

熱電対形赤外線検知器の改良

Development of Infrared Thermocouple Detector

岩崎 敏勝* 小豆畑 信男**
Toshikatsu Iwasaki Nobuo Azuhata

内 容 梗 概

半導体材料を用い熱電対形赤外線検知器の試作改良を行なった。最初 Te 系材料を用い並列結合で真空封入形のものを作ったが、材料の特性劣化・偏析などのため歩どまりが悪く、また耐振性も弱くて実用の域に達しなかった。しかし Bi_2Te_3 系の P, N 形材料を用い直列結合により、高感度で歩どまりがよく、じょうぶな検知器を作ることができた。この材料および形状、加工法、黒化法、溶着法など感度におよぼす諸条件を検討して最適値を求め試作改良を行なった。この検知器を赤外分光光度計に組み込んで記録した結果もよく、輸送、振動試験にも優秀な成績を収め、長期の使用に十分耐えうることを確認した。

1. 緒 言

赤外分光光度計に使用する検知器は、現在国産市販品がないので外国より輸入しているが、これを自家生産するため本試作研究を行なった。

赤外線検知器は従来各種のものが研究され試作されているが⁽¹⁾、これらについて検討を行ない、製品化に一番可能性のある熱電対形のものを用いて試作することにした⁽²⁾。材料は最初 Te 系のものを用いて並列形に組み立て、次に Bi_2Te_3 系の P, N 材料を用いて直列結合に組み立てた。熱電材料の加工方法、形状、受光はく材料、切断法、熱電材料への溶着法、黒化法などが感度に敏感に影響を与えるので、これら諸条件について検討を行なった。また赤外線透過窓材として KBr 結晶を金属ケースに接着する方法および真空封入する材料の処理方法、排気封入法などについても実験し、長期間にわたって感度の劣化しない検知器を作るために検討を行なった。

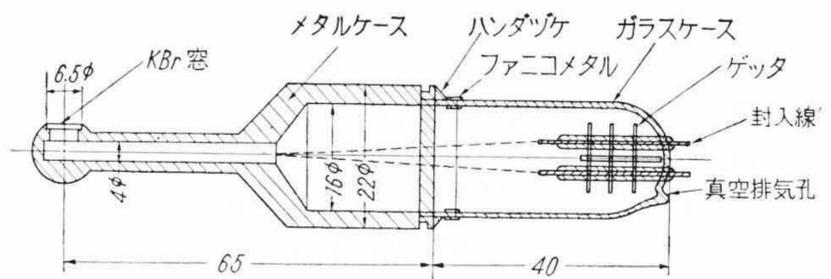
かくして試作した検知器について、内部抵抗、直流感度、10 c/s での交流感度、時定数、S/N 比などの測定を行なうとともに、それぞれの関連性をしらべ、改良法について検討した。また最小判別感度の測定をも行なった。実用試験としては、赤外分光光度計による記録および輸送、振動試験などを行なった。

2. 熱電対検知器の試作方法

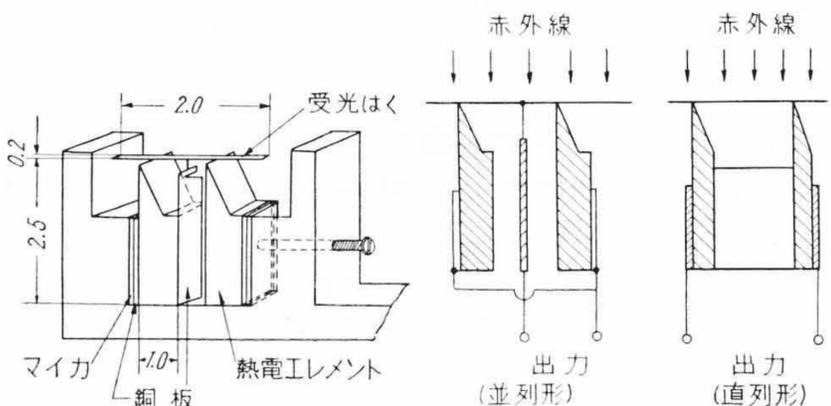
赤外分光光度計用検知器として使用するには、 $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{W}$ 程度の微小放射線を測定するので、高感度で低雑音であること、断続光を入射し交流増幅を行なうので時定数が小さく交流感度の高いことが必要である。そのためには熱電対形検知器では、熱起電力が大きく比抵抗の小さい材料を用いる⁽³⁾。次に赤外線の吸収能をよくするために受光部に黒化剤を用い、全体の熱容量、熱損失を小さくするため極力小形に作り真空容器に封入する。

従来よく用いられた Hutchins alloy⁽²⁾ は熱起電力の大きい材料として知られていたが、最近では半導体材料の方が熱起電力が大きく比抵抗が小さくて特性のよいことが明らかになったので、この種材料を用いた。これはわずかな不純物によって性能が大きく変化し、もろくて加工もむずかしいが、先端をピン形またはノミ形に加工すると熱容量は小さくなり時定数も短いものができる。

市販されている検知器のうち、アメリカ Reeder 製のものは Te に微量の Bi, Ag, Cu のはいた熱電材料を用い、同一エレメントを二個ノミ形に鋳込んで並列結合し、真空封入して作っている。



