微波真空电子器件用无氧铜材料的蒸发特性

李 芬*① 王国建①② 田 宏① 刘泳良① 于艳春① 吕 薇① 刘燕文①

①(中国科学院空天信息创新研究院 北京 100190)

②(中国科学院大学 北京 100049)

摘 要：作为微波真空电子器件的常用材料之一，无氧铜材料的蒸发特性会对微波真空电子器件的电性能产生影响。该文利用超高真空测试设备，研究了处理工艺对无氧铜材料的蒸发性能的影响，采用X射线测厚仪测试了蒸发的铜膜厚度，用扫描电镜(SEM)观测了无氧铜材料的表面形貌。结果表明表面宏观形貌粗糙度对无氧铜材料的蒸发性能影响不大，但处理工艺对蒸发性能影响很大；无氧铜材料经过酸洗后，会大大增加蒸发量；无氧铜材料经过烧氢处理，可降低蒸发量，而经过去油清洗并烧氢处理的无氧铜的蒸发量极低。对无氧铜材料进行了表面分析，发现无氧铜材料的真空蒸发性能与材料的表面形貌状态有关，当表面微观形貌比较光滑、无孔洞等缺陷时，无氧铜材料的真空蒸发量就少。

关键词：微波真空电子器件；无氧铜；蒸发；酸洗；烧氢

中图分类号：TB741 **文献标识码**：A **文章编号**：1009-5896(2021)09-2751-06

DOI: 10.11999/JEIT200846

Evaporation Characteristics of Oxygen Free Copper for Microwave Vacuum Electron Devices

LI Fen① WANG Guojian①② TIAN Hong① LIU Yongliang① YU Yanchun①
LÜ Wei① LIU Yanwen①

①(*Aerospace Information Research Institute*, *Chinese Academy of science*, *Beijing* 100190, *China*)

②(*University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100049, *China*)

Abstract: As one of the commonly used materials for microwave vacuum electronic devices, the evaporation characteristics of oxygen free copper materials will affect the electrical properties of microwave vacuum electronic devices. In this paper, the effect of treatment process on the evaporation performance of oxygen free copper is studied by using ultra-high vacuum testing equipment. The thickness of evaporated copper film is measured by X-ray thickness gauge. And the surface morphology of oxygen free copper is observed by Scanning Electron Microscope (SEM). The results show that the macro-appearance surface roughness has little effect on the evaporation performance of oxygen free copper materials, but the treatment process has a great influence on the evaporation performance. The evaporation capacity of oxygen free copper will be increased after acid pickling and the evaporation capacity of oxygen free copper materials can be reduced by calcination in hydrogen. The evaporation capacity of oxygen free copper treated by deoiling cleaning and calcination in hydrogen is very low. The surface of oxygen free copper is analyzed. It is found that the vacuum evaporation performance of oxygen free copper material is related to the surface morphology of the material. The microscopic surface is smooth without oxidation and holes, and the vacuum evaporation of oxygen free copper material is less.

Key words: Microwave vacuum electron devices; Oxygen free copper; Evaporation; Acid pickling; Calcination in hydrogen

收稿日期：2020-09-30；改回日期：2021-03-24；网络出版：2021-04-15

*通信作者： 李芬 lifen@aircas.ac.cn

基金项目：国家自然科学基金(61771454)

Foundation Item: The National Natural Science Foundation of China(61771454)

1 引言

微波真空电子器件应用于卫星通信、雷达及未来的高功率微波武器等方面[1–3]。随着现代微波技术的发展，微波器件对频率、带宽、功率等工作特

性不断提出新的要求，主要表现在要求长寿命、高效率和高频率[4–7]。影响这些器件寿命和效率的因素很多，其失效模式与分布因管种不同而异。微波真空电子器件的金属材料在高温或电子轰击下产生的蒸气是管内气源之一，也是物质迁移的重要因素，蒸发的金属原子沉积到其他电极上，将改变这些材料的表面特性，它直接影响微波真空电子器件的真空性能、绝缘性能、电子发射、对光和热的辐射与反射[8–10]，进而影响微波器件及卫星的性能和寿命。因此研究应用于微波真空电子器件的金属材料蒸发性能，对于推动微波器件及卫星通信等技术的发展具有重要的意义。此外金属材料的蒸发现象涉及材料、物理、化学、电子学等多学科领域，因此对许多尚不十分清楚的蒸发机理问题的研究也具有十分重要的学术价值[5,11–13]。

