

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. Januar 2012 (05.01.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/000752 AI**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**H01L 41/187 (2006.01)**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP201 1/059479

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. Juni 2011 (08.06.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2010 025 670.6 30. Juni 2010 (30.06.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BATHELT, Robert** [DE/DE]; Im Winkel 4a, 91080 Rathsberg (DE). **BENKERT, Katrin** [DE/DE]; St.-Wolfgangspatz 3, 81669 München (DE). **SCHUH, Carsten** [DE/DE]; Heideweg 9, 85598 Baldham (DE). **SOLLER, Thomas** [DE/DE]; Kreittmayrstr. 12, 80335 München (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

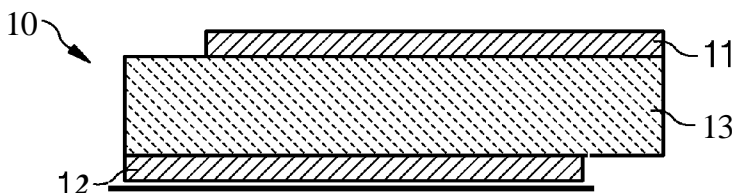
- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz V
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LEAD-FREE PIEZOCERAMIC MATERIAL COMPRISING A PEROVSKITE PHASE AND TUNGSTEN BRONZE PHASE AND METHOD FOR PRODUCING A PIEZOCERAMIC COMPONENT WITH THE MATERIAL

(54) Bezeichnung : BLEIFREIER PIEZOKERAMISCHER WERKSTOFF MIT PEROWSKIT-PHASE UND WOLFRAMBRONZE-PHASE UND VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES PIEZOKERAMISCHEN BAUTEILS MIT DEM WERKSTOFF

FIG 1



(57) Abstract: The invention relates to a lead-free, multi-phase piezoceramic material, comprising at least one perovskite phase having the perovskite phase composition  $(\text{Li}_x\text{K}_{1-x-y}\text{Na}_y)(\text{Nb}_{1-t-u}\text{Ta}_t\text{Sb}_u)_0.3$  and at least one tungsten bronze phase having the tungsten bronze phase composition  $(\text{M}^{\text{III}}_m(\text{Li}_x\text{K}_{1-x-y}\text{Na}_y)_{1-m}(\text{Nb}_{1-w}\text{Ta}_w)_5\text{O}_{15} + \text{VA}'_{2m})$ , where  $\text{M}^{\text{III}}$  is at least one trivalent metal,  $\text{VA}'$  are a-site vacancies and the following relationships apply:  $0 < m \leq 0.05$ ;  $0 \leq t \leq 0.15$ ;  $0 \leq u \leq 0.15$ ;  $0 \leq w \leq 1$ ;  $0 \leq x \leq 0.15$ ;  $0.25 \leq y \leq 0.75$ . Also disclosed is a method for producing a piezoceramic component using the piezoceramic material, said method comprising the following Steps: a) a green body having a starting piezoceramic composition of the piezoceramic material is provided, and b) said green body is subjected to a thermal treatment, wherein the piezoceramic material of the component is produced from the starting piezoceramic composition. The piezoceramic component is, for example, an ultrasonic transducer or a piezoceramic bending transducer. In particular, the piezoceramic component is a multilayer piezo actuator used for actuating a fuel valve of an internal combustion engine of a motor vehicle.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2012/000752 AI



---

Die Erfindung betrifft einen bleifreien, mehrphasigen piezokeramischen Werkstoff, aufweisend mindestens eine Perowskit-Phase mit der Perowskit-Phasen-Zusammensetzung  $(\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{yNa}_y)(\text{Nb}_{1-u}\text{Ta}_u\text{Sb}_u)\text{O}_3$  und mindestens eine Wolframbronze-Phase mit der Wolframbronze-Phasen-Zusammensetzung  $(\text{M}^m_m(\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{yNa}_y)_{1-m}(\text{Nb}_{1-w}\text{Ta}_w)\text{O}_{15} + \text{VA}'_{2m})$ , wobei  $\text{M}^m$  mindestens ein dreiwertiges Metall ist,  $\text{VA}'$  A-Platz-Leerstellen sind und folgende Zusammenhänge gelten:  $0 < m \leq 0,05$ ;  $0 \leq t \leq 0,15$ ;  $0 \leq u \leq 0,15$ ;  $0 \leq w \leq 1$ ;  $0 \leq x \leq 0,15$ ;  $0,25 \leq y \leq 0,75$ . Es wird auch ein Verfahren zum Herstellen eines piezokeramischen Bauteils mit dem piezokeramischen Werkstoff mit folgenden Verfahrensschritten angegeben: a) Bereitstellen eines Grünkörpers mit einer piezokeramischen Ausgangszusammensetzung des piezokeramischen Werkstoffs und b) Wärmebehandeln des Grünkörpers, wobei aus der piezokeramischen Ausgangszusammensetzung der piezokeramische Werkstoff des Bauteils entsteht. Das piezokeramische Bauteil ist beispielsweise ein Ultraschallwandler oder ein piezokeramischer Biegewandler. Insbesondere ist das piezokeramische Bauteil ein Vielschicht-Piezoaktor, der zur Ansteuerung einer Kraftstoffventils eines Verbrennungsmotors eines Kraftfahrzeugs eingesetzt wird.

