

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-529902

(P2014-529902A)

(43) 公表日 平成26年11月13日(2014.11.13)

| (51) Int.Cl.            | F I            | テーマコード (参考) |
|-------------------------|----------------|-------------|
| HO 1 L 41/187 (2006.01) | HO 1 L 41/187  | 4 G O 3 I   |
| HO 1 L 41/43 (2013.01)  | HO 1 L 41/43   | 4 G O 4 8   |
| HO 1 L 41/09 (2006.01)  | HO 1 L 41/09   |             |
| CO 4 B 35/491 (2006.01) | CO 4 B 35/49 A |             |
| CO 1 G 25/00 (2006.01)  | CO 1 G 25/00   |             |

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-527553 (P2014-527553)  
 (86) (22) 出願日 平成24年7月24日 (2012.7.24)  
 (85) 翻訳文提出日 平成26年4月24日 (2014.4.24)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/064538  
 (87) 国際公開番号 W02013/029884  
 (87) 国際公開日 平成25年3月7日 (2013.3.7)  
 (31) 優先権主張番号 102011112008.8  
 (32) 優先日 平成23年8月30日 (2011.8.30)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 300002160  
 エプコス アクチエンゲゼルシャフト  
 EPCOS AG  
 ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ザンクト  
 -マルティン-シュトラッセ 53  
 St. -Martin-Strasse  
 53, D-81669 Muenche  
 n, Germany  
 (74) 代理人 100090022  
 弁理士 長門 侃二  
 (72) 発明者 グラスノフ, アレクサンダー  
 オーストリア国, A-8530 ドイ  
 ユランツベルク, ノルベルト-エールリ  
 ッヒ-シードラング 119

最終頁に続く

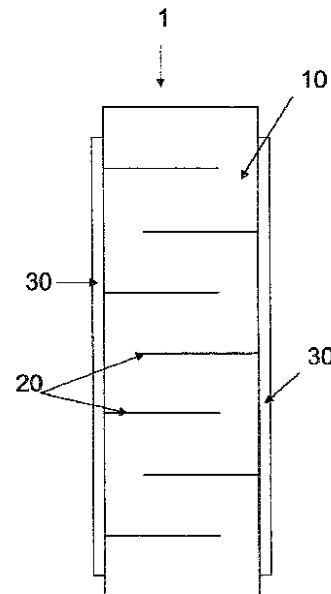
(54) 【発明の名称】 圧電デバイスおよび圧電デバイスの製造方法

(57) 【要約】

少なくとも1つの圧電セラミック層(10)と、少なくとも1つの当該圧電セラミック層に接する電極(20)とを備えた圧電デバイスが提供され、この圧電セラミック層(10)は、一般式  $Pb_{1-x-y-[(2a-b)/2]-p/2}V_{[(2a-b)/2-p/2]}''Cu_pBa_xSr_y[(Ti_zZr_{1-z})_{1-a-b}W_aSe_b]O_3$  の圧電セラミック材料を備え、 $0 < x < 0.035$ ,  $0 < y < 0.025$ ,  $0.42 < z < 0.5$ ,  $0.0045 < a < 0.009$ ,  $0.009 < b < 0.011$ ,  $2a > b$ ,  $p = 2a - b$  であり、SEは希土類金属であり、V''はPbの空位である。

【選択図】 図1

Fig. 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 1 つの圧電セラミック層 ( 1 0 ) と、少なくとも 1 つの当該圧電セラミック層に接する電極 ( 2 0 ) とを備えた圧電デバイスであって、

前記圧電セラミック層 ( 1 0 ) は、一般式  $Pb_{1-x-y-[(2a-b)/2]-p/2}V_{[(2a-b)/2-p/2]}''Cu_pBa_xSr_y[(Ti_zZr_{1-z})_{1-a-b}W_aSE_b]O_3$  の圧電セラミック材料を備え、  
 $0 < x < 0.035$ ,  $0 < y < 0.025$ ,  $0.42 < z < 0.5$ ,  $0.0045 < a < 0.009$ ,  $0.009 < b < 0.011$ ,  $2a > b$ ,  $p = 2a - b$  であり、SE は希土類金属であり、V'' は Pb の空位である、ことを特徴とするデバイス。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のデバイスにおいて、

前記 SE は、Lu, Yb, Tm, Er, Y, Ho および Dy を含むグループから選択されることを特徴とするデバイス。

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のデバイスにおいて、

前記電極 ( 2 0 ) は銅を含むことを特徴とするデバイス。

## 【請求項 4】

請求項 2 または 3 に記載の多層デバイスにおいて、前記圧電セラミック材料は、 $Pb_{0.9451}V_{0.00128}''Cu_{0.003}Ba_{0.0295}Sr_{0.0211}[Ti_{0.467}Zr_{0.516}W_{0.00753}Yb_{0.0095}]O_3$  であることを特徴とする多層デバイス。

## 【請求項 5】

圧電デバイスの製造方法であって、以下のステップ、

A) 一般式  $Pb_{1-x-y-(2a-b)/2}V_{(2a-b)/2}''Ba_xSr_y[(Ti_zZr_{1-z})_{1-a-b}W_aSE_b]O_3$  のセラミック前駆体材料を製造するステップと、