(A) 検知器の構造



(B) 熱電対受光部

(C) 組合せ方式

第1図 検知器の構造

Perkin-Elmer 社のものは、Te: 38.5%, Se: 49.0%, Sb: 12.5% の材料をピン形に削って用い、他は同様に作っている。

本試作方法としては、まず Te に微量の Bi, Ag, Cu などのはいった半導体熱電材料を用い、ノミ形に加工した同一材料を二個並列に組み合わせる方法と、 Bi_2Te_3 系の P および N 形材料を直列につないで組み合わせる方法を試みた。第1図(C)は並列、直列の組み合わせを示す。第1図(B)は試作した受光部ホルダで、ここに熱電材料を組み込み、これを第1図(A)に示す金属製真空容器に入れ排気し、ゲッターを飛ばして封入したものである。

3. 感度の測定法

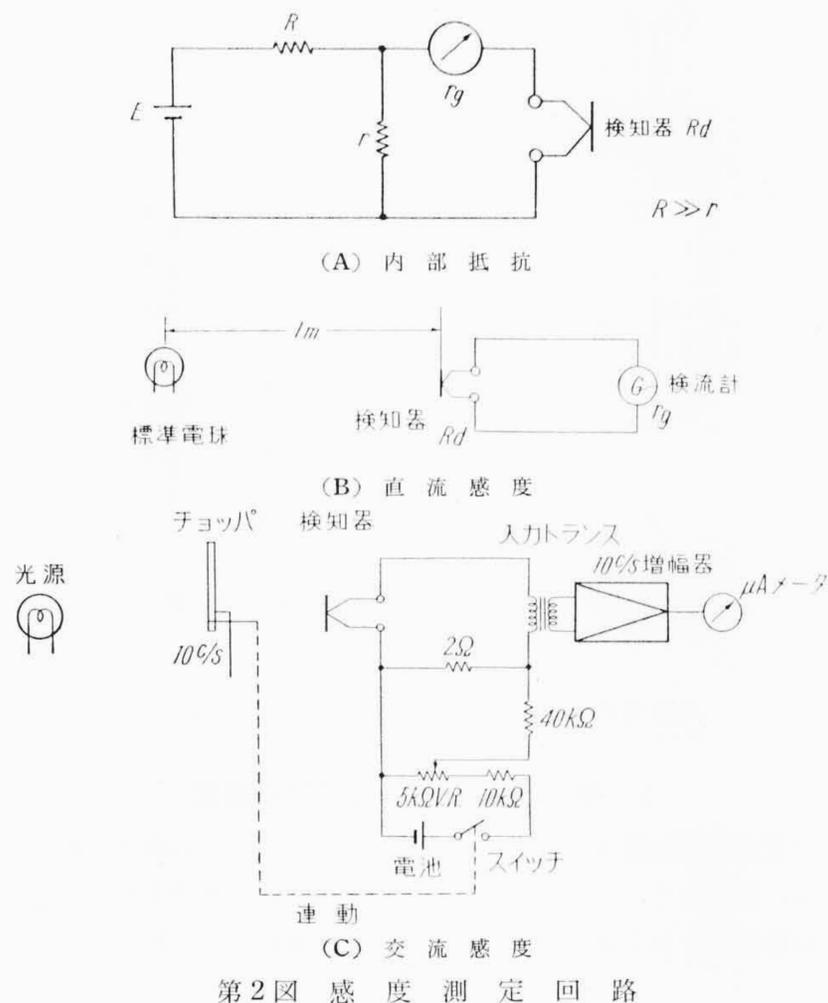
熱電材料の性能および検知器組立上の諸問題の影響を調べるにはこれらの諸元と感度の関係を求める必要があるので、まず感度の測定法について述べる。検知器の性能を表わすものとして内部抵抗、一定放射線を与えたときの熱起電力(直流感度)、放射線を 10 c/s に断続して照射したときの感度(交流感度)、応答速度(時定数)および雑音レベル(S/N 比)などの測定を行ない検知器の性能をしらべた。

3.1 内部抵抗

検知器に生じる Johnson 雑音は内部抵抗の $\frac{1}{2}$ 乗に比例し、これが最小検知量を支配するので、内部抵抗は小さい方がよい。検知器の構造は非常にデリケートなので過大電流を流して破損することの

* 日立製作所那珂工場 工博

** 日立製作所那珂工場



第2図 感度測定回路

ないように、第2図(A)に示す回路を用いて測定した。ここにEは電圧、Rは電流制限抵抗、rはシャント、 r_g は検流計内部抵抗、 i_g は電流感度、 θ はフレ、 R_d は検知器内部抵抗である。ここで $R \gg r$ なる値を用いれば、

$$R_d \doteq \frac{r \cdot E}{R \cdot i_g \cdot \theta} - r_g \dots \dots \dots (1)$$

となり、検流計のフレ θ から内部抵抗 R_d を求めることができる。

3.2 直流感度

これは検知器より1m離れた所に標準電球を置き、これを定格で点灯したとき、検知器の単位輻射量当たりの熱起電力で表わす。この測定回路を第2図(B)に示す。

検知器の受光面の面積をS、その点における輻射密度を ρ とすると、検知器が受ける輻射エネルギーは ρS となるから検知器の単位輻射エネルギー当たりの熱起電力は

$$E_d = \frac{(R_d + r_g) \cdot \theta \cdot i_g}{\rho \cdot S} \dots \dots \dots (2)$$

標準電球で60Wのものを使用し、100V、0.6208Aで点灯した。距離1mでの輻射密度は $300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、一方検知器の受光面積は、 $0.2 \times 0.02 \text{ cm} = 4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ であるから、

