

(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
4. August 2011 (04.08.2011)

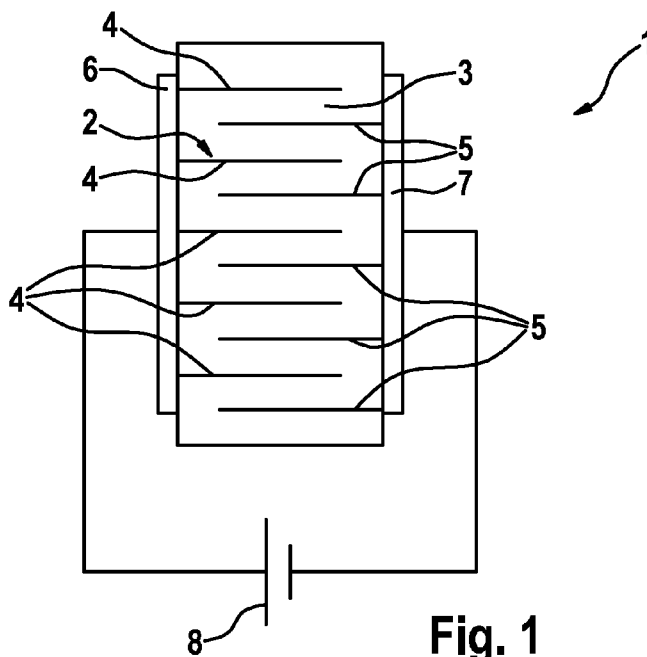
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/091939 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
H01L 41/24 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2010/070879
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
29. Dezember 2010 (29.12.2010)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2010 001 246.7
27. Januar 2010 (27.01.2010) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** CROMME, Peter [DE/DE]; Theodor Heuss Ring 58, 96050 Bamberg (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** ROBERT BOSCH GMBH; Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (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, 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).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD AND MATERIALS FOR PRODUCING A PIEZOCERAMIC ELEMENT FOR A PIEZOELECTRIC ACTUATOR OR A PIEZOELECTRIC ACTUATOR MODULE

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN UND STOFFE ZUR HERSTELLUNG EINER PIEZOKERAMIK FÜR EINEN PIEZOAKTATOR ODER EIN PIEZOAKTORMODUL



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a piezoceramic element with green films produced from a castable slip consisting of a powdery raw material and binding agents, plasticising agents and solvents, followed by sintering. According to said method, metallo-organic compounds are added to the castable slip. The powdery raw material is preferably lead zirconate titanate (PZT) and the metallo-organic compounds in the castable slip contain iron, aluminium, yttrium or silicon.

(57) **Zusammenfassung:** Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer Piezokeramik mit Grünfolien, die aus einem Gießschlicker aus pulverförmigen Rohmaterial und Binde- Plastifizier- und Lösungsmittel nach anschließendem Sintern hergestellt werden, vorgeschlagen, bei dem in den Gießschlicker eine Zudosierung von metallorganischen Verbindungen erfolgt. Dass pulverförmige Rohmaterial ist vorzugsweise Bleizirkonat-Titanat (PZT) und die metallorganischen Verbindungen im Gießschlicker enthalten Eisen, Aluminium, Yttrium oder Silizium.

WO 2011/091939 A2



Veröffentlicht:

- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

Beschreibung

5 Verfahren und Stoffe zur Herstellung einer Piezokeramik für einen Piezoaktor oder ein Piezoaktormodul

Stand der Technik

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Stoffe, insbesondere einen Gießschlicker, zur
10 Herstellung einer Piezokeramik als Bestandteil einer Piezolage für einen Piezoaktor
oder ein Piezoaktormodul nach den gattungsgemäßen Merkmalen des Anspruchs 1
und einen Piezoaktor für ein Piezoaktormodul, insbesondere für die Anwendung in
einem Piezoinjektor.

Es ist an sich bekannt, dass zum Aufbau eines zuvor erwähnten Piezoaktors
15 Piezoelemente so eingesetzt werden, dass unter Ausnutzung des sogenannten
Piezoeffekts eine Steuerung des Nadelhubs eines Ventils oder dergleichen
vorgenommen werden kann. Die Piezoelemente sind aus Piezolagen bestehend aus
einer Piezokeramik mit einer beispielsweise durch Sintern und/oder Kalzinieren eines
Ausgangsmaterials erzeugten geeigneten Kristallstruktur so aufgebaut, dass bei
20 Anlage einer äußeren elektrischen Spannung an Innenelektroden, die die Piezolagen
jeweils einschließen, eine mechanische Reaktion der Piezoelemente erfolgt.

