研究報告

マイクロテクスチャリング表面における霜成長過程の その場 SEM 観察と表面設計指針

野老山貴行**

The Observation of Frost Growth on the Micro-Texturing in SEM and Surface Design

Takayuki Tokoroyama**

Abstract

In general, frost generation on cooled surfaces have a harmful influence on prevention of heat exchange as well as falling frosts can cause contamination of some medical or daily products. The countermeasure of frost growth on the surfaces achieve by heating those surface by electronic heaters even if it is refrigerator. To enhance eco-friendly electronic devices which have heat exchanger, the surface design to prevent or detach frost from itself is highly required. In the current study, micro-texturing and wettability of the surface were hypothesized to have significant influence on growth process of frost. Several surfaces were prepared such as a lotus leaf which is famous material for natural texturing, and line and space type texturing which was manufactured on the silicon wafers. In the environmental scanning electron microscope equipped peltier device behind of sample can generate frost on the specimen surface, hence, in-situ SEM observation of micro frost was conducted. In the case of hydrophilic surface, frost quickly grew on everywhere with low contact angle to the surface, and then the observation area was covered by frost. On the other hand, if we conducted same procedure to obtain frost on hydrophobic surface, the contact angle toward the surface was higher than hydrophilic one and growth speed of frost was lower than hydrophilic surface. From the observation, the frost on hydrophobic surface grew without enhancing their contact area between frost and the lotus surface. In the case of frost grew on hydrophobic surface, the frost did not grow with widen the contact area between lotus leaf. To determine the accommodate micro-texture design, different width and depth of texturing was applied to observe, then the appropriate gap was determined between 2 to 8 µm. The gap could minimize a contact area between frost and cooled surface which could decrease adhesion force.

1. はじめに

冷凍倉庫や食品工場など低温環境の必要な施設では, 壁や天井への結露防止が不可欠である.この結露部分は 雑菌やカビが発生する温床となることや,天井からの滴 下による食品や医薬品などの汚染は不良品発生の原因と なりうる.また,冷凍倉庫では,床に溜まった結露水が氷 床となると,転倒事故の原因になるなど作業時の安全性 が低下するばかりでなく,低温焼けと呼ばれる不良品の 発生を引き起こすため,結露及び着霜の防止は重要な課 題である.

これらの問題を解決するため冷凍庫の表面を改良し、

2016年7月22日受理

霜ができにくい表面や結露しない表面を設計することが 求められている.冷凍機は食料品・医薬品の長期保存や, 長距離輸送のために必要不可欠な技術であり,一般家庭 から業務用にいたるまで様々な容量と冷凍能力で使用さ れている.いずれの冷凍機も冷気の吹き出しと相対湿度 との関係で霜が形成され,これが冷凍庫内の壁面に付着 することにより,冷凍庫内の容量減少と冷凍能力の低下 が起こるため,除霜を行う必要がある.しかし,この除霜 の際に,冷凍保存されている物品を一時的に所望の冷却 温度から高温にさらす弊害があることや,別途冷凍設備 を準備する必要があり,その設備の維持費用や管理場所 などのコスト増加を抑制することが求められるため,着 霜しない表面が求められている.

冷凍庫に限らず,鉄道架線では架線に着霜することで パンタグラフと架線が離線した際にアーク放電が発生し,

^{**}秋田大学大学院理工学研究科システムデザイン工学専 攻機械工学コース, Mechanical Engineering Course, Department of Systems Design Engineering, Graduate School of Engineering Science, Akita University

パンタグラフの損傷や架線の溶断等の事故が発生することが知られている^{(1),(2)}.また、単一のエンジンでマッハ数 6までの飛行が可能な空気吸い込み式エンジンATREXは、 再使用型宇宙輸送システムとして期待されており、空気 予冷却システム (プリクーラ)を用いている.性能向上の ためこのプリクーラを小型軽量化することが求められて おり、冷却チューブ配列を密にする必要があるが、チュー ブ表面に着霜が発生し、所望の能力を発揮できない問題 がある^{(3),(4)}.以上のように様々な分野において着霜現象は 冷却能力の低下や機器の破損、所望能力の発揮を妨げる 要因であることから、着霜しにくい表面の開発は今後の 必須課題と考えられている.