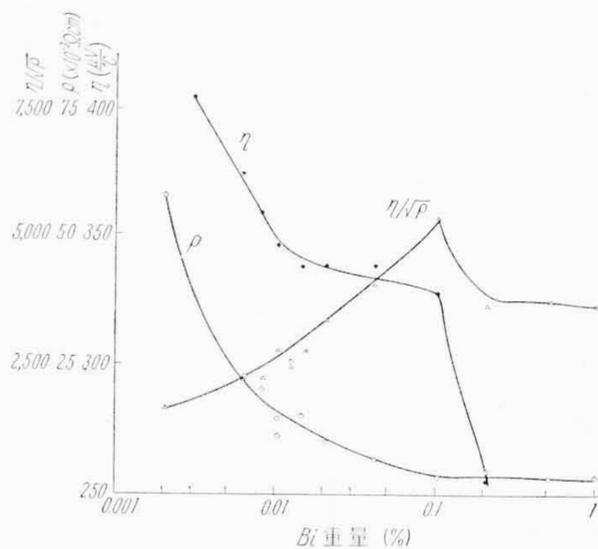
$$E_d = (R_d + r_g) \cdot \theta \cdot i_g \cdot 1/1.2 (\mu\text{V}/\mu\text{W}) \dots \dots \dots (3)$$

となり、これより内部抵抗、検流計の振れを測って直流感度を測定することができる。

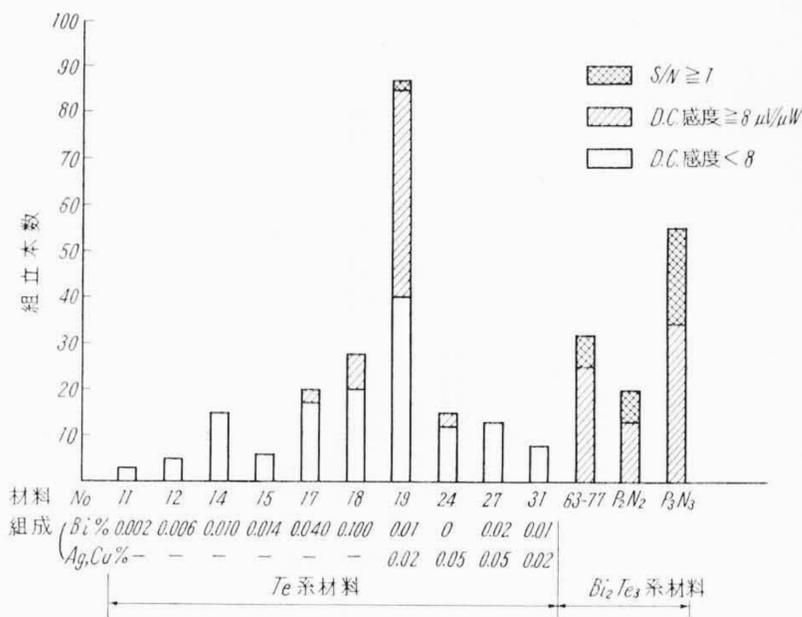
3.3 交流感度および時定数

実際に検知器を使用する場合は光を10c/sで断続して入射させるので、この場合の検知器からの出力を交流感度と呼ぶ。この測定回路を第2図(C)に示す。

測定は10c/sの断続光を入射させ、検知器に励起された起電力をチョッパと連動したスイッチによって方形信号を与えて打ち消すように可変抵抗器を調整して測定する。このとき、増幅器からの出力が最小となるように可変抵抗器およびチョッパを調整すると可変抵抗器の位置から交流起電力がわかり、チョッパの位相から時定数を知ることができる。この測定の際の検知器に入射するエネルギーとして $0.3 \mu\text{W}$ を用いた。



第3図 Te系熱電材料の組成と特性の測定結果



第4図 熱電材料の使用結果と感度の関係

3.4 S/N比の測定

S/N比の測定は、実際に日立赤外分光光度計EPI-2に組み込んだ状態で、光を照射しない場合の増幅器の出力をノイズとし、分光光度計の透過率目盛1%に相当する光を照射したときの出力をシグナルとしてその比をS/Nとする。この照射する光は波長 10μ で、スリット幅は 0.3 mm 、Gain 30、Response 30で測定する。これによって使用状態での感度を知ることができる。