Beschreibung

**Bleifreier piezokeramischer Werkstoff mit Perowskit-Phase und  
Wolframbronze-Phase und Verfahren zum Herstellen eines piezo-  
keramischen Bauteils mit dem Werkstoff**

Die Erfindung betrifft einen bleifreien, mehrphasigen piezo-  
keramischen Werkstoff mit mindestens einer Perowskit-Phase  
und mit mindestens einer Wolframbronze-Phase sowie ein Ver-  
fahren zum Herstellen eines piezokeramischen Bauteils mit dem  
Werkstoff .

Piezokeramische Werkstoffe auf der Basis des binären Misch-  
systems von Bleizirkonat und Bleititanat, so genannte Blei-  
Zirkonat-Titanat-Keramik ( $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ , PZT), werden wegen ih-  
rer sehr guten mechanischen und piezoelektrischen Eigenschaf-  
ten, beispielsweise hohe Curie-Temperatur  $T_c$  von über  $300^\circ \text{C}$   
oder hoher  $d_{33}$ -Koeffizient im Groß- und Kleinsignalbereich,  
in vielen Bereichen der Technik eingesetzt. Piezoelektrische  
Bauteile mit diesen Werkstoffen sind beispielsweise Biege-  
wandler, Vielschichtaktoren und Ultraschallwandler. Diese  
Bauteile werden in der Aktorik, der Medizintechnik, der Ult-  
raschalltechnik oder der Automobiltechnik eingesetzt.

Mit Inkrafttreten der RoHS (Restriction of the use of certain  
hazardous substances)-Richtlinie im Jahr 2006 wurde der ge-  
setzlich erlaubte Gehalt an Schwermetallen in elektrischen  
und elektronischen Bauteilen innerhalb der Europäischen Union  
(EU) stark beschränkt. Dies betrifft auch oben beschriebene  
piezoelektrische Bauteile. Der Einsatz von Bauteilen mit PZT  
als piezokeramischen Werkstoff ist derzeit nur über eine be-  
fristete EU-Ausnahmegenehmigung möglich.

Im Hinblick auf eine verbesserte Umweltverträglichkeit ist  
beispielsweise aus der US 7,101,491 B2 ein viel versprechen -  
der bleifreier, phasenreiner piezokeramischer Werkstoff mit  
guten piezoelektrischen Eigenschaften bekannt. Der Werkstoff  
besteht aus einer Perowskit-Phase auf der Basis eines Kalium-

Natrium-Niobats (KNN). Zur Verbesserung der piezoelektrischen Eigenschaften des piezokeramischen Werkstoffs kann eine Vielzahl von Dotierungen vorhanden sein. Besonders gute piezoelektrische Eigenschaften werden mit Lithium, Tantal und/oder Antimon als Dotierungen erhalten.

Aufgabe der Erfindung ist es, den bekannten piezokeramischen Werkstoff für den Einsatz in piezokeramischen Bauteilen weiterzuentwickeln.

10

Zur Lösung der Aufgabe wird ein bleifreier, mehrphasiger piezokeramischer Werkstoff angegeben, aufweisend mindestens eine Perowskit-Phase mit der Perowskit-Phasen-Zusammensetzung  $(\text{Li}_x\text{K}_{1-x-y}\text{Na}_y)(\text{Nb}_{1-t-u}\text{Ta}_t\text{Sb}_u)\text{O}_3$  und mindestens eine Wolframbronze-Phase mit der Wolframbronze-Phasen-Zusammensetzung  $(\text{M}^{\text{I}}_{1-m}\text{Li}_x\text{K}_{1-x-y}\text{Na}_y)_{1-m}(\text{Nb}_{1-w}\text{Ta}_w)_{50-15} + \text{VA}'_{2m}$ , wobei  $\text{M}^{\text{III}}$  mindestens ein dreiwertiges Metall ist,  $\text{VA}'$  A-Platz-Leerstellen sind und folgende Zusammenhänge gelten:

15

- $0 < m \leq 0,05$ ;
- $0 \leq t \leq 0,15$ ;
- $0 \leq u \leq 0,15$ ;
- $0 \leq w \leq 1$ ;
- $0 \leq x \leq 0,15$ ;
- $0,25 \leq y \leq 0,75$ .

20

25

Zur Lösung der Aufgabe wird auch ein Verfahren zum Herstellen eines piezokeramischen Bauteils mit dem piezokeramischen Werkstoff mit folgenden Verfahrensschritten angegeben: a) Bereitstellen eines Grünkörpers mit einer piezokeramischen Ausgangszusammensetzung des piezokeramischen Werkstoffs und b) Wärmebehandeln des Grünkörpers, wobei aus der piezokeramischen Ausgangszusammensetzung der piezokeramische Werkstoff des Bauteils entsteht.

30

35

Der piezokeramische Werkstoff ist bleifrei. Bleifrei bedeutet dabei, dass sehr geringe, nachweisbare Verunreinigungen an Blei, beispielsweise im ppm-Bereich vorhanden sein können.