このような表面への着霜防止にははっ水性粒子や官能 基物質を混合したポリマー塗膜を用いて付着を抑制する 技術や(5),超音波振動を用いた微小霜の壁面からのはく離 法などが考案されている⁽⁰⁾. しかし, 一般的に用いられて いる冷凍庫でも除霜のためにヒータによる加熱が行われ, 余分な電力消費を行っている. 冷凍庫内部への湿度を含 む気体の流入は避けられないため、一般家庭用冷蔵庫に おいて着霜そのものを防止することは困難である.熱交 換器周辺に到達した水分子は、熱交換器表面近傍で冷却 されて固化し、霜へと成長する.このような霜成長過程の 観察研究は,湿度を含んだ気体を流入させる風洞及び,風 洞内に冷却する基板とその表面を観察するための光学顕 微鏡により構成され、観察できる微小な霜は mm サイズ である. 霜の成長は mm サイズに成長するよりも早いµm サイズにおいて起こっていることが著者らにより確認さ れておりの,はっ水性を付与したマイクロテクスチャリン グを有する基板表面へのµm サイズの微小な氷を成長・観 察可能な環境制御型電子顕微鏡を用い、着霜の素過程の 観察から、霜の成長方向の制御可能性が著者らにより明 らかにされている^{(8),(9)}.親水性の表面では, µm サイズの 初期霜の成長方向が表面を覆うように成長し、やがて表 面を覆うことが観察されている.一方,はっ水性表面の場 合, 試料表面に対して垂直方向に霜成長することが確認 されており, はっ水性及び表面のテクスチャリングの組 み合わせが,霜の成長方向を制御し,かつ表面との接触面 積減少に影響を及ぼすものと考えられる.本研究では,テ クスチャリング内部への霜成長を抑制可能な溝幅、霜が 表面に対して垂直方向に成長するためのテクスチャリン グ間隔について明らかにするため、電子線描画(Electron Beam, EB) 法, 超音波衝擊 (Ultra-Vibration Digging, UVD) 法及びダイサーによる切削 (Dicing, D) 法の異なる3種類 の加工法を用いてシリコン基板上にµm サイズのテクス チャリングを作製した.また,表面にはっ水性処理を施し, 微小な霜が成長する様相を環境制御型走査型電子顕微鏡

(ESEM, Environmental Scanning Electron Microscope)を用い て観察した. 溝深さの影響を明らかにするために, EB 法 を用いたが, 1 µm 以上の深さを作製することが困難であ ったため, 2 枚のシリコン基板を隣り合うように貼り合わ せ, 結果として得られた溝幅にて試験を行うことを繰り 返し行った.

2. 実験方法

2.1 試験片及び微小霜成長観察方法

異なる 3 種類の加工方法を用いてシリコン基板表 面に溝幅,ピッチ及び深さの異なる試験片を作製し た. Table1にEB法, UVD法, 及びD法により加工 したシリコン基板表面上の凸平面部の幅(Line width), 溝幅 (Space width) 及び溝深さ (Space depth) をそれ ぞれ示す.また、2枚のシリコン基板を隣り合うよう に貼り合わせて作製した I 試験片も同様に Table 1 に 示し, 表中で示す幅, 溝幅及び溝深さの模式図を Fig. 1に示す.電子ビーム照射により作製した EB 試験片 には,フィールドエミッション型電子顕微鏡による 電子線照射を予めシリコン基板上にスピンコートし てプリベークした樹脂にラインアンドスペースとな るようにビームを走査する方法を用いた. 電子線照 射により露光された樹脂部をリンス液にて除去後, 現像後に残された樹脂 (マスク) 部ごとイオンミリン グ装置を用いて掘り、結果として得られた深さが 0.3 µm であった.次に超音波衝撃法で作製した UVD 試 験片には、先端幅が約5umの矩形型超硬工具を保持 したロボットアームに超音波振動を与え、この先端 部分がシリコン基板に接触するように自動ステージ を往復運動させて作製する手法を用いた. 往復は必 ず接触時の方向が1方向のみになるように、復路で は試験片表面から工具が離れるようにステージを動 作させている.ステージの直線運動を 50 µm, 往復運 動を5回行うごとに深さ方向のステージを0.5 µm ず つ深さ方向へ送り,設計深さが 10 µm となるまで繰 り返し行って作製した.その結果深さは約7µmであ った. ダイサーにより作製した D 試験片には, 高速 回転するダイシングブレードを100 µmの深さとなる ように固定して切り込む手法を用いた. ダイシング ブレードは幅約 20 µm を用い,一つの溝を切り込ん だのち、溝と直角方向に約40 µm 送り、再度切り込 みを繰り返し行って作製した.結果として得られた 深さは約 110 μm であった. 試験片は約 5 mm 角に切 り出され, ESEM 内の冷却ステージ上に配置された試 験片ホルダ上にカーボン両面テープにより固定され る. 試験片及び観察時の SEM 内の配置を Fig. 2 に示