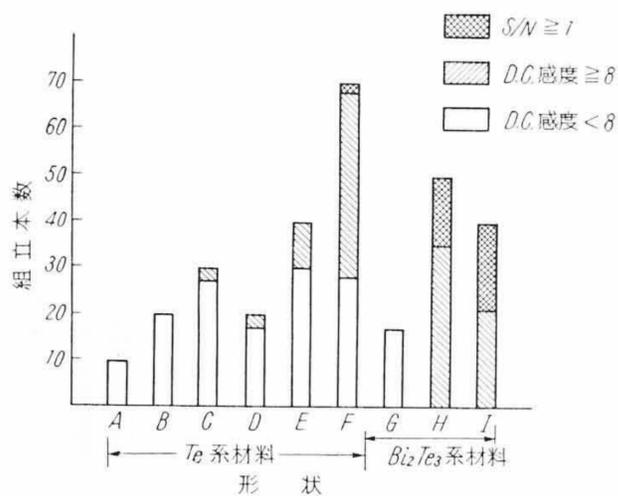
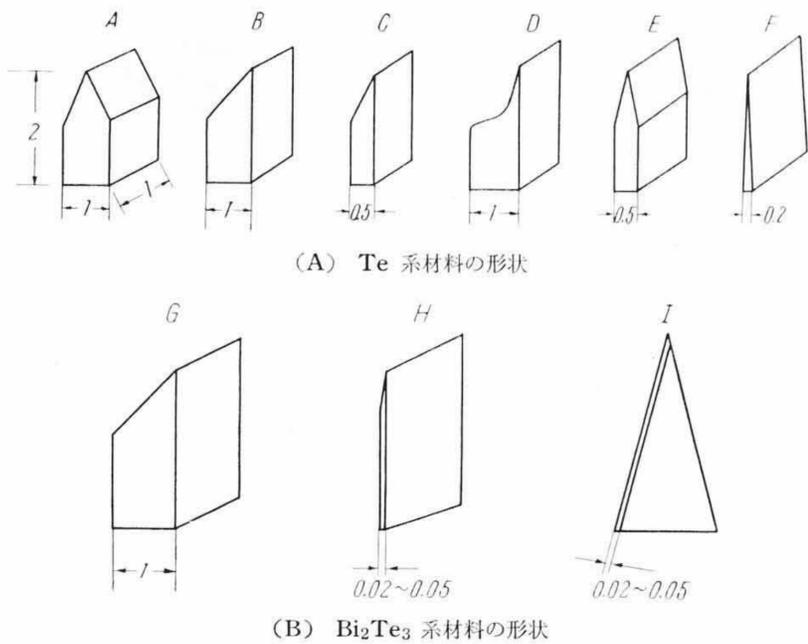
4. 熱電材料の試作と使用結果

4.1 Te系材料の試作と使用結果

高純度Te (99.999%)中にBi (99.999%)を1.0~0.001%程度入れた材料およびBiのほかAg、Cuも同程度入れた材料を各種試作し、その特性を測定し比較検討した。第3図はTe中に入れたBiの量を変えた場合の材料特性の変化を示す。実際使用するエレメントの大きさは $2.0 \times 1.0 \times 1.0 \text{ mm}$ 以下であるから、これくらいに細分しても各エレメントの特性が均一であることが必要である。このような小さい試料では一つ一つの特性を測定することがきわめて困難なので、赤外線検知器を組み立ててその感度より材料の良否を判定した。この材料はもろくて加工がむずかしいので鋳込法、焼結法などによって、先端のとがったエレメントを作る方法を検討したが、よいものができなかった。

Te系熱電材料の試作結果より組成と特性の関係を第3図で比較検討して次の結論を得た。

(1) Te中にBiを入れると0.001%程度の微量でもその性能が変化し、Biの量が多くなるほど、熱起電力 η は減少するが、比



第 5 図 熱電材料の形状と感度の関係

抵抗 ρ も小ちくなる。

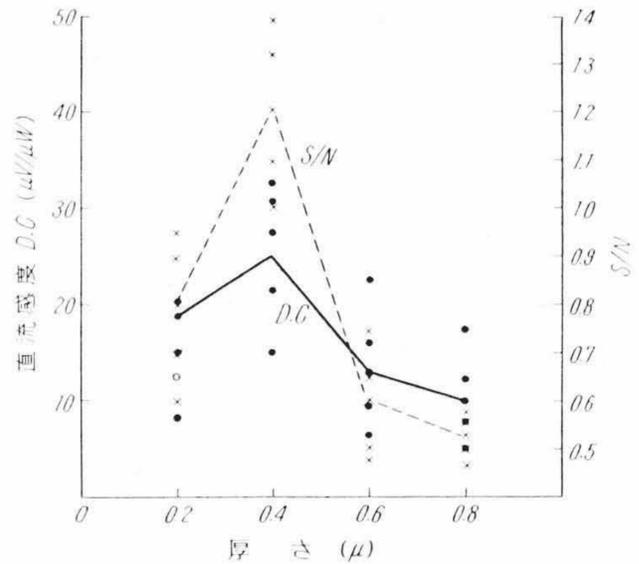
(2) $\eta/\sqrt{\rho}$ の値は Bi 量 0.1% の所で最大になっているので、この材料組成が最も特性がよく所望のものといえる。

(3) Te 中に Bi のほかに Ag, Cu を混入すると η は大きくなるが ρ も大となり、使用結果としてやや良好な材料が得られた。

この種材料を用いて赤外線検知器を試作し、その特性を測定した一例を第 4 図に示す。材料加工法、製作上の影響などがはいつてくるのでわずかでははっきりした結論は出せないが、組立結果より材料の良いと思われるものは No. 19 で、Bi, Ag, Cu がそれぞれ 0.1% はいったものである。材料特性の上からは Bi: 0.1% のものがよいが、組み立てた場合は接触抵抗や受光はく抵抗などの影響がはいつてくるので、熱起電力の高い方がよい結果が得られている。しかしこれら Te 系の材料は非常にもろくて加工がむずかしく、また細分すると特性のむらや劣化するものが多いので歩どまりも非常に悪く高感度の検知器を作りにくい。