B) このセラミック前駆体材料を焼結助剤と混合するステップと、

C) セラミック前駆体材料を含む層と Cu を含む層とを交互に備えた積層体 ( 1 ) を形成するステップと、

D) 前記積層体 ( 1 ) のバインダ除去および焼結を行うステップと、を備え、

デバイスは Cu 電極 ( 2 0 ) と少なくとも 1 つの圧電セラミック層 ( 1 0 ) を有して形成され、当該セラミック層は、 $Pb_{1-x-y-[(2a-b)/2]-p/2}V_{[(2a-b)/2-p/2]}''Cu_pBa_xSr_y[(Ti_zZr_{1-z})_{1-a-b}W_aSE_b]O_3$  を含み、ここで  $0 < x < 0.035$ ,  $0 < y < 0.025$ ,  $0.42 < z < 0.5$ ,  $0.0045 < a < 0.009$ ,  $0.009 < b < 0.011$ ,  $2a > b$ ,  $p = 2a - b$  であり、SE は希土類金属であり、V'' は Pb の空位であることを特徴とする方法。

## 【請求項 6】

請求項 5 に記載の方法において、

前記ステップ A) は、以下のステップ、

A1)  $Pb_3O_4$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $WO_3$ ,  $SE_2O_3$ ,  $BaCO_3$  および  $SrCO_3$  を含むグループから選択された原材料の混合体を準備するステップと、

A2) この混合体を第 1 の温度で焼し、そしてこの混合体を第 1 の平均的直径に粉砕するステップと、

A3) 第 1 の温度より高い第 2 の温度でこの混合体を焼するステップと、を備えることを特徴とする方法。

## 【請求項 7】

請求項 5 または 6 に記載の方法において、

前記ステップ B) では、 $PbO$  または  $Pb_3O_4$  が焼結助剤として添加され、前記焼結助剤の分量は、1 mol のセラミック前駆体材料に対して 0.5 ~ 3 mol % の間で選択されることを特徴とする方法。

## 【請求項 8】

請求項 5 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の方法において、

10

20

30

40

50

前記ステップ B ) において、前記ステップ A ) で得られた混合体が、前記第 1 の平均的直径より小さい第 2 の平均的直径に粉砕されることを特徴とする方法。

【請求項 9】

請求項 7 または 8 に記載の方法において、  
前記ステップ B ) では、追加的に、 $0.05 \sim 0.1 \text{ mol } \%$  の  $\text{Cu}_2\text{O}$  が添加されることを特徴とする方法。

【請求項 10】

請求項 5 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の方法において、  
前記ステップ C ) で、前記セラミック前駆体材料を含む層が Cu でスパッタリングされ、あるいは Cu ペーストで印刷されることを特徴とする方法。

10

【請求項 11】

請求項 5 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の方法において、  
前記ステップ D ) で、酸素を除いた水蒸気下で脱バインダが行われることを特徴とする方法。

【請求項 12】

請求項 5 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の方法において、  
前記方法ステップ D ) で、前記焼結は、 $\text{PbO} / \text{Pb}$  の平衡分圧と  $\text{Cu} / \text{Cu}_2\text{O}$  の平衡分圧との間の酸素分圧で行われることを特徴とする方法。

【請求項 13】

請求項 5 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の方法において、  
前記酸素分圧は、水蒸気とフォーミングガスの混合により調整されることを特徴とする方法。

20

【請求項 14】

請求項 5 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の方法において、  
前記ステップ D ) での焼結は、 $1000 \sim 1050$  の範囲から選択された温度で行われることを特徴とする方法。

【請求項 15】

請求項 5 乃至 14 のいずれか 1 項に記載の方法において、  
 $x = 0.0295$  ,  $y = 0.0211$  ,  $z = 0.475$  ,  $a = 0.00753$  ,  $b = 0.0095$  および  $\text{SE} = \text{Yb}$  が選択され、前記ステップ D ) において、 $\text{Pb}_{0.9451}\text{V}_{0.00128}\text{Cu}_{0.003}\text{Ba}_{0.0295}\text{Sr}_{0.0211}[\text{Ti}_{0.467}\text{Zr}_{0.516}\text{W}_{0.00753}\text{Yb}_{0.0095}]\text{O}_3$  を含む圧電セラミック層 ( 10 ) が生成されることを特徴とする方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は圧電デバイスおよび圧電デバイスの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

多層圧電素子のような圧電デバイスは、たとえば燃料噴射でのアクチュエータとして用いられる。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の少なくとも 1 つの実施形態の課題は、改善された特性を有する圧電デバイスを提供することである。本発明の少なくとももう 1 つの実施形態の課題は、改善された特性を有する圧電デバイスの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明により、少なくとも 1 つの圧電セラミック層と、少なくとも 1 つの当該圧電セラミック層に接する電極とを備えた圧電デバイスが提供され、ここで前記圧電セラミック層

50

は、一般式  $Pb_{1-x-y-[(2a-b)/2]-p/2}V_{[(2a-b)/2-p/2]}''Cu_pBa_xSr_y[(Ti_zZr_{1-z})_{1-a-b}W_aSE_b]O_3$  の圧電セラミック材料を備える。ここで  $0 < x < 0.035$ ,  $0 < y < 0.025$ ,  $0 < 4z < 0.5$ ,  $0 < 0.0045 < a < 0.009$ ,  $0 < 0.009 < b < 0.011$ ,  $2a > b$ ,  $p = 2a - b$  であり、SE は希土類金属であり、V'' は Pb の空位である。