| Name Scale (µm) | Line width | Space width | Space depth |
|------------------------------|------------|-------------|-------------|
| EB(Electron Beam) | 1 | 1 | 0.3 |
| UVD(Ultra-Vibration Digging) | 9 | 9 | 7 |
| D (Dicing) ₁₄ | 14 | 44 | 110 |
| D (Dicing) ₂₄ | 24 | 44 | 110 |
| I(Interstice) | | 5 | 600 |
| I(Interstice)2 | | 2.5 | 600 |

Table 1The several texturing scales of line width, spacewidth, and space depth prepared by EB, UVD and D method.



Fig. 1 The schematic image of line width, space width and space depth of micro-texturing on silicon wafer.

す. 試験片を固定した銅合金製ホルダは約-20℃まで 冷却したペルチェ素子により冷却される. ESEM は装 置背面からチャンバ内に水蒸気を導入している. 高 電圧を印加したフィラメントから射出された一次電 子が試験片表面で反射し二次電子となる. この二次 電子がチャンバ内に導入された水分子に衝突するこ とで電子雪崩による電子増幅が起こり,検出器にお いて結像する仕組みである. 冷却された試験片表面 の観察時の真空圧力を,通常観察時の約 200 Pa から 800 Pa まで徐々に上昇させると,試験片表面にて飽



Fig. 2 The schematic image of ESEM chamber inside. Specimen was set on the Cu alloy holder which has 15 degree angle from vertical axis. The holder was cooled by peltier element which surface reached to -20 $^{\circ}$ C was cooled by circulation water.

和蒸気圧に到達した水蒸気が凝集し,試験片表面上 に結露が発生する.この結露が成長する速度よりも 速く氷に変化するように圧力上昇速度を任意に調節 し,観察を行った.

3. 実験結果

3.1 表面粗さ及び親水性・はっ水性表面着霜観察 結果

親水性及びはっ水性が霜成長方法に及ぼす影響を 明らかにするため、シリコン基板の鏡面側(Ra:1nm) 及び裏面側(Ra:1µm)に親水性及びはっ水性を施し た場合について観察を行った.鏡面に親水性処理を 施した結果を Fig. 3(a)~(d)に示す.表面に霜が発生 し始め((a)~(b))、その後表面は氷の層により覆われ



Fig. 3 The frosting process SEM observation of hydrophilic treatment silicon wafer (smooth surface with Ra: 1 nm) (a) at the very beginning of frost generation, (b) frosting started, (c) the frost covered surface, and (d) frost layer covered the whole surface.



Fig. 4 The frosting process SEM observation of hydrophobic treatment silicon wafer (smooth surface with Ra: 1 nm) (a) at the very beginning of frost generation, (b) frosting started, (c) the frost covered surface, and (d) frost layer covered the whole surface.

てしまう((c)~(d)).このように表面を層状に覆う氷 は溶けにくく,また,霜と表面との接触面積も大きく なることから,付着力も増大することが推測される. 次に示す Fig. 4(a)~(d)では同様の鏡面にはっ水性を 施した場合の結果であるが,はっ水性であっても,表 面を覆う霜の成長はほとんど親水性と同様であった. 一方,表面粗さの大きいシリコン基板の裏面を用い, 親水性処理を施した場合を Fig. 5(a)~(d)に示す.鏡 面の場合に比べ霜は真球形状ではなくいびつで,独 立した粒状で成長していくことが明らかとなった. また,Fig. 6(a)~(d)に示すはっ水性処理を施した場合, 各霜はそれぞれ独立して成長していたが(Fig. 6(a)~ (c)),最終的には前面を覆っていた.



