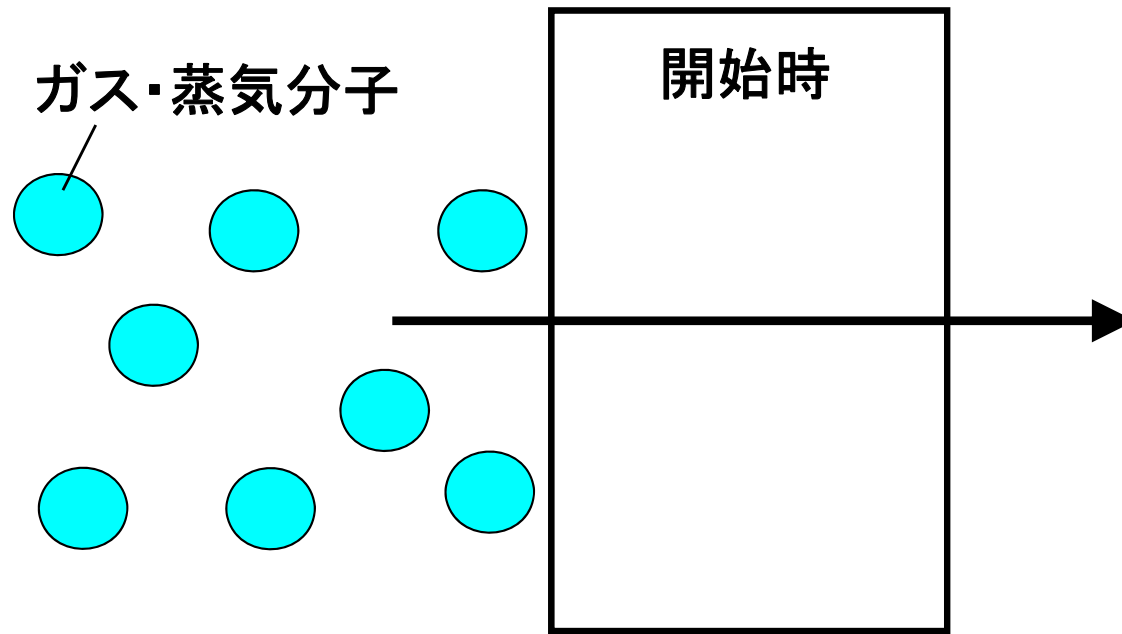


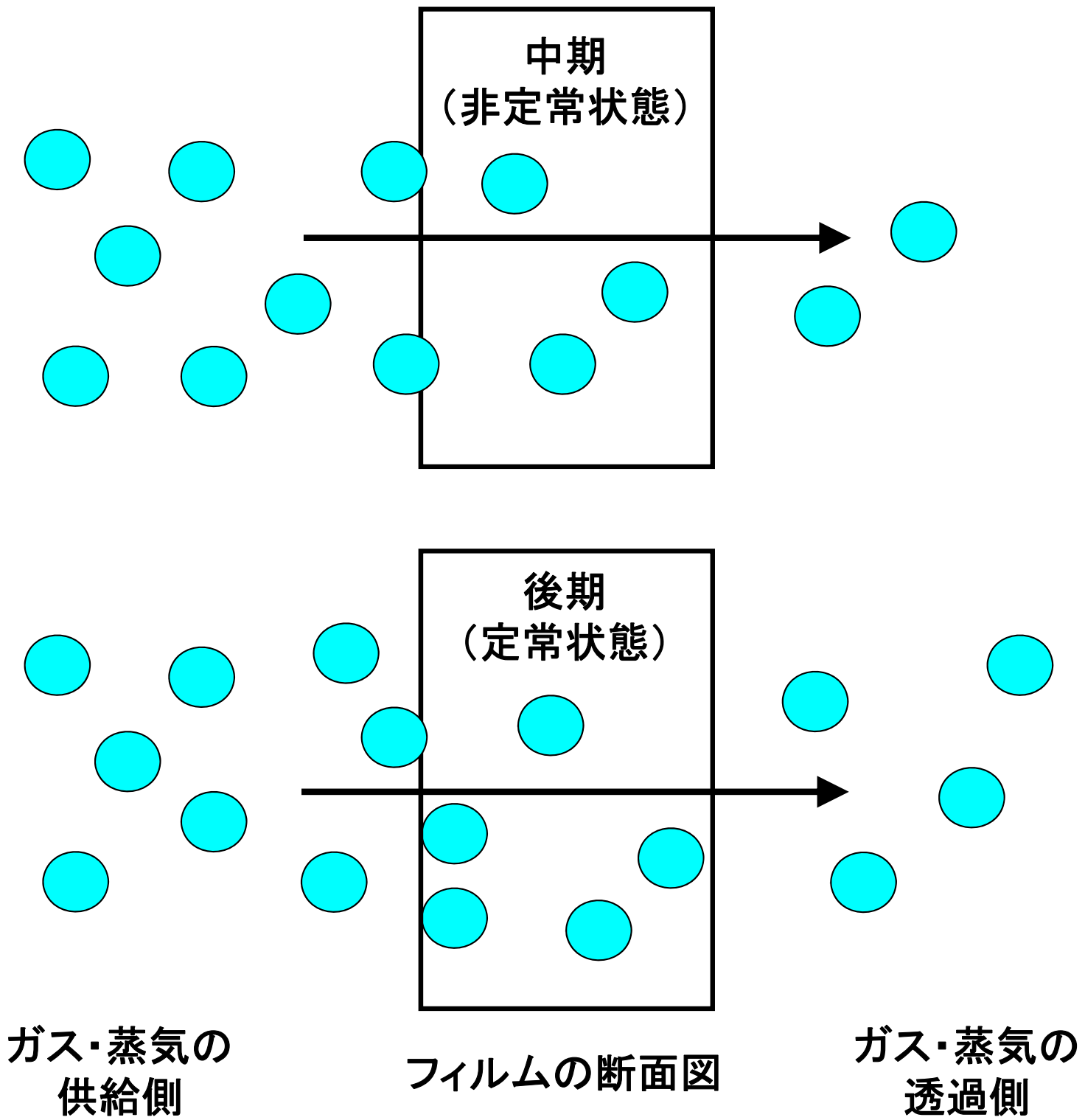
ガス・蒸気を供給する側  
(高圧側・高濃度側)

フィルム

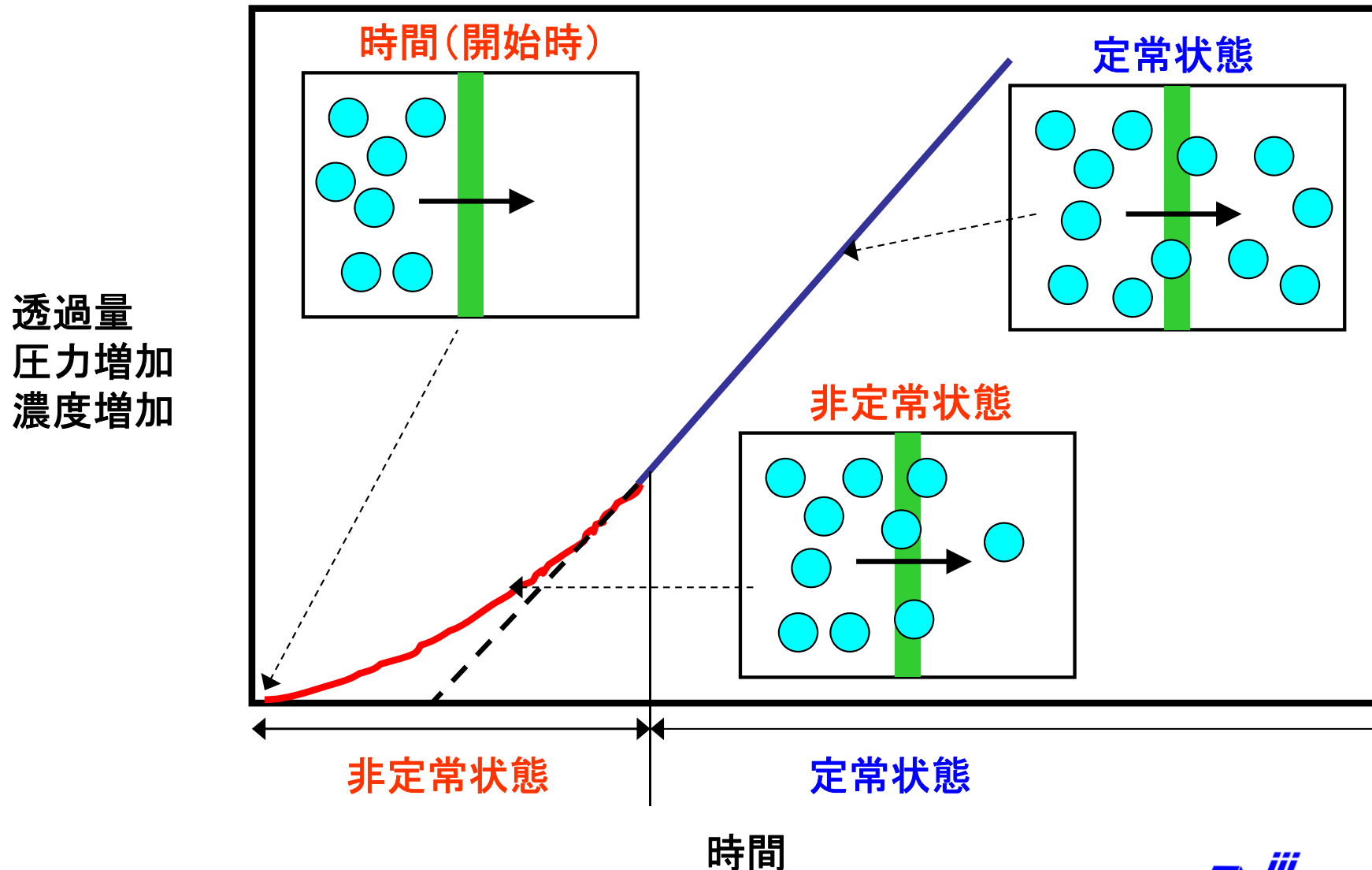
ガス・蒸気が透過した側  
(低圧側・低濃度側)