Ein Piezoaktor besteht dabei aus einem oder mehreren an ihren Stirnflächen
miteinander typischerweise durch Laminieren miteinander verbundenen
Piezoelementen sowie aus entlang dem Piezoelement verlaufenden Außenelektroden
25 zur elektrischen Kontaktierung der Innenelektroden.

In Abhängigkeit von der Kristallstruktur und der Anlagebereiche der elektrischen
Spannung stellt die mechanische Reaktion einen Druck oder Zug in eine vorgebbare
Richtung dar. Derartige Piezoaktoren eignen sich beispielsweise für Anwendungen, bei
denen Hubbewegungen unter hohen Betätigungskräften und hohen Taktfrequenzen
30 ablaufen.

Piezoaktoren werden beispielsweise in Piezoinjektoren eingesetzt, welche zur zeitpunkt- und mengengenauen Dosierung von Kraftstoff in periodisch arbeitenden Verbrennungsmotoren verwendet werden. Ein solcher Piezoinjektor besteht im Wesentlichen aus einem Haltekörper und einem in dem Haltekörper unter einer
5 Druckvorspannung angeordneten Piezoaktormodul, bestehend aus einem Kopf- und einem Fußteil sowie einem zwischen Kopf- und Fußteil angeordneten Piezoaktor aus einem oder mehreren Piezoelementen. Das Kopfteil des Piezoaktormoduls ist mit einer
10 Düsennadel verbunden, sodass durch Anlegen oder Wegnahme einer Spannung an die Piezoelemente eine Düsenöffnung freigegeben oder verschlossen wird. Das auch als Aktorkopf und Aktorfuß bezeichnete Kopf- und Fußteil sind an gegenüberliegenden
Stirnflächen des Piezoaktors angeordnet.

Solche Piezoinjektoren sind beispielsweise aus der DE 103 53 169 A1, aus der DE 10 2006 045 663 A1 und aus der DE 10 2007 047 426 A1 bekannt.

Piezoaktoren nach dem Stand der Technik weisen typischerweise ein auch als
15 interdigital bezeichnetes alternierendes Innenelektroden design mit einer einheitlichen Schichtdicke der Piezolagen über den gesamten, aus den Piezoelementen und den durch Innenelektroden eingeschlossenen umfassenden aktiven Bereich auf, an den sich an ihren den Fuß- und Kopfteilen des Piezoaktormoduls zugewandten Enden
fußseitig und kopfseitig ein inaktiver bzw. passiver Bereich bestehend aus Piezolagen
20 ohne Innenelektroden anschließt. Derartige Piezokeramiken bzw. Verfahren zu deren Herstellung sind beispielsweise durch die DE 28 37 508 C3, durch die DE 34 44 177 A1, durch die DE 198 40 488 A1 und durch die DE 10 2005 014 765 B4 bekannt.

Bei der eingangs erwähnten Piezokeramik sind präzise Verfahren zur Einstellen eines
25 gewünschten Dotierlevels bei der Anwendung in den piezoelektrischen Aktoren, wie beispielsweise in den beschriebenen Injektoren für Brennstoffeinspritzanlagen, notwendig. Die Piezoaktoren mit der Piezokeramik werden dabei in an sich bekannter Weise in einem laminierten Aufbau hergestellt. Zunächst werden sogenannte
Grünfolien, bestehend aus dem Rohmaterial Bleizirkonat-Titanat (PZT-Pulver),
30 organischem Binder und Plastifizierer mit den späteren Innenelektroden bedruckt, gestapelt und zu einem monolithischen Körper verpresst bzw. laminiert. In den darauf folgenden Prozessschritten wird das organische Material aus den Grünfolien entfernt (Entbindern) und die Piezokeramik wird durch eine weitere thermische Behandlung verdichtet.