Fig. 5 The frosting process SEM observation of hydrophilic treatment silicon wafer (rough surface with Ra: $1 \mu m$) (a) at the very beginning of frost generation, (b) frosting growing, (c) the frost conflicted each other, and (d) each frost combined together.



Fig. 6 The frosting process SEM observation of hydrophobic treatment silicon wafer (rough surface with Ra: $1 \mu m$) (a) at the very beginning of frost generation, (b) frosting growing, (c) the frost enlarged respectively, and (d) each frost combined together.

3.2 蓮の葉試験片着霜観察結果

親水剤を塗布した蓮の葉表面への微小霜成長の観 察結果を Fig. 7(a)~(d)に示す. 蓮の葉表面には幅が 約10 µm, 高さが約5~10 µmの突起があり, 真空 圧力が飽和蒸気圧以下の(Fig. 7(a))の条件では霜の成 長前の状態が観察されている. 飽和蒸気圧に到達す るように真空圧力を 200 Pa から徐々に増加させ、微 小な霜の成長が観察されはじめた(Fig.7(b)). 図中の 矢印1は霜成長のはじまり部分に注目した場所を示 している. この矢印部分には突起高さ約 6.7 μm の突 起が4つ集中している.この部分に霜が現れると,4 つの突起ごとすべて覆って,一つの氷の塊となって いることが観察された.親水性表面の場合,突起間に 水分が凝集し、微小な液滴から氷へと変化している ように観察結果から考えられる. その後霜の体積が 増加するにつれて(Fig. 7(c)),ほぼ全ての突起間が霜 により覆われることが観察された. 最終的に霜同士 は水平面上互いに接触し,成長した霜同士のすき間 を埋めるように一枚の氷の板のように成長する過程 が確認された(Fig. 7(d)).

一方,はっ水性表面の場合を Fig. 8(a)~(d)に示す. 霜成長前(Fig. 8(a))の表面は親水性表面の場合と同様 に無数の突起がある. 図中矢印 2 は微小な霜の成長 がはじまり部分に注目した場所を示している. 矢印 で示された突起は親水性表面の場合と同様に周囲を いくつかの突起に囲まれているが,霜の成長がはじ まると(Fig. 8(b)),一つの突起だけが霜に覆われ,周 りの突起まで霜に覆われていないように観察結果か ら考えられる. その後,突起の体積が増加すると



Fig. 7 The frosting process SEM observation of hydrophilic treatment lotus leaf (a) without any frost on the surface at the very beginning, (b) frosting started between the asperities, (c) the frost covered asperities and (d) flat frost was built on the asperities. The arrow shows the same position.



Fig. 8 The frosting process SEM observation of hydrophobic treatment lotus leaf (a) without any frost on the surface at the very beginning, (b) frosting started on the asperities, (c) the frost did not stack between asperities and (d) dot frost was built on the asperities. The arrow shows the same position.

(Fig. 8(c)), 図中矢印3で示した隣り合う霜と接触し, その界面には境界線が観察されている. 矢印2及び3 で示される霜は互いに体積が増加しても一つの塊に はなかなか成長しない様子が観察されている(Fig. 8(d)). 最終的に表面上にはまばらに球形状に成長し た霜が観察された.

突起の有無が微小霜成長に及ぼす影響を明らかに するため、親水剤及びはっ水剤を塗布した表面を蓮 の葉と同様に準備し、同様の手順にて実験を行った 結果,突起の無い表面の場合,親水性及びはっ水性の いずれの場合もほぼ同様に霜が成長する様子が確認 された.

ESEM内において霜成長が起こるためには,チャン バ内の水蒸気が試験片表面で冷却され,表面上に留 まる必要がある.親水性及びはっ水性のいずれの表 面の場合でも,微小霜成長の核となる初期の氷が付 着した部分にチャンバ内の水蒸気が吸着して成長し ていると考えられる. 蓮の葉表面のように微小な突 起があり,かつ親水性の場合,水蒸気が吸着して微小 な数µmの氷として表面上に留まることが可能であ ったものと考えられる.一方,はっ水性の表面の場合, はじめに核成長した氷部分に選択的に水蒸気が吸着 しているものと考えられる.

