



(10) **DE 11 2012 000 207 T5** 2014.07.03

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2013/128651**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2012 000 207.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2012/056048**
(86) PCT-Anmeldetag: **02.03.2012**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **06.09.2013**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **03.07.2014**

(51) Int Cl.: **C04B 35/495** (2006.01)
H01L 41/187 (2006.01)
H01L 41/43 (2013.01)

(71) Anmelder:
**Honda Electronics Co. Ltd., Toyohashi-shi, Aichi,
JP**

(72) Erfinder:
**Nagareda, Kenji, Toyohashi-shi, Aichi, JP; Dong,
Dunzhuo, Toyohashi-shi, Aichi, JP**

(74) Vertreter:
**Denemeyer & Associates S.A., 80336, München,
DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Piezokeramische Zusammensetzung und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung stellt eine piezokeramische Zusammensetzung mit guter piezoelektrischer Eigenschaft und der Eigenschaft geringer Unregelmäßigkeit bereit, wobei die piezokeramische Zusammensetzung 10 als Hauptphase eine kristalline Phase einer Perowskit-Struktur umfasst, die als Formel ABO_3 ausgewiesen ist, wobei Element A aus einem oder mehreren Elementen besteht, die aus K (Kalium), Na (Natrium) und Li (Lithium) ausgewählt sind, und wobei Element B aus einem oder mehreren Elementen besteht, die aus Nb (Niob), Ta (Tantal) und Sb (Antimon) ausgewählt sind, wobei die Elemente A und B andere Elemente als Zusatzstoffe enthalten, wobei ein Röntgenbeugungsprofil der Pulverprobe, die zerkleinert wird, bis die Partikel der piezokeramischen Zusammensetzung einen Durchmesser von 10 μm oder weniger haben, eine Beugungsspitze aufweist, das das Vorhandensein der Hauptphase (Einzelfase) sowie einer heterogenen Phase einer kristallinen Struktur indiziert, die als Formel $AsBtOu$ ($s < t < u$) ausgewiesen ist, aber nicht zur Perowskit-Struktur gehört (im Folgenden als heterogene Phase $AsBtOu$ ausgewiesen), wobei das Intensitätsverhältnis (v) = $I_{\text{max}}(2\theta = 29,3^\circ)/I_{\text{max}}(2\theta = 31,8^\circ)$ und als $0 < v \leq 0,088$ definiert ist, wobei das Verhältnis der Hauptspitzenbeugungsintensität indiziert, dass die oben genannte heterogene Phase nahe $2\theta = 29,3^\circ$ ist, und dass die Hauptspitzenbeugungsintensität nahe I_{max} ($2\theta = 31,8^\circ$) ist.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf eine alkalische piezokeramische Niobatzusammensetzung und auf ein Verfahren zu deren Herstellung, zur Herstellung von Aktuatoren, Ultraschallsensoren, Ultraschallwandlern oder dergleichen.

Technischer Hintergrund

[0002] Eine piezokeramische Zusammensetzung wird als piezoelektrisches Element bei der Herstellung von Aktuatoren, Ultraschallsensoren, Ultraschallwandlern oder dergleichen verwendet. Da eine piezokeramische Zusammensetzung über eine ausgezeichnete piezoelektrische Eigenschaft verfügt, wird Bleizirkonattitanat (PZT) oder dergleichen, enthaltend eine Bleiverbindung, bereits in der Praxis verwendet. Da allerdings dahingehend Bedenken bestehen, dass eine solche piezokeramische Zusammensetzung, die eine Bleiverbindung enthält, negative Auswirkungen auf die Umwelt haben könnte, erregt eine bleifreie piezokeramische Zusammensetzung derzeit Interesse und wird erforscht bzw. entwickelt. Die alkalische piezokeramische Niobatzusammensetzung, wie in den Patententgegenhaltungen 1 bis 3 (unten) offenbart, ist eine solche piezokeramische Zusammensetzung ohne Bleiverbindung.

[0003] Die piezokeramische Zusammensetzung, wie in den Patentdokumenten 1 bis 3 offenbart, ist eine Perowskit-Verbindung, die als Zusammensetzungsformel ABO_3 ausgewiesen ist, die Kalium und Natrium als Elemente von Site A und Niob und Tantal als Elemente von Site B enthält.

Dokumente aus dem Stand der Technik

[0004]

Patentdokument 1: JP-Patent Nr. 4326374

Patentdokument 2: JP-Patent Nr. 4398635

Patentdokument 3: JP-A-2008-162889

Offenbarung der Erfindung

Probleme, die durch die Erfindung gelöst werden sollen

[0005] Es ist allgemein anerkannt, dass bei der Herstellung einer alkalischen piezokeramischen Niobatzusammensetzung Probleme hinsichtlich Stabilität und Reproduzierbarkeit der piezoelektrischen Eigenschaft sowie andere Probleme wie Wägefehler, die durch die hydroroskopische Eigenschaft des als Ausgangsbestandteil verwendeten Kaliummaterials und der während des Sinterprozesses verursachten Kaliumverflüchtigung bedingt sind, oder dergleichen bestehen. Somit ist derzeit die Entwicklung einer Technologie erforderlich, die eine einheitliche Herstellung von kostengünstigen Produkten mit einer guten piezoelektrischen Eigenschaft (insbesondere mit einem radialen elektromechanischen Koeffizienten von 0,4 oder mehr) und mit der Eigenschaft geringerer Unregelmäßigkeit ermöglicht.

[0006] Angesichts der oben genannten Probleme stellt diese Erfindung eine piezokeramische Zusammensetzung mit einer guten piezoelektrischen Eigenschaft und der Eigenschaft geringerer Unregelmäßigkeit bereit, um ein Verfahren zum Herstellen von piezokeramischen Produkten bei geringen Kosten vorzusehen.

Mittel zum Lösen der Probleme

[0007] Um die oben genannten Probleme zu lösen, bezieht sich der erste Aspekt dieser Erfindung auf eine piezokeramische Zusammensetzung, umfassend als Hauptphase eine kristalline Phase einer Perowskit-Struktur, die als Formel ABO_3 ausgewiesen ist, wobei Element A aus einem oder mehreren Elementen besteht, die aus K (Kalium), Na (Natrium) und Li (Lithium) ausgewählt sind, und wobei Element B aus einem oder mehreren Elementen besteht, die aus Nb (Niob), Ta (Tantal) und Sb (Antimon) ausgewählt sind, wobei die Elemente A und B andere Elemente als Zusatzstoffe enthalten, wobei ein Röntgenbeugungsprofil der Pulverprobe, die zerkleinert wird, bis die Partikel der piezokeramischen Zusammensetzung einen Durchmesser von 10 μm oder weniger haben, eine Beugungsspitze aufweist, die das Vorhandensein der Hauptphase (Einzelphase) sowie einer heterogenen Phase einer kristallinen Struktur indiziert, die als Formel $A_sB_tO_u$ ($s < t < u$) ausgewiesen ist, aber nicht zur Perowskit-Struktur gehört (im Folgenden als heterogene Phase $A_sB_tO_u$ bezeichnet), wobei

das Intensitätsverhältnis (v) = $I_{\max}(2\theta = 29,3^\circ)/I_{\max}(2\theta = 31,8^\circ)$ und als $0 < v \leq 0,088$ definiert ist, wobei das Verhältnis der Hauptspitzenbeugungsintensität indiziert, dass die oben genannte heterogene Phase nahe $2\theta = 29,3^\circ$ ist, und dass die Hauptspitzenbeugungsintensität nahe $I_{\max}(2\theta = 31,8^\circ)$ ist.

[0008] Gemäß dem ersten Aspekt dieser Erfindung wird die piezokeramische Zusammensetzung, die die heterogene Phase $A_sB_tO_u$ enthält, hergestellt, und die Bruttozusammensetzung indiziert eine reichhaltige Site B (Überschuss an Element B), woraus sich $A/B = 0,95$ bis $0,98$ ergibt. In Bezug auf die piezokeramische Zusammensetzung dieser Erfindung beläuft sich die Rate der A-Site-Defekte auf der Hauptphase (Einzelfase) auf ungefähr 2%, wobei es sich hier um den maximal erreichbaren Wert auf Site A handelt. Somit wird die heterogene Phase $A_sB_tO_u$ alternativ als Nebenprodukt hergestellt. Darüber hinaus senkt sich die A-Site-Defekttoleranz beträchtlich, wenn die piezokeramische Zusammensetzung keine metallischen Elemente außer K, Na, Li, Nb, Ta und Sb enthält. Im Gegensatz dazu werden Punktdefekte eingebracht, wenn eine kleine Menge an metallischen Elementen hinzugefügt wird, wodurch möglich wird, dass sich die A-Site-Defekttoleranz entsprechend erhöht. Bei Erhöhung der A-Site-Defekte auf der Hauptphase (Einzelfase) dieser Erfindung erhöht sich auch die Genauigkeit des gesinterten Presskörpers (Keramik), wodurch die piezoelektrische Eigenschaft verbessert wird. Ferner erreicht die Höhe an A-Site-Defekten ihr Toleranzniveau (ungefähr 2%) und erhöht sich nicht mehr, wenn zu viel Element A fehlt. Somit wird alternativ die heterogene Phase $A_sB_tO_u$ hergestellt.