Die elektromechanische Leistungsfähigkeit des fertigen Piezoaktors wird im Wesentlichen durch das keramische Gefüge, insbesondere die Korngrößenverteilung und durch die Materialzusammensetzung des PZT-Pulvers hinsichtlich einer Verunreinigung und dem Gehalt an Dotierstoffen bestimmt. Allerdings weisen die
5 hierbei verwendeten Rohstoffe bei der Herstellung von PZT-Pulver, wie PbO, ZrO₂ und TiO₂ schwankende Gehalte auch an ungewollten Verunreinigungen auf, wie z.B. Al₂O₃, BaO, CaO, Fe₂O₃, HfO₂, Na₂O, SiO₂, Y₂O₃ etc. Insbesondere beeinflussen hierbei sogenannte Glasbildner (z. B. SiO₂) und dreiwertige Ionen (Fe³⁺, Al³⁺, Y³⁺) die Sinteraktivität des PZT-Pulvers in starkem Maße, sodass in Abhängigkeit der
10 eingesetzten Rohstoffchargen, durchaus Piezoaktoren mit unterschiedlichen elektromechanischen Eigenschaften hergestellt werden können.

Die zuvor erwähnten Probleme stellen in der praktischen Anwendung einen Nachteil dar, da die Regelschleifen in der Piezoaktorfertigung häufig zu träge sind, um kurzfristig auf Materialschwankungen zu reagieren. Die Folge kann eine schwankende
15 und schwer prognostizierbare Ausbringung von qualitativ ausreichenden Piezoaktoren in der Fertigung sein.

Offenbarung der Erfindung

Die Erfindung geht von einem Verfahren zur Herstellung einer Piezokeramik mit
20 Grünfolien aus, die aus einem Gießschlicker aus pulverförmigen Rohmaterial und Binde-, Plastifizier- und Lösungsmittel mit anschließendem Sintern hergestellt werden. Erfindungsgemäß erfolgt dabei in vorteilhafter Weise eine Zudotierung von metallorganischen Verbindungen in den Gießschlicker. Das pulverförmige Rohmaterial ist dabei vorzugsweise Bleizirkonat-Titanat (PZT). Mit der vorliegenden Erfindung wird
25 somit ein Konzept vorgeschlagen, bei dem die Materialeigenschaften des PZT's durch eine Dotierung der Grünfolien vergleichmäßig werden können. Als eine Aufgabe der Erfindung kann es somit angesehen werden, die Materialzusammensetzung und das keramische Gefüge der PZT-Piezokeramik in einem Piezoaktor zu homogenisieren, wodurch die elektromechanischen Eigenschaften der Piezoaktoren vergleichmäßig
30 werden und dadurch die sogenannte Gutausbringung und Qualität der Piezoaktoren verbessert werden kann.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind die metallorganischen Verbindungen in den nichtwässrigen Lösungsmitteln bei der Herstellung der Grünfolien löslich, wobei

ein organischer Rest der metallorganischen Verbindungen beim Entbindern der Grünfolie weitgehend rückstandsfrei entfernt wird.

Die Erfindung bezieht sich ferner auf einen Gießschlicker zur Herstellung einer zuvor beschriebenen Piezokeramik, bei dem die metallorganischen Verbindungen im
5 Gießschlicker Eisen, Aluminium, Yttrium oder Silizium enthalten. Die metallorganischen Verbindungen mit Eisen können dabei Ferrocen ($(\text{Fe}(\text{III}))_2,4\text{Pentanedonate}$) enthalten, bei metallorganischen Verbindungen mit Aluminium können diese Alumatrane ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{Al}$) enthalten, bei metallorganischen Verbindungen mit Yttrium können diese (2,4-Pentanedionate ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Y}$)) enthalten und bei metallorganischen
10 Verbindungen mit Silizium können diese (Poly)Carbosilane enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Piezoaktor für ein Piezoaktormodul mit Piezolagen aus Piezokeramik, die wie vorehrgehend beschrieben hergestellt werden, und mit zwischen der Piezokeramik angeordneten Innenelektroden versehen sind, die zur Herstellung eines Mehrlagenaufbaus aufeinandergestapelt und zu einem
15 monolithischen Körper verpresst oder laminiert sind. Hieraus kann in vorteilhafter Weise ein Piezoinjektor mit einem Haltekörper und einem in dem Haltekörper angeordneten Piezoaktormodul gebildet werden, der insbesondere bei hohen Robustheits- und Lebensdauernanforderungen einsetzbar ist.

