

(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  
11. Oktober 2007 (11.10.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2007/113189 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
C04B 35/495 (2006.01) H01L 41/187 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/052983
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
28. März 2007 (28.03.2007)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2006 015 042.2 31. März 2006 (31.03.2006) 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): CARDIN, Aurelie [FR/DE]; Rosenheimer Landstr. 69, 85521 Ottobrunn (DE). SCHUH, Carsten [DE/DE]; Heideweg 9, 85598 Baldham (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LEAD-FREE PIEZOCERAMIC MATERIAL WITH COPPER DOPING, METHOD FOR PRODUCING A PIEZOCERAMIC COMPONENT WITH THE MATERIAL AND USE OF THE COMPONENT

(54) Bezeichnung: BLEIFREIER PIEZOKERAMISCHER WERKSTOFF MIT KUPFERDOTIERUNG, VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES PIEZOKERAMISCHEN BAUTEILS MIT DEM WERKSTOFF UND VERWENDUNG DES BAUTEILS

(57) Abstract: The invention relates to a piezoceramic material with the composition  $A_aCu_cNb_1.bBbO_3$ , where A is at least one alkali metal with an alkali component a, c is a copper component and B is at least one multivalent dopant selected from the group comprising cobalt, iron, germanium, manganese and tin, with a doping component b and with the following relationships applying:  $a > 0$ ,  $c > 0$  and  $0 < b < 1$ . For example, copper and germanium are each contained with 0.2 mol%. Also provided is a method for producing a piezoceramic component with the piezoceramic material, comprising the following method steps: a) providing a green body with an initial piezoceramic composition of the piezoceramic material and b) heat-treating the green body, the piezoceramic material of the component being produced from the initial piezoceramic composition. The heat treatment comprises calcining and/or sintering the piezoceramic composition. The resultant piezoceramic material has good piezoelectric properties, for example a  $d_{33}$  coefficient of approximately 200 pm/V and a Curie temperature of approximately 350°C. The piezoceramic component is, for example, an ultrasonic transducer or a piezoceramic bending transducer. In particular, the piezoceramic component is a multilayer piezo actuator, which is used for activating a fuel valve of an internal combustion engine of a motor vehicle.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen piezokeramischer Werkstoff mit der Zusammensetzung  $A_aCu_cNb_1.bBbO_3$  angegeben, wobei A mindestens ein Alkalimetall mit einem Alkalianteil a ist, c ein Kupferanteil ist, und B mindestens ein aus der Gruppe Kobalt, Eisen, Germanium, Mangan und Zinn ausgewählte mehrwertige Dotierung mit einem Dotierungsanteil b ist und folgende Zusammenhänge gelten:  $a > 0$ ,  $c > 0$  und  $0 < b < 1$ . Beispielsweise sind Kupfer und Germanium mit je 0,2 mol% enthalten. Daneben wird 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 Wärmebehandeln umfasst ein Kalzinieren und/oder ein Sintern der piezokeramischen Zusammensetzung. Der resultierende piezokeramische Werkstoff zeigt gute piezoelektrische Eigenschaften, beispielsweise einen  $d_{33}$ -Koeffizienten von etwa 200 pm/V und eine Curie-Temperatur von etwa 350°C. Das piezokeramische Bauteil ist beispielsweise ein Ultraschallwandler oder ein piezokeramischer Biege wandler. Insbesondere ist das piezokeramische Bauteil ein Vielschicht-Piezoaktor, der zur Ansteuerung einer Kraftstoffventils einer Brennkraftmaschine eines Kraftfahrzeugs eingesetzt wird.

WO 2007/113189 A1



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## Beschreibung

Bleifreier piezokeramischer Werkstoff mit Kupferdotierung,  
Verfahren zum Herstellen eines piezokeramischen Bauteils mit  
5 dem Werkstoff und Verwendung des Bauteils

Die Erfindung betrifft einen bleifreien piezokeramischen  
Werkstoff mit Kupferdotierung, ein Verfahren zum Herstellen  
eines piezokeramischen Bauteils mit dem Werkstoff und eine  
10 Verwendung des Bauteils.