Der piezokeramische Werkstoff weist ein bleifreies, zumindest zweiphasiges System auf, das eine Perowskit-Phase auf Basis eines Alkali-Niobats und eine Wolframbronze-Phase auf Basis eines Alkali-Niobats und/oder auf Basis eines Alkali-Tantalats aufweist. Das Alkali-Niobat der Perowskit-Phase ist mit Tantal und/oder mit Antimon dotiert. Vorzugsweise ist zumindest eines dieser Metalle vorhanden sind ( $u + t \neq 0$ ). Für die Wolframbronze-Phase sind neben den reinen Alkali-Niobaten bzw. Alkali-Tantalaten insbesondere Mischformen dieser beiden oxidischen Alkali-Verbindungen denkbar. Die Mischform enthält sowohl Niob als auch Tantal (Alkali-Niobat-Tantalat). Darüber hinaus ist die Wolframbronze-Phase auf den A-Plätzen mit dreiwertigem (trivalentem) Metall  $M^{III}$  dotiert. Dabei kommen beliebige dreiwertige Metalle in Frage. Auch können verschiedene Metalle in selben piezokeramischen Werkstoff zu Einsatz kommen. Die Perowskit-Phase ist auf den A-Plätzen mit verschiedenen Metallen dotiert.

Bei der Zusammensetzung handelt es sich um ein mehrphasiges System, das eine hohe Dehnung (z.B. hoher  $d_{33}$ -Koeffizient) und eine hohe Curie-Temperatur ( $T_c$ ) aufweist. Es hat sich gezeigt, dass der piezokeramische Werkstoff dann sehr gute piezoelektrische Eigenschaften zeigt, wenn er, nicht wie es aus dem Stand der Technik bekannt ist, einphasig (phasenrein), sondern zwei- oder mehrphasig ist. Dabei ist neben mindestens einer Perowskit-Phase mindestens eine Wolframbronze-Phase vorhanden. Darüber hinaus können weitere (feste) Phasen vorhanden sein.

Auch hat die jeweilige Zusammensetzung der Perowskit-Phase und der Wolfram-Bronze-Phase einen großen Einfluss auf die piezoelektrischen Eigenschaften des Werkstoffs. Die beiden Phasen des piezokeramischen Werkstoffs befinden sich nämlich in der Nähe einer Phasen-Umwandlung vom ortho-rhombischen Kristall-System in das tetragonale Kristall-System. In der Nähe einer solchen Phasen-Umwandlung resultieren sehr gute piezoelektrische Eigenschaften eines Materials. Dies betrifft sowohl die Dehnung als auch den Kopplungsfaktor und die die-

lektrischen Eigenschaften. Dadurch können die für die Aktorik notwendigen hohen Dehnungen erreicht werden.

Vorzugsweise ist das dreiwertige Metall  $M^{III}$  ein Seltenerdmetall RE. Insbesondere ist das Seltenerdmetall RE Neodym ( $Nd^{3+}$ ). Basierend auf der A-Platz-Dotierung mit dreiwertigem Neodym können sehr gute piezoelektrische Eigenschaften erzielt werden. Aufgrund der A-Platz-Dotierung mit einem dreiwertigen Metall kommt es zu einer entsprechenden Anzahl von A-Platz-Leerstellen. Es wird vermutet, dass dies die Ursache für die Reduktion der Phasen-Übergangs-Temperatur von der orthorhombischen in die tetragonale Phase der Wolframbronze-Phase ist und in Folge davon die Ursache für die verbesserten elektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften des Werkstoffs ist.

Zur Maßschneidung des piezokeramischen Werkstoffs, beispielsweise der Maßschneidung der Phasen-Übergangstemperatur der Perowskit-Phase und/oder der Wolframbronze-Phase, können B-Platz-Dotierungen vorhanden sein. Solche B-Platz-Dotierungen sind beispielsweise Ti, Zr, Si, Ge, Y oder/oder Sc. Die B-Plätze der Perowskit-Phase und/oder die B-Plätze der Wolframbronze-Phase sind zum Teil von einer Art Metall oder von verschiedenen Arten von Metallen besetzt.

Die Anteile der beiden Phasen am piezokeramischen Werkstoff können sehr unterschiedlich sein. Im Hinblick auf gute piezoelektrische Eigenschaften ist es besonders vorteilhaft, wenn ein Anteil der Wolframbronze-Phase am piezokeramischen Werkstoff aus dem Bereich von einschließlich 0,01 Vol.-% bis einschließlich 25 Vol.-% und insbesondere aus dem Bereich von einschließlich 0,05 Vol.-% bis einschließlich 15 Vol.-% gewählt ist. Vorzugweise ist der Anteil der Wolframbronze-Phase bis einschließlich 10 Vol.-% gewählt. Die Anteile beziehen sich auf den Feststoff des Werkstoffs. Bei einem Werkstoff, der nur aus den beiden angegebenen Phasen besteht, ergibt sich für einen Anteil der Perowskit-Phase am piezokeramischen Werkstoff ein Wert aus dem Bereich von einschließlich 99,99

Vol.-% bis einschließlich 75,0 Vol.-% und insbesondere ein Wert aus dem Bereich von einschließlich 99,95 Vol.-% bis einschließlich 85 Vol.-% bzw. 90 Vol.-%.