[0009] Da die piezokeramische Zusammensetzung auf eine Weise hergestellt wird, dass sie zur Menge an A-Site-Defekten gesintert wird, die dem Grenzwert entspricht, an dem die heterogene Phase $A_sB_tO_u$ nicht produziert wird, wird es möglich, eine vorteilhafte piezokeramische Eigenschaft zu erhalten. Es ist allerdings schwer, so eine piezokeramische Zusammensetzung im gewünschten begrenzten Verhältnis herzustellen, in dem die heterogene Phase $A_sB_tO_u$ nicht produziert wird. Insbesondere bei der Massenproduktion einer solchen piezokeramischen Zusammensetzung ist es aufgrund der Unregelmäßigkeit in Bezug auf Temperatur und Atmosphäre in einem Brennofen schwierig, die gesamte piezokeramische Zusammensetzung derart einzustellen, dass sie auf die gewünschte Höhe an A-Site-Defekten gesintert wird. Sobald eine Diskrepanz bezüglich des Zusammensetzungsverhältnisses besteht, so dass die heterogene Phase $A_sB_tO_u$ nicht hergestellt wird, führt eine solche Schwankung im Zusammensetzungsverhältnis direkt zu einer Steigerung oder Senkung der Höhe der A-Site-Defekte, wodurch die Reproduzierbarkeit der piezokeramischen Eigenschaft jeder Produktionscharge unregelmäßig wird.

[0010] Andererseits weist die piezokeramische Zusammensetzung dieser Erfindung ein Verhältnis auf, so dass sie die heterogene Phase $A_sB_tO_u$ enthält, wodurch das Intensitätsverhältnis v der Beugungsintensität $I_{\max}$ im Bereich von $0 < v \leq 0,088$ liegt. Aus diesem Grund wird der radiale elektromechanische Kopplungskoeffizient zu 0,4 oder mehr, wodurch eine vorteilhafte piezokeramische Zusammensetzung mit einer industriell stabilen piezoelektrischen Eigenschaft erhalten wird. Insbesondere schwankt das Produktionsverhältnis der heterogenen Phase $A_sB_tO_u$, wenn eine Diskrepanz im Zusammensetzungsverhältnis der piezokeramischen Zusammensetzung dieser Erfindung vorliegt, wodurch die Auswirkung auf die piezokeramische Eigenschaft der Zusammensetzung verringert wird. Die Schwankung der A-Site-Defekte auf der Hauptphase (Einzelfase) wird jedoch verringert. Anders ausgedrückt nimmt die Produktionsrate der heterogenen Phase $A_sB_tO_u$, die einen geringen Einfluss auf die Eigenschaft hat, eine im Vergleich zum unregelmäßigen Sintern der Zusammensetzung mäßige Höhe an, wodurch die Diskrepanz in der Zusammensetzung in Bezug auf das A/B-Verhältnis auf der Hauptphase (Einzelfase) (die ABO_3 -Perowskit-strukturierte kristalline Phase), die eine große Auswirkung auf die Sinterfähigkeit und Eigenschaft hat, kontrolliert, so dass die piezokeramische Zusammensetzung im Brennofen vollständig auf einen Zustand gesintert wird, in dem die A-Site-Defekte auf der Hauptphase (Einzelfase) beinahe den maximalen Wert haben. Daher wird die Eigenschaft der Unregelmäßigkeit der piezokeramischen Zusammensetzung niedrig gehalten, wodurch es möglich wird, die piezokeramische Zusammensetzung äußerst effizient in Massen herzustellen.

[0011] Der zweite Aspekt dieser Erfindung besteht darin, dass die oben genannten heterogene Phase ein Oxid ist, das mehr als die 1,5-fache Menge, aber weniger als die 4,0-fache Menge an Element B als an Element A umfasst. Gemäß einem zweiten Aspekt dieser Erfindung ermöglicht die heterogene Phase, die Element B in einer mehr als der 1,5-fachen Menge, aber weniger als der 4,0-fachen Menge als an Element A umfasst, diese piezokeramische Zusammensetzung mit einer industriell stabilen piezoelektrischen Eigenschaft herzustellen.

[0012] Der dritte Aspekt dieser Erfindung besteht darin, dass die heterogene Phase der ersten und zweiten Aspekte dieser Erfindung ein Oxid ist, das als $A_6B_{10,8}O_{30}$ mit einem Gewichtsverhältnis (w) von $0\% < w \leq 6,0\%$ ausgewiesen ist.

[0013] Gemäß dem dritten Aspekt dieser Erfindung liegt eine geeignete Menge der heterogenen Phase vor, die als Formel $A_6B_{10,8}O_{30}$ ausgewiesen ist, die das Herstellen der piezokeramischen Zusammensetzung mit einer industriell stabilen piezoelektrischen Eigenschaft ermöglicht. Ferner wird die heterogene Phase $A_6B_{10,8}O_{30}$ im tetragonalen System geringer Piezoelektrizität bei Raumtemperatur kristallisiert, so dass die piezoelektrische Eigenschaft der piezokeramischen Zusammensetzung bei Steigerung des Produktionsverhältnisses der heterogenen Phase $A_6B_{10,8}O_{30}$ abnimmt. Im Gegensatz dazu wird die heterogene Phase $A_6B_{10,8}O_{30}$ in einem Gewichtsverhältnis von 6% oder weniger hergestellt, wodurch die Abnahme der piezoelektrischen Eigenschaft, die durch eine Steigerung des Produktionsverhältnisses der heterogenen Phase bewirkt wird, kontrolliert wird.

[0014] Der vierte Aspekt dieser Erfindung besteht darin, dass gemäß einem der ersten bis dritten Aspekte dieser Erfindung das oben genannte Gemisch von hinzugefügten metallischen Elementen Bi (Bismuth) und Fe (Eisen) als Formel $(1 - z) ABO_3 + (0,5Bi_2O_3 + 0,5Fe_2O_3)$ beschrieben ist, wobei das Gesamtverhältnis der Zusammensetzung eins (1) ist, und wobei z im Bereich von $0 < z \leq 0,02$ liegt.

[0015] Durch die Zugabe einer geeigneten Menge an Bi (Bismuth) und Fe (Eisen) gemäß dem vierten Aspekt dieser Erfindung wird eine piezokeramische Zusammensetzung mit einer guten piezoelektrischen Eigenschaft hergestellt, sogar wenn kein Ta (Tantal) als Element B vorliegt. Ta (Tantal) ist ein Bestandteil, der im Vergleich zu Nb (Niob) und Sb (Antimon) relativ kostspielig ist, so dass die Herstellung einer piezokeramischen Zusammensetzung ohne Ta die Herstellungskosten senkt.

[0016] Der fünfte Aspekt dieser Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen der piezokeramischen Zusammensetzung gemäß einem der ersten bis vierten Aspekte dieser Erfindung, indem ein Prozess der Calcinierung und danach ein Prozess der Sinterung durchgeführt werden, und ist (nach dem Prozess der Calcinierung) dadurch gekennzeichnet, dass ein Röntgenbeugungsprozess durchgeführt wird, um ein Röntgenbeugungsprofil des calcinierten Pulvers zu erhalten, das durch Zerkleinern der Zusammensetzung erzielt wird, und dass ein Prozess zur Einstellung der Zusammensetzung gemäß dem im Röntgenbeugungsprozess identifizierten Zusammensetzungsverhältnisses durchgeführt wird, und dass der Prozess der Sinterung auf Basis des Röntgenbeugungsprofils unter Verwendung des calcinierten Pulvers, das den Prozess zur Einstellung der Zusammensetzung durchlaufen hat, durchgeführt wird.

[0017] Gemäß dem fünften Aspekt dieser Erfindung wird das Produktionsverhältnis der unterschiedlichen Phase $A_5B_tO_u$ auf Basis des Röntgenbeugungsprofils des temporär gesinterten Pulvers identifiziert. Danach erfolgt eine Einstellung der Zusammensetzung gemäß dem Produktionsverhältnis. In diesem Fall ist es immer noch möglich, das temporär gesinterte Pulver, das außerhalb des vorteilhaften Produktionsverhältnisses der unterschiedlichen Phase $A_5B_tO_u$ lag, zu verwenden, so dass die Einstellung der Zusammensetzung durchgeführt werden kann, um das passendste Zusammensetzungsverhältnis zu erhalten. Insbesondere im Hinblick auf den alkalischen Niobatbestandteil können Wägefehler, die durch die hygroscopische Eigenschaft des Kalium- K_2CO_3 -Pulvers verursacht werden, zu einer Diskrepanz in der Zusammensetzung führen. Um solche Fehler zu beheben, ist es zunächst erforderlich, dass das temporär gesinterte Pulver, das durch Sintern des Gemischs bei 800 bis 900°C erhalten wurde, einer Röntgenbeugung unterzogen wird, um den Produktionsstatus der heterogenen Phase $A_5B_tO_u$ zu bestimmen, um die Diskrepanz in der Zusammensetzung, die während der Stufe des temporären Sinterns aufgetreten war, abzuklären. Zweitens ist es erforderlich, dass die Zusammensetzung vermischt wird, um die notwendige Produktionsmenge der heterogenen Phase $A_5B_tO_u$ zu erhalten. Danach kann bei Bedarf ein weiteres temporäres Sintern durchgeführt werden, wobei ein Bindemittel verwendet wird, um das Sintern weiter zu verbessern. Schließlich wird dann die Diskrepanz in der Zusammensetzung bezüglich der Materialien behoben. Somit muss das temporär gesinterte Pulver, das außerhalb des vorteilhaften Produktionsverhältnisses der heterogenen Phase lag, nicht verworfen werden und die Wahrscheinlichkeit, dass die piezokeramische Zusammensetzung damit hergestellt wird, ist höher. Aus diesem Grund wird der Verlust an Bestandteilen durch deren Entsorgung verringert, wodurch letztendlich die Herstellungskosten für die piezokeramische Zusammensetzung gesenkt werden.

Auswirkungen der Erfindung

[0018] Wie oben beschrieben, stellen die Aspekte 1 bis 4 dieser Erfindung eine piezokeramische Zusammensetzung mit einer vorteilhaften piezoelektrischen Eigenschaft und der Eigenschaft verringerter Unregelmäßigkeit bereit. Der fünfte Aspekt dieser Erfindung ermöglicht darüber hinaus, die piezokeramische Zusammensetzung kostengünstig herzustellen.

