

# 高分子與軟質材料奈米結構之穿透式電子顯微鏡分析

## Transmission Electron Microscopic Analysis of Nanostructures in Polymeric/Soft Materials

曾文賢、何榮銘、蘇安仲

Wen-Hsien Tseng, Rong-Ming Ho, An-Chung Su

於簡單回顧穿透式電子顯微鏡之基本成像與繞射原理後，我們針對高分子與軟質材料奈米結構之穿透式電子顯微鏡分析，在試片製作與儀器操作方式兩方面所需要特別注意的細節提出說明，並以文獻中報告之案例解釋相關技巧之實際應用。我們特別強調高分子與軟質材料之低對比與易於電子束下劣解之本質，並列舉實務上可以採取之對策。基於先前的使用經驗，我們對於專用於高分子與軟質材料之穿透式電鏡在硬體設備方面之恰當需求，也提出一些看法。

Basic principles of imaging and diffraction in transmission electron microscopy (TEM) are briefly reviewed. This is followed by more detailed methods of specimen preparation and instrumental operation for this particular category of materials, using published examples for demonstration purposes. Strong emphasis is given to fragile and low-contrast characteristics of polymeric/soft materials; typical strategies to overcome/by-pass the inherent difficulties in dealing with this category of materials are delineated. On the basis of our previous experiences, proper instrumental specifications for TEM instruments aimed at the exclusive use of morphological/structural characterization of polymers and soft materials are suggested.

### 一、前言

受制於可見光之波長，一般光學顯微鏡之解像極限僅達  $0.2 \mu\text{m}$ ，不能滿足當代科學研究的需，因而才有穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 的發展。穿透式電鏡的理論起源於 1924 年 de Broglie 首先發表之粒子波

動說，考慮高速下之相對論效應，當加速電壓為 100 kV 時電子束波長約為  $0.037 \text{ \AA}$ ，加速電壓為 200 kV 時電子束波長約為  $0.025 \text{ \AA}$ 。此一遠短於可見光之波長範圍，大幅提升了顯微解像能力。第一架實用穿透式電鏡由德國 Ernst Ruska 於 1934 年發明，而第一架商用穿透式電鏡由德國的 Siemens 公司於 1938 年生。此後穿透式電鏡的發展主要是

一些機械設計、電路元件及電腦軟體上的改進，使其逐漸精良並易於操作，而基本的構造原理一直沒有改變 (如圖 1)。穿透式電鏡的應用使科學研究的領域提升至超顯微的世界，大幅加速了生物、醫學及材料科學等領域的進展，也讓 Ruska 於 1986 年得到諾貝爾物理獎<sup>(1)</sup>。

穿透式電鏡的成像原理與光學顯微鏡一致，主要的差別是以電子束取代光波，以電磁鏡取代光學透鏡。利用磁場聚焦電子束呈像，經由電子-物質作用之散射作用，讓我們得以觀察物質之細部組織形態與尺寸，分析材料之晶體構造、微結構與缺陷，甚至化學組成和電子能階分布。適應電子束與電磁鏡之特性，顯微鏡內部必須維持高度真空狀態，也必須排除環境電磁場的干擾。對於高分子與軟質材料而言，穿透式電鏡可觀察並分析奈米複合材料內顆粒之分散性、團聯共聚合物之有序微相結構、高分子晶體構造與形態，以及有機薄膜之化學組成分析等。

國內近數年在高分子與軟質材料奈米結構方面之研究需求大增，幾所主要大學也相繼添購適用 (甚至專用) 於高分子與軟質材料之穿透式電子顯微鏡。這些設備之使用者多屬化學與化工方面之專業，傳統上缺乏對穿透式電鏡技術之瞭解，校內之穿透式電鏡課程又多由材料系所提供，往往偏重傳統之金屬與陶瓷材料之解析。由於材質特性之差異，在以穿透式電鏡分析高分子與軟質材料之結構時，有傳統金屬與陶瓷材料所無之基本限制；在樣片製備與儀器操作方面，也有多年來逐漸發展出來的相對因應技巧。本文之目的在提供初學者關於穿透式電鏡原理與裝置的基本概念，以及在樣片製備與儀器操作上一些應該注意的原則。

## 二、穿透式電子顯微鏡之結構與成像原理

### 1. 電子槍

穿透式電子顯微鏡的主要基本結構是電子槍 (electron gun) 和電子透鏡 (electron lens)，電子槍是電子顯微鏡的「光源」，電子顯微鏡其解像能之極限及整體之性能主要由電子槍形態所決定。電子槍

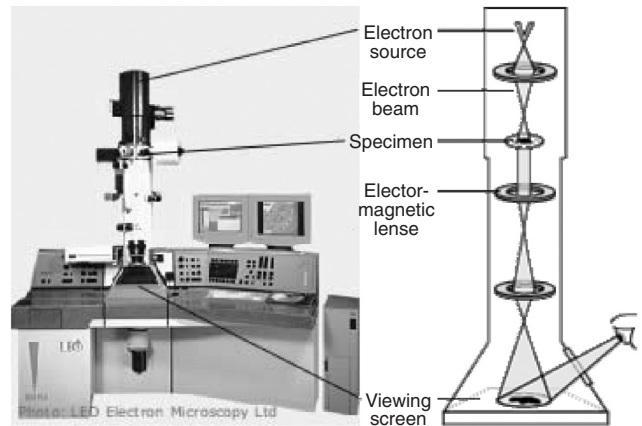


圖 1. 穿透式電子顯微鏡剖面機構示意圖<sup>(1)</sup>。

主要包括陰極和陽極兩部分，其中陰極為電子發射源，而陽極之作用為加速電子。

熱游離發射 (thermionic emission) 是利用加熱至高溫，使電子克服本身之功函數 (work function) 而脫離金屬表面。使用鎢絲時是以電流加熱至高溫，其本身呈 V 形，當到達足夠溫度時，就會發射熱電子束。此時燈絲外圍為陽極的金屬帽所蓋住，因而產生的熱電子皆被陽極所吸引。部分被陽極所吸引加速之熱電子會由陽極底端的開孔射出。通常鎢絲的電流約為  $60 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ ，功函數  $\Phi = 4.5 \text{ eV}$ ，一般操作溫度大約為  $2700 \text{ K}$ 。發射電流密度  $J_e$  約為  $1.75 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，其壽命在  $10^{-5} \text{ Torr}$  的真空中下約為 40 至 80 小時。