Bleihaltige piezokeramische Werkstoffe auf der Basis des bi-  
nären Mischsystems von Bleizirkonat und Bleititanat, so ge-  
nanntes Bleizirkonattitanat ( $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ , PZT), werden der-  
zeit wegen ihrer exzellenten mechanischen und piezoelektri-  
schen Eigenschaften, beispielsweise hohe Curietemperatur  $T_c$   
von über  $300^\circ \text{C}$  oder hoher  $d_{33}$ -Koeffizient im Groß- und  
Kleinsignalbereich, in vielen Bereichen der Technik einge-  
setzt. Piezokeramische Bauteile mit diesen Werkstoffen sind  
20 beispielsweise Biegewandler, Vielschichtaktoren und Ultra-  
schallwandler. Diese Bauteile werden in der Aktorik, der Me-  
dizintechnik, der Ultraschalltechnik oder der Automobiltech-  
nik eingesetzt.

25 Im Hinblick auf eine verbesserte Umweltverträglichkeit sollen  
zukünftig bleifreie piezokeramische Werkstoffe zum Einsatz  
kommen. Aus US 6,884,364 B2 ist beispielsweise ein bleifreier  
piezokeramischer Werkstoff mit guten piezoelektrischen Eigen-  
schaften bekannt. Der Werkstoff weist eine Perowskit-Phase  
30 auf, die auf dem System Kalium-Natrium-Niobat (KNN) basiert.  
Die Summenformel der Perowskit-Phase lautet beispielsweise  
 $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,97}(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})\text{O}_3$ . KNN ist mit Tantal dotiert. Neben  
der Perowskit-Phase ist mindestens eine weitere Phase im pie-  
zokeramischen Werkstoff enthalten. Diese weitere Phase weist  
35 Kupfer auf. Die Summenformel der weiteren Phase lautet bei-  
spielsweise  $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$ . Diese Phase fungiert als Sinterhilfe  
beim Herstellen des piezokeramischen Werkstoffs. Allerdings  
darf der Kupferanteil am Gesamtsystem nicht zu hoch sein. Bei

Zugabe von über 2 mol% Kupfer stellen sich unerwünscht hohe dielektrische Verluste ein, so dass Kupfer als Sinterhilfsmittel nur bedingt eingesetzt werden kann.

- 5 Aufgabe der Erfindung ist es, eine Alternative zum bekannten, bleifreien piezokeramischen Werkstoff anzugeben, der ähnlich gute piezoelektrische Eigenschaften aufweist.

Zur Lösung der Aufgabe wird ein piezokeramischer Werkstoff  
10 mit der Zusammensetzung  $A_aCu_cNb_{1-b}B_bO_3$  angegeben, wobei A mindestens ein Alkalimetall mit einem Alkalianteil  $a$  ist,  $c$  ein Kupferanteil ist, und B mindestens eine aus der Gruppe Kobalt, Eisen, Germanium, Mangan und Zinn ausgewählte mehrwertige Dotierung mit einem Dotierungsanteil  $b$  ist und folgende  
15 Zusammenhänge gelten:  $a > 0$ ,  $c > 0$  und  $0 < b < 1$ . Die Anteile sind molare Anteile. Die Dotierungen liegen als drei- oder vierwertige Metalle vor.

Es hat sich gezeigt, dass ein relativ hoher Kupferanteil gewählt werden kann, wenn gleichzeitig die aufgeführten drei- und vierwertigen Elemente zugesetzt werden. Als besonders vorteilhaft hat sich dabei die Zugabe von Germanium herausgestellt.

25 Gemäß einer besonderen Ausgestaltung gilt folgender Zusammenhang:  $0,5 \leq c/b \leq 1,5$ . Beispielsweise beträgt das Verhältnis 1. Kupfer und die Dotierung sind mit gleichen Anteilen vorhanden.