Kurze Beschreibung der Figuren

[0019] Fig. 1 ist eine schematische Darstellung, die die piezokeramische Zusammensetzung als erste Ausführungsform dieser Erfindung zeigt.

[0020] Fig. 2 ist eine Graphik, die das Röntgenbeugungsprofil der Pulverprobe der piezokeramischen Zusammensetzung der Ausführungsformen 1 und 2 sowie Vergleichsbeispiele 1 bis 7 beschreibt.

[0021] Fig. 3 ist eine Graphik, die das Röntgenbeugungsprofil des temporär gesinterten Pulvers der Ausführungsformen 1 und 2 sowie Vergleichsbeispiele 1 bis 7 beschreibt.

[0022] Fig. 4 ist eine Graphik, die das Röntgenbeugungsprofil der Pulverprobe der piezokeramischen Zusammensetzung der Ausführungsform 17 sowie Vergleichsbeispiele 2 und 5 beschreibt.

Modi zum Ausführen der Erfindung

Erste Ausführungsform

[0023] Im Folgenden werden die bevorzugten Ausführungsformen der alkalischen piezokeramischen Niobat-zusammensetzung dieser Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnungen beschrieben.

[0024] Fig. 1 ist eine schematische Darstellung einer piezokeramischen Zusammensetzung **10**, der Ausführungsform dieser Erfindung, die in eine Scheibe mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Dicke von 1 mm geformt ist, wobei die piezokeramische Zusammensetzung beispielsweise als Ultraschallsensor, der in einem Ultraschalldurchflussmessgerät installiert ist, sowie als Klopfsensor in einem Motor oder als Ultraschalloszillator in einer Ultraschallwaschmaschine oder dergleichen verwendet wird. An sich kann die Form und Größe der piezokeramischen Zusammensetzung **10** je nach Verwendungszweck variieren.

[0025] Die piezokeramische Zusammensetzung **10**, die Ausführungsform dieser Erfindung, umfasst als Hauptphase eine kristalline Phase einer Perowskit-Struktur, die als Formel ABO_3 ausgewiesen ist, und umfasst ferner K (Kalium), N (Natrium) und Li (Lithium) als Elemente von Site A und umfasst zumindest Nb (Niob), Ta (Tantal) und Sb (Antimon) als Element von Site B. Die piezokeramische Zusammensetzung **10** umfasst darüber hinaus die metallischen Elemente Bi (Bismuth) und Fe (Eisen), die sich von den Elementen der Sites A und B unterscheiden.

[0026] Im Folgenden wird das Verfahren zum Herstellen der piezokeramischen Zusammensetzung **10** beschrieben.

[0027] Zunächst wird das Basispulver (Reinheitsgrad: 99% oder mehr) aus K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 und Fe_2O_3 hergestellt. Um jede Zusammensetzung der Arbeitsbeispiele 1 bis 16 und Vergleichsbeispiele 1 bis 21, wie in Tabelle 1 gezeigt, zu erfüllen, wird danach das Basispulver, das jedes metallische Element enthält, gewogen und eine Aufschlämmung wird mittels Kugelmahlen des Pulvers in Alkohol für 24 h erhalten. Der Typ des zu verwendenden Basispulvers (Verbindung) unterliegt keinen strengen Einschränkungen. Allerdings können das Dioxid, Carbonat oder dergleichen jedes metallischen Elements vorteilhafterweise verwendet werden.

[0028] Zweitens wird die Aufschlämmung getrocknet und bei 900°C für 3 h temporär gesintert. Danach wird sie durch Kugelmahlen für 24 h zerkleinert. Danach wird Polyvinylalkohol und ein Binder hinzugefügt, um die Aufschlämmung zu palettieren. Nach der Palettierung wird die Pulveraufschlämmung bei 2 kN/cm² in eine Scheibe mit einem Durchmesser von 18 mm und einer Dicke von 2 mm gepresst. Danach wird die Scheibe bei 1000 bis 1200°C für 2,5 h gesintert, um ihre Dichte zu maximieren.

[0029] Drittens wird die Ober- und Unterseite jeder gesinterten Scheibe gleichzeitig geschliffen, bis sie einen Durchmesser von 15 mm und eine Dicke von 1 mm aufweisen, wie in Fig. 1 gezeigt. Silberpaste wird auf die Ober- und Unterseite der Scheiben aufgetragen und die Scheiben werden bei 500°C gebacken, um sie in Gegenelektroden zu formen. In Silikonöl bei 130°C wird eine Gleichstromspannung von 3 kV/mm zwischen den Elektroden der Scheiben angelegt, um sie von der Oberseite zur Unterseite zu polarisieren, wodurch die piezokeramische Zusammensetzung **10** erhalten wird.

Tabelle 1

	Chemische Formel (1 - z)[(K _{0,44} N _{0,52} Li _{0,04}) _a (Nb _{1-x-y} Ta _x Sb _y)O ₃] + z(0,5Bi ₂ O ₃ + 0,5Fe ₂ O ₃)			
	a	x	y	z
Vergleichsbeispiel 1	1,01	0,10	0,04	0,008
Vergleichsbeispiel 2	1,00	0,10	0,04	0,008
Vergleichsbeispiel 3	0,99	0,10	0,04	0,008
Vergleichsbeispiel 4	0,98	0,10	0,04	0,008
Arbeitsbeispiel 1	0,97	0,10	0,04	0,008
Arbeitsbeispiel 2	0,96	0,10	0,04	0,008
Vergleichsbeispiel 5	0,94	0,10	0,04	0,008
Vergleichsbeispiel 6	0,90	0,10	0,04	0,008
Vergleichsbeispiel 7	0,85	0,10	0,04	0,008
Arbeitsbeispiel 3	0,98	0,05	0,04	0,008
Arbeitsbeispiel 4	0,97	0,05	0,04	0,008
Arbeitsbeispiel 5	0,96	0,05	0,04	0,008
Arbeitsbeispiel 6	0,98	0,00	0,04	0,008
Arbeitsbeispiel 7	0,97	0,00	0,04	0,008
Vergleichsbeispiel 8	0,96	0,00	0,04	0,008
Vergleichsbeispiel 9	0,98	0,10	0,04	0
Vergleichsbeispiel 10	1,00	0,00	0,04	0
Vergleichsbeispiel 11	0,98	0,00	0,04	0
Arbeitsbeispiel 8	0,98	0,00	0,04	0,004
Arbeitsbeispiel 9	0,98	0,00	0,04	0,008
Arbeitsbeispiel 10	0,97	0,00	0,04	0,008
Vergleichsbeispiel 12	0,96	0,00	0,04	0,008
Vergleichsbeispiel 13	0,98	0,00	0,04	0,012
Arbeitsbeispiel 11	0,97	0,00	0,04	0,012
Vergleichsbeispiel 14	0,98	0,00	0,04	0,016
Arbeitsbeispiel 12	0,97	0,00	0,04	0,016
Arbeitsbeispiel 13	0,96	0,00	0,04	0,016
Vergleichsbeispiel 15	0,97	0,00	0,04	0,02
Arbeitsbeispiel 14	0,96	0,00	0,04	0,02
Arbeitsbeispiel 15	0,95	0,00	0,04	0,02
Vergleichsbeispiel 16	0,96	0,00	0,04	0,024
Vergleichsbeispiel 17	0,97	0,00	0,04	0,032
Vergleichsbeispiel 18	0,96	0,00	0,04	0,032
Vergleichsbeispiel 19	0,95	0,00	0,04	0,032
Vergleichsbeispiel 20	1,00	0,00	0,00	0,008
Vergleichsbeispiel 21	0,98	0,00	0,00	0,008
Arbeitsbeispiel 16	0,96	0,00	0,00	0,008

[0030] Jede Probe der piezokeramischen Zusammensetzung **10** wurde unter Bezugnahme auf die Arbeitsbeispiele 1 bis 16 und Vergleichsbeispiele 1 bis 21 hergestellt.

[0031] Die Erfinder dieser Erfindung haben die elektrische Eigenschaft und die Eigenschaft der Unregelmäßigkeit jeder Charge sowie den Prozessfähigkeitsindex C_{pk} im Hinblick auf die Arbeitsbeispiele 1 bis 16 und die Vergleichsbeispiele 1 bis 21 gemessen. Die Messungen sind in Tabelle 2 (unten) gezeigt. Unter Anwendung eines Impedanzanalysators (Agilent 4294A) an die Ausführungsform dieser Erfindung wurden die radiale elektrische Eigenschaft des elektromechanischen Kopplungskoeffizienten K_p , die relative Permittivität $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ und der dielektrische Verlust $\tan\delta$ bei 25°C gemessen. Es wurden 100 Proben gemessen, deren Durchschnittswerte in Tabelle 2 gezeigt sind. Die Standardabweichung des elektromechanischen Kopplungskoeffizienten K_p für jede Charge wurde für die Eigenschaft der Unregelmäßigkeit gemessen und anhand der Durchschnittswerte aller Chargen wurde der Prozessfähigkeitsindex C_{pk} unter dem Standard von $K_p \geq 0,4$ berechnet.