4.2 Bi_2Te_3 系材料の試作と使用結果

Bi_2Te_3 系金属間化合物半導体は、ペルチェ効果を利用して熱電冷却を行なうため各方面でこの種材料について研究が行なわれている⁽³⁾⁽⁴⁾。これを用いて赤外線検知器を試作し、その特性を検討した。この材料は Te: 47.8%, Bi: 52.2% 付近で熱起電力 η が (+) で最大となり、Te: 52.2%, Bi: 47.8% 付近で η は (-) で最大となる。また比抵抗 ρ は $(1\sim 2) \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ と非常に小さくなる。この P 形と N 形の材料を直列に組み合わせて検知器を試作した。 Bi_2Te_3 に Pb, Ag, Cu などの不純物元素を添加すれば P 形, N 形とも材料特性が向上するのでこの種の材料をも使用した。検知器に組み込んで感度を測定した結果を第 4 図に示す。この Bi_2Te_3 系材料で均一な特性をもったエレメントを作ることができ、感度と歩どまりが著し



第 6 図 金ばくの厚さと感度の関係

く向上し、高感度の検知器を多数作ることができた。

5. 検知器試作上の諸問題の研究

熱電対形検知器は各部をできる限り小さくしてあるので、細工が非常に困難なうえ、各部の寸法・形状・加工法・処理法などが感度に直接影響をおよぼすので、これらの諸問題について検討を行なった。

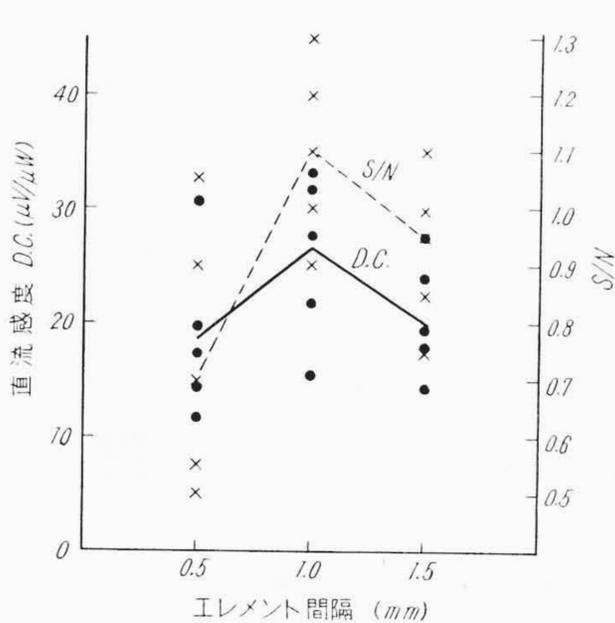
5.1 熱電材料の加工法および形状の影響

Te 系材料は切断し、細かいヤスリまたはペーパーで先端をノミ形およびピン形にとがらせ、厚さをできる限り薄く加工した。この材料は非常にもろいので加工がきわめて困難で、薄く削ったり先端をとがらせるとすぐにかけるので理想的な形状に加工することがむずかしい。第 5 図はこれら材料の使用結果で、エレメントの形状と感度の関係を示す。(A)~(F) は Te 系材料で加工した形状を示し、エレメントの厚さを薄く先端をとがらすほど感度がよくなっているが、この材料では (F) の形に加工することはきわめて困難である。また加工によってエレメントの特性が劣化したり、細分すると特性むらが多いのでよい感度のものは得られず、歩どまりも悪かった。(G)~(I) は Bi_2Te_3 系材料を用いて加工した形状で、厚さも 0.02 mm ときわめて薄く加工でき、熱容量が小さくなり時定数を小さくできるので、交流感度、S/N が特に向上している。形状 (H) のノミ形より (I) のピン形にしたほうが高感度のものを多く作ることができた。

5.2 受光はくとその溶着法

受光はくに使用する材料は熱容量を小さくするため、できる限り薄く加工できるものがよいので金ばくを使用した。厚さは 0.2~0.8 μ 程度のもを使用し、ピンホールなどがなく、均一で強度が大きいものがよい。厚さは薄いほどよいが、あまり薄いとピンホールが多く、エレメントへ溶着の際破れたり、また両端あるいは中央部で曲がりを生じ平面状にはれないので、加工しやすく感度のよい厚さに選ぶことが必要である。第 6 図は金ばくの厚さと感度の関係を測定した一例で、0.4 μ 厚のものが一番感度がよかった。この厚さは繰り返し反射干渉法を用いて測定した⁽⁵⁾。金ばくのほかに白金はくや錫はくも使用したがよい結果は得られなかった。

金ばくとエレメントとの溶着には、パーカッション溶接法を用いた。これはコンデンサに充電しておいてスポット溶接する方法であるが、充電電圧、容量を大きくすると、はくとエレメントは強くつくが、熱容量が大きくなり時定数が大となる。また小さくし弱くつけるとはがれやすく、わずかな振動で断線を生じやすい。酸化の影響を防ぐため Ar, N_2 ガス中で行なったが、ドライボックス中と大差はなかった。



第7図 エレメント間隔と感度の関係

二つのエレメントの間隔は、受光はくが大きさが $2 \times 0.2 \text{ mm}$ であるから熱伝導、抵抗、受光面のたわみなどより 1 mm がよいと考えられるが、この間隔を $0.5 \sim 1.5 \text{ mm}$ まで変えて感度との関係を測定した結果を第7図に示す。この場合 1.0 mm が一番高感度になった。受光はくをエレメントに溶着する際は完全に平面になるようにすることが必要である。これは赤外分光光度計ではだ円面鏡を用いて出射スリットの像を縮小結像させ、受光面に入射しているの、受光面にたわみなどがあるとエネルギーの損失が大きくなり、感度が低下する。入射エネルギーが等しい場合は受光面積は小さいほど感度がよい。この場合は $2 \times 0.2 \text{ mm}$ にしたが、これが大きくなると分光器に組み込んだ場合の感度が悪くなる。