铜具有高的电导率和高的热导率、良好的耐腐蚀性能、便于机械加工、无磁性、成本低等优点，在电子工业中获得了广泛的应用。无氧铜材料作为真空电子器件的常用材料之一，除了具有一般纯铜的特点外，还有含氧量特低和加工性能更优的特点，主要用作微波真空电子器件的阳极、谐振腔、慢波线和集电极等结构部件[14]，且很多情况是与陶瓷件进行装配或封接，无氧铜材料若蒸散到陶瓷件上，直接降低陶瓷件的耐压性能，需要增大陶瓷件来实现更长的爬电距离满足耐压要求，严重时会对微波真空电子器件的电性能产生影响。因此分析无氧铜材料的蒸发性能对于提高微波真空器件的电性能、真空洁净度、小型化、轻质化均有重要的意义。

2 样品制备和实验装置

2.1 样品制备

样品由无氧铜材料车制成直径为3.5 mm壁厚为0.5 mm的圆筒形状，在圆筒内部放置热子进行加热，其结构如图1所示。热子是微波真空器件中的加热零件，本实验采用钨丝复绕的热子结构，如图2所示。热子通电产生焦耳热可以将金属材料加热到1000 °C以上，金属材料加热到一定温度后将会产生蒸发物质。

无氧铜零件的常用清洗工艺为：(化学去油→水洗→脱水→烘干)→酸洗→钝化→水洗→脱水→烘干，化学去油是在金属去油剂的溶液中超声清洗，酸洗液是水、盐酸、硝酸和硫酸按照一定比例进行配置，钝化处理是让无氧铜零件表面状态稳定，不经过钝化处理的无氧铜在用水冲洗过程中容易变色。依据实际生产工艺，对各种表面状态的无氧铜材料进行了蒸发性能测试，对比因素设定为表面粗糙度和清洗方式。表面粗糙度选定为Ra1.6和Ra0.8，清洗方式为仅去油处理和去油后再酸洗两种，并对清洗后的无氧铜进行烧氢(温度为600 °C, 800 °C和920 °C，时间为10 min)处理，进行的对比实验如图3所示。