非平衡状態から平衡状態へ移行しようとする速度を測定  
気体・蒸気移動の駆動力： 濃度勾配・圧力勾配

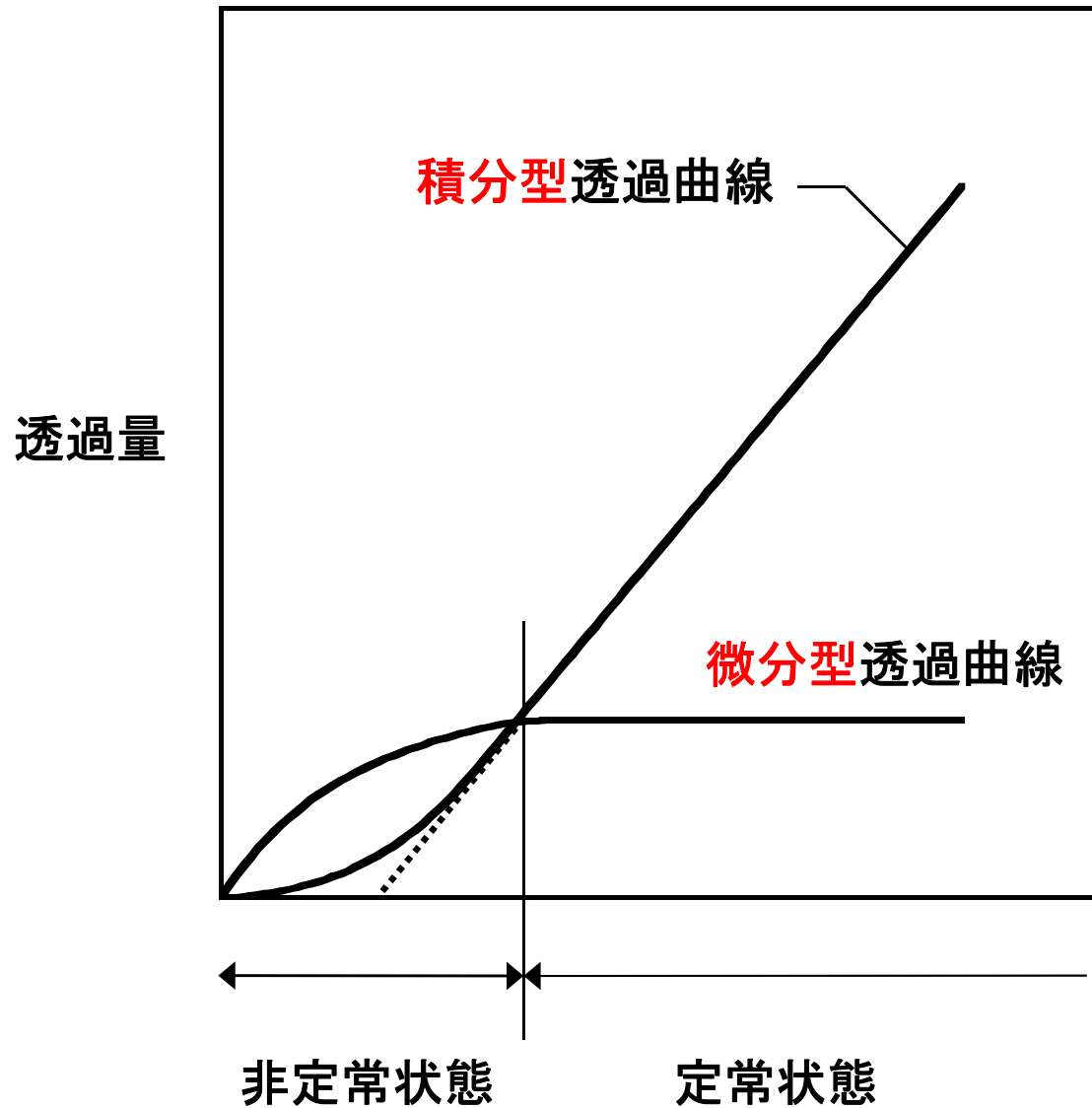




# 正常透過の透過曲線



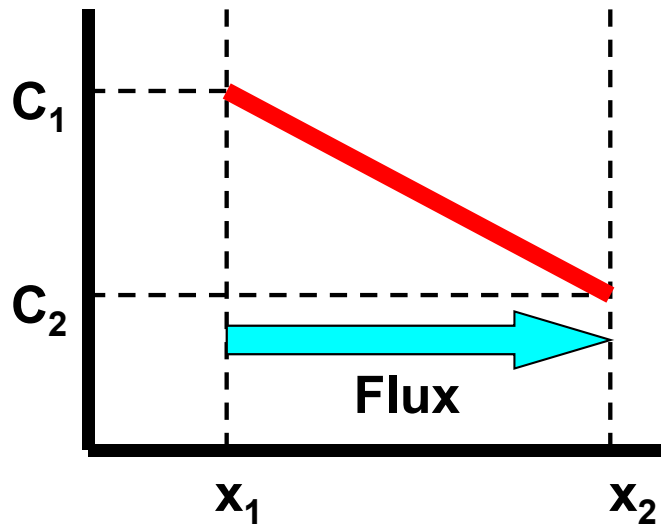
# 積分型と微分型透過曲線





# フィックの法則

The flux ( $J_i$ ) of Component  $i$  across a film at a **steady state** is expressed below using Fick's law:



$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx}$$

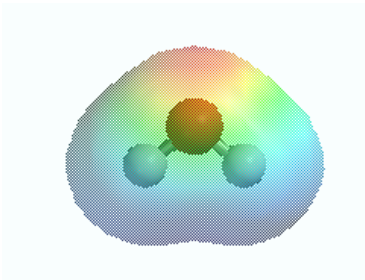
where  $D_i$  is the diffusion coefficient of Component  $i$ , and  $dC_i/dx$  is the concentration gradient of Component  $i$  across a film with thickness  $\ell$ .

# 透過度 (フラックス、透過流束)

The flux ( $J_i$ ) of Component i across a film is determined at a **steady state** as:

$$J_i = \frac{q_i}{A t}$$

where  $q_i$  is the amount of the permeated product of Component i,  $A$  is the permeation area of a film, and  $t$  is the measurement time.



**Water vapor transmission rate (WVTR)** is a flux of water vapor at a **steady state** across a film.

(注意) 水蒸気透過度の単位には、分圧差が無い。



# ガス透過度

The **pressure normalized flux** is the **gas transmission rate ( $GTR_i$ )**. The  $GTR_i$  of Component  $i$  across a film is determined at **a steady state** as:

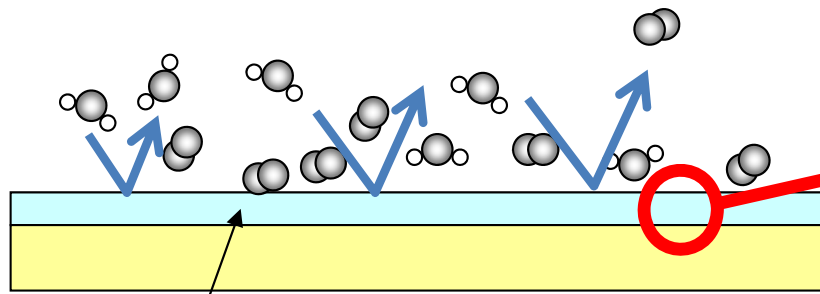
$$GTR_i = \frac{J_i}{p_{1i} - p_{2i}} = \frac{q_i}{A t (p_{1i} - p_{2i})}$$

where  $q_i$  is the amount of the permeated product of Component  $i$ ,  $A$  is the permeation area of a film, and  $p_{1i}$  and  $p_{2i}$  are partial pressures,  $p_{1i} > p_{2i}$ .