Te系材料の場合は同じ材料を2個用い並列形に組み立てたが、この場合は第1図(C)に示すように受光はく中央部よりリード線を引き出すことが必要であるが、 0.4μ 厚程度の金ぱくからリード線を引き出す方法は非常に困難である。このリード線引き出し部は細工が非常にむずかしいうえにわずかな振動でも断線しやすいので、この方法で作った検知器はあまり実用的なものが得られなかった。

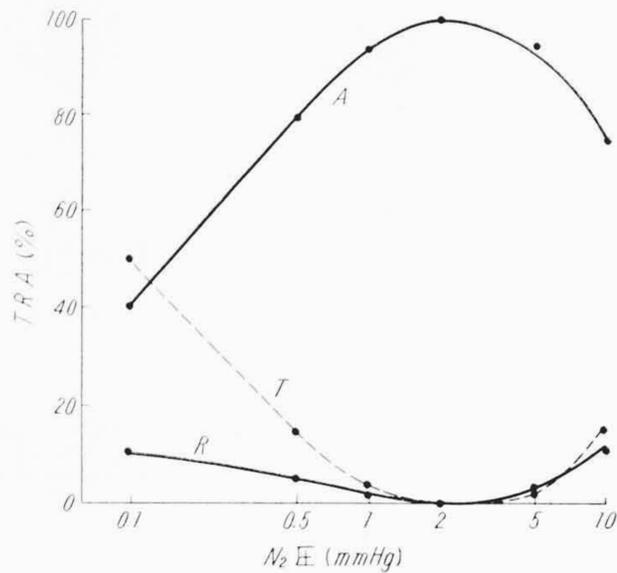
5.3 受光はく黒化法

これは窒素圧 $1 \sim 2 \text{ mmHg}$ で金を蒸着したゴールドブラックを使用した⁽⁶⁾。

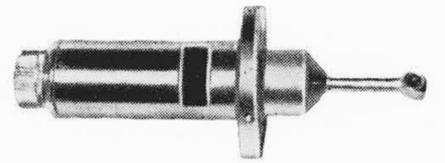
受光はくを溶着してから黒化を行なうので、不要部について熱容量を増さないようにキャップでおおい、受光部のみにつくようにした。最初高真空にして $5 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ まで排気した後、純粋の窒素ガスを入れ、その圧力をマンメータで測定し $1 \sim 2 \text{ mmHg}$ にする。酸素などの混入があるとよくないので排気、導入を2~3回繰り返した。この黒化法は熱容量を下げるためできるだけ薄くして、最小の厚さで赤外の吸収率が最大になるようにつける。残留酸素量、窒素圧、蒸発速度、距離、厚さなどが赤外吸収率に影響を与えるのでこれらの関係を求めた。第8図は窒素圧とゴールドブラックの反射率、透過率、吸収率の測定結果を示す。反射率は金ぱく上に、透過率はNaCl板上につけて測定した。窒素圧は 2 mmHg で、蒸発源より 50 mm 離して厚さ約 2μ につけると茶褐色を示し、赤外での吸収率は最大になるのでこの条件でつけるのが一番よい。厚くつけすぎると吸収率はよいが熱容量を増し感度が低下する。

5.4 窓材の接着法

赤外線入射窓にはKBr結晶 $6.5 \phi \times 1 \text{ t}$ の大きさのものをを用い、これを第1図(A)に示すように金属ケースに接着する。この受光部はできるだけ小さくする必要があるから、接着面は 6.5ϕ の周囲 0.5 mm 以下になっている。これで耐真空性と耐熱性が必要であり、また人工結晶を用いるので、わずかなひずみでも与えるとクラック



(ゴールドブラックの厚さ 2μ 、波長 10μ)
第8図 ゴールドブラック時の窒素圧と反射・透過・吸収率の関係



第9図 試作した検知器の外観

を生じやすいので硬化時のひずみの小さいことも必要である。この目的に最適の接着剤を求めるため、次の試験を行なった。窓の接着が不完全であると長期間のうちにリークを生じるので試験法としては容量の小さい小形真空容器を用い窓を接着し、ゲッターを飛ばして真空封入し、加熱繰り返しを行なって耐真空性をしらべた。

蒸気圧の低い真空接着剤としてよく使用されるグリプタールは耐熱性がないのでよくない。エポキシ系の接着剤は一般にひずみが小さく、高温硬化形のもの耐熱性も大きいのでこれを用いた。わずかな接着面積で小さいものを接着するので流動性のあるものが適している。

5.5 処理と真空封入法

真空封入する容器、組込み材料はすべてトリクレン蒸気浴槽で洗浄し、その後蒸留水で水洗し、乾燥後 300°C で約4時間 $5 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ で真空加熱処理を行なった。各材料はシリカゲル入りのドライボックス中で約60倍の実体顕微鏡のしたで組み立てを行ない、組み込み後 $1 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ 以下の真空度で加熱しながら排気し、高周波加熱装置でゲッターを飛ばして真空封入を行なった。第9図は赤外検知器の外観を示す。

6. 試作結果とその検討

6.1 試作検知器の感度測定結果

Bi_2Te_3 系熱電材料P, N形を直列に組み合わせた検知器を前述の方法で多数試作を行ない、これらの内部抵抗、直流感度、交流感度、時定数、S/N比などを測定した。