#### 【0005】

このようなデバイスは、たとえば圧電セラミック層の両側にそれぞれ電極を備える。代替として、このデバイスは多層デバイスであってよく、この多層デバイスは少なくとも2つ、好ましくは少なくとも100個の圧電セラミック層を含む。この場合、圧電セラミック層に接する電極は、内部電極を備え、それぞれの内部電極は2つのセラミック層の間に配設されている。このような多層デバイスは、さらに対向する外面を備えてよく、この外面にはそれぞれ外部電極が取付けられてよい。

これらの外部電極は内部電極と同じ材料で製造されているか、または内部電極と異なる材料を有する。ここで内部電極は、2つのグループに分けられており、内部電極の1つのグループは一方の外部電極と接続され、内部電極の他のグループは他方の外部電極と接続されている。

#### 【0006】

この圧電セラミック材料は、一般式  $ABO_3$  あるいは  $Pb(Zr_{1-z}Ti_z)O_3$  のチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) を基材とするセラミックであり、これはペロブスカイト構造を有している。PZT セラミックは、2つの共存する強誘電体相、正方晶相および菱面体晶相、のいわゆる結晶相境界を備える。このPZTセラミックは、そのBサイトに供与体としてのWと受容体としての希土類金属SEとがドーピングされており、 $x > 0$  および/または  $y > 0$  で、AサイトにBaおよび/またはSrがドーピングされている。このBaおよび/またはSrを用いたドーピングは、セラミック材料のキュリー温度の低下をもたらす。Wは、酸化数VIであってよい。さらに、このセラミック材料は、AサイトにCuイオンを有し、このCuイオンはとりわけ酸化数Iであってよい。セラミック材料中のこのCuは、その製造の際に受容体として機能し、焼結の際に一時的な酸素空位として機能し、圧電デバイスの安定した圧電特性をもたらす。安定した圧電特性は、たとえば十分な密度(たとえば理論密度の96%以上)の圧電セラミック材料と大きな結晶粒成長(たとえば2μmまたは3μm以上の平均的結晶粒サイズ)とによってもたらされる。

#### 【0007】

多層デバイスにおいては、強誘電体のドメイン壁移動の移動度に関する有利な圧電特性は、PZTセラミックにおいては電場に依存することができる。

セラミックの体積中での結晶粒界の厚さが小さいほど、あるいは焼き締め (Sinterverdictung) のプロセスにおいて最適な中程度の結晶粒サイズまで結晶粒成長が行われるほど、この移動度の制限は小さくなる。結晶粒成長は、PZTセラミックにおいては、受容体によって誘導されて形成される酸素空位によって促進される。

#### 【0008】

さらに、Bサイトへの供与体 - 受容体を組み合わせたドーピングは、ここではWおよびSEを用いて、空位V''の濃度を増加するように作用するが、これはSE受容体中心 (SE-Akzeptorzentren) の形成によって決定される。焼結の際に同時に、相当した高い酸素濃度  $V_O$  が生じる。このようなドーピング方法においては、既に約950の温度での高い欠陥濃度のために、圧電セラミックの十分な焼き締めが得られ、また有利な圧電特性を形成するための実質的な結晶粒成長が著しく増大され得る。ここで、供与体 - 受容体の比は、完成したセラミックにおいてAサイトでの空位の過剰分が僅かとなるように設定することができる。焼結の際にSE中心 (SE-Zentren) によって誘導された酸素空位濃度は、完成したセラミックではもはや存在しない。この空位の部分占有は、AサイトにおけるCu受容体によって行われ、これは結晶粒成長をさらに促進する。

#### 【0009】

PZTセラミックでは以下のような置換が行われる。

10

20

30

40

50

A サイトにおける  $Pb^{II}$  は、高酸化数の陽イオンによって置換されるが、これは正電荷欠陥 (positiver Defekt) (この A サイトに正電荷がより多く局在しているため) を示しているが、これにより負に帯電した欠陥の形成が誘導される (電子供与体)。中和は B サイトにおける  $Ti^{III}$  の形成かまたは隣接する  $Pb^{II}$  あるいは A サイトにおける空位、たとえば  $V''/2$  (欠損三重項; Defekttripel) の形成によって行われる。さらに A サイトにおける  $Pb^{II}$  は、低酸化数の陽イオンと置換されるが、これは負電荷欠陥 (negativer Defekt) を示しているが、これはより少ない正電荷が A サイトに局在しているからであり、これにより正に帯電した欠陥が誘導される (電子供与体)。中和は、酸素位置における空位  $V_O''$  の形成、たとえば  $V_O''/2$  (欠損三重項) の形成によって行われる。 $V_O''$  は、 $1/2 O_2$  で占有されることができ、さらに  $2 O$  を形成し、受容体機能を有する酸素の価電子帯における電子欠損状態 (Defektelektronenzustande) を形成し、これは障害となる電子導電を阻止する。

