

博 士 論 文

光硬化性樹脂を用いた雪結晶レプリカの作製方法および  
レプリカを用いた雪結晶の表面構造の研究

A study on the replication technique of snow crystals using  
light-curing resin and on the surface structures of  
replica snow crystals

平成 27 年 9 月

柳 敏



## 要 旨

雪結晶の表面構造は、これまで主に光学顕微鏡を用いて調べられてきたが、その表面構造を詳細に調べた例は少ない。これは、主として昇華・変形の速い雪結晶の表面構造を迅速かつ正確に測定することが困難なためである。しかしながら、雪結晶の表面構造を細部まで把握することは、雪結晶の形成過程を調べる上で極めて重要である。そこで、雪結晶の表面構造を正確に保存するレプリカを作製し、レプリカの測定により雪結晶表面の構造を明らかにすることを目的として研究を行った。

レプリカの作製には紫外線硬化型樹脂と可視光硬化型樹脂の 2 種類の光硬化性樹脂を用いた。実験では、それぞれの樹脂の硬化特性を調べた。その結果、気温が  $-5^{\circ}\text{C}$  以下で紫外線硬化型樹脂により雪結晶の片側表面の構造を保存したレプリカ（片面レプリカ）を作製する場合、 $1.0\text{ mW cm}^{-2}$  の紫外線照射密度で 15 分間の樹脂硬化が最適であることがわかった。また、気温が  $-3^{\circ}\text{C}$  以下で可視光硬化型樹脂により雪結晶の全面を保存したレプリカ（樹脂包埋レプリカ）を作製する場合は、 $2000\text{ lux} \sim 8000\text{ lux}$  の可視光による 10 分間の樹脂硬化が最適であることがわかった。

次に、金属製粗さ標準片を用いてレプリカの転写精度を確かめた。その結果、どちらの光硬化性樹脂によるレプリカでも、表面構造は硬化収縮のため小さくなり、その減少率は紫外線硬化型樹脂によるレプリカでは最大  $-2.7\%$ 、可視光硬化型樹脂によるレプリカでは最大  $-2.2\%$  であることがわかった。従って、この硬化収縮の影響を補正することで、レプリカでの測定結果から実際の雪結晶における表面構造を推定できることがわかった。

雪結晶から作製した片面レプリカをレーザ顕微鏡で測定した結果、雪結晶表面には高低差  $5.3\text{ }\mu\text{m} \sim 26.2\text{ }\mu\text{m}$  の段差が存在すること（ここでは測定面を「裏面」と記す）がわかった。この「裏面」では段差のあるところから結晶表面の畝模様あるいは側枝が発達していた。一方、反対側の面（ここでは「表面」と記す）は平面ではなく湾曲していることもわかった。樹脂包埋レプリカのレーザ顕微鏡による測定では、雪結晶の両面での構造の違いを識別できた。従って、樹脂包埋レプリカを用いると、ひとつの雪結晶で「表面」と「裏面」の構造を詳細に把握できることがわかった。



# 目 次

<b>第 1 章 はじめに</b> .....	5
1.1 研究背景 .....	6
1.1.1 雪結晶の形状 .....	6
1.1.2 雪結晶レプリカ .....	9
1.1.3 従来の雪結晶レプリカの作製法と光硬化性樹脂の活用 .....	12
1.2 本研究の目的 .....	16
1.2.1 レプリカによる雪結晶表面構造の把握 .....	16
1.2.2 本論文の構成 .....	18
<b>第 2 章 実験方法</b> .....	21
2.1 光硬化性樹脂を用いた雪結晶レプリカの作製方法 .....	22
2.1.1 レプリカの外観 .....	22
2.1.2 使用した光硬化性樹脂の種類 .....	25
2.1.3 片面レプリカの作製方法 .....	28
2.1.4 樹脂包埋レプリカの作製方法 .....	29
2.2 光硬化性樹脂の硬化特性の把握方法 .....	30
2.2.1 紫外線硬化型樹脂 .....	30
2.2.2 可視光硬化型樹脂 .....	33
2.3 レプリカの転写精度の評価方法 .....	34
2.3.1 転写精度の評価 .....	34

2.3.2	樹脂粘度の測定方法	35
2.3.3	粗さ標準片を用いた転写精度の評価方法	37
2.4	雪結晶レプリカの形状測定方法	42
2.4.1	片面レプリカ	42
2.4.2	樹脂包埋レプリカ	44
2.4.3	データ処理	47
<b>第 3 章</b>	<b>実験結果および考察</b>	<b>49</b>
3.1	光硬化性樹脂の硬化特性	50
3.1.1	紫外線硬化型樹脂	50
3.1.2	可視光硬化型樹脂	54
3.1.3	レプリカ作製の最適条件	57
3.2	レプリカの転写精度	59
3.2.1	光硬化性樹脂の粘度	59
3.2.2	紫外線硬化型樹脂によるレプリカの転写精度	64
3.2.3	可視光硬化型樹脂によるレプリカの転写精度	81
3.3	レプリカを用いた雪結晶の表面構造の測定	91
3.3.1	扇六花における「裏面」の形状測定	91
3.3.2	三花における「裏面」の形状測定	96
3.3.3	組み合わせ六花における「表面」の形状測定	99
3.3.4	扇六花における表裏両面の形状測定	107
3.4	雪の板状結晶における枝の表面構造の特徴	116
<b>第 4 章</b>	<b>まとめ</b>	<b>121</b>

謝 辞 .....	125
参考文献 .....	127
<b>付録 A 雪結晶表面構造の 3 次元再構築</b> .....	<b>133</b>
A.1 雪結晶表面構造の 3 次元再構築 .....	134
A.1.1 はじめに .....	134
A.1.2 3 次元再構築に用いた雪結晶のレプリカ .....	134
A.1.3 再構築の手順 .....	135
A.1.4 データ処理 .....	136
A.1.5 小型光造形機 .....	139
A.2 雪結晶の再構築 .....	140
A.2.1 再構築した雪結晶 .....	140
A.2.2 再構築した雪結晶の評価 .....	141
参考文献 .....	143



# 第 1 章

## はじめに

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 雪結晶の形状

天然に見られる雪結晶には、主に柱状または板状、あるいはそれらの組み合わせとしての多様な形態が知られている。それらの科学的観察に基づいた分類は中谷 (1949) が最初に報告した。この分類では、雪結晶を大分類で針状結晶、角柱状結晶、板状結晶、角柱板状組合せ、側面結晶、雲粒付結晶、無定形の 7 種、中・小分類で 30 種に分類している。また、Magono and Lee (1966) は中谷 (1949) の分類を改訂し、大分類を針状結晶、角柱状結晶、板状結晶、角柱・板状組合せ、側面結晶、雲粒付結晶、不定形、初期結晶の 8 種、中分類を 31 種、小分類を 67 種とする気象学的分類を作った。これらの分類は主に北半球の中緯度帯である北海道での観測に基づいている。

その後、Kikuchi (1969, 1987 など) は、南極や北極域では中緯度帯では見られない形態の雪結晶が観測されることを報告した。これらの雪結晶は御幣状結晶、矛先状結晶、骸晶状結晶、鴉状結晶と名付けられ、総称して低温型雪結晶とも呼ばれている。また、菊地ら (2012) および Kikuchi *et al.* (2013) は、Magono and Lee (1966) には含まれていなかった低温型雪結晶とともに、Magono and Lee (1966) では対象外であった霰 (みぞれ)、凍雨、雹 (ひょう)、凍結雲粒も加えた分類を作った。この分類では、雪結晶を大分類で柱状結晶群、板状結晶群、柱状・板状結晶群、付着・併合結晶群、雲粒付結晶群、初期結晶群、不定形群、その他の固体降水群の 8 種、中分類では 39 種、小分類では 121 種に分類している。この分類は北半球の中緯度帯のみならず、高緯度帯や北極域、または南半球の南極域での観測に基づいている。このため、現時点では天然で観測されている全ての雪結晶を網羅した分類であり、グローバル分類と呼ばれている。

雪結晶の形態が柱状であるか、あるいは板状であるかの違いは、気温に依存する晶癖変化によって決まることがわかっている (Kobayashi, 1961)。この晶癖変化のため、気温が  $-22^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$  または  $-4^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$  のときには、六角プリズム形である初期氷晶で柱面の成長が卓越するため板状の雪結晶が成長・発達する。また、その表面には光学顕微鏡を用いた観察では結晶の表面模様として認められる微細な凹凸が存

在する（前野・黒岩，1966；油川，1992）。このため，表面凹凸を含む雪結晶全体の 3 次元的な形状は複雑であると考えられる。

雪結晶のうち，枝が六方対称的に発達した板状の結晶は六花とも呼ばれる。六花の雪結晶では，その外形のみならず表面模様にも整った六方対称性が認められるという特徴がある。枝の形態は気温の他にも大気中の水蒸気量の影響を受け，その成長条件の違いによって扇状や樹枝状，または羊歯状といった形態を呈することがわかっている（中谷，1949；Kobayashi, 1961; Takahashi, 2014）。六角プリズム形の初期氷晶から枝が成長・発達するのは，初期氷晶の角や稜といった結晶中心からみて外側に飛び出した部分では周囲の水蒸気濃度が高く成長速度が速いため，角や稜が突出するためである（黒田，1984）。

六角プリズム形の初期氷晶が六花の板状結晶へ変化する結晶の成長過程は Frank (1974) が提唱している。Frank (1974) は，中谷が報告した光学顕微鏡写真の検討により，六花の板状結晶の 6 つの枝は初期氷晶における 2 つの底面の角が突出するときに，水蒸気の競合によってどちらか一方の底面で成長が卓越することで形成されることを提唱した。また，Frank (1974) は，このような形成過程を経ているために，雪結晶の枝の「表面」と「裏面」では表面凹凸の発達程度が異なる 2 つのタイプの表面が生じていると推察した。図 1.1 に，Frank (1974) が提唱した六花の板状結晶における枝の形成過程を示す。

Frank (1974) による枝の形成過程については，その後，岩井 (1983) が板状結晶の多くは二重板の形態であることを，油川 (1992) は板状結晶の枝には表面凹凸が発達している側の面とその反対側の平坦な面が存在することを報告し，何れも天然雪結晶の観察で Frank (1974) による枝の形成過程を支持する結果を報告している。

雪結晶の枝に認められる表面模様について，その 3 次元的な構造を正確に把握・測定した報告は見当たらないが，構造の定性的観察を行った報告はいくつかある。例えば，中谷 (1949) は人工雪結晶の切断面の観察により，枝の中央に認められる筋状の模様は結晶表面の稜線であり，発達した稜線の両側には溝状部が存在することを報告している。雪結晶の枝にはこの稜線による模様の他にも，中谷 (1949) において「木の年輪相当の成長模様」と記されており，山下 (2011) により畝模様と呼称されてい

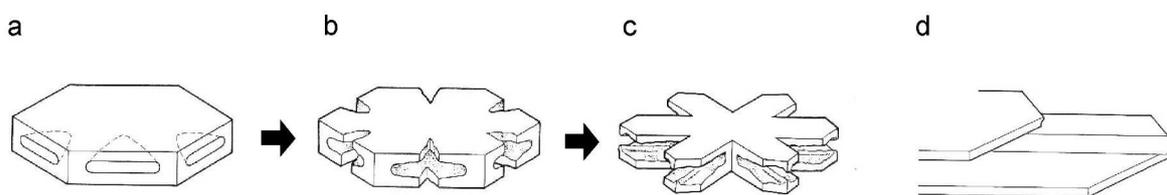


図 1.1 六花の板状結晶における枝の形成過程 (Frank, 1974). a ~ c は, 六角プリズムの初期氷晶から枝が突出する過程を, d は水蒸気の競合によって一方の枝で成長が卓越した状態を示している.

る表面模様が存在する. この畝模様の構造について, 中谷 (1949) は雪結晶表面の微細な階段状の構造であると推察している.

雪結晶ではないが, 雪結晶と同様に気相中で成長した結晶である霜結晶では, 結晶表面に高さが  $4\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$  の階段状の構造が見られることを Mason *et al.* (1963) が報告している. Mason *et al.* (1963) は, 結晶表面の干渉色の観察やレプリカ膜の観察によって人工霜の結晶表面に階段状の構造を識別し, その構造はより微細な層構造の集積で生じると考えて, 層構造を基本とする結晶の 3 次元的な形態のモデルを提示した.

雪結晶において 3 次元的な形態の形成過程を明らかにするためには, 雪結晶表面の構造を細部まで正確に把握する必要がある, このことは, Frank (1974) や油川 (1992) が指摘している. しかしながら, 雪結晶は昇華・蒸発による変形が速いため, 従来行われてきた光学顕微鏡を用いた直接観察によってその表面構造を正確に把握するのは困難であると考えられてきた (油川, 1992). このため, 雪結晶の表面模様

に注目した枝の形態の形成過程に関する報告はあるが（例えば, Nelson, 2005; 山下, 2011), 雪結晶表面の 3 次元的な構造については未だ不明な点が多い. 従って, 雪結晶の枝や結晶全体の 3 次元的な形態の形成過程を明らかにするためには, 表面凹凸を含む雪結晶の 3 次元的な形状を正確に把握する手法を確立することが重要であると考えられる.

### 1.1.2 雪結晶レプリカ

雪結晶レプリカは, 雪結晶の表面構造をプラスチックに転写・保存した試料である. その作製方法は, Sheaffer (1941) により最初に報告された. 当時, プラスチック溶液の塗布・風乾により対象物体の表面構造を転写・保存する光学顕微鏡用プレパートの作製方法は既に考案されていたが (谷口・上田, 1933), Shaefer (1941) は, 氷点下でも短時間に揮発する揮発性の高い溶媒を使用したプラスチック溶液 (レプリカ液) を用い, 雪結晶を浸漬したレプリカ液の溶媒揮発を 0 °C 以下で行うことにより, 雪結晶の形態をプラスチックで保存したレプリカを作製した. Shaefer (1941) によるレプリカの作製方法では, 雪結晶の表面を被覆するプラスチックの薄膜で雪結晶の形態を保存する.

Shaefer は, 自身が考案した雪結晶レプリカの作製法を用い, 時間をおいたサンプリングによって降雪時の結晶形の変化を報告した (Shaefer, 1942). このようなレプリカを用いた雪結晶の結晶形の識別は, 観測者による地上での観測のみならず, レプリカ作製の自動装置を用いた地上観測 (Hindmam and Rinker, 1967), または自動装置を搭載した雪結晶ゾンデによる上空観測で行われた (Magono and Tazawa, 1966).

また, Sheaffer は直径が数十  $\mu\text{m}$  程の微小な氷晶に適したレプリカの作製方法を考案し, vapor 法として報告した (Shaefer, 1962). この vapor 法では, あらかじめプラスチックでコーティングしたスライドガラスに氷晶を載せ, そのスライドガラスを溶媒蒸気に数十秒間曝すことで氷晶表面をプラスチックの薄膜で被覆する. この作製方法の違いにより, vapor 法は冒頭で述べたレプリカ液中に雪結晶を浸漬するレプリカ作製法と区別される.

雪結晶レプリカは結晶形の識別のみならず, 雪結晶の形態を調べることを目的と

した多くの研究で活用されている。例えば、雪結晶の厚さと直径（結晶の c 軸，および a 軸方向の寸法）の形状測定は，Shaefer 自身がレプリカにより行った報告があるが（Shaefer, 1947），その他にも多くの研究で行われている（Weickmann, 1947; Reynold, 1952; Mason, 1953; Ono, 1969; Auer and Veal, 1970）。これらでは，直接観察では困難となる多数のサンプルの形状測定，または雲中に浮遊している雪結晶の形状測定にレプリカを用いている。

レプリカにより雪結晶の 3 次元的な形態を調べた例としては，Auer (1971) による板状結晶の中心構造に関する報告がある。Auer (1971) は，低温槽内で自由落下により成長させた人工雪結晶のレプリカを作製し，そのレプリカの測定により，雪の板状結晶の中心に認められる小さな円形模様は結晶中心に存在する球状の構造であることを報告した。また，Uyeda and Kikuchi (1979) は，南極昭和基地付近で作製した 256 サンプルの砲弾集合結晶のレプリカを用い，レプリカの測定により砲弾集合結晶で隣接する砲弾間の c 軸角度は 70 度であることが多いことを報告した。レプリカを用いた砲弾集合結晶の形態の把握・解析は，Iwai (1986) でも行われている。

このように，レプリカを用いた雪結晶の形態の把握は，結晶形の判別のみならず結晶各部の寸法や結晶軸角度を調べることを目的として行われている。レプリカによる形態の把握は，プラスチックに転写された形状から雪結晶の寸法や角度を推定するという点では直接観察より精度の劣る手法である。しかしながら，氷点下の屋外で短時間に行う必要がある直接観察に較べ，レプリカを用いた場合は実験室内でより高い精度の測定手法，または測定機材を用いた形態の把握・測定が可能である。

雪結晶ではないが，結晶の表面構造の把握・測定にレプリカを用いた例としては，Mason *et al.* (1963) がある。Mason *et al.* (1963) は，結晶表面の干渉色による直接観察と銀蒸着を施したレプリカ膜の観察により，人工の霜結晶表面で高さ 4  $\mu\text{m}$  ~ 15  $\mu\text{m}$  のステップと平坦なテラスから成る階段状の形状を識別している。しかしながら，天然の雪結晶では表面構造の把握にレプリカを用いた例は見当たらない。その理由として，Shaefer (1941) が報告したレプリカ液の溶媒揮発による雪結晶レプリカの作製法では，レプリカ液に溶媒を用いることに起因する形状保存性の問題が存在することが挙げられる。例えば，前述の Iwai (1986) では，雪結晶の表面構造がレプ

リカの作製中に消滅している可能性があることにより、その後、改めて直接観察による形態の把握・解析を行っている（岩井，1999）。

天然の雪結晶を対象としたものではないが、レプリカにより結晶表面の構造を識別した例として、エッチピットに関する Kuroiwa (1969) がある。エッチピットとは、昇華・蒸発、または部分溶解により生じる結晶面の露頭であり、その形状により結晶表面の結晶学的配位が識別できる点で注目される表面構造である。このエッジピットは、従来、金属結晶で結晶軸の決定に用いられてきたが、雪結晶や氷結晶については、Higuchi (1958) がレプリカ膜を付着させた氷結晶を低温下に静置しておくことで蒸発によるエッチピットが結晶表面に発生することを報告した。Kuroiwa (1969) は、レプリカ液への部分溶解により氷結晶表面に発生したエッジピットのレプリカを作製し、レプリカの走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた観察によりその 3 次元的な形状を識別した結果を報告した。

Kuroiwa (1969) では、レプリカ液を塗布したことが原因で氷結晶表面の部分溶解によって生じたエッジピットの形状を、硬化後のレプリカ膜を用いて観察している。このように雪結晶がレプリカ液に溶解する現象は、レプリカの作製時に雪結晶をレプリカ液に浸漬したときにも生じるため、雪結晶の形態または表面構造を観察する目的でレプリカを作製する場合には、その形状保存性を損なう原因のひとつになる。

レプリカにより雪結晶の表面構造の把握・解析を行った例としては、Stoyanova *et al.* (1988) による電子顕微鏡用試料としてのレプリカ作製法に関する報告がある。Stoyanova *et al.* (1988) は、低温下での揮発性に優れるクロロホルムまたは二塩化メチレンをプラスチックの溶媒に使用し、あらかじめ溶媒蒸気に晒して表面を軟化させたプラスチックに氷晶を載せてから溶媒揮発を行うことで、氷晶を溶媒に曝す時間をより短くした vapor 法を考案した。また、この手法により直径が数十  $\mu\text{m}$  の微細な氷晶の付着痕跡を保存したレプリカを作製し、SEM を用いてレプリカの形状を観察した。この Stoyanova *et al.* (1988) によるレプリカの作製法は、通常は vapor 法が用いられる直径が数十  $\mu\text{m}$  程の氷晶のレプリカ作製には適用できるが、溶媒揮発により長時間を要する直径が数 mm の雪結晶に直接適用することは難しいと考えられる。

SEM を用いた雪結晶表面構造の直接観察は Wolff and Reid (1994) および Rango *et al.* (1996) によって行われている。これらでは、採取した雪結晶を液体窒素で保存し、その低温状態を保ったままでの観察が可能な特殊な SEM を用いることで、雪結晶表面の高拡大率による直接観察を実現している。

しかしながら、SEM による観察を氷結晶で行った場合は、真空度を高めた鏡体内部に試料の結晶を入れて観察を行うため、低温状態での観察が可能な特殊な SEM を用いた場合でも、観察中の結晶表面に蒸発による変形が生じることがわかっている (鈴木, 1974)。このため、例えば、前述の Rango *et al.* (1996) では雪結晶全体の立体的な形態を観察した結果を報告しているが、同じ手法で雪結晶表面に存在する高さが数  $\mu\text{m}$  の微細な構造を特定するのは困難であると考えられる。

一方、雪結晶のレプリカは、常温の実験室内で SEM やレーザ顕微鏡、または X 線マイクロ CT といった形状測定を用途とする機材に容易に供することができる試料である。このとき、形状保存性の良いレプリカを作ることができれば、雪結晶における高さが数  $\mu\text{m}$  の微細な表面構造を識別することも可能である。また、多数サンプルの測定により形状を統計的に扱う場合もレプリカを用いる手法が有効である。従って、レプリカにより雪結晶の表面構造を把握する場合には、形状保存性に優れたレプリカを作製する手法を確立するとともに、そのレプリカの形状保存精度を正確に把握する必要があると考えられる。

### 1.1.3 従来の雪結晶レプリカの作製法と光硬化性樹脂の活用

Shaefer (1941) により最初に報告された雪結晶のレプリカ作製法では、レプリカ液として 1% のフォルムバルを含む二塩化エチレン溶液を用い、レプリカ液の溶媒揮発によって形成させるフォルムバルの薄膜で雪結晶の形態を保存する。このレプリカ作製法では、あらかじめレプリカ液を調製しておけば、レプリカ作製の作業は雪結晶の採取とレプリカ液の溶媒揮発を行うのみであり単純である。この手軽さはレプリカ液を用いる手法の長所である。しかしながら、レプリカの形状保存性にはいくつかの問題点が指摘されてきていた。例えば、レプリカ液を使用する手法では、レプリカ液に不純物として含まれる微量の水が形状保存性に影響する問題がある。この問題

については、Kobayashi (1955) が詳細に検討した結果をレプリカ液の取り扱い上の注意として報告している。

Kobayashi (1955) は、レプリカ液の溶媒として用いる二塩化エチレンには 20℃ で 0.5% の水の溶解度があるため、低温下では溶解度の低下によってレプリカ液中の微量水分が氷晶として析出する問題を指摘した。また、その氷晶の析出はレプリカ液の溶媒が揮発する際にも生じるため、レプリカ液は必ず脱水処理を行ってから使用する必要があること、および氷晶の析出は気温が低い程著しくなるため -10℃ 以下で氷晶のレプリカを作製した場合には析出氷晶と採取した氷晶の識別が困難になることを述べている。

さらに、Kobayashi (1955) は、-30℃ 程の低温下ではレプリカ液の溶質がゲル状になって溶媒と分離するシネリシスと呼ばれる現象が生じ、その状態のレプリカ液を使用した場合には、レプリカが繊維状の残渣により汚損されることを報告した。これらの理由により、Kobayashi (1955) は、レプリカ液を用いる手法で良好なレプリカを作製できるのは気温が -10℃ ~ 0℃ 程の条件下であると述べている。

氷晶が析出することの他にも、レプリカ液の溶媒が水を溶解することが原因で生じる問題として、レプリカ液への溶解で結晶が変形する現象がある。この現象については、Gonda and Yamazaki (1980) がレプリカ液への氷晶の溶解過程を詳しく調べた結果を報告している。また、1.1.2 項で述べた結晶表面におけるエッチピットの発生もレプリカ液の溶媒に結晶が溶解することが原因で生じる現象である。

レプリカ液の溶媒には二塩化エチレンを使用するケースが多いが、他の溶媒を用いる場合もある。例えば、Griggs and Jayaratne (1986) は、低温槽中で発生させた氷晶のレプリカ作製に溶媒としてクロロホルムを使用したレプリカ液を使用している。クロロホルムは凝固点が -63.5℃ であり、凝固点が -35.0℃ である二塩化エチレンより揮発性が高いという点でレプリカ液の溶媒として優れている。しかしながら、クロロホルムは生物に対する麻酔作用があるため、密閉された低温室内でクロロホルムを用いたレプリカ液を使用する場合には換気等の注意が必要である。

Takahashi and Fukuta (1988) は、レプリカ液に使用する溶媒とプラスチックの組み合わせの詳細な検討を行い、比較的入手が容易な 4 つのプラスチック（ポリスチレ

ン、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート) について、適切な溶媒を選定することで何れのプラスチックでも雪結晶の形態が識別可能なレプリカが作製できることを報告している。また、塩化メチレン、トリクロロエタン、四塩化炭素、二塩化エチレン、トリクロロエチレン、およびトルエンの 6 つの溶媒について、各溶媒で調製したレプリカ液の形状保存性、溶媒の毒性、水の溶解度、凝固点、および蒸気圧の比較により、各溶媒によるレプリカ液の特徴を次の 6 点にまとめている。

- 1) 蒸気圧が高い塩化メチレンを溶媒に用いると、風乾中の水蒸気の凝結によりレプリカ作製時の結晶の二次的成長が生じ易い。
- 2) 蒸気圧が低いトルエンを溶媒に用いると、レプリカ液中での結晶変形が著しい。
- 3) 二塩化エチレン、トリクロロエチレン、およびトリクロロエタンは蒸気圧が適度であり、上記 1), 2) の現象が生じにくい。
- 4) トリクロロエチレンは凝固点が低いため、 $-86^{\circ}\text{C}$ まで使用できる。
- 5) トリクロロエタンは他の溶媒に較べ毒性が低い。
- 6) 四塩化炭素は他の溶媒に較べ水の溶解度が低いため、微小な氷晶のレプリカ作製に適している。

これらの 1) ~ 6) の特徴のうち、1) で述べている結晶の二次的成長は、揮発・風乾中のレプリカ液が溶媒の気化熱で周囲の大気より冷却されることで生じる現象である。すなわち、蒸気圧の高い溶媒を使用したレプリカ液では溶媒の気化熱でレプリカ液が著しく冷却されるため、レプリカ液表面で水蒸気の凝結が顕著になり、その凝結・付着する水蒸気によって採取時の雪結晶の形状が損なわれることになる。この現象はプラスチックの硬化を溶媒揮発で行う限り生じる問題である。また、2) で述べているレプリカ液中での結晶変形は、蒸気圧の低い溶媒を用いたレプリカ液では溶媒の揮発・風乾に要する時間が長くなり、その間にレプリカ液中の結晶に溶解による結晶変形が生じる問題である。その溶解による結晶変形の程度には、溶媒の蒸気圧の他にも、溶媒の水に対する溶解度が影響を及ぼすことになる。

Takahashi and Fukuta ( 1988 ) は、蒸気圧が高く結晶の二次的成長が著しい溶媒とし

て塩化メチレンを、蒸気圧が低くレプリカ液中での結晶変形が生じ易い溶媒としてトルエンを挙げている。また、形状保存性が良好なレプリカを作製するためには、二塩化メチレンとトルエンの中間程度の蒸気圧の溶媒を用いるのが良いと述べている。

このように、レプリカ液を用いる雪結晶のレプリカ作製法で指摘されている形状保存性の問題は、何れも溶媒の揮発・風乾でプラスチックの硬化を行うことに起因する。従って、溶媒の揮発・風乾以外の手段でプラスチックの硬化を行うことで解決できると考えられる。溶媒の揮発・風乾以外の手段でプラスチックの硬化を行うには、液状のプラスチックを重合反応により硬化させる方法が有効であると考えられる。

液状のプラスチックを重合反応で硬化させる雪結晶レプリカの作製法として、**Smith-Johannsen (1965)** はシアノアクリレートを用いる手法を報告した。しかしながら、この手法は雪結晶をシアノアクリレートの蒸気に曝すことで雪結晶表面にプラスチックの薄膜を形成するレプリカ作製法であった。このため、シアノアクリレートの蒸気が雪結晶の異常形態を誘発するという問題が **Anderson et al. (1969)** により指摘されている。

近年、筆者は、雪結晶を液状の光硬化性樹脂に浸漬した状態で樹脂を硬化させると樹脂層中の空洞として雪結晶全体の形態を保存したレプリカが作製できることを報告した（柳，2005；柳，2009）。光硬化性樹脂は1960年代後半に工業分野で実用された素材であり、その主な特長として溶媒を使用せず光照射により一液性で硬化し、硬化速度が速く秒単位での樹脂硬化が可能ということがある（市村，2002；赤松，2002）。このため、光硬化性樹脂を雪結晶レプリカの作製に使用した場合には、従来のレプリカ液を用いる手法で指摘されてきた溶媒揮発に伴う形状保存性の問題を回避でき、かつ短時間の樹脂硬化によりレプリカの作製作業を効率良く行うことができると考えられる。樹脂の硬化を短時間に行うことは、樹脂が硬化するまでの間に雪結晶が変形する危険を回避する上でも重要である。

また、光硬化性樹脂は、例えば、生物学の研究分野では熱変性を避ける目的で生物組織を低温下で樹脂包埋するときに用いられている材料である。これは、加熱により重合反応を促進して樹脂を硬化させて樹脂包埋を行うのに比べ、光硬化性樹脂を用いたときには、より低い温度で樹脂の重合反応を進行させて樹脂包埋を行うことができ

るからである ( Müller, 1957, 串田, 1958 ). 従って, より低い温度での樹脂硬化が可能であるという点においても, 光硬化性樹脂は雪結晶の温度を 0 °C以下に保った状態で樹脂硬化を行う必要がある雪結晶のレプリカ作製に適した材料であると考えられる.

光硬化性樹脂は, 光硬化性のオリゴマーを主成分とし, その他に, 希釈モノマー, 光重合開始剤, および顔料・フィラーなどの添加剤から構成される. このうち, オリゴマーと希釈モノマーは, その反応機構からラジカル重合型とカチオン重合型に分類されている. 現在は, アクリル系のオリゴマーおよび希釈モノマーを使用したラジカル重合型の光硬化性樹脂が主流であり, 工業分野ではコーティング剤・接着剤・印刷インキ・成形加工用等の樹脂として普及している.

アクリル系のオリゴマーおよび希釈モノマーは酸素による重合阻害を受けるため, 酸素雰囲気下では樹脂表面の硬化不足が発生するという欠点がある. 一方で, 非アクリル系の材料を使用してこの欠点を克服した光硬化性樹脂も開発されている. 特に, ポリエン・ポリチオール系の光硬化性樹脂は, 酸素による重合阻害を受け難く表面硬化性に優れる光硬化性樹脂として知られている ( 市村, 2002 ). その他にも, 光硬化性樹脂には多様な性能の樹脂が開発され, 普及している. このため, 光硬化性樹脂を用いて雪結晶のレプリカを作製する場合には, 例えば, 液状である硬化前の樹脂の粘度や硬化反応性, または硬化後の樹脂の吸水性や色彩といったレプリカに要求される樹脂の性能を明確にした上で, 樹脂の選定を行う必要があると考えられる.

## 1.2 本研究の目的

### 1.2.1 レプリカによる雪結晶表面構造の把握

雪結晶の形状を細部まで正確に把握することは, 既に 1.1.1 項で述べたように, 雪結晶の 3 次元的な形態の形成過程を明らかにする上で重要である ( Frank, 1974; 油川, 1992 ). 一方, 雪結晶は昇華・蒸発による変形が速いため, 光学顕微鏡を用いた直接観察では雪結晶の微細な表面構造を正確に把握するのは困難であると考えられてきた ( 油川, 1992 ). レプリカによる形態の把握も行われてきたが, 従来のレプ

リカ液を用いる手法ではレプリカの形状保存性に問題があり、微細な表面構造を調べる目的にレプリカを用いるのは難しいとされてきていた。このため、レプリカによる雪結晶の厚さや直径の形状測定は行われてきたが、微細な表面構造の把握にレプリカは殆ど用いられていなかった。

しかしながら、雪結晶のレプリカは、実験室内で既存の測定手法または測定機材による形状の把握・測定が可能な試料である。このため、雪結晶の微細な表面構造を調べることを目的とする場合、直接観察の方法の工夫・改良を試みるよりも、表面構造を精密に保存できる雪結晶レプリカの作製方法の開発を試みる方が、より高い測定精度でより多くの雪結晶の構造を調べることができる手法を確立するという点で重要であると考えられる。

このとき、従来用いられてきたレプリカ液によるレプリカ作製法は、1.1.3 項で述べたように溶媒を使用することで生じる形状保存性の問題があり、雪結晶の微細な表面構造を保存したレプリカを作るのには適していない。そこで、本研究では、柳(2005)を参考にしてレプリカの作製に光硬化性樹脂を用いることにした。なお、本研究で雪結晶レプリカの作製に適していると判断し、実際にレプリカの作製に使用した光硬化性樹脂の性能については、2.1.2 項で後述する。

レプリカにより雪結晶表面の 3 次元的な構造を調べる場合、どの程度の細かな構造を観察の対象とするのかということを含め、予め考えておく必要がある。ここで、人工の霜結晶では、Mason *et al.* (1963) が結晶表面に高さが  $4\ \mu\text{m}$  ~  $15\ \mu\text{m}$  の階段状の構造が見られることを報告している。このため、従来の光学顕微鏡による直接観察で表面模様として認識されてきた雪結晶表面の凹凸を対象とする場合、高さが  $1\ \mu\text{m}$  程の凹凸についてその形状を識別できるレプリカを作製する手法を確立できれば、レプリカの形状を測定することで、これまで困難であった雪結晶の表面模様の構造を定量的に調べることができるようになると考えられる。

この場合、高さが  $1\ \mu\text{m}$  程の凹凸の形状がどの程度相似性を保って保存されるのかというレプリカの転写精度をあらかじめ正確に把握しておく必要がある。レプリカの転写精度には、例えば、粘度や硬化収縮率といったレプリカの作製に使用する光硬化性樹脂の性質が影響を及ぼすと考えられる。また、レプリカにおいて高さが  $1\ \mu\text{m}$  程

の凹凸の形状を識別する場合，測定は  $0.1\ \mu\text{m}$  程度の分解能の測定精度で行う必要がある。

以上のことから，本研究では，まず，雪結晶のレプリカ作製に使用する光硬化性樹脂を選定し，その樹脂を用いてレプリカを作製するときの樹脂硬化条件を実験的に調べた。また，基準物体を用いてレプリカを作製し，高さが  $1\ \mu\text{m}$  程の凹凸がどの程度の精度で転写・保存されるのかを確かめた。その後，実際に雪結晶で作製したレプリカを用いて雪結晶の表面模様の保存状態を確かめるとともに，その 3 次元的な構造を調べた。

### 1.2.2 本論文の構成

本論文は全部で 4 章からなる。詳細を次に述べる。なお，図 1.2 に各章の概略を示している。

第 1 章では，雪結晶の形状についてその概略を解説する。また，雪結晶レプリカを用いて雪結晶の形状を調べた報告を列挙するとともに，従来のレプリカ作製法の問題点とその問題点を解決する手段として光硬化性樹脂を用いる必要性，および本研究の目的を述べる。最後に，本論文の構成を述べている。

第 2 章では，実験方法を述べる。まず，雪結晶レプリカの作製に適していると判断し，本研究で雪結晶レプリカの作製に使用した光硬化性樹脂の性能を述べる。また，光硬化性樹脂による雪結晶レプリカ作製法の概要を述べる。次に，光硬化性樹脂の硬化特性を実験的に調べるときの実験方法，レプリカの転写精度を調べるときの実験方法，および実際に雪結晶で作製したレプリカの測定を行うときの測定方法を述べる。

第 3 章では，実験結果と考察を述べる。まず，光硬化性樹脂の硬化特性を実験的に調べた結果から，雪結晶レプリカを作製するときの樹脂硬化の最適条件を検討する。次に，基準物体を用いて高さが  $1\ \mu\text{m}$  程の凹凸の保存状態を実験的に調べた結果からレプリカの転写精度を評価する。その後，実際に雪結晶で作製したレプリカを観察して，レプリカにおける雪結晶の表面模様の保存状態を検討するとともに，その測定結果から雪結晶の枝の 3 次元的な形態を検討する。また，レプリカの測定方法の有効性も検討する。

第 4 章では，本研究の結果をまとめ，結論とする．

付録では，小・中学校や高等学校の教育活動で使用する教材を開発することを目的として，雪結晶のレプリカから雪結晶表面の 3 次元的な形状をラピッドプロトタイプングの光造形法で再構築した造形品を作製した結果を述べる．

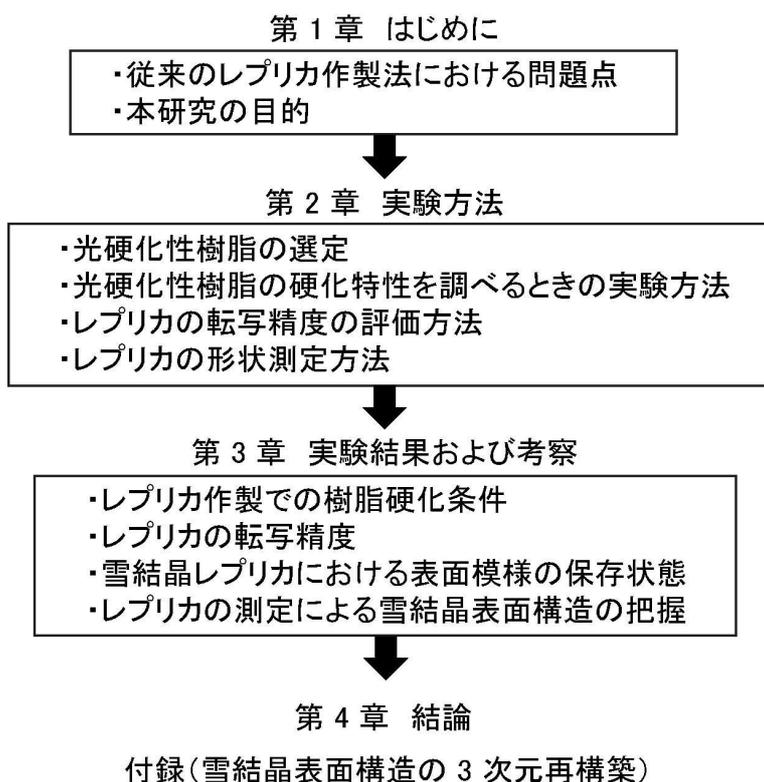


図 1.2 各章の概略.



# 第 2 章

## 実験方法

## 2.1 光硬化性樹脂を用いた雪結晶レプリカの作製方法

### 2.1.1 レプリカの外觀

本研究において，雪結晶レプリカの作製は次に述べる 2 通りの方法で行い，それぞれの方法で作製したレプリカの測定により雪結晶表面構造の把握を試みた。

1 番目は，光硬化性樹脂を用いて雪結晶を樹脂層の内部に包埋することで，雪結晶の全面を保存したレプリカ（以後，これを樹脂包埋レプリカと呼ぶ）を作製する方法である．この方法で雪結晶のレプリカが作製できることは柳（2005）で報告した．図 2.1 に，樹脂包埋レプリカの外觀を示す．このレプリカでは 2 枚の透明アクリル板の間に光硬化性樹脂の樹脂層があり，樹脂層中の空洞として雪結晶の形状を保存する（図 2.1a, 2.1b）．また，硬化後の色彩が透明な光硬化性樹脂を用いることで，レプリカの形状を光学的手段で容易に識別できるレプリカを作製する（図 2.1c）．

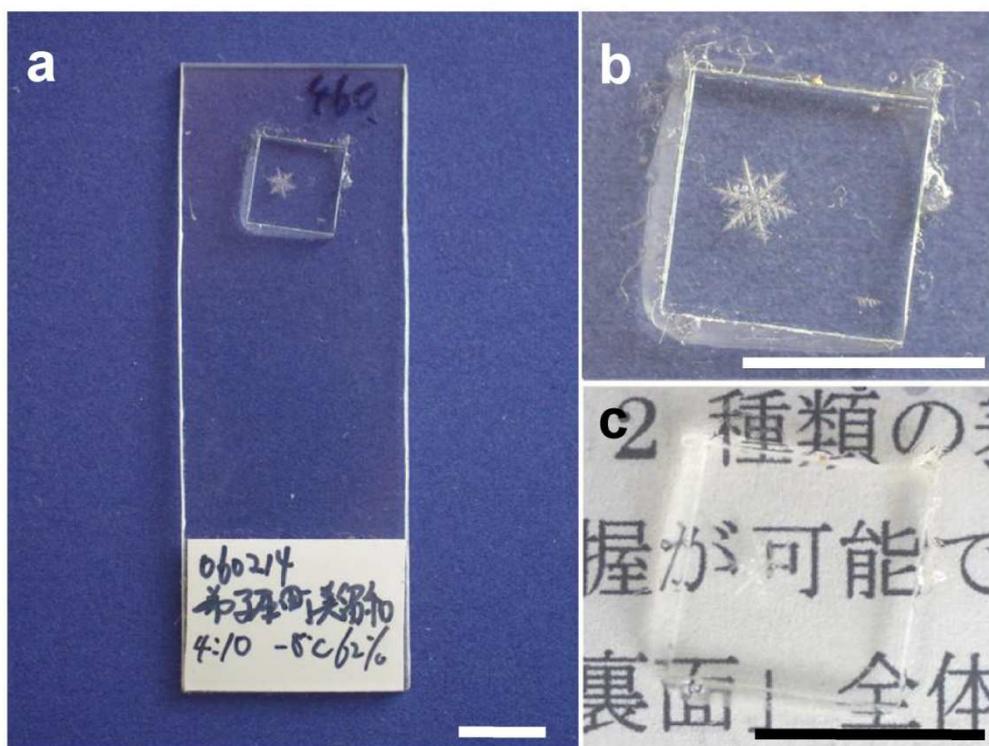


図 2.1 柳（2005）により作製した雪結晶の樹脂包埋レプリカ．a: 外觀，b: 拡大像，c: 樹脂層の透明性を示す写真．Bar = 10 mm.

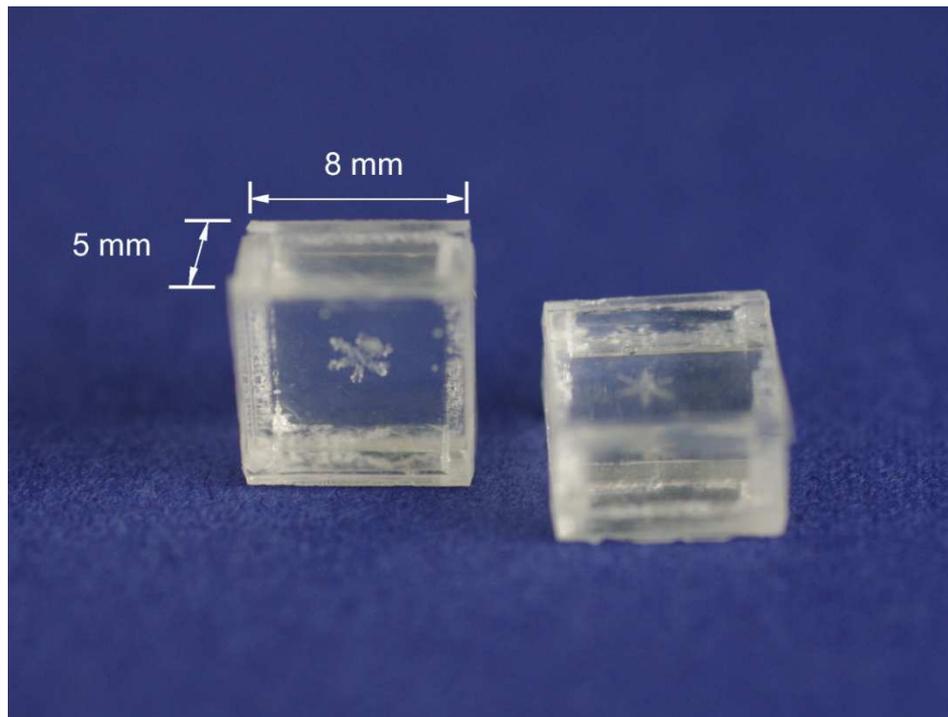


図 2.2 柳 (2009) により樹脂層の厚さを数 mm にして作製した雪結晶の樹脂包埋レプリカ.