$\text{LaB}_6$  電子源為棒狀而頂端磨尖之晶體，由加熱線圈將  $\text{LaB}_6$  絲間接加熱，其發射電子原理和鎢絲相同，符合 Richardson 熱電子發射定律。通常  $\text{LaB}_6$  電子源之電流約為  $40 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ ，功函數  $\Phi = 2.4 \text{ eV}$ 。一般操作時在尖端的溫度為  $1700 \text{ K} - 2100 \text{ K}$ ，發射電流密度  $J_e$  可達  $10^2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在低電流密度 ( $J_e \approx 10 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 下，使用壽命可超過一萬小時。使用  $\text{LaB}_6$  絲比使用鎢絲的好處多，如功函數小、電流密度高、使用壽命長等；缺點是必須在較高之真空環境下操作 ( $10^{-6} \text{ Torr}$ )，且不能直接加熱。對於高分子與軟質材料而言，於高能電子束下，若劣解情況嚴重 (病癥為試片漂移或捲縮)，可能導致真空環境不佳，應考量所造成之解析力下降及燈絲壽命變短等問題。

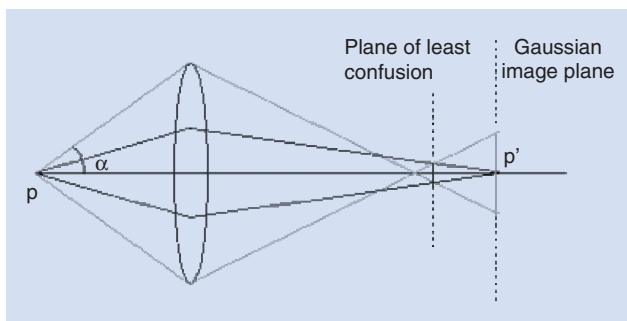


圖 2. 球面像差示意圖<sup>(2)</sup>。

場發射 (field emission) 是利用很大的電場，使電子得以穿隧 (tunneling) 方式直接脫離固體表面。其燈絲前端為曲率半徑約 100 Å 至 1000 Å 之針尖，外加數 kV 之小電壓即可產生高達  $10^7 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$  之高電場，使此尖端吸出電子，然後發射電流，其密度可高達為  $10^6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。此型電子顯微鏡可提供 200 kV 電子加速電壓，理想狀況放大倍率可達一百萬倍，惟須在  $10^{-10}$  Torr 的真空下操作。由於對真空度的要求極高，考量前述高分子與軟質材料於高能電子束下之劣解問題，一般而言，較不適用於高分子與有機材料之應用。

上述三種電子源的主要特性如表 1 所示，其中亮度 (brightness) 比大致為鎢絲：LaB<sub>6</sub>：場發射 = 1：50：10<sup>4</sup>，亦即場發射式電子槍有較高的亮度與較好的穿透力<sup>(2)</sup>。一般電子源在陽極與電子源間加一負偏壓，作為將電子源發射出來的電子束加以聚焦用。電子透鏡實際上是由數千捲電線繞成的線圈，線圈外包著一層軟鐵，僅在軟鐵的中央有一個小開口。電流通過線圈時所產生的磁場就聚集在開口處。這個開口愈小則磁場愈強，因此通常在這開口周圍另外附有一種黃銅與鐵的合金，叫做孔片 (pole pieces)，可以將軟鐵開口的口徑減到最小的程度，因而增加磁場的強度。電子透鏡的焦距隨通過的電流而變，在最大的電流下，此透鏡的焦距只有 1 mm—2 mm (焦距愈短，形成的影像愈大)。線圈因為電流通過而發熱，因此要用冷水 (或液態氬) 來冷卻，以防止線圈過熱而燒毀。

## 2. 相差

穿透式電子顯微鏡的解像能力主要與電子的加

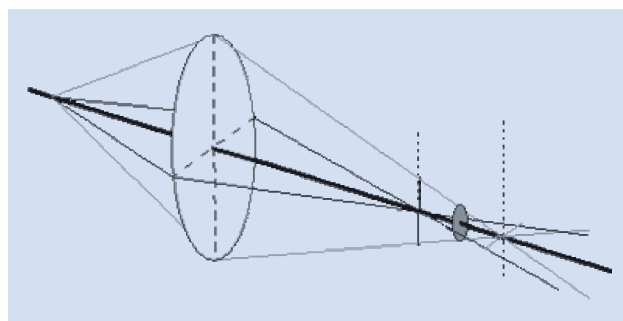


圖 3. 散光像差示意圖<sup>(2)</sup>。

速電壓 (亦即波長) 和像差 (aberration) 有關。加速電壓愈高，波長愈短，解析度也愈佳；同時因電子動能增高，電子對試片的穿透力也增加，所以試片可觀察的厚度也相對的增加。另外，影響解像能的因素是像差，來源大致有四種<sup>(2)</sup>：

- (1) 繞射像差 (diffraction aberration)：這是物理光學的基本限制。
- (2) 球面像差 (spherical aberration)：源自物鏡的缺陷，如圖 2 所示，不易校正。
- (3) 散光像差 (astigmatism)：源自物鏡磁場不對稱，因為圓形對稱軟鐵磁片製作時精度控制困難，同時顯微鏡使用中，污染的雜質附著於極片上也會導致像差，如圖 3 所示。一般用像差補償器 (stigmator) 產生與散光像差大小相同、方向相反的像差來校正。
- (4) 波長散佈像差 (chromatic aberration)：電子的波長會隨著加速電壓透鏡電流不穩而改變，也可