5 Hinsichtlich des Verfahrens zum Herstellen des piezokeramischen Werkstoffs ist Folgendes anzumerken: Der Grünkörper ist ein Formkörper, der beispielsweise aus homogen vermischten, zusammen verpressten Oxiden der angegebenen Metalle besteht. Ebenso kann der Grünkörper ein organisches Additiv aufweisen,  
10 das mit den Oxiden der Metalle zu einem Schlicker verarbeitet ist. Das organische Additiv ist beispielsweise ein Binder oder ein Dispergator. Aus dem Schlicker wird in einem Formgebungsprozess ein Grünkörper erzeugt. Der Grünkörper ist beispielsweise eine Grünfolie, die durch den Formgebungsprozess  
15 (Folienziehen) hergestellt wird. Der beim Formgebungsprozess hergestellte Grünkörper mit der piezokeramischen Ausgangszusammensetzung wird einer Wärmebehandlung unterzogen. Das Wärmebehandeln des Grünkörpers beinhaltet ein Kalzinieren und/oder ein Sintern. Es kommt zur Bildung und zum Verdichten  
20 des sich bildenden piezokeramischen Werkstoffs.

Zum Bereitstellen des Grünkörpers wird gemäß einer besonderen Ausgestaltung ein Mischen pulverförmiger, oxidischer Metallverbindungen der Metalle der Perowskit-Phase und der Wolframbronze-Phase durchgeführt. Dabei können neben Oxiden der Metalle, beispielsweise Antimonoxid ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ), Nioboxid ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) und Tantaloxid ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), auch Vorstufen der Oxide der Metalle, beispielsweise Carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) oder Oxalate eingesetzt werden. Beide Arten von Metallverbindungen, also die  
25 Vorstufen der Oxide sowie die Oxide selbst, können als oxidische Metallverbindungen bezeichnet werden.  
30

Die Pulver der oxidischen Metallverbindungen können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise nach dem  
35 Sol-Gel-, dem Citrat-, dem Hydrothermal- oder dem Oxalatverfahren. Dabei können oxidische Metallverbindungen mit nur einer Art Metall hergestellt werden. Denkbar ist insbesondere auch, dass oxidische Metallverbindungen mit mehreren Arten von

Metallen eingesetzt werden (Mischoxide) . Gemäß einer besonderen Ausgestaltung wird daher eine piezokeramische Ausgangszusammensetzung mit mindestens einer oxidischen Metallverbindung mit mindestens zwei der Metalle verwendet. Beispiele  
5 hierfür sind Lithiumniobat (LiNbO<sub>3</sub>) oder Lithiumtantalat (LiTaO<sub>3</sub>) . Die oxidische Metallverbindung mit mindestens zwei der Metalle kann auch die Perowskit-Phase oder die Wolframbronze-Phase selbst sein. Zum Bereitstellen dieser Mischoxide kann auch auf die oben erwähnten Fällungsreaktionen zurückgegriffen  
10 werden. Denkbar ist auch ein Mixed-Oxide-Verfahren . Dabei werden pulverförmige Oxide der Metalle miteinander vermischt und bei höheren Temperaturen kalziniert. Beim Kalzinieren entstehen die Mischoxide.

15 Die Aufarbeitung der Metalloxide mit der Überführung in den piezokeramischen Werkstoff kann auf verschiedenen Weisen erfolgen. Denkbar ist beispielsweise, dass zunächst die Pulver der oxidischen Metallverbindungen homogen vermischt werden. Es entsteht die piezokeramische Ausgangszusammensetzung in  
20 Form einer homogenen Mischung der Metalloxide. Anschließend wird die piezokeramische Ausgangszusammensetzung durch Wärmebehandlung, z.B. durch Kalzinieren, in den piezokeramischen Werkstoff überführt. Der piezokeramische Werkstoff wird zu feinem Piezokeramikpulver zermalen. Anschließend wird aus dem  
25 feinen Piezokeramikpulver im Formgebungsprozess ein keramischer Grünkörper mit einem organischen Binder und weiteren organischen Additiven hergestellt. Dieser keramische Grünkörper wird entbindert und gesintert. Dabei bildet sich das piezokeramische Bauteil mit dem piezokeramische Werkstoff.

30 Alternativ zum beschriebenen Vorgehen können die Pulver der oxidischen Metallverbindungen homogen vermischt und im Formgebungsprozess zum keramischen Grünkörper mit organischem Binder verarbeitet werden. Auch dieser Grünkörper weist die  
35 piezokeramische Ausgangszusammensetzung auf. Nachfolgendes Sintern führt zum piezokeramischen Bauteil mit dem piezokeramischen Werkstoff.

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung wird ein piezokeramischer Bauteil mit mindestens einem Piezoelement hergestellt, das eine Elektrodenschicht mit Elektrodenmaterial, mindestens eine weitere Elektrodenschicht mit einem weiteren Elektrodenmaterial und mindestens eine zwischen den Elektrodenschichten angeordnete Piezokeramiksicht mit dem piezokeramischen Werkstoff aufweist. Ein einziges Piezoelement stellt die kleinste Einheit des piezokeramischen Bauteils dar. Zum Herstellen des Piezoelements wird beispielsweise eine keramische Grünfolie mit der piezokeramischen Ausgangszusammensetzung beidseitig mit den Elektrodenmaterialien bedruckt. Die Elektrodenmaterialien können dabei gleich oder unterschiedlich sein. Durch nachfolgendes Entbindern und Sintern resultiert das Piezoelement.