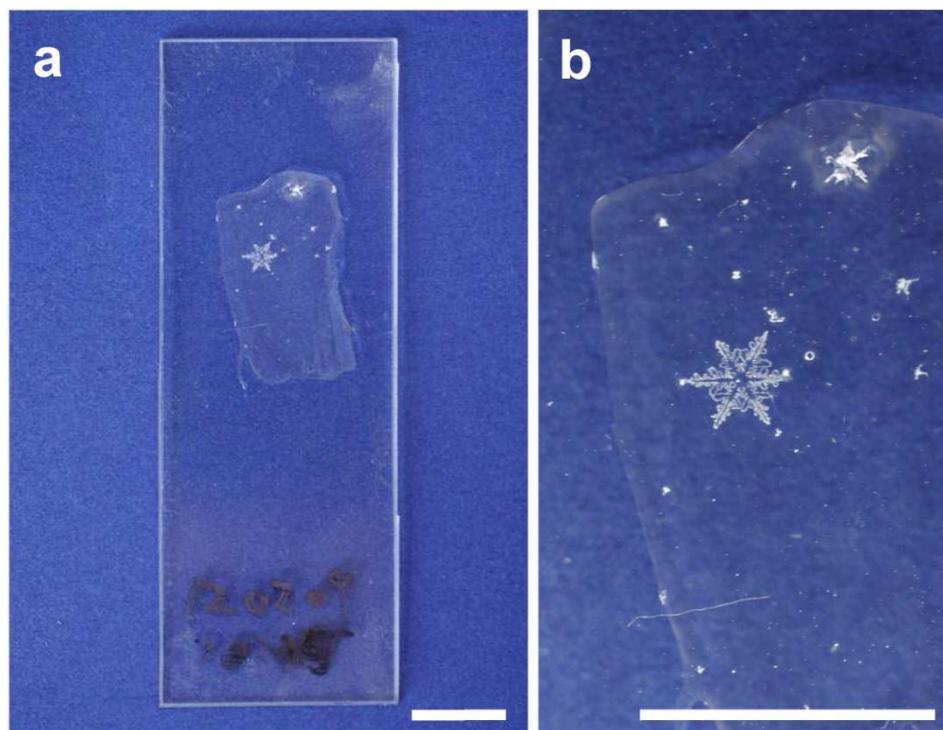


図 2.3 試作した雪結晶の片面レプリカ. a: 外観, b: 拡大像. Bar = 10 mm.

また、図 2.2 は、柳 (2009) により樹脂層の厚さを数 mm にして作製した樹脂包埋レプリカの外観である。このように、樹脂包埋レプリカでは雪結晶を包埋する樹脂層を厚くすることで、レプリカにおける雪結晶の形状を側面からも観察できる試料を作製できることがわかっている。

樹脂包埋レプリカを用いると、雪結晶の立体的な形態を光学顕微鏡で容易に調べることができ、かつレプリカにおける任意の部分を拡大してその形状を測定することで、雪結晶のどの部分にどのような表面構造があるのかを調べることができると考えた。ただし、柳 (2005) では、レプリカ作製での樹脂硬化条件とレプリカの転写精度の検討は不十分であったため、これらを詳しく調べる必要があった。

そこで、本研究では、樹脂硬化条件とレプリカの転写精度を実験的に調べた上で、樹脂包埋レプリカを雪結晶表面の 3 次元的な構造を調べるのに用いることにした。樹脂包埋レプリカの作製には、柳 (2005) と同様にアクリル系の可視光硬化型樹脂 (型式 LCR0208, 東亜合成) を使用した。

2 番目のレプリカ作製の方法は、雪結晶の表面構造を転写・保存した部分が露出しているレプリカ (以後、これを片面レプリカと呼ぶ) を作製する方法である。樹脂包埋レプリカにより雪結晶の表面構造を調べる場合、レプリカは樹脂層の内部に存在するため、樹脂層内の空洞の表面形状を精度良く測定することが重要であると考えられた。本研究では、その測定方法の検討も必要であると考えられた。そこで本研究では、雪結晶の片側表面を樹脂への付着痕跡として保存することで雪結晶の片面レプリカを作製し、表面形状の測定に用いられる既存の手法で片面レプリカの形状を把握するとともに、これにより識別した雪結晶表面構造の特徴を樹脂包埋レプリカでの測定結果と比較することにした。

図 2.3 に、片面レプリカの外観を示す。この片面レプリカは、表面構造の観察に用いられるスンプ法と呼ばれる手法 (谷口・上田, 1933) を雪結晶に適用して作製したレプリカである。片面レプリカでは、図 2.3b に示したように表面構造を転写・保存した部分が露出しているため、SEM やレーザ顕微鏡といった表面形状の観察・測定に用いられる既存の手法でレプリカの形状を精度良く調べることができる。この片面レプリカの作製には、樹脂包埋レプリカの作製に用いたのとは異なる種類の光硬化

性樹脂であるポリエー・ポリチオール系の紫外線硬化型樹脂（型式 NOA81, Norland 社）を使用することにした。このため、本研究では片面レプリカの作製方法についても樹脂硬化条件とレプリカの転写精度を実験的に調べた。

## 2.1.2 使用した光硬化性樹脂の種類

本研究において、片面レプリカの作製ではポリエー・ポリチオール系の紫外線硬化型樹脂を、樹脂包埋レプリカの作製ではアクリル系の可視光硬化型樹脂を使用することにした。これらのうち、紫外線硬化型樹脂は光学レンズの接着剤として、また、可視光硬化型樹脂は液晶セルの仮止め剤として市販されている光硬化性樹脂である。

柳（2005）では、市販されている数種類の光硬化性樹脂で雪結晶レプリカの作製を試みた上で樹脂包埋レプリカの作製に適する樹脂として可視光硬化型樹脂を選定している。また、雪結晶レプリカの作製に要求される樹脂の性能を挙げている。ここで改めて、今回雪結晶レプリカの作製に使用する光硬化性樹脂について、樹脂を選定したときの検討点をまとめると、次の 6 点になる。

- 1) 親水性の低い光硬化性樹脂を用いる方が、液状の光硬化性樹脂と接触した雪結晶に光硬化性樹脂への溶解による変形が生じ難いため形状保存性の良いレプリカを作製できる。
- 2) 気温が 0 °C 以下でも高い流動性を維持している光硬化性樹脂の方が、雪結晶表面の細部まで樹脂が速やかに浸入することで形状保存性の良いレプリカを作製できる。
- 3) 反応性に優れ短時間に硬化する光硬化性樹脂を用いる方が、より短時間に樹脂硬化を終えることでレプリカ作製の作業を効率良く進めることができる。また、レプリカ作製時に昇華・蒸発、あるいは光硬化性樹脂への溶解で生じる雪結晶の変形を最小限に止めることができる。
- 4) 硬化反応に伴う発熱が少ない光硬化性樹脂を用いる方が、樹脂の硬化発熱で雪結晶が融解する危険性が低い。
- 5) 片面レプリカの作製に使用する光硬化性樹脂は表面硬化性に優れている必要が

ある.

- 6) 樹脂包埋レプリカの作製に使用する光硬化性樹脂は、硬化後の色彩が透明であり、かつ吸水性を備えている必要がある。また、厚膜硬化性に優れることも重要である。

これらのうち、1) に挙げた親水性が低いことは、レプリカを作製するときに光硬化性樹脂への溶解により雪結晶が変形するのを最小限に止めるために必要な性能である。既に 1.1.3 項で述べたように、従来雪結晶レプリカの作製に用いられてきたレプリカ液を用いる手法では、レプリカ液の溶媒が水を溶解することが原因で形状保存性が損なわれる問題が指摘されてきていた。このため、光硬化性樹脂を雪結晶レプリカの材料に用いた場合も、親水性の低い光硬化性樹脂を用いる方が形状保存性の良いレプリカを作ることができると考えられる。

なお、本研究で片面レプリカの作製に使用している紫外線硬化型樹脂は、水と混和性のない樹脂であることがメーカーから示されている ( Norland 社, Material safety data sheet )。一方、樹脂包埋レプリカの作製に使用している可視光硬化型樹脂は、成分中にアクリル酸 2 - ヒドロキシプロピルを 0.7 % 含んでおり ( 東亜合成(株), Material safety data sheet )、このアクリル酸 2 - ヒドロキシプロピルは水と相溶性のある成分である。しかしながら、従来の手法では、レプリカ液の溶媒である二塩化エチレンに 20℃で 0.5 % の水の溶解度があり、レプリカ液に雪結晶を浸漬した後、溶媒の揮発・風乾に数時間をかけて作製したレプリカで微細な表面模様が保存されないことが問題にされていた ( Kobayashi, 1955; Iwai, 1986 )。このため、光硬化性樹脂を雪結晶レプリカに用いた場合、その樹脂に従来のレプリカ液と同程度の水の溶解度があったとしても、樹脂硬化を短時間に終えることで、従来よりも形状保存性の良いレプリカを作ることができると考えられる。

検討点 2) に挙げた樹脂の流動性は、硬化前は液状である樹脂の粘度により判断できる。本研究における片面レプリカおよび樹脂包埋レプリカの作製では、メーカーのカタログで 24℃ ( 25℃ ) における粘度が 3.0 Pa s と記載されており、室温下では低粘度であることが示されている光硬化性樹脂を使用している。検討点 3) の硬化反応

性が高く短時間に硬化する光硬化性樹脂を用いることは、作業効率のみならず、レプリカ作製中の雪結晶の変形を最小限に止める上で重要である。しかしながら、短時間に硬化する光硬化性樹脂は単位時間あたりの硬化発熱が大きいと考えられ、4) で述べている硬化発熱が少ない樹脂を用いる方が良いことと相反することになる。このため、本研究ではメーカーが指定する使用法では秒単位で硬化する光硬化性樹脂を選定し、その樹脂を照射光強度の調節により少しずつ硬化させることで、硬化発熱を抑えた樹脂硬化をより短時間に行うようにしている。

検討点 5) と 6) は、片面レプリカと樹脂包埋レプリカにおけるそれぞれの形状特徴から要求される樹脂の性能である。片面レプリカの作製では、雪結晶と接触していない部分の樹脂が大気中に露出した状態で樹脂硬化を行うため、表面硬化性の良い光硬化性樹脂を使用する必要がある。このとき、樹脂包埋レプリカの作製で使用するアクリル系の可視光硬化型樹脂は、酸素による重合阻害で樹脂表面の硬化不足が生じるため片面レプリカの作製には適していない。このため、片面レプリカの作製には、表面硬化性に優れるポリエーテル・ポリチオール系の紫外線硬化型樹脂を選定した。

樹脂包埋レプリカの作製に使用する光硬化性樹脂で硬化後の色彩が透明であることは、樹脂層中の空洞として保存される雪結晶の構造を光学的手段で観察する上で重要である。なお、可視光硬化型樹脂の硬化後の色彩は 2.1.1 項で図 2.1c に示したように、雪結晶を包埋している樹脂層を通して反対側の文字が識別できることから透明度が良いことがわかる。

樹脂包埋レプリカで硬化後の樹脂に吸水性があることは、雪結晶の融解で生じた水が樹脂層を通過して大気中へ蒸発する際に必要な性能である。また、厚膜硬化性に優れることは、雪結晶を厚みのある樹脂層の中に包埋するというレプリカの形状から要求される樹脂の性能であり、この厚膜硬化性に優れる光硬化性樹脂は透過性に優れる可視光で硬化する樹脂である。このため、樹脂包埋レプリカの作製には可視光硬化型の光硬化性樹脂が適していることになる。これらの 1) ～ 6) に挙げた性能を備えていれば、本研究で使用した樹脂に限らず、他の種類の光硬化性樹脂でも雪結晶の片面レプリカまたは樹脂包埋レプリカの作製に使用することができると考えられる。

### 2.1.3 片面レプリカの作製方法

図 2.4 に、紫外線硬化型樹脂を用いて雪結晶の片面レプリカを作製する方法を示す。なお、雪結晶の片面レプリカの作製方法とその転写精度は、Tamaki *et al.* (2012) で報告している。

片面レプリカの作製では、まず、スライドガラスに紫外線硬化型樹脂を 20  $\mu\text{l}$  滴下した後均一に塗布し ( 図 2.4a ), 次に、雪結晶を小筆の毛先で採取して樹脂表面に載せる ( 図 2.4b )。紫外線硬化型樹脂は、予め屋外に静置しておくことで屋外の気温と同程度に調整したものを使用する。その後、雪結晶を載せたスライドガラスを湿剤として雪を入れた低温槽 ( 型式 SC-C925, ツインバード社 ) 内に静置し、一定時間の紫外線照射による樹脂硬化を行う ( 図 2.4c )。ここまでの手順は氷点下の屋外で行う。紫外線の光源には UV-B ランプ ( 型式 RV-1026, レプロ社 ) を使用する。紫外線照射による樹脂硬化を低温槽内で行うのは、雪結晶を載せたスライドガラスを高湿度の環境に置くことで、樹脂が硬化する間の昇華・蒸発による雪結晶の変形を抑えるためである。樹脂硬化の後、室温下で雪結晶を融解・蒸発させると片面レプリカが完成する ( 図 2.4d )。この手順で作製した片面レプリカの外観を 2.1.1 項で図 2.3 に示している。

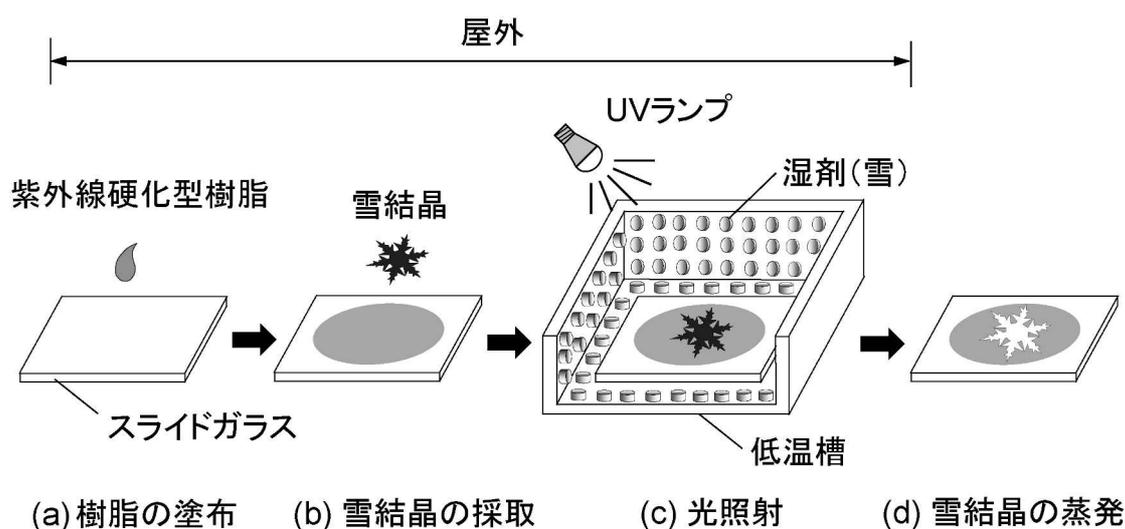


図 2.4 雪結晶の片面レプリカの作製手順 ( Tamaki *et al.*, 2012 を一部改変 )。

## 2.1.4 樹脂包埋レプリカの作製方法

図 2.5 に、可視光硬化型樹脂を用いて雪結晶の樹脂包埋レプリカを作製する方法を示す。これは柳（2005）と同じ方法である。なお、筆者は柳ら（2015）で、樹脂包埋レプリカの作製における樹脂硬化条件とレプリカの転写精度を報告している。

樹脂包埋レプリカの作製では、まず、透明なアクリル系樹脂板（以下、アクリル板と呼ぶ）に小筆の先で雪結晶を採取した後、可視光硬化型樹脂を 20  $\mu\text{l}$  滴下する（図 2.5a）。可視光硬化型樹脂は予め屋外に静置しておくことで屋外の気温と同程度に調整したものを使用する。次に、滴下した液状の樹脂が雪結晶の全面を覆ったことを確認してから、もう 1 枚のアクリル板を滴下した樹脂の上に被せ、2 枚のアクリル板の間に液状の可視光硬化型樹脂が充填しその内部に雪結晶が浸漬していることを確認する（図 2.5b）。その後、アクリル板の上方から可視光を一定時間照射し樹脂を硬化させる（図 2.5c）。可視光の光源には電球型蛍光灯（型式 EFA 12ED, (株) 東芝）を使用する。これら一連の作業は雪結晶の融解が生じない温度環境で行う。樹脂が硬化した後、図 2.5c で作製した試料を室温下に静置することで雪結晶は融解して水になり、数週間後には硬化した可視光硬化型樹脂内を通過して大気中に蒸発する。

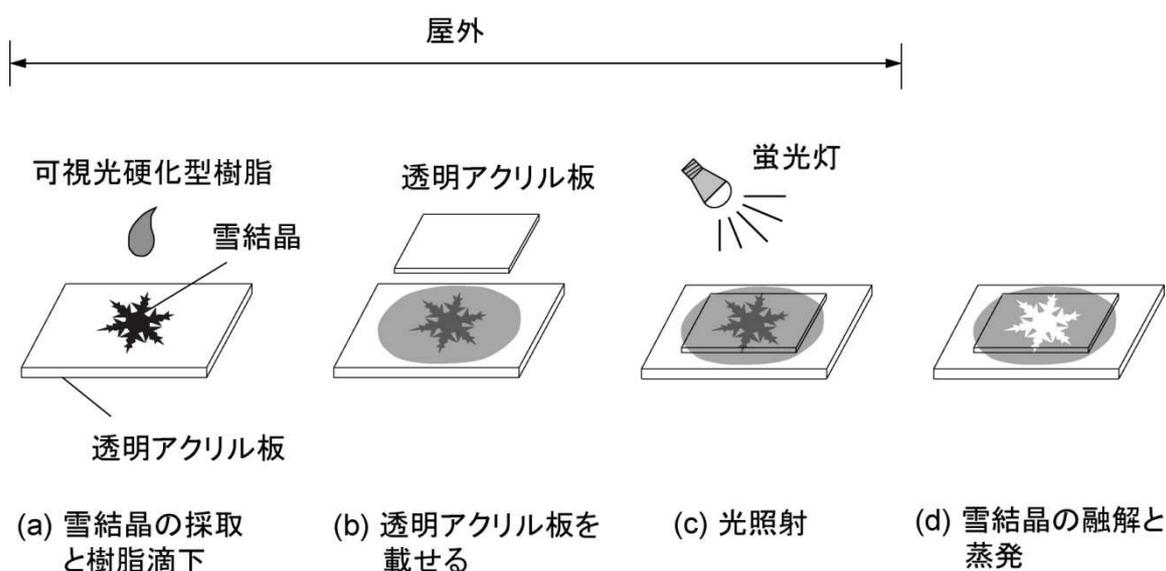


図 2.5 雪結晶の樹脂包埋レプリカの作製手順（柳ら，2015）。

その結果、樹脂層の内部に空洞として存在する雪結晶のレプリカを作ることができる ( 図 2.5d ). この樹脂包埋レプリカの外観を 2.1.1 項で図 2.1 に示している.

## 2.2 光硬化性樹脂の硬化特性の把握方法

### 2.2.1 紫外線硬化型樹脂

光硬化性樹脂の樹脂硬化は紫外線や可視光線の照射によって進行し、その硬化反応は発熱を伴う. 一方、雪結晶レプリカの作製では、硬化発熱による融解を防ぐため、雪結晶の温度を  $0^{\circ}\text{C}$  以下に保った状態で樹脂硬化を行う必要がある. そこで本研究では、レプリカの作製に使用する紫外線硬化型樹脂、または可視光硬化型樹脂を雪結晶のレプリカ作製と同じ手順で硬化させたときの硬化反応に伴う樹脂の温度変化を測定し、その結果から、それぞれの樹脂を用いた雪結晶レプリカの作製における樹脂硬化の最適条件を検討した. このときの実験方法を次に述べる.

図 2.6 に、紫外線硬化型樹脂を用いて雪結晶の片面レプリカ作製と同じ手順で樹脂硬化を行い、そのときの樹脂表面の温度変化を測定した実験装置の概要を示す. 実験では、雪結晶でのレプリカ作製と同様に、気温と同程度の温度に調整した  $20\ \mu\text{l}$  の紫

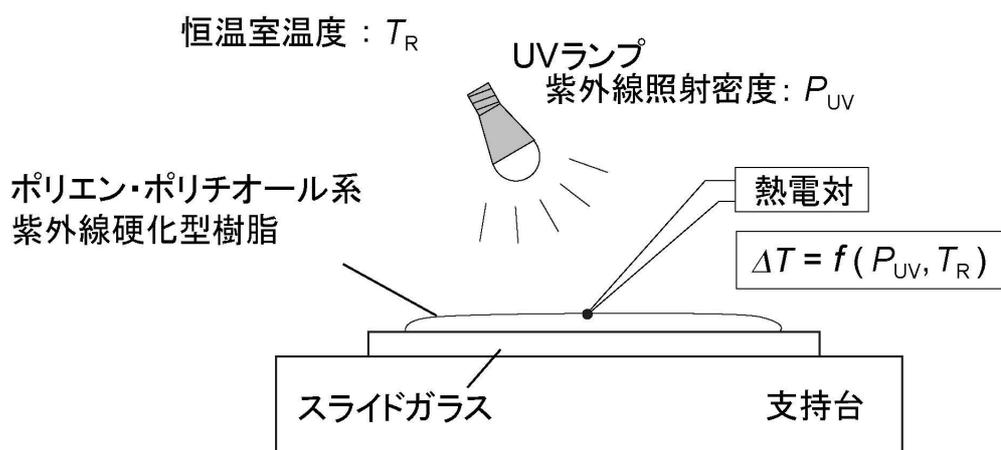


図 2.6 紫外線硬化型樹脂による樹脂温度の測定実験 ( Tamaki *et al.*, 2012 ).



図 2.7 実験装置全体像.

表 2.1 実験条件 (Tamaki *et al.*, 2012).

光硬化性樹脂	ポリエン・ポリチオール系紫外線硬化型樹脂 NOA81, Norland 社 粘度 : 0.3 Pa s ( 25 °C ) 硬化後の体積収縮率 -6 %
滴下量	20 $\mu$ l
UV 照射密度 $P_{UV}$	0.05 ~ 1.0 mW cm <sup>-2</sup>
照射時間	50 min
熱電対	K 型 , $\phi$ 50 mm
気温 $T_R$	-20, -10, 0, 10, 20 °C

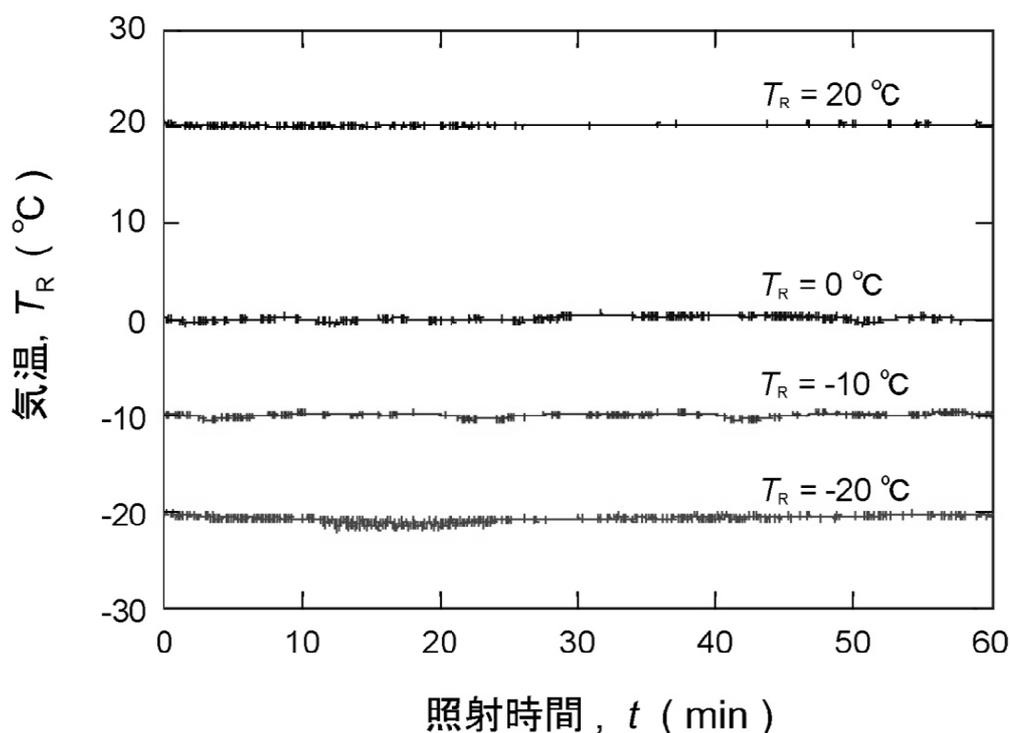


図 2.8 恒温室内の気温  $T_R$  の温度変化.

外線硬化型樹脂をスライドガラスに塗布した後、樹脂表面に K 型熱電対（素線径  $50 \mu\text{m}$ ）の測温部を接触させた。その後、紫外線照射による樹脂硬化を行った。

表 2.1 に、実験条件を示す。実験では、紫外線照射密度  $P_{UV}$  を  $0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 \text{ mW cm}^{-2}$  に設定し各照射密度で樹脂硬化を行うことで、紫外線照射密度が硬化反応に及ぼす影響を調べた。また、各紫外線照射密度による樹脂硬化を  $-20, -10, 0, 10, 20 \text{ }^\circ\text{C}$  の各気温で行い、低温環境が硬化反応に与える影響を調べた。なお、実験では、光源の高さを変えることで樹脂に照射される紫外線の照射密度を調節した。樹脂に照射される紫外線の照射密度はデジタル紫外線強度計（型式 YK-35UV, ルートロン・エレクトロニクス社）を用いて測定した。

図 2.7 は、実験装置の全体像である。実験では、紫外線照射を 50 分間継続し、その間の硬化反応に伴う樹脂表面の温度変化を熱電対を用いて測定した。図 2.8 は、実験を行ったときの気温である。この実験は、気温  $T_R$  を  $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$  の範囲で制御した恒温室内で行った。

## 2.2.2 可視光硬化型樹脂

図 2.9 に、可視光硬化型樹脂を用いて雪結晶の樹脂包埋レプリカ作製と同じ手順で樹脂硬化を行い、そのときの樹脂内部の温度変化を測定した実験装置の概要を示す。実験方法は片面レプリカを対象として行ったものと同様であるが、この実験では、液状の可視光硬化型樹脂の内部に K 型熱電対（素線径 50  $\mu\text{m}$ ）を挿入してから透明アクリル板で液状の樹脂を覆い、その後、可視光を一定時間照射して硬化反応に伴う樹脂内部の温度変化を測定した。実験では、雪結晶でのレプリカ作製と同様に気温と同程度の温度に調整した液状の可視光硬化型樹脂を用い、樹脂の硬化は気温  $T_R$  を  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  の範囲で制御した恒温室内で行った。照射光強度は光源の高さを変えることで調節し、支持台上での照射光強度をデジタル照度計（型式 LX-1330D, 株式会社カスタム）を用いて測定した。

表 2.2 に、可視光硬化型樹脂を用いた場合の実験条件を示す。樹脂の滴下量は 60  $\mu\text{l}$  とし、可視光の照射は 50 分間継続した。透明アクリル板の厚さは、2.4.2 項で後述する雪結晶の樹脂包埋レプリカの 3 次元形状測定に用いる試料を考慮して 1 mm とした。

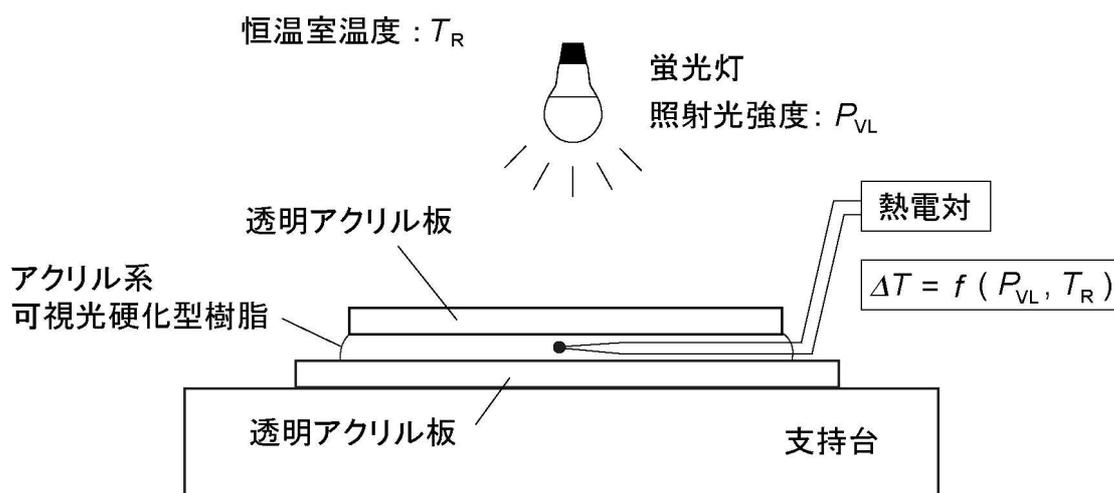


図 2.9 可視光硬化型樹脂による樹脂温度の測定実験（柳ら，2015）。

表 2.2 実験条件 ( 柳ら, 2015 ).

光硬化性樹脂	アクリル系可視光硬化型樹脂 LCR0208, 東亜合成 ( 株 ) 粘度 : 0.3 Pa s ( 24 °C ) 硬化後の体積収縮率 -6.7 %
透明アクリル板	L10 × W10 × t1 mm L76 × W26 × t1 mm
滴下量	60 μl
可視光源	電球型蛍光灯 EF A 12 ED, ( 株 ) 東芝
照射光強度 $P_{VL}$	1000 ~ 10000 lux
照射時間	50 min
熱電対	K 型, φ50 mm
気温 $T_R$	-20, -10, 0, 10, 20 °C

## 2.3 レプリカの転写精度の評価方法

### 2.3.1 転写精度の評価

光硬化性樹脂により雪結晶のレプリカを作製する場合、流動性に優れる樹脂を用いる方が、雪結晶を浸した後、雪結晶表面の細部まで速やかに樹脂が浸入することで形状保存性の良いレプリカを作ることができると考えられる。このことは、2.1.2 項でレプリカを作製する樹脂を選定するときの検討点として挙げており、本研究では、メーカーのカタログで 24 °C ( 25 °C ) における粘度が 0.3 Pa s と記載されている光硬化性樹脂を流動性に優れる樹脂として選定し、レプリカの作製に用いている。

しかしながら、雪結晶レプリカの作製は気温が 0 °C 以下の屋外で樹脂の温度を気温と同程度に調製した上で行うため、実際にレプリカを作製するときの樹脂の粘度はカタログに記載されている値よりも高くなっており、流動性が劣化していることが考えられる。この場合、雪結晶表面の微細な凹部または溝状部に樹脂が浸入し難くなり転写不良の原因になる。また、レプリカの形状には樹脂の硬化収縮が影響を及ぼすことも考えられる。

そこで、雪結晶の片面レプリカと樹脂包埋レプリカの作製に使用するそれぞれの光硬化性樹脂について、気温が 0 °C 以下での粘度を調べることにした。また、表面に微細な正弦波状溝が加工されている金属製の粗さ標準片を基準物体として用い、その正弦波状溝の形状と気温が 0 °C 以下で作製した標準片のレプリカの形状を比較した。これらの結果を検討して、雪結晶レプリカの作製に使用する樹脂により気温が 0 °C 以下で作製したレプリカの転写精度を評価した。

### 2.3.2 樹脂粘度の測定方法

光硬化性樹脂の粘度の測定では、間接的な測定法であるが少量の試験液による測定が可能な Line spread test (Nicosia and Robbins, 2007) を用いた。液状の樹脂の粘度を測定する方法として、例えば、日本工業規格では回転粘度計による測定方法 (JIS K 7117-1) が示されている。この JIS K 7117-1 では直径が 90 mm ~ 92 mm で高さが 115 mm ~ 160 mm のビーカーに液状の樹脂を満たし、恒温槽を用いてそのビーカー内の樹脂温度を  $\pm 0.2$  °C の範囲に保った状態で粘度を測定する。このため、1 回の測定で 700 ml 以上の液状樹脂を使用する。

今回、光硬化性樹脂の粘度を測定するのは、気温が 0 °C 以下で雪結晶のレプリカ作製に用いる樹脂の流動性がどの程度劣化するのかを調べるためである。このため、粘度の測定は気温が 0 °C 以下の恒温室で、雪結晶でのレプリカ作製と同じ様に樹脂の温度を気温と同程度に調整した上で行うことにした。この場合、測定で使用する樹脂の量はなるべく少ない方が、樹脂の温度を気温と同程度に調整する時間が短くなるため、粘度の測定を効率良く行うことができる。また、測定で使用する樹脂の量が少ないことは、光硬化性樹脂の購入費用を抑えるとともに、資源を有効に利用するという点でも望ましいことである。そこで、光硬化性樹脂の粘度の測定には少量の試験液による測定が可能な Line spread test を用いることにした。

図 2.10 に、粘度測定装置の概要を示す。測定装置 (図 2.10a) は、一定容量の液体を貯蔵する①円筒環、円筒環を設置する②ガラス板、円筒環を持ち上げる③滑車、ガラス板の下に設置した④同心円スケールで構成されている。なお、円筒環の中心位置は同心円スケールの中心と一致している。測定原理は、円筒環内を一定容量の液体

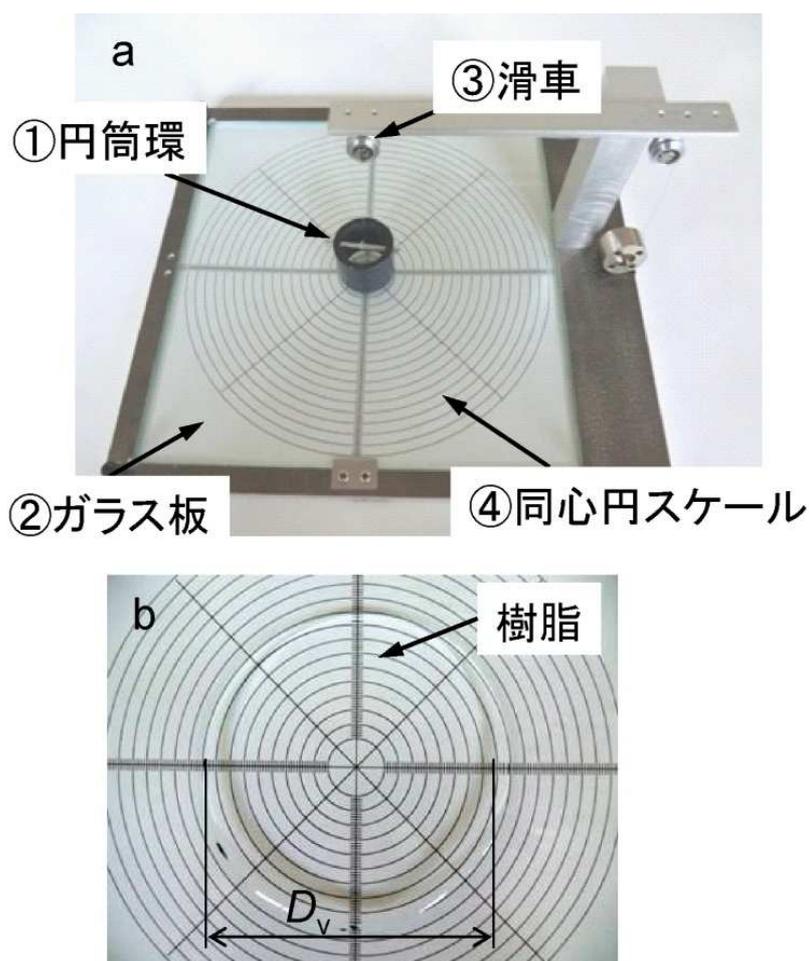


図 2.10 粘度の測定. (a) 粘度測定装置, (b) 粘度評価方法 (柳ら, 2015).

で満たした後, 円筒環を一定速度で引き上げることで液体がガラス表面を同心円状に流動する現象に基づいている.

図 2.10b は, 流動が終了したときの例である. 液体の広がり直径  $D_v$  を同心円スケールで測定し, その測定値から粘度  $\mu$  を推定した.

表 2.3 に実験条件を示す. 内径 20 mm の円筒環に 1 ml の紫外線硬化型樹脂, または可視光硬化型樹脂を充填し, 拡散時間 1 分後の広がり直径  $D_v$  を  $45^\circ$  間隔で測定した値の平均値を粘度推定に用いた. また,  $25^\circ\text{C}$ での粘度が表示されている粘度計較正用シリコーン液 (型式 Element 14 PDMS 10-JC, TSF 451-50, TSF 451-100, TSF

451-1000, MOMENTIVE, および 型式 SN-4, SN-6, SN-7, アズワン (株) ) を使用し, 25 °Cでの Line spread test により  $\mu$  と  $D_V$  の関係式を求めた. この関係式とそれぞれの光硬化性樹脂の各気温における  $D_V$  の測定結果から光硬化性樹脂の粘度を推定した.

表 2.3 樹脂粘度の測定条件 ( 柳ら, 2015 ).

基準粘度液	シリコーン液 0.01, 0.05, 0.1, 0.49, 1, 3, 5 Pa s ( 25 °C )
光硬化性樹脂	アクリル系可視光硬化型樹脂 ( LCR0208 ) ポリエー・ポリチオール系紫外線硬化型樹脂 ( NOA81 )
円筒環	内径 20 mm, 高さ 23 mm
気温 $T_R$	-20, -10, 0, 10, 25 °C
樹脂容量	1 ml
拡散時間	1 分間

### 2.3.3 粗さ標準片を用いた転写精度の評価方法

粗さ標準片によるレプリカの作製には, 触針式表面形状測定器の較正に使用される金属製粗さ標準片 ( 型式 E-MC-S10A, (株)東京精密 ) を使用した. この粗さ標準片の算術平均粗さは  $0.44 \mu\text{m Ra}$  であることがメーカーから示されている. 標準片表面には微細な正弦波状溝が加工されており, この形状が三角波状であると仮定した場合,  $0.44 \mu\text{m Ra}$  という数値から溝の深さを推定すると  $1.76 \mu\text{m}$  となる.

今回, レプリカにより雪結晶の表面構造を調べる目的は, 従来行われてきた光学顕微鏡による観察で雪結晶の表面模様として認識されてきた雪結晶表面の凹凸について, その 3 次元的な構造を明らかにすることである. 既に 1.2.1 項で述べたように, レプリカを用いて雪結晶の表面模様の構造を調べるためには, 高さが  $1 \mu\text{m}$  程の凹凸がその相似形をどの程度維持した状態でレプリカに転写・保存されるのかを把握しておくことが必要であると考えられた. また, 2.3.1 項で述べたように, 光硬化性樹脂により作製するレプリカでは, 樹脂の流動性の劣化が原因で雪結晶表面の微細な凹部

または溝状部に樹脂が浸入し難くなりレプリカの形状保存性が損なわれることが考えられた。そこで、本研究で粗さ標準片を用いてレプリカの転写精度を調べる際には、標準片表面の凹凸の高さが  $1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$  であり、かつ、その凹凸の形状が溝状である粗さ標準片を基準物体に選定した。

図 2.11 に粗さ標準片によるレプリカの作製方法を示す。まず、 $30\ \mu\text{l}$  の紫外線硬化型樹脂を標準片表面に塗布、または  $150\ \mu\text{l}$  の可視光硬化型樹脂を標準片上のモールドに注入する ( 図 2.11a )。次に、紫外線または可視光の照射による樹脂硬化を行う ( 図 2.11b )。その後、標準片から樹脂硬化物を剥離してレプリカを得る ( 図 2.11c, 2.11d )。なお、紫外線硬化型樹脂を用いた場合は、樹脂硬化後に支持台を接着してから樹脂硬化物を剥離した ( 図 2.11c )。光照射による樹脂硬化は  $0.2\ \text{mW cm}^{-2}$  の紫外線、または  $7000\ \text{lux}$  の可視光で行い、光照射は 20 分間継続した。それぞれの光硬化性樹脂によるレプリカの作製は、気温  $T_R$  を  $-20, -10, 20\ ^\circ\text{C}$  に設定した恒温室内で行った。

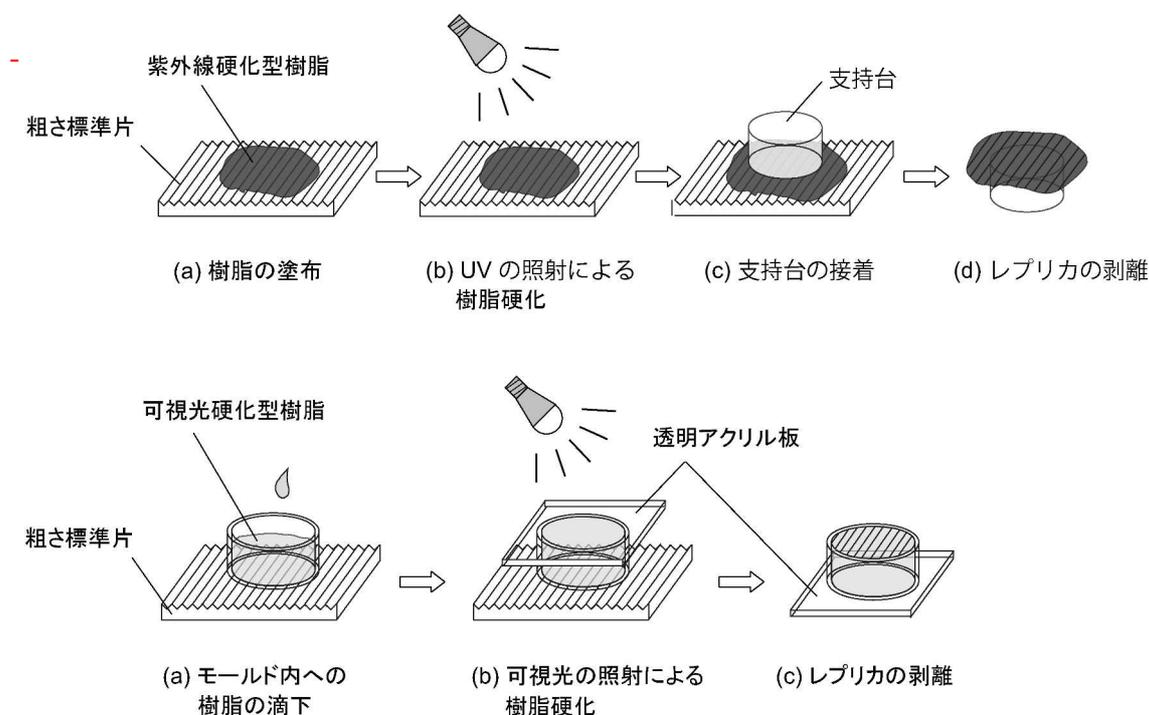


図 2.11 粗さ標準片によるレプリカの作製方法。

粗さ標準片およびそのレプリカの形状測定では、表面の 3 次元的な形状を明瞭に検出するためレプリカに白金蒸着を施した後、レーザ顕微鏡（型式 VK-9700, キーエンス）を用いて高さの違いを色の違いで表した等高線画像と表面輪郭曲線を取得した。また、SEM を用いて標準片とレプリカの表面を観察した。白金蒸着には、真空蒸着装置（型式 IB-3, エイコーエンジニアリング社）を使用し、9.3 Pa ~ 13.3 Pa の真空度で 15 分間の蒸着を行った。

図 2.12 に、等高線画像と表面輪郭曲線の取得に使用したレーザ顕微鏡の外観を、表 2.4 にレーザ顕微鏡の仕様を示す。レーザ顕微鏡の測定精度は、z 方向の測定における繰り返し精度（標準偏差： $\sigma$ ）は  $0.014 \mu\text{m}$ , xy 方向の測定における繰り返し精度（ $3\sigma$ ）は  $0.020 \mu\text{m}$  である。レーザ光源は点光源であり、観察視野内を  $1024 \times 768$  ピクセルに分割してスキャンし、各ピクセル毎の反射光を受光素子で検出する。測定では、対物レンズを z 軸方向に駆動し、スキャンを繰り返すことで各ピクセルの z 軸位置毎の反射光量を取得する。この反射光量が最も高い z 軸位置を焦点として、高さ情報と反射光量の検出を行う。これにより、観察視野内の全体に焦点の合った光量超深度画像と高さ情報を含む 3 次元データを取得する。



図 2.12 測定装置（型式 VK-9700, キーエンス）。

表 2.4 レーザ顕微鏡の仕様 ( 柳ら, 2015 ).