表 1. 三種電子槍在操作電壓 100 kV 時之性質<sup>(2)</sup>。

特性	單位	鎢絲	LaB <sub>6</sub>	場效
Work function $\Phi$	eV	4.5	2.4	4.5
Richardson's constant	$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$	$6 \times 10^5$	$4 \times 10^5$	
Operating temperature	K	2700	1700	300
Current density	$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	$5 \times 10^4$	$10^6$	$10^{10}$
Crossover size	$\mu\text{m}$	50	10	< 0.01
Brightness	$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sr}$	$10^9$	$5 \times 10^{10}$	$10^{13}$
Energy spread	eV	3	1.5	0.3
Emission current stability	$\% \text{ hr}^{-1}$	< 1	< 1	5
Vacuum	Pa	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-8}$
Lifetime	hr	100	500	> 1000

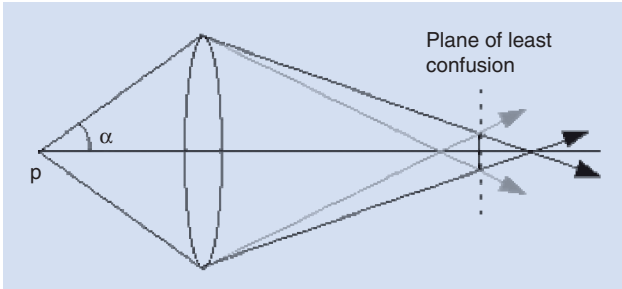


圖 4. 波長散佈像差示意圖<sup>(2)</sup>。

能與試片作非彈性碰撞喪失能量，所以電磁透鏡的焦距變化與入射電子能量有關 (如圖 4 所示)，據此可以導出影像模糊的半徑與波長散佈像差成正比。

### 3. 對比

TEM 影像對比的來源包括相位對比 (phase contrast)、繞射對比 (diffraction contrast) 與質量厚度 (試片厚度及原子序) 對比 (mass thickness contrast)。相位對比由直射與繞射電子束經透鏡系統重合，相互干涉而生成。對鑑別率較佳之電子顯微鏡而言，由直射與繞射電子束干涉所生成之干涉條紋常與繞射電子束對應晶格平面投影有一定關係，稱為晶格像 (lattice image)。而在適當條件下，由多電子束干涉情況可觀察到原子結構 (atomic structure) 影像。

繞射對比是由電子束照射試片各部分之繞射條件不同而生成的兩種成像方式 (如圖 5)，即明視野像 (bright-field image, BFI) 與暗視野像 (dark-field image, DFI)。BFI 是由物鏡光圈擋住繞射電子束，僅讓直射電子束通過而成像；DFI 則由物鏡光圈擋住直射電子束，僅讓繞射電子束通過成像。在觀察暗視野像時，因偏離透鏡軸方向球面像差較大，常用傾斜入射電子束方法使得繞射電子束方向與透鏡軸方向重合。

質量厚度對比源於試片對入射電子束之散射程度不同而產生之對比。當入射電子束經過試片時，因為入射電子與試片之原子核產生彈性碰撞 (拉賽福散射，Rutherford scattering)，使電子束散射而偏離入射光軸。相對於沒有被原子核散射之原子而言，產生散射而偏離入射光軸之電子束，造成螢幕

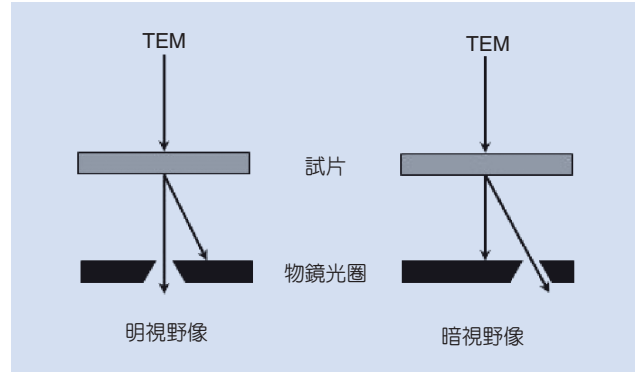


圖 5. 繞射對比的明視野像 (BFI) 與暗視野像 (DFI) 分別由直射及繞射電子束成像，其餘電子束則由物鏡光圈擋住<sup>(3)</sup>。

上單位面積內之光子數減少，強度降低而形成對比。拉賽福散射與彈性散射截面積 (cross section) 及平均自由路徑 (mean free path) 有關，也就是說與原子序  $Z$ 、密度  $\rho$  (或質量厚度  $t$ ) 有關。當試片之質量厚度 (原子序、密度或厚度) 越大時，其產生之電子散射程度也越多，而越多被散射的電子偏離入射軸，在螢幕下所呈現出來之對比也愈明顯，以致在明視野產生強度的不同而觀察到影像如圖 6 所示；在明視野像中黑暗區域是較高散射的區域。由於通常試片厚度之變化不大，所以質量厚度對比可視為原子序對比 ( $Z$  contrast)<sup>(2)</sup>。

非晶性材是透過質量厚度對比 (mass thickness contrast) 成像，因此往往以重金屬選擇性染色，以提高對比。有序或晶性材料能夠藉由繞射對比得到影像，是由於因晶體之繞射具有強烈的方向性。繞射對比隨加速電壓之降低與物鏡光圈之縮小而增加。如果因散射電子促成影像，其對比產生是屬於相對比 (phase contrast)，在高解析度下是很重要的條件。試片也可以被蓄意地過焦 (over-focusing) 方式在 phase boundary 兩邊側造成明暗細紋，以強化 phase boundary 之線條 (這是沿用自光學顯微鏡的技巧之一)。

暗視野影像通常比明視野影像有較高的對比，但強度較弱。非晶性試片之暗視野影像強度低 (因為電子在所有的方向都被散射，物鏡光圈僅能蒐集到少數的電子)，所以一般很少使用。就晶性試片而言，由於其繞射電子具有明確之方向性，可以藉