30 Der Kupferanteil kann relativ hoch gewählt werden. Gleichwohl ist es vorteilhaft, den Anteil nicht zu hoch zu wählen. Besonders vorteilhaft ist es, wenn der Anteil unter 5 mol% liegt. Gemäß einer besonderen Ausgestaltung gilt daher folgender Zusammenhang:  $0,001 \leq c \leq 0,05$ . Insbesondere beträgt  
35 dabei der Kupferanteil  $c$  über 0,005. In einer besonderen Ausgestaltung gilt folgender Zusammenhang:  $c = b = 0,02$ . Dies bedeutet, dass Kupfer und die Dotierung zu je 2 mol% vorhanden sind. Mit diesen Anteilen werden insbesondere für Germa-

nium als Dotierung sehr gute piezoelektrische Eigenschaften erzielt.

Das Alkalimetall kann Lithium sein. In einer besonderen Aus-  
5 gestaltung ist das Alkalimetall A aus der Gruppe Natrium und  
Kalium ausgewählt. Dabei gelten folgende Zusammenhänge:  $K_1-$   
 $xNa_x$  und  $0 \leq x \leq 1$ . Beispielsweise beträgt  $x$  0,5. Kalium und  
Natrium sind zu gleichen Anteilen enthalten.

10 Neben den genannten drei- und vierwertigen Metallen können  
weitere Dotierstoffe enthalten sein. Diese Dotierstoffe sind  
beispielsweise Seltenerdmetalle. Als Seltenerdmetall kann da-  
bei ein beliebiges Element der Lanthaniden- oder Actiniden-  
Gruppe eingesetzt werden, beispielsweise Europium, Gadolini-  
15 um, Lanthan, Neodym, Praseodym und Samarium. Weitere, spe-  
zielle Dotierungen, beispielsweise Antimon in der Perowskit-  
Phase oder Tantal in der Wolframbronze-Phase sind ebenfalls  
denkbar.

20 In einer besonderen Ausgestaltung beträgt ein molarer Bleian-  
teil an der piezokeramischen Zusammensetzung unter 0,1 mol.%  
und insbesondere unter 0,01 mol.%. Dies bedeutet, dass im We-  
sentlichen keine Bleiionen enthalten. Dies gilt für vorzugs-  
weise für alle, im piezokeramischen Werkstoff enthaltenen,  
25 festen Phasen (z.B. eine Perowskit-Phase).

Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren  
zum Herstellen eines piezokeramischen Bauteils mit dem piezo-  
keramischen Werkstoff mit folgenden Verfahrensschritten ange-  
30 geben: a) Bereitstellen eines Grünkörpers mit einer piezoke-  
ramischen Ausgangszusammensetzung des piezokeramischen Werk-  
stoffs und b) Wärmebehandeln des Grünkörpers, wobei aus der  
piezokeramischen Ausgangszusammensetzung der piezokeramische  
Werkstoff des Bauteils entsteht. Der Grünkörper ist ein Form-  
35 körper, der beispielsweise aus homogen vermischten, zusammen  
verpressten Oxiden der angegebenen Metalle besteht. Ebenso  
kann der Grünkörper ein organisches Additiv aufweisen, 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 (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 des sich bildenden piezokeramischen Werkstoffs.

Zum Bereitstellen des Grünkörpers wird gemäß einer besonderen Ausgestaltung ein Mischen pulverförmiger, oxidischer Metallverbindungen der der Metalle Alkalimetall A, Kupfer, Niob und der Dotierung B zum Bilden der piezokeramischen Ausgangszusammensetzung durchgeführt. Dabei können neben Oxiden der Metalle, beispielsweise Nioboxid ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) und Kupferoxid ( $\text{CuO}$ ), auch Vorstufen der Oxide der Metalle, beispielsweise Carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) oder Oxalate eingesetzt werden. Beide Arten von Metallverbindungen, also die Vorstufen der Oxide sowie die Oxide selbst, können als oxidische Metallverbindungen bezeichnet werden.