Abbildung 2

	Elektrische Eigenschaft bei 25°C			Eigenschaft der Unregelmäßigkeit der gleichen Charge	Prozessfähigkeitsindex C_{pk}
	K_p	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$\tan\delta$	Standardabweichung von K_p	
Vergleichsbeispiel 1	0,192	1107	0,0402	0,0032	-21,72
Vergleichsbeispiel 2	0,181	1089	0,0801	0,0089	-8,19
Vergleichsbeispiel 3	0,336	1217	0,0267	0,0247	-0,86
Vergleichsbeispiel 4	0,435	1552	0,0175	0,0121	0,96
Arbeitsbeispiel 1	0,423	1510	0,0187	0,0007	10,89
Arbeitsbeispiel 2	0,405	1471	0,0194	0,0010	1,64
Vergleichsbeispiel 5	0,345	1303	0,0215	0,0018	-10,27
Vergleichsbeispiel 6	0,241	1017	0,0257	0,0017	-31,25
Vergleichsbeispiel 7	0,143	764	0,0256	0,0018	-47,53
Arbeitsbeispiel 3	0,481	1440	0,0217	0,0011	24,57
Arbeitsbeispiel 4	0,449	1380	0,0231	0,0006	27,33
Arbeitsbeispiel 5	0,414	1304	0,0230	0,0005	9,45
Arbeitsbeispiel 6	0,481	1086	0,0242	0,0008	33,88
Arbeitsbeispiel 7	0,427	1008	0,0248	0,0007	13,02
Vergleichsbeispiel 8	0,372	924	0,0258	0,0013	-7,20
Vergleichsbeispiel 9	0,325	1243	0,0606	0,0011	-22,63
Vergleichsbeispiel 10	0,211	633	0,2580	0,0076	-8,30
Vergleichsbeispiel 11	0,345	868	0,1790	0,0052	-3,54
Arbeitsbeispiel 8	0,459	958	0,0257	0,0006	32,70
Arbeitsbeispiel 9	0,481	1105	0,0230	0,0005	53,81
Arbeitsbeispiel 10	0,415	985	0,0247	0,0008	6,37
Vergleichsbeispiel 12	0,394	893	0,0252	0,0012	-1,75
Vergleichsbeispiel 13	0,452	1301	0,0237	0,0142	1,22
Arbeitsbeispiel 11	0,480	1390	0,0232	0,0004	66,51
Vergleichsbeispiel 14	0,427	1305	0,0372	0,0148	0,62

Arbeitsbeispiel 12	0,487	1501	0,0237	0,0003	96,33
Arbeitsbeispiel 13	0,459	1450	0,0241	0,0009	21,84
Vergleichsbeispiel 15	0,446	1434	0,0253	0,0128	1,19
Arbeitsbeispiel 14	0,421	1372	0,0264	0,0005	14,06
Arbeitsbeispiel 15	0,432	1421	0,0242	0,0007	15,04
Vergleichsbeispiel 16	0,386	1282	0,0268	0,0008	-5,94
Vergleichsbeispiel 17	0,167	2205	0,5030	0,0012	-64,60
Vergleichsbeispiel 18	0,192	1211	0,0654	0,0013	-53,43
Vergleichsbeispiel 19	0,280	1273	0,0279	0,0015	-26,64
Vergleichsbeispiel 20	0,301	744	0,2040	0,0086	-3,83
Vergleichsbeispiel 21	0,375	640	0,1730	0,0026	-3,26
Arbeitsbeispiel 16	0,408	446	0,1440	0,0018	1,48

[0032] Die Erfinder dieser Erfindung haben eine Röntgenbeugungsanalyse in Bezug auf die piezokeramische Zusammensetzung **10** der Ausführungsbeispiele 1 bis 16 und Vergleichsbeispiele 1 bis 21 unter Verwendung eines Röntgenbeugungsmessers (Rigaku Corporation SmartLab®, Röntgenquelle: Cu K α , Detektor: D-TEX Ultra) durchgeführt. **Fig. 2** zeigt ein Beispiel für ein Röntgenbeugungsprofil. Hier wurde eine piezokeramische Zusammensetzung **10**, deren Elektrode noch nicht gebildet wurde oder deren Elektrode während des Schleifens entfernt wurde, in einem Mörser zerkleinert, um auf ein Pulver mit einem Durchmesser von 10 μm oder weniger zu granulieren. Die Röntgenbeugungsanalyse wurde durchgeführt, indem das Probenpulver auf dem Messhalter eines Röntgenbeugungsmessers platziert wurde, und wurde insbesondere unter Verwendung des θ - 2θ -Verfahrens und Gebündeltes-Licht-Verfahrens im Bereich von $2\theta = 5$ bis 100° und bei einer Abtastgeschwindigkeit von $4^\circ/\text{min}$ bei einem Intervall von $2\theta = 0,2^\circ$ durchgeführt. Die Röntgenbeugungsanalyse muss nicht auf die oben genannten Verfahren beschränkt sein, solange das Vorhandensein oder das Fehlen der heterogenen Phase $\text{A}_5\text{B}_t\text{O}_u$ korrekt bestimmt werden kann.

[0033] Unter Bezugnahme auf das mittels Röntgenbeugungsanalyse erhaltene Röntgenbeugungsprofil der Arbeitsbeispiele 1 bis 16 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 21 (siehe **Fig. 2**) wurde die Hauptspitze mit nahe $2\theta = 31,8^\circ$ identifiziert, die die Hauptphase (Einzelphase) ABO_3 zeigte. Die Spitze, die die heterogenen Phasen von $\text{A}_5\text{B}_t\text{O}_u$ wie $\text{A}_6\text{B}_{10,8}\text{O}_{30}$, $\text{A}_4\text{B}_6\text{O}_{17}$ oder dergleichen zeigte, lag hingegen nahe $2\theta = 29,3^\circ$. Allerdings wurde diese Spitze nicht in allen Pulverproben identifiziert. (Siehe Tabelle 3)

Tabelle 3

	Intensitätsverhältnis der Röntgenbeugungsspitze			$\text{A}_6\text{B}_{10,8}\text{O}_{30}$ Produktions- verhältnis Gew. (Gew.-%)
	I_{max} ($2\theta = 29,3^\circ$)	I_{max} ($2\theta = 31,8^\circ$)	$V = v = I_{\text{max}}(2\theta = 29,3^\circ)/I_{\text{max}}(2\theta = 31,8^\circ)$	
Vergleichsbeispiel 1	-	186122	-	0,0
Vergleichsbeispiel 2	-	181212	-	0,0
Vergleichsbeispiel 3	-	183253	-	0,0
Vergleichsbeispiel 4	-	162357	-	0,0
Arbeitsbeispiel 1	2568	165793	0,0155	1,9
Arbeitsbeispiel 2	8922	160401	0,0556	5,3
Vergleichsbeispiel 5	15446	106693	0,1448	10,4
Vergleichsbeispiel 6	30317	157240	0,1928	22,4
Vergleichsbeispiel 7	37721	123535	0,3053	32,4
Arbeitsbeispiel 3	1370	160109	0,0086	1,1
Arbeitsbeispiel 4	6032	161421	0,0374	3,6

Arbeitsbeispiel 5	9329	106114	0,0879	6,0
Arbeitsbeispiel 6	1789	119718	0,0149	1,0
Arbeitsbeispiel 7	4674	150142	0,0311	3,1
Vergleichsbeispiel 8	9967	112838	0,0883	6,5
Vergleichsbeispiel 9	3458	160393	0,0216	2,0
Vergleichsbeispiel 10	-	203766	-	0,0
Vergleichsbeispiel 11	-	171570	-	0,0
Arbeitsbeispiel 8	865	192193	0,0045	4,1
Arbeitsbeispiel 9	2046	63697	0,0321	1,0
Arbeitsbeispiel 10	3161	67435	0,0469	3,1
Vergleichsbeispiel 12	5977	66219	0,0903	6,5
Vergleichsbeispiel 13	-	175666	-	0,0
Arbeitsbeispiel 11	3310	167124	0,0198	2,2
Vergleichsbeispiel 14	-	60102	-	0,0
Arbeitsbeispiel 12	1016	59905	0,0170	1,1
Arbeitsbeispiel 13	2060	58581	0,0352	3,3
Vergleichsbeispiel 15	-	81200	-	0,0
Arbeitsbeispiel 14	1950	84150	0,0232	2,4
Arbeitsbeispiel 15	3400	78450	0,0433	4,5
Vergleichsbeispiel 16	1036	55300	0,0187	2,0
Vergleichsbeispiel 17	1128	44375	0,0254	2,7
Vergleichsbeispiel 18	1134	49256	0,0230	2,3
Vergleichsbeispiel 19	1232	52941	0,0233	2,3
Vergleichsbeispiel 20	-	48465	-	0,0
Vergleichsbeispiel 21	-	54541	-	0,0
Arbeitsbeispiel 16	1652	49188	0,0336	3,2

[0034] Im Hinblick auf die Probe (Pulver), deren Spitze, die die heterogene Phase $A_5B_tO_u$ zeigte, mit nahe $2\theta = 29,3^\circ$ identifiziert wurde, und deren Intensitätsverhältnis $v = I_{\max}(2\theta = 29,3^\circ)/I_{\max}(2\theta = 31,8^\circ)$, wurde das Verhältnis zwischen der Spitze nahe $2\theta = 29,3^\circ$, die die heterogene Phase $A_5B_tO_u$ zeigte, und der Hauptspitze nahe $2\theta = 31,8^\circ$, die die Hauptphase (Einzelfase) ABO_3 zeigte, berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt. Unter Bezugnahme auf das Röntgenbeugungsprofil wurde eine Reitveld-Analyse durchgeführt (unter Verwendung von Analysesoftware der Rigaku Corporation PDXL), um die heterogene der Phase $A_5B_tO_u$ und das Abundanzverhältnis w (Gewichtsprozentsatz) zu extrapolieren. Die Analyse zeigte, dass eine der heterogenen Phasen von $A_5B_tO_u$ die Tetragonale $A_6B_{10,8}O_{30}$ ist. Das Abundanzverhältnis w (das Produktionsverhältnis) ist in Tabelle 3 gezeigt. In Bezug auf die Ausführungsform dieser Erfindung wurde das Verhältnis aus dem Spitzenintensitätsverhältnis berechnet. Allerdings kann es immer dann verwendet werden, wenn eine Spitzen-trennung vorzugsweise durchzuführen ist.