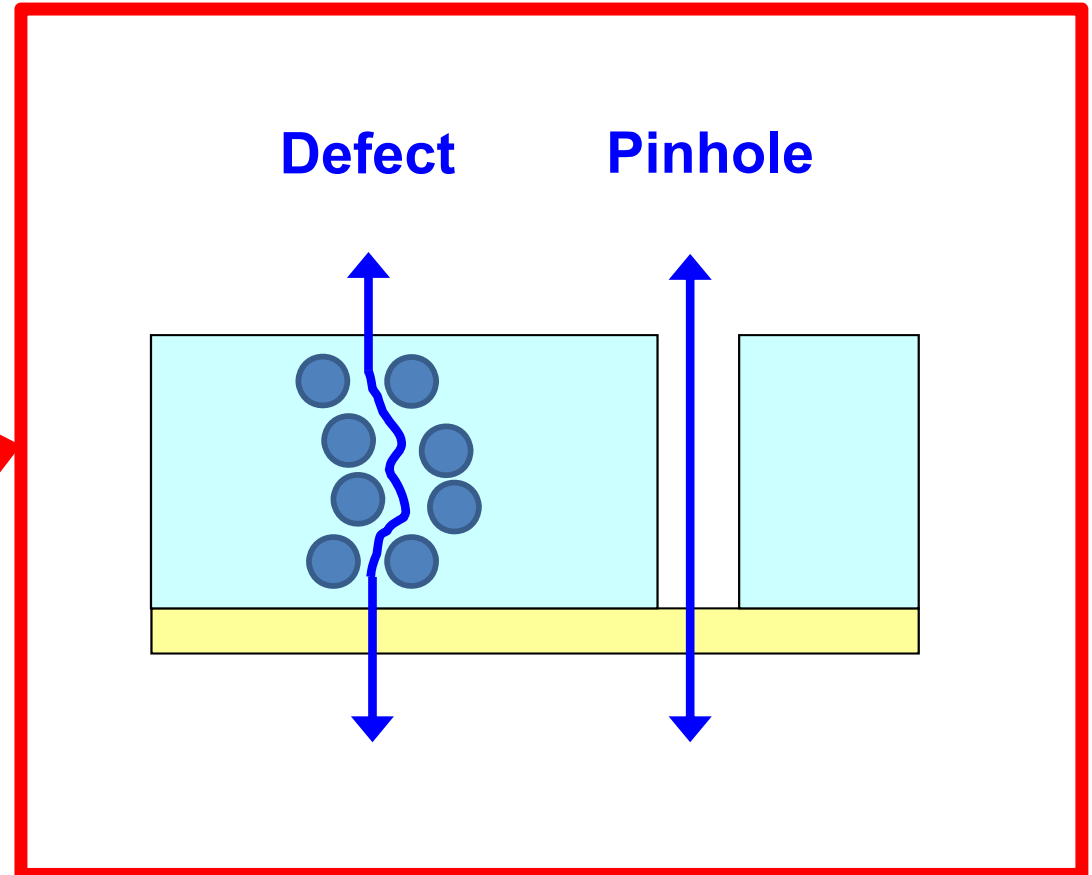
(注意) ガス透過度の単位には、分圧差が有る。



# ピンホールと欠陥

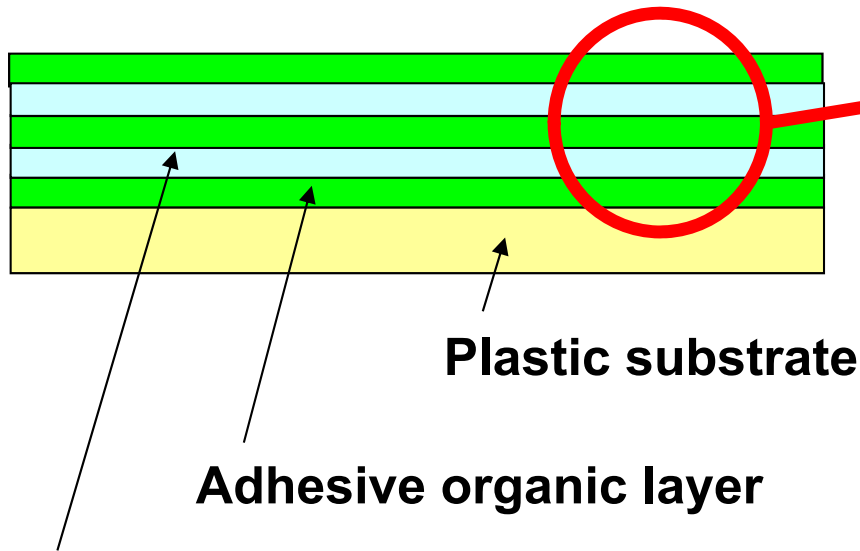


**Gas barrier layers**  
(Nanometer scale AlOx, SiOx etc.)



# 複層構造化

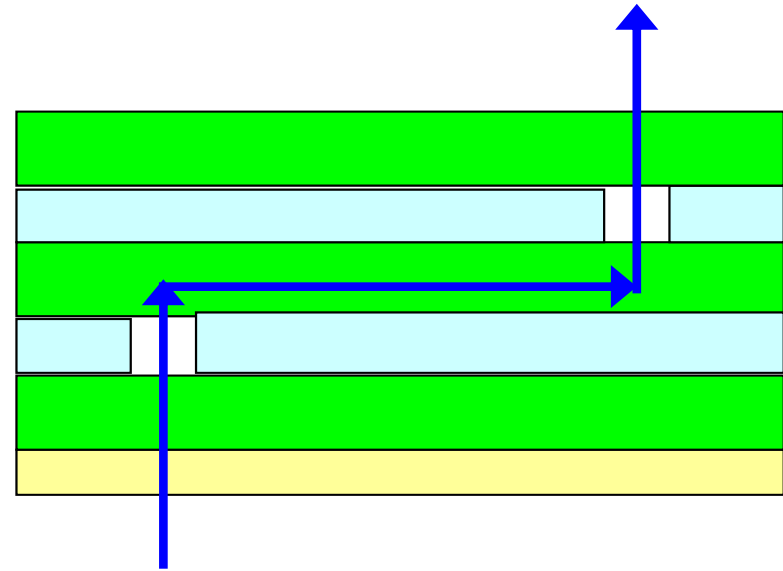
基板となるプラスチックフィルムの原反はトイレットペーパーのようにロール状に巻かれている。その際に密着しないように表面をわざと荒らして凹凸を付けている。凸凹に無機層は乗せ難いので、有機層でフラットにして無機層を付ける。無機層は厚くなると色が付いてくるので薄くする。そうするとピンホールや欠陥ができやすくなるので有機層で覆いフラットにし無機層を乗せ、これを繰り返して積層させている。



**Gas barrier layer**

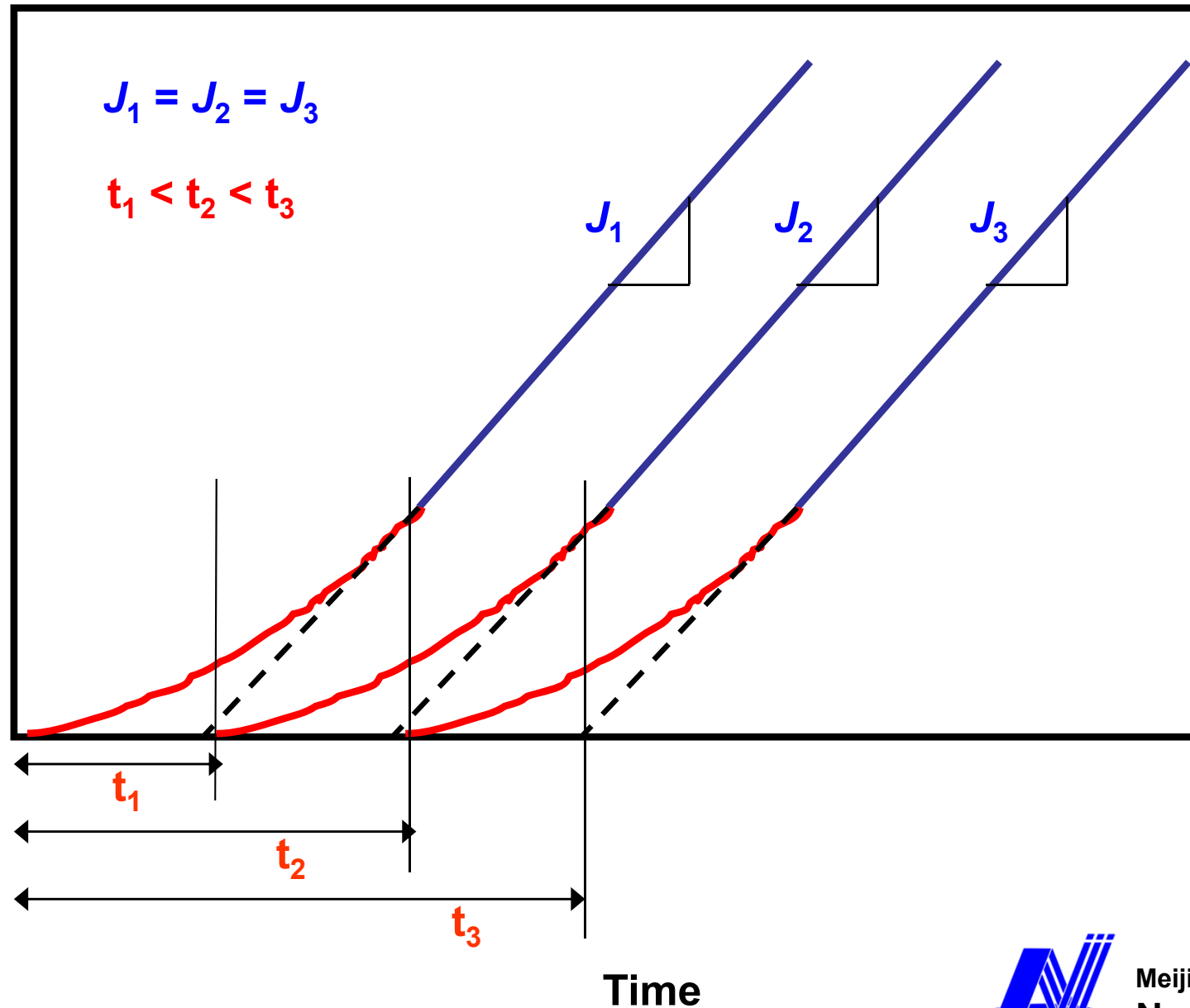
(Nanometer scale AlOx, SiOx etc.)