10

## 【0010】

B サイトにおける  $(Ti/Zr)^{IV}$  は、高酸化数の陽イオンによって置換されることができ、これは欠陥を示しているが、これはより多くの正電荷が B サイトに局在しているからであり、これによって負に帯電した欠陥の形成が誘導される (電子供与体)。この中和は B サイトにおける  $Ti^{III}$  の形成かまたは隣接する  $Pb^{II}$  あるいは A サイトにおける空位、たとえば  $V''/2$  (欠損三重項) の形成によって行われる。さらに、B サイトにおける  $(Ti/Zr)^{IV}$  は、低酸化数の陽イオンによって置換されていく、これは欠陥を示しているが、これはより少ない正電荷が B サイトに局在しているからであり、これによって正に帯電した欠陥を誘導することができる (電子受容体)。この中和は、酸素位置における空位  $V_O''$  の形成、たとえば  $V_O''/2$  (欠損三重項) の形成を行う。 $V_O''$  は、 $1/2 O_2$  で占有されることができ、さらに  $2 O$  を形成し、受容体機能を有する酸素の価電子帯における電子欠損状態を形成し、これは障害となる電子導電を阻止する。

20

## 【0011】

供与体 / 受容体を組み合わせたドーピングによって、同様に中和を達成することができ、ここでどちらの部分が多いかによって供与体あるいは受容体が残る。

## 【0012】

希土類金属 SE は、Lu, Yb, Tm, Er, Y, Ho および Dy を含むグループから選択されてよい。1つの実施形態によれば、この希土類金属は Yb である。この希土類金属は、上述の圧電セラミック材料において、酸化数 III となっている。

30

## 【0013】

少なくとも1つの電極は Cu を含むかまたは Cu から成っていてよい。このように、本発明によるデバイスは、たとえば Cu 内部電極を有する多層圧電デバイスである。Cu 電極または Cu 内部電極の使用は、たとえば貴金属 Ag / Pd からなる従来の電極に比べて安価であり、これは多層デバイスにおいては重要である。

## 【0014】

1つの実施形態によれば、圧電セラミック材料は、 $Pb_{0.9451}V_{0.00128}''Cu_{0.003}Ba_{0.0295}Sr_{0.0211}[Ti_{0.467}Zr_{0.516}W_{0.00753}Yb_{0.0095}]O_3$  であってよい。このセラミック材料は、たとえば理論密度の 97.3% ~ 97.5% の高い密度を備え、また  $2 \sim 3 \mu m$  の大きな結晶粒サイズを備える。誘電率は  $\epsilon = 2100$  であり、結合定数は  $k_p = 0.65$  である。この特性のセラミック材料は、有利な圧電特性を備えている。

40

## 【0015】

本発明はさらに圧電デバイスの製造方法に関する。本発明の方法は以下の方法ステップを備えている。

A) 一般式  $Pb_{1-x-y-(2a-b)/2}V_{(2a-b)/2}''Ba_xSr_y[(Ti_zZr_{1-z})_{1-a-b}W_aSE_b]O_3$  のセラミック前駆体材料を製造するステップ。

B) このセラミック前駆体材料を焼結助剤と混合するステップ。

C) セラミック前駆体材料を含む層と Cu を含む層とを交互に備えた積層体を形成するステップ。

50

D) 積層体のバインダ除去および焼結を行うステップであって、ここでデバイスはCu電極と少なくとも1つの圧電セラミック層を有して形成され、このセラミック層は、 $Pb_{1-x-y-[(2a-b)/2]-p/2}V_{[(2a-b)/2-p/2]}''Cu_pBa_xSr_y[(Ti_zZr_{1-z})_{1-a-b}W_aSE_b]O_3$ を含み、ここで $0 < x < 0.035$ ,  $0 < y < 0.025$ ,  $0 < 42 < z < 0.5$ ,  $0 < 0045 < a < 0.009$ ,  $0 < 009 < b < 0.011$ ,  $2a > b$ ,  $p = 2a - b$ であり、SEは希土類金属であり、V''はPbの空位である。

#### 【0016】

方法ステップC)で形成された積層体に関し、「交互に」は、全てのセラミック前駆体材料を含む層の上にCuを含む層が取付けられることを意味しない。たとえば、幾つかのセラミック前駆体材料を含む層が重なって設けられていてよく、これらの間にCuを含む層が存在しなくともよい。形成された積層体は、このセラミック前駆体材料を含む少なくとも1つの層を備え、この層の対向する面の上に設けられたCuを含む2つの層を備える。積層体は、セラミック前駆体材料を含む3つ以上の層が同様に配設されたものであり、とりわけ100より多い層が配設されたものであり、これらの層の間にはCuを含む層が配設されている。このような積層体は、方法ステップD)で、Cu内部電極を有する多層デバイスに形成される。

10

#### 【0017】

この方法を用いて、たとえば上述の実施形態のデバイスを製造することができる。方法ステップC)における「層」は、圧縮成形体であってもフィルムであってもよい。フィルムからたとえば多層デバイスを形成することができる。

20

#### 【0018】

このように、本方法は、Wおよび希土類金属SEをペロブスカイト構造を有するPZTセラミックのBサイトにWおよび希土類金属SEをドーピングすることができ、また追加としてAサイトにCu受容体中心を形成することができる。このBサイトへのドーピングによって、既に欠陥の形成が高効率で行われ、これによって収縮すなわち焼き締めと、焼結の際のより大きな結晶粒成長が行われる。この追加のCu受容体中心の形成によって、さらに本方法を用いて安価なCu電極を利用した、高性能なデバイスを製造することができる。