顕微鏡	カラー 3D レーザ顕微鏡 VK-9700/9710 ( 株 ) キーエンス		
	× 10	× 20	× 50
対物レンズ倍率	× 10	× 20	× 50
測定範囲 $\mu\text{m}$			
X	1350	675	270
Y	1012	506	202
ビームスポット径 ( 参考値 $\mu\text{m}$ )	2.97	1.48	0.59
被写界深度 $\mu\text{m}$	4.53	1.91	0.45

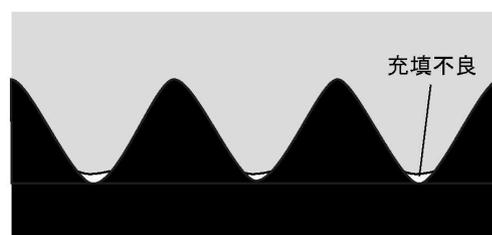
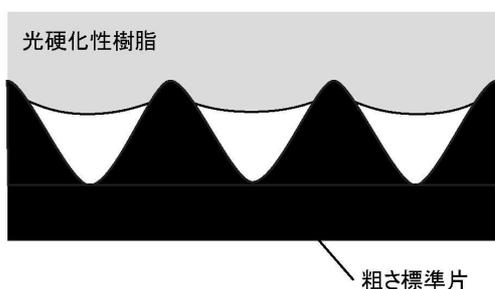
今回の実験では、レーザ顕微鏡に付属の 50 倍の対物レンズを使用して xy 方向における  $270 \times 202 \mu\text{m}$  の視野を確保し、 $0.45 \mu\text{m}$  の被写界深度で測定を行い等高線画像と表面輪郭曲線を取得した。

図 2.13 に、粗さ標準片のレプリカで標準片表面の正弦波状溝がどのように転写・保存されるのかを予想したときの転写挙動の模式図を示す。標準片表面に塗布または標準片上に滴下した光硬化性樹脂は、標準片表面の正弦波状溝の凸部と接触した後、重力と表面張力の働きで溝の底部へ向かって浸入すると考えられる ( 図 2.13① )。このとき、光硬化性樹脂の流動性が劣化している場合は、溝の底部まで樹脂が十分に浸入しないことで充填不良による転写不良が生じることが考えられる ( 図 2.13② )。この場合、レプリカにおける正弦波状溝の形状は、溝の深さが標準片よりも小さくなると予想される。

また、レプリカにおける正弦波状溝の形状は、光硬化性樹脂の硬化収縮の影響も受けることが考えられる。すなわち、樹脂の硬化後に標準片と接着している状態のレプリカでは、硬化収縮のため樹脂内部でレプリカ全体が縮小する方向に応力が働くこと

①光硬化性樹脂の塗布または滴下

②樹脂の浸入と溝底部での充填不良の発生



③硬化収縮の応力による剥離後の変形

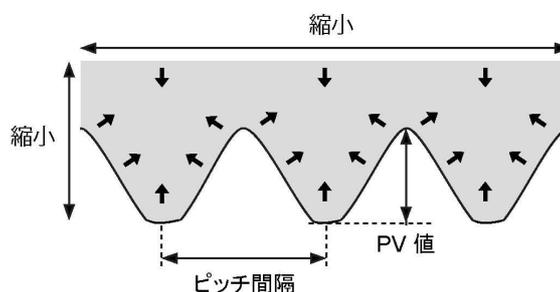


図 2.13 粗さ標準片のレプリカで推測された転写挙動.

が考えられる ( 図 2.13③ ). この場合, レプリカは剥離後に変形し, 正弦波状溝における溝の深さと幅はどちらも標準片より小さくなると予想される. このように, 粗さ標準片のレプリカでは, 転写される正弦波状溝の形状に樹脂の流動性劣化と硬化収縮の両方の影響が現れることが考えられた.

そこで, 転写精度を評価するときには, 図 2.13③ に示したように標準片およびそのレプリカで正弦波状溝のピッチ間隔 ( 正弦波状溝の凹凸の間隔 ) と PV 値 ( 正弦波状溝の凹凸の深さ ) を無作為に抽出した 30 箇所について測定し, その平均値を比較した. これにより, 正弦波状溝の垂直方向と水平方向の形状寸法がどの程度の精度でレプリカに転写・保存されるのかを調べた.

ピッチ間隔の平均値 ( 以後, 平均ピッチと呼ぶ ), および PV 値の平均値 ( 以後, 平均 PV 値と呼ぶ ) の比較において, レプリカでの形状寸法の変化率を検討する場

合は、ピッチ相対誤差  $E_{PI}$  および PV 値相対誤差  $E_{PV}$  のパラメータを導入した。ピッチ相対誤差  $E_{PI}$  は次の式 (2.1) で定義した。

$$E_{PI} = \frac{PI_m - PI_s}{PI_s} = \frac{PI_m}{PI_s} - 1 \quad (2.1)$$

ここで  $PI_m$  はレプリカの平均ピッチ、 $PI_s$  は粗さ標準片の平均ピッチである。レプリカの正弦波状溝における PV 値の相対誤差  $E_{PV}$  についても、ピッチ相対誤差  $E_{PI}$  と同様の定義式を用いた。

また、樹脂の流動性劣化が原因で、粗さ標準片のレプリカにおいてどの程度の頻度で転写不良が生じているのかを調べる場合は、樹脂充填率  $F$  のパラメータを導入した。樹脂充填率  $F$  は次の式 (2.2) で定義した。

$$F = \frac{S_0 - S_1}{S_0} = 1 - \frac{S_1}{S_0} \quad (2.2)$$

ここで  $S_0$  はレプリカの SEM 観察像における画像全体の面積、 $S_1$  は同一の SEM 画像で認められる樹脂の充填不足による転写不良の面積である。これらのパラメータは平均ピッチと平均 PV 値を比較・検討するときに必要なに応じて導入し、転写精度の評価に用いた。

## 2.4 雪結晶レプリカの形状測定方法

### 2.4.1 片面レプリカ

雪結晶で作製したレプリカの形状測定では、まず、雪結晶の片面レプリカで雪結晶の表面構造が転写・保存されている部分の形状測定を行った。次に、樹脂包埋レプリカで雪結晶の形態が保存されている樹脂層内部の空洞の形状測定を試みた。片面レプリカおよび樹脂包埋レプリカの形状測定には、レプリカの転写精度評価で用いたのと同じ機材のレーザ顕微鏡を使用した。これにより、雪結晶表面の 3 次元的な構造を把握するとともに、樹脂包埋レプリカの測定におけるレーザ顕微鏡の有効性を検討し

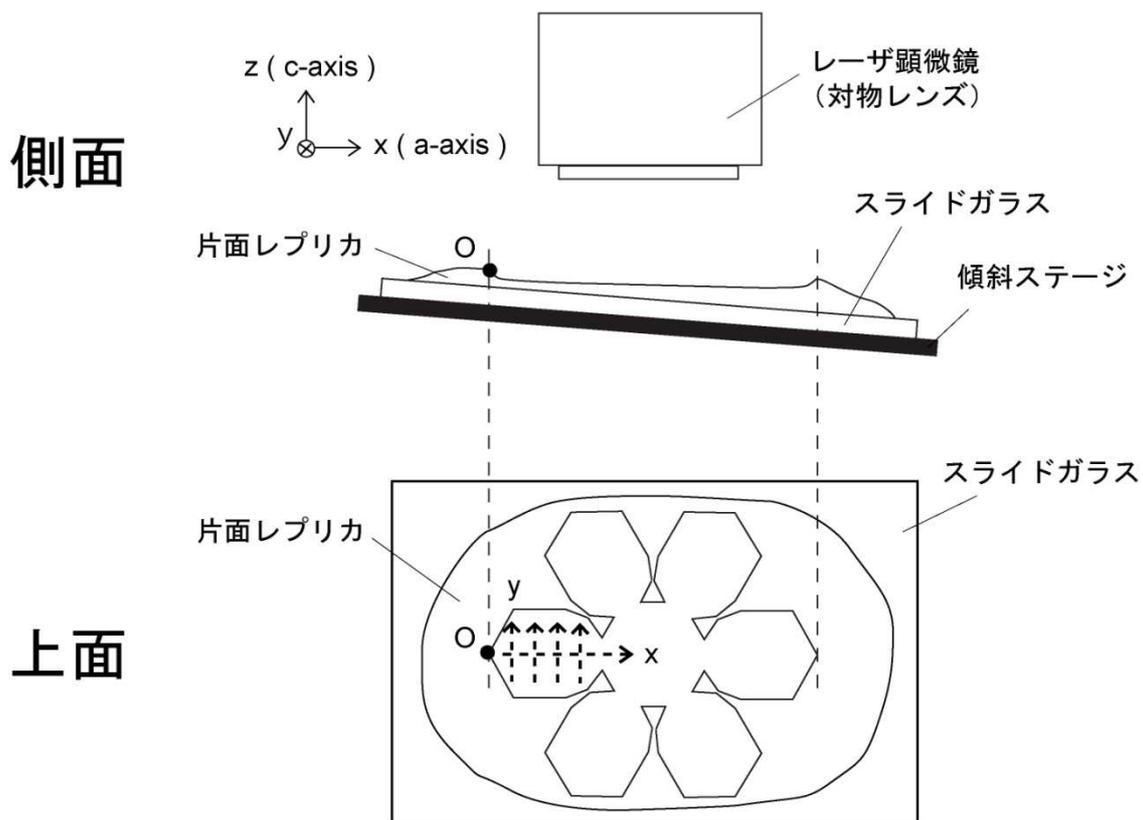


図 2.14 片面レプリカの形状測定方法. ここでは, 主枝先端を基準点とした例を示す. 測定における  $x$ , および  $z$  方向は, レプリカにおける雪結晶の形状の  $a$  軸, および  $c$  軸の方向に対応する.

た. 以下に片面レプリカでの形状測定方法を述べる.

図 2.14 に, 片面レプリカの形状測定方法を示す. 片面レプリカの形状測定では, まず, 2.1.3 項で図 2.4 に示した手順で雪結晶の片面レプリカを作製した後, レプリカに白金蒸着を施した. これは, 硬化後の色彩が透明である紫外線硬化型樹脂にレーザービームを照射したときに生じる樹脂内部からの反射光の影響を除くためである. 白金蒸着には粗さ標準片のレプリカに白金蒸着を行ったのと同じの真空蒸着装置を使用し, 粗さ標準片のレプリカに蒸着を行ったときと同じ条件である  $9.3 \text{ Pa} \sim 13.3 \text{ Pa}$  の真空度で 15 分間の蒸着を行った.

次に, 白金蒸着後のレプリカを  $x$  および  $y$  方向の 2 方向に沿った角度調節が可

能な傾斜ステージ ( $\theta\alpha\beta$  軸小型薄型ステージ, 型式 KKD-60C, SIGMA) に載せて雪結晶の形状保存部をレーザー顕微鏡で観察し, その観察で認められたレプリカ表面の平坦な部分を水平の基準面として傾斜ステージの角度を調節した. なお, ここで水平の基準面とするレプリカ表面の平坦な部分は, 図 2.14 で示したようにレプリカの作製に雪の板状結晶を用いた場合, その板状結晶の底面が保存されている部分に相当する. また, このように底面が保存されている部分を水平の基準面としてレプリカの角度を調節した場合, 測定におけるレプリカの高さ ( $z$ ) 方向の寸法は雪結晶での  $c$  軸方向 ( $c$ -axis) の寸法に対応することになる. 測定では, レプリカにおける雪結晶の主枝先端または結晶中心を基準点 ( $O$ ), 主枝に沿った  $a$  軸 ( $a$ -axis) を  $x$  方向とし,  $x$  および  $y$  方向の 2 方向に沿ってレプリカの表面輪郭曲線を取得した.

## 2.4.2 樹脂包埋レプリカ

樹脂包埋レプリカの形状測定では, 樹脂内の空洞として保存されているレプリカの形状を機械的に損傷せず測定を行うために, 非接触プローブ式の表面形状測定器としてレーザー顕微鏡を使用した. なお, 今回の実験では, 樹脂内部の空洞表面の微細な形状を測定するためには空洞前面の光硬化性樹脂層の厚みをできるだけ薄くすることが重要であると考え, 光硬化性樹脂層の厚さが  $150\ \mu\text{m}$  程の樹脂包埋レプリカを作製して測定に用いた. そのレプリカの外観を, 図 2.1 に例示している.

図 2.15 に, 樹脂包埋レプリカの形状測定方法の概要を示す. 厚さ  $150\ \mu\text{m}$  程度の樹脂層の内部に雪結晶のレプリカが空洞として存在しており, 光硬化性樹脂層の上面と下面が厚さ  $1\ \text{mm}$  の透明アクリル板で覆われている. レーザ顕微鏡は, レーザビームを試料に照射し, 試料表面の正反射光強度が最大となる上下方向 ( $z$  方向) 位置を検出することで試料表面のプロファイルを測定する. 従って, 本来は, 大気中に露出している試料の表面形状の測定を想定している. しかしながら, レーザビームスポットの設定位置を注意深く調整することで空洞表面の形状を測定することが可能となる. 樹脂包埋レプリカの形状測定にはこの手法を採用した. この場合, レーザビームは大気中 (媒質 1) から透明アクリル板 (媒質 2) および光硬化性樹脂 (媒質 3) に到達し, 雪結晶レプリカすなわち空洞部 (媒質 1) の上面で反射し, 再度

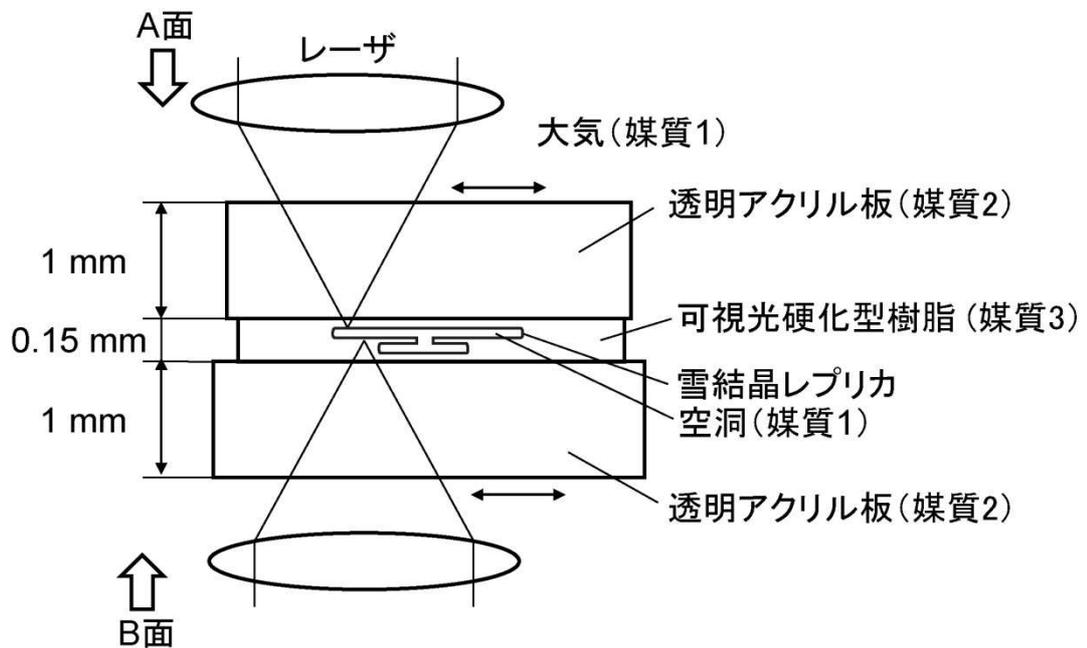


図 2.15 樹脂包埋レプリカの 3 次元形状測定方法 (柳ら, 2015 を一部改変).

透明アクリル板 (媒質 2) を通過して大気 (媒質 1) に戻る.

ところで, 樹脂包埋レプリカの作製には, 光硬化性樹脂としてアクリル系の光硬化性樹脂を使用しているため, 媒質 2 と媒質 3 は同一の光学特性とみなすことができる. すなわち, レーザビームの光路は, 大気 (媒質 1) からアクリル樹脂 (媒質 2) 内への進行, 媒質 2 と媒質 1 の境界面における反射, 媒質 2 から媒質 1 への進行となり, 測定中に光路が変化することのない安定した光学特性を確保することができる.

今回の測定では, レプリカとして保存した雪結晶の直径が 1.5 mm 程度であることを考慮して, 雪結晶の全体形状を測定する場合には対物レンズの倍率を 10 倍 (視

野  $1.350 \times 1.012 \text{ mm}$  ) に設定し、測定する領域を重複するように走査した。その後、重複部分のデータを重ね合わせることで 1 つのファイルを作成し雪結晶レプリカ全体の 3 次元形状を構築した。このとき、表 2.4 によれば、対物レンズ倍率が 10 倍のときの被写界深度は  $4.53 \mu\text{m}$  なので、この値が  $z$  方向測定精度を決定する。なお、雪結晶レプリカの表面形状を詳細に測定する場合には、20 倍の対物レンズ（被写界深度  $1.91 \mu\text{m}$ ）を用いた。

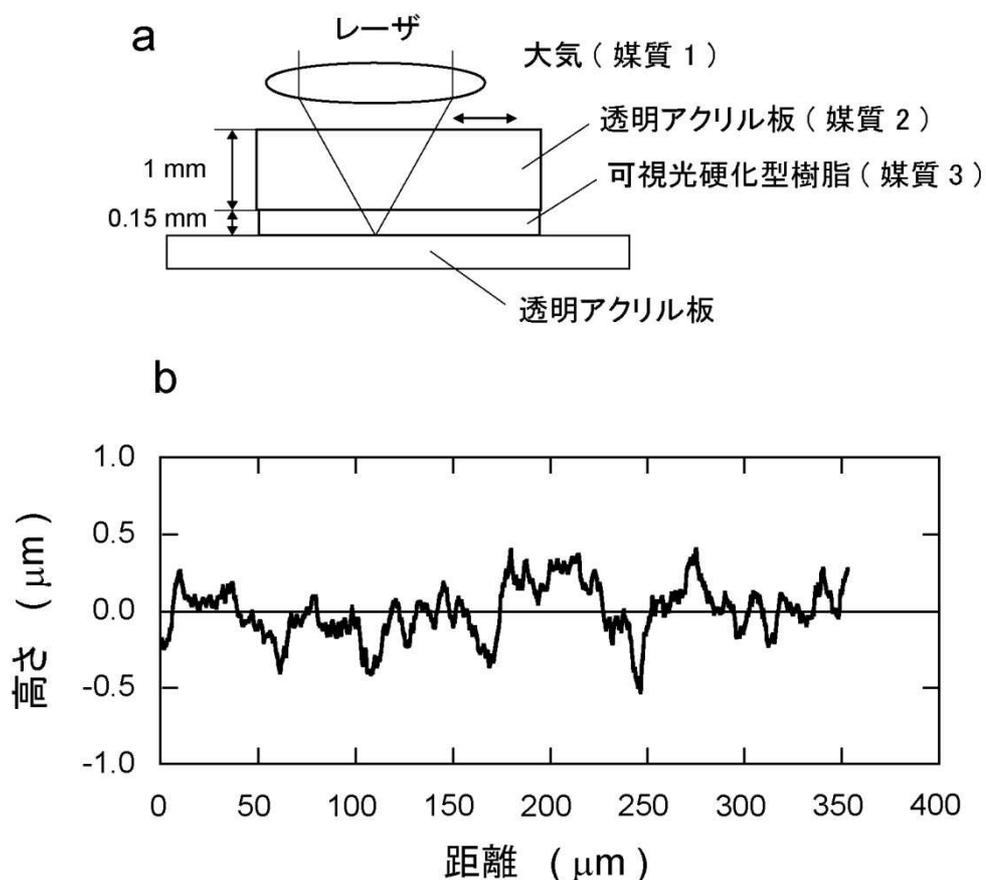


図 2.16 樹脂包埋レプリカの 3 次元形状測定におけるノイズの影響に関する実験方法 (a) とその結果 (b) (柳ら, 2015).

図 2.16 に、レーザ顕微鏡を用いた樹脂包埋レプリカの表面形状測定でのノイズの影響を調べるために行った予備実験の概要 ( 図 2.16a ) とその結果 ( 図 2.16b ) を示す。雪結晶の樹脂包埋レプリカの測定では、透明アクリル板 ( 媒質 2 ) と可視光硬化型樹脂 ( 媒質 3 ) のレーザ光に対する透過率が大气 ( 媒質 1 ) より小さいこと、およびレーザ光が空洞表面で反射するときの反射率が低いことによって、取得する空洞表面のプロファイルでのノイズの影響が著しく大きくなることが考えられた。このため、アクリル板と可視光硬化型樹脂を使って透明物体の表面形状測定を行うことで、測定におけるノイズの影響を調べた。

その結果、図 2.16b に示すように透明物体の平坦な表面に対するノイズは  $\pm 0.5 \mu\text{m}$  の範囲に認められることがわかった。従って、樹脂包埋レプリカの形状測定では測定誤差を  $\pm 0.5 \mu\text{m}$  と考え、 $1 \mu\text{m}$  の単位でレプリカの形状を表す必要があることがわかった。なお、1.2.1 項で前述している通り、本研究では雪結晶表面における高さが数  $\mu\text{m}$  から十数  $\mu\text{m}$  の表面凹凸の構造を把握することを目的としている。このため、可視光硬化型樹脂によるレプリカの転写精度が問題にならない場合、今回の測定方法でのレーザ顕微鏡の測定精度は雪結晶構造の計測について特に支障をきたすものではないと考えられる。

### 2.4.3 データ処理

樹脂包埋レプリカの形状測定では、レーザ顕微鏡により取得したレプリカ表面の 3 次元プロファイルデータから、z 方向における高さの違いを色の違いで表したカラー等高線図を作成した。

図 2.17 に、カラー等高線図を作成するときのデータ処理のフローチャートを示す。レーザ顕微鏡により取得した 3 次元プロファイルデータは、まず、ノイズを除去するフィルタ処理 ( ガウシアン, DCL・BCL, 単純平均 ) を行ってから、Excel で扱うことができるデータ容量にするため 1 フレームのデータを 1/4 の  $512 \times 384$  (  $2.756 \mu\text{m}/\text{pixel}$  ) に圧縮し、CSV 形式のファイルとして保存した。次に、CSV 形式のファイルを Excel の数値データとして保存した後、分割取得した複数 frame の数値データを結合してから形状保存部のデータのみを抽出し、樹脂包埋レプリカにおける A,

B 各面の形状保存部全体の 3 次元プロファイルを数値データとして 1 つのファイルに保存した。その数値データからカラー等高線図を作成した。

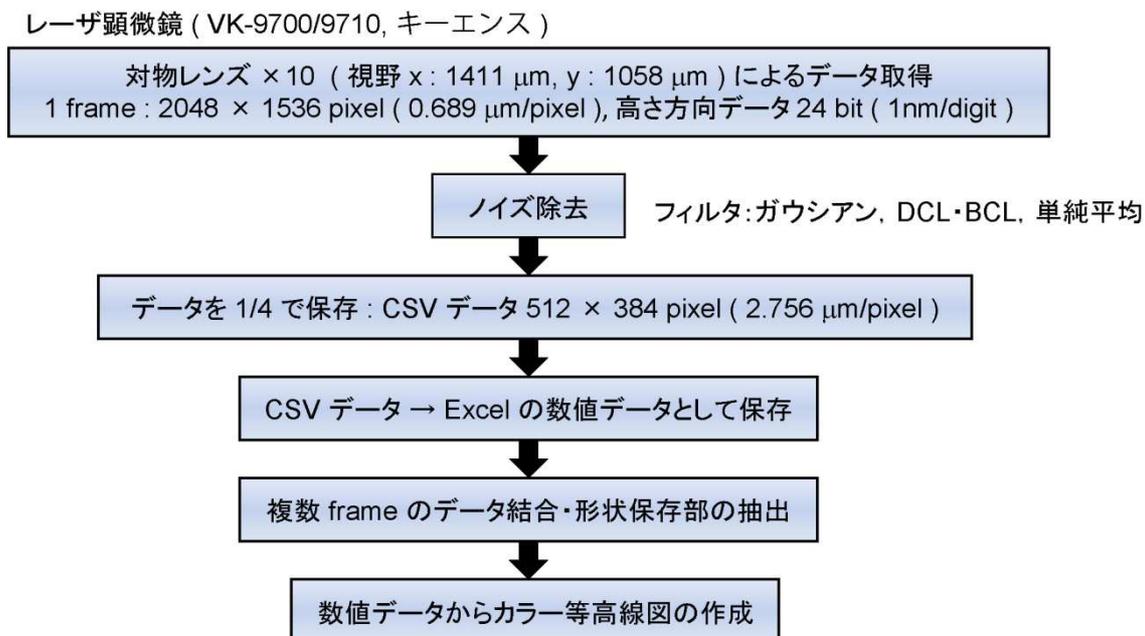


図 2.17 レーザ顕微鏡により取得した 3 次元プロファイルから等高線図を作成するデータ処理のフローチャート。

## 第 3 章

### 実験結果および考察

### 3.1 光硬化性樹脂の硬化特性

#### 3.1.1 紫外線硬化型樹脂

図 3.1 に、片面レプリカの作製に使用した紫外線硬化型樹脂について、気温  $T_R$  が  $20\text{ }^\circ\text{C}$  のときの硬化反応に伴う樹脂表面の温度変化  $\Delta T$  を測定した結果を示す。各紫外線照射密度  $P_{UV}$  において、樹脂表面の温度は紫外線照射を開始すると硬化反応の進行に伴い上昇した。温度上昇がピークを過ぎた後は樹脂温度は緩やかに低下し、やがて一定温度になった。また、硬化反応に伴う最大上昇温度は紫外線照射密度に依存して高くなり、樹脂の温度が最大上昇温度に至るまでの時間は紫外線照射密度が高いほど短くなった。

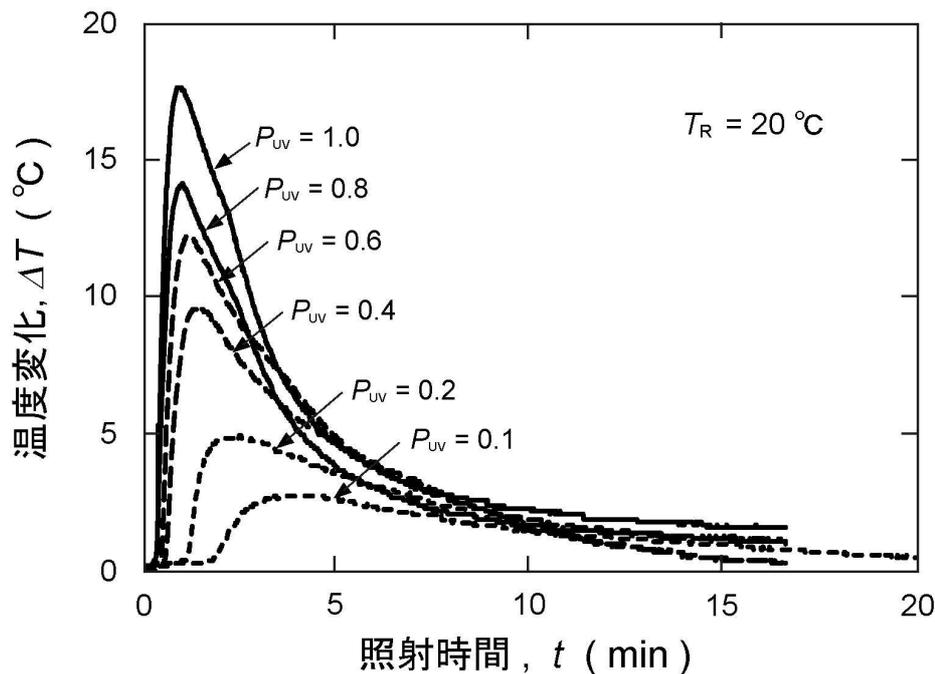


図 3.1 気温  $T_R$  が  $20\text{ }^\circ\text{C}$  のときの紫外線硬化型樹脂の温度変化  $\Delta T$ 。ここで  $P_{UV}$  は紫外線照射密度 ( $\text{mW cm}^{-2}$ ) を示す (Tamaki *et al.*, 2012)。

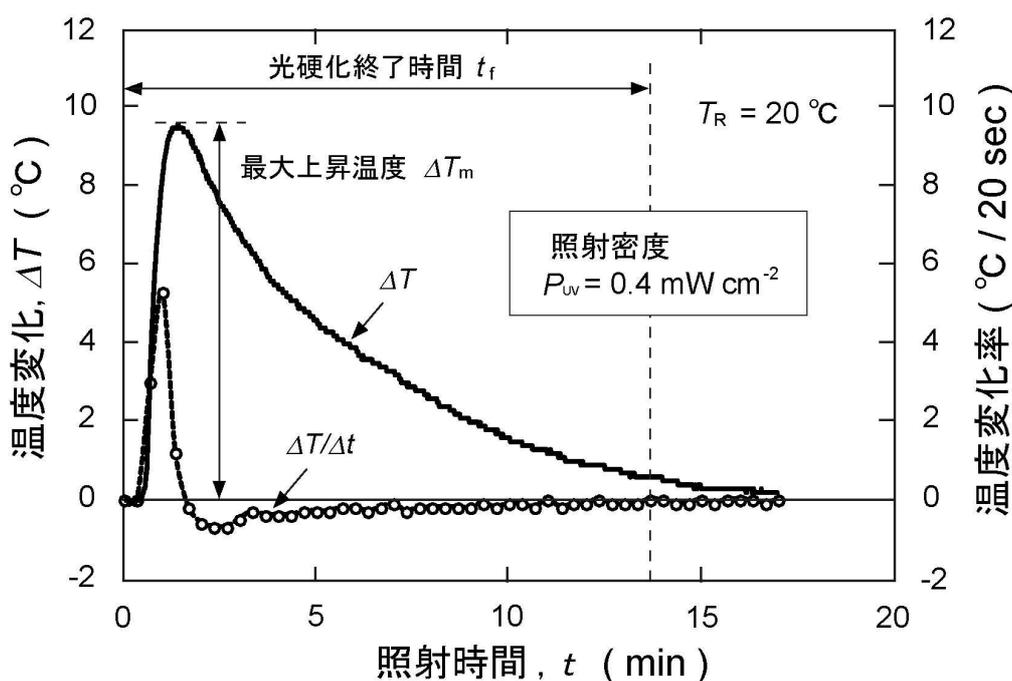


図 3.2 紫外線硬化型樹脂の最大上昇温度  $\Delta T_m$  と光硬化終了時間  $t_f$ . ここで温度変化率 ( $\Delta T/\Delta t$ ) の  $\Delta t$  は、20 秒間における温度変化とした (Tamaki *et al.*, 2012).

光硬化性樹脂の硬化反応に及ぼす照射光強度の影響について、例えば、大田ら (2009) は、示差走査熱量計 (DSC) を用いた熱分析実験を行い、照射光強度が大きいほど硬化反応による発熱量のピーク値が上昇し、また、ピーク値に達するまでの時間が短くなることを報告している。この硬化発熱の挙動は、図 3.1 に示した紫外線硬化型樹脂の温度変化と同一であることから、今回の実験で測定した樹脂の温度変化は、主に紫外線硬化型樹脂の硬化発熱によると考えた。

光硬化性樹脂の硬化反応の DSC を用いた熱分析では、樹脂の発熱が見られなくなることで硬化反応の終了を判定する (並木, 2009)。しかしながら、今回の実験では図 3.1 に示したように、樹脂の温度は紫外線照射開始後にいったん上昇してから下降した後、紫外線照射開始前の温度と一致することはなかった。その原因として、照射光源の輻射熱の影響が考えられた。

そこで、図 3.1 に示した樹脂温度の測定結果から樹脂の硬化特性を詳しく把握する

ために、紫外線照射開始後の温度上昇の最大値を最大上昇温度  $\Delta T_m$ 、紫外線照射開始からいったん上昇した樹脂の温度が下降した後、20 秒間の温度変化が  $0.1\text{ }^\circ\text{C}$  以下になるまでの時間を光硬化終了時間  $t_f$  と定義して調べた。図 3.2 には、紫外線照射密度が  $0.4\text{ mW cm}^{-2}$  の場合の紫外線硬化型樹脂の温度変化を図 3.1 から抽出し、定義したパラメータである  $\Delta T_m$ 、および  $t_f$  を示している。

図 3.3 に、各気温  $T_R$  に対する最大上昇温度  $\Delta T_m$  を示す。最大上昇温度  $\Delta T_m$  は紫外線照射密度  $P_{UV}$ 、および樹脂硬化を行ったときの気温  $T_R$  に依存しており、これらの値が大きいほど最大上昇温度  $\Delta T_m$  も高くなることがわかる。紫外線照射密度が  $0.1\text{ mW cm}^{-2}$  で気温が  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  および  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  での樹脂硬化では、硬化反応によると判断できる明瞭な温度上昇が認められなかったため、図 3.3 に最大上昇温度を示していない。雪結晶の融点である気温が  $0\text{ }^\circ\text{C}$  以下での最大上昇温度は、紫外線照射密度が  $1.0\text{ mW cm}^{-2}$  のときに最も高く、その値は  $4.2\text{ }^\circ\text{C}$  であった。この結果により、紫外線硬化型樹脂を用いた雪結晶の片面レプリカの作製において、 $1.0\text{ mW cm}^{-2}$  の紫外線照射で樹脂硬化を行うときには、気温が  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  以下であれば樹脂の硬化発熱による雪結晶の融解が生じないことがわかった。

また、図 3.3 では、気温が高いほど樹脂の最大上昇温度も上昇する傾向が見られた。このような光硬化性樹脂の硬化反応での温度依存性について、例えば、高瀬 (2007) は、樹脂分子の流動性が関与すると述べている。従って、樹脂の最大上昇温度が気温に依存して高くなったのは、気温が高いほど樹脂分子の分子運動が活発になり、光硬化反応が速やかに進行したためだと考えられる。

図 3.3 において、気温が  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 、および  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  で  $0.1\text{ mW cm}^{-2}$  の紫外線照射密度により樹脂硬化を行った場合には明瞭な樹脂の温度上昇が見られなかった。このため、紫外線硬化型樹脂の硬化反応は紫外線照射密度が  $0.1\text{ mW cm}^{-2}$  以下の場合、気温が  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  以下になると殆ど進行しなくなると考えられる。一方、紫外線照射密度が  $0.1\text{ mW cm}^{-2}$  より高い場合は、いずれの気温でも明瞭な樹脂の温度上昇を検出でき、紫外線照射終了後は十分に硬化した樹脂硬化物を得ることができた。これらの結果により、雪結晶の片面レプリカの作製では、少なくとも  $0.1\text{ mW cm}^{-2}$  より高い紫外線照射密度で樹脂硬化を行う必要があることがわかった。

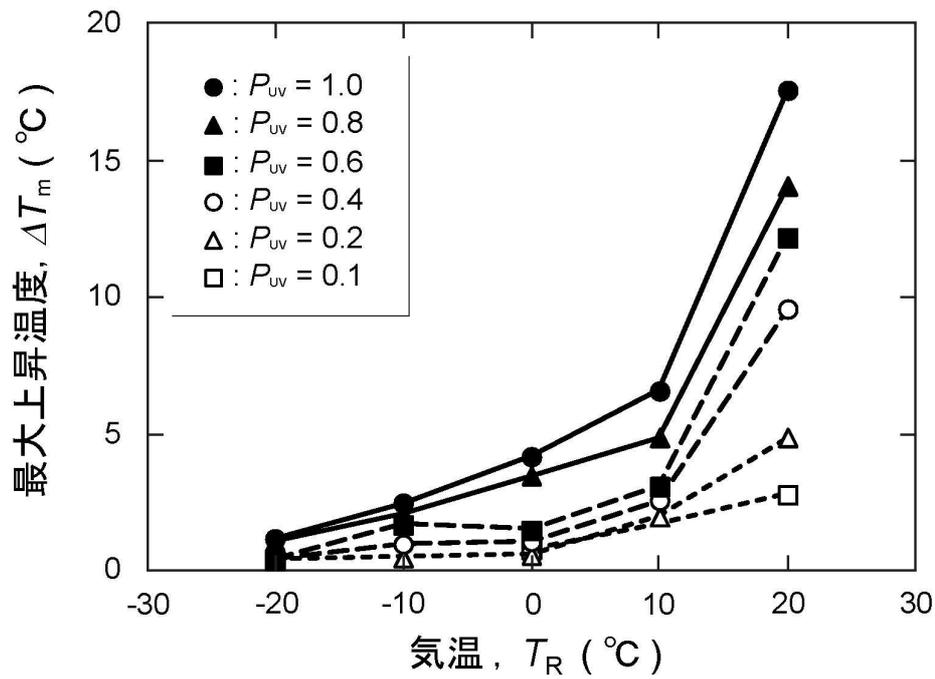


図 3.3 気温  $T_R$  に対する紫外線硬化型樹脂の最大上昇温度  $\Delta T_m$ . ここで  $P_{UV}$  は紫外線照射密度 ( $\text{mW cm}^{-2}$ ) を示す (Tamaki *et al.*, 2012).

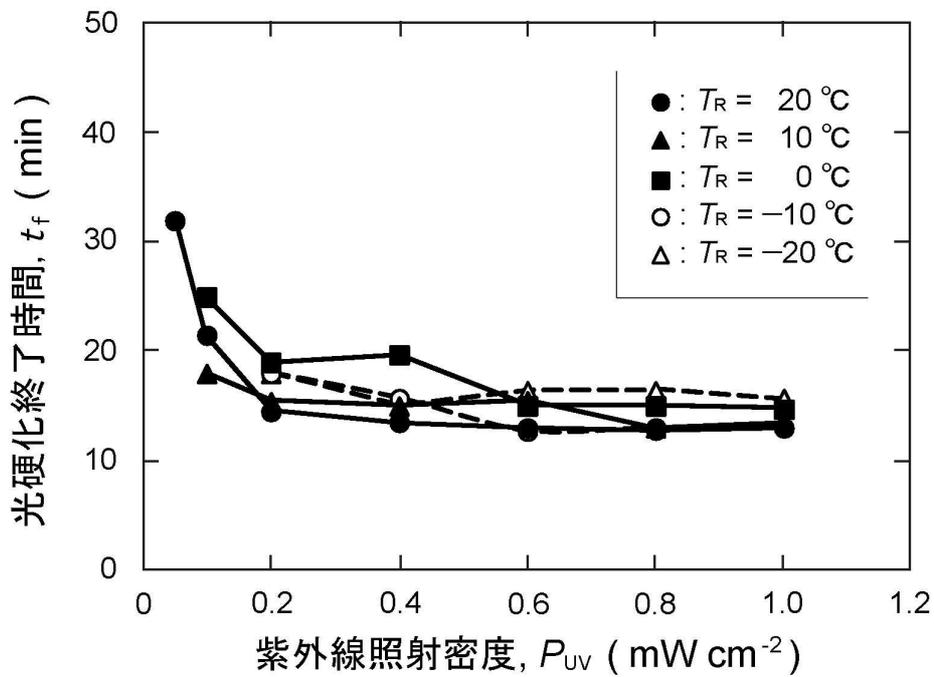


図 3.4 各紫外線照射密度に対する紫外線硬化型樹脂の光硬化終了時間  $t_f$  (Tamaki *et al.*, 2012).

図 3.4 は各紫外線照射密度  $P_{UV}$  に対する光硬化終了時間  $t_f$  を示している。この結果により、紫外線照射密度が  $0.6 \text{ mW cm}^{-2}$  より低い場合は紫外線照射密度に依存して光硬化終了時間  $t_f$  が短くなるが、紫外線照射密度が  $0.6 \text{ mW cm}^{-2}$  以上では紫外線照射密度に依らず光硬化終了時間は 15 分間で一定になることがわかった。

### 3.1.2 可視光硬化型樹脂

図 3.5 は、樹脂包埋レプリカの作製に使用した可視光硬化型樹脂について、恒温室の気温  $T_R$  を  $20^\circ\text{C}$  に設定し、硬化反応に伴う樹脂内部の温度変化  $\Delta T$  を測定した結果である。各照射光強度において、樹脂内部の温度は光照射開始とともに急激に上昇し、光照射を開始してから 1 分 ~ 3 分後に最大値に達した。その後、樹脂温度は緩やかに下降し、やがて一定値になった。気温を変えた場合でも同様の温度変化が観測された。この温度変化の特徴は、図 3.1 に示した紫外線硬化型樹脂を用いて片面レプリカ作製法を対象として行った実験の結果と同様であった。従って、可視光硬化型

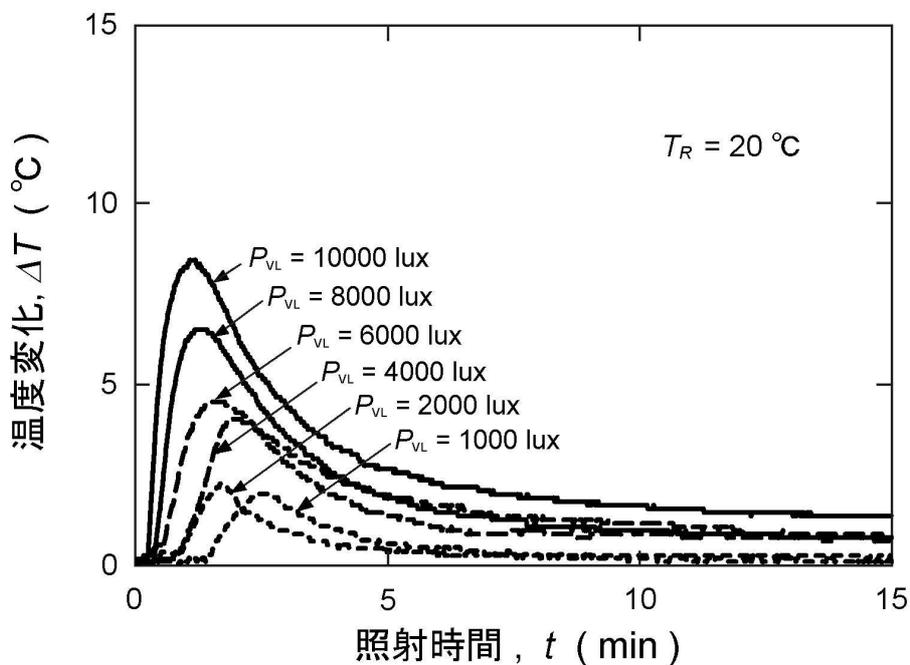


図 3.5 気温  $T_R$  が  $20^\circ\text{C}$  のときの可視光硬化型樹脂の温度変化  $\Delta T$ 。ここで  $P_{VL}$  は照射光強度 (lux) を示す (柳ら, 2015)。

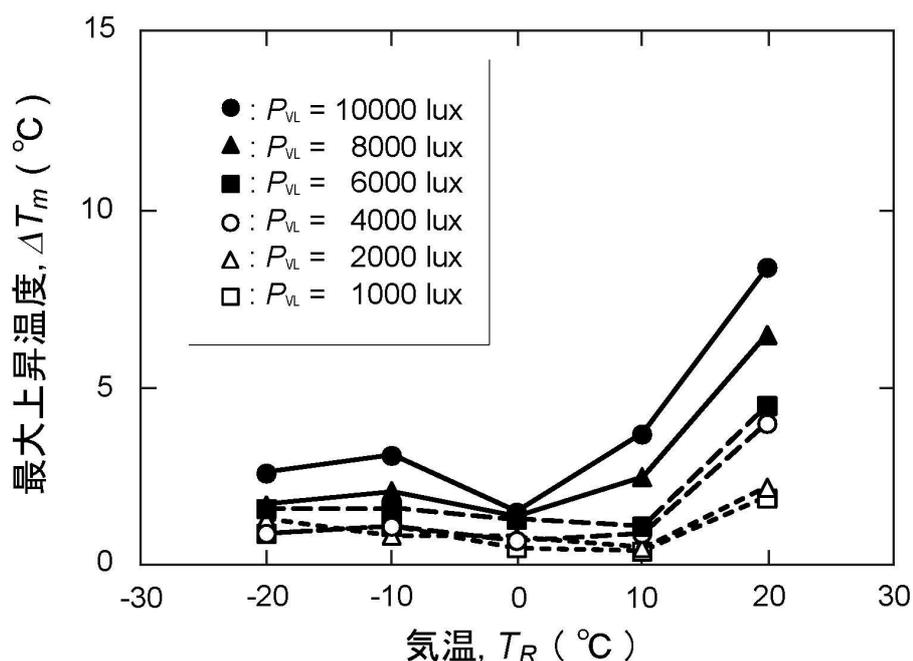


図 3.6 各気温  $T_R$  に対する可視光硬化型樹脂の最大上昇温度  $\Delta T_m$ . ここで  $P_{VL}$  は照射光強度 (lux) を示す (柳ら, 2015).