A time-lag is extended with detour routes.



# 複層構造化による遅れ時間の延長

Amount of the permeated product of Component i



# ピンホールと欠陥部位の検出

多層フィルムでは、水蒸気透過度が小さくても、ピンホールや欠陥部位がある。天井からの雨漏りの様に、フィルムのピンホールや欠陥部位から水蒸気はリークする。

T. Maji, in Barrier Technology, K. Nagai ed., Kyoritsu Publishing, Tokyo, p.181 (2014)  
ISBN 978-4-320-04447-0.



# もし有機ELディスプレイであったとしたら

---

**Conventional OLED**

**Flexible OLED**

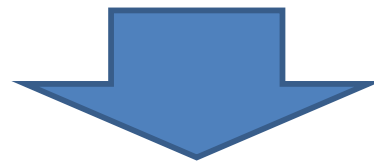




# 透過度は、バリア性評価の一つの指標にすぎない。

バリア性と言っても、フィルムを使用する先の用途により、求められるバリア性が異なる。

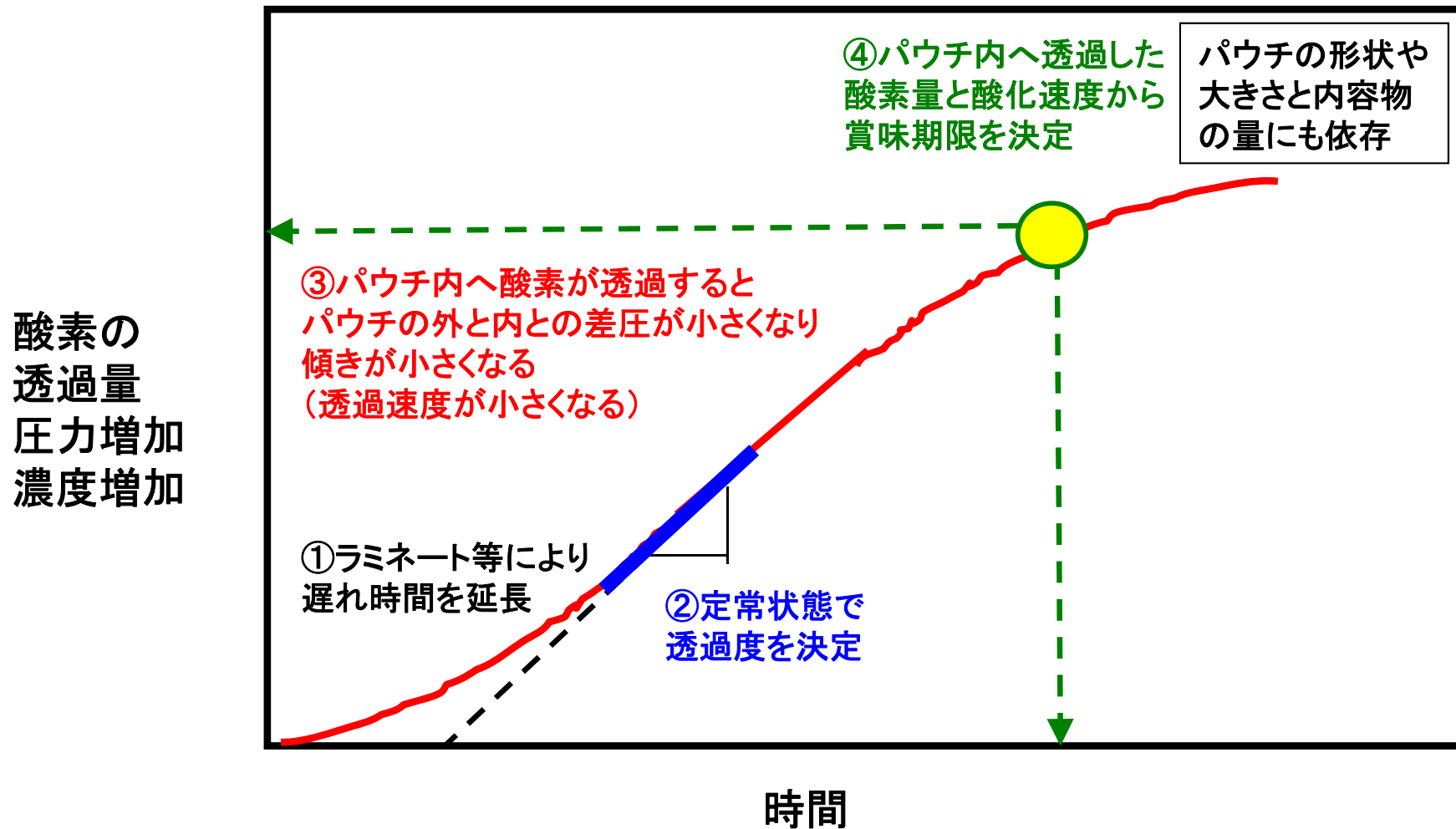
- **透過度(速度)**
- 測定から特定の時間までの透過量(透過した絶対量)
- 遅れ時間
- ピンホールや欠陥の検出



産業界では、「材料設計の思想」と、材料を用いる先の「包装設計やデバイス設計の思想」を考えて、材料評価している。



# 食品用のパウチ(袋状包装)を例にとると...



研究開発: ①、②、③、④を考慮(①、③、④は各社のノウハウか特許)

製品化後の品質検査: 検査項目として②を使用(②はJIS/ISO規格)



# オープン&クローズ戦略

## ～市場の創出と市場シェアの獲得の両立～

20世紀末はグローバル化・貿易対応(WTO/TBT協定)  
研究開発・知財、標準化、規制引用・認証を、段階的に進行



21世紀に入り、企業の競争力の獲得と新市場創出へ  
現在は、研究開発・知財、標準化、規制引用・認証の整備を同時に進行



研究開発の際に知財だけでなく  
標準化も考慮する必要が出てきた。

### 工業標準化法(JIS法)の改正

標準化の対象にデータ、サービス等を追加し、「日本工業規格(JIS)」を  
「日本産業規格(JIS)」に、法律名を「産業標準化法」に改める。  
平成31年7月1日全面施行。



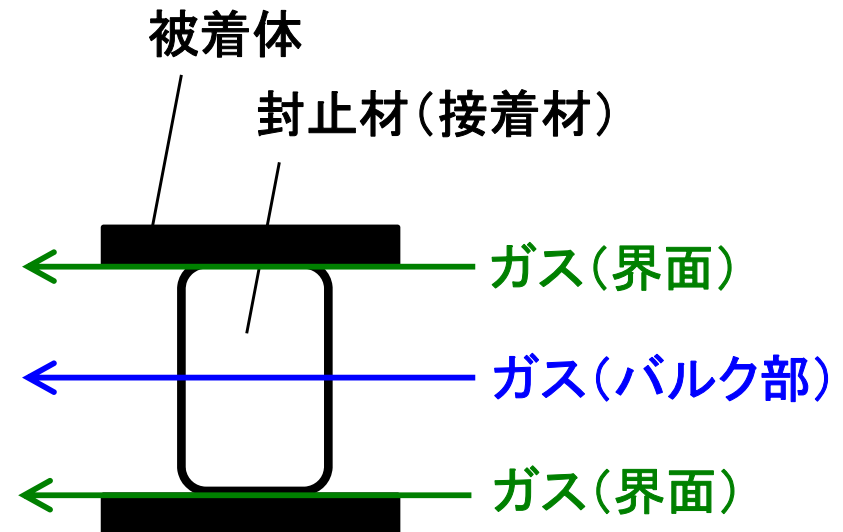
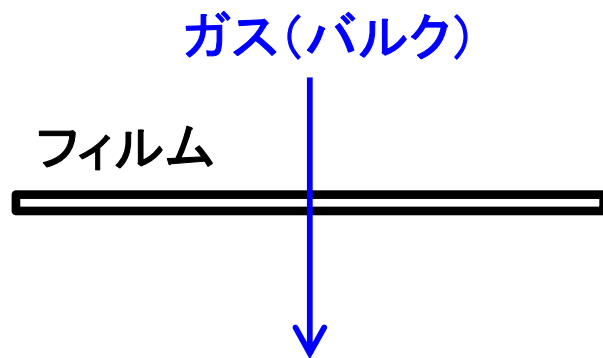
# 本日のアウトライン