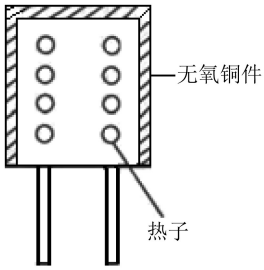


图 1 无氧铜-热子结构图

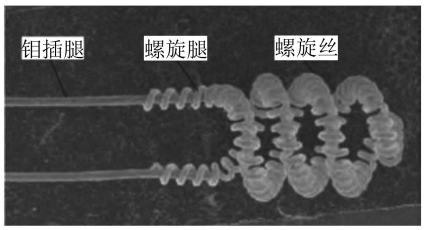


图 2 复绕热子结构图

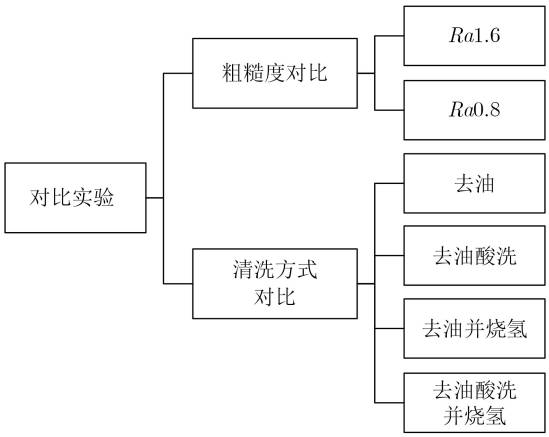


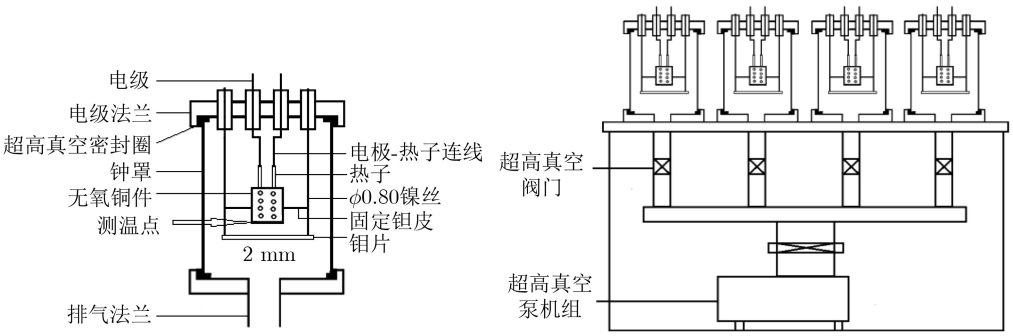
图 3 无氧铜材料表面状态

2.2 实验装置

有许多方法可以测量材料的蒸发，主要的方法是石英晶体振荡法、光学比较法、俄歇分析法、化学分析法等。这些测量材料的蒸发方法中研究的主要是热阴极蒸发的Ba和BaO以及材料蒸发镀膜的厚度测试等[15]。文献[16]在高真空腔室内研究了不锈钢、蒙乃尔材料的真空蒸发性能，发现不锈钢、蒙乃尔材料不适合在超高真空状态下高温工作。

考虑到无氧铜材料的蒸发主要物质是铜元素，本实验采用厚度测量的方法研究无氧铜材料的蒸发量。先将Φ0.8的镍丝点焊在钼片上(镍丝的另一端点焊在电极柱上)，将无氧铜筒通过钽皮固定在镍丝上，无氧铜筒平面与钼片正对放置，距离设定为

2 mm，钼片用来沉积无氧铜材料的蒸发物质；再将热子组件放置在无氧铜筒内部，并将热子引线两端点焊在电极柱上。将该装置放入超高真空室内，实验装配图及设备结构如图4所示。仪器由溅射离子泵、石英钟罩、电极引线等组成。真空系统本底极限压强优于5×10^{-8} Pa。在进行无氧铜材料蒸发性能测试的时候，选择无氧铜筒接近筒面的位置作为测温点，采用红外测温仪进行温度测试，测试过程测温点温度为700 °C，持续时间为2 h，整个测试过程真空度优于5.0×10^{-6} Pa。



(a) 无氧铜蒸发测试装置结构　　(b) 多工位处理系统

图 4 无氧铜蒸发测试装置结构和多工位处理系统的示意图

采用X射线荧光测厚仪进行厚度测试，设备型号为牛津Maxxi5，选用JSM6510型扫描电镜进行无氧铜实验件的表面形貌分析，并采用体视显微镜进行外观形貌观测。

3　实验结果与讨论

首先对不同状态下无氧铜材料沉积在钼片上的形貌进行了对比，可以明显对比出不同状态下无氧铜材料的蒸发量，钼片上沉积的铜的大体形貌如图5所示。在图5可以明显看出来钼片上均存在一个与无氧铜筒直径类似“圆环”，“圆环”的内径是2.5 mm，外径是3.0 mm，与无氧铜筒的内径接近，“圆环”的形成应该与边缘效应有关，在测量厚度的时候应避开“圆环”，选在“圆环”内部的固定位置进行铜层厚度测试，测试位置如图6所示。

用X射线膜厚仪对所有实验件沉积在钼片上的铜膜厚度进行测试，无氧铜实验件的编号、清洗烧氢过程及铜膜厚度的测试结果如表1所示。从表1可以看出各个样品的4个位置的铜膜厚度比较一致，这也说明了本实验的可行性。

从表1可以看出，4#样品即酸洗后的无氧铜对应的钼片沉积的铜膜最厚，1#和2#样品即仅去油处理的无氧铜对应的钼片沉积的铜膜厚度次之，3#样品即去油加烧氢处理的无氧铜对应的钼片沉积的铜膜厚度最薄，5#～7#样品即酸洗经过烧氢处理的无氧铜在钼片上沉积的铜膜厚度较4#样品明显减少很多。从表1可以看出1#和2#无氧铜对应的钼片沉积的铜膜厚度差异仅为0.035 μm，可推断出表面粗糙度对无氧铜材料的真空蒸散性能影响不大；3#～7#无氧铜对应的钼片沉积的铜膜厚度差异较大，说明酸洗和烧氢工艺对无氧铜材料的真空蒸散性能影响较大。