15

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung wird ein Piezoelement verwendet, bei dem das Elektrodenmaterial und/oder das weitere Elektrodenmaterial mindestens ein aus der Gruppe Silber, Kupfer und Palladium ausgewähltes elementares Metall aufweisen. Der piezokeramische Werkstoff bzw. das Piezoelement wird insbesondere durch ein gemeinsames Sintern der piezokeramischen Ausgangszusammensetzung und der Elektrodenmaterials hergestellt (Cofiring). Das Elektrodenmaterial kann dabei aus den reinen Metallen bestehen, beispielsweise nur aus Silber oder nur aus Kupfer. Eine Legierung der genannten Metalle ist ebenfalls möglich, beispielsweise eine Legierung aus Silber und Palladium.

20

25

Das Sintern zum piezokeramischen Werkstoff kann sowohl in reduzierender oder oxidierender Sinteratmosphäre durchgeführt werden. In einer reduzierenden Sinteratmosphäre ist nahezu kein Sauerstoff vorhanden. Ein Sauerstoff partialdruck beträgt weniger als  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar und vorzugsweise weniger als  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar. Durch Sintern in einer reduzierenden Sinteratmosphäre ist kostengünstiges Kupfer als Elektrodenmaterial möglich.

30

Prinzipiell kann mit Hilfe der piezokeramischen Ausgangszusammensetzung jedes beliebige piezokeramische Bauteil mit dem

piezokeramischen Werkstoff hergestellt werden. Das piezokeramische Bauteil weist vornehmlich mindestens ein oben beschriebenes Piezoelement auf. Vorzugsweise wird das piezokeramische Bauteil mit dem Piezoelement aus der Gruppe piezokeramischer Biegewandler, piezokeramischer Vielschichtaktor, piezokeramischer Transformator, piezokeramischer Motor und piezokeramischer Ultraschallwandler ausgewählt. Das Piezoelement ist beispielsweise Bestandteil eines piezoelektrischen Biegewandlers. Durch Übereinanderstapeln einer Vielzahl von einseitig oder beidseitig mit Elektrodenmaterial bedruckten Grünfolien, nachfolgendes Entbindern und Sintern entsteht ein monolithischer Stapel aus Piezoelementen. Bei geeigneter Dimensionierung und Form resultiert ein monolithischer piezokeramischer Vielschichtaktor. Dieser piezokeramische Vielschichtaktor wird vorzugsweise zur Ansteuerung eines Kraftstoffeinspritzventils einer Brennkraftmaschine eingesetzt. Durch die stapeiförmige Anordnung der Piezoelemente ist auch, bei geeigneter Dimensionierung und Form, ein piezokeramischer Ultraschallwandler zugänglich. Der Ultraschallwandler wird beispielsweise in der Medizintechnik oder zur Materialprüfung eingesetzt.

Anhand mehrerer Ausführungsbeispiele und der dazugehörigen Figuren wird die Erfindung im Folgenden näher beschrieben. Die Figuren sind schematisch und stellen keine maßstabsgetreuen Abbildungen dar.

Figur 1 zeigt ein keramisches Piezoelement in einem seitlichen Querschnitt.

Figur 2 zeigt ein piezoelektrisches Bauteil mit einer Vielzahl von Piezoelementen in einem seitlichen Querschnitt.

Figur 3 zeigt den  $a_{33}$ -Koeffizienten des bei verschiedenen Temperaturen gesinterten piezokeramischen Werkstoffs mit unterschiedlichen Nd-Dotierungen bei einer Feldstärke von 2 kV/mm.

Figur 4 zeigt die Permittivitäten der Ausführungsbeispiele.

Gegeben ist ein zweiphasiger, bleifreier piezokeramischer Werkstoff. Der Werkstoff weist eine Perowskit-Phase mit folgender Perowskit-Phasen-Zusammensetzung auf:  $(Li_x K_{1-x-y} Na_y) (Nb_{1-t} Ta_t Sb_u) O_3$ .

Neben der Perowskit-Phase ist eine Wolframbronze-Phase mit folgender Wolframbronze-Phasen-Zusammensetzung  $(M^{III}_m (Li_x K_{1-x-y} Na_y)_{1-m} (Nb_{1-w} Ta_w)_{5/5} + VA'_{2m})$ . Das trivalente Metall  $M^{III}$  ist Neodym ( $Nd^{3+}$ ).

Der Anteil der Wolframbronze-Phase am piezokeramischen Werkstoff beträgt 10 Vol.-%. Der Anteil der Perowskit-Phase beträgt 90 Vol.-%.

Die Ausführungsbeispiele umfassen folgende Effektivzusammensetzungen:

Nd-Dotierung [mol%]	X (Anteil Litium)	y (Anteil Natrium)	m (Anteil von $Nd^{3+}$ )	a = 2m (Anteil von A-Platz-Leerstellen $VA'$ )	W (Anteil Tantal)
0	0,0300	0,5238	0	0	0,19
0,25	0,0298	0,5199	0,0025	0,0050	0,19
0,5	0,0296	0,5159	0,0050	0,0100	0,19
0,75	0,0294	0,5120	0,0075	0,0150	0,19
1,0	0,0291	0,5081	0,0100	0,0200	0,19

Aufgrund der A-Platz-Dotierung mit  $Nd^{3+}$  resultiert jeweils die doppelte Anzahl an Leerstellen auf den A-Plätzen,

Die Nd-Dotierung von 0 mol% ist nicht durch die Erfindung erfasst und fungiert lediglich als Referenz. Gesintert wurde

bei einer Temperatur von 1140°C, 1150°C oder von 1160°C. Dabei ergab sich jeweils eine Sinterdichte von ca. 4,95 g/cm<sup>3</sup>.