---

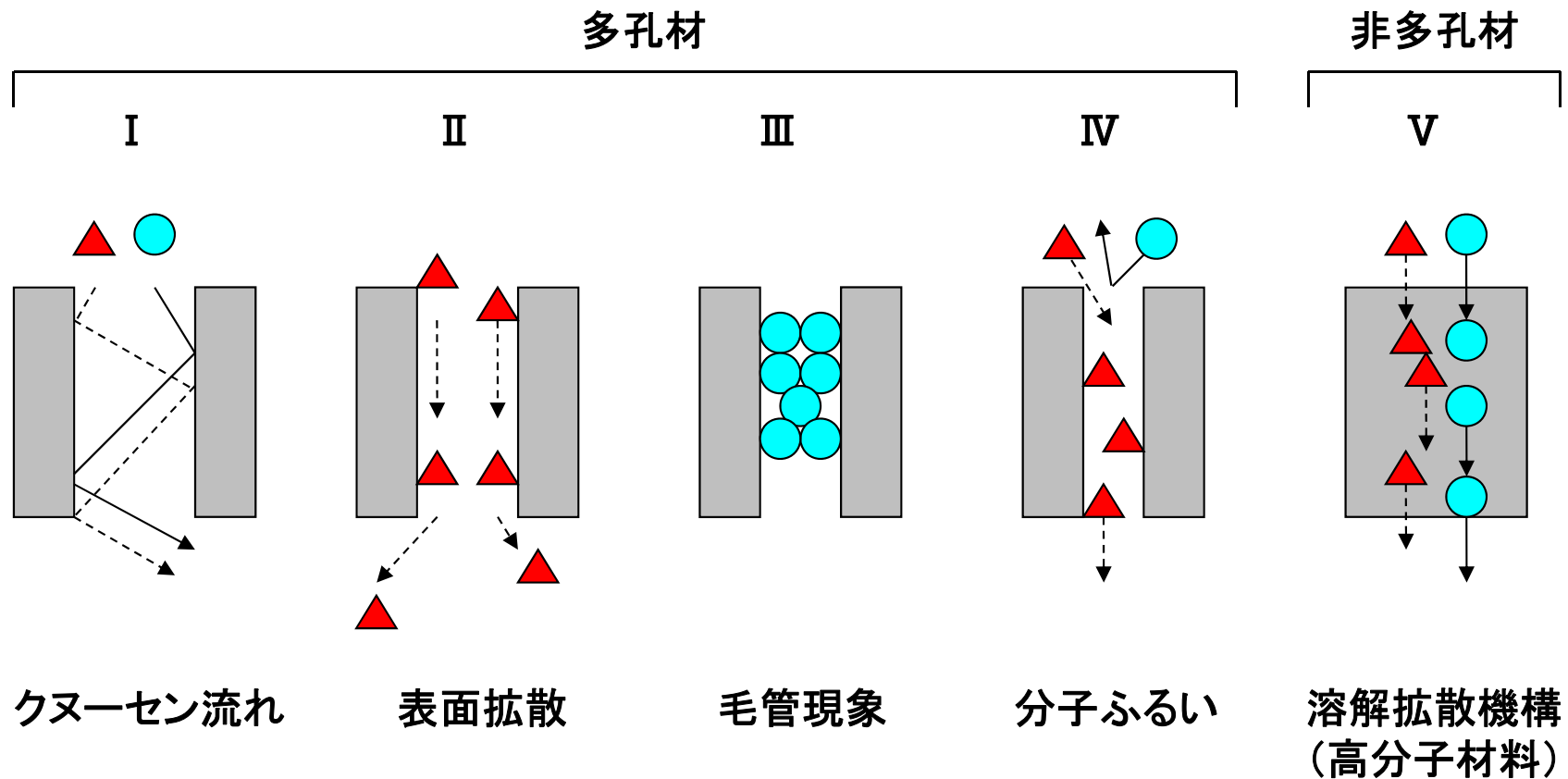
1. 透過度・規格・包装技法のつながり
2. バリア材料の設計思想とバリア性評価
3. 透過度を決める「温度・湿度」以外の因子
4. おわりに



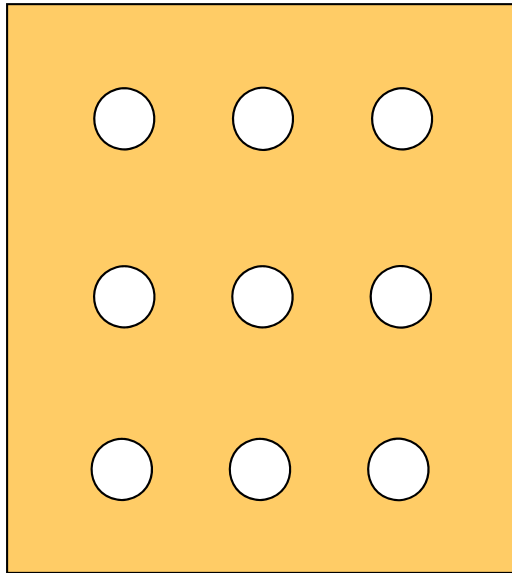
# フィルムと封止材のガス透過の場所



# 多孔材と非多孔材のガス透過のメカニズム

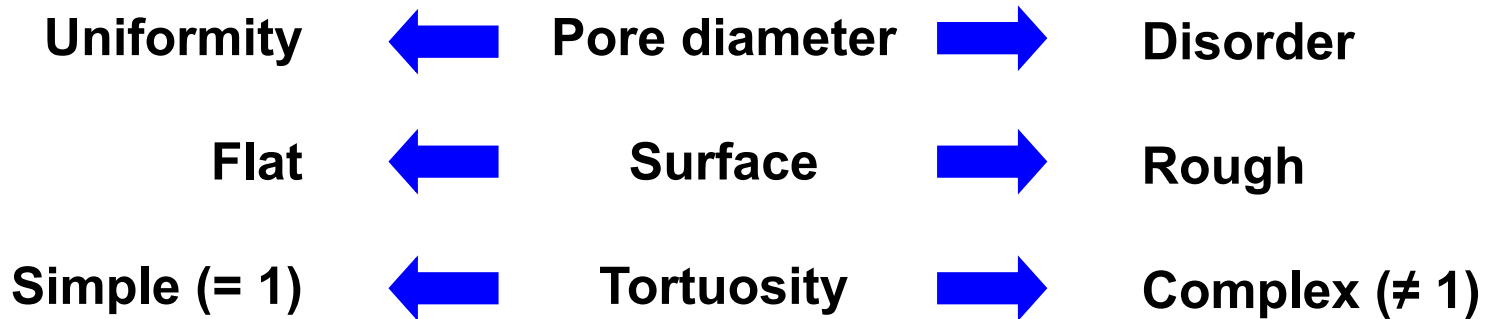


# 多孔材のガス透過性



Ideal image

Actual image



# 多孔材のガス透過理論

A simplified transport model is valid for all the porous layers irrespective of their actual microporous structure. The gas permeance,  $Q$ , through a porous layer can be described as:

$$Q\sqrt{MRT} = \alpha e^{\beta(V_c\sqrt{T_c})}$$

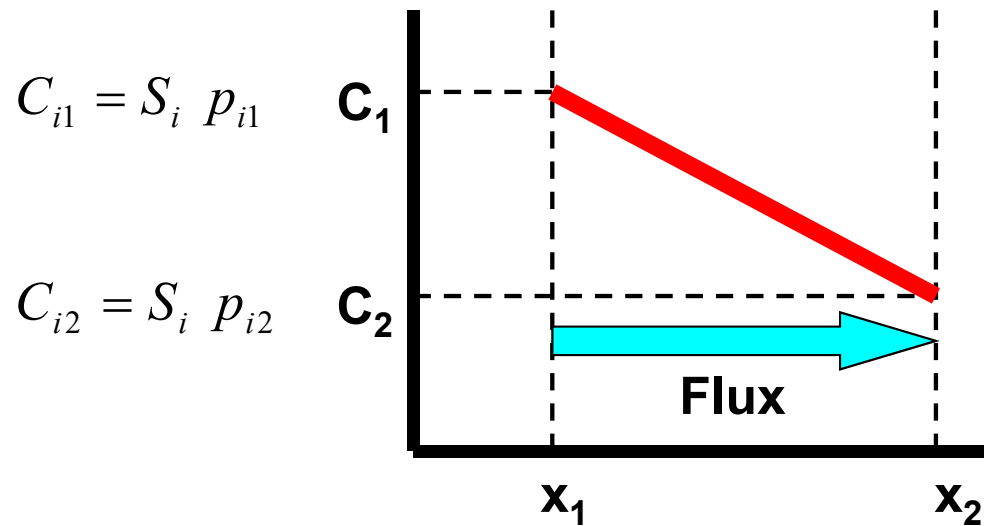
where  $M$  is the molecular weight of the gas,  $R$  is the gas constant,  $T$  is the temperature,  $V_c$  is the critical volume of the gas, and  $T_c$  is the critical temperature of the gas.