3.3 EB 試験片着霜観察結果

微小霜成長の観察結果を Fig. 9(a)~(b)に示す. 霜 成長前の表面 (Fig. 9(a)) には電子線描画により作製 された1µm凸幅及び1µm溝幅が観察されているが, 溝をまたいで霜が成長しており, テクスチャリング の影響が無いことが明らかである.

3.4 UVD 試験片着霜観察結果

矢印1で示した2本の溝間の平坦部に注目すると, Fig. 10(a)~(d)に示すように,霜の成長が観察された. 霜成長前の表面(Fig. 10(a))には数μmの大きさの初 期の霜が生成され始めていることが観察されている. その後, Fig. 10(b)では,2本の溝間に形成された初期 の霜が徐々に大きく成長し,溝内部へと徐々に入り 込む様子が確認されている.その後 Fig. 10(c)及び Fig. 10(d)に示すように,霜が成長して大きくなることと 同時に,溝の内部へ霜が成長していき,表面が覆われ ることが明らかとなった.しかし,霜は比較的表面か ら垂直方向に成長していることから,8μm 程度の深 さ,または8μm 程度の凸部幅をテクスチャリングと して用いることにより,霜と表面との接触面積を減 少できる可能性は示されている.



Fig. 9 The frosting process SEM observation of hydrophobic treatment EB pattern (a) without any frost on the surface at the very beginning and (b) frosting started.



Fig. 10 The frosting process SEM observation of hydrophobic treatment UVD method (a) without any frost on the surface at the very beginning, (b) frosting started on between lines, (c) the frost enlarged over spaces and (d) frost covered over spaces.

3.5 D 試験片着霜観察結果

Fig. 11(a)~(b)に, ダイサーにより加工した 14 μm の凸部及び 44 μm の溝幅を有する試験片の霜成長の 様子を示す.本試験片では冷却が不十分であったた めか,霜としての成長よりも液滴としての成長が主 であったが,Fig.11(a)に示すように,凸部の平面部分 (矢印 2)でも,溝の内部の壁面部分でも(矢印 3), 液滴の成長が観察されている.Fig.11(b)では液滴同 士が接触して(矢印 4)しまう部分が観察されるなど, 溝内部に氷が形成される状況が観察されている.こ のような 44 μm の溝幅では,霜の成長にとってテク スチャリングの影響はほぼないことが明らかである.

3.5 【試験片着霜観察結果

シリコン基板を 2 枚隣り合うように貼り合わせた 試験片を用い,溝深さを見かけ無限大とした場合の 溝幅約 5 µm における霜成長の観察結果を Fig. 12(a) ~(c)に,また,Fig. 12(c)の溝部を拡大した写真を(d) に示す.溝の外側に微小な霜が発生し(Fig. 12(a)), その霜が徐々に大きくなると図中矢印 1 に示す霜の 先端部分が,Fig. 12(c)に示すように溝をまたいで成 長する様子が確認された. 同様の試験を溝幅 2.5 µm



Fig. 11 The frosting process SEM observation of hydrophobic treatment D method (a) some frost on the surface at the beginning and (b) grown frost.



Fig. 12 The frosting process SEM observation of hydrophobic treatment I method of 5 μ m space (a) some frost on the surface at the beginning, (b) grown frost, (c) the tip of frost as shown by arrow 1 grew across the space and (d) the enlargement of (c).



Fig. 13 The frosting process SEM observation of hydrophobic treatment I method of 2.5 μ m space (a) some frost on the surface at the beginning, (b) grown frost, (c) the tip of frost grew across the space and (d).

において実施した場合も(Fig. 13),霜は溝を乗り越 えて成長することが観察された.

4.考察

霜と表面との接触面積を減少させることは付着力 減少のために必要と考えられるため,溝をまたいで 霜が成長する機構となることが望ましい.そのため には,霜と表面との界面において,表面と接触してい る霜の輪郭部が表面に沿って広がることをいかに抑 制するかが重要となる.これまでに得られた霜の成 長と溝内部への侵入の有無をまとめて Fig. 14 に示す. 図中に示す○は蓮の葉表面(蓮の葉表面に存在する 突起の直径が約 8 μm,突起高さが約 10 μm)の結果 である.この蓮の葉の場合,突起内部への霜の成長は 見られず,突起間をまたいで霜が形成され,その後蓮



Fig. 14 The optimum line and space width of microtexturing to prevent frost growing into space area.