樹脂で行った実験でも、測定した樹脂内部の温度変化は、主に樹脂の硬化発熱によると考えられた。そこで、可視光硬化型樹脂についても、光照射開始後の温度上昇の最大値を最大上昇温度  $\Delta T_m$ 、光照射開始からいったん上昇した樹脂の温度が下降した後、20 秒間の温度変化が  $0.1^\circ\text{C}$  以下になるまでの時間を光硬化終了時間  $t_f$  と定義して樹脂の硬化特性を調べた。

図 3.6 は、可視光硬化型樹脂の各気温  $T_R$  における樹脂硬化での最大上昇温度  $\Delta T_m$  を示している。多くの場合は照射光強度の増大によって最大上昇温度も高くなる傾向が認められた。この傾向も紫外線硬化型樹脂を対象として行った樹脂の温度変化の測定結果と同様であった。つまり、この結果は、照射光強度を高くすることで可視光硬化型樹脂の光硬化反応が促進されることを示している。雪結晶レプリカの作製を行う気温が  $0^\circ\text{C}$  以下での可視光硬化型樹脂の最大上昇温度に注目すると、照射光強度が  $10000$  lux のときに最大上昇温度は最も高く、その値は  $3.1^\circ\text{C}$  であった。

図 3.6 で最大上昇温度に対する気温の影響に注目すると、 $0^\circ\text{C}$  を境界としてその傾

向が異なっていた。すなわち、気温が  $0^{\circ}\text{C}$  を超える場合は、気温の上昇とともに最大上昇温度が高くなり、樹脂の硬化反応が促進することがわかる。一方、気温が  $0^{\circ}\text{C}$  以下の場合は、照射光強度  $P_{\text{VL}}$  が  $10000\text{ lux}$  の場合を除けば可視光硬化型樹脂の硬化反応は気温の影響をあまり受けないこと、しかしながら、樹脂温度は上昇しており、光硬化反応が確実に進行していることがわかる。この理由として、可視光硬化型樹脂の場合、気温が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で樹脂分子の流動性が低下しても光硬化反応を維持する成分が一定量存在していることが考えられた。

すなわち、可視光硬化型樹脂は、粘度を調整するための希釈剤としてアクリル酸エステルを  $30\% \sim 40\%$  含んでおり（東亜合成（株），Material safety data sheet），アクリル酸エステルは流動性の高い成分であるため（高山，2003），気温が  $0^{\circ}\text{C}$  以下における光硬化反応の活性化に寄与しているものと考えられる。なお，この実験では，液状の樹脂の上に被せたアクリル板が固定されていることで，光照射終了後の樹脂は雪結晶レプリカを作製できる程度に硬化していることがわかっており，気温が  $0^{\circ}\text{C}$  以下

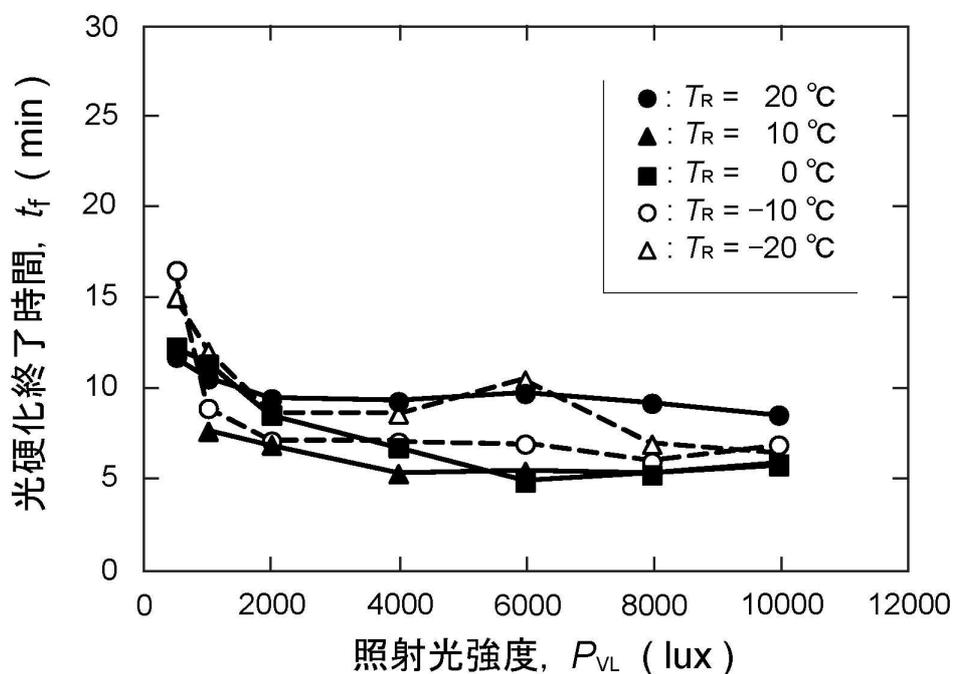


図 3.7 各気温での照射光強度に対する可視光硬化型樹脂の光硬化終了時間  $t_f$  (柳ら，2015)。

の樹脂硬化においても可視光硬化型樹脂が硬化していることを確認している。

図 3.7 は、各気温  $T_R$  での樹脂硬化における照射光強度  $P_{VL}$  に対する光硬化終了時間  $t_f$  を示している。照射光強度が 2000 lux 以下の場合には、照射光強度を大きくすることで光硬化終了時間が短くなることがわかる。しかし、照射光強度が 2000 lux を超える場合では光硬化終了時間に大きな変化は認められなかった。気温の影響についても有意な傾向は見出せず、照射光強度を 2000 lux 以上に設定することで可視光硬化型樹脂の硬化反応は 10 分以内で終了することがわかった。

### 3.1.3 レプリカ作製の最適条件

光硬化性樹脂の硬化反応は発熱を伴い、その硬化反応速度は照射光の波長や強度によって大きく変化する（市村，2002）。このため、光硬化性樹脂は照射光の調節により硬化発熱を抑制した樹脂硬化が可能な樹脂であり、この意味において、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の低温状態を維持して樹脂硬化を行う必要がある雪結晶レプリカの作製に適した材料である（柳，2005）。実際に氷点下の屋外で雪結晶レプリカの作製を行うときには、樹脂を硬化させる照射光の波長を調節するよりも、照射光強度を調節する方が容易である。その照射光強度と照射時間の条件を選定するためには、樹脂の硬化特性を把握した上での検討が必要である。

紫外線硬化型樹脂を用いた片面レプリカの作製において、採取後の雪結晶の変形を最小限に止めるとともに効率的にレプリカを作製するためには、光照射を継続する時間をできるだけ短くすることが重要である。今回の実験において、紫外線硬化型樹脂の光硬化終了時間は、図 3.4 により  $0.6\text{ mW cm}^{-2}$  以上の紫外線照射密度では 15 分間で一定になることがわかった。従って、効率的にレプリカを作製するには、 $0.6\text{ mW cm}^{-2}$  以上の紫外線照射密度が必要であることになる。

また、片面レプリカを作製するときに硬化発熱で上昇する樹脂の温度を  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下に維持するための条件は、図 3.3 の各気温に対する樹脂の最大上昇温度により示されている。図 3.3 で気温が  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ での最大上昇温度に注目すると、紫外線照射密度が  $1.0\text{ mW cm}^{-2}$  のときに最大上昇温度は最も高く、その値は  $4.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。この結果から、紫外線硬化型樹脂による片面レプリカの作製で、 $1.0\text{ mW cm}^{-2}$  の紫外線照射密度

で樹脂硬化を行うときには、あらかじめ樹脂の温度を  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下に冷却しておく、硬化発熱で上昇する樹脂の温度を  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下に保つことができ、硬化発熱による雪結晶の融解が生じないことがわかる。すなわち、 $1.0\text{ mW cm}^{-2}$  の紫外線照射密度による樹脂硬化では、気温が  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下のときにレプリカの作製ができることになるが、雪結晶の変形を最小限にするためには、なるべく低い温度でのレプリカ作製が望ましい。

一方、雪結晶を顕微鏡で観測する場合、その観測作業は少なくとも気温が  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下、できれば  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下で行うのが望ましい（中谷，1949；油川，2005）。その理由は、気温が  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  より高い場合には、観測者の体温や照明などの僅かな熱により、採取した雪結晶が容易に融解・変形するからである。

このため、気温が  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下であれば、採取後の雪結晶の融解・変形を避けることができ、レプリカの作製作業も気温が  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下で行うのが良いということになる。従って、紫外線硬化型樹脂を用いた片面レプリカ作製の最適条件は、 $1.0\text{ mW cm}^{-2}$  の紫外線照射密度による 15 分間の樹脂硬化であることがわかる。

紫外線照射密度を  $1.0\text{ mW cm}^{-2}$  より低く設定することで、気温が  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  より高い場合でも紫外線硬化型樹脂を用いた片面レプリカの作製は可能である。この場合でも、気温が  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$  より高いときには採取後の雪結晶に融解・変形が生じ易いためレプリカの作製作業は気温が  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下で行うのが良いということになる。気温が  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  ～  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$  のときに紫外線硬化型樹脂を用いて雪結晶の片面レプリカを作製するときの条件は、図 3.3 および図 3.4 により、 $0.6\text{ mW cm}^{-2}$  の紫外線照射密度による 15 分間の樹脂硬化であることがわかる。

可視光硬化型樹脂を用いて雪結晶の樹脂包埋レプリカを作製する場合でも、レプリカ作製時の雪結晶の融解と変形を避け、かつ効率的にレプリカを作製する適切な条件を見出すことが必要である。このとき、雪結晶の採取条件である  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下の気温に注目して図 3.6 と 図 3.7 を考察すると、 $2000\text{ lux} \sim 8000\text{ lux}$  の照射光強度で樹脂硬化を行うと、 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下の最大上昇温度と 10 分以内の光硬化終了時間を実現でき、気温が  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下で効率的にレプリカを作製できることがわかる。この条件が可視光硬化型樹脂により雪結晶の樹脂包埋レプリカを作製するときの最適条件である。

## 3.2 レプリカの転写精度

### 3.2.1 光硬化性樹脂の粘度

表 3.1 に、基準粘度液で Line spread test を行い、液体広がり直径  $D_V$  を測定した結果を示す。基準粘度液での Line spread test は、気温を 25 °C に設定した恒温室内で行った。また、図 3.8 は、表 3.1 に示した  $D_V$  の測定値を粘度  $\mu$  に対して示した結果である。この結果、粘度  $\mu$  は  $D_V$  に対するべき乗の関数で表すことができると考えられた。そこで、粘度  $\mu$  と基準粘度液の液体広がり直径  $D_V$  の関係を両対数で表したグラフで示すことにした。

表 3.1 Line spread test による基準粘度液の液体広がり直径  $D_V$  の測定結果。

基準粘度液*の液体広がり直径 $D_V$ (mm)							
No.	粘度液①	粘度液②	粘度液③	粘度液④	粘度液⑤	粘度液⑥	粘度液⑦
1	74.0	52.0	58.0	42.0	39.0	34.0	31.0
2	81.0	64.0	50.0	42.0	38.5	34.0	31.0
3	78.0	54.0	56.0	45.0	38.5	34.5	30.5
4	88.0	64.0	60.0	42.0	40.0	34.5	31.5
5	76.0	55.0	53.0	46.0	41.0	34.0	30.5
6	88.0	64.0	61.0	42.0	40.5	33.0	31.0
7	75.0	56.0	50.0	45.0	40.5	33.5	30.0
8	80.0	62.0	65.0	45.0	40.5	35.0	31.0
9	82.0	58.0	52.0	40.0	41.0	30.0	34.0
10	88.0	60.0	52.0	42.0	33.0	34.0	30.0
11	82.0	60.0	56.0	42.0	40.5	37.0	30.5
12	82.0	56.0	50.0	42.0	41.0	36.0	30.0
13	82.0	63.0	57.0	42.0	40.0	—	30.0
14	76.0	55.0	51.0	44.0	40.0	—	—
15	76.0	60.0	54.0	40.0	41.0	—	—
16	78.0	60.0	56.0	44.0	—	—	—
最大値	88.0	64.0	65.0	46.0	41.0	37.0	34.0
最小値	74.0	52.0	50.0	40.0	33.0	30.0	30.0
平均値	80.4	58.9	55.1	42.8	39.7	34.1	30.8

\*粘度液①は Element PDMS 10-JC (0.01 Pa s), 粘度液②は TSF 451-50 (0.05 Pa s), 粘度液③は TSF 451-100 (0.1 Pa s), 粘度液④は SN-4 (0.49 Pa s), 粘度液⑤は TSF 451-1000 (1 Pa s), 粘度液⑥は SN-6 (3 Pa s), 粘度液⑦は SN-7 (5 Pa s) の基準粘度液を示す。

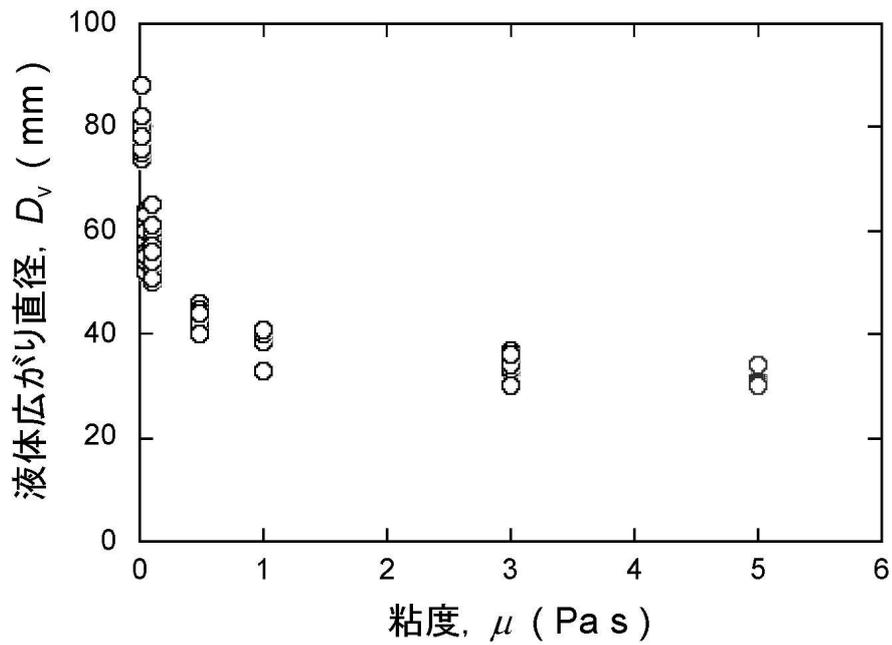


図 3.8 基準粘度液の液体広がり直径  $D_v$  と粘度  $\mu$  の関係.

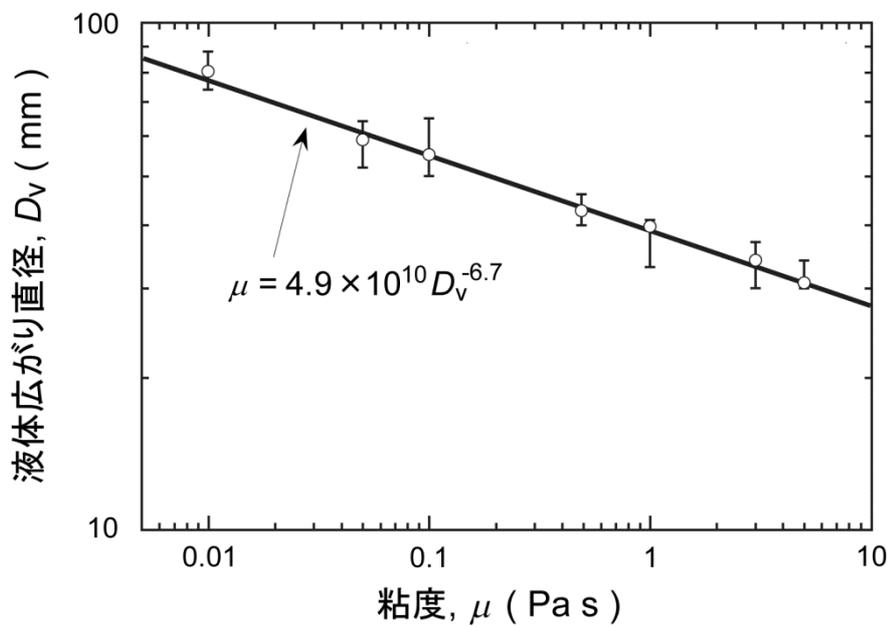


図 3.9 基準粘度液の液体広がり直径  $D_v$  と粘度  $\mu$  の関係. ここでは  $D_v$  と  $\mu$  を両対数で表示している. エラーバーは液体広がり直径の測定値における最大値と最小値の範囲を示す (柳ら, 2015).

表 3.2 Line spread test による紫外線硬化型樹脂の液体広がり直径  $D_V$  の測定結果.

紫外線硬化型樹脂の液体広がり直径 $D_V$ ( mm )					
No.	-20 °C	-10 °C	0 °C	10 °C	25 °C
1	27.0	30.0	30.0	32.0	38.0
2	27.0	28.0	30.0	34.0	38.0
3	28.0	29.0	30.0	32.0	39.0
4	30.0	28.0	32.0	34.0	41.0
5	29.0	32.0	30.0	35.0	39.0
6	30.0	32.0	30.0	34.0	40.0
7	27.0	31.0	33.0	34.0	39.0
8	28.0	32.0	30.0	35.0	39.0
9	28.0	30.0	32.0	34.0	42.0
10	29.0	29.0	31.0	33.0	44.0
11	30.0	29.0	32.0	35.0	41.0
12	28.0	28.0	32.0	34.0	42.0
13	28.0	32.0	33.0	34.0	40.0
14	26.5	32.0	33.0	32.0	43.0
15	28.0	31.0	32.0	34.0	44.0
16	27.0	32.0	32.0	33.0	40.0
最大値	30.0	32.0	30.0	35.0	44.0
最小値	26.5	28.0	33.0	32.0	38.0
平均値	28.2	30.3	31.4	33.7	40.6

表 3.3 Line spread test による可視光硬化型樹脂の液体広がり直径  $D_V$  の測定結果.

可視光硬化型樹脂の液体広がり直径 $D_V$ ( mm )					
No.	-20 °C	-10 °C	0 °C	10 °C	25 °C
1	30.0	32.0	32.0	34.0	44.0
2	32.0	30.0	31.0	33.0	42.0
3	29.0	34.0	33.0	34.0	43.0
4	28.0	34.0	33.0	35.0	40.0
5	32.0	32.0	34.0	36.0	44.0
6	28.0	32.0	32.0	37.0	44.0
7	29.0	32.0	35.0	32.0	42.0
8	28.0	30.0	33.0	35.0	42.0
9	30.0	32.0	35.0	34.0	40.0
10	31.0	30.0	33.0	35.0	44.0
11	—	34.0	32.0	33.0	42.0
12	—	29.0	34.0	34.0	40.0
13	—	32.0	33.0	33.0	42.0
14	—	30.0	—	—	40.0
15	—	32.0	—	—	44.0
16	—	—	—	—	41.0
17	—	—	—	—	42.0
18	—	—	—	—	47.0
19	—	—	—	—	40.0
20	—	—	—	—	43.0
21	—	—	—	—	42.0
22	—	—	—	—	44.0
23	—	—	—	—	42.0
24	—	—	—	—	42.0
最大値	32.0	34.0	35.0	37.0	47.0
最小値	28.0	29.0	31.0	32.0	40.0
平均値	29.8	31.7	33.1	34.2	42.3

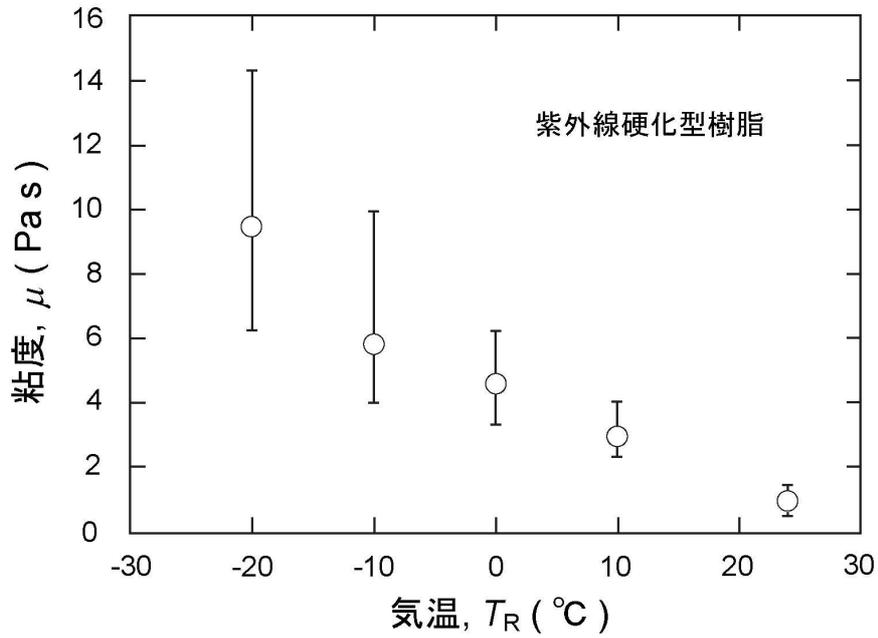


図 3.10 紫外線硬化型樹脂の粘度に対する温度特性. エラーバーは Line spread test により求めた粘度推定値における最大値と最小値の範囲を示す.

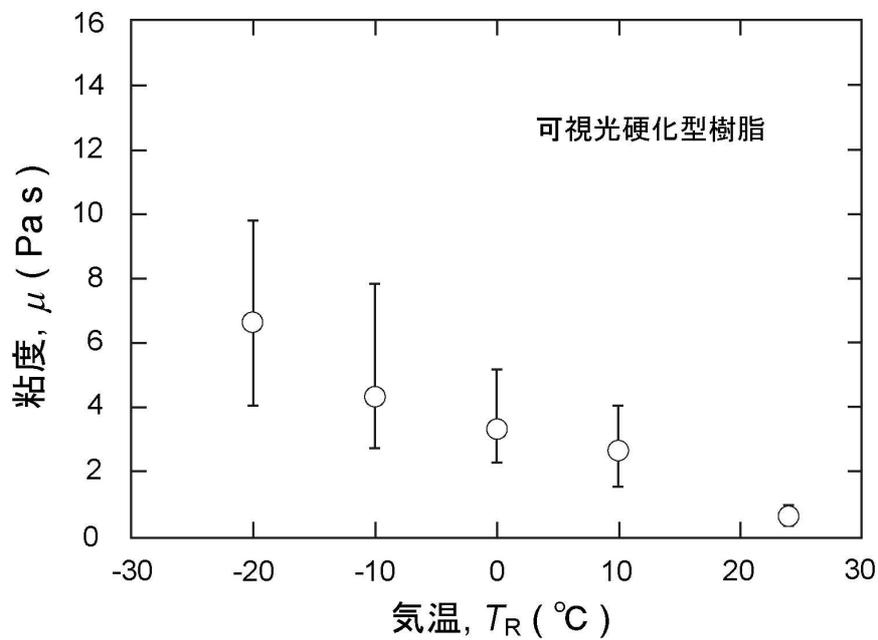


図 3.11 可視光硬化型樹脂の粘度に対する温度特性. エラーバーは Line spread test により求めた粘度推定値における最大値と最小値の範囲を示す (柳ら, 2015).

図 3.9 に、粘度  $\mu$  と基準粘度液の液体広がり直径  $D_V$  を両対数で表した結果を示す。ここでは、表 3.1 または図 3.8 に示した  $D_V$  の測定結果の平均値を示した。その結果、粘度  $\mu$  と基準粘度液の液体広がり直径  $D_V$  の関係は直線的であり、粘度は  $D_V$  を用いて式 (3.1) で表されることがわかった。

$$\mu = 4.9 \times 10^{10} D_V^{-6.7} \quad (3.1)$$

表 3.2 と表 3.3 は、紫外線硬化型樹脂および可視光硬化型樹脂を用いて、 $-20, -10, 0, 10, 25$  °C の各気温で Line spread test を行い、樹脂の液体広がり直径  $D_V$  を測定した結果である。また、図 3.10 と図 3.11 は、この  $D_V$  の測定値から式 (3.1) により算出した樹脂の粘度  $\mu$  を気温  $T_R$  に対して示した結果である。

図 3.10 と図 3.11 の結果により、紫外線硬化型樹脂と可視光硬化型樹脂は、どちらの樹脂も気温の低下とともに粘度が増加し、雪結晶の採取環境である気温が  $0$  °C 以下では紫外線硬化型樹脂は  $4.6$  Pa s 以上に、可視光硬化型樹脂は  $3.2$  Pa s 以上になることがわかった。また、可視光硬化型樹脂の  $0$  °C 以下での流動性は紫外線硬化型樹脂よりも小さく、流動性に優れていることもわかった。

### 3.2.2 紫外線硬化型樹脂によるレプリカの転写精度

図 3.12 に、粗さ標準片の SEM 観察像とレーザ顕微鏡により取得した等高線画像、および表面輪郭曲線を示す。図 3.12a の SEM 観察像では、標準片表面の正弦波状溝を識別できた。また、図 3.12b のレーザ顕微鏡による等高線画像には表面輪郭曲線を取得したラインを実線で示しており、図 3.12c の表面輪郭曲線にはピッチ間隔と PV 値の形状寸法を測定した部位を示している。

表 3.4 に、粗さ標準片における正弦波状溝のピッチ間隔と PV 値の測定結果を示す。測定は無作為に抽出した 30 箇所で行った。その結果、粗さ標準片の正弦波状溝の形状は、ピッチ間隔が  $15.31 \pm 0.37$   $\mu\text{m}$  ( 平均値  $\pm$  標準偏差 ) , PV 値が  $1.47 \pm 0.04$   $\mu\text{m}$  ( 平均値  $\pm$  標準偏差 ) であることがわかった。図 3.13 には、表 3.4 に示した測定結

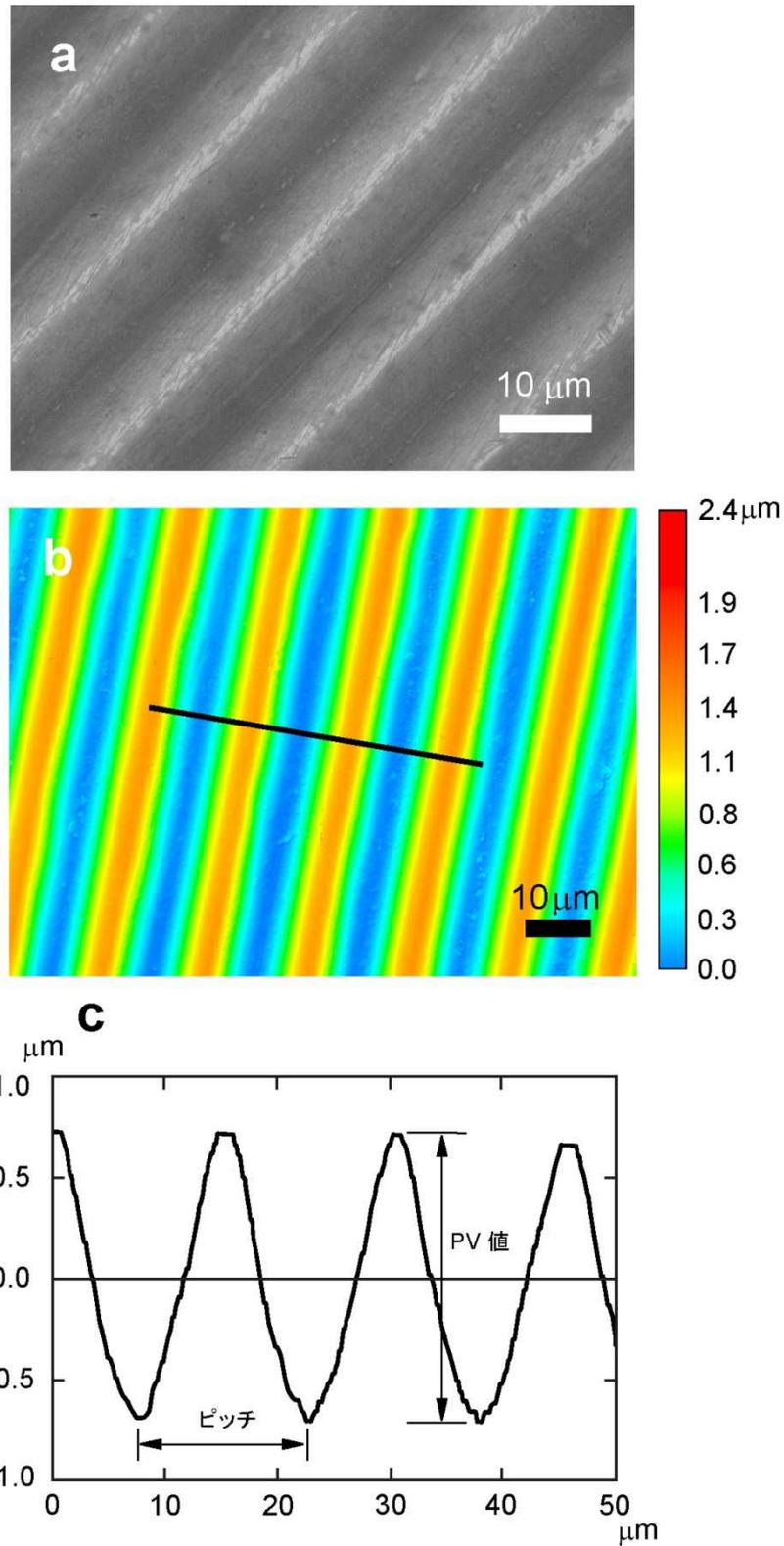


図 3.12 粗さ標準片表面の SEM 観察像 (a) とレーザー顕微鏡で取得した等高線画像 (b), および表面輪郭曲線 (c). 等高線画像中の実線は表面輪郭曲線を取得したラインを示す (Tamaki *et al.*, 2012 を一部改変).

表 3.4 粗さ標準片における正弦波状溝のピッチ間隔と PV 値の測定結果.

No.	ピッチ間隔 ( $\mu\text{m}$ )	PV 値 ( $\mu\text{m}$ )
1	15.278	1.455
2	15.303	1.491
3	14.913	1.491
4	15.304	1.526
5	15.282	1.504
6	14.940	1.506
7	15.686	1.444
8	15.704	1.493
9	15.681	1.409
10	15.324	1.481
11	14.934	1.420
12	15.700	1.491
13	15.694	1.460
14	15.340	1.481
15	15.770	1.576
16	15.344	1.420
17	15.699	1.463
18	15.691	1.474
19	15.675	1.437
20	15.277	1.426
21	15.660	1.456
22	14.528	1.490
23	15.308	1.534
24	15.666	1.436
25	15.290	1.571
26	14.952	1.453
27	15.290	1.431
28	14.570	1.437
29	14.960	1.438
30	14.526	1.427
-----	-----	-----
平均値	15.310	1.471

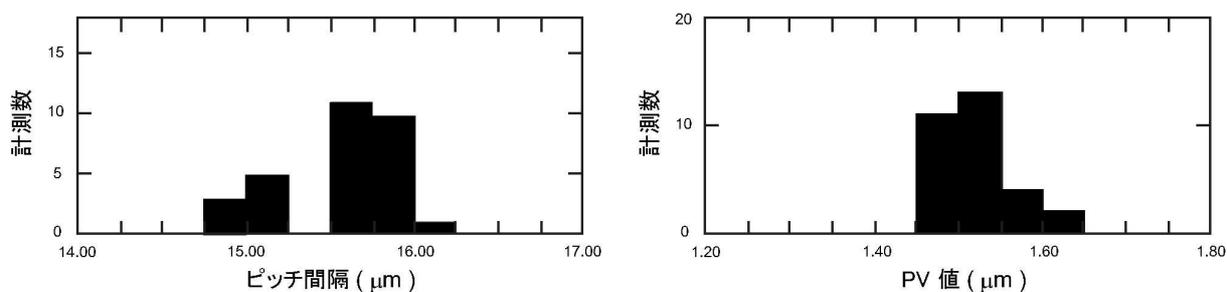


図 3.13 粗さ標準片における正弦波状溝のピッチ間隔と PV 値の測定結果.

果をヒストグラムで示している。

図 3.14 は、紫外線硬化型樹脂を用い、 $-20$ 、 $-10$ 、 $20$  °Cの各気温で作製したレプリカの SEM 観察像である。レプリカでは粗さ標準片の形状が反転して保存されるため、SEM 観察像での波形の稜部が標準片での溝の底部に対応する。気温が  $20$  °Cで作製したレプリカでは滑らかな表面の転写された波形形状が見られたが（図 3.14a ）、 $-10$  °Cおよび  $-20$  °Cで作製したレプリカでは、波形稜部に転写不良が認められた（図 3.14b, 3.14c）。この波形稜部の転写不良は、レプリカの作製を行う気温が低いほど著しい数が認められた。

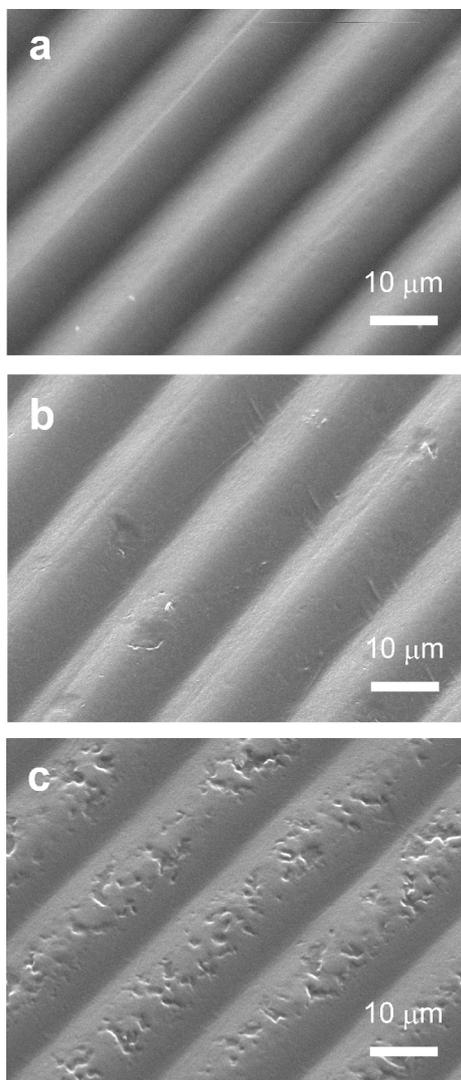


図 3.14 紫外線硬化型樹脂による粗さ標準片のレプリカの SEM 観察像. a:  $20$  °Cで作製したレプリカ, b:  $-10$  °Cで作製したレプリカ, c:  $-20$  °Cで作製したレプリカ.

図 3.15 は、レーザ顕微鏡により取得したレプリカの等高線画像とその表面輪郭曲線である。図 3.14 の SEM 観察像でレプリカの波形稜部に認められた転写不良は、等高線画像によりレプリカ表面の小さな窪みであることがわかった。窪みの深さはレーザ顕微鏡による測定では  $0.15\ \mu\text{m} \sim 0.65\ \mu\text{m}$  であった。また、表 3.5 ~ 3.8 は、 $-20\ ^\circ\text{C} \sim 20\ ^\circ\text{C}$  の各気温で作製したレプリカのピッチ間隔と PV 値の測定結果である。図 3.16 には、これらの測定結果をヒストグラムで示している。

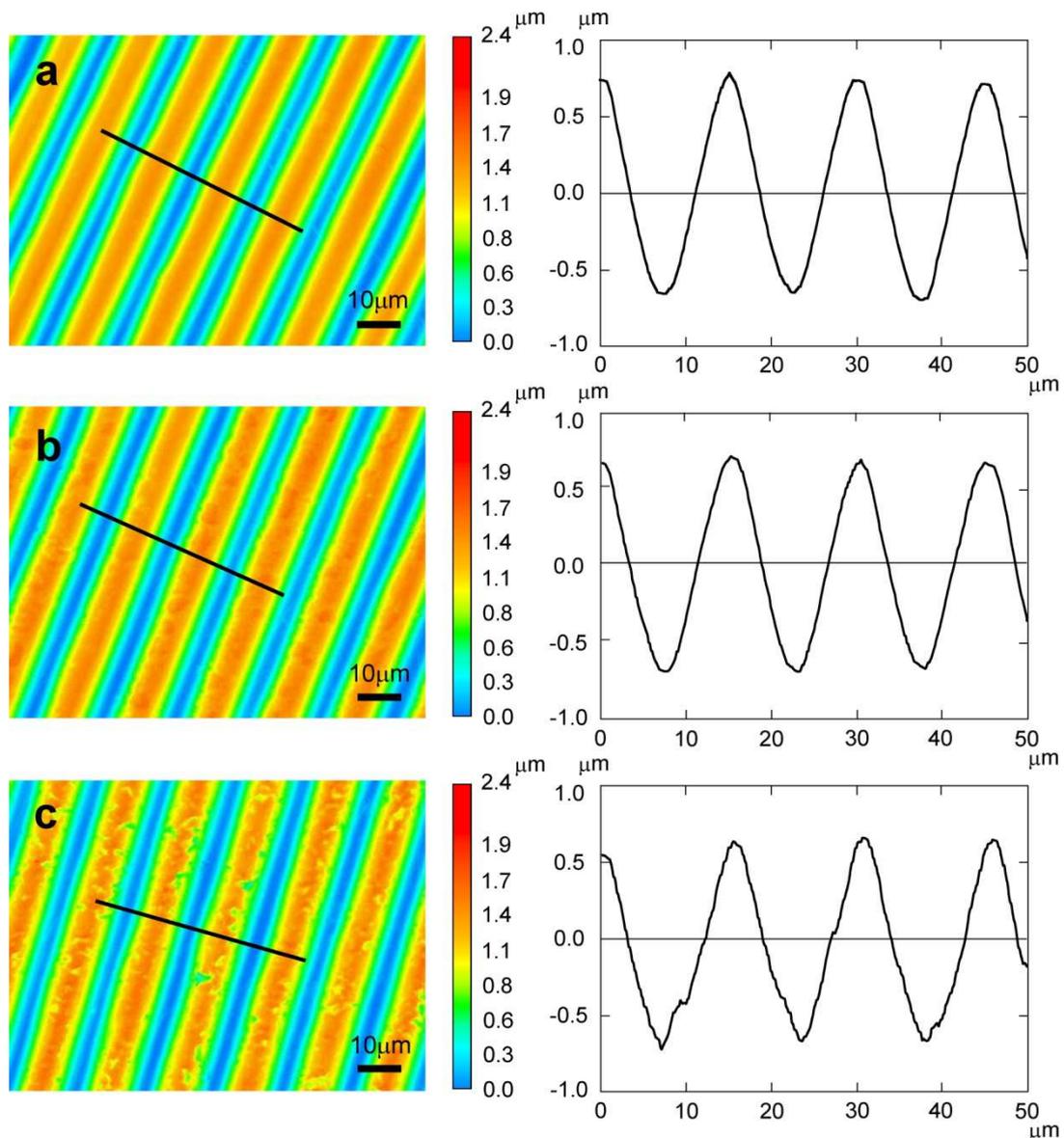


図 3.15 紫外線硬化型樹脂による粗さ標準片のレプリカの等高線画像 (左) と、その表面輪郭曲線 (右). a:  $20\ ^\circ\text{C}$  で作製したレプリカ, b:  $-10\ ^\circ\text{C}$  で作製したレプリカ, c:  $-20\ ^\circ\text{C}$  で作製したレプリカ ( Tamaki *et al.* 2012 を一部改変 ).

表 3.5 紫外線硬化型樹脂により気温が  $-20^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカのピッチ間隔と PV 値の測定結果.

No.	ピッチ間隔 ( $\mu\text{m}$ )	PV 値 ( $\mu\text{m}$ )
1	15.579	1.392
2	15.276	1.387
3	15.562	1.402
4	15.258	1.375
5	15.267	1.374
6	15.312	1.452
7	15.289	1.444
8	15.679	1.427
9	14.881	1.402
10	14.927	1.411
11	15.268	1.378
12	14.927	1.422
13	15.289	1.354
14	14.892	1.355
15	15.319	1.401
16	15.290	1.401
17	15.291	1.358
18	14.500	1.373
19	15.672	1.348
20	15.272	1.381
21	15.654	1.405
22	14.893	1.356
23	14.889	1.386
24	15.273	1.384
25	14.908	1.427
26	15.275	1.416
27	14.915	1.429
28	14.896	1.409
29	15.285	1.406
30	15.259	1.387
平均値	15.200	1.395

表 3.6 紫外線硬化型樹脂により気温が  $-10^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカのピッチ間隔と PV 値の測定結果.

No.	ピッチ間隔 ( $\mu\text{m}$ )	PV 値 ( $\mu\text{m}$ )
1	15.277	1.424
2	15.655	1.410
3	15.290	1.405
4	14.890	1.436
5	15.672	1.401
6	15.259	1.404
7	15.672	1.388
8	15.634	1.419
9	15.228	1.397
10	15.234	1.393
11	15.619	1.392
12	15.292	1.394
13	15.248	1.419
14	15.250	1.392
15	15.243	1.408
16	15.240	1.386
17	14.870	1.402
18	15.253	1.396
19	15.213	1.377
20	15.245	1.422
21	14.842	1.376
22	15.258	1.451
23	15.622	1.420
24	15.239	1.428
25	15.253	1.411
26	15.245	1.431
27	15.234	1.413
28	15.244	1.442
29	15.241	1.429
30	14.871	1.435
平均値	15.278	1.410

表 3.7 紫外線硬化型樹脂により気温が 0 °C で作製したレプリカのピッチ間隔と PV 値の測定結果.

No.	ピッチ間隔 ( $\mu\text{m}$ )	PV 値 ( $\mu\text{m}$ )
1	15.306	1.394
2	15.589	1.393
3	14.774	1.402
4	15.263	1.426
5	15.186	1.420
6	15.288	1.433
7	14.776	1.423
8	15.267	1.396
9	15.271	1.426
10	15.353	1.394
11	15.260	1.428
12	15.295	1.399
13	14.886	1.394
14	15.261	1.429
15	15.259	1.417
16	15.266	1.393
17	15.357	1.430
18	14.857	1.419
19	15.257	1.391
20	15.246	1.383
21	15.332	1.430
22	15.243	1.398
23	14.860	1.389
24	15.265	1.422
25	15.248	1.413
26	14.995	1.416
27	15.211	1.429
28	15.012	1.432
29	15.426	1.415
30	15.128	1.432
平均値	15.191	1.412

表 3.8 紫外線硬化型樹脂により気温が 20 °C で作製したレプリカのピッチ間隔と PV 値の測定結果.