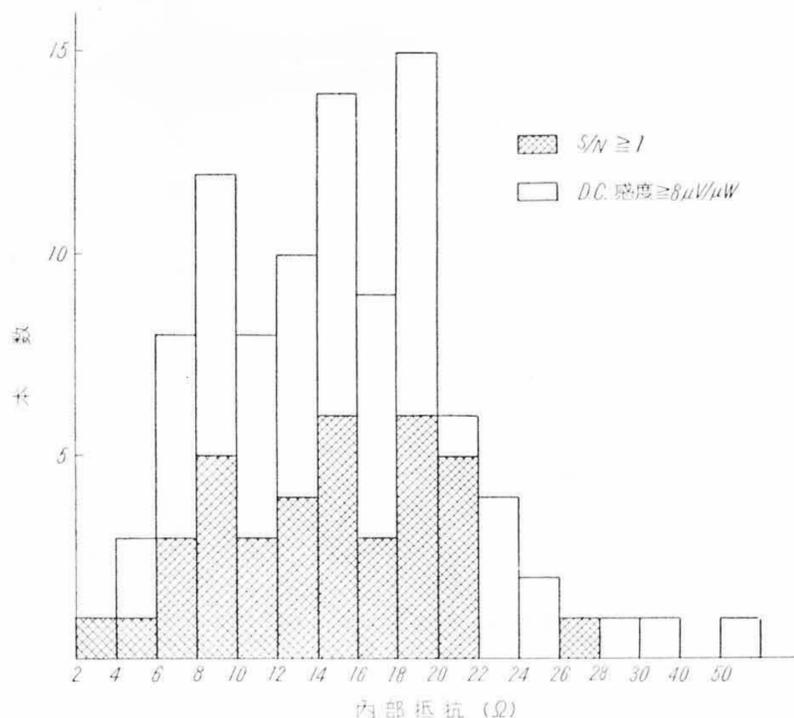
これら測定結果の関係をしらべるため、まず内部抵抗と感度の関係を求め、これを第10図に示す。一般に内部抵抗は $10 \sim 20 \Omega$ 程度のものが感度がよく、高いものは受光はく溶着部やエレメントとリード線との接触抵抗が大きいものと考えられ、感度は悪くノイズが多い。内部抵抗の小さいものは、これらの抵抗が小さく、エレメントの先端、厚さが大きいものと考えられ、特に交流感度、S/N比が悪くなる。比抵抗の小さい熱電材料を用い、エレメントの厚さは薄く先端をできるだけ限りとがらせて組み立てたものが感度がよい。

第11図(A)は交流感度とS/N比の関連性を、同図(B)は時定数との関係を示す。交流感度が大きいものは一般にS/N比も大きいのが、この図にあるようにA.C.感度4以上のものでS/N比の悪いものがあるが、これは時定数が長いためである。また交流感度の低いもので時定数が小さいものは、受光はくとの接触面積がかなり広いため熱の冷却が早くなるものと思われる。また交流感度が大きくて時定数の大きいものはその逆の影響と考えられる。

6.2 実用試験

試作した検知器を赤外分光光度計に取り付けて前述のS/N比を測定し、この値が1以上のものは実用範囲にはいる。また各種試料の記録、ノイズ、バランス、レスポンス、テストシグナルなどを記録して検討を行なった。

つぎに輸送、振動試験などを行なって検知器の実用性を試験した。



第 10 図 内部抵抗と感度の関係

また長期間の感度劣化，赤外線を連続照射させた場合の疲労などを測定し，実用上支障のないことを確かめた。

6.3 最小判別感度

最小判別感度はノイズ相当量の信号量であらわす。試作した検知器について日立 EPI-2 形赤外分光光度計を用いて測定した一例を示す。波長 10 μ でスリット幅を 0.3 mm にし，検知器をつないで光が入射しない場合の出力を増幅器のノイズとともに測っているが，この出力と信号量 1% 当たりの光を入射させたときの出力および検知器をはずして増幅のみのノイズはそれぞれ 0.12, 0.12, 0.08 V であった。一方 EPI-2 の波長 10 μ, スリット幅 0.3 mm での入射エネルギーは，光源のエネルギー，分光光度計の透過特性などより求めることができ，この場合は 0.226 μW であるから⁽⁷⁾，この検知器の最小判別感度 S_m は近似的に

$$S_m = 0.226 \times 10^{-6} \times \frac{1}{100} \times \frac{1}{3} = 7.5 \times 10^{-10} \text{ W} \dots\dots\dots (4)$$