$\alpha$  is the Knudsen diffusion factor and  $\beta$  is the surface diffusion factor, both of which are **independent of the real geometric pore structures**. This equation allows the relative evaluation of gas transport properties of porous layers regardless of their actual microporous structure.



# 溶解・拡散機構に基づくゴム状高分子のガス透過理論

～ フィックの法則とヘンリーの溶解の法則が成り立つ理想系 ～



$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx}$$

$$= D_i \frac{C_{i1} - C_{i2}}{\ell}$$

$$= D_i S_i \frac{p_{i1} - p_{i2}}{\ell} = P_i \frac{p_{i1} - p_{i2}}{\ell}$$

The permeability ( $P_i$ ) of Component  $i$  that goes through a rubbery polymer can be expressed in terms of solubility coefficient ( $S_i$ ) and diffusion coefficient ( $D_i$ ), which are concepts offered in the following solution-diffusion mechanism.

$$P_i = S_i D_i$$



# シリコーンゴム中の二酸化炭素の拡散の例

～ ミクロな世界で見るとフィックの法則のきれいな直線では無い ～

---

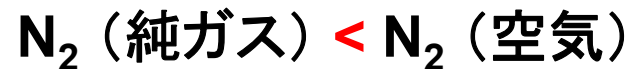
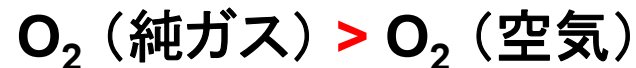


# 単ガスと混合ガスでは透過度は違ってきます。

## 高分子フィルムのガス透過性の一般的な順番



$\text{O}_2$ 100%の純ガス、 $\text{N}_2$ 100%の純ガス、空気 ( $\text{O}_2 + \text{N}_2$ ) の  
ガス透過性の一般的な順番

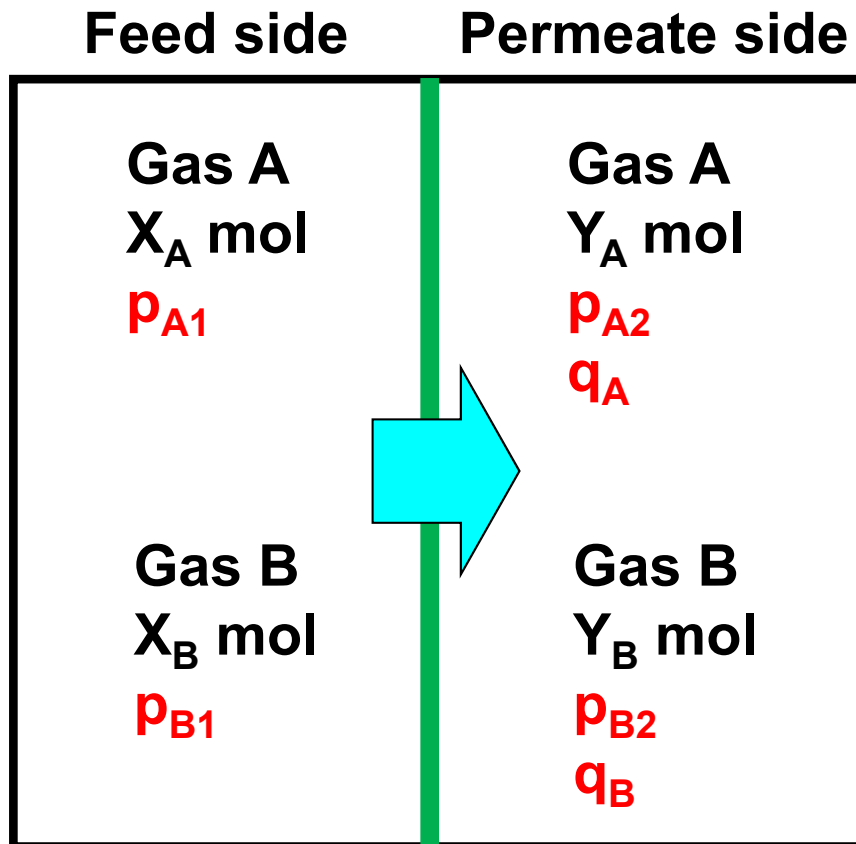


$\text{O}_2$  分子と  $\text{N}_2$  分子との間に相互作用があり、  
空気のような混合ガスでは速く通るガスは遅く通るガスに引っ張られ遅くなり、  
反対に遅く通るガスは速く通るガスに引っ張られ速くなる傾向がある。



# 学者が差圧法の加圧・真空法が好きな理由の一つ

～ 理想状態と仮定できる ～



$$\frac{Y_A / Y_B}{X_A / X_B} = \frac{P_A (p_{A1} - p_{A2})}{P_B (p_{B1} - p_{B2})} \cdot \frac{p_{B1}}{p_{A1}}$$

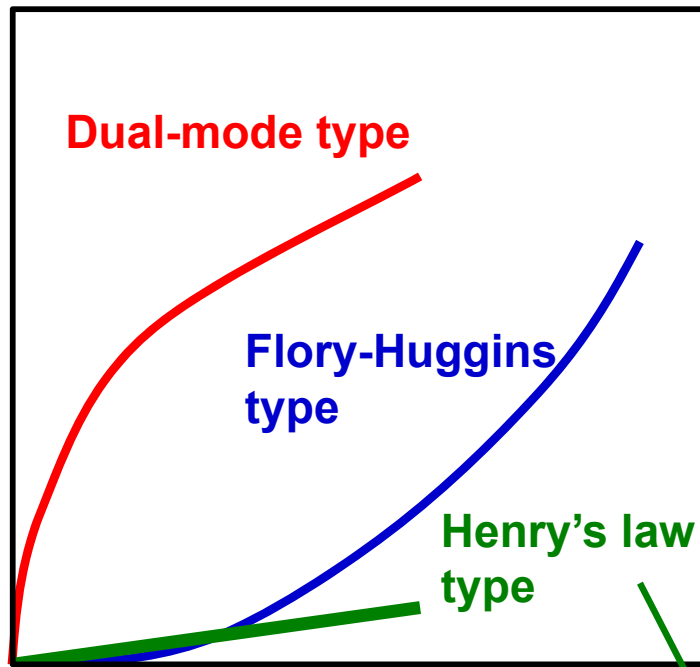
$$= \frac{P_A \left(1 - \frac{p_{A2}}{p_{A1}}\right)}{P_B \left(1 - \frac{p_{B2}}{p_{B1}}\right)}$$

$$\approx \frac{P_A}{P_B}$$

When the permeate side holds under vacuum, it becomes an ideal condition,  $p_{A2}/p_{A1} \rightarrow 0$  and  $p_{B2}/p_{B1} \rightarrow 0$

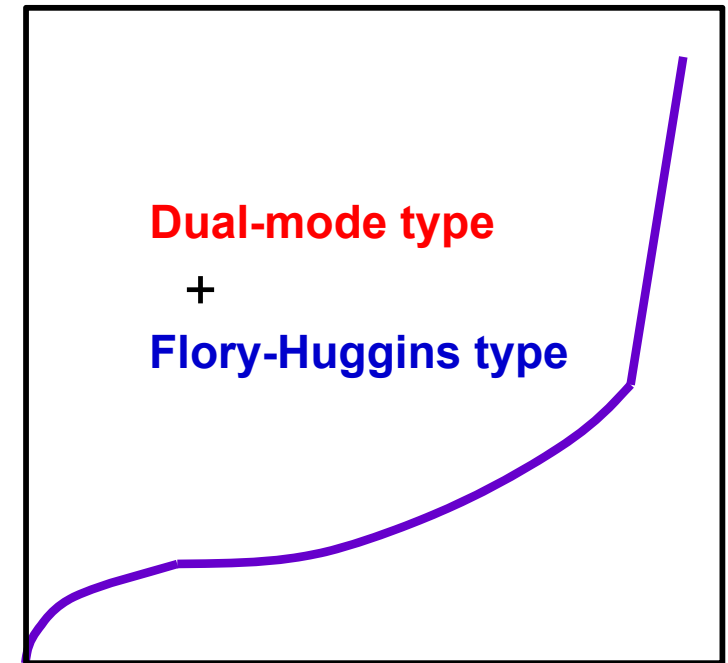
# 高分子材料の水蒸気の代表的な収着等温線 ～ ヘンリーの溶解の法則に従う方が稀である ～