No.	ピッチ間隔 ( $\mu\text{m}$ )	PV 値 ( $\mu\text{m}$ )
1	14.895	1.465
2	14.532	1.474
3	14.928	1.478
4	14.909	1.479
5	14.903	1.470
6	15.291	1.414
7	14.901	1.461
8	15.286	1.468
9	14.909	1.470
10	14.905	1.468
11	14.515	1.477
12	14.916	1.449
13	15.205	1.375
14	15.229	1.379
15	15.615	1.369
16	15.208	1.360
17	15.672	1.409
18	15.559	1.355
19	15.225	1.376
20	14.854	1.411
21	15.248	1.399
22	15.230	1.395
23	14.870	1.403
24	15.224	1.399
25	15.618	1.421
26	15.641	1.462
27	15.643	1.470
28	15.240	1.413
29	15.237	1.438
30	15.236	1.399
-----	-----	-----
平均値	15.155	1.427

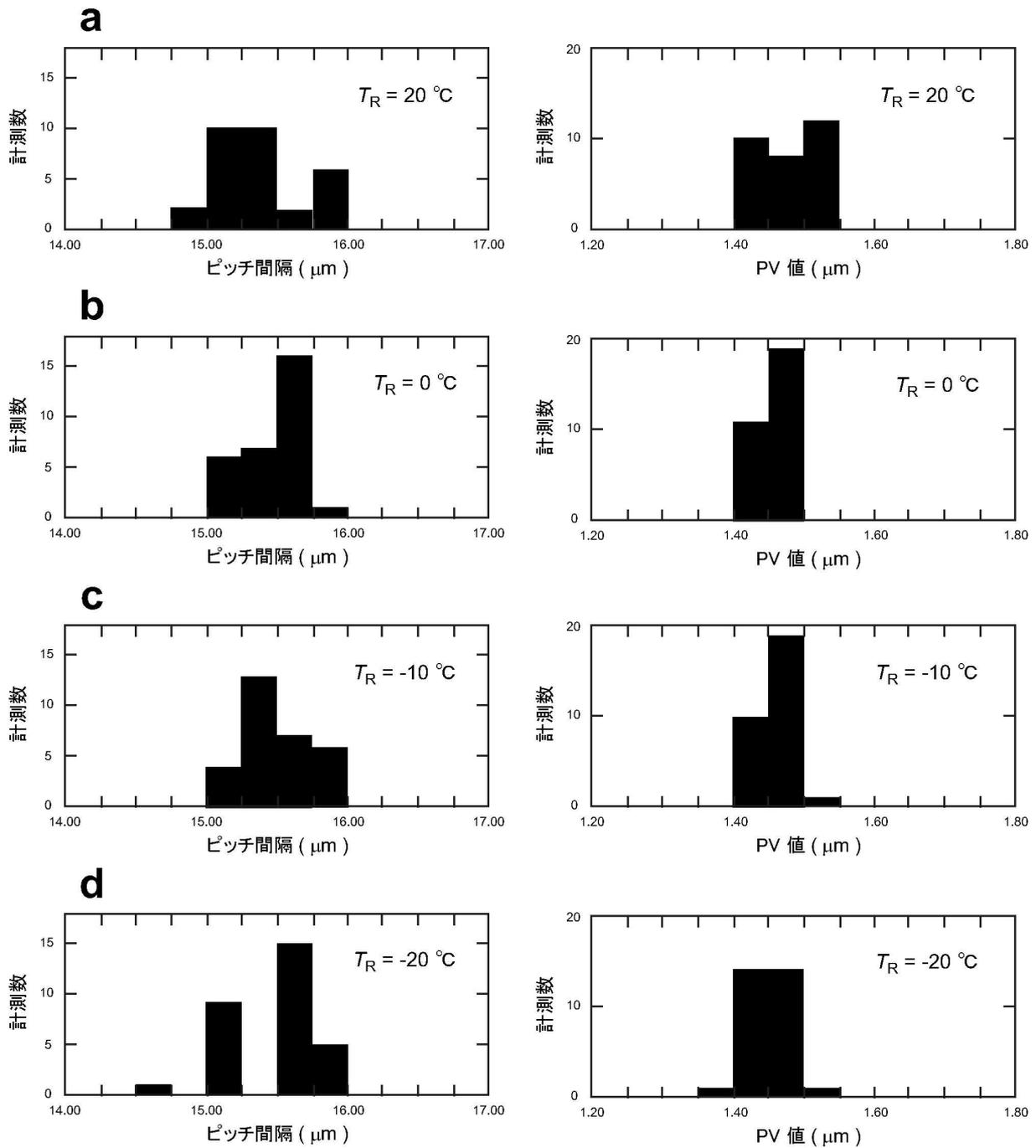


図 3.16 紫外線硬化型樹脂により作製した粗さ標準片のレプリカにおけるピッチ間隔と PV 値の測定結果. a: 気温  $T_R$  が  $20^\circ\text{C}$  で作製したレプリカの測定結果, b: 気温  $T_R$  が  $0^\circ\text{C}$  で作製したレプリカの測定結果, c: 気温  $T_R$  が  $-10^\circ\text{C}$  で作製したレプリカの測定結果, d: 気温  $T_R$  が  $-20^\circ\text{C}$  で作製したレプリカの測定結果. 表 3.5 ~ 3.8 に数値データを示す.

表 3.9 に、紫外線硬化型樹脂によるレプリカの平均ピッチと平均 PV 値を、粗さ標準片の値と比較した結果を示す。レプリカの波形形状における標準片との差は、平均ピッチでは  $-0.03 \mu\text{m} \sim -0.16 \mu\text{m}$ , 平均 PV 値では  $-0.04 \mu\text{m} \sim -0.08 \mu\text{m}$  であり、どちらも標準片より値より小さくなっていた。

表 3.9 平均ピッチと平均 PV 値における紫外線硬化型樹脂によるレプリカと粗さ標準片の比較.

	気温 $T_R$ (°C)	平均ピッチ ( $\mu\text{m} \pm$ 標準偏差)	平均 PV 値 ( $\mu\text{m} \pm$ 標準偏差)
粗さ標準片	—	$15.31 \pm 0.37$	$1.47 \pm 0.04$
レプリカ (紫外線硬化型樹脂)	20	$15.15 \pm 0.31$	$1.43 \pm 0.04$
	0	$15.19 \pm 0.19$	$1.41 \pm 0.02$
	-10	$15.28 \pm 0.22$	$1.41 \pm 0.02$
	-20	$15.20 \pm 0.28$	$1.39 \pm 0.03$

これらの結果により、レプリカの SEM 観察像とレーザー顕微鏡による等高線画像で認められた波形稜部の転写不良は、樹脂の充填不良により標準片の溝底部で生じた小さな窪みであると考えられる。このことについては、2.3.3 項で図 2.13 に示しているように、今回の実験で粗さ標準片によるレプリカでは、低温により樹脂の流動性が劣化している場合、溝の底部まで樹脂が浸入しないことで転写不良が生じることが予想されていた。

実際に、紫外線硬化型樹脂で作製したレプリカでは、図 3.14 および図 3.15 に示したようにレプリカの波形稜部で深さが  $0.15 \mu\text{m} \sim 0.65 \mu\text{m}$  の小さな窪みが認められた。また、この小さな窪みの発生はレプリカの作製を行った気温が低いほど顕著になっており、 $-20^\circ\text{C}$  で作製したレプリカでは著しい数の窪みが認められた。

紫外線硬化型樹脂の流動性が気温に伴い低下することは、図 3.10 における気温が  $-20^\circ\text{C}$  での粘度推定値が  $9.5 \text{ Pa s}$  であり、気温が  $0^\circ\text{C}$  のとき ( $4.6 \text{ Pa s}$ ) の 2 倍以上

になっていることにより示されている。従って、レプリカの波形稜部に認められた小さな窪みは、樹脂の流動性劣化により溝の底部で生じた充填不良であることになる。

このように、紫外線硬化型樹脂により気温が  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカでは、樹脂の充填不良による著しい転写不良が認められた。そこで、樹脂の充填不良がどの程度生じているのかを調べるために、樹脂充填率  $F$  のパラメーターを導入した。樹脂充填率  $F$  は 2.3.3 項で述べた方法で、レプリカの SEM 観察像において樹脂の充填不良による形状が占める面積を式 (2.2) を用いて算出した。

図 3.17 に、気温が  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  および  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカの SEM 観察像と、その SEM 観察像での転写不良による形状の抽出結果を例示する。また、表 3.10 に、各気温で作製したレプリカでの樹脂充填率  $F$  の算出結果を示す。

図 3.18 は、紫外線硬化型樹脂により各気温で作製したレプリカの平均ピッチ ( 図 3.18a ) と平均 PV 値 ( 図 3.18b ) , および樹脂充填率  $F$  ( 図 3.18c ) を示している。図 3.18a および図 3.18b の横線はそれぞれ標準片の値、図 3.18c の横線は樹脂充填率が 100 % を示している。図 3.18a が示すように、平均ピッチでは最大で  $-0.16\text{ }\mu\text{m}$  の標準片との差が認められたが、その標準片との差にレプリカ作製を行った気温に依存する傾向は見られなかった。このように、気温に依存する傾向が見られないことは、レプリカにおける平均ピッチの形状寸法に樹脂の充填不良は殆ど影響を及ぼしていないことを示している。

一方、レプリカの平均 PV 値では、気温が低いときに作製したレプリカほど標準片とレプリカの差が大きくなる傾向が見られた。気温が  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカの平均 PV 値における標準片との差は  $-0.04\text{ }\mu\text{m}$  だったのが、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカでは  $-0.08\text{ }\mu\text{m}$  に増大していた ( 図 3.18b ) 。このような温度依存性は図 3.18c に示した樹脂充填率でも認められ、気温が  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカの樹脂充填率は 100 % であったのが、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカでは 87.9 % に低下していた。このため、レプリカの平均 PV 値には樹脂の充填不良が影響を及ぼしており、レプリカ作製を行うときの気温が低いほど粗さ標準片の溝底部で生じる樹脂の流動性劣化による充填不良が顕著になるため、平均 PV 値におけるレプリカと標準片との差が大きくなったことがわかった。また、気温が  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカでは樹脂充填率が

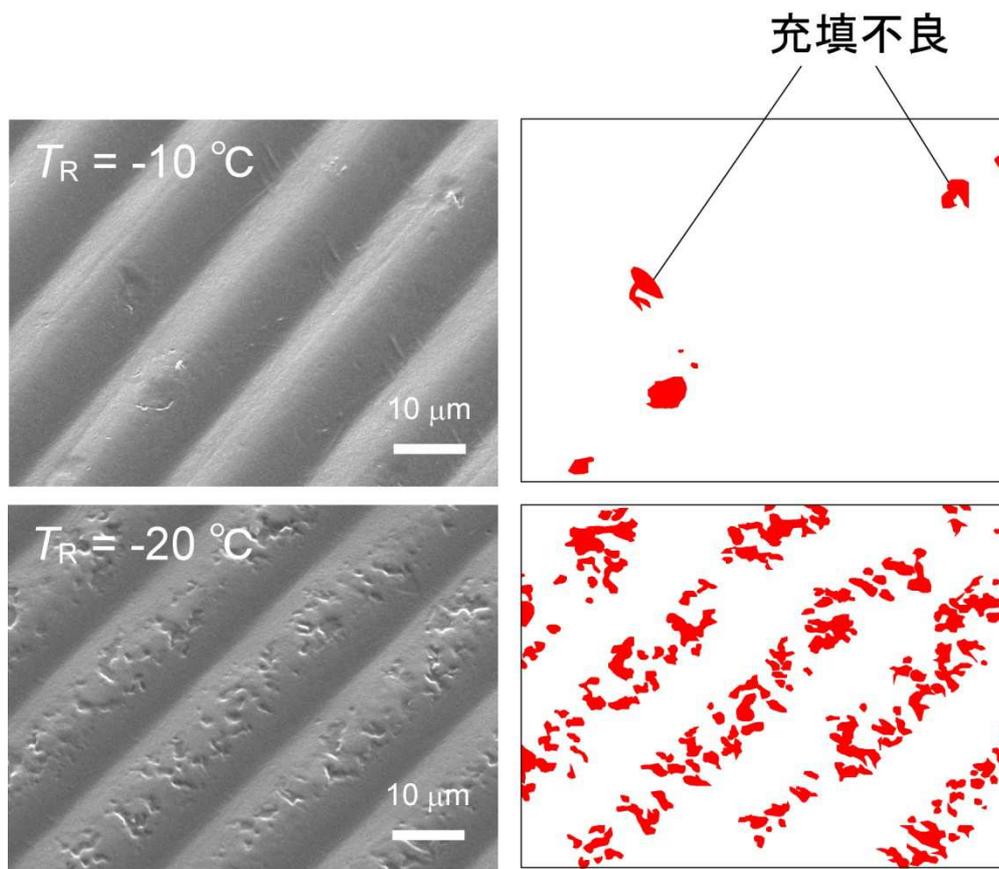


図 3.17 気温が  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、および  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカの SEM 観察像（左）と、その画像中に見られた樹脂の充填不良による転写不良形状の抽出結果（右）。

表 3.10 樹脂充填率  $F$  の算出結果.

	気温 $T_R$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	樹脂充填率 $F$ (%)
	20	100.0
レプリカ	0	99.8
(紫外線硬化型樹脂)	-10	98.6
	-20	87.9

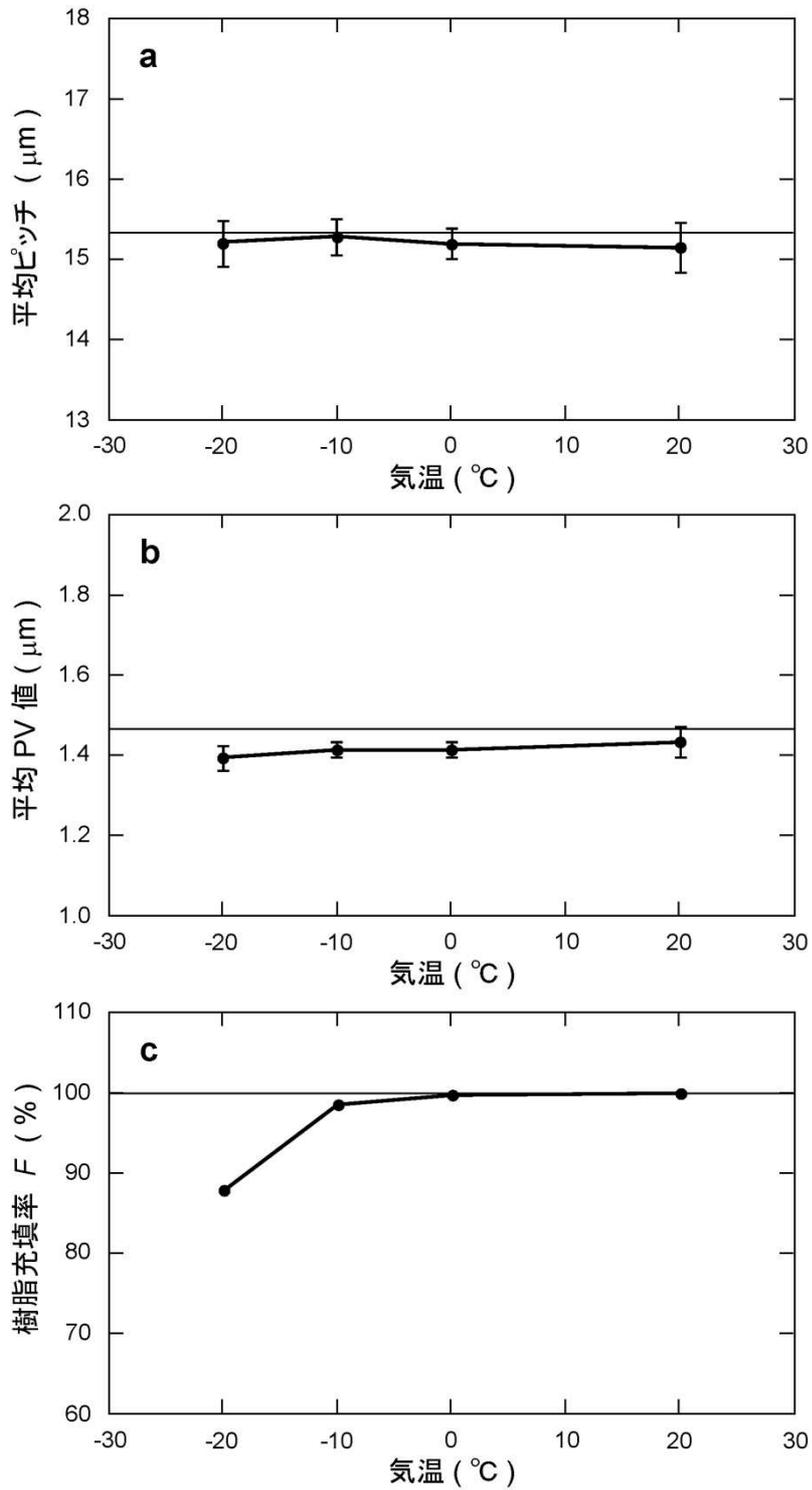


図 3.18 各気温に対する転写片の平均ピッチ (a), 平均 PV 値 (b), および樹脂充填率 (c). a と b の横線は粗さ標準片の値を, c の横線は樹脂充填率が 100% を示す. エラーバーは標準偏差を示す (Tamaki *et al.*, 2012).

100% であったこと、およびこの気温でのレプリカ作製では今回の実験において最も流動性の高い樹脂を用いていることにより、気温が 20 °C で作製したレプリカでは平均 PV 値に樹脂の充填不良は殆ど影響を及ぼしていないこともわかった。

そこで、紫外線硬化型樹脂によるレプリカでの平均ピッチと平均 PV 値における標準片との差を詳しく調べるために、ピッチ相対誤差  $E_{PI}$  および PV 値相対誤差  $E_{PV}$  のパラメータを導入した。これらのパラメータは、表 3.9 に示した平均ピッチと平均 PV 値の測定結果から、2.3.3 項で示した式 (2.1) を用いて算出した。

表 3.11 に、紫外線硬化型樹脂によるレプリカのピッチ相対誤差  $E_{PI}$  および PV 値相対誤差  $E_{PV}$  の算出結果を示す。また、図 3.19 は、表 3.11 の値を気温  $T_R$  に対して示した結果である。

図 3.19 において、気温が 20 °C で作製したレプリカに注目すると、 $E_{PI}$  は -1.1%、 $E_{PV}$  は -2.7% という結果であった。このように、樹脂の充填不良が形状寸法に殆ど影響を及ぼしていないと考えられた気温が 20 °C で作製したレプリカで  $E_{PI}$  と  $E_{PV}$  が何れも負値を示す原因として、樹脂の硬化収縮が考えられる。

今回、雪結晶の片面レプリカの作製に用いた紫外線硬化型樹脂は、2.2.1 項で表 2.1 に示したように、硬化収縮による体積減少率が -6% であることがメーカーから示されている。また、-6% の体積減少率による硬化収縮が等方的に生じると仮定した場合、樹脂の理論的線収縮率は -1.8% となる。この数値と、図 3.19 に示した 20 °C で作製したレプリカの  $E_{PI}$  (-1.1%) および  $E_{PV}$  (-2.7%) の値を比べると、 $E_{PI}$  では理論的線収縮率よりレプリカでの形状寸法の変化率が小さく、 $E_{PV}$  では変化率が大きいことを示す結果であった。これは、樹脂の硬化収縮の影響に異方性があり、標準片表面に対する垂直方向に硬化収縮の影響が集中していたことを示している。すなわち、標準片に対する平面方向では標準片と樹脂との摩擦で硬化収縮による体積減少が妨げられることで、垂直方向での形状寸法の変化率が増大したことが考えられる。

このような樹脂の硬化収縮の影響は、粗さ標準片のレプリカに限らず、雪結晶のレプリカでも表面構造の転写寸法に影響を及ぼすことになると考えられる。つまり、紫外線硬化型樹脂によるレプリカでは、雪結晶から作製したレプリカでも樹脂の硬化収縮で表面構造の形状寸法は最大で -2.7% 縮小して保存されると考えられる。また、

表 3.11 紫外線硬化型樹脂によるレプリカのピッチ相対誤差  $E_{PI}$  および PV 値相対誤差  $E_{PV}$  の算出結果.

気温 $T_R$ (°C)	ピッチ相対誤差 $E_{PI}$ (%)	PV 値相対誤差 $E_{PV}$ (%)
20	-1.1	-2.7
0	-0.8	-4.1
-10	-0.2	-4.1
-20	-0.7	-5.4

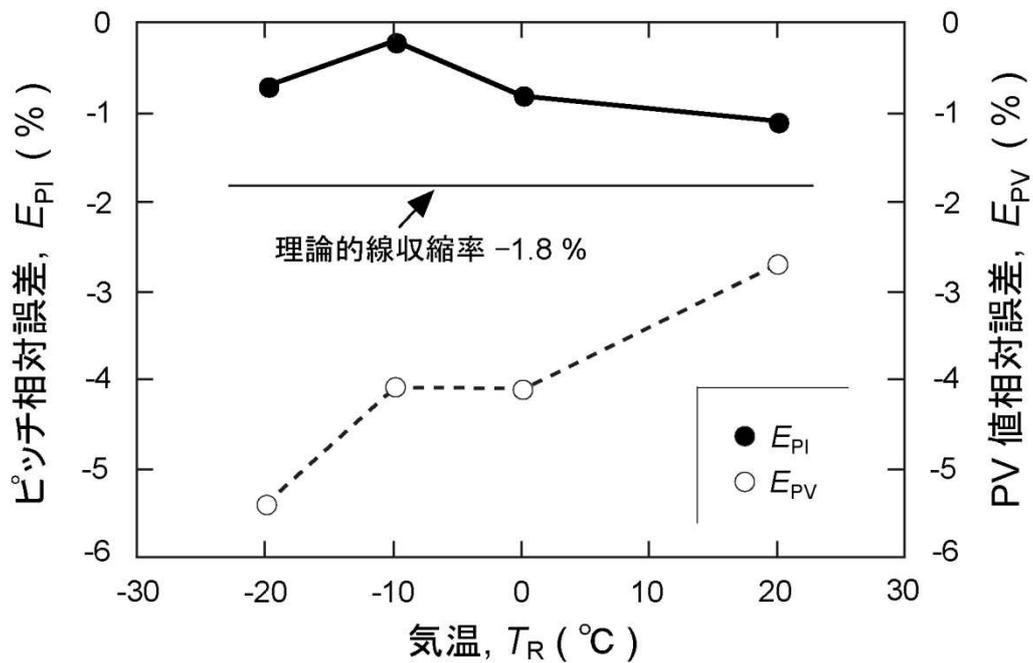


図 3.19 各気温  $T_R$  に対する紫外線硬化型樹脂によるレプリカのピッチ相対誤差  $E_{PI}$  および PV 値相対誤差  $E_{PV}$  の比較.

樹脂の硬化収縮のみがレプリカの形状寸法に影響を及ぼしている場合、この数値によりレプリカの測定値を補正することで、雪結晶の形状寸法を算定できると考えられる。

ところで、紫外線硬化型樹脂による粗さ標準片のレプリカでは、気温が  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下でレプリカの作製を行った場合、図 3.18c の樹脂充填率が示すように溝の底部で樹脂の流動性劣化による充填不良が生じていることがわかっている。この充填不良は気温が低いときに作製したレプリカほど著しくなり、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカでは顕著な転写不良として認められた (図 3.15)。このため、気温が  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  程の低温下で作製したレプリカでは、雪結晶のレプリカでも溝状部で生じる樹脂の充填不良による転写不良に注意が必要であると考えられる。

なお、図 3.18b に示したように、気温が  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下で作製したレプリカでは、レプリカの平均 PV 値が気温に伴って低下し  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカよりも小さくなった。これは、樹脂の流動性劣化による充填不良が生じている場合、標準片の溝の底部が欠損した状態でレプリカに形状が転写されるためだと考えられる。

そこで、気温が  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  および  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカの  $E_{PV}$  値に注目して、気温が  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカの  $E_{PV}$  からの低下分を求めると  $-1.4\%$  であった。この値と、実験に使用した粗さ標準片の PV 値 ( $1.47\text{ }\mu\text{m}$ ) から気温が  $-10\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカでの平均 PV 値の低下分を算出すると  $0.02\text{ }\mu\text{m}$  となる。この平均 PV 値の低下は低温による樹脂の流動性劣化が原因で生じるため、今回の実験と同じように気温が  $-10\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製した粗さ標準片のレプリカでは、標準片の溝の高さに依らず溝の底部で  $0.02\text{ }\mu\text{m}$  程の補正量が生じることになると考えられる。

今回、粗さ標準片のレプリカで転写精度の評価に用いた PV 値相対誤差  $E_{PV}$  は、溝状部での高さ方向の転写精度に相当するパラメータであると考えられる。つまり、紫外線硬化型樹脂によるレプリカでは、雪結晶から作製したレプリカでも結晶表面の溝状部では樹脂の充填不良が生じ、レプリカの高さ方向の形状寸法は硬化収縮のみが影響を及ぼしたときよりも  $0.02\text{ }\mu\text{m}$  程小さくなると考えられる。

以上の結果、紫外線硬化型樹脂によるレプリカでは、樹脂の硬化収縮によりレプリカの形状寸法は最大で  $-2.7\%$  縮小することがわかった。また、気温が  $-10\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカでは溝状部での樹脂の充填不良による  $0.02\text{ }\mu\text{m}$  程の補正量

が生じることもわかった. 従って, これらの数値に基づいて測定値を補正することで, レプリカの測定結果から実際の雪結晶での形状寸法を算定できると考えられる.

### 3.2.3 可視光硬化型樹脂によるレプリカの転写精度

図 3.20 に, 可視光硬化型樹脂により気温が  $-20$ ,  $-10$ ,  $20$   $^{\circ}\text{C}$  で作製した粗さ標準片のレプリカの SEM 観察像を示す. SEM による観察では, 何れの気温で作製したレプリカでも顕著な転写不良は認められなかった.

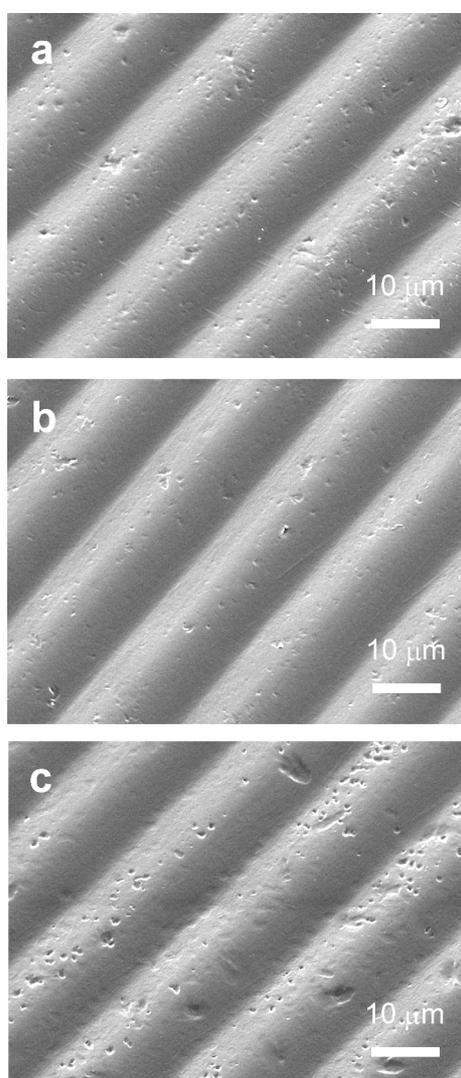


図 3.20 可視光硬化型樹脂による粗さ標準片のレプリカの SEM 観察像. a:  $20$   $^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカ, b:  $-10$   $^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカ, c:  $-20$   $^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカ.

図 3.21 は、可視光硬化型樹脂による粗さ標準片のレプリカの等高線画像とその表面輪廓曲線である。可視光硬化型樹脂によるレプリカでは、紫外線硬化型樹脂によるレプリカと異なり、気温が  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカでも顕著な樹脂の充填不良は認められず、滑らかな表面の転写された波形形状を識別できた。表 3.12 ~3.15 に、それぞれの気温で作製したレプリカのピッチ間隔と PV 値の測定結果を示す。また、図 3.22 にはこれらの測定結果をヒストグラムで示している。

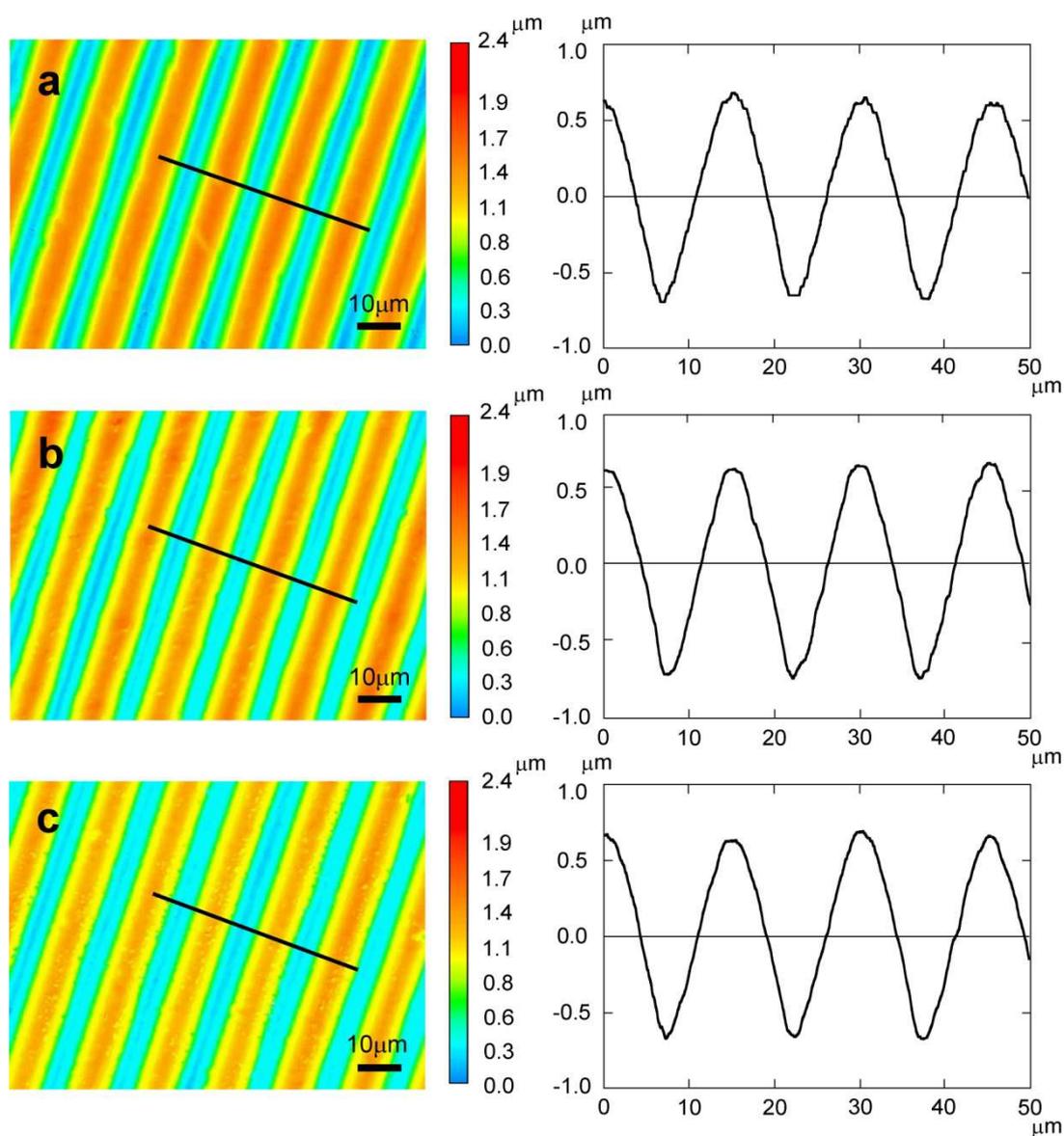


図 3.21 可視光硬化型樹脂による粗さ標準片のレプリカの等高線画像（左）と、その表面輪廓曲線（右）。a:  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカ, b:  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカ, c:  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカ。

表 3.12 可視光硬化型樹脂により気温が  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカのピッチ間隔と PV 値の測定結果.

No.	ピッチ間隔 ( $\mu\text{m}$ )	PV 値 ( $\mu\text{m}$ )
1	14.683	1.518
2	15.017	1.514
3	14.683	1.471
4	15.017	1.397
5	14.683	1.577
6	15.017	1.605
7	15.350	1.495
8	14.349	1.615
9	15.350	1.438
10	15.350	1.473
11	15.017	1.393
12	15.017	1.237
13	15.350	1.341
14	15.017	1.236
15	15.017	1.249
16	14.976	1.281
17	14.976	1.351
18	14.976	1.365
19	14.976	1.225
20	14.976	1.303
21	14.976	1.293
22	14.279	1.419
23	15.324	1.391
24	14.627	1.391
25	14.976	1.312
26	14.976	1.399
27	15.672	1.448
28	14.976	1.342
29	14.976	1.437
30	15.672	1.565
-----	-----	-----
平均値	15.008	1.403

表 3.13 可視光硬化型樹脂により気温が  $-10^{\circ}\text{C}$  で作製したレプリカのピッチ間隔と PV 値の測定結果.

No.	ピッチ間隔 ( $\mu\text{m}$ )	PV 値 ( $\mu\text{m}$ )
1	14.670	1.515
2	14.670	1.458
3	14.670	1.395
4	15.037	1.453
5	14.670	1.456
6	15.037	1.448
7	14.303	1.437
8	15.404	1.272
9	14.303	1.323
10	15.037	1.390
11	14.303	1.384
12	15.037	1.396
13	14.303	1.420
14	15.307	1.433
15	14.670	1.442
16	14.995	1.502
17	14.995	1.437
18	14.654	1.425
19	14.995	1.352
20	14.995	1.391
21	14.995	1.448
22	15.098	1.453
23	14.902	1.519
24	15.144	1.418
25	15.144	1.387
26	15.144	1.363
27	14.616	1.370
28	14.733	1.418
29	15.019	1.389
30	15.162	1.428
-----	-----	-----
平均値	14.867	1.417

表 3.14 可視光硬化型樹脂により気温が 0 °C で作製したレプリカのピッチ間隔と PV 値の測定結果.

No.	ピッチ間隔 ( $\mu\text{m}$ )	PV 値 ( $\mu\text{m}$ )
1	15.162	1.418
2	15.449	1.336
3	14.876	1.391
4	14.876	1.410
5	14.876	1.406
6	15.449	1.373
7	14.876	1.437
8	14.876	1.370
9	15.449	1.445
10	14.876	1.349
11	15.024	1.377
12	15.024	1.371
13	15.707	1.368
14	14.341	1.347
15	15.024	1.418
16	15.024	1.331
17	14.796	1.350
18	14.796	1.403
19	15.024	1.394
20	15.024	1.424
21	14.998	1.332
22	14.843	1.383
23	15.153	1.361
24	14.843	1.418
25	15.617	1.432
26	14.605	1.503
27	14.767	1.445
28	15.092	1.356
29	14.929	1.386
30	15.416	1.382
平均値	15.027	1.391

表 3.15 可視光硬化型樹脂により気温が 20 °C で作製したレプリカのピッチ間隔とPV 値の測定結果.

No.	ピッチ間隔 ( $\mu\text{m}$ )	PV 値 ( $\mu\text{m}$ )
1	15.156	1.493
2	15.516	1.451
3	14.314	1.429
4	14.314	1.431
5	15.156	1.538
6	14.875	1.433
7	14.314	1.378
8	14.875	1.473
9	15.156	1.404
10	14.875	1.424
11	15.156	1.426
12	15.380	1.538
13	14.849	1.465
14	15.380	1.441
15	14.584	1.524
16	15.380	1.496
17	14.584	1.422
18	15.380	1.501
19	15.613	1.519
20	14.839	1.501
21	14.968	1.453
22	14.839	1.460
23	14.839	1.454
24	14.892	1.467
25	15.149	1.453
26	14.639	1.363
27	14.892	1.328
28	15.149	1.459
29	14.892	1.459
30	14.892	1.375
平均値	14.962	1.452

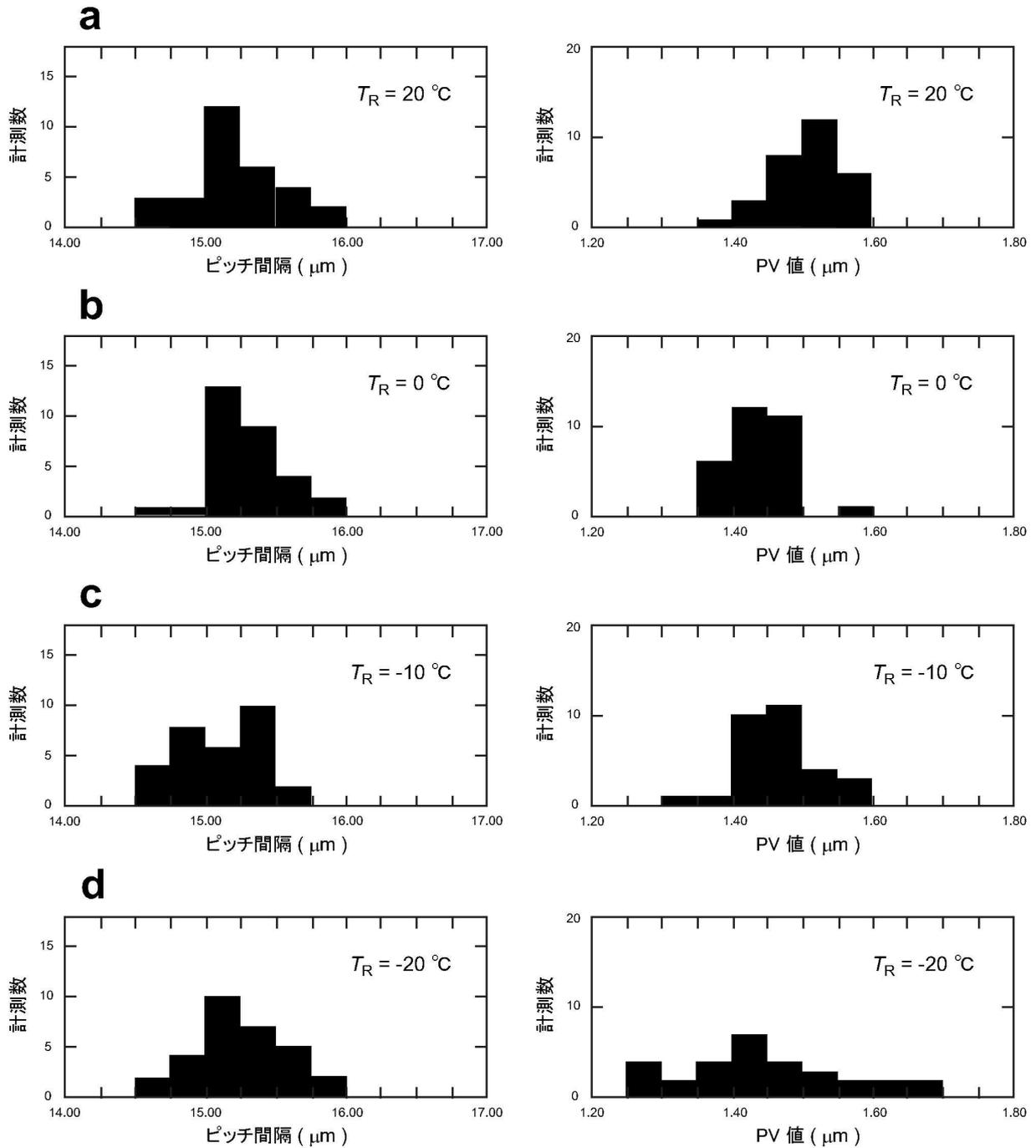


図 3.22 可視光硬化型樹脂により作製した粗さ標準片のレプリカにおけるピッチ間隔と PV 値の測定結果. a: 気温  $T_R$  が 20 °C で作製したレプリカの測定結果, b: 気温  $T_R$  が 0 °C で作製したレプリカの測定結果, c: 気温  $T_R$  が -10 °C で作製したレプリカの測定結果, d: 気温  $T_R$  が -20 °C で作製したレプリカの測定結果. 表 3.12 ~ 3.15 に数値データを示す.

表 3.16 に、可視光硬化型樹脂によるレプリカの平均ピッチと平均 PV 値を標準片の値と比較した結果を示す。レプリカの平均ピッチと平均 PV 値における標準片との差は、平均ピッチでは  $-0.28 \mu\text{m} \sim -0.44 \mu\text{m}$ 、平均 PV 値では  $-0.02 \mu\text{m} \sim -0.08 \mu\text{m}$  であり、どちらも標準片より小さかった。

表 3.16 可視光硬化型樹脂によるレプリカの平均ピッチと平均 PV 値の比較。

	気温 $T_R$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	平均ピッチ ( $\mu\text{m} \pm$ 標準偏差)	平均 PV 値 ( $\mu\text{m} \pm$ 標準偏差)
粗さ標準片	—	$15.31 \pm 0.37$	$1.47 \pm 0.04$
レプリカ (可視光硬化型樹脂)	20	$14.96 \pm 0.34$	$1.45 \pm 0.05$
	0	$15.03 \pm 0.29$	$1.39 \pm 0.04$
	-10	$14.87 \pm 0.30$	$1.42 \pm 0.05$
	-20	$15.01 \pm 0.31$	$1.40 \pm 0.11$

表 3.16 に示したように、粗さ標準片のレプリカで平均ピッチと平均 PV 値がどちらも標準片より小さくなる原因として、樹脂の硬化収縮の影響が考えられる。そこで、可視光硬化型樹脂によるレプリカでもピッチ相対誤差  $E_{PI}$  および PV 値相対誤差  $E_{PV}$  のパラメータを導入して、平均ピッチと平均 PV 値におけるレプリカと標準片との差を詳しく調べることにした。これらのパラメータは、表 3.16 に示した測定結果に基づいて、2.3.3 項で示した式 (2.1) を用いて算出した。

表 3.17 に、可視光硬化型樹脂により作製したレプリカのピッチ相対誤差  $E_{PI}$  および PV 値相対誤差  $E_{PV}$  の算出結果を示す。また、図 3.23 は、表 3.17 の値を気温  $T_R$  に対して示した結果である。

図 3.23 で  $E_{PI}$  に注目すると、いずれの気温でも負の値を示しており、粗さ標準片のレプリカでは溝のピッチが標準片より短くなっていることがわかる。ただし、気温に対する依存性は認められず、雪結晶の採取環境である  $0^{\circ}\text{C}$  以下での  $E_{PI}$  の平均値

表 3.17 可視光硬化型樹脂によるレプリカのピッチ相対誤差  $E_{PI}$  および PV 値相対誤差  $E_{PV}$  の算出結果.

気温 $T_R$ (°C)	ピッチ相対誤差 $E_{PI}$ (%)	PV 値相対誤差 $E_{PV}$ (%)
20	-2.3	-1.4
0	-1.8	-5.4
-10	-2.9	-3.4
-20	-2.0	-4.8

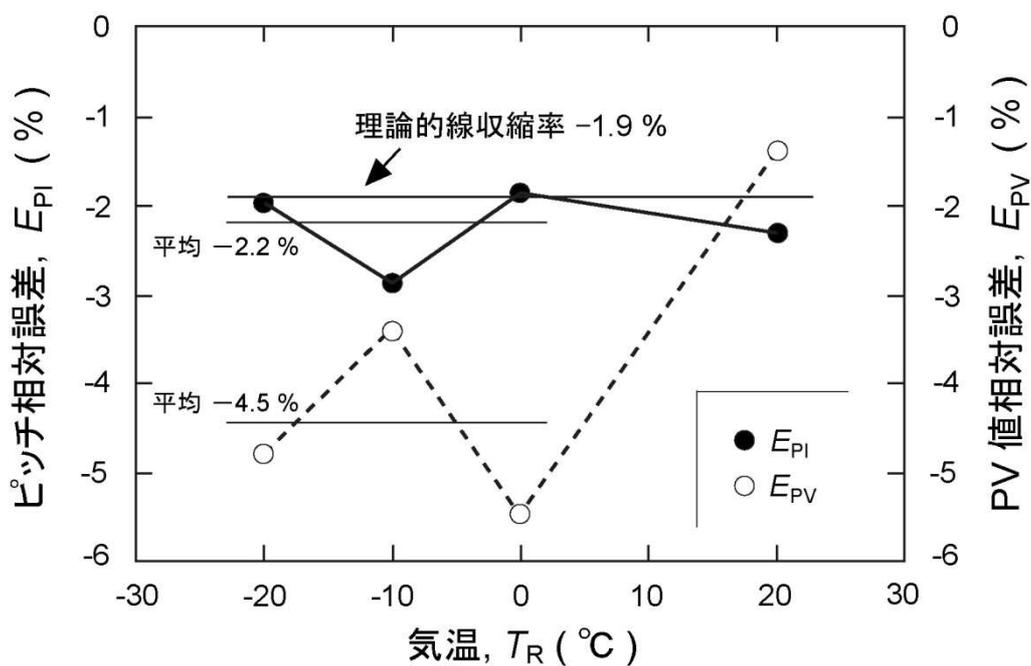


図 3.23 各気温  $T_R$  に対する可視光硬化型樹脂によるレプリカのピッチ相対誤差  $E_{PI}$  および PV 値相対誤差  $E_{PV}$  の比較 (柳ら, 2015).

は  $-2.2\%$  であった. このように,  $E_{PI}$  がいずれの気温でも負値を示すことは, 紫外線硬化型樹脂の場合と同じように, 可視光硬化型樹脂によるレプリカでも平均ピッチの形状寸法には主に樹脂の硬化収縮が影響を及ぼしていることを意味している.