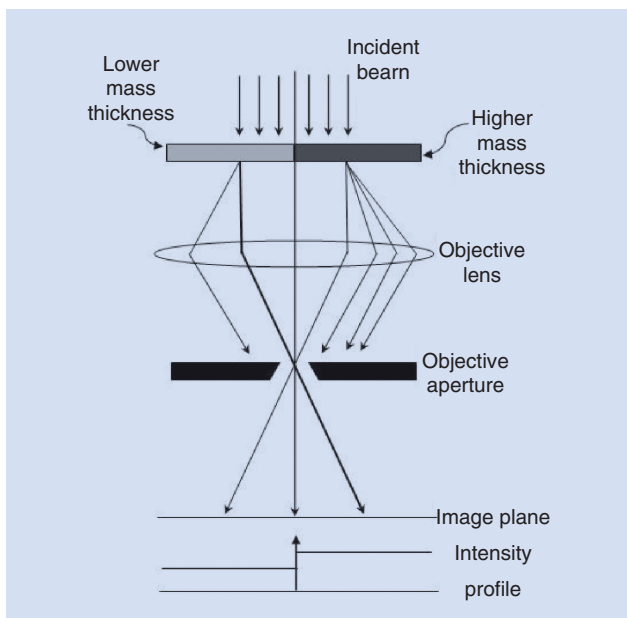


圖 6. 在明視野成像之質量厚度對比機制。因試片為厚或高的原子序區域 (深色) 比薄或低的原子序區域 (淺色) 有較多被散射的電子偏離入射軸，所以在螢光幕下呈現較暗區域<sup>(2)</sup>。

由移動物鏡光圈至適當位置 (口頭上俗稱「圈選某繞射點」) 加以蒐集。另一個操作方式 (central dark field) 是將直射電子束方向改變成原本繞射電子束位置，相對的繞射電子束變成中心點而通過光圈。此一個操作方式所得之影像解析度較高，但多了一個步驟，就脆弱的高分子與軟質材料而言，不見得有利。

在繞射圖譜中一個繞射點所得暗視野影像之明亮區域為晶面方向正確的貢獻於此一繞射點的區域，因此晶域尺寸及其方位即可被決定。暗視野影像的強度較弱，因此需要較長的曝光時間。就高分子與軟質材料而言，由於 beam damage 的關係，繞射強度消退得很快 (壽命大約只有數秒至數十秒)，暗視野影像的取得相當困難。硬體方面提高加速電壓與冷卻樣品可以幫助減少輻射損傷。就操作技巧而言，在觀察試片時應儘量以 diffused beam 方式降低電子通量，只於記錄擇區繞射/暗視野影像時採用 converged beam。此外，也要儘量從樣品製備方法的改進來增加其對比，以降低 beam damage 之影響。

#### 4. 擇區電子繞射

擇區電子繞射 (selected-area electron diffraction, SAED) 對於研究晶性材料是一門很重要的技術，常用於結晶構造之鑑定與晶體方位之分析。單晶樣品 (通常  $1\ \mu\text{m}$  大小即可，遠小於 X 光單晶繞射所需之  $1\ \text{mm}$  大小) 之擇區電子繞射圖案為輪廓鮮明的繞射點，與 X 光單晶繞射原理相同，只是電子束之波長較短 (此一差異對於繞射圖案會有一些細緻的影響，我們暫不深究)。對紊亂走向之多晶結構試片而言，電子束同時照射於許多晶粒上，則繞射圖案為環狀，其原理亦與 X 光粉末繞射相同。

在穿透式電子顯微鏡中，選擇區繞射乃以中間鏡孔徑 (intermediate lens) 或是擇區光圈 (selected-area aperture) 選取試片中特定區域 (約為微米大小)，以幾乎平行的電子束照射試片而獲得此區域之繞射資料。這個區域面積遠小於通常 X 光繞射實驗所需範圍，所以由擇區繞射可得到微小區域顯微像與繞射圖形之相互關係，在觀察多晶或多相試片時特別有用，亦可利用擇區繞射確定微結構分析繞射及對比條件。擇區繞射有兩種主要的誤差來源，分別是物鏡之球面像差及物鏡聚焦不當，通常配合 X 光繞射加以校正。

### 三、試片製作與穿透式電鏡分析

就高分子與軟質材料而言，穿透式電子顯微鏡之試片厚度限制約為  $100\ \text{nm}$  以下。對於塊狀樣品，通常是環氧樹脂包埋後作超薄切片，形成厚度低於  $100\ \text{nm}$  之薄膜試片，再以銅網撈取，如圖 7 所示。這個方法的優點是適於直接觀察加工成形材料之形態與結構，缺點是樣品必須能被成功的切片，太軟的樣品常常必須在低溫切片，或是在不影響形態的條件下以化學方法增加其剛性。太脆弱的樣品也可能在切片時破壞，如果我們的目的不是針對特殊加工條件的影響，一個簡單的方式是以稀薄高分子溶液直接滴於具支撐碳膜之銅網上成膜。碳膜於穿透式電子顯微鏡之電子束下為透明材質，原則上不會對實驗結果之觀察造成影響。若碳膜過厚，則於溶液塗佈時碳膜易破裂，且會降低電子束之穿透率與影像對比；若碳膜太薄，則其對樣品之