Die Pulver der oxidischen Metallverbindungen können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise nach dem 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 hierfür sind Natriumnioobat ( $\text{NaNbO}_3$ ) oder Kaliumnioobat ( $\text{KNbO}_3$ ). Zum Bereitstellen dieser Mischoxide kann auch auf die oben erwähnten Verfahren zum Herstellen der oxidischen Metallverbindungen zurückgegriffen 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.

Die Aufarbeitung der Metalloxide mit der Überführung in den  
5 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 Form einer homogenen Mischung der Metalloxide. Anschließend  
10 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 feinen Piezokeramikpulver im Formgebungsprozess ein keramischer  
15 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.

20 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 piezokeramische Ausgangszusammensetzung auf. Nachfolgendes  
25 Sintern führt zum piezokeramischen Bauteil mit dem piezokeramischen Werkstoff.

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung wird ein piezokeramischer Bauteil mit mindestens einem Piezoelement hergestellt,  
30 das eine Elektrodenschicht mit Elektrodenmaterial, mindestens eine weitere Elektrodenschicht mit einem weiteren Elektrodenmaterial und mindestens eine zwischen den Elektrodenschichten angeordnete Piezokeramikschicht mit dem piezokeramischen Werkstoff aufweist. Ein einziges Piezoelement stellt die  
35 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 Elekt-

rodenmaterialien können dabei gleich oder unterschiedlich sein. Durch nachfolgendes Entbindern und Sintern resultiert das Piezoelement.

5 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  
10 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  
15 ebenfalls möglich, beispielsweise eine Legierung aus Silber und Palladium.

Das Sintern zum piezokeramischen Werkstoff kann sowohl in reduzierender oder oxidierender Sinteratmosphäre durchgeführt  
20 werden. In einer reduzierenden Sinteratmosphäre ist nahezu kein Sauerstoff vorhanden. Ein Sauerstoffpartialdruck 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.

25 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 Biege-  
30 wandler, piezokeramischer Vielschichtaktor, piezokeramischer Transformator, piezokeramischer Motor und piezokeramischer Ultraschallwandler ausgewählt. Das Piezoelement ist beispielsweise Bestandteil eines piezoelektrischen  
35 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 durch das  
5 oben beschriebene Verfahren ein monolithischer piezokerami-  
scher Vielschichtaktor. Dieser piezokeramische Vielschichtak-  
tor wird vorzugsweise zur Ansteuerung eines Kraftstoffein-  
spritzenventils einer Brennkraftmaschine eingesetzt. Durch die  
stapelförmige Anordnung der Piezoelemente ist auch, bei ge-  
10 eigneter Dimensionierung und Form, ein piezokeramischer Ult-  
raschallwandler zugänglich. Der Ultraschallwandler wird bei-  
spielsweise in der Medizintechnik oder zur Materialprüfung  
eingesetzt.

15 Zusammenfassend ergeben sich mit der Erfindung folgende Vor-  
teile:

- Es ist ein piezokeramischer Werkstoff zugänglich, der  
kein bzw. nahezu kein Blei aufweist.  
20
- Der piezokeramische Werkstoff weist sehr gute piezo-  
elektrische Eigenschaften auf. Dies betrifft beispiels-  
weise eine relativ hohe Dehnung ( $d_{33}$ -Koeffizient) im  
Klein- und Großsignalbereich oder die Curietemperatur  
25  $T_c$ , die bei über  $200^\circ\text{C}$  liegt.

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

Figur 1 zeigt ein keramisches Piezoelement in einem seitli-  
chen Querschnitt.

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

Der piezokeramische Werkstoff der Ausführungsbeispiele ist jeweils wie folgt erhältlich: Zunächst wird ein Grünkörper mit einer piezokeramischen Ausgangszusammensetzung bereitgestellt. Dazu wird ein Mischen pulverförmiger, oxidischer Metallverbindungen (Ausgangspulver) durchgeführt. Diese oxidischen Metallverbindungen sind die Mischoxide  $\text{NaNbO}_3$  und  $\text{KNbO}_3$ , sowie  $\text{CuO}$  und  $\text{GeO}_2$ .

Gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel (I) werden die Ausgangspulver mit entsprechenden Anteilen für die formale Zusammensetzung  $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{Cu}_{0,02}(\text{Nb}_{0,98}\text{Ge}_{0,02})\text{O}_3$  gemischt. Dies bedeutet, dass folgende Zusammenhänge gelten:  $a = 1$ ,  $x = 0,5$ ,  $c = 0,02$  und  $b = 0,02$ . Kupfer und Germanium sind mit 2 mol.% enthalten. Gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel (II) lautet die Summenformel  $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{Cu}_{0,02}(\text{Nb}_{0,99}\text{Ge}_{0,01})\text{O}_3$ . Im Unterschied zum vorangegangenen Beispiels gilt für den Dotierungsanteil:  $b = 0,01$ .

Nach dem Mischen in Benzol wird in Wasser gemahlen. Die dabei resultierende, feine Pulvermischung wird bei  $750^\circ\text{C}$  vier Stunden lang kalziniert. Die bei dieser Wärmebehandlung entstehende, piezokeramische Zusammensetzung wird in Wasser 3 h gemahlen und in einem Formgebungsprozess zu einem Grünkörper in Form eines Pulverpresslings mit etwa 10 mm Durchmesser verpresst (isostatisches Verpressen). Dieser Pulverpressling wird bei einer Temperatur von  $1050^\circ\text{C}$  bis  $1200^\circ\text{C}$  eine Stunde lang zu einer Probe gesintert.

Die resultierende Probe wird beidseitig mit Elektroden durch Aufdampfen von Silber versehen und bei etwa  $100^\circ\text{C}$  mit einem elektrischen Feld von etwa  $2,5\text{ kV/mm}$  gepolt.

Die an den Proben (I) und (II) gemessenen Eigenschaften der piezokeramischen Werkstoffe sind der Tabelle. Dabei sind  $\text{Eps}$  und  $\text{Eps}$  die relativen Dielektrizitätskonstanten vor bzw. nach dem Polen,  $\tan \nu$  und  $\tan n$  der Verlustwinkel vor bzw. nach dem Polen, sowie die  $d_{33}$ -Koeffizienten. Die Curietemperatur  $T_c$  beträgt jeweils etwa  $350^\circ\text{C}$ .

Tabelle:

| Probe | Eps v | tan v<br>{%} | Eps n | tan n<br>[%] | d33     | d33     | d33     |
|-------|-------|--------------|-------|--------------|---------|---------|---------|
|       |       |              |       |              | [pm/V]  | [pm/V]  | [pm/V]  |
|       |       |              |       |              | 1 kV/mm | 2 kV/mm | 3 kV/mm |
| I     | 500   | 2,2          | 480   | 1,7          | 180     | 210     | 240     |
| II    | 370   | 1,2          | 370   | 1,1          | 170     | 180     | 220     |

5 In Anlehnung an das beschriebene Verfahren zur Herstellung  
der Proben wird ein piezokeramisches Bauteil 1 mit dem piezo-  
keramischen Werkstoff hergestellt. Das piezokeramische Bau-  
teil 1 ist gemäß einer ersten Ausführungsform ein Piezoaktor  
1 in monolithischer Vielschichtbauweise (Figur 2). Der Piezo-  
10 aktor 1 besteht aus einer Vielzahl von übereinander zu einem  
Stapel angeordneten Piezoelementen 10 (Figur 1). Jedes der  
Piezoelemente 10 weist eine Elektrodenschicht 11, eine weite-  
re Elektrodenschicht 12 und eine zwischen den Elektroden-  
schichten 11 und 12 angeordnete Piezokeramikschi-  
15 cht 13 auf. Die im Stapel benachbarten Piezoelemente 10 weisen jeweils  
eine gemeinsame Elektrodenschicht auf. Die Elektrodenschich-  
ten 11 und 12 weisen ein Elektrodenmaterial aus einer Silber-  
Palladium-Legierung auf, bei der Palladium zu einem Anteil  
von 5 Gew.% enthalten ist. In einer alternativen Ausführungs-  
20 form bestehen die Elektrodenschichten aus (annähernd) reinem  
Silber. Gemäß einer weiteren Alternative ist das Elektroden-  
material Kupfer.