20 Kurze Beschreibung der Zeichnung

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und im Folgenden näher beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Piezoaktors mit der erfindungsgemäßen Piezokeramik.

25

Weg zu Ausführung der Erfindung

Ein in Figur 1 schematisch dargestellter, im mechanischen Aufbau an sich bekannter Piezoaktor 1 umfasst mehrere als Mehrlagenaufbau übereinandergestapelte Piezoelemente, die jeweils aus Piezolagen 3 aus Piezokeramik und diese
30 einschließende Innenelektroden 4 und 5 bestehen. Der Piezoaktor 1 kann

beispielsweise Bestandteil eines Piezoinjektors zur Steuerung der Kraftstoffeinspritzung bei einem Verbrennungsmotor sein. Die Innenelektroden 4 und 5 der Piezoelemente sind mit Außenelektroden 6 und 7 wechselseitig an eine Spannungsquelle 8 angeschlossen, sodass unter Ausnutzung des Piezoeffekts bei
5 Anlage der elektrischen Spannung an die jeweiligen Innenelektroden 4 und 5 über die zwischenliegenden Piezolagen 3 eine mechanische Reaktion des Piezoaktors 1 in Stapelrichtung des Mehrlagenaufbaus bewirkt werden kann.

Im Folgenden wird ein Herstellungsverfahren für die Piezokeramik der Piezolagen 3 beschrieben, die aus einer Grünfolie hergestellt werden und bei denen im Verlauf des
10 Herstellungsprozesses eine Zudotierung in den Gießschlicker als Ausgangsmaterial der Grünfolien in Abhängigkeit der verwendeten PZT-Rohstoffchargen für die Grünfolien erfolgt.

Eine solche Zudotierung in den Gießschlicker hat den Vorteil, dass zunächst alle Prozessschritte bis einschließlich der Herstellung des PZT-Pulver aus vorzugsweise
15 PbO , ZrO_2 und TiO_2 nicht verändert werden müssen. Je nach einem Verunreinigungsgrad des bezogenen PZT-Pulvers erfolgt erfindungsgemäß eine gezielte Zudotierung in den Gießschlicker zur Herstellung der Grünfolien. Diese Zudotierung kann somit flexibel und kostengünstig ohne großen Aufwand zu einem sehr späten Zeitpunkt in der Prozesskette bei der Herstellung des Piezoaktors 1 erfolgen.

20 Durch die Vergleichmäßigung des PZT-Pulvers wird der Prozess zur Herstellung der Piezoaktoren 1 nach der Figur 1 wesentlich vereinfacht. Es reicht hierbei, dass der Prozess auf die optimierten Grünfolien abgestimmt werden muss, sodass eine nachfolgende Prozesssteuerung der Piezoaktorfertigung aufgrund von PZT-Materialschwankungen nicht mehr notwendig ist.

25 Für eine effektive Zudotierung in den Gießschlicker müssen lediglich folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die Dotierstoffe müssen im Gießschlickersystem homogen mischbar sein.
- Es dürfen keine Agglomeration bzw. Entmischung der Dotierstoffe innerhalb der Verarbeitungszeit des Gießschlickers erfolgen.
- 30 - Die Dotierstoffe müssen eine gewisse Stabilität aufweisen, damit es zu keinen ungewollten (chemischen) Reaktionen während der Gießschlickeraufbereitung kommt, z. B. zu explosionsartige Zersetzung in Verbindung mit Luftfeuchtigkeit.