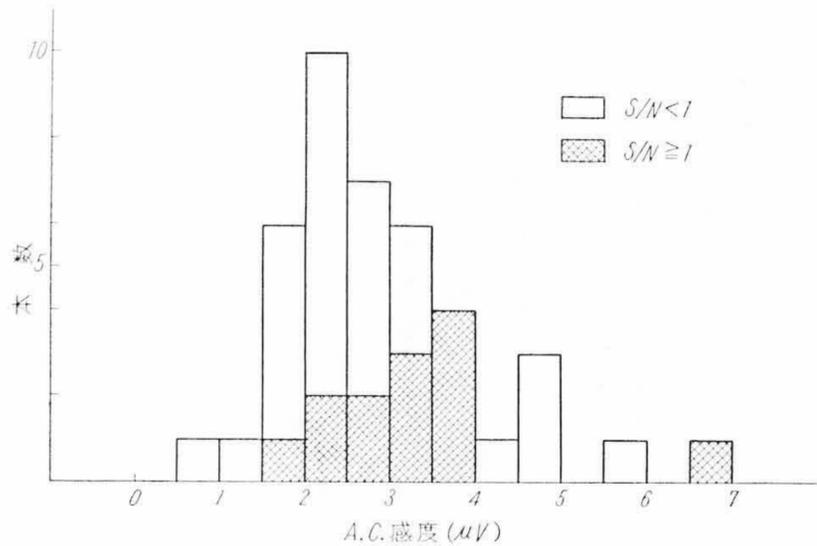
となる。

6.4 試作結果の解析

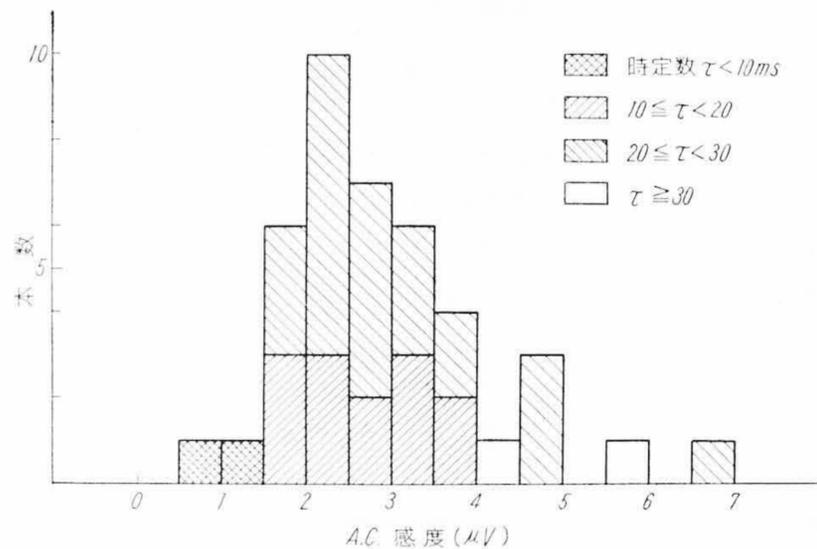
試作検知器の感度測定結果を解析し，理論的計算結果と比較してなお改良の余地がないかを検討した。今受光はくは熱容量を C ，熱電対の起電力を η ，熱伝導度を L ，内部抵抗を r ，時定数を τ ，熱電材料の比抵抗を ρ ，熱伝導度を k ，受光はくに入射する光のエネルギーを W ，熱電対両端に生じる電圧を V とすると，検知器特性と材料構造の間にはつぎの関係が成り立つ。

$$\left. \begin{aligned} \text{DC 感度} &= \frac{V}{W} = \frac{\eta}{L} \\ rL &= \rho \cdot k \\ \tau &= \frac{C}{L} \\ \text{AC 感度} &= (\text{DC 感度}) \times \frac{0.45}{(1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2)^{\frac{1}{2}}} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

これに材料の性能として， $\eta = 400 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ， $\rho k = 25 \times 10^{-3} \text{ V}^2/\text{deg}$ の値を入れると， L ， r ， C の値を計算できる。これらの計算結果と測定値を比較すると，内部抵抗は測定値の R と計算値の r との間に約 10 倍の差があって大きすぎる。この原因は熱電材料とリード線および受光はくとの接触抵抗によるものと考えられ，これを除けば S/N 比は向上するものと思われる。



(A) A.C. 感度と S/N 比の関係



(B) A.C. 感度と時定数の関係

第 11 図 A.C. 感度と S/N 比および時定数の関係

7. 結 言

従来の赤外線検知器を検討して，半導体材料を用いた熱電対形検知器を試作した。最初 Te 系熱電材料を用い，並列結合によって高感度の検知器を作ることができたが，材料を細分した場合の特性劣化，偏析などのために歩どまりが悪く，また並列結合のため中央部受光はくより引き出したリード線が振動に弱くて断線しやすかったのでなかなか実用の域に達しなかった。しかし Bi_2Te_3 系，P, N 材料を用い直列結合を採用することによって高感度で歩どまりがよく，振動にもじょうぶな検知器を多数作ることができた。感度測定結果もよく，外国市販のものと同程度のものができた。また赤外分光光度計の記録結果もよく，輸送，振動試験にも耐えることができ，感度劣化もなくなって十分実用に供しうることを確めた。今後はさらに長期間の実用に耐えうるかどうか，実用試験を継続し，さらに歩どまりを向上して原価低減をはかりたいと考えている。

終わりに熱電材料および検知器の各種試作にご指導ご協力いただいた日立製作所中央研究所伴野部長，江本，平井両主任研究員に厚くお礼申しあげる。またつねにご指導いただいた日立製作所那珂工場牧野副工場長を始めご協力いただいた関係者各位に厚くお礼申しあげる。

参 考 文 献

- (1) R. A. Smith, F. E. Jones & R. P. Chasmar: The Detection and Measurement of Infrared Radiation, Oxford Press (1957)
- (2) D. F. Horning & B. J. O'Keefe: R. S. I., 18, 474 (1947)
- (3) M. Telkes: J. Appl. Phys., 18, 1116 (1947)
- (4) M. Telkes: J. Appl. Phys., 25, 765 (1954)
- (5) S. Tolansky: Multiple-Beam Interferometry of Surface and Films, Oxford Press (1948)
- (6) L. Harris & R. T. McGinnies: J. O. S. A., 38 582 (1948)
- (7) 吉田ほか: 日立評論 39, 1259 (昭 32-11)