[0035] Die Arbeitsbeispiele 1 bis 16, wie in Tabelle 2 ersichtlich, zeigen, dass der elektromechanische Koppelungskoeffizient K_p , wie durch den Impedanzanalysator ausgewertet, den Prozessfähigkeitsindex $C_{pk} > 1,33$ unter der Bedingung $K_p \geq 0,4$ erfüllt, bei der die piezokeramische Zusammensetzung **10** mit der vorteilhaften Eigenschaft mit einem geringen Prozentsatz an Fehlern erhalten werden kann. Wie in Tabelle 1 ersichtlich, wird bei der Herstellung der piezokeramischen Zusammensetzung **10** mit dem Zusammensetzungsverhältnis der Arbeitsbeispiele 1 bis 16 eine vorteilhaft stabile Eigenschaft mit einer geringen Schwankung von Charge zu Charge erhalten, wodurch es möglich wird, eine hohe Rate fehlerfreier Waren aus der piezokeramischen Zusammensetzung **10** herzustellen.

[0036] Andererseits wurde bei den Vergleichsbeispielen 1 bis 4, 10, 11, 13 bis 15, 20 und 21 die Spitze (der heterogenen Phase $A_5B_4O_{10}$) nicht mit nahe $2\theta = 29,3^\circ$ identifiziert. Die obigen Vergleichsbeispiele konnten auch die Bedingung des Prozessfähigkeitsindex $C_{pk} > 1,33$ unter dem Standard $K_p \geq 0,4$ nicht erfüllen. Wie in Tabelle 3 ersichtlich, identifizierten die Vergleichsbeispiele 5 bis 8 und 12 das Vorhandensein der heterogenen Phase $A_5B_4O_{10}$, allerdings war das Abundanzverhältnis w zu hoch ($z > 6,0\%$) und das Intensitätsverhältnis v der Hauptspitze lag über 0,088. Wenn das Abundanzverhältnis der heterogenen Phase $A_5B_4O_{10}$ zu hoch ist und das Intensitätsverhältnis v der Hauptspitze größer als 0,088 ist, ist die Höhe der A-Site-Defekte geringer, wodurch sich die elektrische Eigenschaft verschlechtert.

[0037] Das Vergleichsbeispiel 9 identifizierte das Vorhandensein der heterogenen Phase $A_5B_4O_{10}$. Allerdings enthielt es nicht mal eine geringfügige Menge der hinzugefügten metallischen Elemente (Bi, Fe) außer K, Na, Li, Nb, T und Sb. Somit war die Ausgangshöhe an A-Site-Defekten auf der Hauptphase (Einzelphase) (die kristalline Phase der Perowskit-Struktur, die als ABO_3 ausgewiesen ist) gering und der elektromechanische Kopplungskoeffizient K_p war niedriger als 0,4, wodurch sich die piezoelektrische Eigenschaft verschlechtert.

[0038] Die Vergleichsbeispiele 16 bis 19 identifizierten die heterogene Phase $A_5B_4O_{10}$ und das Intensitätsverhältnis v der Hauptspitze, wodurch gezeigt wird, dass das Abundanzverhältnis der heterogenen Phase unter 0,088 lag. Allerdings betrug der elektromechanische Kopplungskoeffizient K_p weniger als 0,4, was zu wenig ist, um eine ausreichende elektrische Eigenschaft zu gewährleisten. Unter Bezugnahme auf die Vergleichsbeispiele 16 bis 19 war die hinzugefügte Menge an metallischen Elementen so übermäßig, dass das Röntgenbeugungsprofil Beugungslinien identifizierte, die das Vorhandensein der heterogenen Phase mit nahe $2\theta = 27,5^\circ$ indizierten, was darauf hindeuten scheint, dass das Vorhandensein von Fe-Sb-Oxid auf die nicht gebildete vorteilhafte piezokeramische Zusammensetzung **10** zurückzuführen ist. Somit sollte die hinzugefügte Menge an metallischen Elementen z (das Zusammensetzungsverhältnis) = 0,2 nicht überschreiten. (Siehe Tabelle 1)

[0039] Wie oben beschrieben, ist die piezokeramische Zusammensetzung **10** aus den Arbeitsbeispielen 1 bis 16 hergestellt, um die heterogene Phase $A_5B_4O_{10}$ von $A_6B_{10,8}O_{30}$ zu enthalten, was zeigt, dass das Verhältnis von Element A zu Element B aus der Gesamtzusammensetzung ist, und dass das A/B-Verhältnis (wie in Tabelle 1 gezeigt) ungefähr 0,95 bis 0,98 betrug, was bedeutet, dass die B-Site reichhaltig ist (Element B liegt im Überschuss vor). Die piezokeramische Zusammensetzung **10** aus den Arbeitsbeispielen 1 bis 16 enthält ungefähr 2% der A-Site-Defekte auf der Hauptphase, was bedeutet, dass die A-Site-Defekte nicht länger produziert werden können. Allerdings wird die heterogene Phase $A_5B_4O_{10}$ als Nebenprodukt hergestellt. Unter Bezugnahme auf die piezokeramische Zusammensetzung **10** der Vergleichsbeispiele 9 bis 11 nimmt die annehmbare Höhe an A-Site-Defekten auf der Hauptphase deutlich ab, wenn die metallischen Elemente wie Bi und Fe außer K, Na, Li, Nb, Ta und Sb nicht hinzugefügt werden. Im Gegensatz dazu führte das Hinzufügen einer geringen Menge an Bi oder Fe bei der piezokeramischen Zusammensetzung **10** der Arbeitsbeispiele 1 bis 16 zu einem Punktdefekt, so dass die annehmbare Höhe an A-Site-Defekten um ungefähr 2% entsprechend gesteigert werden kann. Wenn die Höhe der A-Site-Defekte auf der Hauptphase der piezokeramischen Zusammensetzung **10** zunimmt, erhöht sich die Dichte des gesinterten Körpers, wodurch der elektromechanische Kopplungskoeffizient K_p auf 0,4 oder mehr verbessert wird. Bei übermäßigem Element-A-Mangel stoppt die annehmbare Menge an A-Stellen-Defekten bei ungefähr 2% und wird nicht länger produziert, wodurch bewirkt wird, dass die heterogene Phase $A_5B_4O_{10}$ nicht produziert wird. Bei weiterem Element-A-Mangel und Erhöhung des Produktionsverhältnisses der heterogenen Phase $A_5B_4O_{10}$ (siehe Vergleichsbeispiele 5 bis 7) geht das Gleichgewicht verloren, so dass die Höhe an A-Site-Defekten auf der Hauptphase (Einzelphase) wahrscheinlich sinkt.

[0040] Wenn die piezokeramische Zusammensetzung **10** durch das Sintern produziert wird, wobei die Höhe an A-Site-Defekten dem Grenzpunkt entspricht, an dem die heterogene Phase $A_5B_4O_{10}$ nicht produziert wird, wird die am meisten bevorzugte piezoelektrische Eigenschaft erhalten. Es ist allerdings schwer, die piezokeramische Zusammensetzung **10** mit einem Zusammensetzungsverhältnis nahe dem Grenzpunkt, an dem die heterogene Phase $A_5B_4O_{10}$ nicht produziert wird, herzustellen. Bei der Herstellung der piezokeramischen Zusammensetzung **10** führt das K_2CO_3 -Kaliumpulver mit einer hohen Feuchtigkeitsabsorptionseigenschaft zu Wä-gefehlern und zu einer Kaliumstreuung beim Sintern, wodurch eine Unregelmäßigkeit in Bezug auf das Zusammensetzungsverhältnis der piezokeramischen Zusammensetzung **10** bewirkt wird. Insbesondere bei der Massenproduktion der piezokeramischen Zusammensetzung **10** ist es aufgrund der Unregelmäßigkeit der Brenntemperatur und der Atmosphäre im Brennofen schwer, das Sintern der gesamten piezokeramischen Zusammensetzung **10** mit einer Höhe von A-Site-Defekten nahe ungefähr 2% zu kontrollieren. Bei Unregelmäßigkeit in Bezug auf das Zusammensetzungsverhältnis (beispielsweise bei einem Zusammensetzungsverhältnis A/B von 0,98 bis 0,99), so dass die heterogene Phase $A_5B_4O_{10}$ nicht produziert wird (d. h. wenn eine Unregelmäßigkeit in Bezug auf das Zusammensetzungsverhältnis der Vergleichsbeispiele 3 und 4 vorliegt), beeinflusst eine solche Schwankung des Zusammensetzungsverhältnisses außerdem direkt die Steigerungs-Senkungs-Rate

der Höhe der A-Site-Defekte. Aus diesem Grund verschlechtert sich die Reproduzierbarkeit der piezoelektrischen Eigenschaft und der Unregelmäßigkeit in den Produktionschargen in Bezug auf die Vergleichsbeispiele 3 und 4. Im Gegensatz dazu ist die gesamte Zusammensetzung in Bezug auf die piezokeramische Zusammensetzung **10** der Arbeitsbeispiele 1 bis 16 B-Site-reichhaltig, d. h. $A/B = 0,95$ bis $0,98$ (Element B liegt im Überschuss vor). Aus diesem Grund ist die Reproduzierbarkeit der piezoelektrischen Eigenschaft gegeben, so dass eine industriell stabile piezoelektrische Eigenschaft erhalten wird.

[0041] Schließlich können mit den Ausführungsformen dieser Erfindung die folgenden Effekte erzielt werden.