ところで, 可視光硬化型樹脂の硬化収縮による体積減少率は, 2.2.2 項で表 2.2 に示したようにカタログ値では  $-6.7\%$  となっており, 硬化収縮が等方的であると仮定すると理論的線収縮率は  $-1.9\%$  となる. この値は, 気温が  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下での  $E_{PI}$  の平均値とほぼ等しかった. このことより, レプリカに転写される溝のピッチが標準片よりも  $-2\%$  程変化する原因は主に樹脂の硬化収縮であり, その影響は樹脂の理論的線収縮率と同程度であると考えられる. つまり, このピッチ相対誤差  $E_{PI}$  によりレプリカの測定値を補正すれば, 雪結晶の形状寸法を算定できると考えられる.

今回の実験で,  $E_{PI}$  の値には気温に対する依存性は見られなかった. また,  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下での  $E_{PI}$  の平均値は可視光硬化型樹脂の理論的線収縮率と同程度であった. これらの実験結果と,  $E_{PI}$  はレプリカでは平面方向の相対誤差であることを考慮すると, 垂直方向の相対誤差である  $E_{PV}$  の値も樹脂の理論的線収縮率の  $-1.9\%$  に近い値になることが考えられる.

しかしながら,  $E_{PV}$  の値は  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下においてその 2.4 倍程の  $-4.5\%$  となった. これは, 可視光硬化型樹脂により気温が  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下で作製したレプリカの  $E_{PV}$  の値には, 硬化収縮の他にも気温の低下に伴う樹脂の流動性劣化が影響を及ぼしているためだと考えられる.

既に 3.2.2 項で述べたように, 紫外線硬化型樹脂によるレプリカでは, 樹脂の粘度低下に伴う流動性劣化のため, レプリカの作製を行う気温が低いほど粗さ標準片の溝底部で樹脂の充填不良が顕著に生じることがわかっている. この場合, 溝底部の一部が欠損した状態で粗さ標準片の形状がレプリカに転写されるため, 樹脂の硬化収縮のみが影響を及ぼした場合よりもレプリカの平均 PV 値が小さな値になった. このため, 可視光硬化型樹脂によるレプリカで認められた気温が  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下での  $E_{PV}$  値の低下は, このことと同様の原因によると考えられる.

ここで,  $E_{PV}$  が  $-4.5\%$  という結果から, 樹脂の硬化収縮の影響を理論的線収縮率と同程度の  $-1.9\%$  であると仮定して, 樹脂の充填不良による  $E_{PV}$  の低下分を求め

ると  $-2.6\%$  となる。この値と、実験に使用した粗さ標準片の平均 PV 値 ( $1.47\ \mu\text{m}$ ) から樹脂の充填不良によると考えられる平均 PV 値の低下分を算出すると  $0.04\ \mu\text{m}$  となる。この充填不良による平均 PV 値の低下は、気温の低下に伴う樹脂の流動性劣化が原因で生じるため、今回の実験と同じように気温が  $-20\ ^\circ\text{C} \sim 0\ ^\circ\text{C}$  で作製したレプリカでは、粗さ標準片の溝の高さに依らず溝の底部で  $0.04\ \mu\text{m}$  程の補正量が生じることになると考えられる。

このような、樹脂の流動性の劣化による充填不良は、雪結晶から作製したレプリカでも結晶表面の溝状部で生じ、レプリカの形状寸法に影響を及ぼすことになると考えられる。すなわち、可視光硬化型樹脂によるレプリカでは、雪結晶から作製したレプリカでも結晶表面の溝状部では樹脂の充填不良が生じるため、レプリカの高さ方向の形状寸法は硬化収縮のみが影響を及ぼしたときよりも  $0.04\ \mu\text{m}$  程小さくなると考えられる。

なお、2.4.2 項で述べたように、可視光硬化型樹脂により作製した樹脂包埋レプリカの測定では、測定に使用するレーザ顕微鏡の測定誤差を考慮するとレプリカの形状は  $1\ \mu\text{m}$  の単位で表すことになる。この場合、今回の実験で認められた樹脂の充填不良が原因で生じる  $0.04\ \mu\text{m}$  程の補正量はレプリカの形状に影響を与えるものではない。このため、 $1\ \mu\text{m}$  の単位で樹脂包埋レプリカの形状を表す場合、樹脂の線収縮率のみを考慮することでレプリカの寸法から実際の雪結晶における表面構造の形状寸法を算定できると考えられる。

### 3.3 レプリカを用いた雪結晶の表面構造の測定

#### 3.3.1 扇六花における「裏面」の形状測定

実際に雪結晶で作製したレプリカの形状測定では、まず、片面レプリカを測定して雪結晶における枝の「表面」と「裏面」のそれぞれについて、各面に特徴的な表面構造の識別を試みた。その後、樹脂包埋レプリカの測定を行った。ここでは、枝の「裏面」を保存した片面レプリカの測定結果を述べる。

図 3.24 に、樹脂に付着させた直後の雪結晶 (図 3.24a) と、その片面レプリカの光学顕微鏡による観察像 (図 3.24b)、および片面レプリカに白金蒸着を施した後、

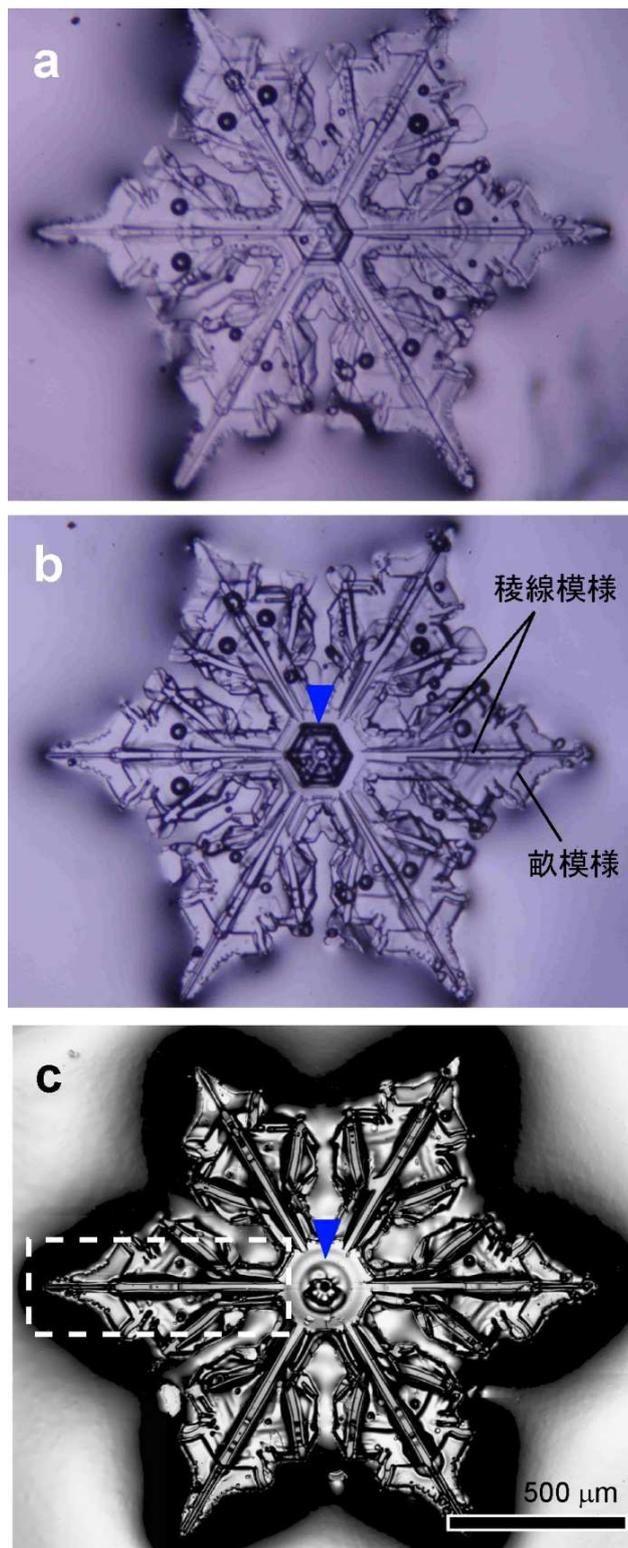


図 3.24 採取直後の雪結晶（扇六花）とその片面レプリカ. a: 紫外線硬化型樹脂に付着させた直後の雪結晶, b: 樹脂硬化後に雪結晶を蒸発させて作製した片面レプリカ, c: 白金蒸着後の片面レプリカ. a, b は光学顕微鏡像, c はレーザー顕微鏡による光量超深度画像.

レーザ顕微鏡により取得した光量超深度画像（図 3.24c）を示す。この雪結晶は、2012 年 2 月 27 日 20:45 に北海道網走市で  $-6^{\circ}\text{C}$  の屋外で採取したものであり、樹脂硬化は雪結晶の採取直後に 15 分間の  $0.8\text{ mW cm}^{-2}$  の紫外線照射により行った。雪結晶の結晶形は扇六花であり、図 3.24a の雪結晶で同じ倍率で撮影した基準スケールの写真と比較して雪結晶の a 軸に沿った 3 方向の結晶直径を測定して平均値を算出すると  $1.66\text{ mm}$  であった。

図 3.24b のレプリカにおいて同様に結晶直径を求めその平均値を算出すると  $1.57\text{ mm}$  となり、採取直後の雪結晶より  $0.09\text{ mm}$  小さくなっていた。また、雪結晶における主枝先端部では枝の先端から結晶中心側へ  $200\text{ }\mu\text{m}$  程の範囲で、レプリカでは枝が細くなっていた。

このように、レプリカでは雪結晶の直径が小さくなっており、枝の先端部で雪結晶との形状の違いが認められた。このため、図 3.24 に示したレプリカでは、樹脂表面に載せた雪結晶に樹脂が硬化するまでの間に昇華・蒸発による変形が生じていたと考えられる。しかし、レプリカと雪結晶における形状の違いは雪結晶の外縁から著しく突出した枝の先端部のみで認められ、稜線模様や畝模様といった枝の表面模様には顕著な違いは見られなかった（図 3.24b）。従って、この扇六花の片面レプリカでは枝先端部でレプリカの作製中に昇華・蒸発による変形が生じているが、枝表面の凹凸は雪結晶の採取直後の構造が樹脂に転写・保存されていると考えられた。

また、図 3.24b と図 3.24c を較べると、レプリカの透過光による観察では識別できるが（図 3.24b 矢印）、白金蒸着を施した後の光量超深度画像では識別されなくなった構造（図 3.24c 矢印）が認められた。この構造はレプリカでは樹脂内部に埋没しているため、白金蒸着を施して表面のみを観察した場合には識別できなくなったと考えられる。

雪結晶の表面構造について、油川（1992）は、基本構造が二重板である雪の板状結晶では二重板が向かい合った側の「裏面」で表面凹凸が発達しており、反対側の「表面」は平坦であることを報告している。このため、図 3.24 に示した片面レプリカは、表面模様が認められるため枝の「裏面」がレプリカに転写・保存されていることがわかる。そこで、この扇六花の片面レプリカを枝の「裏面」の測定に用いることにした。

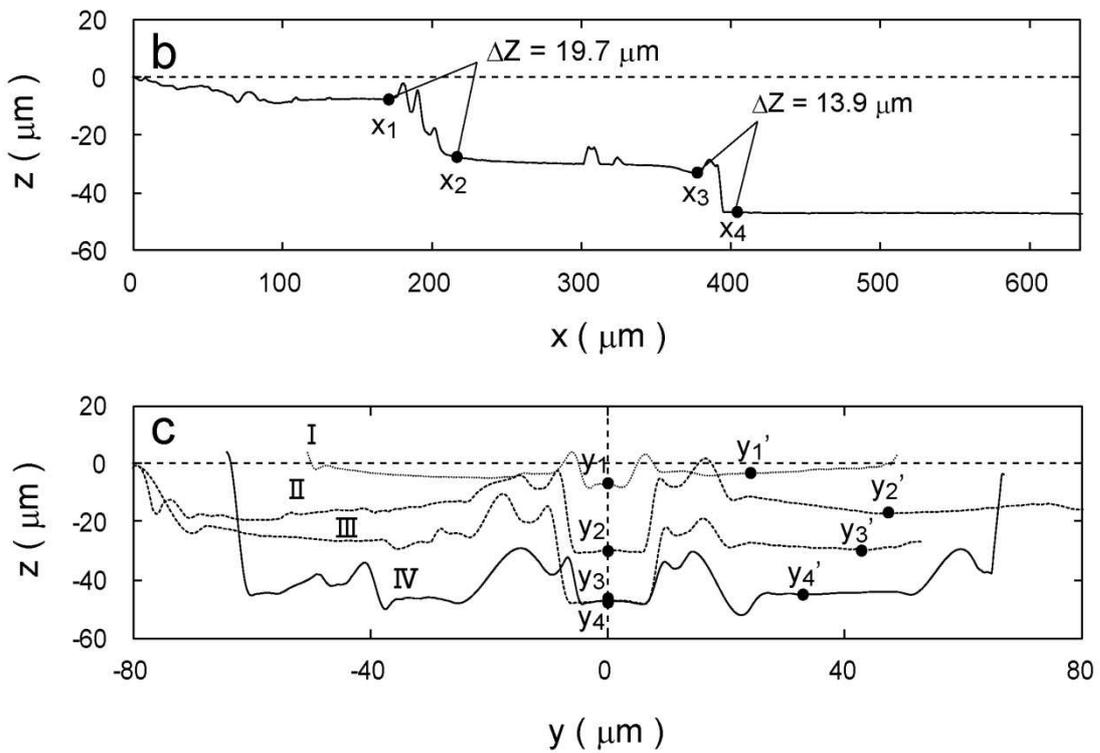
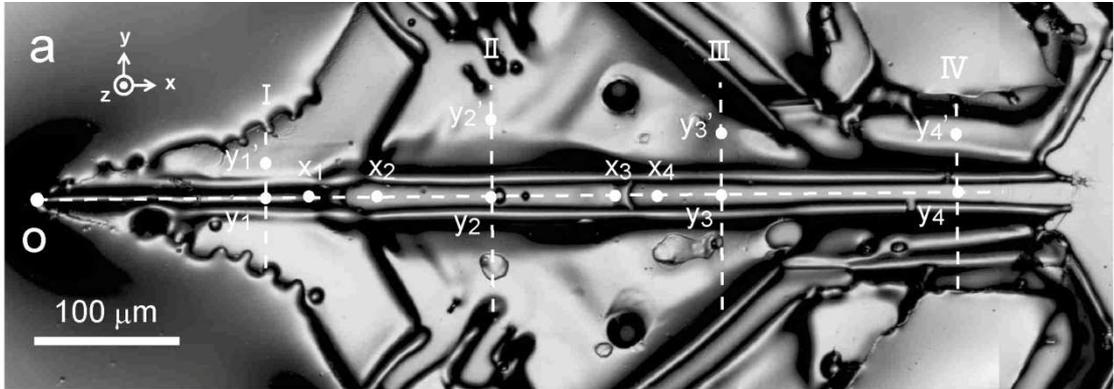


図 3.25 白金蒸着を施した片面レプリカにおける枝ひとつの拡大像（光量超深度画像）とその表面輪郭曲線. a: 光量超深度画像, b: 基準点から  $x$  方向に沿って取得した表面輪郭曲線, c: 基準点から  $y$  方向に沿って取得した表面輪郭曲線.

図 3.25 は、図 3.24c の四角枠内を拡大した光量超深度画像（図 3.25a）とその表面輪郭曲線（図 3.25b, 3.25c）である。表面輪郭曲線は図 3.25a に破線で示したラインで取得した。表面輪郭曲線の基準点（O）は主枝先端とした。レプリカには雪結晶の表面形状が反転・保存されるため、雪結晶表面の凸部がレプリカでは凹部になる。

図 3.25b に示した x 方向の表面輪郭曲線では、この雪結晶の主枝稜線には  $x_1$  と  $x_2$ 、および  $x_3$  と  $x_4$  で示した測定点間に 2 箇所の明瞭な段差部があり、 $x_4$  より結晶中心側には平坦な部分が存在することがわかった。レプリカでの各段差部の高低差は、 $x_1$  と  $x_2$ 、および  $x_3$  と  $x_4$  の間で、それぞれ  $19.7 \mu\text{m}$ 、および  $13.9 \mu\text{m}$  であった。また、図 3.25b で測定点  $x_1$  と  $x_2$  の間に認められた段差部があるところを図 3.25a の光量超深度画像で仔細に観察すると、段差部のあるところから結晶表面の畝模様が発達していることがわかった。

図 3.25c は y 方向で取得した I～IV の表面輪郭曲線である。これらの曲線の形状を図 3.25a の光量超深度画像と比較すると、1) 稜線模様は枝中央の隆起部でありその上部は平坦である、2) 稜線の両側には溝状部があり、これは光量超深度画像では枝中央の 2 本の平行線として識別できる、3) 稜線とその両側の溝状部は曲線 I と較べると曲線 II～IV で幅と高さが大きくなっている、ことがわかる。また、稜線とその両側の溝状部に注目して図 3.25a の光量超深度画像を観察すると、 $x_1$  と  $x_2$  の間に認められる段差部では、段差部を境にしてこれより結晶中心側で稜線の幅が広がっており、溝状部の存在を示す 2 本の平行線が稜線の両側に認められるという表面構造の特徴を見出すことができた。

天然の雪結晶において、表面構造の測定はこれまで殆ど行われておらず、人工の雪結晶や霜結晶を対象として枝の切断面の観察（中谷，1949）や、干渉色による観察（Mason *et al.*, 1963）が行われている程度である。これらの観察で、例えば、中谷（1949）は、雪結晶の枝中央に見られる 2 本の平行線は枝表面の稜線、すなわち隆起部による表面模様であることと、稜線の両側には溝状部が存在することを述べている。このため、今回、天然雪結晶のレプリカで識別した枝表面の稜線部と溝状部は、この中谷（1949）が述べている表面構造に相当するものであると考えられる。

一方、今回のレプリカの測定では、稜線上に明瞭な段差部が存在するという測定結

果を得た。また、この段差部のあるところから結晶表面の畝模様が発達しており、かつ段差部を境に稜線の平面方向の形状も大きく変化していることがわかった。そこで、枝の各部位における稜線の形状をより詳しく調べるために、図 3.25c の各曲線における稜線上部とその周囲の表面との高低差を測定した。

表 3.18 に測定結果を示す。曲線 I では、稜線上部の測定点  $y_1$  と周囲の表面における測定点  $y_1'$  との間の高低差は  $3.1 \mu\text{m}$  であった。曲線 II および曲線 III における測定点  $y_2$  と  $y_2'$ 、および  $y_3$  と  $y_3'$  の間の高低差はそれぞれ  $12.9 \mu\text{m}$  と  $17.7 \mu\text{m}$  であった。また、曲線 IV における測定点  $y_4$  と  $y_4'$  の間の高低差は  $2.2 \mu\text{m}$  であった。これらの結果により、図 3.25a に示した測定点  $x_1$  と  $x_2$  の間に認められる段差部を境にしてそれより結晶中心側では稜線が大きく隆起しており、段差部より枝の先端側における稜線と周囲表面との高低差は数  $\mu\text{m}$  であるが、段差部の結晶中心側では高低差が十数  $\mu\text{m}$  に大きくなっていることがわかった。また、枝の結晶中心付近では稜線上部と周囲表面との高低差が数  $\mu\text{m}$  に小さくなっていることもわかった。

表 3.18 稜線上部とその周囲表面における高低差の測定結果。

測定点	高低差 ( $\mu\text{m}$ )
$y_1 - y_1'$	3.1
$y_2 - y_2'$	12.9
$y_3 - y_3'$	17.7
$y_4 - y_4'$	2.2

### 3.3.2 三花における「裏面」の形状測定

「裏面」を保存した片面レプリカの測定では、前項で述べた扇六花の他にも、扇六花と結晶形が類似している雪結晶のレプリカで測定を行い、その結果と前項の扇六花での測定結果を比較した。

図 3.26 は, 扇六花との比較に用いた雪結晶の片面レプリカである. この雪結晶は, 2010 年 2 月 6 日 23:37 ~ 24:00 に北海道上川郡上川町で  $-12^{\circ}\text{C}$  の屋外で採取したものであり, レプリカの作製では雪結晶の採取直後に 20 分間の  $0.2\text{ mW cm}^{-2}$  の紫外線照射により樹脂硬化を行った. 雪結晶の形態は三花である. レプリカ作製時の紫外線照射密度が前項でのレプリカ作製時より低いのは, 樹脂の硬化発熱の影響をできるだけ抑えたからである. この片面レプリカの作製時には採取直後の雪結晶の観察像を撮影していないが, レプリカの光量超深度画像で各枝に稜線模様と畝模様の表面模様が見られることから枝の「裏面」が保存されていることがわかる. この三花の片面レプリカは 3 つの各枝に扇状の構造があり, 前項で測定を行った扇六花と枝の形状が似ているため表面構造の比較に用いた.

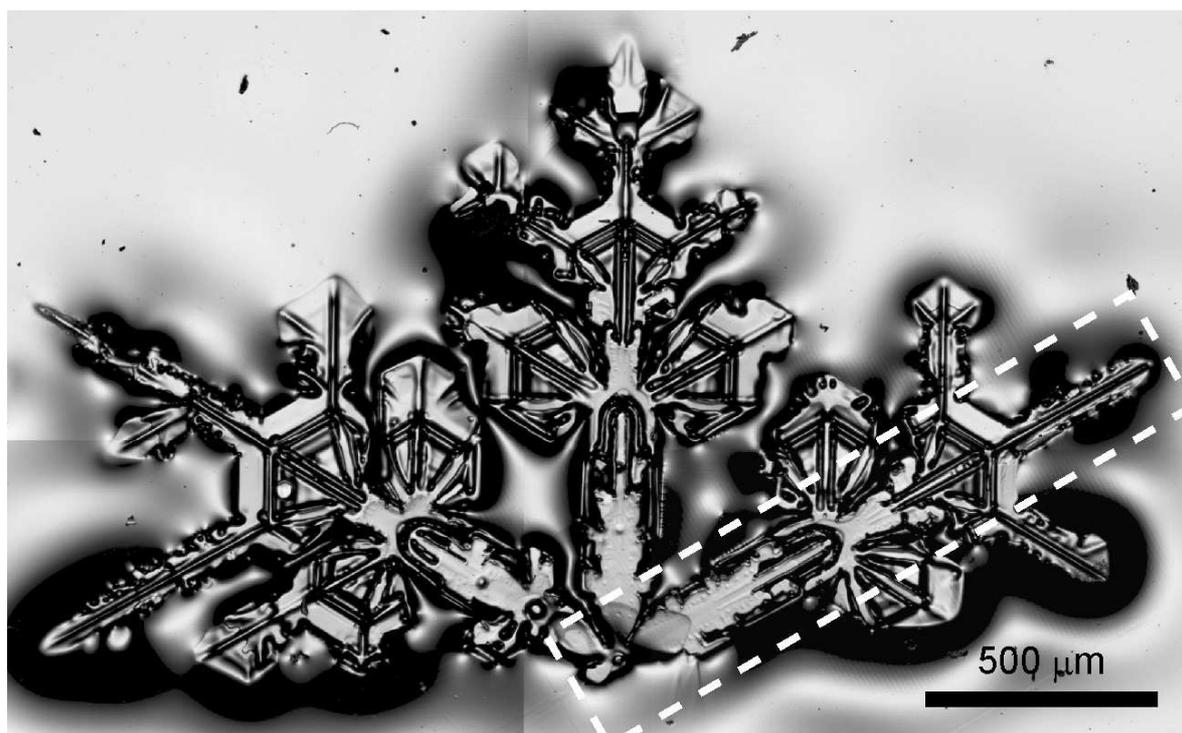


図 3.26 三花の雪結晶の片面レプリカ.

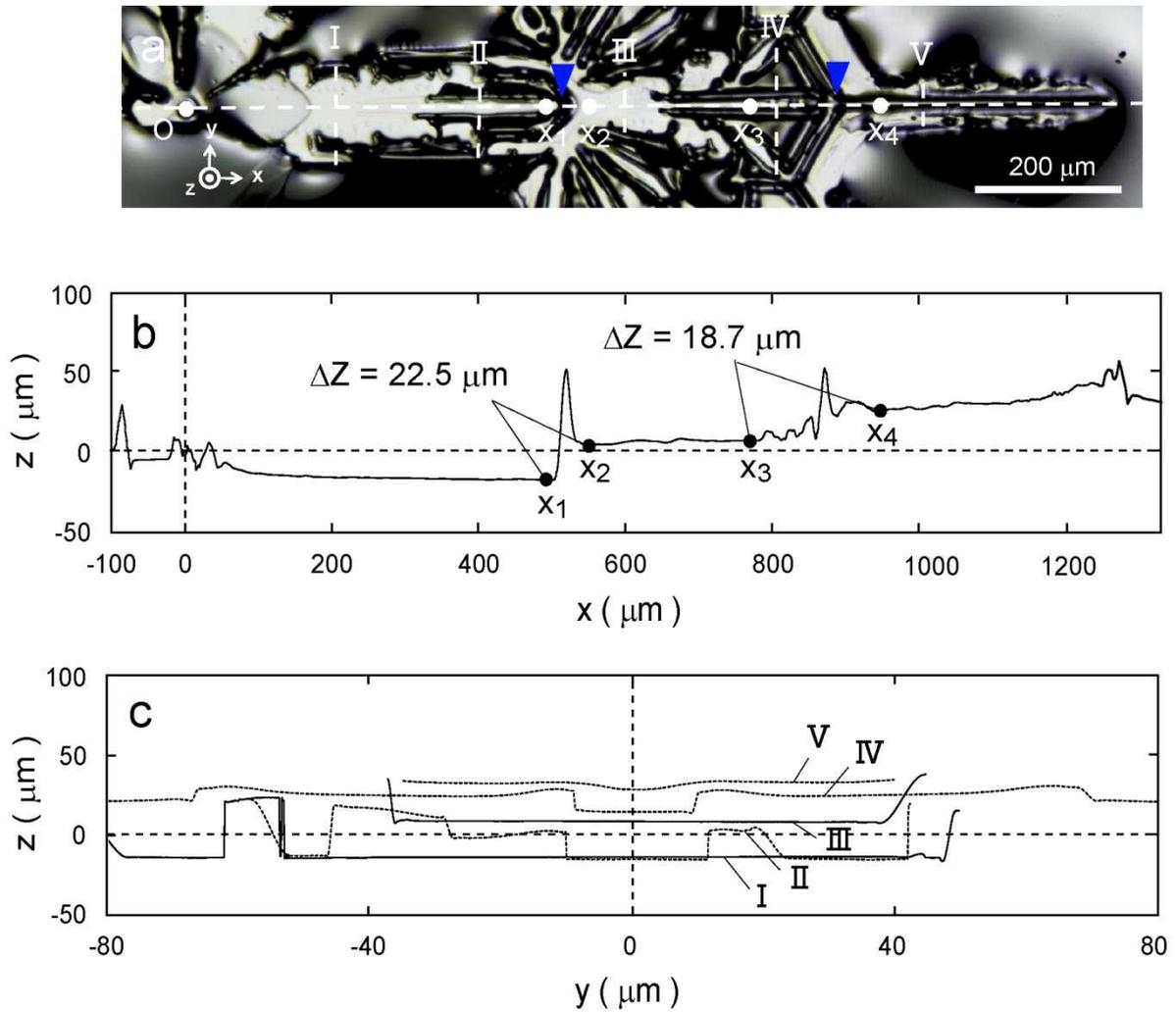


図 3.27 三花の片面レプリカにおける枝ひとつの拡大像（光量超深度画像）とその表面輪郭曲線. a: 光量超深度画像, b: 基準点から x 方向に沿って取得した表面輪郭曲線, c: 基準点から y 方向に沿って取得した表面輪郭曲線.

図 3.27 に、三花の片面レプリカにおける枝ひとつ（図 3.26 の四角枠内）の拡大像（図 3.27a）と、図 3.27a 中の破線に沿って取得した表面輪郭曲線を示す（図 3.27b, 3.27c）。ここでは結晶中心を表面輪郭曲線の基準点（O）とした。

図 3.27b に示した x 方向の表面輪郭曲線では、測定点  $x_1$  と  $x_2$  の間、および  $x_3$  と  $x_4$  の間に 2 箇所の段差部が認められ（図 3.27a 矢印）、 $x_1$  より結晶中心側には平坦な部分を識別できた。各段差部の高低差は、 $x_1$  と  $x_2$  の間、および  $x_3$  と  $x_4$  の間で、それぞれ  $22.5 \mu\text{m}$ 、および  $18.7 \mu\text{m}$  であった。枝先端側の段差部があるところを図 3.27a の光量超深度画像で観察すると、段差部のあるところから結晶表面の畝模様が発達していた。これらの測定結果は、3.3.1 項で述べた扇六花の片面レプリカで識別した「裏面」の特徴と一致していた。また、この三花の片面レプリカで測定点  $x_1$  と  $x_2$  の間に認められた結晶中心側の段差部に注目して図 3.26 と図 3.27a の光量超深度画像を観察すると、段差部のあるところから発達した側枝が伸長しているという枝の形状の特徴も見出すことができた。

図 3.27c は、y 方向に沿って取得した 4 つの表面輪郭曲線（曲線 I ~IV）である。これらにおいて稜線の形状に注目すると、曲線Vでは稜線の隆起が不明瞭であるのに対し、曲線IVでは周囲から隆起している稜線が認められる。この曲線Vと曲線IVの間の稜線上には、図 3.27b で測定点  $x_3$  と  $x_4$  の間に認められた枝先端側の段差部が存在する。このため、この三花の雪結晶でも段差部を境に稜線の形状が垂直方向と水平方向のどちらも大きく変化していると考えられた。

以上の結果、前項における扇六花の片面レプリカの測定、および本項における三花の片面レプリカの測定により、枝の「裏面」に見られる稜線には段差部があり、稜線上部と枝の結晶中心付近は平坦であることがわかった。また、段差部は稜線の形状が大きく変化する境界になっている場合があり、段差部のあるところから結晶表面の畝模様、あるいは側枝といった枝の構造が発達していることがわかった。

### 3.3.3 組み合わせ六花における「表面」の形状測定

片面レプリカの形状測定では、さらに組み合わせ六花の片面レプリカを用い、雪結晶の枝における「表面」の表面構造の測定を行った。また、同一の片面レプリカで枝

の「裏面」が保存されている部分の測定も行い、これにより、ひとつの雪結晶における枝の「表面」と「裏面」の両方で表面構造の特徴を把握し、枝の表裏における表面構造の違いを検討した。

図 3.28 に、組み合わせ六花の片面レプリカの作製方法を示す。このレプリカの作製では、組み合わせ六花を構成するふたつの板状構造の各底面に液状の樹脂が付着した状態で樹脂硬化を行うことにより、ひとつの雪結晶における異なる枝で「表面」と「裏面」のそれぞれの表面構造を保存した片面レプリカを作製した。

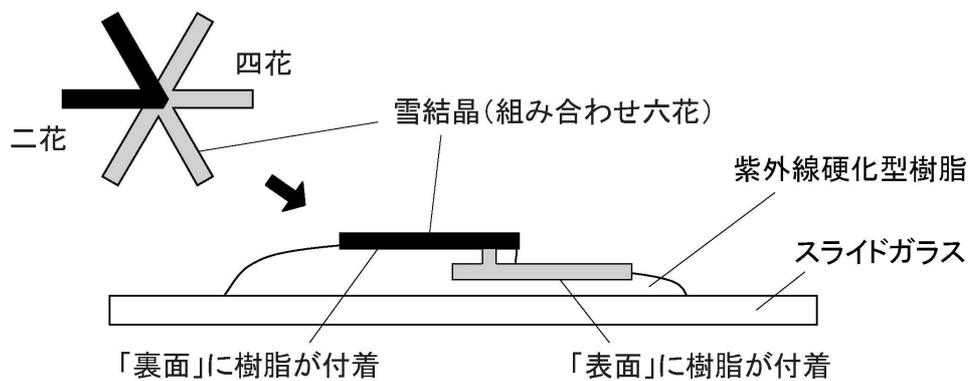


図 3.28 「表面」と「裏面」の形状比較に用いた片面レプリカ作製方法の概要。

図 3.29 に、紫外線硬化型樹脂に付着させた直後の組み合わせ六花の雪結晶（図 3.29a）と、その片面レプリカ（図 3.29b）、および白金蒸着を施した後、レーザ顕微鏡により観察したレプリカの光量超深度画像（図 3.29c）を示す。この組み合わせ六花の雪結晶は、2012 年 2 月 27 日 20:50 に北海道網走市で  $-6^{\circ}\text{C}$  の屋外で採取したものであり、図 3.29a では二花と四花の 2 つの板状構造から構成されていることがわかる。この片面レプリカ作製での樹脂硬化は、雪結晶の採取直後に 15 分間の  $0.8 \text{ mW cm}^{-2}$  の紫外線照射密度で行った。

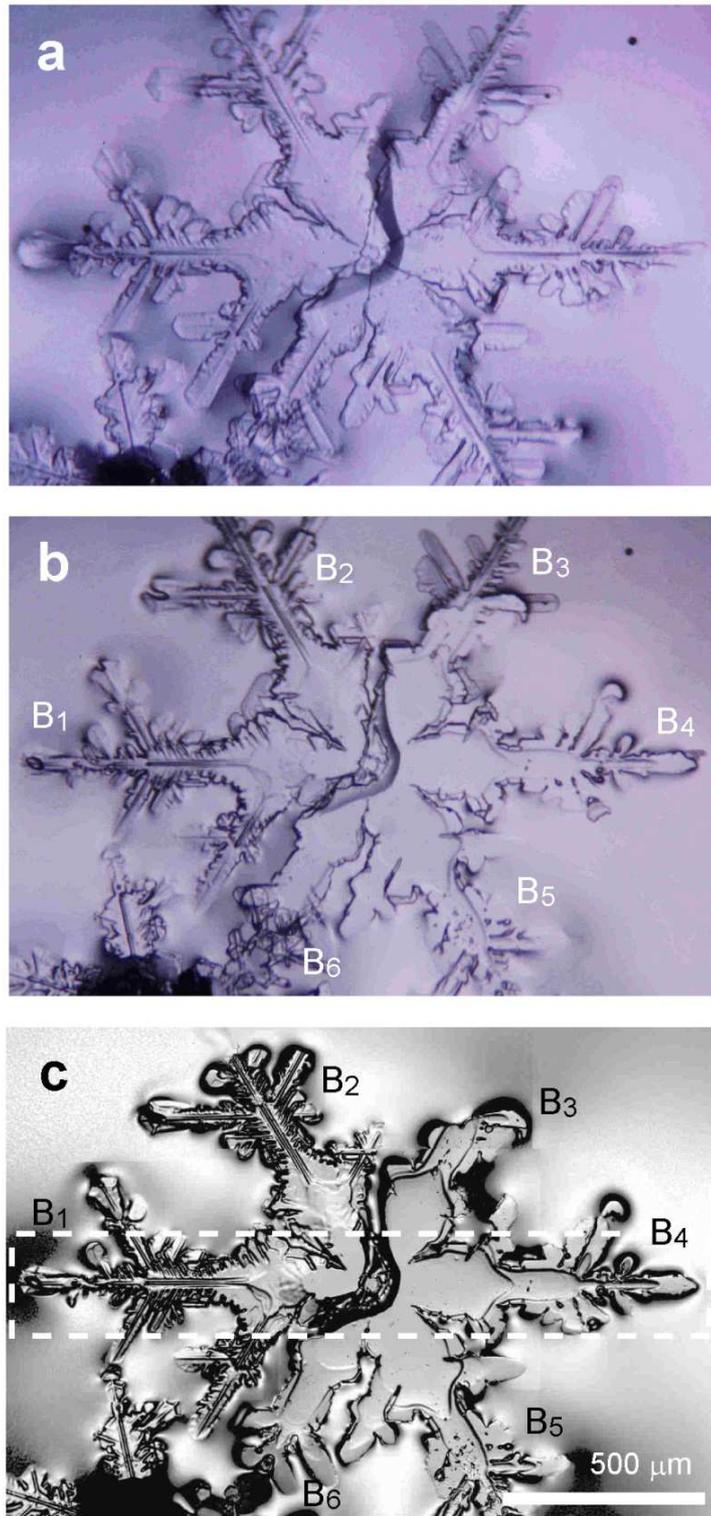


図 3.29 採取直後の雪結晶（組み合わせ六花）とその片面レプリカ. a: 樹脂に附着させた直後の雪結晶, b: 樹脂硬化後に雪結晶を蒸発させて取得した片面レプリカ, c: 白金蒸着後の片面レプリカ. a, b は光学顕微鏡像, c はレーザ顕微鏡による光量超深度画像.

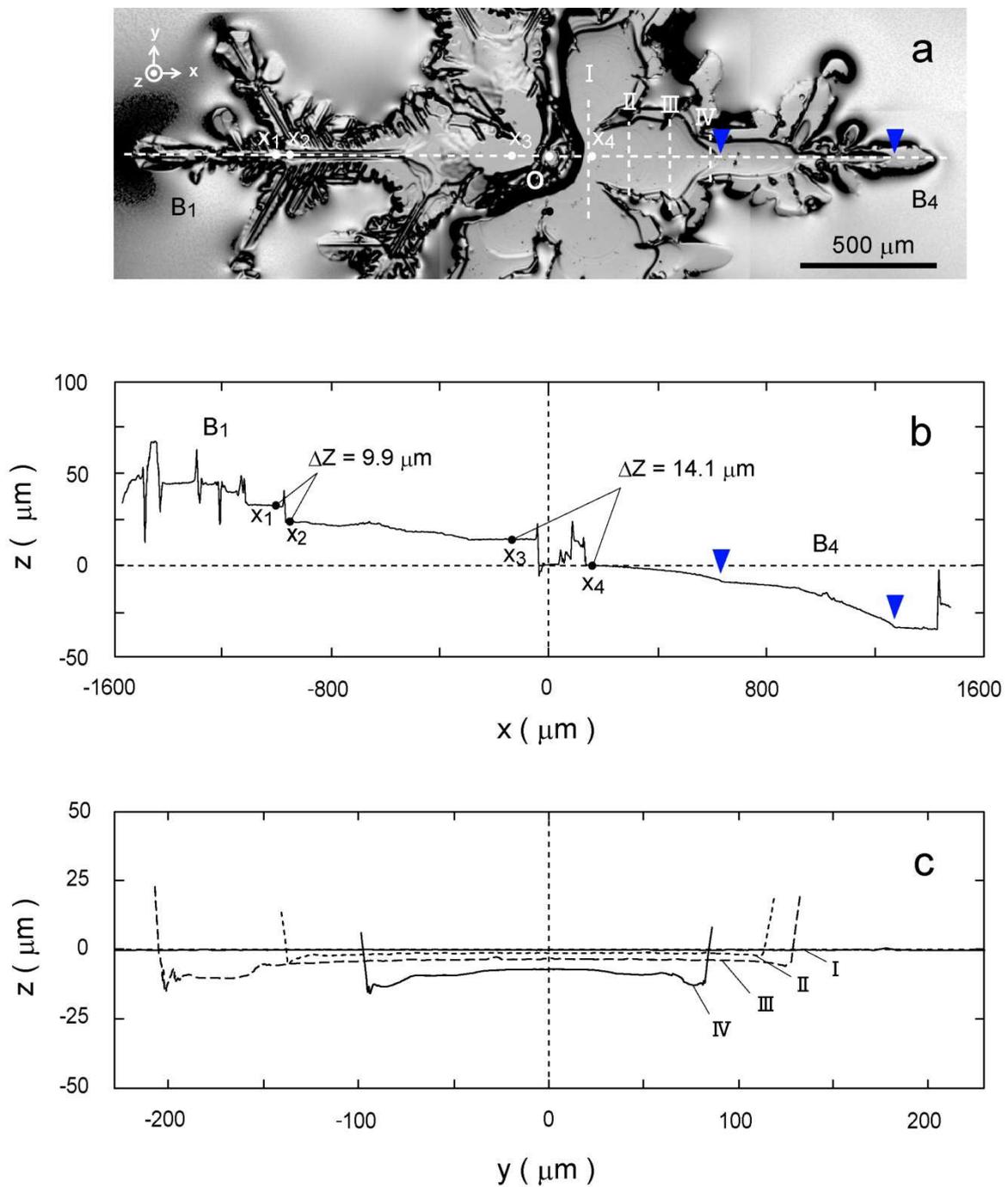


図 3.30 組み合わせ六花の片面レプリカにおける枝ひとつの拡大像（光量超深度画像）とその表面輪郭曲線. a: 光量超深度画像, b: 基準点から  $x$  方向に沿って取得した表面輪郭曲線, c: 基準点から  $y$  方向に沿って取得した表面輪郭曲線.