Zum Herstellen des Piezoaktors 1 werden Grünkörper in Form  
25 von Grünfolien mit der piezokeramischen Ausgangszusammenset-  
zung bereitgestellt. Dazu wird die Pulvermischung mit der  
piezokeramischen Ausgangszusammensetzung mit einem organi-  
schen Binder und weiteren organischen Additiven vermischt.  
Aus dem auf diese Weise erhaltenen Schlicker werden die kera-  
30 mischen Grünfolien gegossen. Die Grünfolien werden getrock-  
net, mit einer Paste mit dem Elektrodenmaterial bedruckt,  
übereinander gestapelt, laminiert, entbindert und zum Piezo-  
aktor 1 unter oxidierender Sinteratmosphäre (Silber oder Sil-

ber-Palladium-Legierung als Elektrodenmaterial) oder reduzierender Sinteratmosphäre (Kupfer als Elektrodenmaterial) gesintert.

- 5 Der resultierende monolithische piezokeramische Vielschichtaktor wird zum Betätigen eines Kraftstoffeinspritzventils einer Brennkraftmaschine eines Kraftfahrzeugs eingesetzt.

10 Weitere, nicht dargestellte Ausführungsformen wie piezokeramischer Biegewandler, piezokeramischer Transformator oder piezokeramischer Ultraschallwandler sind mit Hilfe der neuen piezokeramischen Zusammensetzung ebenfalls zugänglich.

## Patentansprüche

1. Piezokeramischer Werkstoff mit der Zusammensetzung  $A_a\text{-Cu}_c\text{Nb}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_3$ , wobei
- 5 - A mindestens ein Alkalimetall mit einem Alkalianteil a ist,  
- c ein Kupferanteil ist, und  
- B mindestens ein aus der Gruppe Kobalt, Eisen, Germanium, Mangan und Zinn ausgewählte mehrwertige Dotierung
- 10 mit einem Dotierungsanteil b ist und folgende Zusammenhänge gelten:  
 $a > 0$ ,  
 $c > 0$  und  
 $0 < b < 1$ .
- 15
2. Piezokeramischer Werkstoff nach Anspruch 1, wobei folgender Zusammenhang gilt:  
 $0,5 \leq c/b \leq 1,5$ .
- 20
3. Piezokeramischer Werkstoff nach Anspruch 1 oder 2, wobei folgender Zusammenhang gilt:  
 $0,001 \leq c \leq 0,05$ .
4. Piezokeramischer Werkstoff nach Anspruch 1 bis 3, wobei
- 25 folgender Zusammenhang gilt:  
 $c = b = 0,02$ .
5. Piezokeramischer Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Alkalimetall A aus der Gruppe Natrium und Kalium ausgewählt ist und folgende Zusammenhänge
- 30 gelten:  
 $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x$  und  
 $0 \leq x \leq 1$ .
- 35
6. Piezokeramischer Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei ein molarer Bleianteil an der piezokeramischen Zusammensetzung unter 0,1 mol.% und insbesondere unter 0,01 mol.% beträgt.