(1) Die piezokeramische Zusammensetzung **10** der Arbeitsbeispiele 1 bis 16 der Ausführungsform dieser Erfindung hat ein Zusammensetzungsverhältnis, enthaltend die heterogene Phase $A_sB_tO_u$, wobei das Intensitätsverhältnis v der Beugungsintensität $I_{\max}$ im Bereich von $0 < v \leq 0,088$ liegt (siehe Tabelle 3). Die andere heterogene Phase $A_6B_{10,8}O_{30}$ wird mit einem Gewichtsverhältnis w von $1\% < w \leq 6,0\%$ hergestellt. Dadurch wird möglich, die piezokeramische Zusammensetzung **10** mit einer vorteilhaften Eigenschaft und einer radialen elektromechanischen Kopplungskoeffizient K_p von $0,4$ oder mehr zu erhalten, wodurch eine industriell stabile piezoelektrische Eigenschaft erzielt wird, um eine piezokeramische Zusammensetzung **10** mit einem Prozessfähigkeitsindex C_{pk} von $1,33$ oder mehr unter dem Produktstandard der elektromechanischen Kopplungskoeffizient K_p $0,4$ oder mehr zu erhalten. Bei Unregelmäßigkeit in Bezug auf die piezokeramische Zusammensetzung **10** schwankt das Produktionsverhältnis der heterogenen Phase $A_sB_tO_u$, was die Eigenschaft zwar weniger stark beeinflusst, jedoch wird die Schwankung der A-Site-Defekte auf der Hauptphase (Einzelfase) verringert. Anders ausgedrückt, wird das Produktionsverhältnis der heterogenen Phase $A_sB_tO_u$, was die Eigenschaft weniger stark beeinflusst, aufgrund einer unregelmäßigen Sinterung und einer Formelabweichung, bedingt durch die Unregelmäßigkeit im Hinblick auf Temperatur und Atmosphäre innerhalb des Brennofens mäßig, wodurch die Formelabweichung des A/B-Verhältnisses auf der Hauptphase (Einzelfase) (die kristalline Phase der Perowskit-Struktur, die als ABO_3 ausgewiesen ist, kontrolliert wird, was die Sinterung und die Eigenschaft der piezokeramischen Zusammensetzung **10** dahingehend stark beeinflusst, dass sie im Brennofen gänzlich zum Zustand gesintert werden kann, in dem die A-Site-Defekte auf der Hauptphase (Einzelfase) beinahe ein Maximum erreichen, wodurch die Eigenschaft der Unregelmäßigkeit der piezokeramischen Zusammensetzung **10** verringert wird, so dass sie bei hoher Effizienz in Massen produziert werden kann.

(2) In Bezug auf die piezokeramische Zusammensetzung **10** der Arbeitsbeispiele 1 bis 16 der Ausführungsform (dieser Erfindung) werden die metallischen Elemente Bi und Fe, wenn sie gänzlich aus Arbeitsbeispiel 1, zum Zusammensetzungsverhältnis z im Bereich von $0 < z \leq 0,02$ hinzugefügt, wodurch die piezokeramische Zusammensetzung **10** mit einer guten elektrischen Eigenschaft erhalten wird, sogar wenn bei Element B ein Ta-Mangel der Fall ist. Ta ist ein im Vergleich zu den anderen B-Elementen Nb oder Sb relativ kostspieliges Element, so dass eine Herstellung der piezokeramischen Zusammensetzung **10** ohne Ta die Herstellungskosten senkt. Insbesondere wurde die piezokeramische Zusammensetzung **10** der Arbeitsbeispiele 6, 9, 11 und 12 ohne Ta formuliert, so dass die heterogene Phase $A_6B_{10,8}O_{30}$ ein Gewichtsverhältnis (w) im Bereich von $1,0\% \leq w \leq 2,2\%$ aufweist, wobei die elektromechanische Kopplungseffizienz K_p mit $0,48$ oder mehr antizipiert wird, aber tatsächlich mit $0,0008$ oder weniger bestimmt wird, wodurch die Eigenschaft der Unregelmäßigkeit kontrolliert und somit der Prozessfähigkeitsindex C_{pk} auf $1,33$ oder mehr gesteigert wird.

(3) Die piezokeramische Zusammensetzung **10** aus den Arbeitsbeispielen 1 bis 16 der Ausführungsform (dieser Erfindung) enthält Li als Element A gegen K und Na bei einer Rate von $1/10$ oder weniger. Somit wird die Rate von Li, bei dem es sich um ein relativ kostspieliges Material handelt, auf $1/10$ oder weniger verringert, wodurch die Herstellungskosten der piezokeramischen Zusammensetzung **10** gesenkt werden.

Die zweite Ausführungsform

[0042] Die zweite Ausführungsform dieser Erfindung, die im Folgenden beschrieben wird, ist das Verfahren zum Herstellen der piezokeramischen Zusammensetzung **10**. Unter Bezugnahme auf die zweite Ausführungsform wird das temporär gesinterte Pulver, das nach dem temporären Brennen erhalten wurde, einer Röntgenbeugungsanalyse unterzogen, wobei danach eine Einstellung der Zusammensetzung auf Basis der Analyseergebnisse erfolgt. Im Folgenden wird ein Verfahren zum Herstellen der Ausführungsformen dieser Erfindung beschrieben.

[0043] Unter Bezug auf die erste Ausführungsform wird zunächst das Basispulver, das die metallischen Elemente enthält, vermischt, um eine Aufschlammung zu erhalten. Nach dem Trocknen wird die Aufschlammung temporär für 3 h bei 900°C gesintert (der Prozess der temporären Sinterung). Die mit dieser temporären Sinterung erhaltene Zusammensetzung wird in einem Mörser zerkleinert, um ein Pulver mit einem Durchmesser von $10\text{ }\mu\text{m}$ oder weniger zu erhalten. Danach wird das Pulver einer Röntgenbeugungsanalyse unterzogen, um ein Röntgenbeugungsprofil zu erhalten (der Röntgenbeugungsprozess). Das Messverfahren der Röntgen-

beugungsanalyse ist das gleiche wie bei der ersten Ausführungsform. **Fig. 3** zeigt Beispiele für das Röntgenbeugungsprofil des temporär gesinterten Pulvers, das gemäß dem Zusammensetzungsverhältnis der Arbeitsbeispiele 1 und 2 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 7 hergestellt wurde.

[0044] Die Einstellung der Zusammensetzung erfolgt auf Basis des Röntgenbeugungsprofils durch Dispensieren der heterogenen temporär gesinterten Pulver, um das gewünschte Produktionsverhältnis der heterogenen Phase $A_5B_tO_u$ zu erhalten. Danach erfolgt das tatsächliche Sintern bei 1000 bis 1200°C.

[0045] Unter Bezugnahme auf das Materialsystem der Ausführungsform dieser Erfindung bleibt beim temporären Sintern der hergestellten Zusammensetzung bei 800°C, um einen B-Site-Überschuss zu erhalten, wenig nicht-reagiertes Material zurück. Die kristalline Phase ABO_3 kann viele Zusammensetzungen enthalten, jedoch werden die heterogenen Phasen $A_6B_{10,8}O_{30}$, $A_4B_6O_{17}$ oder dergleichen produziert, je nach Ausgeglichenheit des gesamten A/B-Verhältnisses. Wenn kein nicht-reagiertes Material zurückbleibt, wird die Unregelmäßigkeit der Zusammensetzung, die durch das Streuen von Element A (z. B. Kalium) verursacht wird, nach dem Prozess des temporären Sinterns verringert. Somit scheint zwischen dem Produktionsverhältnis der heterogenen Phase $A_5B_tO_u$ des temporär gesinterten Pulvers und dem Produktionsverhältnis der heterogenen Phase $A_5B_tO_u$ des nach dem Sintern erhaltenen Körpers eine hohe Korrelation zu bestehen. Aus diesem Grund können die Messungen des Röntgenbeugungsprofils des temporär gesinterten Pulvers prognostizieren, ob die richtige piezoelektrische Eigenschaft bereitgestellt wird, wenn die piezokeramische Zusammensetzung **10** unter Verwendung des temporär gesinterten Pulvers hergestellt wird.

[0046] Unter Verwendung des temporär gesinterten Pulvers prognostiziert das Ergebnis des Röntgenbeugungsprofils, dass das Produktionsverhältnis der heterogenen Phase $A_5B_tO_u$ außerhalb des vorteilhaften Bereichs liegen wird, wodurch die piezoelektrische Eigenschaft verschlechtert wird, so dass die Zusammensetzung eingestellt werden sollte, um das entsprechende A/B-Verhältnis zu erhalten. Wie in den Tabellen 1 bis 3 gezeigt, wird insbesondere beispielsweise das temporär gesinterte Pulver der Vergleichsbeispiele 2 und 5 hergestellt. Die Röntgenbeugung des temporär gesinterten Pulvers prognostiziert, dass das Pulver aus Vergleichsbeispiel 2 keine heterogene Phase $A_5B_tO_u$ enthält, wodurch die piezoelektrische Eigenschaft schlecht bleibt.

[0047] Zunächst werden die beiden oben genannten temporär gesinterten Pulver bei einem Verhältnis von 1:1 (Gewicht) vermischt und danach wird das Gemisch für 6 h kugelmahlen. Danach werden ein Bindemittel und Polyvinylalkohol hinzugefügt, um das Gemisch zu palettieren. Nach der Palettierung entspricht der Herstellungsprozess jenem der oben genannten Ausführungsform (aus den Arbeitsbeispielen 1 bis 16).

[0048] Die piezokeramische Zusammensetzung **10** wird wie das Arbeitsbeispiel 17 und deren Röntgenbeugungsprofil wie in **Fig. 4** hergestellt. Das angenommene Ergebnis des Produktionsverhältnisses der heterogenen Phase $A_5B_tO_u$, das auf dem Röntgenbeugungsprofil basiert, ist in Tabelle 4 gezeigt, Tabelle 5 zeigt deren piezoelektrische Eigenschaft.