粗糙度为Ra1.6的无氧铜实验件经过仅去油清洗、去油后烧氢、去油后酸洗和酸洗后烧氢的真空蒸散量对比情况如表1中2#～7#样品。由表1可以看出，在真空高温环境下，无氧铜材料经过去油清洗后仍具有一定的蒸散量，蒸散在钼片上的铜膜厚度为0.495 μm；无氧铜材料经过去油并600 °C烧氢10 min后，基本没有蒸散，经过X射线测厚仪测量的钼片上沉积铜膜厚度为0，即经过去油烧氢后无氧铜的蒸散量很少；无氧铜材料经过酸洗后蒸铜膜厚度为0.933 μm，较仅去油的无氧铜的蒸散量增大约88%；无氧铜材料酸洗并经过烧氢较酸洗不烧氢

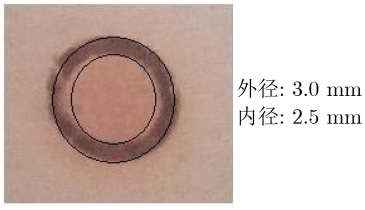


图 5 钼片上沉积的无氧铜

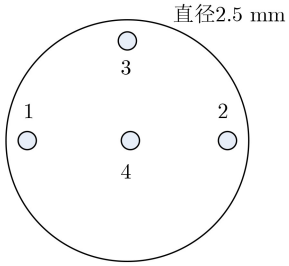


图 6 蒸发的铜膜的厚度测试点

表 1 无氧铜的状态、处理过程及对应的钼片上沉积的铜膜厚度

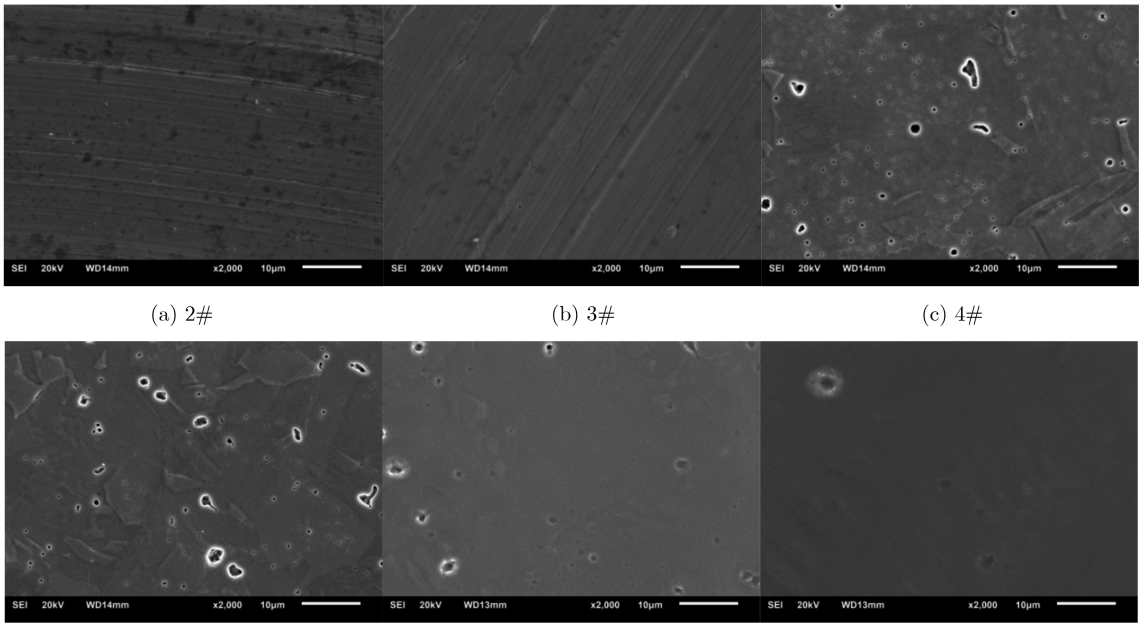
样品编号	样品处理过程及状态			铜膜厚度(μm)				
	粗糙度	清洗方式	烧氢温度及时间	位置1	位置2	位置3	位置4	平均厚度
1#	*Ra*0.8	去油	/	0.50	0.46	0.48	0.54	0.495
2#	*Ra*1.6	去油	/	0.52	0.49	0.55	0.56	0.530
3#	*Ra*1.6	去油	600 ℃, 10 min	0	0	0	0	0
4#	*Ra*1.6	去油并酸洗	/	0.94	0.87	0.94	0.98	0.933
5#	*Ra*1.6	去油并酸洗	600 ℃, 10 min	0.22	0.21	0.20	0.24	0.218
6#	*Ra*1.6	去油并酸洗	800 ℃, 10 min	0.12	0.13	0.11	0.16	0.130
7#	*Ra*1.6	去油并酸洗	920 ℃, 10 min	0.06	0.05	0.06	0.07	0.060