#### 【0019】

1つの実施形態によれば、方法ステップA)は以下のステップを備える。  
 A1) 原材料の混合体を準備するステップ。この原材料は $Pb_3O_4$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $WO_3$ ,  $SE_2O_3$ ,  $BaCO_3$ および $SrCO_3$ を含むグループから選択される。  
 A2) この混合体を第1の温度でか焼(Kalzinieren)し、そしてこの混合体を第1の平均的直径に粉砕するステップ。  
 A3) 第1の温度より高い第2の温度でこの混合体をか焼するステップ。

30

#### 【0020】

以上により、方法ステップA)において、すなわち混合酸化物法(Mischoxidverfahren)を用いて、所望の化学等量の組成となるよう、一般式 $Pb_{1-x-y-[(2a-b)/2]}V_{(2a-b)/2}''Ba_xSr_y[(Ti_zZr_{1-z})_{1-a-b}W_aSE_b]O_3$ のセラミック前駆体材料が生成され、ここで各原子数の添え字は、 $0 < x < 0.035$ ,  $0 < y < 0.025$ ,  $0 < 42 < z < 0.5$ ,  $0 < 0045 < a < 0.009$ ,  $0 < 009 < b < 0.011$ ,  $2a > b$ が選択される。 $SE_2O_3$ は、たとえば $Yb_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ , または $Y_2O_3$ であってよい。この混合体に $BaCO_3$ および/または $SrCO_3$ が追加されると、これによって完成したデバイスでのセラミックのキュリー温度を低下させることができる。

40

#### 【0021】

方法ステップA2)およびA3)では、酸化物成分が、間に粉砕を含む2段階のか焼ステップで転換され、受容に関してとりわけ均一なPZTセラミック粉末の生成が達成される。方法ステップA1)で混合された酸化物成分は、方法ステップA2)において、 $850 \sim 925$ の範囲で選択された第1の温度で転換される。この転換は、たとえばZr

50

O<sub>2</sub>粉砕体を含む水性のスラリに混合され、水が蒸発脱水されてこの混合体が篩過した後で行われる。転換にかかる時間はたとえば2時間である。得られた生成物は、続いて第1の平均的直径 $d_{50}$ に粉砕される。この直径 $d_{50}$ は1 $\mu$ mより小さくなるように選択されてよい。次にこの生成物はさらに水でスラリにされる。

【0022】

方法ステップA3)では、方法ステップA2)で得られた混合体で、たとえば第2の温度で2回目の転換が行われる。この第2の温度は930 ~ 970 の範囲で選択されてよい。この転換にかかる時間はたとえば2時間である。さらに、この方法ステップA2)で得られた混合体は、続いて蒸発脱水され、篩過される。

【0023】

このようにして、間に粉砕を含む2段階のか焼ステップが行われる方法ステップA)において、既に粉末状の、成分がほぼ均等に分布したセラミック前駆体材料が、PZTセラミックのペロブスカイト構造で得られる。

【0024】

1つの変形実施例によれば、方法ステップB)ではPbOまたはPb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が焼結助剤として添加されてよい。Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は、加熱によって既に500 から酸素解離してPbOに転換される。焼結助剤の分量は、1molのセラミック前駆体材料に対して0.5 ~ 3mol%が選択されてよく、とりわけ0.5 ~ 2mol%が選択されてよい。このようにして、実際の焼結助剤PbOは、方法ステップA)で得られた混合体のPb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の形態で添加することができる。この添加されたPbOは、約890 の温度から熔融体を形成し、このため結晶粒成長および収縮を動力学的に促進する液相焼結の反応メカニズムが重要となる。これにより、この焼結助剤が方法ステップA)での酸化物混合体に添加されるのではなく、まずPZTセラミック前駆体の特性が生成された後で添加されることによって、焼結助剤の添加が規定かつ管理されるので、焼結助剤の使用がより有効に行われる。管理されない場合、か焼の際に蒸発および焼成助剤との反応の結果PbOが部分的に除去されるが、上記のようにすることでこれが回避される。このように焼結助剤は、焼き締めのプロセスで狙い通りに投入された量に対応して作用することができる。

【0025】

同時に、焼結助剤の添加の前または後で、方法ステップB)において、方法ステップA)で得られた混合体を、第1の平均的直径より小さい第2の平均的直径に粉砕されてよい。この際この粉砕は微細粉砕(Feinmahlung)であってよく、これによって焼結活性をさらに増進することができる。この混合体、すなわち方法ステップA)の生成物は、さらに、水性のスラリまたはエタノールのような非水性の媒体中で、0.8mm以下の直径を有するZrO<sub>2</sub>球を用いて粉砕されてよい。第2の平均的直径 $d_{50}$ は、0.4 $\mu$ mより小さい範囲、とりわけ0.3 $\mu$ m ~ 0.35 $\mu$ mの範囲から選択されてよい。これによって、非常に特定化された表面エネルギーを得ることができ、これによって最適なセラミック構造の形成のための焼結活性が約1000 ~ 1050 で得られ、とりわけ1000 ~ 1010 で、Cu電極がある状態で用いることができる。