7. Verfahren zum Herstellen eines piezokeramischen Bauteils (1) mit einem piezokeramischen Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit folgenden Verfahrensschritten:
- 5 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.
- 10
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei zum Bereitstellen des Grünkörpers ein Mischen pulverförmiger, oxidischer Metallverbindungen der Metalle Alkalimetall A, Kupfer, Niob und der Dotierung B zum Bilden der piezokeramischen Ausgangszusammensetzung durchgeführt wird.
- 15
9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei eine piezokeramische Ausgangszusammensetzung mit mindestens einem Mischoxid mit mindestens zwei der Metalle verwendet wird.
- 20
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei ein piezokeramisches Bauteil (1) mit mindestens einem Piezoelement (10) hergestellt wird, das eine Elektroden-schicht (11) mit Elektrodenmaterial, mindestens eine weitere Elektroden-schicht (12) mit einem weiteren Elektrodenmaterial und mindestens eine zwischen den Elektroden-schichten (11, 12) angeordnete Piezokeramikschi-  
25 chicht (13) mit dem piezokeramischen Werkstoff aufweist.
- 30
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei ein Piezoelement (10) verwendet wird, bei dem das Elektrodenmaterial und/oder das weitere Elektrodenmaterial mindestens ein aus der Gruppe Silber, Kupfer und Palladium ausgewähltes elementares Metall aufweisen.
- 35
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, wobei das piezokeramische Bauteil (1) mit dem Piezoelement (10)

aus der Gruppe piezokeramischer Biegewandler, piezokeramischer Vielschichtaktor, piezokeramischer Transformator, piezokeramischer Motor und piezokeramischer Ultraschallwandler ausgewählt wird.

5

13. Verwendung eines nach dem Verfahren nach Anspruch 12 hergestellten piezokeramischen Vielschichtaktors zur Ansteuerung eines Kraftstoffeinspritzventils einer Brennkraftmaschine.

FIG 1

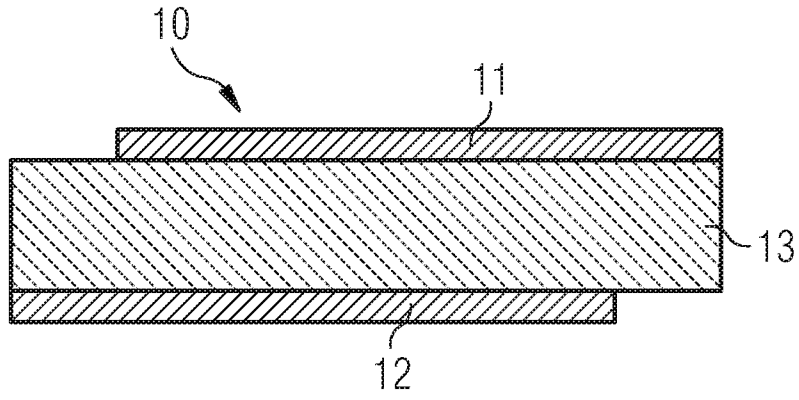
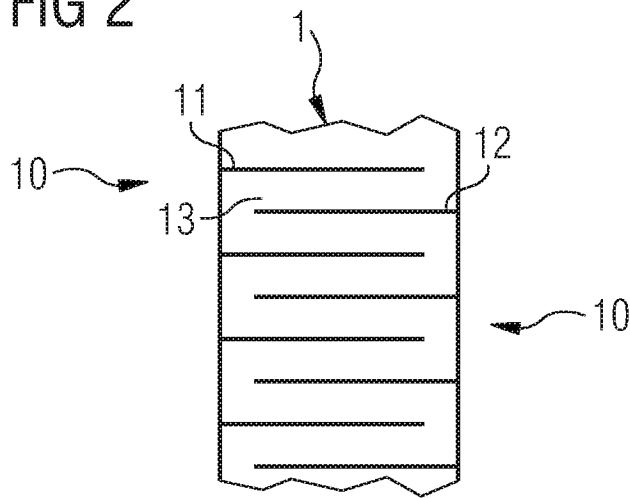


FIG 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/052983A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C04B35/495 H01L41/187

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)  
C04B H01L

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, CHEM ABS Data, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | WO 2006/027892 A (MURATA MANUFACTURING CO [JP]; TAKAHASHI YUKAKO [JP]; TAKEDA TOSHIKAZU) 16 March 2006 (2006-03-16)<br>tables 13,15<br>& US 2007/138918 A1 (TAKAHASHI YUKAKO [JP] ET AL) 21 June 2007 (2007-06-21)<br>paragraphs [0016], [0019] | 1-13                  |
| X         | JP 2005 008516 A (NGK SPARK PLUG CO)<br>13 January 2005 (2005-01-13)<br>table 2   | 1-13                  |
| A         | EP 1 032 057 A1 (TOYODA CHUO KENKYUSHO KK [JP] TOYOTA CHUO KENKYUSHO KK [JP])<br>30 August 2000 (2000-08-30)<br>page 3, line 17   | 1-13                  |
|           | -----<br>-/--<br>-----  |                       |