図 3.29a と図 3.29b を比較し、レプリカでの雪結晶の保存状態を検討すると、図 3.29b に示した枝  $B_1$ ,  $B_4$ ,  $B_5$  では主枝先端から結晶中心側へ  $200\ \mu\text{m}$  程の範囲で外形に雪結晶との違いが認められた。このように、片面レプリカの枝先端で雪結晶と形状の違いが見られるのは、レプリカを作製するときに樹脂に付着させた雪結晶に、樹脂が硬化するまでの間に昇華・蒸発による変形が生じるためであると考えられる。一方、図 3.29b のレプリカでは、枝先端以外の外形には採取直後の雪結晶との顕著な違いは見られなかった。このため、枝先端以外では昇華・蒸発による変形は殆ど生じておらず、樹脂に付着した直後の表面構造がレプリカに転写・保存されていると考えられた。なお、白金蒸着を施したレプリカの光量超深度画像（図 3.29c）で枝  $B_2$  と  $B_3$  の先端部が観察されないのは、この部分が樹脂に埋没しているためだと考えられる。

雪結晶の表面模様の保存状態に注目すると、図 3.29b のレプリカにおいて枝  $B_1$  と  $B_2$  では雪結晶と同じ様に稜線模様が認められるのに対し、枝  $B_3$ ,  $B_4$ ,  $B_5$ ,  $B_6$  では稜線模様が認められなくなった。このことと、図 3.28 に示した組み合わせ六花の立体的な形態を考慮すると、図 3.29b のレプリカにおいて枝  $B_1$  と  $B_2$  では枝の「裏面」が、枝  $B_3$ ,  $B_4$ ,  $B_5$ ,  $B_6$  では「表面」が保存されていると考えられる。そこで、レーザ顕微鏡による測定では、「表面」の形状測定に用いる枝として枝全体の輪郭が識別できる枝  $B_4$  を、「裏面」の形状測定に用いる枝には枝  $B_4$  と同一の  $a$  軸方向に発達している枝  $B_1$  を選定した。

図 3.30 に、レプリカの枝  $B_1$  および  $B_4$  で表面輪郭曲線を取得したライン（図 3.30a 中の点線）とその表面輪郭曲線（図 3.30b, 図 3.30c）を示す。表面輪郭曲線の基準点（ $O$ ）はレプリカの結晶中心とした。図 3.30b は、基準点から  $x$  方向に取得した表面輪郭曲線である。この曲線の形状に注目すると、レプリカの結晶中心付近に  $14.1\ \mu\text{m}$  の高低差があり、枝  $B_1$  より枝  $B_4$  の方が  $z$  方向に低くなっていることがわかる。この表面輪郭曲線の形状は、実際の雪結晶では結晶中心付近で枝  $B_1$  と枝  $B_4$  に高低差があり、これら 2 つの枝は異なる平面上で発達していることを示している。また、このことから枝  $B_1$  では枝の「裏面」が、枝  $B_4$  では「表面」が保存されていることがわかる。

図 3.30b で枝  $B_1$  の形状に注目すると、基準点から  $-300\ \mu\text{m}$  程の範囲、つまり結

晶中心付近には、表面凹凸の乏しい平坦な部分が認められた。また、測定点  $x_1$  と  $x_2$  の間には高低差が  $9.9 \mu\text{m}$  の段差部を識別できた。この段差部が存在する位置を図 3.30a の光量超深度画像と比べると、段差部のあるところから発達した側枝が伸長していた。これらの結果は、3.3.1 項、および 3.3.2 項で識別した「裏面」の特徴と一致していた。

一方、図 3.30b で枝  $B_4$  の表面輪郭曲線に注目すると、全体に凹凸が乏しく平滑であり、全体が湾曲した形状であった。枝  $B_4$  の先端は基準点より  $z$  方向の高さが  $35.2 \mu\text{m}$  低くなっていた。また、湾曲形状が変化している部位（以後、変曲点と呼ぶ）が 2 箇所認められた（図 3.30b 矢印）。そこで、この 2 箇所の変曲点を結晶中心側からそれぞれ変曲点 1 および変曲点 2 とし、レプリカの結晶中心（基準点）と変曲点 1 の間、および変曲点 1 と変曲点 2 の間で高さ（ $z$ ）の変化率（ $\Delta z/\Delta x$ ）を算出した。その結果、レプリカの結晶中心と変曲点 1 の間では  $\Delta z/\Delta x$  が 0.02、変曲点 1 と変曲点 2 の間では  $\Delta z/\Delta x$  が 0.04 であり、湾曲形状の勾配は枝の先端側で 2 倍になっていることがわかった。変曲点 2 より枝の先端側は平坦であった。

図 3.30c は、図 3.30a に点線 I ~ IV で示した 4 つのラインに沿って取得した表面輪郭曲線である。これらの曲線により、枝  $B_4$  は底面の外縁がせり出している湾曲した形状であることがわかった。以上の結果から、枝の表裏における表面構造の特徴の違いを検討した。

雪結晶の枝の「表面」は主に光学顕微鏡を用いた観察により、これまで平坦な表面として認識されてきた（中谷，1949；油川，1992）。これに対し、今回のレプリカの測定では勾配のある湾曲した形状であるという新知見を得ることができた。今回新たにわかった「表面」の特徴は、次の 3 点にまとめることができる。

- 1) 枝の「表面」には、外縁がせり出している湾曲した部分と、枝先端付近の平坦な部分がある。
- 2) これらの湾曲した部分と平坦な部分は、どちらも表面凹凸が乏しく平滑である。
- 3) 「表面」の湾曲した部分には、湾曲形状の勾配が変化する変曲点がある。

一方、本研究では、3.3.1 項、3.3.2 項、および本項におけるレプリカの測定で、「裏面」の表面構造の特徴についても新知見を得た。「裏面」の表面構造について今回新たにわかった特徴は、次の 3 点である。

- 1) 枝の「裏面」の特徴的な表面構造である稜線には段差部が存在する。
- 2) この段差部では、稜線の高さ方向のみならず、水平方向の形状も大きく変化している場合がある。また、雪結晶表面で畝模様が発達している部分、あるいは発達した側枝が伸長している部分には段差部が認められる。
- 3) 「裏面」は表面凹凸が顕著であるが、結晶中心付近、および稜線上部に平坦な表面が認められる。

これらの特徴は、異なる雪結晶のレプリカで枝の「表面」と「裏面」の形状を別々に測定した結果に基づいている。このため、今回の測定結果から枝の「表面」と「裏面」で関連のある表面構造があるかないかといった問題を考察することは難しい。しかしながら、本項での組み合わせ六花の片面レプリカの測定では、異なる枝ではあるものの、ひとつの雪結晶で枝の「表面」と「裏面」の形状をそれぞれ把握した。

雪結晶において、六方対称的に発達している枝ではその表面模様にも整った対称性が認められる。このため、六花の雪結晶では、異なる枝間で表裏の形状を対比させることで、表裏で関連のある構造があるかどうかを調べることができると考えた。そこで、図 3.30 に示した組み合わせ六花の測定結果から枝の「表面」と「裏面」の形状を比較して、枝の表裏で関連のある表面構造があるかどうかを検討した。

図 3.31 は、図 3.30 に示した組み合わせ六花のレプリカで「表面」が保存されている枝  $B_4$  と「裏面」が保存されている枝  $B_1$  を拡大した画像（図 3.31a, 3.31b）、およびこれらの枝で取得した表面輪郭曲線（図 3.31a', 3.31b'）である。表面輪郭曲線は図 3.30b に示したものと同一測定データに基づいている。ただし、ここでは枝の形状を比較するため、レプリカにおける結晶中心からの距離を  $x$  軸に設定した。

図 3.31a、および図 3.31b 中の破線は表面輪郭曲線を取得したラインを、図 3.31a' 中の矢印は「表面」に認められた湾曲形状の変曲点を示している。図 3.31b' 中の  $x_1$ ,

$x_2$  は、その間に「裏面」に特徴的に認められた段差部があることを示している。また、図 3.31a'、および図 3.31b' ではレプリカを作製したときに雪結晶が付着していた部分を斜線で表し、雪結晶の形状を識別し易くした。

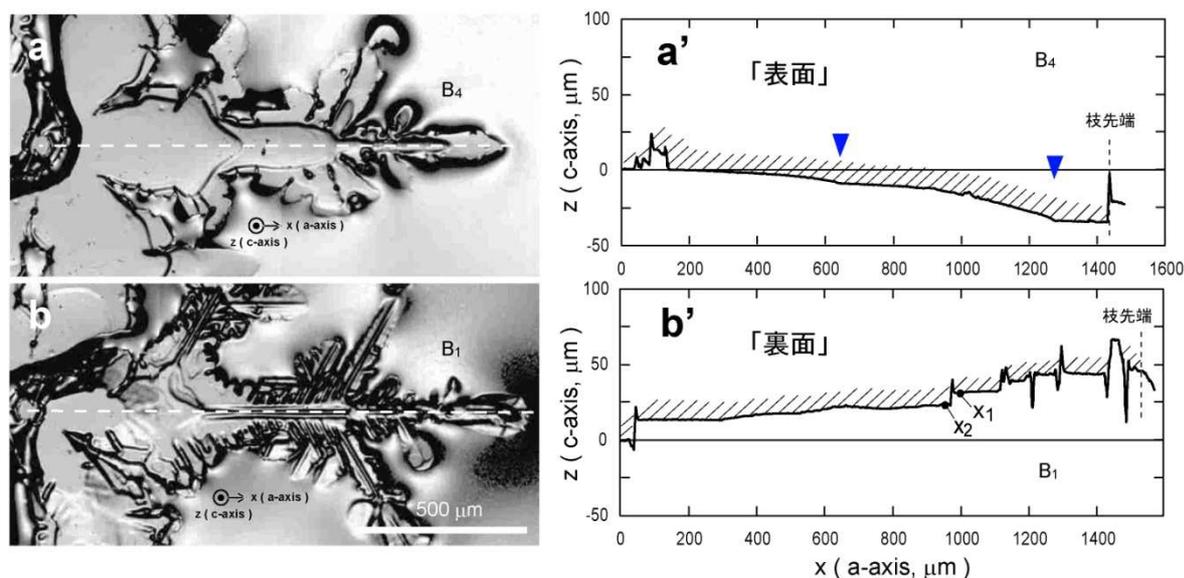


図 3.31 組み合わせ六花の片面レプリカにおいて枝の「表面」または「裏面」が保存されている部分の拡大像と、これらの枝の表面輪郭曲線。ここでは結晶中心からの距離を  $x$  軸に設定した。a: 枝  $B_4$  の光量超深度画像, b: 枝  $B_1$  の光量超深度画像, a': 枝  $B_4$  の表面輪郭曲線, b': 枝  $B_1$  の表面輪郭曲線。

図 3.31a' と図 3.31b' において、「表面」に特徴的な変曲点と「裏面」に特徴的な段差部に注目して枝の表裏で形状を較べると、結晶中心からの距離に関連性は認められない。ただし、「表面」で結晶中心側の変曲点があるところ、つまり、結晶中心から  $600 \mu\text{m} \sim 700 \mu\text{m}$  程の「裏面」に注目すると、図 3.31b の光量超深度画像において、稜線模様がこの付近から枝の先端方向に伸長していることがわかる。

従って、図 3.31 に示した結果から、「表面」の変曲点と「裏面」の段差部は雪結晶

の成長・発達に伴って枝の表裏で同時に生じている表面構造ではないが、「表面」の変曲点と「裏面」の稜線は成長・発達に伴って関連して発生している表面構造である可能性が考えられる。今後は、片面レプリカのみならず樹脂包埋レプリカを用いた雪結晶の表面構造の観測例を増やし、ひとつの枝における枝全体の表面構造を把握することで、雪結晶の成長・発達に伴って枝の表裏で表面構造がどのように発生し、発達するのかを調べることが重要であると考えられる。これにより、雪結晶の枝における 3 次元的な形態の形成過程を明らかにすることができると考えられる。

### 3.3.4 扇六花における表裏両面の形状測定

樹脂包埋レプリカを用いた雪結晶の表面構造の測定では、まず、光学顕微鏡による観察でレプリカに保存されている雪結晶の形態および表面模様の保存状態を検討した。その後、レーザ顕微鏡を用いて樹脂内部の空洞表面の形状測定を行った。また、この測定結果を片面レプリカの測定結果と比較することで、樹脂包埋レプリカの測定におけるレーザ顕微鏡の有効性を検討した。

図 3.32 に、樹脂包埋レプリカの作製において透明アクリル板上に採取した雪結晶、およびその樹脂包埋レプリカの光学顕微鏡による観察像を示す。この雪結晶は北海道釧路市阿寒町で 2006 年 3 月 8 日 04:03 に気温  $-5^{\circ}\text{C}$  で採取したものであり、雪結晶の形態は板状結晶として分類される扇六花である。樹脂包埋レプリカは照射光強度 7000 lux、照射時間 10 分の条件で作製した。

図 3.32a に示した雪結晶で、同じ倍率で撮影した基準スケールの写真と比較して雪結晶の a 軸方向に沿った 3 方向の結晶直径を測定し、その平値値を算出すると 1.54 mm であった。また、図 3.32b のレプリカで同様の測定を行うと結晶直径の平均値は 1.52 mm となり、レプリカでは雪結晶直径が 0.02 mm 小さくなっていた。

雪結晶とレプリカにおける形状寸法の違いは、レプリカでの雪結晶の外形に実際の雪結晶との顕著な違いが見られないことから、レプリカ作製時の樹脂の硬化収縮が影響を及ぼしていると考えられる。ただし、図 3.32 に示した雪結晶直径の減少率を算出すると  $-1.3\%$  となり、その減少率が 3.2.3 項で示した可視光硬化型樹脂による粗さ標準片のレプリカの  $E_{PI}$  値 ( $-2.2\%$ ) よりも小さいこと、および雪結晶の厚さや直

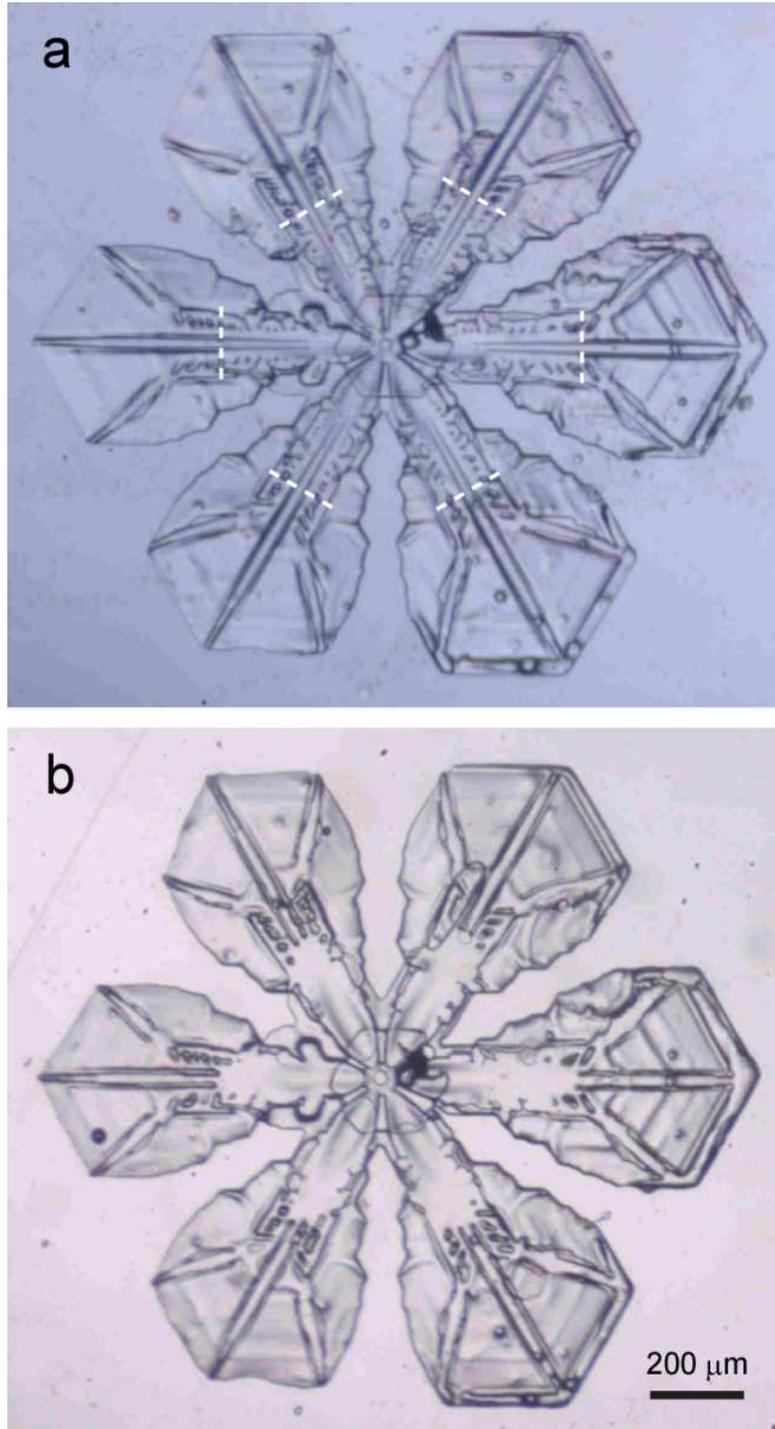


図 3.32 採取直後の雪結晶とその樹脂包埋レプリカの光学顕微鏡（透過光）による観察像（柳ら，2015）。a: 採取直後の雪結晶，b: レプリカ。

径はレプリカでは空洞部における内壁間の寸法であることを考慮すると、樹脂包埋レプリカでの雪結晶直径に対する硬化収縮の影響は表面構造に対する場合と異なっていることが考えられる。

また、図 3.32b で雪結晶レプリカでの表面模様の保存状態を仔細に観察すると、雪結晶の枝における図 3.32a に示した点線より結晶中心側では、レプリカに保存されていない表面模様が認められた。レプリカに保存されていない表面模様のうち、各枝中央の 2 本の平行線に注目して各平行線の太さを基準スケールの写真と比較すると、線の太さが 0.01 mm より小さい場合にその表面模様はレプリカに保存されていなかった。

レプリカに保存されない雪結晶の表面模様が認められたことについては、レプリカの作製に使用した可視光硬化型樹脂の特性から微細な溝状部がレプリカに保存されなかったことが考えられる。すなわち、3.2.3 項で記述したように、可視光硬化型樹脂により気温が 0 °C 以下で作製した粗さ標準片のレプリカでは、標準片の溝底部で樹脂の充填不良が生じることがわかっている。このため、雪結晶の樹脂包埋レプリカでも、雪結晶表面の微細な溝状部が樹脂の充填不良が原因でレプリカに保存されない場合があると考えられる。従って、図 3.32b に示した雪結晶のレプリカでは、実際の雪結晶表面における浅い溝、図 3.32b の場合は線の幅が 0.01 mm 以下の表面模様は、幅とともにその深さ方向の寸法も小さくなっており、可視光硬化型樹脂の転写限界以下であったことが考えられる。

一方、レプリカに対して雪結晶の表面模様が保存されないことについては、その表面模様の特質によることも考えられる。すなわち、前野・黒岩 (1966) は、雪結晶とそのレプリカなどの顕微鏡写真を比較し、表面模様が雪結晶の外面にある凹凸だけではなく、雪結晶内部の気泡や空洞によるものも存在することを見い出している。このことを含め、レプリカにおける雪結晶の表面模様の保存状態については、さらに検証が必要である。

図 3.33, 3.34 は、図 3.32b に示した雪結晶レプリカの両面をレーザ顕微鏡で観察するとともにその 3 次元形状をカラー等高線図で表示した例である。カラー等高線図の z 座標は雪結晶表面の高さに相当する。図 3.33 に示す A 面、および図 3.34 に

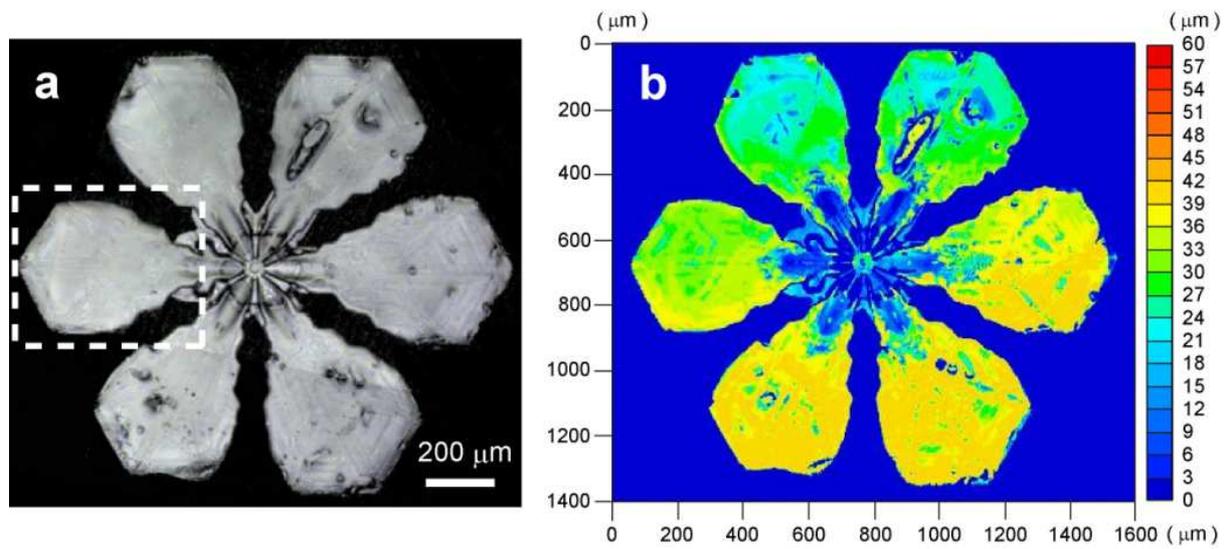


図 3.33 雪結晶レプリカ A 面の観察 (柳ら, 2015). a: 光学観察像, b: 3 次元形状.

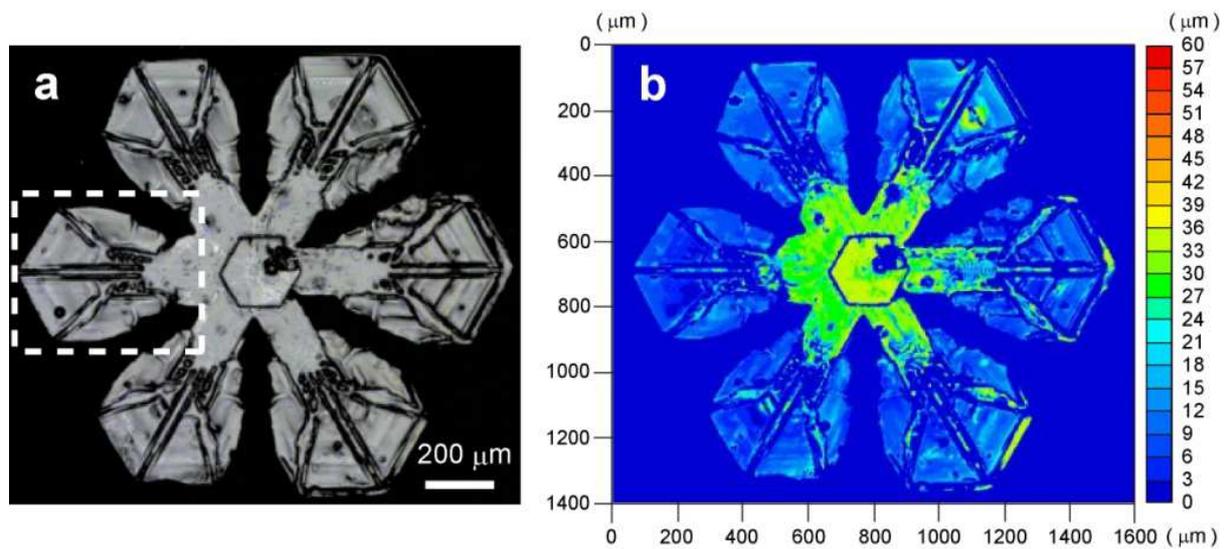


図 3.34 雪結晶レプリカ B 面の観察 (柳ら, 2015). a: 光学観察像, b: 3 次元形状.

示す B 面は、それぞれアクリル板表面に採取した雪結晶の上面、および下面（図 2.15）に対応する。

図 3.33 に示した A 面に注目すると、結晶中心付近から六方対称的に発生する放射状の様子が観察されるが、扇状の枝表面にはそのような模様は観察されない（図 3.33a）。カラー等高線図では、それぞれの枝は結晶中心付近が z 方向に低くなっているが、扇状の枝表面には顕著な凹凸が存在せず一様に平坦であることがわかる（図 3.33b）。一方、図 3.34 に示す B 面に注目すると、それぞれの枝において 2 本の平行線として観察される葉脈のような模様が枝先端に向かって 3 方向に伸長している（図 3.34a）。この 2 本の平行線として観察される模様は、枝表面から隆起していることがカラー等高線図から識別できる（図 3.34b）。このように、例示した雪結晶の枝における表面形状は A 面と B 面で大きく異なっていた。

雪結晶において、表面構造に面依存性があることは知られており（油川，1992，中谷，1949）。本研究でも片面レプリカの形状測定では、稜線模様や畝模様の表面模様が認められる側の面を「裏面」、これらの表面模様が見られない側の面を「表面」と識別し、どちらの表面がレプリカに転写・保存されているかを判断した。これに対し、図 3.33 と図 3.34 に示した結果は、樹脂包埋レプリカにはひとつの雪結晶の表裏に存在する 2 種類の表面がレプリカに保存されており、レーザ顕微鏡を用いることで枝の表裏両面の形状測定が可能であることを示している。

図 3.34 に示した B 面の中心部を詳しく観察すると、結晶中心付近に小さな六角形の表面模様が観察できる（図 3.34a）。この六角形模様は、雪結晶の中心を始点として枝の先端部まで直線を描くと、それぞれの直線が六角形の頂点を通過することから扇六花の構造の一部であることがわかる（図 3.34a, 3.34b）。この六角形模様の内部には欠損が一部存在するが、欠損部分を除く六角形の内部は  $30\ \mu\text{m} \sim 36\ \mu\text{m}$  の高さを有する平坦な表面で構成されており、さらに、六角形部分は周辺から  $10\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$  の高さで突き出している（図 3.34b）。このため、この六角形の構造は、雪の板状結晶の基本的形態である「二重板構造」を構成する片側の小さな六角板であると考えられる（中谷，1949；Iwai, 1983；Iwai, 1989）。この観察結果は、樹脂包埋レプリカには雪結晶全体の立体的な形態が保存されていることを示している。従って、樹

脂包埋レプリカを用いると、レプリカの一部を拡大してその形状を測定することで、雪結晶における任意部分の表面形状を調べることができると考えられた。

図 3.35, 3.36 は、それぞれ図 3.33a, 3.34a 中に破線で囲んだ枝ひとつをレーザ顕微鏡で観察するとともに、図 3.35, 3.36 中に点線で示したラインに沿った表面輪郭曲線を取得して断面形状を調べた例である。表面輪郭曲線の基準点 (O) は測定の開始点である枝の外縁とした。

図 3.35 では、枝の A 面上には顕著な表面模様または表面凹凸が見られないことから、レプリカには枝の「表面」の形状が転写・保存されていることがわかった。また、図 3.36 の B 面上では枝の「裏面」の特徴である稜線模様が枝中央部から 3 方向に伸長しており (図 3.36a), このうち、枝先端部に伸長している中央の稜線模様に注目すると、両側に溝を有する隆起した形状であり、隆起部の周囲表面からの高さは  $28\ \mu\text{m}$  程であることがわかった (図 3.36b)。このように、枝ひとつの観察では、表面模様を含む枝表面の 3 次元的な構造を把握でき、その形状寸法を測定することができた。この測定結果に、3.2.3 項で記述した可視光硬化型樹脂によるレプリカの転写精度に基づいて +2 % の補正を施すと、実際の雪結晶における表面構造の高さ方向の寸法として、 $29\ \mu\text{m}$  という数値を得ることができる。

図 3.37, 3.38 は、それぞれ図 3.35, 3.36 に示した枝で、雪結晶の a 軸方向に沿って枝中央部の表面輪郭曲線を取得して断面形状を調べた例である。図 3.37, 3.38 中の点線は表面輪郭曲線を取得したラインである。表面輪郭曲線の基準点 (O) は測定の開始点である枝先端とした。図 3.37 に示す A 面では、矢印で示した部分より結晶中心側で表面が傾斜しており結晶中心側が z 方向に低くなっていることがわかった (図 3.37b)。また、図 3.38 に示す B 面では、枝先端から  $20\ \mu\text{m} \sim 80\ \mu\text{m}$  の範囲に著しいデータの欠損部分があるが、図 3.38a の光学観察像で枝の結晶中心側に認められる表面模様の乏しい部分と稜線上部はどちらも平坦であり、枝先端からの高さが  $17\ \mu\text{m} \sim 22\ \mu\text{m}$  程であることがわかった (図 3.38b)。

これらの観察結果のうち、枝の A 面に傾斜した表面があり結晶中心側が z 方向に低くなっていることは、図 3.33b の等高線画像により他の枝でも同様であることがわかる。このため、この雪結晶では結晶の成長・発達に伴って枝の先端側が c 軸方向

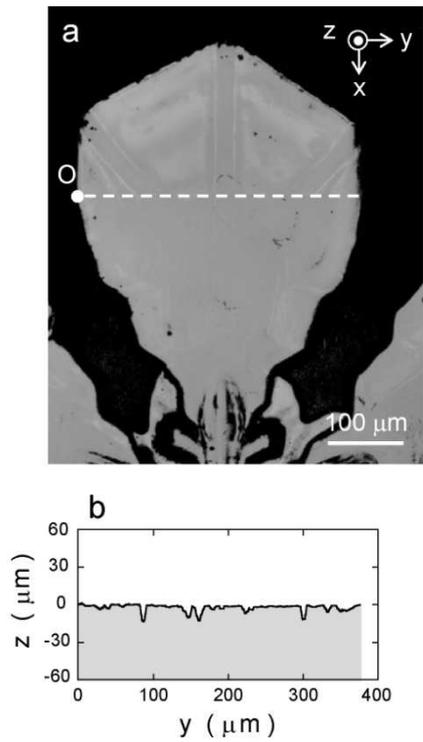


図 3.35 雪結晶枝部 (A 面) の観察とその表面輪郭曲線 (柳ら, 2015). a: 光学観察像, b: 表面輪郭曲線.

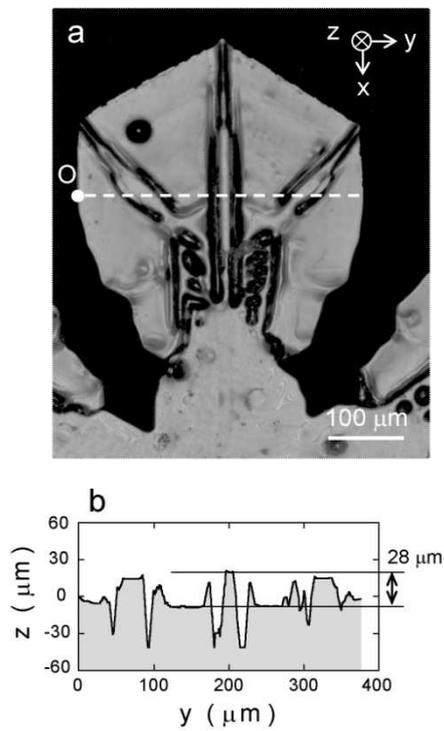


図 3.36 雪結晶枝部 (B 面) の観察とその表面輪郭曲線 (柳ら, 2015). a: 光学観察像, b: 表面輪郭曲線.

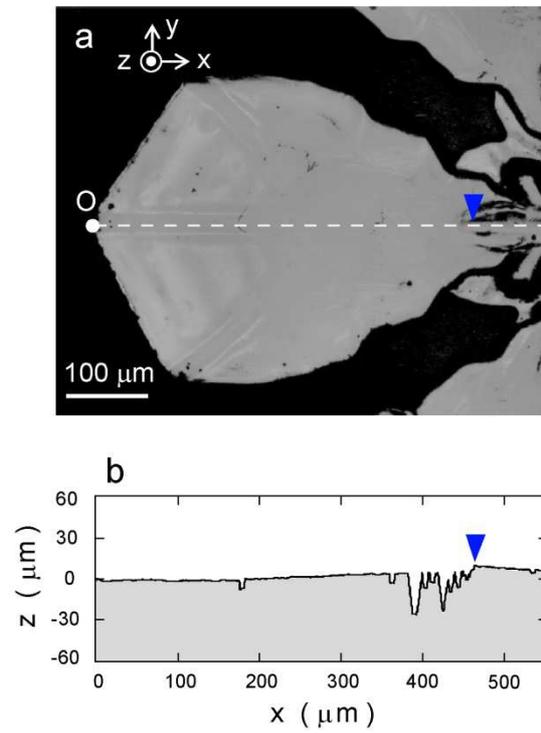


図 3.37 雪結晶枝部（A 面）の観察とその a 軸方向の表面輪郭曲線. a: 光学観察像, b: 表面輪郭曲線. 矢印はここより結晶中心側で表面が傾斜していることを示す.

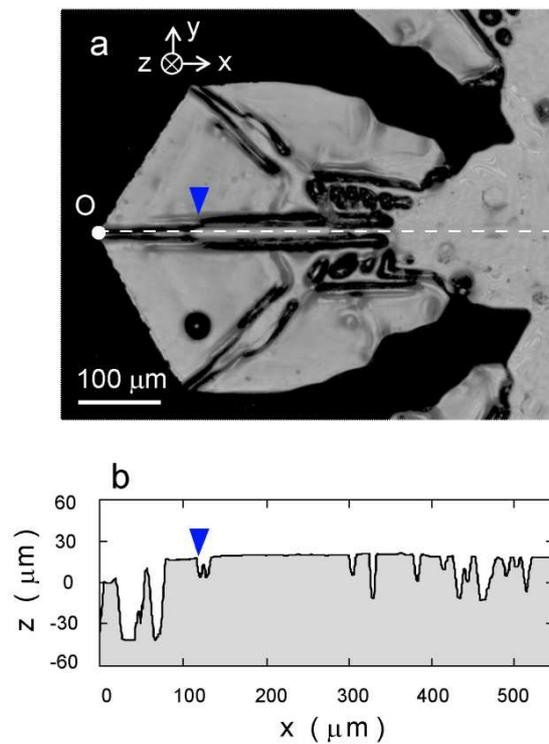


図 3.38 雪結晶枝部（B 面）の観察とその a 軸方向の表面輪郭曲線. a: 光学観察像, b: 表面輪郭曲線. 矢印は稜線の幅が著しく変化する部分を示す.

にせり出していったために結晶中心付近が低くなっていることが考えられる。一方、本研究において 3.3.3 項で述べた片面レプリカの測定では、枝の「表面」には外縁が c 軸方向にせり出している湾曲した部分と、それより枝の先端側の平坦な部分があることを見出している。従って、図 3.37b で矢印より結晶中心側に認められる傾斜した表面は、これより結晶中心側が z 方向に低くなっていること、および矢印より枝の先端側は平坦であることから、「表面」に特徴的な枝表面の湾曲した部分に相当すると考えられる。ただし、3.3.3 項で図 3.30 に示した枝の「表面」の形状と比べると、この樹脂包埋レプリカの原形となった雪結晶では、平坦な部分が扇状の枝全体で発達していると考えられる。

図 3.38 に示した B 面では、枝の結晶中心側に表面模様の乏しい部分があり（図 3.38a）、この表面凹凸の乏しい部分と稜線上部はどちらも平坦で、枝先端からの高さは  $17\ \mu\text{m}$  ～  $22\ \mu\text{m}$  程であることがわかった（図 3.38b）。このように、稜線上部と枝の結晶中心付近がどちらも平坦であるという測定結果は、3.3.1 項および 3.3.2 項において片面レプリカの測定で識別した枝の「裏面」の特徴と一致する。ただし、片面レプリカの測定で識別した枝の「裏面」の特徴には、稜線上に段差部が存在することもある。

「裏面」に特徴的な稜線上の段差部は、片面レプリカの測定では稜線の幅が著しく変化する部分に認められた。また、片面レプリカの測定で識別した段差部の高低差は  $9.9\ \mu\text{m}$  ～  $22.5\ \mu\text{m}$  であった（図 3.25b, 3.27b, 3.30b）。この程度の高低差の表面構造は、今回のレーザ顕微鏡を用いた樹脂包埋レプリカの測定精度が  $\pm 0.5\ \mu\text{m}$  であることを考慮すると、今回の測定方法で識別可能であると考えられる。また、図 3.38a で矢印が示す位置では稜線の幅が著しく変化しているため、片面レプリカの測定結果に基づくとここに稜線上の段差部があることが予想された。しかしながら、図 3.38b に示した表面輪郭曲線で矢印の位置に稜線上の段差部は認められなかった。この理由として、図 3.38 に示した枝の「裏面」では、段差部は矢印より枝の先端側に存在しているものの、その部分は表面輪郭曲線のデータが欠損しているため段差部を識別できなかったことが考えられる。すなわち、図 3.38b の表面輪郭曲線では、枝先端が矢印の位置よりも高さが z 方向に  $17\ \mu\text{m}$  低くなっていることがわかる。従って、矢印の

位置と枝先端との間の稜線上に段差部が存在することが考えられる。

以上のように、図 3.32 ~ 3.38 に示した結果より、雪結晶の樹脂包埋レプリカでは幅が 0.01 mm 以下の表面模様がレプリカに保存されないことに留意する必要があるが、そのレプリカは雪結晶の二重板構造を有する板状結晶の立体形態の他、雪結晶の枝における表裏各面の表面構造の特徴を復元していることがわかった。また、レーザー顕微鏡を用いることで、雪結晶の枝における表裏両面の構造を定量的に把握できることがわかった。

### 3.4 雪の板状結晶における枝の表面構造の特徴

さて、本研究において片面レプリカの測定では、雪結晶の「裏面」に認められる稜線には段差部があり、その段差部を境に雪結晶の表面構造の特徴が変化するという知見を得た。天然の雪結晶においてこの段差部を記述している報告は見当たらないが、人工の霜結晶では Mason *et. al.* (1963) が結晶表面に高さが 4  $\mu\text{m}$  ~ 15  $\mu\text{m}$  の微細な階段状の構造が見られることを報告している。

また、Higuchi (1958) は、氷結晶の表面に生じたエッジピットの深さがある程度より深くなるとその底部が平坦になり、さらに階段状の形状が出現することから、氷結晶の内部には 3  $\mu\text{m}$  ~ 16  $\mu\text{m}$  の層構造が存在することを示唆する結果を報告している。このような、霜結晶表面の階段状の構造、または氷結晶内部の層構造の形成には、結晶を構成する水分子の特性が関与していると考えられる。このため、霜結晶や氷結晶と同じように水分子の結晶である雪結晶でも、結晶の表面または内部に層構造が形成されていることが考えられる。そこで、雪結晶の片面レプリカの測定で「裏面」の稜線に認められた段差部に注目し、この段差部の高低差について、レプリカの測定結果から実際の雪結晶での寸法を推定した。

図 3.39 に、段差部の高低差の推定に用いた雪結晶の片面レプリカを示す。これらは、3.3.1 項、3.3.2 項、および 3.3.3 項でレーザー顕微鏡による測定に用いた片面レプリカである。ここでは、これらのレプリカの全ての枝で稜線上の段差部を識別してその高低差を測定した。なお、図 3.39 では、それぞれのレプリカで段差部を識別した部位を矢印で示している。図 3.39a の片面レプリカでは 13 箇所、図 3.39b の片面

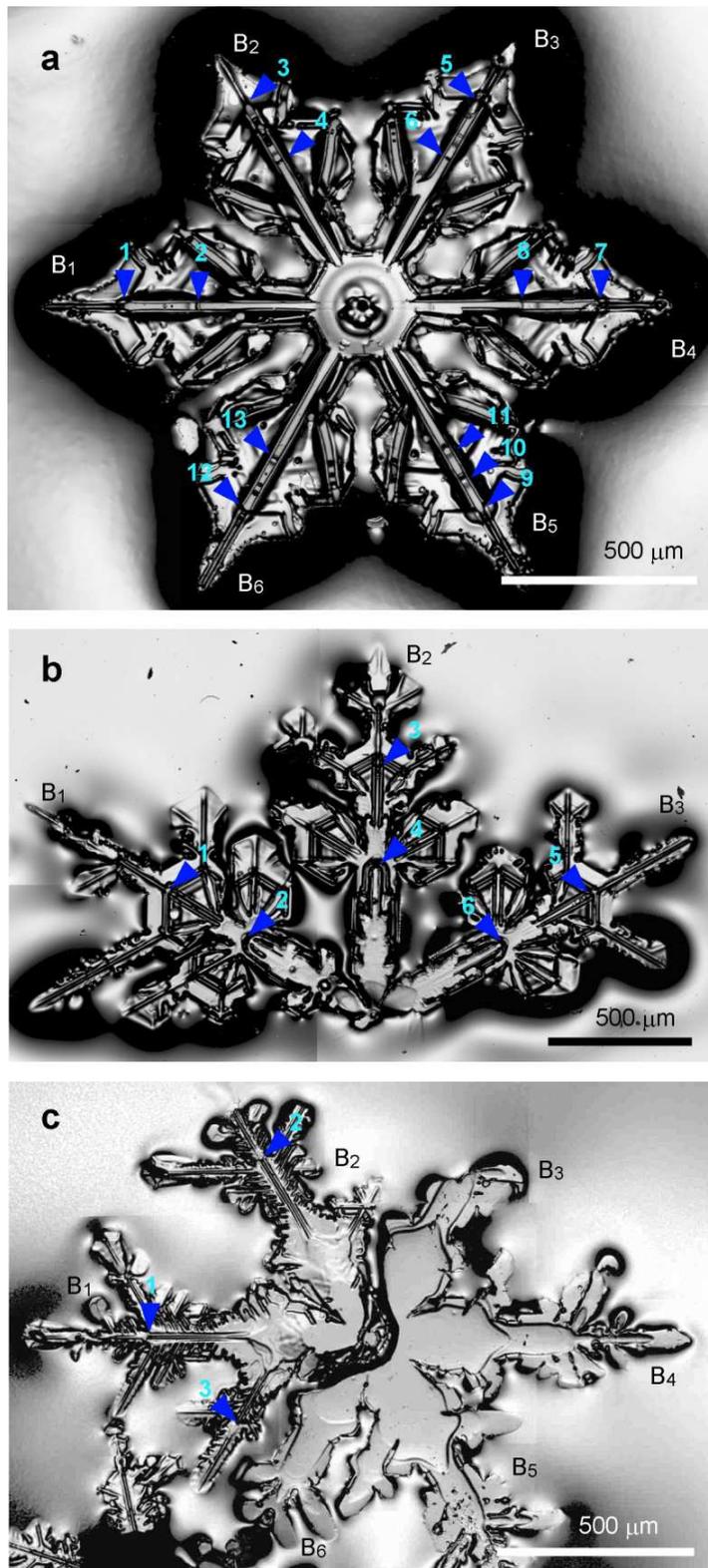


図 3.39 稜線上の段差部の高低差の測定に用いた片面レプリカ. a, b, c の各レプリカは、それぞれ 3.3.1 項, 3.3.2 項, 3.3.3 項で表面構造の測定に用いた片面レプリカである. 矢印は稜線上に段差部を識別できた部位を示す.

表 3.19 段差部の高低差におけるレプリカの測定値と雪結晶での推定値.

図番号 (結晶形)	矢印番号	測定値 ( $\mu\text{m}$ )	推定値 ( $\mu\text{m}$ )
図 3.39a (扇六花)	1	19.7	20.2
	2	13.9	14.3
	3	23.5	24.2
	4	11.4	11.7
	5	18.5	19.0
	6	12.7	13.1
	7	21.2	21.8
	8	12.5	12.8
	9	13.7	14.1
	10	8.9	9.1
	11	8.5	8.7
	12	22.2	22.8
	13	15.3	15.7
図 3.39b (三花)	1	17.6	18.1
	2	22.5	23.1
	3	20.9	21.5
	4	25.5	26.2
	5	13.3	13.7
	6	18.0	18.5
図 3.39c (組み合わせ六花)	1	9.9	10.2
	2	25.0	25.7
	3	5.2	5.3

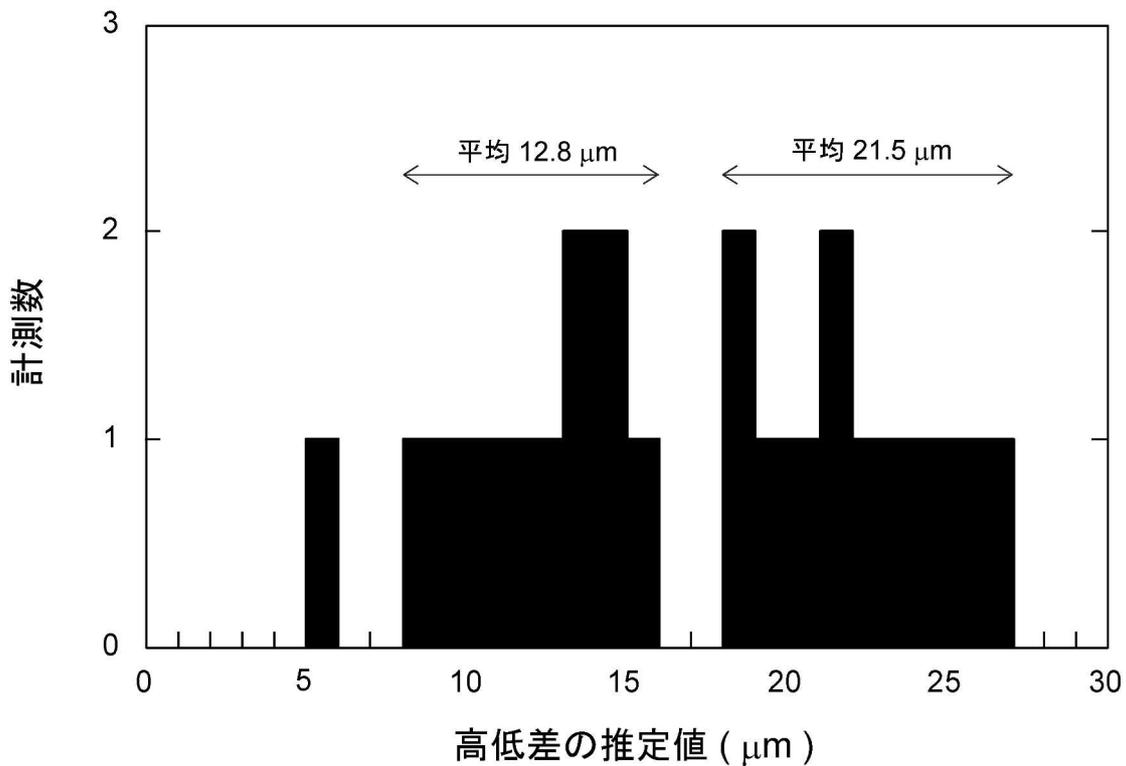


図 3.40 段差部の高低差における推定値のヒストグラム。

レプリカでは 6 箇所，図 3.39c の片面レプリカでは 3 箇所段差部を識別できた。

表 3.19 に，図 3.39 に示した各段差部での高低差の測定結果，およびその測定結果から算定した雪結晶における段差部の高低差の推定値を示す。雪結晶での推定値は，3.2.2 項で述べた転写精度に基づいて，紫外線硬化型樹脂で作製した片面レプリカでは高さ方向の寸法が実際の雪結晶より縮小しており，その変化率は  $-2.7\%$  であると仮定して算出した。その結果，雪結晶での段差部の高低差は，最小で  $5.3\ \mu\text{m}$ ，最大で  $26.2\ \mu\text{m}$  であることがわかった。

図 3.40 は雪結晶での段差部の高低差をヒストグラムで示している。このヒストグラムでは  $5\ \mu\text{m} \sim 6\ \mu\text{m}$  の階級に外れ値があるが，その外れ値を除くと， $8\ \mu\text{m} \sim 16\ \mu\text{m}$ ，および  $18\ \mu\text{m} \sim 27\ \mu\text{m}$  の範囲に 2 つの群があることがわかる。各群の平均値は， $12.8\ \mu\text{m}$ ，および  $21.5\ \mu\text{m}$  であった。

この図 3.40 のヒストグラムに示した結果を, Mason *et al.* (1963) が報告している人工霜結晶における階段状の構造の高さ ( $4\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ ), および Higuchi (1958) が報告している氷結晶における層構造の層の厚さ ( $3\ \mu\text{m} \sim 16\ \mu\text{m}$ ) と較べると, ヒストグラムで  $8\ \mu\text{m} \sim 16\ \mu\text{m}$  の範囲に見られる段差部はこれらの報告とその数値が良く一致する.