Zur Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften der  
5 piezokeramischen Werkstoffe wird eine Probe in Form einer  
Tablette aus dem piezokeramischen Werkstoff hergestellt. Dazu  
werden pulverförmige, oxidische Ausgangsstoffe miteinander zu  
einem keramischen Grünkörper in Form einer Tablette verpresst  
und bei Temperaturen von 1140°C, 1150°C bzw. 1160°C gesin-  
10 tert. Auf die Hauptflächen der jeweils resultierenden Tablet-  
te werden Elektrodenschichten aus Silber aufgebracht, über  
die in die Keramik ein elektrisches Feld eingekoppelt wird.  
Es entsteht ein Piezoelement mit Elektrodenschichten aus Sil-  
ber und dazwischen angeordneter Piezokeramiksicht mit dem  
15 jeweiligen piezokeramischen Werkstoff.

Bei den Sintertemperaturen von 1140°C, 1150°C und 1160°C sind  
die  $d_{33}$ -Koeffizienten der piezokeramischen Werkstoffe mit Do-  
tierungen von weniger als 1,0 mol.% gegenüber der undotierten  
20 Piezokeramik erhöht (Figur 3). Dagegen sind die Werte bei ei-  
ner Nd-Dotierung von 1,0 mol.% erniedrigt.

Im Vergleich zur Permittivität der undotierten Keramik ist  
die Permittivität der piezokeramischen Werkstoffe mit Nd-  
25 Dotierung durchweg erhöht. Allerdings sinkt die Permittivität  
wieder beim Gang zu höheren Nd-Dotierungen (über 0,75 mol.%) .  
Der elektrische Isolationswiderstand der Ausführungsbeispiele  
ist gegenüber der undotierten KNN-Keramik erhöht.

30 In Anlehnung an das beschriebene Verfahren zur Herstellung  
der Proben wird ein piezoelektrisches Bauteil 1 mit dem pie-  
zokeramischen Werkstoff hergestellt. Das piezoelektrische  
Bauteil 1 ist gemäß einer ersten Ausführungsform ein Piezoak-  
tor 1 in monolithischer Vielschichtbauweise (Figur 2). Der  
35 Piezoaktor 1 besteht aus einer Vielzahl von übereinander zu  
einem Stapel angeordneten Piezoelementen 10 (Figur 1). Jedes  
der Piezoelemente 10 weist eine Elektrodenschicht 11, eine  
weitere Elektrodenschicht 12 und eine zwischen den Elektro-

denschichten 11 und 12 angeordnete Piezokeramikschi-  
13  
auf. Die im Stapel benachbarten Piezoelemente 10 weisen je-  
weils eine gemeinsame Elektrodenschicht auf. Die Elektroden-  
schichten 11 und 12 bestehen aus (annähernd) reinem Silber.  
5 In einer dazu alternativen Ausführungsform weisen die Elekt-  
rodenschichten 11 und 12 ein Elektrodenmaterial aus einer  
Silber-Palladium-Legierung auf, bei der Palladium zu einem  
Anteil von 5 Gew.% enthalten ist.

10 Die Grünfolien werden getrocknet, mit einer Paste mit dem  
Elektrodenmaterial bedruckt, übereinander gestapelt, lami-  
niert, entbindert und zum Piezoaktor 1 unter oxidierender  
Sinteratmosphäre (Silber oder Silber-Palladium-Legierung als  
Elektrodenmaterial) gesintert.

15 Der resultierende monolithische piezokeramische Vielschich-  
taktaktor wird zum Betätigen eines Kraftstofffeinspritzventils  
eines Verbrennungsmotors eines Kraftfahrzeugs eingesetzt.

20 Weitere, nicht dargestellte Ausführungsformen wie piezokera-  
mischer Biegewandler, piezokeramischer Transformator oder  
piezokeramischer Ultraschallwandler mit dem neuen piezokera-  
mischen Werkstoff sind ebenfalls zugänglich.

25

## Patentansprüche

1. Bleifreier, mehrphasiger piezokeramischer Werkstoff, aufweisend
- 5 - mindestens eine Perowskit-Phase mit der Perowskit-Phasen-Zusammensetzung  $(\text{Li}_x\text{K}_{1-x-y}\text{Na}_y)(\text{Nbi}_{1-t-u}\text{Ta}_t\text{Sb}_u)\text{O}_3$  und
- mindestens eine Wolframbronze-Phase mit der Wolframbronze-Phasen-Zusammensetzung  $(\text{M}^{\text{III}})_m(\text{Li}_x\text{K}_{1-x-y}\text{Na}_y)_{1-m}(\text{Nbi}_w\text{Ta}_w)_5\text{O}_{15} + \text{VA}'_{2m}$ , wobei
- 10 -  $\text{M}^{\text{III}}$  mindestens ein dreiwertiges Metall ist,  $\text{VA}'$  A-Platz-Leerstellen sind und folgende Zusammenhänge gelten:
- $0 < m < 0,05$ ;
  - $0 < t < 0,15$ ;
  - $0 < u < 0,15$ ;

15 -  $0 \leq w \leq 1$ ;