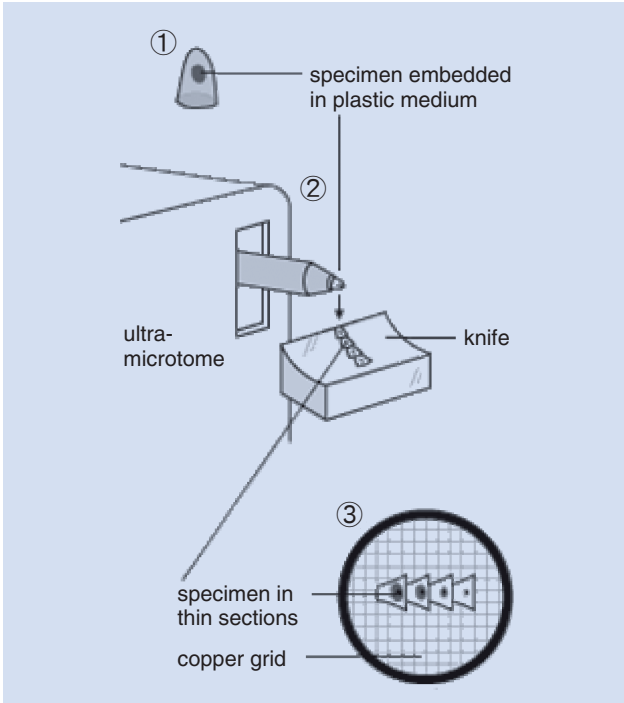


圖 7. 以超薄切片法製作 TEM 試片<sup>(1)</sup>。

支撐力不佳。

鍍有碳膜之銅網，可以簡單的使用電鏡實驗室標準配備之真空蒸鍍機於高真空環境中製作。更簡化的作法是先在玻璃基材表面蒸鍍一層碳膜，於其上溶液塗佈樣品，再以稀薄氫氟酸溶液漂起高分子／碳膜，以銅網撈取。對於不同的材質或目的，薄膜試片之製作可以有不同的方法，讀者可以發揮想像力，找到更方便有效的途徑。

圖 8 為超薄切片後聚苯乙烯－聚丁二烯 (PS-PEP) 雙段共聚物之層狀結構於穿透式電子顯微鏡上觀察之相對比影像<sup>(4)</sup>。在缺焦 (under-focus) 情況下，由於 PS 鏈段之電子密度較大，因此圖中之黑色部分為 PS，而白色部分為電子密度較低之 PEP 部分。由於試片中各相之相對比性質有相當大之關係，並不是所有高分子試片都可以穿透式電子顯微鏡觀察到相對比影像。通常相對比影像的訊號非常弱也非常敏感，影響相對比影像的原因也非常多，包括電子束之波長分布 (beam coherence)、球面相差 (sphere aberration)、散光相差 (chromatic aberration) 及離焦 (defocus) 程度。

對於相位對比影像而言，其中最主要的影響因

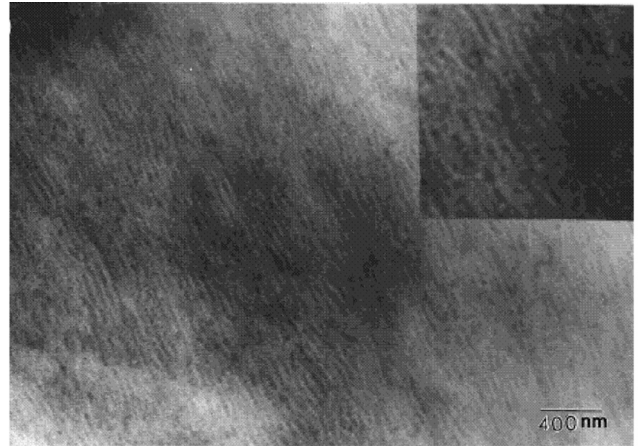


圖 8. 未經染色 PS-PEP 雙段共聚物層狀結構之質量厚度對比影像。

素為離焦距。離焦距為負值時為缺焦 (under-focus) 的狀態，此時電子密度越大之物質於明視野影像上呈暗對比，反之電子密度越小之物質於 TEM 影像上呈明對比；當離焦距為正值時為過焦 (over-focus) 狀態，此時發生相對比之轉換而使得電子密度越大之物質於明視野影像上呈明對比，而電子密度越小之物質於 TEM 影像上呈暗對比。如果在較大尺寸之相分離區域，由於兩相質量厚度對比蓋過相對比，使得其無論在缺焦或過焦狀態，都以質量厚度對比為主，不會造成對比反轉之現象 (惟如前述，離焦距變化之影響仍可於 phase boundary 兩側造成明暗條紋)。因此在觀察細緻的相對比影像時，需要特別注意其所在之離焦距值，才不致判斷錯誤。高分子試片之質量厚度對比影像可經由重金屬之投影 (shadowing) 及染色 (staining) 來增強其對比性。

## 1. 染色

於高分子試片上常用來增強質量厚度對比之方式為染色法 (stain)。染色法的原理是根據試片高分子材質中具有反應特性之官能基，利用不同染色劑針對各種不同之高分子將重金屬以化學鍵結方式鍵結於試片上欲染色之處。表 2 所列為一般常用之染色劑與其所對應之適用官能基，其中最常用之染色劑為四氧化鐵。

圖 9(a) 之相對比影像為聚苯乙烯－聚丁二烯

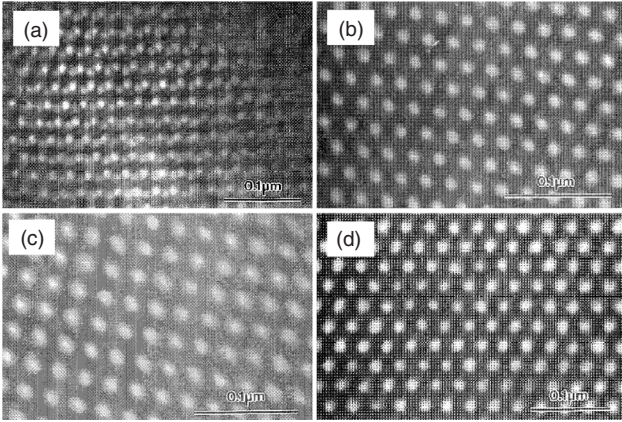


圖 9. PS-PB-PS/C12MA 膠體，經紫外光照射輕微交連後低溫超薄切片，再以四氧化鐵染色所得之明視野影像。(a) 區較厚，試片中有多層 PS 圓球，不利於結構之判斷；(b)–(d) 為薄區，各約略相當於單層之 (100)、(110) 與 (111) 晶面之質量厚度對比影像。

