

**GISAXS による両親媒性ブロック共重合体薄膜中の  
シリンダー状相分離構造の高度垂直配向化観察**  
**Highly Perpendicular Orientation of Hydrophilic Cylindrical  
Microdomains in Polystyrene-*b*-poly(4-hydroxyl styrene)/PEG Blend Thin  
Film**

山本 勝宏

名古屋工業大学大学院工学研究科 物質工学専攻

Katsuhiko Yamamoto

Nagoya Institute of Technology, Graduate School of Engineering, Materials Science & Engineering

The microphase separated structure of polystyrene (PS)-*b*-poly(4-hydroxy styrene) (PHS) / PEG blend thin film with thickness of 500 ~ 600 nm and solvent annealing effect on orientation behaviour of the structure in the thin film were investigated by grazing incidence small angle X-ray scattering. The thin film was made by spin coating from toluene solutions (total polymer concentration of 10 wt%). In the toluene solution which was selective solvent for PS and poor-solvent for PHS and PEG, the spherical microdomains were formed because of shrinking of the PHS/PEG domains. The equilibrium morphology of the block copolymer itself and the blend sample was confirmed to be a hexagonally packed cylinder in the bulk and thin film. The spherical structure (disorder) in the spin-coated thin film from toluene solution was first observed. After THF vapour annealing of the film for several minutes, the highly ordered and perpendicular oriented cylindrical structure was attained. The perpendicular nano-channels were fabricated after removing PEG oligomer from the PHS/PEG cylindrical domains by washing with water.

ポリスチレン(PS)-*b*-ポリ(4-ヒドロキシスチレン)(PHS) / ポリエチレングリコール(PEG)のブレンド薄膜試料(厚み 500 ~ 600 nm)のマイクロ相分離構造および、その配向挙動の溶媒アニール効果に関して微小角入射 X 線小角散乱法により観察した。薄膜はスピンキャスト法により、二種類の溶液（トルエン溶液と THF 溶液：高分子濃度 10wt%）から準備した。トルエンは PS に対してのみ良溶媒（選択溶媒）であり、THF は用いた高分子の全成分に対して良溶媒である。トルエン溶液中では用いたブロック共重合体(PS-*b*-PHS)は球状マイクロ相分離構造（PEG は PHS ドメインに存在）を形成するが、THF 溶液では形成しない。スピンキャスト後、トルエン溶液からの製膜試料のみ詳細構造は特定できないが球状構造に由来する散乱パターンが観察された。キャスト薄膜を THF 蒸気雰囲気下に所定の時間曝すことで、相分離構造の再配列・秩序化を試みた。その結果、トルエン溶液からのキャスト薄膜において、高度に垂直配向したシリンダー構造が現れた。THF 溶液からのキャスト薄膜では相分離構造の秩序化は見られるものの配向方向は基板平面に対して平行に配列したシリンダーであることがわかった。良溶媒である THF 溶媒蒸気（溶媒アニール）により薄膜フィルムは膨潤し、構造が安定なシリンダー構造へと転移する。膨潤方向が膜表面からフィルム深さ方向へ進むにつれ、非平衡球状ドメインがシリンダー構造へ相転移することで垂直シリンダー構造が実現できたものと考えている。垂直配向したフィルムを純水で洗浄することで、オリゴマーである PEG が水に溶解し、フィルム中にナノメートルスケールのチャンネルを有した膜が形成される。洗浄後の GISAXS 測定の結果、散乱ピークの位置は不変で、散乱強度がかなり大きくなることを確認した。六方格子状に配列したナノチャンネルの形成を示唆するものであると考えている。