的蒸散量减小，且随着烧氢温度的增高，无氧铜材料的蒸散量越来越少，实验设定的烧氢温度为600 °C, 800 °C和920 °C，烧氢时间均为10 min，无氧铜材料蒸散在钼片上的铜膜厚度分别为0.218 μm, 0.130 μm, 0.060 μm。

为了进一步研究导致无氧铜材料蒸发量改变的原因，对2#～7#的无氧铜材料进行了微观形貌观测。其中2#～7#的无氧铜2000倍放大情况下的表面形貌如图7所示。

由图7可以看出，仅经过去油处理(2#)的无氧铜表面车制轮廓清晰，但表面有颜色略深的斑点(经分析斑点处成分含有铜、碳和氧元素)，应是去油不彻底或存放过程中氧化引起的；经过去油和600 °C烧氢10 min(3#)的无氧铜表面车制轮廓清晰且表面成分一致，没有碳、氧的污染物，烧氢工艺可对表面氧化现象进行还原；经过酸洗(4#)的无氧铜表面出现深浅不一的点蚀坑；经过酸洗并600 °C烧氢10 min(5#)的无氧铜表面晶界出现，微观表面凹凸起伏，较浅的点蚀坑有所减少；经过酸洗并800 °C烧氢10 min(6#)的无氧铜表面晶界长大，微观表面平整，点蚀坑明显减少很多；经过酸洗并920 °C烧氢10 min(7#)的无氧铜表面晶界长大，微观表面平整，点蚀坑数量少且深度变浅。

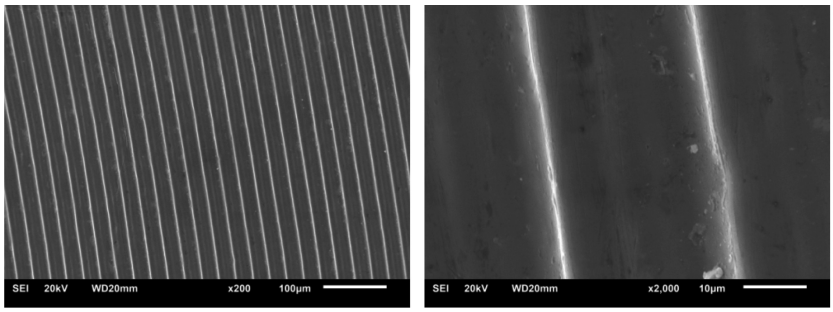
周安林等人对用于超导材料的无氧铜材料的清洗液进行了研究[17–19]，认为以铬酐为主硫酸为辅的一定比例的清洗液，配备合适的清洗时间、温度及清洗中转时间，可以获得均一稳定的无氧铜表面，即通过合理的优化酸洗溶液和控制酸洗时间、温度等，可以使酸洗后的无氧铜表面不会出现严重的点蚀坑。图8为国外行波管无氧铜收集极表面形貌，电极表面车刀纹均匀平整，无任何化学腐蚀的痕迹，疑似未进行酸洗工艺环节。



(a) 2# (b) 3# (c) 4#

(d) 5# (e) 6# (f) 7#

图 7 2#～7#的无氧铜表面形貌(2000x)



(a) 200x　　(b) 2000x

图 8 国外某型号行波管收集极电极表面形貌

从无氧铜材料的表面形貌变化可以认为：无氧铜材料的真空蒸散性能与材料的微观表面状态有关，微观表面光滑无氧化、孔洞等缺陷，无氧铜材料的真空蒸散就越少。

由此，为了保证微波真空电子器件的电性能，实现小型化和轻质化，应用在微波真空电子器件内部的无氧铜零件，尤其是与陶瓷装配或封接的无氧铜零件，在装配或封接之前应对无氧铜零件进行烧氢处理。此外无氧铜零件在车加工后可采用专用油进行存储，避免无氧铜零件存在严重污物和氧化的现象，后期可直接进行去油烧氢处理；必要时候也应尽量避免使用严重腐蚀铜的酸液进行清洗，酸洗后应进行烧氢处理。