この結果から, 人工の霜結晶や氷結晶と同じように, 雪結晶でも高さが数  $\mu\text{m}$  から十数  $\mu\text{m}$  の層構造が形成されており, 雪結晶の「裏面」で識別された段差部はこの層構造であることが考えられる. 一方, 本研究では, 雪結晶の「裏面」にある段差部では, これを境界にして雪結晶表面の稜線の形状が著しく変化しており, かつ段差部のあるところから結晶表面の畝模様あるいは側枝が発達しているという観察結果を得ている. このため, 「裏面」における層構造の発達が発達した雪結晶の特徴的な表面模様の形成や枝における側枝の発達に関与している可能性が考えられる. 従って, 雪結晶の「裏面」に認められる段差部の成因や, 段差部が雪結晶の 3 次元的な形態の形成過程にどのように関与するのかを調べるのが今後の課題であると考えられる.

## 第 4 章

### まとめ

雪結晶の表面構造を精密に保存したレプリカを作製し、レプリカの測定により雪結晶の表面構造を把握することを目的として研究を行った。レプリカの作製には紫外線硬化型樹脂、または可視光硬化型樹脂の2種類の光硬化性樹脂を使用し、各樹脂の硬化特性を実験的に調べて樹脂硬化の最適条件を検討した。また、金属製の粗さ標準片を用いてそれぞれの光硬化性樹脂によるレプリカの転写精度を確かめた。さらに、実際に雪結晶で作製したレプリカの形状をレーザ顕微鏡で測定して、雪結晶の「裏面」と「表面」の各面における表面構造の特徴を識別するとともにその表面構造の形状を定量的に把握した。これらの実験により次の1)～4)の結果を得た。

#### 1) 光硬化性樹脂の硬化特性

気温が $-5^{\circ}\text{C}$ 以下で紫外線硬化型樹脂により片面レプリカを作製する場合、樹脂の硬化発熱による雪結晶の融解を避けるとともに効率的にレプリカを作製するには、 $1.0\text{ mW cm}^{-2}$ の紫外線照射密度による15分間の樹脂硬化が最適条件であることがわかった。また、気温が $-3^{\circ}\text{C}$ 以下で可視光硬化型樹脂により樹脂包埋レプリカを作製する場合は、 $2000\text{ lux} \sim 8000\text{ lux}$ の可視光による10分間の樹脂硬化が最適条件であることがわかった。

#### 2) レプリカの転写精度

紫外線硬化型樹脂および可視光硬化型樹脂のどちらの樹脂で作製したレプリカでも粗さ標準片に加工されている正弦波状溝の形状は、硬化収縮の影響で平面方向の平均ピッチ、および高さ方向の平均PV値が縮小して転写・保存される。紫外線硬化型樹脂によるレプリカでの平均ピッチの減少率は $-1.1\%$ 、平均PV値の減少率は $-2.7\%$ であり、硬化収縮の影響に異方性があることがわかった。また、レプリカの作製を行う気温が低いほど溝底部で生じる樹脂の充填不足が顕著になり、気温が $-20^{\circ}\text{C}$ で作製したレプリカでは著しい転写不良が発生することもわかった。気温が $-10^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ で作製したレプリカにおいて溝底部での樹脂の充填不足により生じる補正量は、平均PV値の検討により $0.02\text{ }\mu\text{m}$ であると見積もることができた。

可視光硬化型樹脂によるレプリカでは、平均ピッチの減少率が $-2\%$ 程で樹脂の理

論的線収縮率とほぼ等しいことから、平均 PV 値に対する硬化収縮の影響も -2 % 程であると考えられた。気温が 0 °C 以下で作製したレプリカにおいて溝底部での樹脂の充填不足により生じる補正量は、平均 PV 値の検討により 0.04  $\mu\text{m}$  程であると見積もることができた。

### 3) 片面レプリカを用いた雪結晶の形状測定

雪結晶の片面レプリカの測定では、雪結晶の枝の表面構造に関するいくつかの新知見を得た。枝の「裏面」を保存した片面レプリカの測定では、枝の結晶中心付近に平坦な表面があり、「裏面」の稜線上には段差部が存在することがわかった。この段差部の高低差について、レプリカの測定値から実際の雪結晶での寸法を算定すると 5.3  $\mu\text{m}$  ~ 26.2  $\mu\text{m}$  であった。また、稜線上に段差部のあるところから結晶表面の畝模様あるいは側枝が発達していることもわかった。枝の「表面」を保存した片面レプリカの測定では、「表面」では枝の先端付近に平坦な表面が見られるが、その平坦な部分を除くと全体が湾曲した形状であることがわかった。

### 4) 樹脂包埋レプリカを用いた雪結晶の形状測定

レーザ顕微鏡による樹脂包埋レプリカの測定では、二重板構造である雪の板状結晶の形態と枝の表裏における構造の違いを識別できた。このため、樹脂包埋レプリカを用いると、ひとつの雪結晶で表裏両面の構造を定量的に把握できると考えられた。ただし、今回の測定方法の測定精度は、 $\pm 0.5 \mu\text{m}$  である。樹脂包埋レプリカを用いて雪結晶の表面構造の形状をより詳しく調べるためには、今後さらに測定精度を上げることが望ましい。



## 謝 辞

本論文は、北見工業大学社会環境工学科亀田貴雄教授の懇情なるご指導のもとに完成させたものであります。ここに心より厚く感謝の意を表します。また、本研究を行う上で終始御親切な御指導と本論文の御稿閲をしていただいたマテリアル工学科平賀啓二郎教授，機械工学科ウラ・シャリフ准教授，社会環境工学科舘山一孝准教授，社会環境工学科白川龍生准教授，実験に際し恒温室の使用を快諾して下さった機械工学科山田貴延教授に深甚なる謝意を表します。そして，本研究を遂行するにあたり，適時貴重なご教示をいただいた情報システム工学科原田康浩准教授，ご教示をいただくとともに，技術的・事務的側面から研究を補助していただいた機械工学科久保明彦助教，杉野 豪技術員に深く感謝いたします。

さらに，実験に際し多大なご協力をいただくとともに議論を通じて研究を補助していただいた大学院学生の青木祐弥氏（現ミネベア株式会社），本研究を通じて議論に加わっていただいた大学院学生の柿崎佑希氏（現アース工業），および北見工業大学雪結晶ゼミの4年生学生諸氏に深く感謝いたします。

最後に，本研究を行う上で，終始貴重な御指導と御助言を賜りました北見工業大学機械工学科田牧純一教授（現在は北見工業大学名誉教授）に深甚な万謝を表し上げます。



## 参考文献

- 油川英明, 1992 : 雪結晶の「裏」と「表」について. 雪氷, **54** (2), 123-130.
- 油川英明, 2005 : 雪結晶の観測. 雪と氷の辞典, (社) 日本雪氷学会監修, 朝倉書店, 687-691.
- 赤松 清, 2002 : 感光性樹脂が身近になる本. シーエムシー出版, 224pp.
- Anderson, B. J., D. J. Sutkoff and J. Hallett, 1969: Influence of methyl 2-cyanoacrylate monomer on the habit of ice crystals grown from the vapor. *J. Atmos. Sci.*, **26**, 673-674.
- Auer Jr., A. H. and D. L. Veal, 1970: The dimension of ice crystals in natural clouds. *J. Atmos. Sci.*, **27**, 919-926.
- Auer Jr., A. H., 1971: Observation of ice crystal nucleation by droplet freezing in natural clouds. *J. Atmos. Sci.*, **28**, 285-290.
- Frank, F. C., 1974: 雪の結晶—日本人の研究—. 自然, 12月号, 東京, 中央公論社, 28-38.
- Gonda, T. and T. Yamazaki, 1980: The dissolution and the change in shapes of ice crystals in replica solution. *J. Met. Soc. Japan*, **58** (2), 137-142.
- Griggs, D. J. and E. R. Jayaratne, 1986: The replication of ice crystals using formbar: techniques and precautions. *J. Atmos. Oceanic Technol.*, **3**, 547-551.
- Higuchi, K., 1958: The etching of ice crystals. *Acta Metallurgica*, **6** (10), 636-642.
- Hindman II, E. E. and R. I. Rinker, 1967: Continuous snowfall replicator. *J. Atmos. Met.*, **6**, 126-133.
- 市村國宏, 2002 : UV・EB 硬化技術IV. シーエムシー出版, 320pp.
- Iwai, K., 1983: Three-dimensional structure of the plate-like snow crystals. *J. Met. Soc. Japan.*, **61** (5), 746-755.
- Iwai, K., 1986: Morphological features of combination of bullet-type snow crystals observed at Syowa Station, Antarctica. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **45**, 38-46.
- Iwai, K., 1989: Three-dimensional structure of natural snow crystals shown by stereophotomicrographs. *Atmos. Res.*, **24**, 137-147.

- 岩井邦中, 1999: 南極昭和基地で観測された砲弾型雪結晶の三次元的微細構造と成長条件. 雪氷, **61** (1), 3-12.
- Kikuchi, K., 1969: Unknown and peculiar shapes of snow crystals observed at Syowa Station, Antarctica. *J. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. VII* **3**, 99-116
- Kikuchi, K., 1987: Studies on the snow crystals of low temperature types and arctic aerosols. *Hokkaido Univ.*, 283pp.
- 菊地勝弘・亀田貴雄・樋口敬二・山下 晃・雪結晶の新しい分類表を作る会メンバー,  
2012: 中緯度と極域での観測に基づいた新しい雪結晶の分類ーグローバル分類ー. 雪氷, **74** (3), 223-241.
- Kikuchi, K., T. Kameda, K. Higuchi, A. Yamashita and Working group members for new classification of snow crystals, 2013: A global classification of snow crystals, ice crystals, and solid precipitation based on observations from middle latitudes to polar regions. *Atmos. Res.*, **132-133**, 460-472 (doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.06.006).
- Kobayashi, T., 1955: Studies on small ice crystals. III. ; Some remarks on replica method. *Contrib. Inst. Low Temp. Sci., Hokkaido Univ.*, **8**, 75-86.
- Kobayashi, T., 1961: The growth of snow crystals at low temperatures. *Phil. Mag.*, **6**, 1363-1370.
- 黒田登志雄, 1984: 結晶は生きている その成長と形の変化のしくみ. サイエンス社, 265pp.
- Kuroiwa, D., 1969: Surface topography of etched ice crystals observed by a scanning electron microscope. *J. Glaciol.*, **8** (54), 475-483.
- 串田 弘, 1958: メタクリル樹脂の紫外線重合法について. 電子顕微鏡, **7**(1), 218-221.
- 前野紀一・黒岩大助, 1966: 雪の結晶の中の気泡. 低温科学, 物理篇, **24**, 81-89.
- Magono, C. and C. W. Lee, 1966: Meteorological classification of natural snow crystals. *J. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. VII* **4**, 321-335.
- Magono, C. and S. Tazawa, 1966: Design of "snow crystal sondes". *J. Atmos. Sci.*, **23**, 618-625.
- Mason, B. J., 1953: The growth of ice crystals in a supercooled water cloud. *Q. J. Roy. Met.*

- Soc.*, **79**, 104-111.
- Mason, B. J., G. W. Bryant and A. P. Van Den Heuvel, 1963: The growth habits and surface structure of ice crystals. *Phil. Mag.*, **8**, 505-526.
- Müller, H. R., 1957: Gefriertrocknung als fixierungsmethode an pflanzenzellen. *J. Ultrastructure Res.*, **1**, 109-137.
- 中谷宇吉郎, 1949 : 雪の研究—結晶の形態とその生成—. 岩波書店, 319pp.
- 並木陽一, 2009 : 化学反応型樹脂の硬化率測定とその実践. 情報機構, 135pp.
- Nelson, J., 2005: Branch growth and sidebranching in snow crystals. *Cryst. Growth Des.*, **5**, 1509-1525.
- Nicosia, M. A. and J. Robbins, 2007: The usefulness of the line spread test as a measure of liquid consistency. *Dysphagia*, **22**, 306-311.
- Ono, A., 1969: The shape and riming properties of ice crystals in natural clouds. *J. Atmos. Sci.*, **26**, 138-147.
- 大田玲奈・細見博之・三好理子・三橋和成, 2009 : 光硬化樹脂の硬化反応解析, *The TRC News*, **108**, 49-52.
- Rango, A., W. P. Wergin and E. F. Erbe, 1996: Snow crystal imaging using scanning electron microscopy : I . Precipitated snow. *Hydrol. Sci. J.*, **41** (2), 219-233.
- Reynolds, S. E., 1952: Ice-crystal growth. *J. Met.*, **9**, 36-40.
- Sheafer, V. J., 1941: A method for making snow flake replicas. *Science*, **93**, 239-240.
- Shaefer, V. J., 1942: Use of snowflake replicas for studying winter storms. *Nature*, **149**, 81.
- Shaefer, V. J., 1947: Properties of particles of snow and the electrical effects they produced in storm. *Trans. Amer. Geophys. Union*, **28**, 587-614.
- Sheafer, V. J., 1962: The vapor method for making replicas of liquid and solid aerosols. *J. Appl. Met.*, **1**, 413-418.
- Smith-Johannsen, R. I., 1965: Resin vapour replication technique for snow crystals and biological specimens. *Nature*, **205**, 1204-1205.
- Stoyanova, V., N. Genadiev and D. Nenow, 1988: Some replica possibilities for electron-microscope investigations of ice crystal morphology. *Cryst. Res. Technol.*, **23**

- (12), 1431-1436.
- 鈴木重尚, 1974: 走査型電子顕微鏡による氷の表面の観察. 低温科学, 物理篇, **32**, 1-12.
- Takahashi, T. and N. Fukuta, 1988: Ice crystal replication with common plastic solutions. *J. Atmos. Oceanic Technol.*, **5**, 129-135.
- Takahashi, T., 2014: Influence of liquid water content and temperature on the form and growth of branched planar snow crystals in a cloud. *J. Atmos. Sci.*, **71**, 4127-4142.
- 高瀬英明, 2007: 光硬化性樹脂の硬化度と硬化挙動の評価. 成形加工, **19** (2), 68-74.
- 高山蹊男, 2003: スクリーン印刷と感光性樹脂. 感光性樹脂の応用技術, シーエムシー出版, 99-116.
- Tamaki, J., S. Yanagi, Y. Aoki, A. Kubo, T. Kameda and A. M. M. Sharif Ullah, 2012: 3D Reproduction of a snow crystal by stereolithography. *J. Adv. Mech. Des. Syst. Manuf.*, **6** (6), 923-935.
- 谷口光平・上田哲三, 1933: 鐵鋼の研究及び検査に對するスンプ法の応用. 日本鐵鋼協會々誌, **19** (10), 806-814.
- Uyeda, H. and K. Kikuchi, 1979: Observations of the three dimensional configuration of snow crystals of combination of bullet type. *J. Met. Soc. Japan.*, **57** (5), 488-492.
- Weickmann, H., 1947: The ice phase of the atomosphere. *Rep. and Trans.*, **716**, Volkenrode, Ministry of Supply, London, 154pp.
- Wolff, E. W. and A. P. Reid, 1994: Capture and scanning electron microscopy of individual snow crystals. *J. Glaciol.*, **40** (134), 195-197.
- 山下 晃, 2011: 科学映画「雪の結晶 (1951)」が記録していた人工雪実験の画像解析 I - 代表的板状結晶の成長機構 -. 天気, **58** (10), 3-9.
- 柳 敏, 2005: 光硬化性樹脂を用いた雪と霜のプレパラート作り. 物理教育, **53** (1), 56-59.
- 柳 敏, 2009: レプリカにより観察した雪結晶の立体構造. 雪氷研究大会 (2009・札幌) 講演要旨集, 114.
- 柳 敏・久保明彦・亀田貴雄・田牧純一・A. M. M. Sharif Ullah, 2015: 樹脂包埋法

による雪結晶のレプリカ作製およびそれを用いた雪結晶の表面構造計測とその精度. 雪氷, **77** (1), 75-89.



## 付録 A

### 雪結晶表面構造の 3 次元再構築

## A.1 雪結晶表面構造の 3 次元再構築

### A.1.1 はじめに

雪結晶の形態は、主に板状結晶においてその六方対称的な姿が注目され研究の対象とされてきた。また、雪の板状結晶では結晶の外形のみならず、表面模様にも整った六方対称性が認められるという特徴がある。その形状を細部まで正確に把握することは、雪結晶の形態に関する研究のみならず、自然の姿を子どもたちに教える教育分野の活動でも重要である。そこで、小・中学校や高等学校の教育活動で使用する教材を開発することを目的として、雪結晶レプリカから雪結晶表面の 3 次元的な構造を再構築した造形品の作製を試みた。

### A.1.2 3 次元再構築に用いた雪結晶のレプリカ

図 A.1 に、雪結晶の表面構造の 3 次元再構築に用いた雪結晶レプリカを示す。3 次元再構築には、紫外線硬化型樹脂で作製した雪結晶の片面レプリカを用いた。この片面レプリカは、2010 年 2 月 6 日 23:37~24:00 に北海道上川郡上川町で、気温が

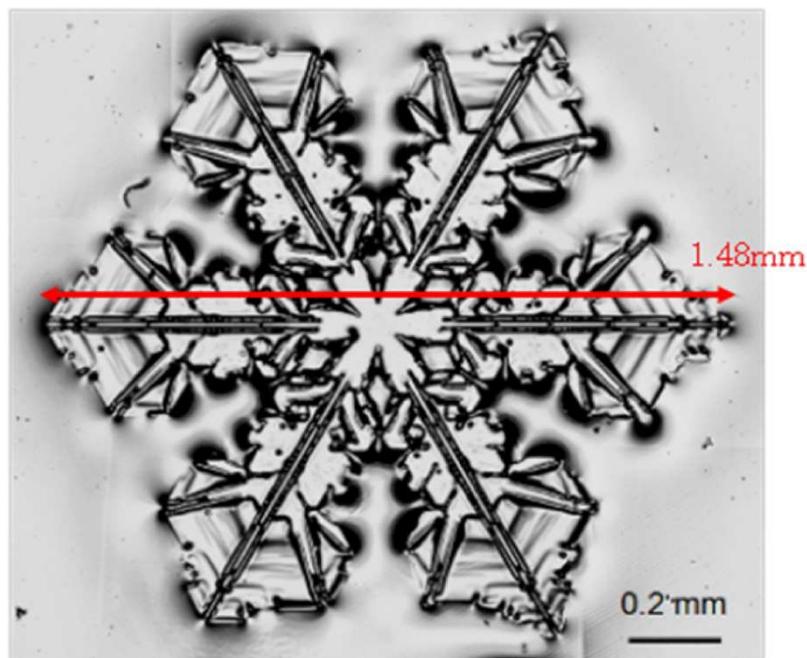


図 A.1 3 次元再構築に用いた雪結晶の片面レプリカ (Tamaki *et al.*, 2012).

-12℃のときに作製したものであり、雪結晶の採取直後に 15 分間の  $0.2 \text{ mW cm}^{-2}$  の紫外線照射で樹脂硬化を行った。なお、図 A.1 に示した雪結晶の片面レプリカは、白金蒸着後のレプリカのレーザ顕微鏡による光量超深度画像である。雪結晶の結晶形は板状結晶として分類される扇六花であり、画像から a 軸に沿った 3 方向の結晶直径を測定すると何れも 1.48 mm であったことから六方対称性の整った形態であることがわかる。また、レプリカでは雪結晶の「裏面」に特徴的な稜線模様と畝模様の表面模様が識別できることから、この片面レプリカには雪結晶の「裏面」が保存されていることがわかる。

### A.1.3 再構築の手順

雪結晶の再構築には、ラピッドプロトタイピングの光造形法 (Paul, 1992) を用いた。光造形法は 1981 年に報告された手法である (小玉, 1981)。再構築では、まず、雪結晶の片面レプリカの表面形状をレーザ顕微鏡で測定した。なお、レプリカ作製

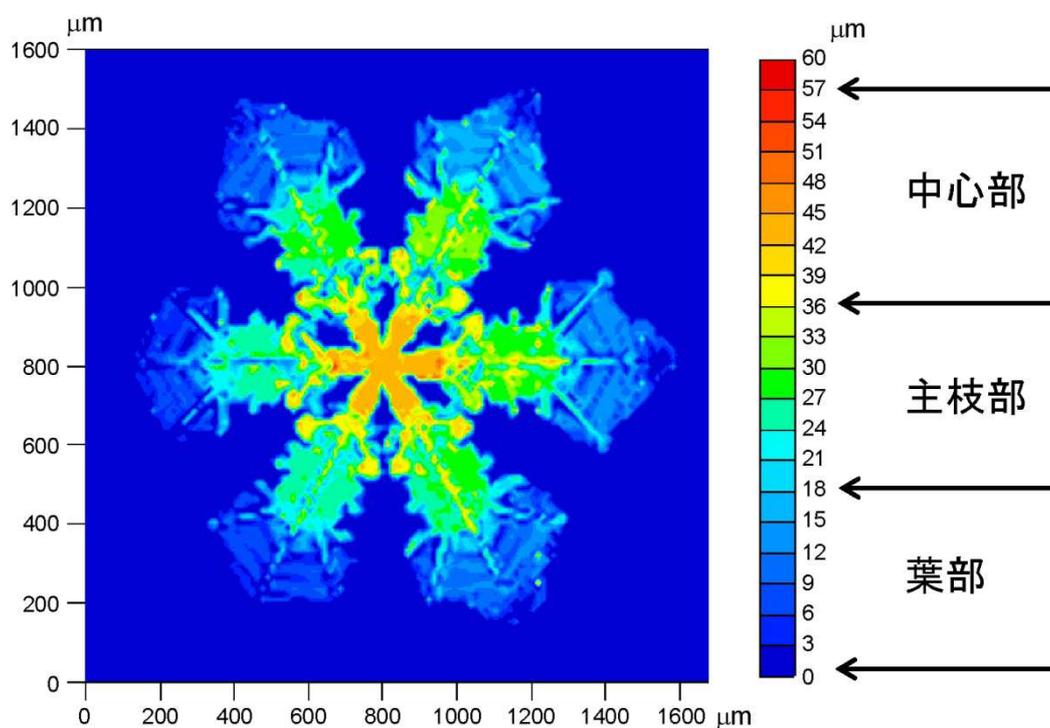


図 A.2 3次元再構築に用いた片面レプリカの等高線図 (Tamaki *et al.*, 2012).

に使用した紫外線硬化型樹脂の硬化後の色彩は透明であるため、レーザビームの反射光をレプリカ表面だけからのものに限定し測定精度を高めることを目的として、表面に白金蒸着を施してからレプリカの測定を行った。

測定には 2.3.3 項で述べたレーザ顕微鏡を使用した。具体的には、図 A.1 に示したレプリカの雪結晶全体を視野に入れるため、レーザ顕微鏡に付属の 10 倍の対物レンズを使用して、xy 方向での  $1350\ \mu\text{m} \times 1012\ \mu\text{m}$  の視野を確保した。10 倍の対物レンズを使用した場合、使用したレーザ顕微鏡は 1 frame を  $2048 \times 1536$  ( $0.689\ \mu\text{m}/\text{pixel}$ )、高さ方向データを 24 bit ( $1\ \text{nm}/\text{digit}$ ) で記録する能力がある。

図 A.2 は、図 A.1 に示した雪結晶の片面レプリカの等高線図である。この等高線図により、3 次元再構築に用いた片面レプリカの高さ方向の最大寸法は  $58\ \mu\text{m}$  であること、およびその形状は高さにより 3 つの領域に区別できることがわかる。その 3 つの領域とは、高さ  $45\ \mu\text{m}$  程の平坦な表面で形成されている各枝の結晶中心付近（領域Ⅰ）、領域Ⅰより枝の先端側の高さが  $24\ \mu\text{m}$  程の部分（領域Ⅱ）、および畝模様が識別される高さが  $18\ \mu\text{m}$  程の枝の先端付近（領域Ⅲ）である。

#### A.1.4 データ処理

レーザ顕微鏡で測定したレプリカの 3 次元プロファイルのデータは、Excel の数値データとして PC に入力した後、プロファイルの反転処理とレプリカのエッジ部に発生するノイズおよび高周波ノイズの除去を行った。この作業において、3 次元プロファイルデータを Excel での処理が可能なデータ容量にするため、1 frame のデータを 4 分の 1 ( $2.756\ \mu\text{m}/\text{pixel}$ ) に圧縮し、CSV 形式のファイルとして保存した。

プロファイル反転処理とノイズ除去を行った 3 次元プロファイルデータは、フリーソフトウェアを使って DXF 形式の CAD データに変換した。なお、DXF 形式の CAD データに変換が可能な数値データの最大ライン数は 128 に制限されている。また、DXF 形式の CAD データをフリーソフトウェアを使って STL 形式の CAM データに変換した。このとき、フリーソフトウェアの安定した動作を確保するためにはデータ容量をできるだけ小さくする必要がある。

図 A.3 に、データ処理のフローチャートを示す。データ処理ではデータ容量の制

限を考慮し、図 A.2 に示した雪結晶の 3 次元プロファイルを CAM データに変換する際に、レーザ顕微鏡の 1 frame から得られるデータを 20 分の 1 に圧縮した。すなわち、サンプリング間隔として 1 pixel = 689 nm の 20 倍である 13.78  $\mu\text{m}$  を採用し、x 方向のサンプリング数を 121、y 方向のサンプリング数を 115 とした。この CAM データを用いて、小型光造形機（型式 UNIPAPID-II, SP-1502, (株) ユニラピッド）を使用して雪結晶の再構築を行った。

図 A.4 は、データ圧縮後の CSV ファイルを使って雪結晶の 3 次元形状を描画した結果であり、図 A.5 は、STL 形式で保存した CAM データを使って雪結晶の 3 次元形状を描いた結果である。この作成したデータにより小型光造形機を用いて再構築を行った。

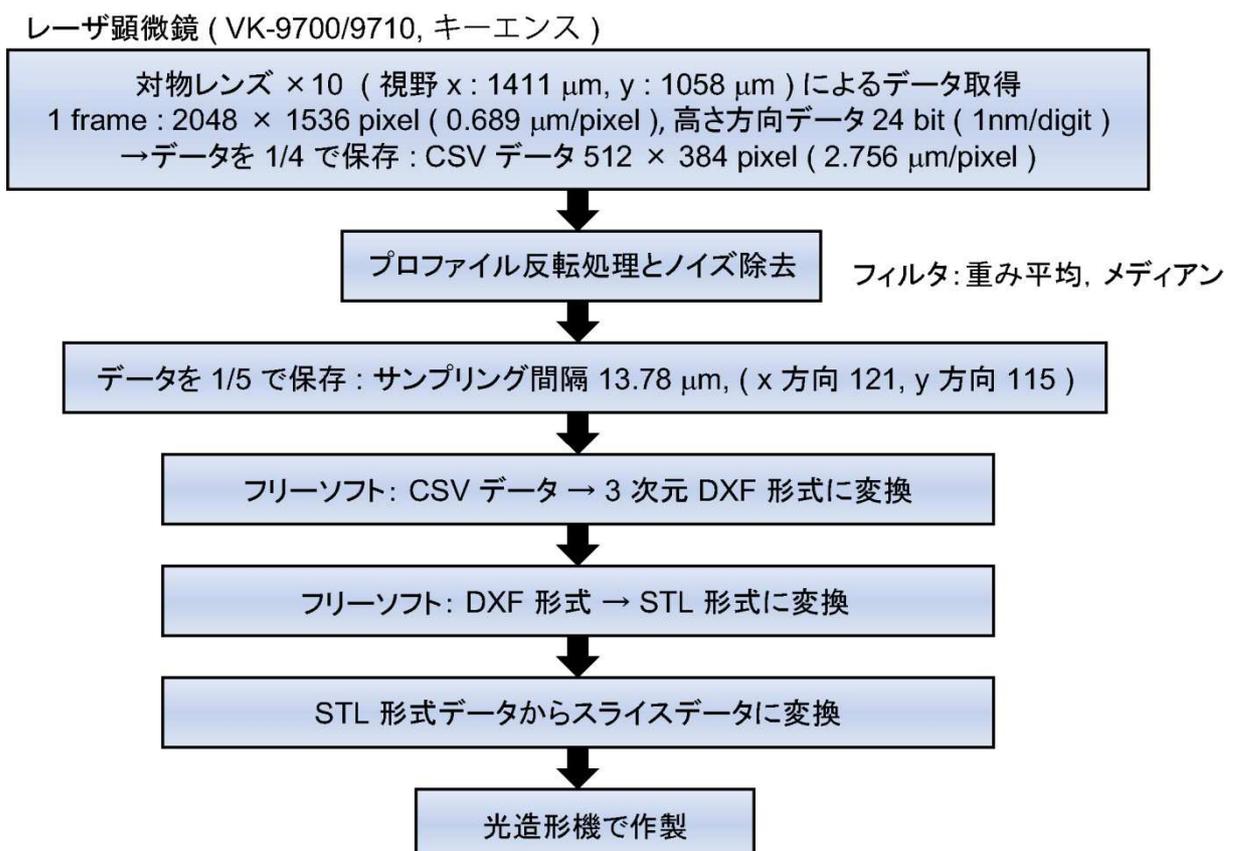


図 A.3 データ処理のフローチャート。

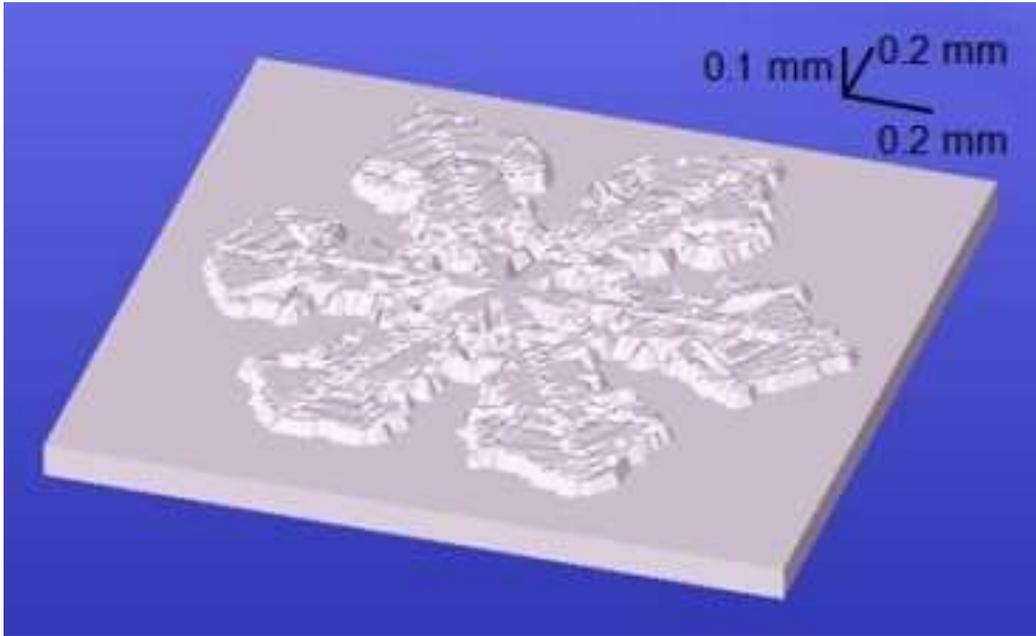


図 A.4 雪結晶の 3 次形状 (Tamaki *et al.*, 2012).

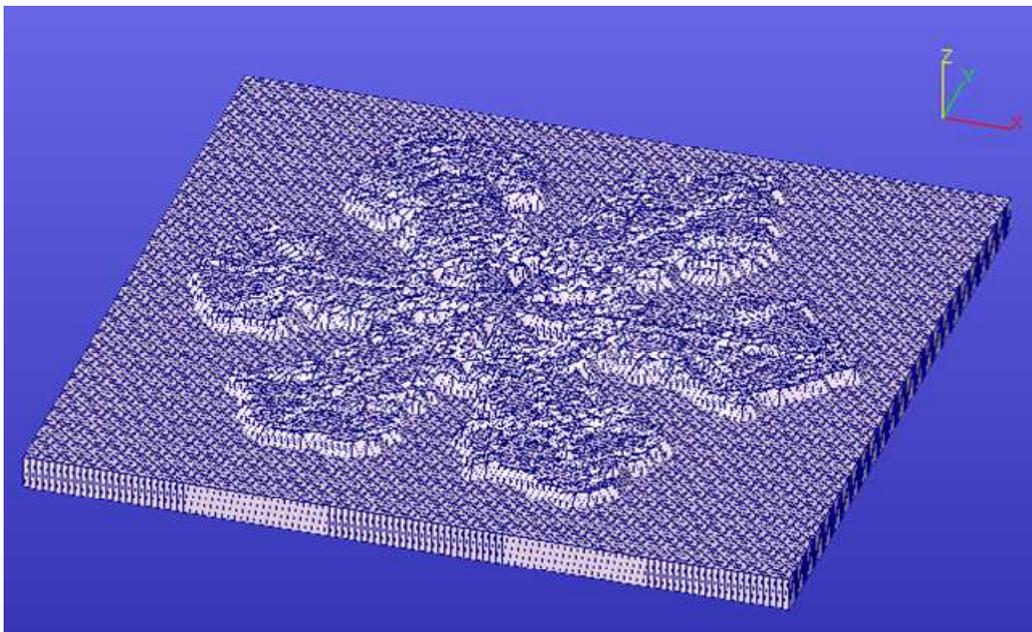


図 A.5 STL 形式の CAM データ.

### A.1.5 小型光造形機

実験で使用した小型光造形機は、紫外線ビームを水平面（ $xy$  平面）上で走査する機構として、ビームの  $xy$  方向位置を NC 制御する  $xy$  プロッタ方式を採用している。また、硬化した樹脂を垂直方向（ $z$  方向）に積層する機構として、光硬化した樹脂を搭載した  $z$  軸テーブルを下降させる自由液面法を採用している。

図 A.6 に、その小型光造形機を示す。紫外線ビームスポット径は  $0.7\text{ mm}$ 、制御可能な最小液膜厚さは  $0.1\text{ mm}$  である。また、オフセット量は  $0.35\text{ mm}$ 、スキャン速度は  $22\text{ mm s}^{-1}$ 、走査ピッチは  $0.8\text{ mm}$  である。光硬化性樹脂にはエポキシ系樹脂（型式 SOMOS8110, PSM 社）を使用した。この樹脂の光造形後の色彩は乳白色である。

図 A.7 は、光造形プロセスでのビームスポットの運動軌跡を示している。光造形の手順では、まず始めに、造形物の輪郭をビームオフセット量  $0.35\text{ mm}$ （ビームスポット径の半分）で走査することにより外形線を作製する。次に、走査ピッチ  $0.8\text{ mm}$  で輪郭の内側を塗りつぶしていく行程に進む。



図 A.6 小型光造形装置.

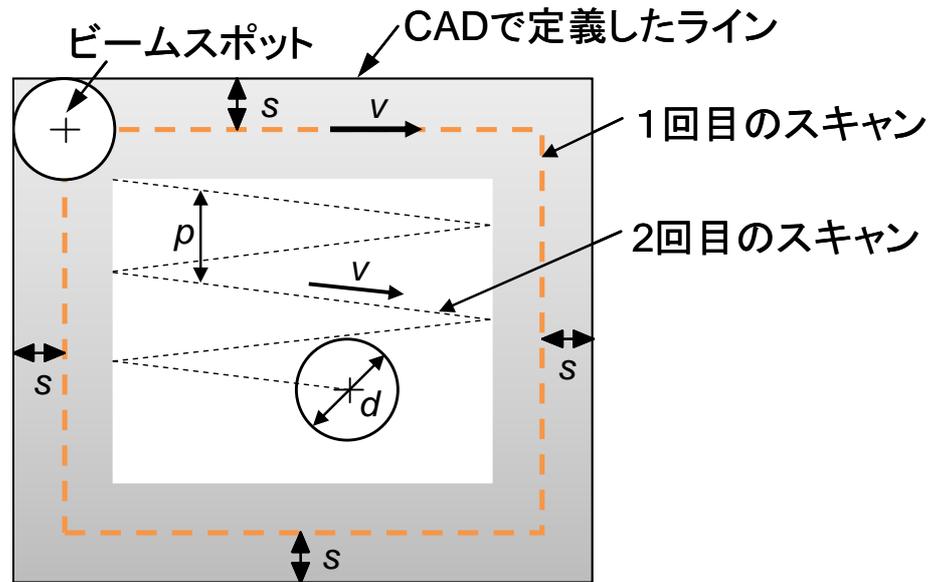


図 A.7 光造形プロセスでのビームスポットの運動軌跡.

## A.2 雪結晶の再構築

### A.2.1 再構築した雪結晶

図 A.8 は、図 A.4 に示した雪結晶レプリカにおける 3 次元形状の  $xy$  方向、および  $z$  方向を各 50 倍に拡大し、 $82.7 \times 78.5 \times 2.8 \text{ mm}$  のベースプレート上に再構築した光造形品である。なお、光造形用データの格子間隔は前述の通り  $13.78 \mu\text{m}$  であるから、50 倍で雪結晶レプリカの形状を再構築した場合には、図 A.4 に示した光造形品の格子間隔は  $689 \mu\text{m}$  となる。また、光造形時のビームスポット径は格子間隔とほぼ等しい  $0.7 \text{ mm}$  であるから、この図 A.8 に示した光造形品の加工条件は、ビーム照射範囲のオーバーラップによる造形誤差の発生を避けた条件であることになる。また、原形となった雪結晶レプリカの高さは、図 A.2 に示したようにおよそ  $40 \mu\text{m}$  であるため、図 A.8 の光造形品では断面形状の高さは  $2 \text{ mm}$  であることになる。この光造形品を図 A.1 のレプリカの光量超深度画像と比較すると、造形品でもレプリカの形状的特徴を再現していることがわかる。

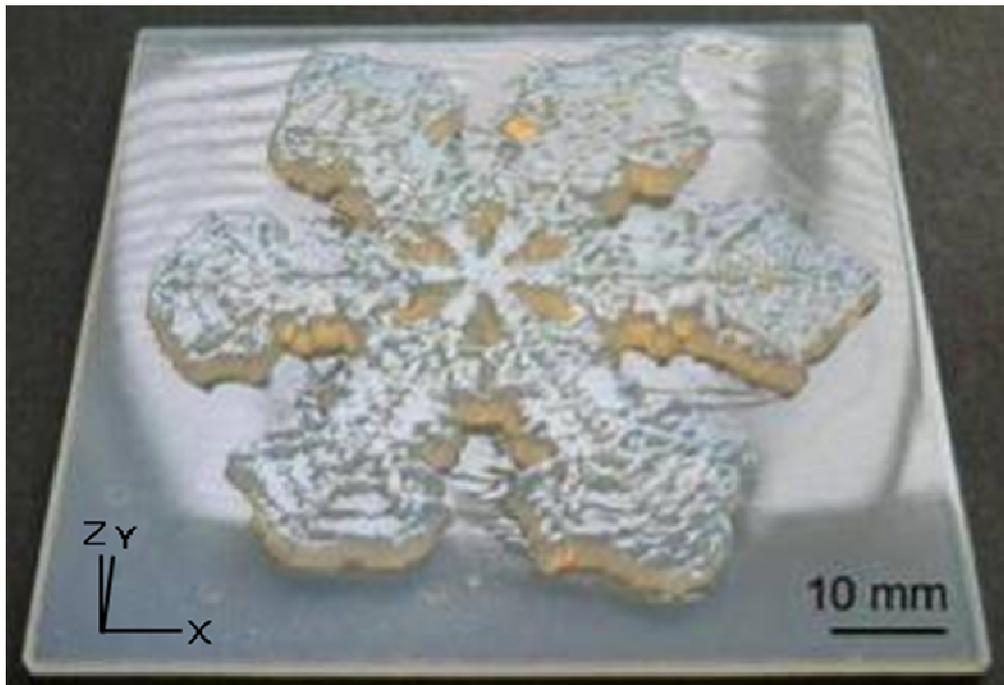


図 A.8 再構築した雪結晶 (Tamaki *et al.*, 2012).

### A.2.2 再構築した雪結晶の評価

本実験では、さらに雪結晶レプリカの光造形品で CAD データの 3 次元形状がどの程度の精度で再構築されているかを評価するために、CAD データとそのデータから作製した光造形品の断面形状を比較した。

図 A.9 に、雪結晶レプリカの測定で取得した CAD データの形状 (図 A.9a)、およびその光造形品の断面形状 (図 A.9b) を示す。図 A.9a の CAD データは、レプリカ表面の結晶中心を通る  $x$  方向に平行なラインに沿った断面形状である。その光造形品における同一部位の断面形状を示した図 A.9b では、CAD データで識別できる雪結晶表面の形状特徴が再現されていることが確認できる。しかしながら、CAD データとそのデータに基づいて作製した光造形品では、形状が一致している部分はあるものの形状誤差が生じている部分も多く見られた。

そこで、この断面形状の標準偏差を次の式 (1) を用いて求めた。

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_i - Z'_i)^2} \quad (n = 1 \dots 120) \quad (1)$$

式 (1) の計算では，標準偏差  $\sigma = 0.3 \text{ mm}$  と算出された．この結果と，ビームスポット径が  $0.7 \text{ mm}$  であることを考慮すると，造形品においてレプリカ表面の 3 次元形状を再現できたと考えられる．

このような光造形品は，小・中学校，または高等学校での教育活動において生徒たちが雪結晶の表面構造を視覚的に捉えることができる教材として有効であると考えられる．光学顕微鏡で直接観察したときの雪結晶の姿とともに，その表面構造を再現した光造形品を見せることで，雪結晶の形態に関する子供たちの直感的理解や興味・関心を育むことができる．また，自然現象を詳しく知ろうとする探究心や，物作りの技術に対する工学心も育むことができると考えられる．

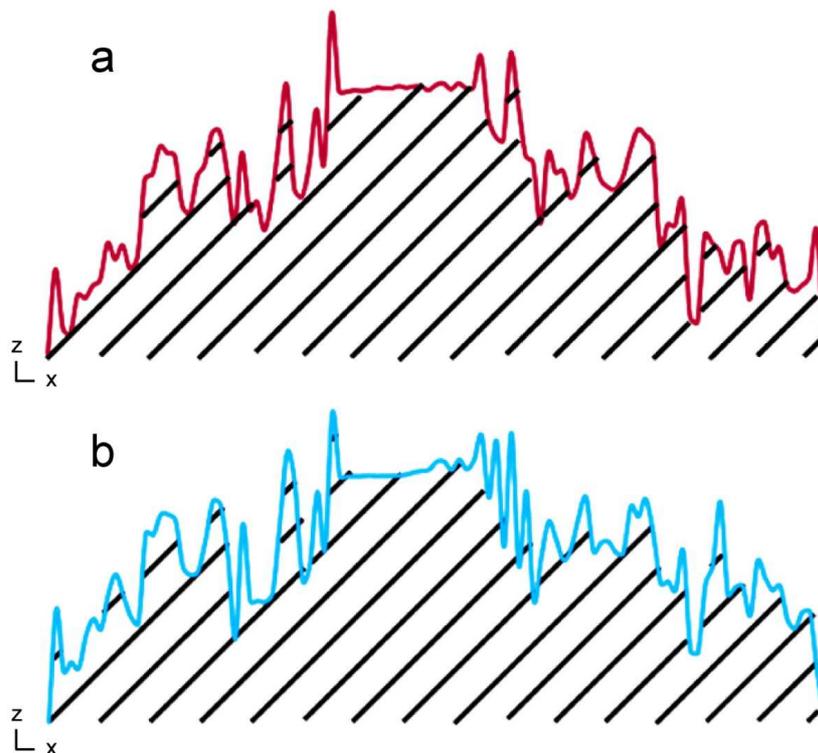


図 A.9 雪結晶レプリカの CAD データとその光造形品の断面形状 (Tamaki *et al.*, 2012). a: CAD データ, b: 光造形品の断面形状.

## 参考文献

- 小玉秀男, 1981 : 3次元情報の表示法としての立体形状自動作成法. 電子通信学会論文誌, **C 64** (4), 237-241.
- Paul, F. J., 1992: Rapid prototyping and manufacturing: Fundamentals of stereolithography. *Society of Manufacturing Engineers*, 420pp.