 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.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 August 2007

Date of mailing of the international search report

31/08/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Raming, Tomas

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/052983

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | EP 1 382 588 A (DENSO CORP [JP]; TOYODA CHUO KENKYUSHO KK [JP])<br>21 January 2004 (2004-01-21)<br>paragraph [0542] - paragraph [0545]; table 23<br><br>----- | 1-13                  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/052983

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 2006027892                             | A  | 16-03-2006          | US 2007138918 A1           | 21-06-2007          |
| US 2007138918                             | A1 | 21-06-2007          | WO 2006027892 A1           | 16-03-2006          |
| JP 2005008516                             | A  | 13-01-2005          | NONE                       |                     |
| EP 1032057                                | A1 | 30-08-2000          | DE 60019665 D1             | 02-06-2005          |
|   |    |                     | DE 60019665 T2             | 19-01-2006          |
|   |    |                     | JP 3531803 B2              | 31-05-2004          |
|   |    |                     | JP 2000313664 A            | 14-11-2000          |
|   |    |                     | US 6387295 B1              | 14-05-2002          |
| EP 1382588                                | A  | 21-01-2004          | US 2004058797 A1           | 25-03-2004          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2007/052983

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C04B35/495 H01L41/187

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C04B H01L

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, CHEM ABS Data, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | WO 2006/027892 A (MURATA MANUFACTURING CO [JP]; TAKAHASHI YUKAKO [JP]; TAKEDA TOSHIKAZU) 16. März 2006 (2006-03-16)<br>Tabellen 13,15<br>& US 2007/138918 A1 (TAKAHASHI YUKAKO [JP] ET AL) 21. Juni 2007 (2007-06-21)<br>Absätze [0016], [0019]<br>----- | 1-13               |
| X          | JP 2005 008516 A (NGK SPARK PLUG CO)<br>13. Januar 2005 (2005-01-13)<br>Tabelle 2<br>-----   | 1-13               |
| A          | EP 1 032 057 A1 (TOYODA CHUO KENKYUSHO KK [JP] TOYOTA CHUO KENKYUSHO KK [JP])<br>30. August 2000 (2000-08-30)<br>Seite 3, Zeile 17<br>-----  | 1-13               |
|            | -/--   |                    |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- |  |   |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*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</p> <p>*&amp;* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

|   |  |
|---|--|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 22. August 2007   | 31/08/2007   |
| Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Raming, Tomas |

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |   |                    |
|---|---|--------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
| A   | EP 1 382 588 A (DENSO CORP [JP]; TOYODA CHUO KENKYUSHO KK [JP])<br>21. Januar 2004 (2004-01-21)<br>Absatz [0542] - Absatz [0545]; Tabelle 23<br>----- | 1-13               |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/052983

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 2006027892 A                                    | 16-03-2006                    | US 2007138918 A1                  | 21-06-2007                    |
| US 2007138918 A1                                   | 21-06-2007                    | WO 2006027892 A1                  | 16-03-2006                    |
| JP 2005008516 A                                    | 13-01-2005                    | KEINE                             |                               |
| EP 1032057 A1                                      | 30-08-2000                    | DE 60019665 D1                    | 02-06-2005                    |
|  |                               | DE 60019665 T2                    | 19-01-2006                    |
|  |                               | JP 3531803 B2                     | 31-05-2004                    |
|  |                               | JP 2000313664 A                   | 14-11-2000                    |
|  |                               | US 6387295 B1                     | 14-05-2002                    |
| EP 1382588 A                                       | 21-01-2004                    | US 2004058797 A1                  | 25-03-2004                    |