Die erfindungsgemäßen metallorganische Verbindungen bestehen dabei in der Regel aus einem Metallion oder Metallatom mit einem metallorganischen Rest und erfüllen dabei diese Voraussetzungen nahezu ideal. Hierbei sind eine Vielzahl von metallorganischen Verbindungen in nicht wässrigen Lösungsmitteln löslich, wie sie bei
5 der Gießschlickerherstellung benötigt werden. Solche Lösungen von metallorganischen Verbindungen sind weiterhin molekular dispers, d. h. optimal und homogen verteilt. Der organische Rest der metallorganischen Verbindungen wird beim Entbindern rückstandsfrei entfernt, sodass nur noch die reinen Dotierstoffe während des Sintervorganges des Piezoaktors vorliegen. Aufgrund der atomar- bzw.
10 molekulardispersen Verteilung weisen die erfindungsgemäßen Dotierstoffe eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit auf und können entsprechend ihres Wirkungsmechanismus an den Korngrenzen und/ oder auf entsprechenden Gitterplätzen in der PZT-Keramik ihre Wirkung während des Sintervorganges entfalten.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Piezokeramik mit Grünfolien, die aus einem Gießschlicker aus pulverförmigen Rohmaterial und Binde- Plastifizier- und Lösungsmittel mit anschließendem Sintern hergestellt werden, dadurch gekennzeichnet, dass in den Gießschlicker eine Zudosierung von metallorganischen Verbindungen erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das pulverförmige Rohmaterial Bleizirkonat-Titanat (PZT) ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die metallorganischen Verbindungen in den nichtwässrigen Lösungsmitteln bei der Herstellung der Grünfolien löslich sind, wobei ein organischer Rest der metallorganischen Verbindungen beim Entbindern der Grünfolie weitgehend rückstandsfrei entfernt wird.
4. Gießschlicker zur Herstellung einer Piezokeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die metallorganischen Verbindungen im Gießschlicker Eisen, Aluminium, Yttrium oder Silizium enthalten.
5. Gießschlicker nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die metallorganischen Verbindungen mit Eisen Ferrocen ($(\text{Fe}(\text{III}))_2,4\text{Pentanedonate}$) enthält.
6. Gießschlicker nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die metallorganischen Verbindungen mit Aluminium Alumatrane ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{Al}$) enthält.
7. Gießschlicker nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die metallorganischen Verbindungen mit Yttrium (2,4-Pentanedionate ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Y}$)) enthält.
8. Gießschlicker nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die metallorganischen Verbindungen mit Silizium (Poly)Carbosilane enthält.
9. Piezoaktor (1) für ein Piezoaktormodul bestehend aus Piezolagen (3) aus Piezokeramik, die nach einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellt ist, mit

zwischen den Piezolagen (3) angeordneten Innenelektroden (4,5), die zur Herstellung eines Mehrlagenaufbaus aufeinandergestapelt und zu einem monolithischen Körper verpresst oder laminiert sind.

10. Piezoinjektor mit einem Haltekörper und einem in dem Haltekörper angeordneten
5 Piezoaktormodul nach Anspruch 9.

1 / 1

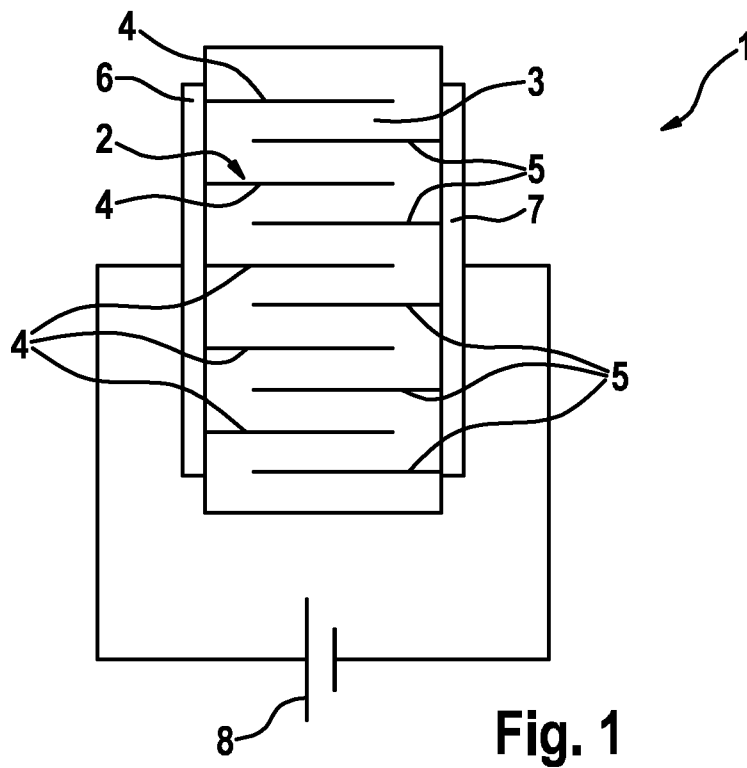


Fig. 1