一聚苯乙烯三段共聚物 (PS-PB-PS) 溶於甲基丙烯酸十二烷酯形成膠體，經紫外光照射輕微交連後低溫超薄切片，再以四氧化鐵染色所得<sup>(5)</sup>。此一膠體之結構為淺色 PS 奈米圓球以體心立方堆積方式分布於深色之 PB 主體中，由於此區較厚，試片中有許多層 PS 圓球，不利於結構之判斷。圖 9(b)–(d) 為薄區之相對比影像，各約略相當於單層之 (100)、(110) 與 (111) 晶面。圖 10 為聚苯乙烯–聚左旋乳酸 (PS-PLLA) 雙段共聚物之質量厚度對比影像。

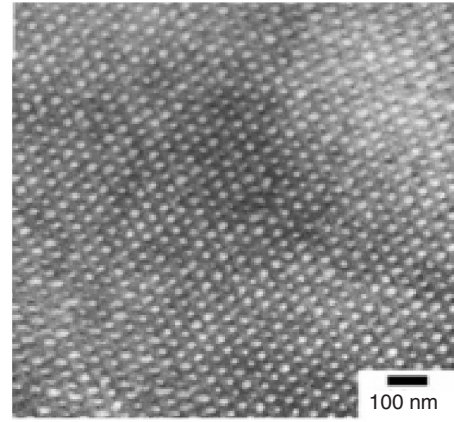


圖 10. 四氧化鉀染色後 PS-PLLA 雙段共聚物六方圓柱結構之質量厚度對比影像。

由超薄切片得到厚約為 50 nm 之試片後，經四氧化鉀對有具苯環之 PS 鏈段進行染色加強質量厚度對比<sup>(6)</sup>。此系統為 PLLA 奈米圓柱以六方堆積方式分布於 PS 主體中之結構，切片方向約略垂直於 PLLA 奈米圓柱之長軸。

## 2. 重金屬投影

如果試片表面有高低差時 (例如高分子薄膜中之球晶或單晶)，可利用蒸鍍機之高電壓電弧，將金屬絲加熱並濺鍍出細小的重金屬 (如鉑) 微粒，而以預定之角度投射至試片。由於試片突起處之遮蔽，金屬微粒無法到達其背面 (我們可以比喻為山脊之背陽面)，此一現象造成投影效果與質量厚度

Functional group	Examples	Staining agents
-CH-CH-	Saturated hydrocarbons (PE, PP)	Chlorosulfonic acid, phosphotungstic acid, or ruthenium tetroxide
-C=C-	Unsaturated hydrocarbons (polybutadiene, polyisoprene, and related rubbers)	Osmium tetroxide, ebonite, or ruthenium tetroxide
-OH	Alcohols (Polyvinyl alcohol)	Osmium tetroxide
-O-	Ethers	Ruthenium tetroxide or osmium tetroxide
-NH <sub>2</sub>	Amines	Ruthenium tetroxide or osmium tetroxide
-COOH	Acids	Hydrazine/osmium tetroxide

表 2. 官能基與染色劑之對應表。

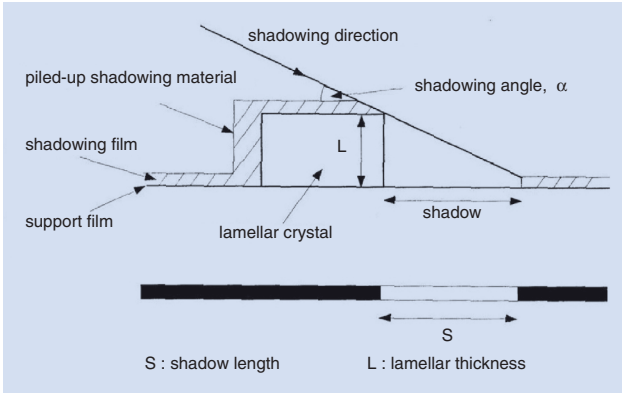


圖 11. 重金屬投影示意圖。

之不同，因而增強其質量厚度對比影像 (如圖 11)。利用此方法可於穿透式電子顯微鏡中觀察具明顯高低差之軟質試片，並依此判斷其形態，而也可依陰影 (實為淺色) 寬度與投射角度計算出試片突起處之高度。圖 12 為液晶高分子經重金屬投影後之明場影像<sup>(7)</sup>。圖 13 為聚對苯二甲酸丙烯酸酯 (PTT) 球晶之明場影像，以重金屬鉑投影後可於明場下觀察到完整之球晶形態<sup>(8)</sup>。