Tabelle 4

	Intensitätsverhältnis der Röntgenbeugungsspitze			$A_6B_{10,8}O_{30}$ Produktionsverhältnis w (Gew.-%)
	$I_{\max}$ ($2\theta = 29,3^\circ$)	$I_{\max}$ ($2\theta = 31,8^\circ$)	$v = I_{\max}(2\theta = 29,3^\circ) / I_{\max}(2\theta = 31,8^\circ)$	
Arbeitsbeispiel 17	2831	72026	0,0393	1,8

Tabelle 5

	Elektrische Eigenschaft bei 25°C (°C)	Eigenschaft der Unregelmäßigkeit der gleichen Charge	Prozessfähigkeitindex C_{pk}

	Kp	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$\tan\delta$	Standard- abweichung von Kp	
Arbeitsbeispiel 17	0,463	1539	0,0180	0,0008	26,25

[0049] Die piezokeramische Zusammensetzung **10**, die mit dem temporär gesinterten Pulver aus den Vergleichsbeispielen 2 und 5 hergestellt wurde, bot keine vorteilhafte piezokeramische Eigenschaft. Im Gegensatz dazu zeigt das Arbeitsbeispiel 17, das durch Vermischen der temporär gesinterten Pulver aus den Vergleichsbeispielen 2 und 5 hergestellt wurde, ein Produktionsverhältnis w der heterogenen Phase $A_5B_tO_u$ von 1,8 Gew.-%, das in den geeigneten Bereich fällt. Somit bestätigt das Arbeitsbeispiel 17, dass der elektromechanische Kopplungskoeffizient K_p 0,4 oder mehr ist und eine vorteilhafte piezoelektrische Eigenschaft sowie einen hohen Prozessfähigkeitsindex C_{pk} aufweist.

[0050] Bei der Herstellung der Ausführungsform dieser Erfindung gemäß dem obigen Verfahren kann aufgrund der Unregelmäßigkeit der Zusammensetzung, die während der Stufe des temporären Sinterns auftritt, prognostiziert werden, dass der Erhalt der piezokeramischen Zusammensetzung **10** mit einer vorteilhaften piezoelektrischen Eigenschaft unmöglich ist. Sogar wenn ein gewisser Faktor eine Unregelmäßigkeit der Zusammensetzung einer Produktionscharge temporär gesinterten Pulvers bewirkt, kann ein anderes temporär gesintertes Pulver mit dem Originalpulver entsprechend vermischt werden, um eine effiziente Nutzung zu ermöglichen, so dass die piezokeramische Zusammensetzung **10** nicht verschwendet wird.

[0051] Jede Ausführungsform dieser Erfindung kann wie unten modifiziert werden.

- Die Arbeitsbeispiele 1 bis 17 jeder Ausführungsform dieser Erfindung umfassen Element A und die Elemente K (Kalium), Na (Natrium) und L (Lithium), ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, und umfassen vorzugsweise Element A und eines oder mehrere dieser.
- Jede Ausführungsform enthält die heterogene Phase $A_5B_tO_u$, aber ist nicht auf die kristallinen Phasen $A_6B_{10,8}O_{30}$ und $A_4B_6O_{17}$ als die heterogene Phase $A_5B_tO_u$ begrenzt, sondern umfasst ebenfalls: (a) $A_6B_{10,88}O_{30}$, (b) $A_{5,75}B_{10,85}O_{30}$, (c) $A_{2,6}B_{11,6}O_{30}$, (d) A_3B_{8O21} , (e) $A_2B_8O_{21}$ oder dergleichen. Anders ausgedrückt ist die heterogene Phase $A_5B_tO_u$ ein Oxidationsmittel, das als Zusammensetzungsformel $A_5B_tO_u$ (s, t und u = Molverhältnis) ausgewiesen ist, und enthält Element B in der 1,5-fachen Menge, aber weniger als die 4,0-fache Menge als an Element A.
- Bei der zweiten Ausführungsform dieser Erfindung wird die Zusammensetzung eingestellt, ist aber nicht auf den Zweck des Erhaltens des gewünschten Produktionsverhältnisses der heterogenen Phase $A_5B_tO_u$ beschränkt. Beispielsweise kann eine weitere Einstellung der Zusammensetzung erfolgen, um die gewünschte Intensität der Hauptspitze der heterogenen Phase $A_5B_tO_u$ zu erhalten.
- Die zweite Ausführungsform dieser Erfindung stellt ein Beispiel für das temporär gesinterte Pulver dar, das im A/B-Verhältnis (von 1,00 (Vergleichsbeispiel 2) und von 0,94 (Vergleichsbeispiel 5)) vermischt ist. Allerdings umfassen die Bestandteile, die für eine Einstellung der Zusammensetzung verwendet werden, nicht nur K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Sb_2O_3 oder dergleichen, die als das Basispulver verwendet werden, sondern auch die chemischen Verbindungen $A_6B_{10,8}O_{30}$, $A_4B_6O_{17}$ oder dergleichen, die durch temporäres Sintern nach Herstellen und Vermischen der obigen Materialien erhalten werden.
- Jede Ausführungsform dieser Erfindung enthält die zusätzlichen metallischen Elemente Bi und Fe in einem Verhältnis von 1:1, das entsprechend angepasst werden kann. Andere metallische Elemente umfassen Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Sr, Mo, Ag, Ba oder dergleichen. Darüber hinaus kann eine Kombination von Elementen, die aus den obigen ausgewählt sind, zur piezokeramischen Zusammensetzung **10** hinzugefügt werden, um die gleiche Wirkung wie bei den oben genannten Ausführungsformen zu erhalten.
- Zusätzlich zu den in den Ansprüchen dieser Erfindung beschriebenen technischen Ideen werden im Folgenden weitere technische Ideen zu jeder Ausführungsform beschrieben.

(1) Die piezokeramische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 ist dadurch gekennzeichnet, dass als das oben genannte Element A die Elemente K, Na und Li enthalten sind.

(2) Die piezokeramische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 ist dadurch gekennzeichnet, dass als das oben genannte Element A das Element Li in einem Verhältnis von 1/10 oder weniger im Vergleich zu den Elementen K und Na enthalten ist.

(3) Die piezokeramische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 ist dadurch gekennzeichnet, dass sie eine alkalische niobatbasierte Zusammensetzung ist, die zumindest Nb als das oben genannten Element B enthält, ausgewählt aus Nb, Ta und Sb.

(4) Die piezokeramische Zusammensetzung nach Anspruch 4 ist dadurch gekennzeichnet, dass die oben genannten metallischen Elemente Bi und Fe in einem Verhältnis von 1:1 vorliegen.

- (5) Die piezokeramische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 ist dadurch gekennzeichnet, dass sie Elemente A und B im Verhältnis A/B von 0,95 oder mehr, aber weniger als 0,98 umfasst.
- (6) Die piezokeramische Zusammensetzung nach Anspruch 3 ist dadurch gekennzeichnet, dass sie im oben genannten Verhältnis von $1,0\% \leq w \leq 2,2\%$ (Gewicht) hergestellt wird.
- (7) Die piezokeramische Zusammensetzung nach Anspruch 4 ist dadurch gekennzeichnet, dass sie die oben genannten zusätzlichen metallischen Elemente des Zusammensetzungsverhältnisses z im Bereich von $0,04 \leq z \leq 0,16$ umfasst.
- (8) Das Verfahren zum Herstellen der piezokeramischen Zusammensetzung nach Anspruch 5 ist dadurch gekennzeichnet, dass das oben genannte Verfahren zum Einstellen der Zusammensetzung durch Vermischen von calciniertem Pulver mit einem hohem Produktionsverhältnis mit jenem mit einem geringen Produktionsverhältnis auf der unterschiedlichen Phase durchgeführt wird.
- (9) Das Verfahren zum Herstellen der piezokeramischen Zusammensetzung nach Anspruch 5 ist dadurch gekennzeichnet, dass das oben genannte Einstellungsverfahren (Einstellung der Zusammensetzung) bei der Bestimmung des gewünschten Produktionsverhältnisses der heterogenen Phase $A_sB_tO_u$ auf Basis des Röntgenbeugungsprofils durchgeführt wird.
- (10) Das Verfahren zum Herstellen der piezokeramischen Zusammensetzung nach Anspruch 5 ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Einstellung der Zusammensetzung durchgeführt wird, um das Intensitätsverhältnis v der Beugungsintensität $I_{\max}$ ($2\theta = 29,3^\circ$) der Spitze, die die heterogene Phase nahe $2\theta = 29,3^\circ$ zeigt, zu erhalten, und um die Beugungsintensität $I_{\max}$ ($2\theta = 31,8^\circ$) der Hauptspitze, die die Hauptphase (Einzelphase) nahe $2\theta = 31,8^\circ$ zeigt, und v im Bereich von $0 < v \leq 0,088$ zu erhalten.
- (11) Die piezokeramische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 ist dadurch gekennzeichnet, dass die heterogene Phase der kristallinen Struktur, die nicht zur Perowskit-Struktur gehört und als Formel $A_sB_tO_u$ ($s < t < u$) ausgewiesen ist, eine kristalline Struktur vom Wolfram-Bronze-Typ ist.