  - $0 \leq x \leq 0,15$ ;
  - $0,25 \leq y \leq 0,75$ .
2. Werkstoff nach Anspruch 1, wobei das dreiwertige Metall  $\text{M}^{\text{III}}$  ein Seltenerdmetall RE ist
- 20
3. Werkstoff nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Seltenerdmetall RE Neodym ist.
- 25
4. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei ein Anteil der Wolframbronze-Phase am piezokeramischen Werkstoff aus dem Bereich von einschließlich 0,01 Vol.-% bis einschließlich 25 Vol.-% und insbesondere aus dem Bereich von einschließlich 0,05 Vol.-% bis einschließlich 15 Vol.-% gewählt ist.
- 30
5. Verfahren zum Herstellen eines piezokeramischen Bauteils (1) mit einem piezokeramischen Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit folgenden Verfahrensschritten:
- 35 a) Bereitstellen eines Grünkörpers mit einer piezokeramischen Ausgangszusammensetzung des piezokeramischen Werkstoffs und

b) Wärmebehandeln des Grünkörpers, wobei aus der piezokeramischen Ausgangszusammensetzung der piezokeramische Werkstoff des Bauteils (1) entsteht.

5 6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei zum Bereitstellen des Grünkörpers ein Mischen pulverförmiger, oxidischer Metallverbindungen der Metalle der Perowskit-Phase und der Wolframbronze-Phase durchgeführt wird.

10 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei eine piezokeramische Ausgangszusammensetzung mit mindestens einem Mischoxid mit mindestens zwei der Metalle verwendet wird.

15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei ein piezokeramisches Bauteil (1) mit mindestens einem Piezoelement (10) hergestellt wird, das eine Elektrodenschicht (11) mit Elektrodenmaterial, mindestens eine weitere Elektrodenschicht (12) mit einem weiteren Elektrodenmaterial und mindestens eine zwischen den Elektrodenschichten (11, 12) angeordnete Piezokeramikschi-  
20 zkeramikschi-  
weist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 8, wobei ein Piezoelement (10) verwendet wird, bei dem das Elektrodenmaterial  
25 und/oder das weitere Elektrodenmaterial mindestens ein aus der Gruppe Silber, Kupfer und Palladium ausgewähltes elementares Metall aufweisen.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, wobei das  
30 piezokeramische Bauteil (1) mit dem Piezoelement (10) aus der Gruppe piezokeramischer Biegewandler, piezokeramischer Vielschichtaktor, piezokeramischer Transformator, piezokeramischer Motor und piezokeramischer Ultraschallwandler ausgewählt wird.

35

11. Verwendung eines nach dem Verfahren nach Anspruch 10 hergestellten piezokeramischen Vielschichtaktors zur Ansteuerung eines Kraftstoffeinspritzventils einer Brennkraftmaschine.