### 3. 擇區電子繞射

穿透式電鏡不只於觀察形態上效果卓越，更是分析晶體結構之利器，其最大特點在於可以獲得同一區域的形態 (真空間影像) 與其中有序結構之繞

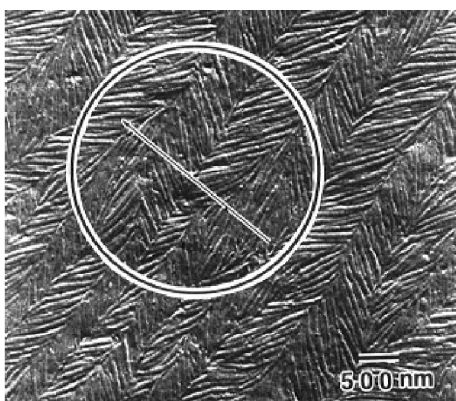


圖 12. 液晶高分子試片經鉑投影後之質量厚度對比影像，所顯示的羽狀疊積為試片之剪切定向前處理所造成；此處深色區為「向陽面」，而淺色區為「背陽面」。

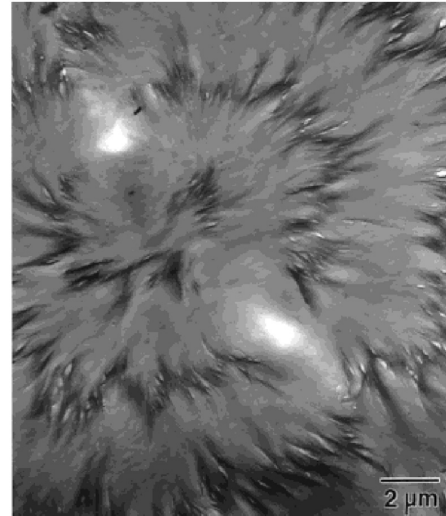


圖 13. 鉑投影後之 PTT 之球晶形態，自中心向外有寬約  $5 \mu\text{m}$  之帶狀發展 (banding)。

射結果 (反空間圖案)。如前述，軟質材料之電子繞射強度會隨電子束照射而消退；相對而言，晶體之外觀形態並不會因此產生改變。因此實作上常將穿透式電子顯微鏡設定在繞射模式下，藉由移動試片的方式找到電子繞射點，照相後於同一區域內切換回影像觀察模式照相，如此即可獲得相同區域下之結晶形態與晶體結構。基本的原則是：在記錄電子繞射圖案之前，應儘量減少晶體暴露於電子束下之輻射劑量，以下列舉一些應用實例。

圖 14 為聚己內酯-聚左旋乳酸 (PCL-PLLA) 雙段共聚物經由結晶性小分子誘導後之微相形態，此試片先利用繞射模式觀察試片之晶體結構 (圖 14(b))，再觀察此區之形態 (圖 14(a))。由於結晶後之 PLLA 分子鏈密度較高，使用四氧化鈷進行染色時只有未結晶之 PCL 與 PLLA 鏈段會有些許之染色效果。搭配擇區繞射與明視野形態觀察，可分析出形態與晶體走向之相對關係，並據以建立出此特殊形態之分子模形 (圖 14(c))<sup>(9)</sup>。

圖 15 為對排聚苯乙烯 (sPS) 於稀薄溶液下所形成之單晶，鉑投影後可於明視野下清楚觀察到完整之單晶形態。此試片先利用繞射模式觀察試片之晶體結構 (圖 15(b))，再觀察此區之單晶形態 (圖 15(a))。經由明視野影像與電子繞射圖案之搭配，可以判定此為 sPS 之  $\alpha$  相單晶<sup>(10)</sup>。



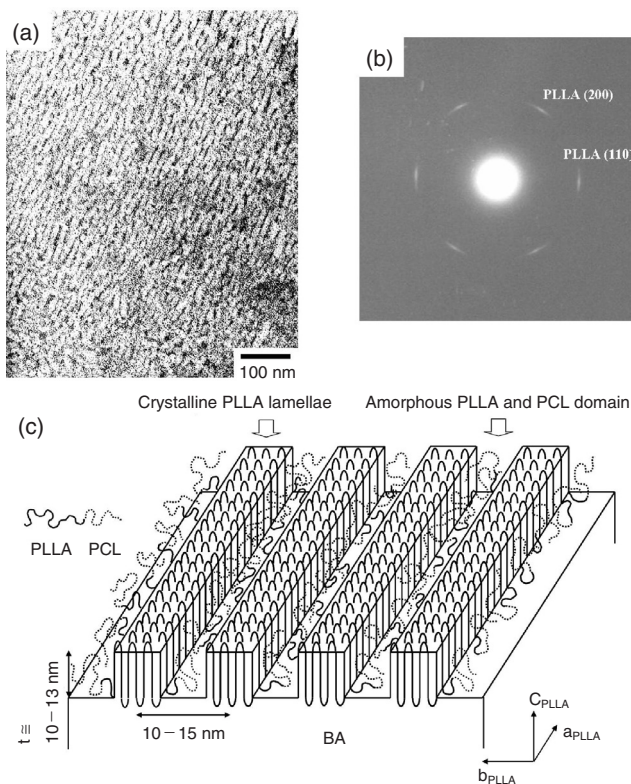


圖 14. PCL-PLLA 經苯甲酸結晶誘導後之 (a) 微相形態，(b) 相對應之擇區電子繞射圖案，(c) 分子模型。

#### 4. 明／暗視野影像之比較

就有序結構而言，明／暗視野影像之比較可以提供晶粒之走向與其分布的資訊，是穿透式電鏡分析之重要基本技術。但是由於軟質材料之電子繞射強度消退很快，暗視野影像之取得遠比明視野影像

困難，因此實作上需要準備結構發展較為完整的試片 (對於 beam damage 有較高的承受度) 或操作技巧上必須儘量降低不必要的電子束劑量。圖 16(a) 為 PCL-PLLA 雙段共聚物在四氧化鉀染色後之明視野影像，圖 16(b) 為相對之暗視野影像<sup>(9)</sup>。此試片經四氧化鉀進行染色後只有未結晶之 PCL 與 PLLA 鏈段會有些許之染色效果，因此黑色部分為未結晶之 PCL 與 PLLA 鏈段，而白色部分為 PLLA 鏈段結晶之部分。

使用繞射模式觀察試片時，得到繞射圖譜雖然可證明試片上有結晶之存在，但並不能直接證明結晶存在之正確位置，我們可以同時搭配染色法與暗視野模式觀察試片，由於結晶部分不易染色，因此於明視野下為白色部分，而於暗視野模式下，由於結晶部分會有電子繞射之發生，因此也為白色部分。若同時比較試片之相同部分是否同為白色部分，便可更進一步判斷結晶粒之位置與大小。

#### 四、結語

相較於傳統的金屬與陶瓷材料，穿透式電子顯微鏡應用於高分子等有機軟質材料之形態觀察與結構解析有兩個主要的限制：就明視野影像而言，對比較弱；就擇區繞射與暗視野影像而言，則易受電子束之輻射損傷。此二天生的限制可以經由恰當的試片製備與細緻的電鏡操作加以改善，但是許多傳統金屬或陶瓷材料之穿透式電鏡分析技術的確不能適用於有機軟質材料。