Bezugszeichenliste

10 Piezokeramische Zusammensetzung

Patentansprüche

1. Piezokeramische Zusammensetzung, umfassend eine kristalline Phase einer Perowskit-Struktur, die als Formel ABO_3 ausgewiesen ist, wobei Element A aus einem oder mehreren Elementen besteht, die aus K (Kalium), Na (Natrium) und Li (Lithium) ausgewählt sind, und wobei Element B aus einem oder mehreren Elementen besteht, die aus Nb (Niob), Ta (Tantal) und Sb (Antimon) ausgewählt sind, wobei die Elemente A und B andere Elemente als Zusatzstoffe enthalten, wobei ein Röntgenbeugungsprofil der Pulverprobe, die zerkleinert wird, bis die Partikel der piezokeramischen Zusammensetzung einen Durchmesser von 10 μm oder weniger haben, eine Beugungsspitze aufweist, das das Vorhandensein der Hauptphase (Einzelphase) sowie einer heterogenen Phase einer kristallinen Struktur indiziert, die als Formel $A_sB_tO_u$ ($s < t < u$) ausgewiesen ist, aber nicht zur Perowskit-Struktur gehört (im Folgenden als heterogene Phase $A_sB_tO_u$ ausgewiesen), wobei das Intensitätsverhältnis (v) = $I_{\max}(2\theta = 29,3^\circ)/I_{\max}(2\theta = 31,8^\circ)$ und als $0 < v \leq 0,088$ definiert ist, wobei das Verhältnis der Hauptspitzenbeugungsintensität indiziert, dass die oben genannte heterogene Phase nahe $2\theta = 29,3^\circ$ ist, und dass die Hauptspitzenbeugungsintensität nahe $I_{\max}(2\theta = 31,8^\circ)$ ist.
2. Piezokeramische Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die heterogene Phase ein Oxid ist, das mehr als die 1,5-fache Menge, aber weniger als die 4,0-fache Menge an Element B als an Element A umfasst.
3. Piezokeramische Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die heterogene Phase ein Oxid ist, das als $A_6B_{10,8}O_{30}$ ausgewiesen ist, mit einem Gewichtsverhältnis (w) von $0\% < w \leq 6,0\%$.
4. Piezokeramische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das oben genannte Gemisch aus hinzugefügten metallischen Elementen Bi (Bismut) und Fe (Eisen) wie in Formel (1 minus z) $ABO_3 + (0,5Bi_2O_3 + 0,5Fe_2O_3)$ beschrieben ist, wobei das Gesamtverhältnis der Zusammensetzung eins (1) ist, und wobei z im Bereich von $0 < z \leq 0,02$ liegt.
5. Verfahren zum Herstellen der piezokeramischen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, indem ein Prozess der temporären Sinterung und danach ein Prozess der Hauptsinterung durchgeführt wird, (nach dem Prozess der temporären Sinterung) **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Röntgenbeugungsprozess durchgeführt wird, um ein Röntgenbeugungsprofil des temporär gesinterten Pulvers zu erhalten, das durch

Zerkleinern der Zusammensetzung erzielt wird, und dass ein Prozess zur Einstellung der Zusammensetzung gemäß dem im Röntgenbeugungsprozess identifizierten Zusammensetzungsverhältnisses durchgeführt wird, und dass der Prozess der Hauptsinterung auf Basis des Röntgenbeugungsprofils unter Verwendung des temporär gesinterten Pulvers, das den Prozess zur Einstellung der Zusammensetzung durchlaufen hat, durchgeführt wird.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG.1

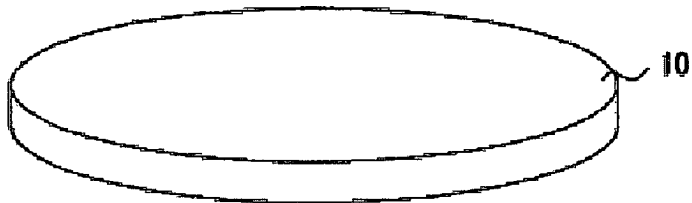


FIG.2

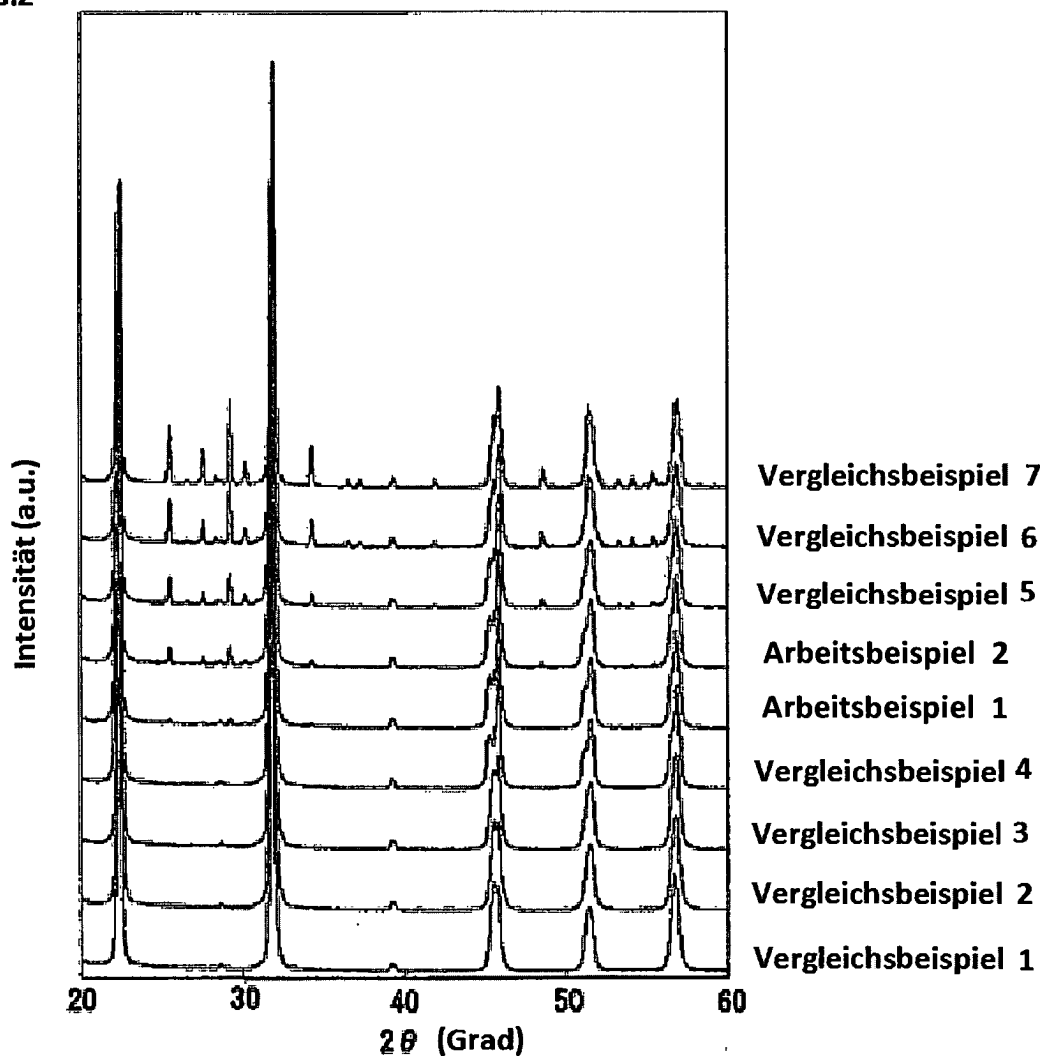


FIG.3

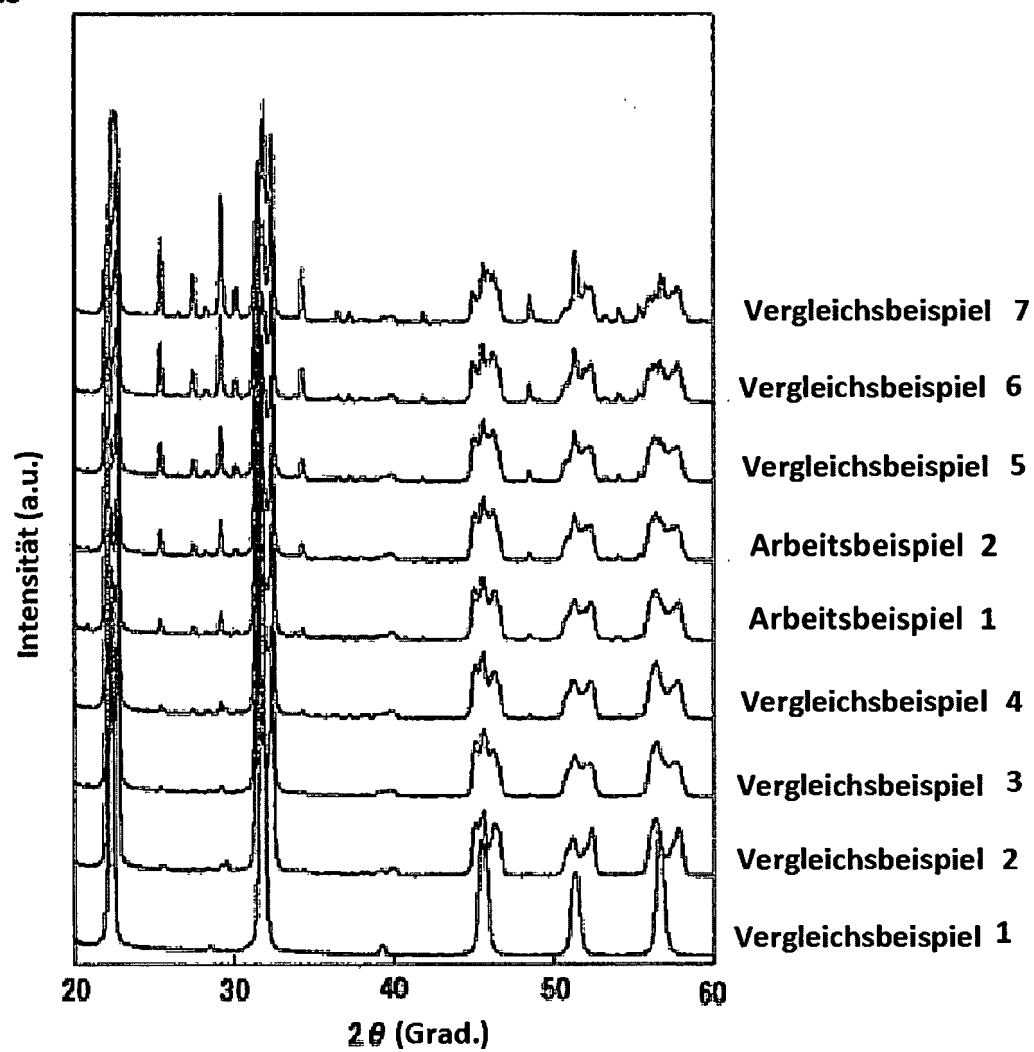


FIG.4