4　结论

利用超高真空测试设备，研究了无氧铜材料的蒸发性能。采用X射线测厚仪测试了钼片上蒸发的铜膜厚度，以此判定无氧铜材料的蒸发量。结果表明无氧铜表面粗糙度对无氧铜材料的蒸发性能影响不大，蒸发的薄膜厚度0.5 μm左右。但无氧铜材料经过酸洗后，将会大大增加蒸发量，蒸发的薄膜厚度超过0.9 μm；对无氧铜材料进行烧氢处理，可大大降低蒸发量，蒸发的薄膜厚度降低到0.1 μm左右，并随着烧氢温度的提高，蒸发量降低。仅去油清洗后600 °C烧氢10 min的无氧铜材料的蒸发量为0。

对不同状态的无氧铜材料表面进行了SEM分析，经过酸洗的无氧铜材料表面晶界明显且出现了一些点蚀坑，点蚀坑的存在大大增加无氧铜的蒸发量。去油的无氧铜材料进行烧氢处理后，其表面光滑无孔洞等缺陷，无氧铜材料的蒸发量最少。

分析结果表明，为了保证微波真空电子器件的电性能，实现小型化和轻质化，应用在微波真空电子器件内部的无氧铜零件，尤其是与陶瓷装配或封接的无氧铜零件，在装配或封接之前应对无氧铜零件进行烧氢处理。此外无氧铜零件在车加工后可用专用油进行存储，避免无氧铜零件存在严重污物和氧化的现象，后期进行去油烧氢处理；必要酸洗时也应尽量避免使用严重腐蚀铜的酸液进行清洗，酸洗后应进行烧氢处理。

参 考 文 献

[1] LIU Yanwen, TIAN Hong, LU Yuxin, *et al*. Influences of diamond material on heat dissipation capabilities of helical slow wave structures[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2019, 66(12): 5321–5326. doi: 10.1109/TED.2019.2945969.

[2] LIU Yanwen, TIAN Hong, HAN Yong, *et al*. Temperature variation of a thermionic cathode during electron emission[J]. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 2008, 51(9): 1497–1501. doi: 10.1007/s11431-008-0161-2.

[3] 刘燕文, 王小霞, 田宏, 等. 纳米粒子薄膜热电子发射性能[J]. 中国科学: 信息科学, 2015, 45(1): 145–156. doi: 10.1360/N112013-00201.

LIU Yanwen, WANG Xiaoxia, TIAN Hong, *et al*. Study on emission properties of the nanopatical films[J]. *Scientia Sinica Informationis*, 2015, 45(1): 145–156. doi: 10.1360/N112013-00201.

[4] SHIN Y M, BARNETT L R, GAMZINA D, *et al*. Terahertz vacuum electronic circuits fabricated by UV lithographic molding and deep reactive ion etching[J]. *Applied Physics Letter*, 2009, 95(18): 181505. doi: 10.1063/1.3259823.

[5] 刘燕文, 田宏, 陆玉新, 等. 用于浸渍阴极的钨海绵基体的净化[J]. 真空科学与技术学报, 2018, 38(2): 144–149. doi: 10.13922/j.cnki.cjovst.2018.02.12.

LIU Yanwen, TIAN Hong, LU Yuxin, *et al*. Purificationand cleaning of spongy tungsten disc used as impregnated dispenser-cathode in vacuum[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2018, 38(2): 144–149. doi: 10.13922/j.cnki.cjovst.2018.02.12.

[6] DAYTON J A, MEARINI G T, CHEN H, *et al*. Diamond-studded helical traveling wave tube[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2005, 52(5): 695–701. doi: 10.1109/TED.2005.845863.

[7] SENGELE S, JIANG Hongrui, BOOSKE J H, *et al*. Microfabrication and characterization of a selectively metallized W-band meander-line TWT circuit[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2009, 56(5): 730–737. doi: 10.1109/TED.2009.2015416.

[8] 刘燕文, 田宏, 韩勇, 等. 支取发射电流过程对热阴极温度影响的研究[J]. 中国科学E辑: 技术科学, 2008, 38(9): 1515–1520.
LIU Yanwen, TIAN Hong, HAN Yong, *et al*. Study on the influence of discharge current on hot cathode temperature[J]. *China Science E*, 2008, 38(9): 1515–1520.