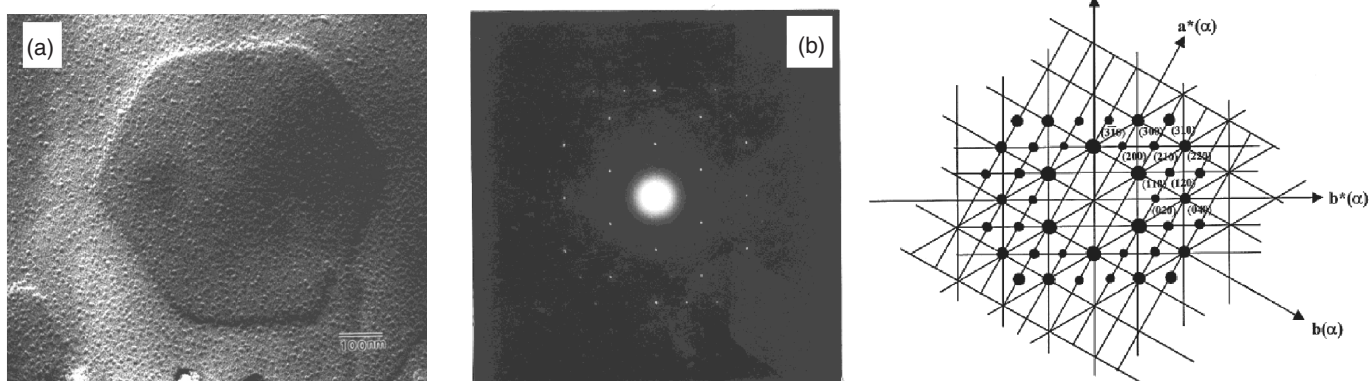


圖 15. sPS 單晶 ( $\alpha$  相) 之 (a) 明視野影像與 (b) 擇區電子繞射圖案。

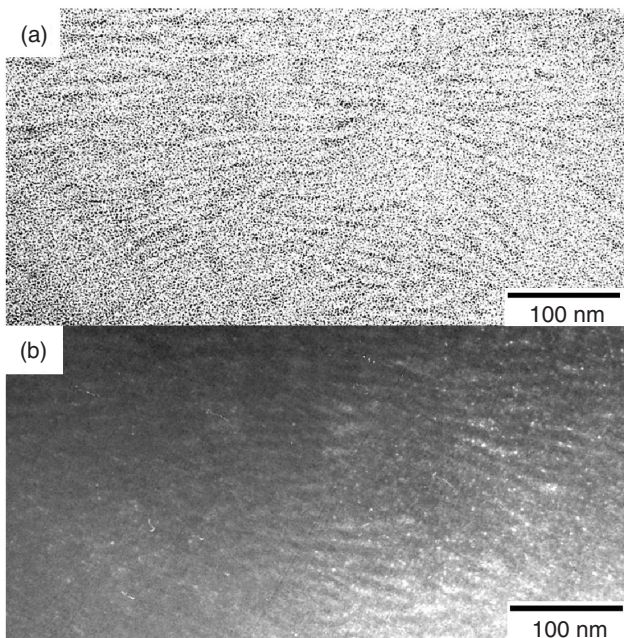


圖 16. PCL-PLLA 經苯甲酸結晶誘導後之 (a) 明視野與 (b) 暗視野影像。由於層狀微相結構之限制，PLLA 晶粒在孕核後僅發展至 10 nm 大小。

由於近年來國內學界在奈米軟質材料方面大幅成長的研究質量，已有多部專用於軟質材料之穿透式電鏡之添置或規劃。其中一些規格的設定，依我們的使用經驗來看，不見得恰當。在此我們提供一些簡單的看法作為參考。就硬體設施而言，可旋式單軸偏轉樣品座遠比常見之雙軸偏轉樣品座適用，場發射高亮度電子源實有牛刀屠雞之嫌。加速電壓 120 kV 即屬適用，200 kV 亦為恰當，300 kV 以上之機型則無必要。低溫樣品座價格高昂且增加維護與操作上之麻煩，除非預期大量的脆弱樣品 (如細胞)，否則不見得需要配置。

總之，基於過去數十年來的使用經驗與累積之技巧，雖然穿透式電鏡在有機軟質材料之分析上有諸多限制，仍是目前發展得最完整並能提供最多形

態與結構資料的工具。在可預見之未來，穿透式電鏡還會持續其於有機軟質材料分析的重要角色，我們期待國內同儕在此一領域之持續發展。

## 參考文獻

1. [http://nobelprize.org/educational\\_games/physics/microscopes/tem/index.html](http://nobelprize.org/educational_games/physics/microscopes/tem/index.html)
2. D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, New York: Plenum (1996).
3. 陳力俊, 材料電子顯微鏡學, 修訂版, 新竹: 國研院儀器科技研究中心 (1994).
4. R. M. Ho, *et al.*, *Macromolecules*, **35**, 1299 (2002).
5. S. H. Chen and A. C. Su, *J. Polym. Res.*, **5**, 9 (1998).
6. R. M. Ho, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2704 (2004).
7. R. M. Ho, *et al.*, *Macromolecules*, **29**, 4528 (1996).
8. R. M. Ho, *et al.*, *Macromolecules*, **36**, 9085 (2003).
9. R. M. Ho, *et al.*, *Macromolecules*, **34**, 6727 (2001).
10. R. M. Ho, *et al.*, *Macromolecules*, **33**, 7529 (2000).

- 
- 曾文賢先生為國立清華大學化學工程博士，現正服役中。
  - 何榮銘先生為美國阿克隆大學高分子科學博士，現任國立清華大學化學工程系教授。
  - 蘇安仲先生為美國辛辛那提大學化學工程博士，現任國立清華大學化學工程系教授。
  - Wen-Hsien Tseng received his Ph.D. in chemical engineering from National Tsing Hua University. He is in military service now.
  - Rong-Ming Ho received his Ph.D. in polymer science from the University of Akron, USA. He is currently a professor in the Department of Chemical Engineering at National Tsing Hua University.
  - An-Chung Su received his Ph.D. in chemical engineering from the University of Cincinnati, USA. He is currently a professor in the Department of Chemical Engineering at National Tsing Hua University.