FIG 1

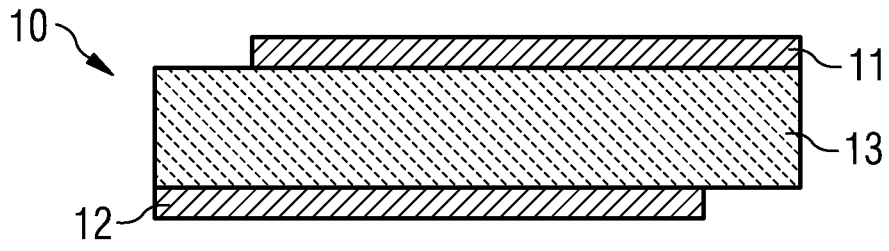


FIG 2

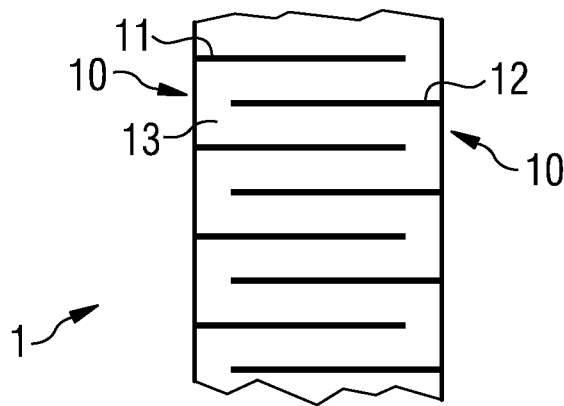


FIG 3

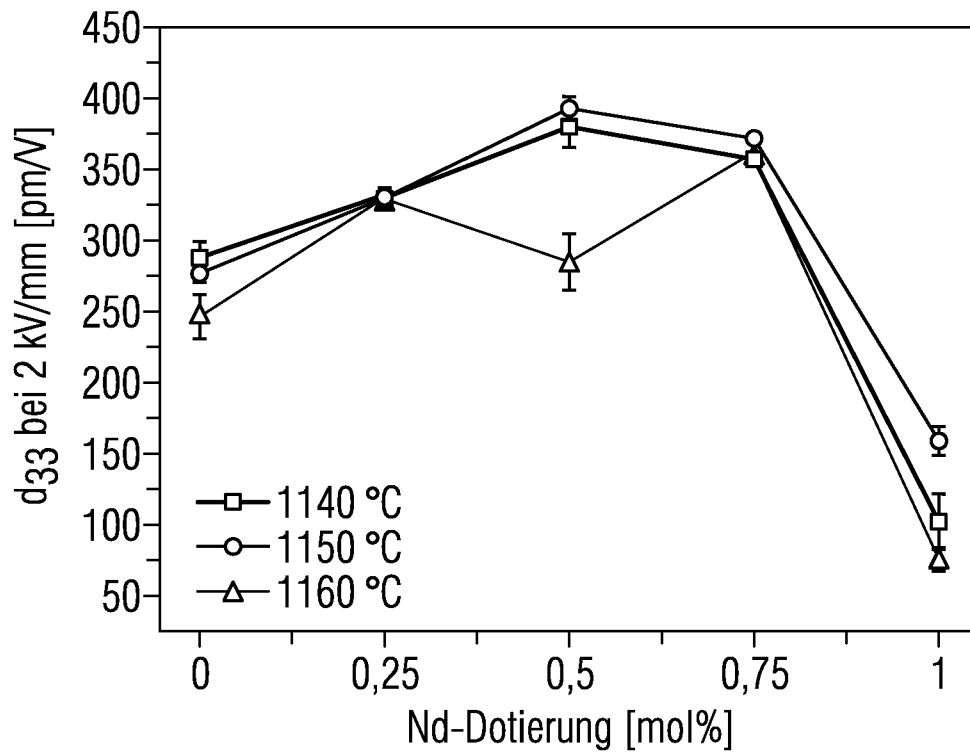
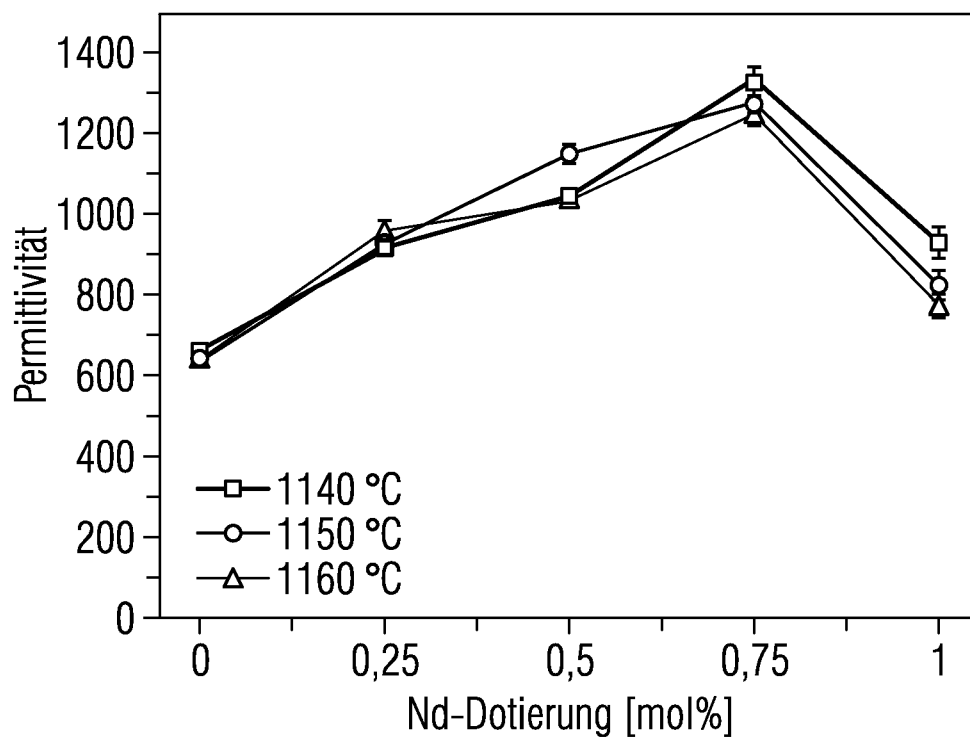


FIG 4



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2011/059479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. H01L41/187  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (Classification system followed by classification symbols)  
H01L C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal , COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE IG 2Q06 004447 AI (SI EMENS) 2 August 2007 (2007-08-02) paragraphs [0003] - [0021] Cl aims 1-13	1-11
A	US 2007/216264 AI (FURUKAWA ET AL) 20 September 2007 (2007-09-20) paragraphs [0031] - [0042]	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 October 2011

Date of mailing of the international search report

08/11/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Subke, Kai -Olaf

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/059479

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102006004447 AI	02-08-2007	EP 1979291 AI	15-10-2008
		Wo 2007101737 AI	13-09-2007
-----			
US 2007216264 AI	20-09-2007	CN 101043066 A	26-09-2007
		DE 102007013874 AI	04-10-2007
		JP 2007258280 A	04-10-2007
-----			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/059479

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. H01L41/187  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 H01L C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal , COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE IG 2Q06 004447 AI (SI EMENS) 2. August 2007 (2007-08-02) Absätze [0003] - [0021] Ansprüche 1-13 -----	1-11
A	US 2007/216264 AI (FURUKAWA ET AL) 20. September 2007 (2007-09-20) Absätze [0031] - [0042] -----	1-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Oktober 2011

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/11/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Subke, Kai -Olaf

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/059479

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102006004447 AI	02-08-2007	EP 1979291 AI	15-10-2008
		WO 2007101737 AI	13-09-2007
-----			
US 2007216264 AI	20-09-2007	CN 101043066 A	26-09-2007
		DE 102007013874 AI	04-10-2007
		JP 2007258280 A	04-10-2007
-----			