の葉表面に対して垂直方向に霜が成長していた.本 研究で用いた各溝試験片の中で I2.5 及び I5 の溝幅の みを変更した試験片の場合, 溝内部への霜の侵入は 確認されないため、図中の 2.5 から 8 µm までの範囲 が溝形成のための理想的範囲と考えられる.次に△ で示した UVD 試験片では, 霜の成長に伴って溝内に 霜が侵入していく様子が観察されているが、霜の成 長方向が表面に対して垂直であることもあり、ちょ うど溝内への成長が起こる条件になっているものと 予想される.一方,ライン部である凸な平坦部分のみ をパラメータとする試験片の作製が困難であったた め、D14試験片の結果からライン部が14 um 以上では 溝内部への侵入が起こるため、最適解ではないが、14 µm 以下のライン部幅とすべきことが明らかとなっ た. 図中に示す×の条件はいずれも溝内部への霜の 進入が観察されており、霜と表面との接触面積減少 のための表面設計として不適当であることを示して いる.以上の内容から,霜成長の溝内部への侵入を防 止し,表面から垂直方向に成長させるための溝設計 指針として Fig. 14 中の点線で示す.

5. おわりに

本研究では,熱交換器等の表面に付着する霜を除 去容易にするため,表面形状と濡れ性に着目し,霜と 表面との接触面積を減少させるための設計指針を得 るため,表面粗さ,親水性及びはっ水性処理及びマイ クロテクスチャリングの霜成長過程に及ぼす影響に ついて明らかにした. その結果, 親水性及びはっ水性 のいずれにおいても,表面粗さが大きい場合に霜が 独立して発生することが明らかとなった.また,テク スチャリング内部への霜成長を抑制可能な溝幅,霜 が表面に対して垂直方向に成長するためのテクスチ ャリング間隔は溝幅 2.5 から 5 μm であり, 蓮の葉表 面の場合は約8μmの突起間隔であることから, 溝幅 の最適値は数~8 µm であることが明らかにされた. また, ライン部(凸部で平坦な部分)の理想的範囲は まだ明確ではないが、14 um 以下であることが望まし いことが明らかとなった.

参考文献

- Makkonen, L., (1998): Modeling power line icing in freezing precipitation, *Atmospheric Research*, Vol. 46, pp. 131-142.
- (2) Kamata, Y., Shishido, M., Endo, T., and Iikura, S., (2008): Resolution of Frost- Phenomena Adherent to the Overhead Lines and a Study on Prediction Method of Overhead Line Frosting, *RTRI REPORT*, Vol. 22, No. 1, pp. 5-10 (in Japanese).

- (3) Sato, T., Tanatsugu, N., Harada, K., and Kobayashi, H., (2003): Development Study of the Pre-Cooling System of ATREX Engine (2nd Report: Study of the Frost Formation on the Precooler), *ISAR Reserch Note*, Vol. 46, pp. 95-120 (in Japanese).
- (4) Fukiba, K., Sato, T., Kobayashi, H., and Ohkubo, H., (2008): Frost Formation Problem in the Development of a Hypersonic Turbojet Engine, *Transaction of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers*, Vol. 25, No. 2, pp. 97-106.
- (5) Ohisi, F., Murase, H., Kogure, H., Murata, H., and Kasuya, S., (1991): Durabilities of New Ice and Snow Repellent Coating, Materials Life, Vol. 3, No. 1, pp. 48-56 (in Japanese).
- (6) Li, D., and Chen, Z., (2014): Experimental study on instantaneously shedding frozen water droplets from cold vertical surface by ultrasonic vibration, *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 53, pp. 17-25.
- (7) Tokoroyama, T., and Ito S., (2015): The Effect of Surface Texturing and Wettability on Frost, *Proc. JSME Tohoku Branch*, pp. 219-220.
- (8) Tokoroyama, T., and Tanaka, S., (2016): Controlling Frost Growth Direction by Micro-Texturing and Hydrophobicity and Its Observation, *Proc. JSME IIP Div.*, p. H-3-3.
- (9) Tokoroyama, T., and Tanaka, S., (2016): The Effect of Micro Texturing and Hydrophobicity on Frost Growth, *Proc. JSME Tohoku Branch*, pp. 115-116.