[9] WANG Jinshu, ZHANG Xizhu, LIU Wei, *et al*. High current density Sc_2O_3-W matrix dispenser cathode[J]. *Science China Information Sciences*, 2012, 55(1): 98–105. doi: 10.1007/s11432-011-4518-y.

[10] WANG Xiaoxia, LIAO Xianheng, LUO Jirun, *et al*. Study on the Ni-Re-Ir sponge oxide cathode[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2012, 59(2): 492–495.

[11] 刘燕文, 田宏, 韩勇, 等. 新型的覆纳米粒子薄膜阴极的研究[J]. 物理学报, 2009, 58(12): 8635–8642. doi: 10.3321/j.issn:1000-3290.2009.12.081.
LIU Yanwen, TIAN Hong, HAN Yong, *et al*. Emission properties of impregnated cathode with nanoparticle films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(12): 8635–8642. doi: 10.3321/j.issn:1000-3290.2009.12.081.

[12] LI Ji, YU Zhiqiang, SHAO Wensheng, *et al*. High current density M-type cathodes for vacuum electron devices[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 251(1/4): 151–158.

[13] WANG Xiaoxia, LIAO Xianheng, LUO Qinglan, *et al*. Performance of an oxide cathode prepared from submicrometer carbonates[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2011, 58(9): 3195–3199. doi: 10.1109/TED.2011.2158648.

[14] 电子工业生产技术手册编委会. 电子工业生产技术手册(4)[M]. 北京: 国防工业出版社, 1990: 317.
Editorial Board of Production Technical Manual for Electronic Industry. Technical Manual for Electronic Industry (4)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1990: 317.

[15] 刘燕文, 田宏, 韩勇, 等. 利用飞行时间质谱研究热阴极蒸发特性[J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(5): 437–441. doi: 10.3969/j.issn.1672-7126.2007.05.017.
LIU Yanwen, TIAN Hong, HAN Yong, *et al*. Time of flight mass spectroscopy study of thermonic cathode evaporation[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2007, 27(5): 437–441. doi: 10.3969/j.issn.1672-7126.2007.05.017.

[16] 刘燕文, 王小霞, 陆玉新, 等. 用于电真空器件的金属材料蒸发特性[J]. 物理学报, 2016, 65(6): 068502. doi: 10.7498/aps.65.068502.
LIU Yanwen, WANG Xiaoxia, LU Yuxin, *et al*. Study on evaporation from alloys used in microwave vacuum electron devices[J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, 65(6): 068502. doi: 10.7498/aps.65.068502.

[17] 周安林, 刘建伟, 李建峰, 等. 超导材料用无氧铜表面洁净化清洗工艺研究[J]. 低温物理学报, 2010, 32(2): 91–95.
ZHOU Anlin, LIU Jianwei, LI Jianfeng, *et al*. Cleaning progress research of the oxygen-free copperfor superconducting materials[J]. *Chinese Journal of Low Temperature Physics*, 2010, 32(2): 91–95.

[18] 周安林, 陈江, 刘建伟, 等. 超导材料用无氧铜过硫酸钠溶液清洗工艺研究[J]. 低温物理学报, 2013, 35(4): 282–287.
ZHOU Anlin, CHEN Jiang, LIU Jianfei, *et al*. Sodium persulfate solution cleaning progress research of the oxygen-free copper for superconducting materials[J]. *Chinese Journal of Low Temperature Physics*, 2013, 35(4): 282–287.

[19] 周安林. 无氧铜表面特定清洗液的腐蚀机制及溶液特性[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 229–233. doi: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.01.037.
ZHOU Anlin. Corrosion mechanism and solution properties of specific cleaning solution for oxygen-free copper surface[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(1): 229–233. doi: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.01.037.

李 芬：女，1986年生，硕士，工程师，研究方向为微波真空电子器件及关键工艺技术.

王国建：男，1980年生，硕士，副研究员，研究方向为微波真空电子器件及关键工艺技术.

田 宏：女，1972年生，实验师，研究方向为电子发射.

刘泳良：男，1987年生，硕士，助理研究员，研究方向为微波真空电子器件及关键工艺技术.

于艳春：男，1976年生，学士，工程师，研究方向为化学表面处理.

吕 薇：女，1981年生，硕士，高级工程师，研究方向尾微波真空电子器件及关键工艺技术.

刘燕文：男，1964年生，博士，副研究员，研究方向为电子发射.

责任编辑：余 蓉