Swelling



Concentration

Swelling



Equilibrium pressure

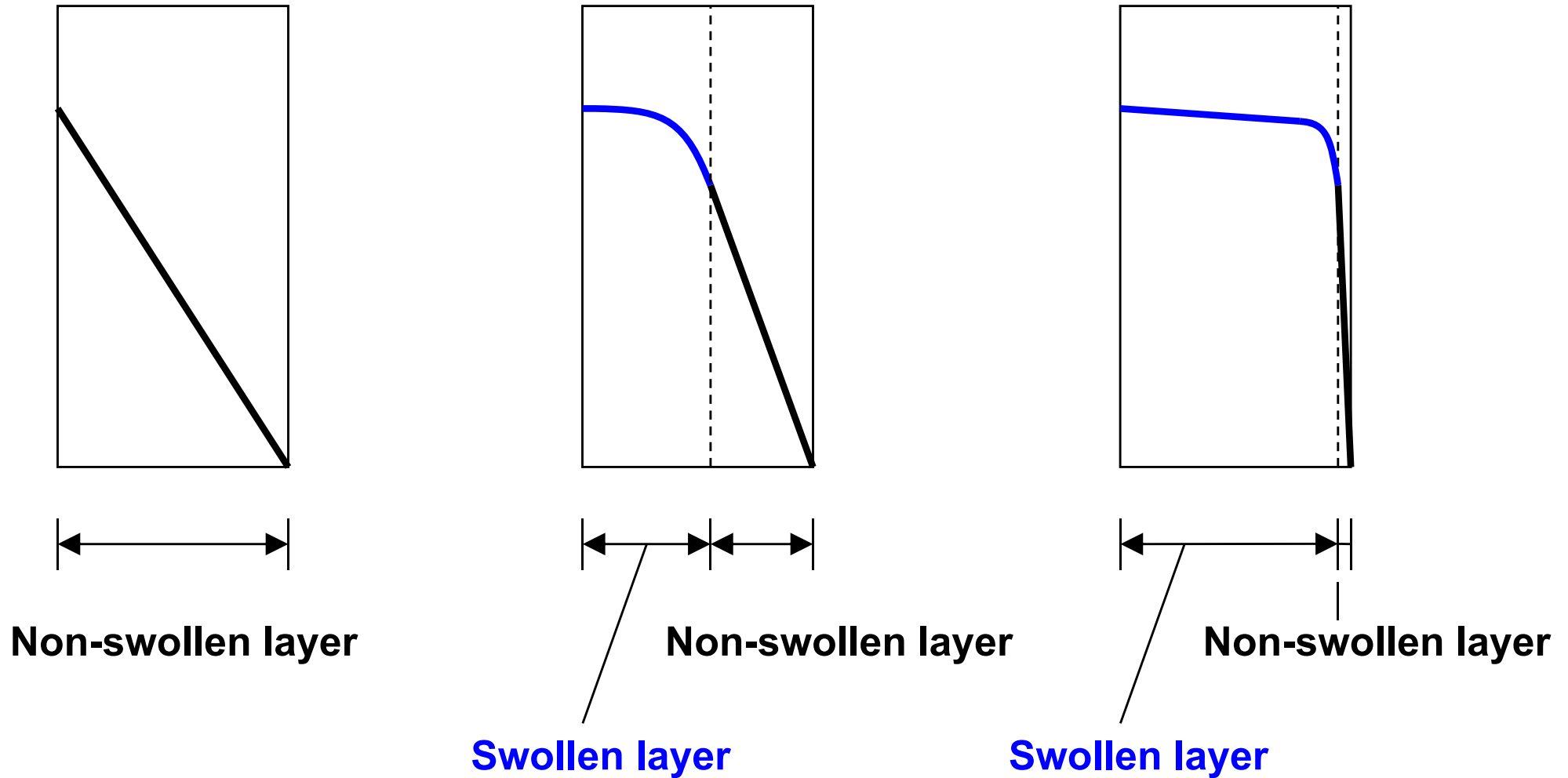
$$C_i = S_i p_i$$

Solution-diffusion  
mechanism



# フィルム中の水蒸気の濃度勾配

～ フィックの法則に従う方が稀である ～



# 濃度依存拡散係数

The concentration-dependent diffusion coefficient is defined as:

$$D = D_0 \exp(\beta C)$$

where  $D$  is the diffusion coefficient at the concentration  $C$ ,  $D_0$  is the diffusion coefficient at infinite-dilution when the concentration  $C$  is zero, and  $\beta$  is the plasticization factor indicating interactions between a film material and a component.



# 異なる水蒸気膨潤度による複層フィルムの界面剥離の例

---

水蒸気暴露前のフィルム

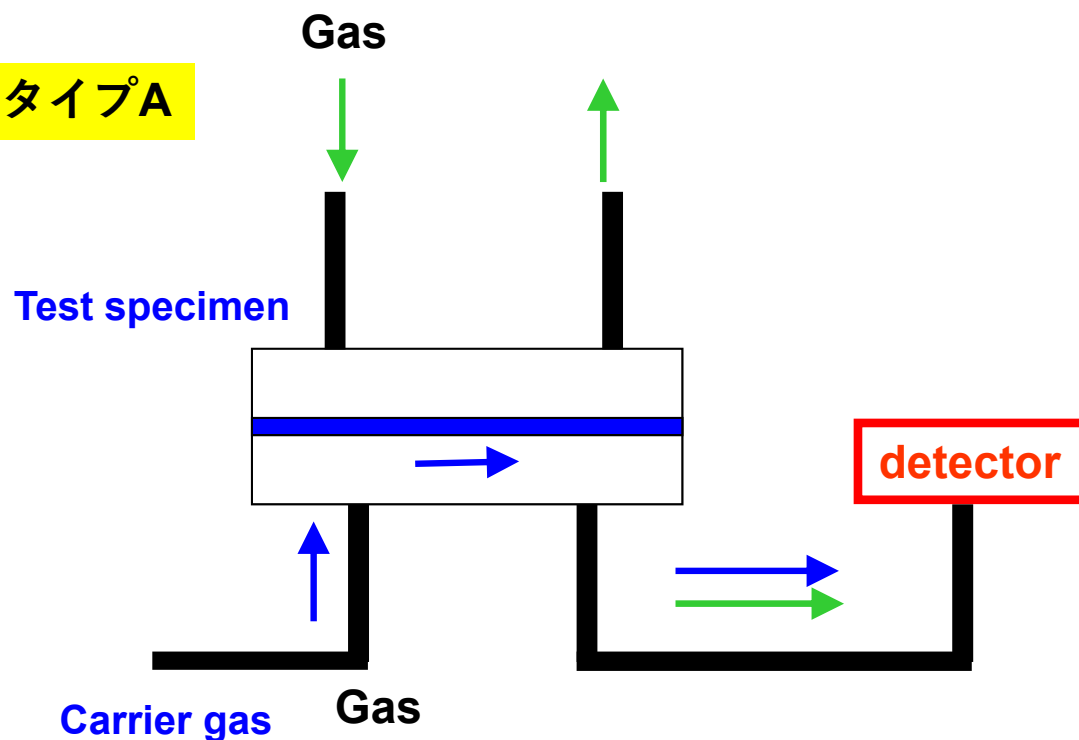
水蒸気暴露後のフィルム  
(少し力を加えただけで剥離)