高い特定の表面エネルギーとBサイトでの供与体-受容体-ドーピングの組み合わせは、結果的に焼き締めを効果的に促進するように作用することができる。

【0026】

もう1つの実施形態によれば、方法ステップB)において、上記の一般式の分量pに対応して、追加的に0.05 ~ 0.1mol%のCu<sub>2</sub>Oが添加されてよい。これによって、PZTセラミックでのCu受容体中心はAサイトに生成されることができ、これは焼結の際に追加的に酸素空位を誘導し、これによって焼き締めおよび結晶粒成長を促進することができる。これによって有利な圧電特性を強化することができる。Cu<sub>2</sub>Oは、既に第2の平均的直径に微細粉砕されているか、あるいはこの微細粉砕された粉体から製造されスラリとされている混合体に添加されてよい。

【0027】

方法ステップB)で得られた微細分散粉体(feindisperse Pulver)は、バインダの添

10

20

30

40

50

加後、粒状に変形することができる。この粒状体から、セラミック薄膜の製造のために、ここでまた薄片状の圧縮成形体またはスラリが生成されることができる。スラリの製造のために、水性または非水性の分散媒体、たとえばブチルアセテートが、適合した分散剤およびバインダと組み合わせて使用されてよい。

【0028】

さらに、方法ステップC)で、上記のセラミック前駆体材料を含む層がCuでスパッタリングされ、あるいはCuペーストで印刷されてよい。このセラミック前駆体材料を含む層が圧縮成形体であると、これはCuでスパッタリングされてよい。この層が薄膜である場合、この薄膜はCuペーストで印刷されてよい。

【0029】

もう1つの実施形態によれば、方法ステップD)において、酸素を除いた水蒸気下で脱バインダが行われてよい。この際、約400 から、水蒸気の熱的分解で生じた僅かな酸素分圧が、さらに狙い通りに導入された水素ガス(フォーミングガス)によって低減されることができる。この脱バインダは、焼結の前に行われ、まず有機成分が除去される。これは550 までの温度で行われる。H<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>が生成された環境では、いわゆる水素化改質プロセス(Hydroreforming-Prozess)で、残留炭素含有量を300 ppm未満に低減することができる。たとえば、ポリウレタンをベースにしたバインダは、そのモノマーへの加水分解により、空気を除いた水蒸気による脱バインダにとりわけ好適である。脱バインダ後の僅かな残留炭素含有量により、Cuが酸化されるあるいはPbが還元される虞が有機成分によって低減される。

【0030】

方法ステップD)での焼結は、PbO/Pbの平衡分圧とCu/Cu<sub>2</sub>Oの平衡分圧との間の酸素分圧で行われる。この際、酸素分圧は、水蒸気とフォーミングガスの混合により調整されてよい。このようにして水蒸気-水素-雰囲気生成され、PbO/Pbの平衡酸素分圧とCu/Cu<sub>2</sub>Oの平衡酸素分圧との間のプロセスウィンドウ(Prozessfenster)に対するこの雰囲気の成分を、テーブル化した熱力学的データから温度に依存して算出することができ、たとえば1000 では酸素分圧は約10<sup>-7</sup>となる。この酸素分圧の調整は、それぞれの温度に対し個別に行われてよい。どの温度でどのような酸素分圧が適用可能かについては、熱力学的データから算出され、酸素測定センサを用いて制御される。

【0031】

PbO/Pb(あるいはPbTiO<sub>3</sub>/Pb, TiO<sub>2</sub>)の平衡分圧とCu/Cu<sub>2</sub>Oの平衡分圧との間にある酸素分圧を用い、これが温度に依存して調整され得ることによって、CuからCu<sub>2</sub>Oへの酸化およびPbOまたはPbTiO<sub>3</sub>のPbまたはTiO<sub>2</sub>への還元を避けることができる。同時にW<sup>VI</sup>およびYb<sup>III</sup>は、同様な環境で酸化還元に対し安定であり得るので、これにより還元は行われない。これに対応して、W<sup>VI</sup>およびYb<sup>III</sup>は、その焼き締めおよび結晶粒成長を促進する機能における一時的な空位の形成の結果による欠陥として、間接的に全部が反応されることができる。

【0032】

方法ステップD)での焼結は1000~1050 の範囲で行われてよく、とりわけ1000~1010 の範囲で選択される。さらに、積層体は温度上昇率が約3K/minで1000 から1050 まで加熱されてよく、とりわけ1010 まで加熱されてよく、そして数時間たとえば3h維持される。冷却は加熱よりゆっくり行われてよい。

【0033】

脱バインダと焼結とを上記に示したプロセス条件で実行することにより、ドーピングされたPZTセラミックとして焼結されるセラミック前駆体材料は、酸化数Iとなっている銅を僅かな量だけ電極からAサイトの空位に取り込む。この僅かな量としては、たとえば約600 ppmであってよく、これは1molのPZTセラミックに対して0.003molに対応すると考えてよい。このCu受容体は、上記の焼結温度で追加的に酸素空位を誘導し、これによって焼き締めおよび結晶粒成長を促進する。上述した、方法ステップB

10

20

30

40

50



)での任意のCu<sub>2</sub>Oの添加は、この効果をさらに増強することができる。

【0034】

これにより、 $Pb_{1-x-y-[(2a-b)/2]-p/2}V_{[(2a-b)/2-p/2]}''Cu_pBa_xSr_y[(Ti_zZr_{1-z})_{1-a-b}W_aSe_b]O_3$ を含み、ここで $0 < x < 0.035$ ,  $0 < y < 0.025$ ,  $0 < z < 0.5$ ,  $0 < a < 0.0045$ ,  $0 < b < 0.009$ ,  $0 < p < 0.009$ ,  $2a > b$ ,  $p = 2a - b$ である圧電セラミックが製造される。