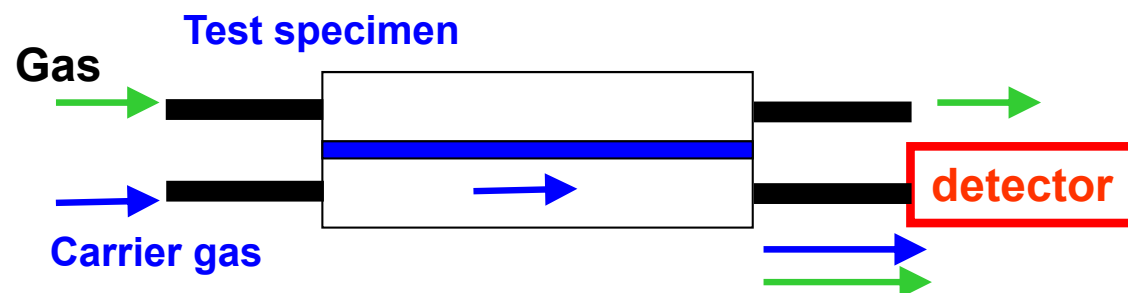


# 工学的視点から透過度に与える要因の例

## タイプA



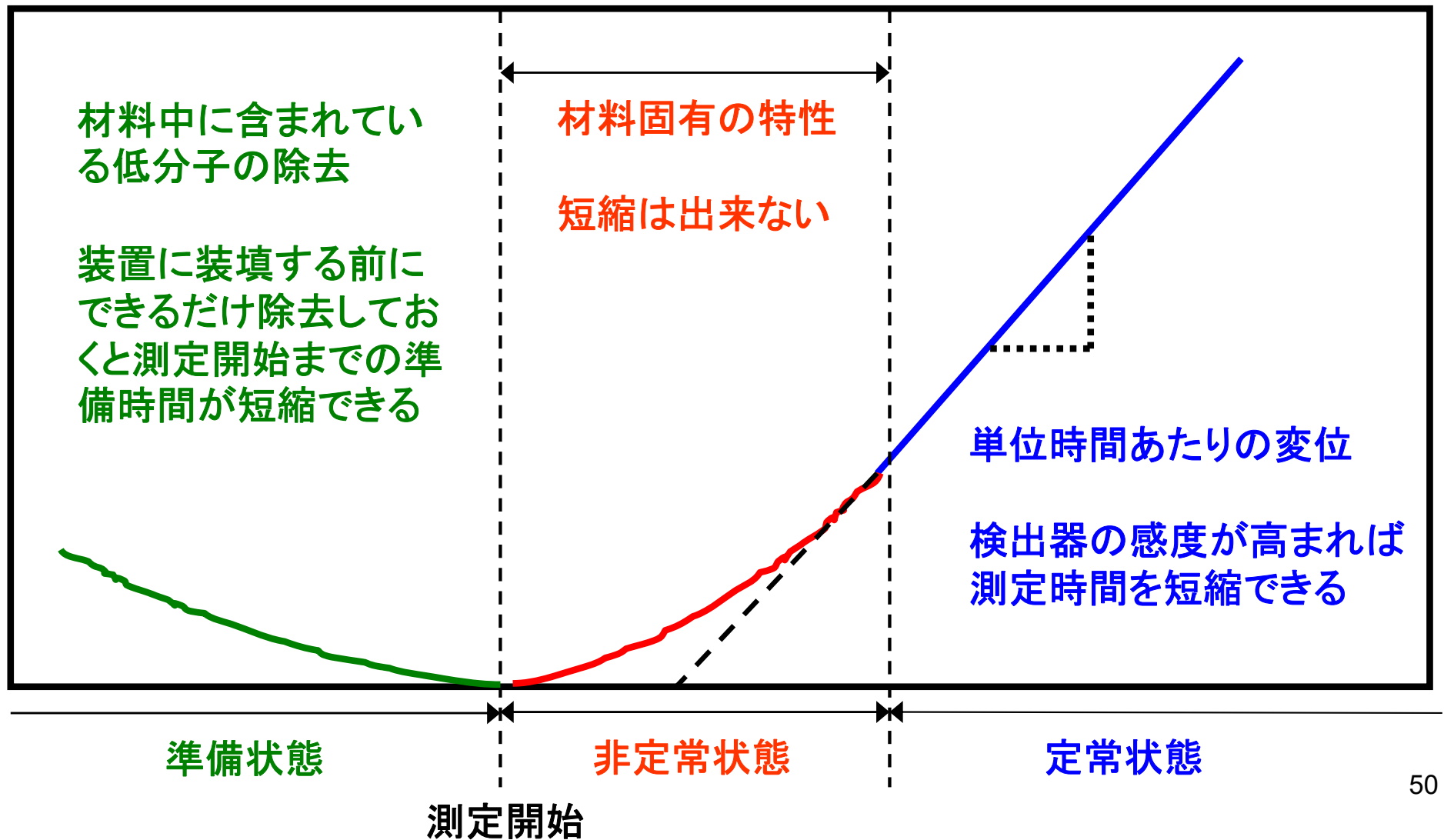
## タイプB



- キャリアガスのスイープ効果(例:ガス流速、スイープの向き、キャリアガスの種類(例: $N_2$ , Ar, He)、透過セル空間の大きさや形)が異なるので、透過度も異なる場合がある。
- キャリアガスのバックフロー効果:透過側から供給側にキャリアガスが流れ、酸素や水蒸気の透過がバックフローで阻害され、見かけ上、透過度の値が小さくなる場合がある。
- 透過セルが $40^{\circ}C$ 、キャリアガスが常温であると、フィルムの断面方向に温度分布ができてしまう場合がある。

# プラスチックフィルムの処理条件を誤ると 何を見ているのかわからなくなってしまう。

高温処理 → アニーリングの効果が入り、別の状態になる。  
高圧処理 → コンディショニングの効果が入り、別の状態になる。



# 特許での透過度の見方の例

- 共通の指標が必要であるため、便宜上、透過度を用いて定量化している。
- 特許では、材料組成、フィルム状材料、製膜・加工法、表面処理法、バリア材を用いた包材やデバイスの最終製品等がある。
- 透過度の記載があったら、「**材料の厚み**」と「**単位**」を確認し、厚み換算してみると妥当な値かどうか分かる。
- ラミネートフィルムの場合、基材となる単層プラスチックフィルムの供給メーカーは限られているので、透過度とフィルム厚の基本情報は企業ホームページからわかる。市販されているフィルムの厚み以外で研究を行うことは考えられないので、請求範囲が適切かどうかもみてとれる。
- ナノクレイやシリカ等の無機フィラーを加えた場合、透明性や柔軟性を維持したまま単層プラスチックフィルムの透過度の1/10より下がることは無いので、ものすごい発明かフェイクニュースである。
- 無機薄膜層を形成させたフィルムは、フィルム面積に触れていない場合、ピンホールや欠陥を避けて測定した透過度の可能性もある。
- 透過度測定時の温度と湿度以外の条件を変えて測定すれば、透過度の値の操作は可能であるため、学術論文と異なり特許では特に測定条件をしっかりと記載していないことから、注意が必要である。



# 本日のアウトライン

---

1. 透過度・規格・包装技法のつながり
2. バリア材料の設計思想とバリア性評価
3. 透過度を定める「温度・湿度」以外の因子
4. おわりに

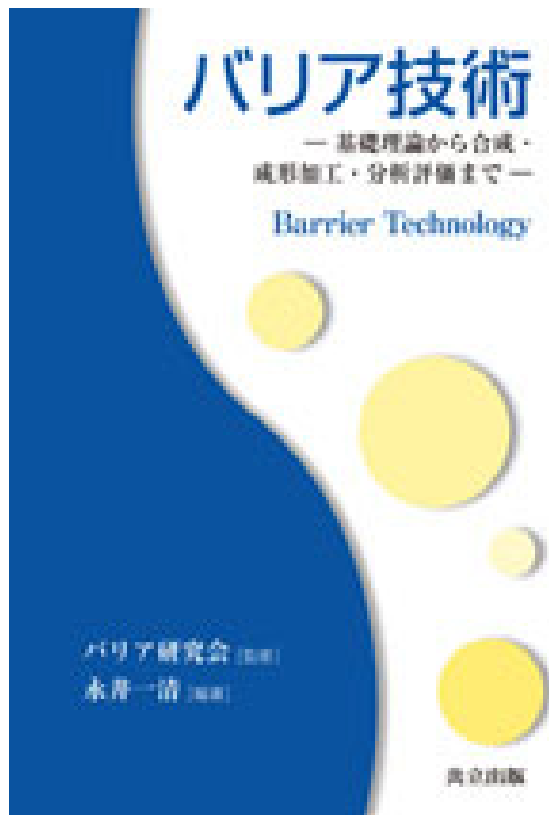


# おわりに

- バリアフィルムや封止材においてバリア性が大切であることは言うまでもないが、透過度は製品特性の検査項目の一つでしかない。健康診断の検査項目の中の血圧として例えると、血圧が安定値であっても他の検査項目が悪ければ大病を患うことになるであろう。産業界では、バリアフィルムや封止材においても、製品特性の検査項目のバランスが要求される。
- 透過度を決める因子は、「温度」と「湿度」だけでは無い。透過度は、元々が実際に使用される製品形態を念頭においた測定法から得られた製品特性であり、物理定数に成り得ない。しかし共通の指標が必要であるため、便宜上、透過度を用いて定量化している。
- バリア産業は、古くから「オープン&クローズ戦略」をうまく活用しており、情報を注視していないと意図することがわからなくなってしまうので、日々の勉強は大切である。
- また、最近のごみ問題から、プラスチックを正しく理解して正しくご利用いただくために、消費者への啓発活動も大変大切であると考えます。



# バリア技術の教科書



書籍名	バリア技術 —基礎理論から合成・成形加工・分析評価まで—
編著	永井一清
監修	一般社団法人バリア研究会
出版社	共立出版
ISBN	978-4-320-04447-0
判型	A5
ページ数	208ページ
発売日	2014年3月10日
価格	4,500円 + 税
書籍のURL	<a href="http://www.kyoritsu-pub.co.jp/bookdetail/9784320044470">http://www.kyoritsu-pub.co.jp/bookdetail/9784320044470</a>



# 問い合わせ先

〒214-8571

神奈川県川崎市多摩区東三田1-1-1

明治大学理工学部応用化学科

永井一清（ながい かずきよ）

電話: 044-934-7211

Fax: 044-934-7906

E-mail: [nagai@meiji.ac.jp](mailto:nagai@meiji.ac.jp)

「永井研」で検索  
スマホにも対応しています。