【0035】

このようにしてこの方法を用いて、性能が改善されたデバイスを製造することができる。これはCu受容体の形成、および焼き締めとセラミックの体積でみて少ない結晶粒界を有する十分に荒い結晶粒組織の形成とのための定められた焼結助剤の添加によって実現される。微細粉碎およびBサイトへの供与体 - 受容体 - ドーピングにより、特定の表面エネルギーから生じる焼き締めの促進力は、液相焼結の反応メカニズムによって動力学的な条件で効果的となっている。

【0036】

本方法を用いて、たとえばその間に配設されたCu電極を有する数百のセラミック層からなる積層体を焼結することができ、これによって高密度化され、この後の工程でセグメント化(vereinzel)される。このようにしてたとえばアクチュエータが製造される。

【0037】

1つの実施形態によれば、この方法では、 $x = 0.0295$ ,  $y = 0.0211$ ,  $z = 0.475$ ,  $a = 0.00753$ ,  $b = 0.0095$ および $SE = Yb$ が選択され、方法ステップD)において、少なくとも $Pb_{0.9451}V_{0.00128}''Cu_{0.003}Ba_{0.0295}Sr_{0.0211}[Ti_{0.467}Zr_{0.516}W_{0.00753}Yb_{0.0095}]O_3$ を含む圧電セラミック層を生成することができる。このセラミック材料は、高い密度、高い変位パラメータ(Auslenkungsparameter)および大きな平均結晶粒径等の改善された圧電特性を備える。

【0038】

本方法を用いて製造された焼結圧縮成形体またはフィルムは、光学顕微鏡または電子顕微鏡あるいはX線像によって、その密度および組織が特定される。誘電特性および圧電特性は、変位測定および共振測定を用いて測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【0039】

以下では、本発明によるデバイスと方法およびその有利な実施形態が概略的かつ寸法が正確でない図を参照し、実施例を参照して説明する。

【図1】圧電素子の概略側面図を示す図である。

【図2】様々な系での分圧を示す図である。

【図3】X線回折図の一部を示す図である。

【図4】a) ~ c)は圧電セラミックの結晶粒組織の写真を示す。

【0040】

図1は、多層デバイスとして実装された、圧電アクチュエータの形態の圧電デバイスの概略側面図を示す。このデバイスは、重ね合わされたセラミック層10およびこれらの上に設けられた内部電極20からなる積層体1を備える。内部電極20は、電極層として形成されている。セラミック層10および内部電極20は、互いに重なって配設されている。

【0041】

ここで示された実施形態では、外部電極30は、積層体1の対向する側面の上に設けられ、積層方向に沿って延在している。これらの外部電極30は、たとえば銀または銅を含み、金属ペーストとして積層体に塗布されて焼き付けられる。

【0042】

内部電極20は、積層方向に沿って交互に、外部電極30まで引き出され、第2の外部電極30と離間している。このようにして、積層方向に沿って外部電極30が内部電極20と交互に電氣的に接続される。電氣的接続を行うために、この外部電極の上に、たとえ

10

20

30

40

50

ばはんだ等の接続部材（不図示）が取付けられてよい。

【0043】

この内部電極20は、Cu内部電極である。この圧電セラミック層は、材料として $Pb_{1-x-y-[(2a-b)/2]-p/2}V_{[(2a-b)/2-p/2]}''Cu_pBa_xSr_y[(Ti_zZr_{1-z})_{1-a-b}W_aS E_b]O_3$ を含み、ここで $0 < x < 0.035$ ,  $0 < y < 0.025$ ,  $0 < z < 0.5$ ,  $0 < a < 0.0045$ ,  $0 < b < 0.009$ ,  $0 < p < 0.009$ ,  $b > 0.011$ ,  $2a > b$ ,  $p > 2a - b$ であり、SEは希土類金属であり、V''はPbの空位である。たとえば、圧電セラミック層は、 $Pb_{0.9451}V_{0.00128}''Cu_{0.003}Ba_{0.0295}Sr_{0.0211}[Ti_{0.467}Zr_{0.516}W_{0.00753}Yb_{0.0095}]O_3$ の材料を含む。

【0044】

以下に示す実施形態では、 $Pb_{0.9451}V_{0.00128}''Cu_{0.003}Ba_{0.0295}Sr_{0.0211}[Ti_{0.467}Zr_{0.516}W_{0.00753}Yb_{0.0095}]O_3$ の材料を含むデバイスの製造を説明する。

【0045】

一般式 $Pb_{1-x-y-[(2a-b)/2]}V_{(2a-b)/2}''Ba_xSr_y[(Ti_zZr_{1-z})_{1-a-b}W_aS E_b]O_3$ によれば、これらのパラメータは、 $x = 0.0295$ ,  $y = 0.0211$ ,  $z = 0.475$ ,  $a = 0.00753$ ,  $b = 0.0095$ , および $SE = Yb$ が選択され、これより、 $Pb_{0.9466}V_{0.00278}''Ba_{0.295}Sr_{0.0211}[Ti_{0.467}Zr_{0.516}W_{0.00753}Yb_{0.0095}]O_3$ が生成される。まず不純物含有量がコントロールされ、金属含有量がそれぞれ別々に定められた原材料 $Pb_3O_4$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $WO_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $BaCO_3$ および $SrCO_3$ が、対応するモル比で計量され、 $ZrO_2$ 粉碎体と共に24時間水性のスラリーの中で回転しながら混合される（方法ステップA1）。水分を蒸発させ、篩過した後、925で2時間維持し、 $ZrO_2$ カプセルに転換されるが、この反応生成物は、水を添加した状態で $ZrO_2$ 球（直径2mm）と共に偏心ミル（Excentermühle）に投入される（方法ステップA2）。300回転/分で、30分後には $0.66\mu m$ の第1平均直径 $d_{50}$ （ $d_{90} = 1.64\mu m$ に対応）が得られる。スラリーは水分が蒸発され、篩で篩過され、950で2時間維持されて、第2の転換が行われ、反応を完了される（方法ステップA3）。

【0046】

図3は、X線回折図の一部を示し、ここでは強度Intに対する角度 $\theta$ が $^\circ$ で記載されており、第1および第2の焼ステップの比較、すなわち方法ステップA2)の後の生成物と方法ステップA3)の後の生成物との比較を示している。第1の転換後（曲線1）は、Zrリッチな菱面体結晶の他に、まだTiリッチな正方結晶の粒子が残っており、これは200/002反射の分裂によって確認できる。

【0047】

第2の転換（曲線II）の後では、この分裂はもはや分離できず、これによりPZTペロブスカイト構造の格子におけるTiおよびZrのより良好な均等分布が確認できる。950で得られた転換粉体は、2.5mol%のPbOを $Pb_3O_4$ の状態、偏心ミルで、 $ZrO_2$ 球（直径0.8mm）を加えた水またはエタノールの中で、 $0.3 \sim 0.35\mu m$ となるまでかき回す（方法ステップB）。このステップには300回転/分で約2時間が必要である。分散媒体は蒸発され、篩過され、そしてPEGバインダ（Polyethylenglykol）を添加した後、粒状体が生成され、これから直径 $15.5mm$ で厚さ $1.4 \sim 1.5mm$ の小円盤に圧縮される。

【0048】

このグリーン体（Grunkorper）は、焼結の前にCu電極を用いてスパッタリングが行われる（方法ステップC）。

【0049】

この小円盤形状の圧縮成型体は、まず空気中で500まで加熱されて脱バインダされ、続いて $6K/mim$ の加熱速度（Aufheizrampe）を用い、1000で3時間維持して焼結される（方法ステップD、比較試料1）他の圧縮成型体は、同様の脱バインダと950で4時間維持することにより焼結される（比較試料2）。さらに他の圧縮成型体は、

10

20

30

40

50

酸素分圧を低減した雰囲気中で、1010 で4時間維持されて焼結される（実施例）。この酸素分圧は、既に3K/minでの加熱の際にフォーミングガスに対する水蒸気の比によって温度に依存して調整される。

#### 【0050】

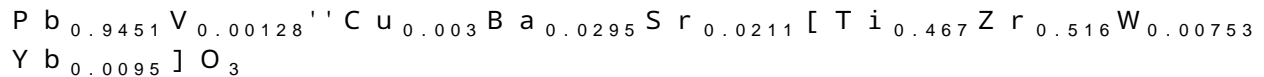
図2は、さらに様々な分圧を示し、これらに基づいて適合した酸素分圧を温度に依存して選択することができる。このグラフには、温度TはKで示してあり、酸素分圧の対数  $\log(p(O_2))$  に対して表示してある。ここで示してあるのは、Cu/Cu<sub>2</sub>O系の平衡分圧  $P_{Cu/Cu_2O}$  と PbO/Pb系の平衡分圧  $P_{PbO/Pb}$  である。CuからCu<sub>2</sub>Oへの酸化およびPbOからPbへの還元（あるいはPbTiO<sub>3</sub>からPbとTiO<sub>2</sub>への還元）を避ける場合は、これらの平衡分圧の間で酸素分圧  $P_{O_2}$  が変化されてよい。図2には、全焼結工程での平衡分圧  $P_{Cu/Cu_2O}$  と  $P_{PbO/Pb}$  との間の酸素分圧の可能な変化過程が示してある。この変化過程は940Kおよび1170Kにおいて段差を有している。これらの段差は、図2では同様に示してある3つの線の間にある。これらの線はフォーミングガスの様々な量に対応する（小黑丸の線、小黑四角の線、隙間のある線）。N<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>O蒸気の量が一定の場合、フォーミングガスを調整することによって焼結の際の酸素分圧を調整することができる。

10

#### 【0051】

焼結の際には、この実施例の所定のプロセス条件で、電極からのCuの混入が約600ppm程度発生する。酸化数IのCuカチオンは、0.0015mol等量のPbOを削減することで、Cu受容体として生成され、これらの条件で生成されえう圧電セラミックの最終組成は以下の一般式で与えられる。

20



#### 【0052】

小円盤形状の試料の焼結密度は、計量およびそれぞれ5個の個々の試料の幾何形状を測ることによって決定され、 $\rho_{th} = 8.03 \text{ g/cm}^3$ を有するPZTペロブスカイト相のX線密度との比較によって相対密度  $r_{rel}$  が算出される。

焼結助剤として2.5mol%のPbOを含む試料においては、1000での焼結の後では密度は  $\rho = 7.83 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$  となり、理論密度の97.5%に対応し、同様に950での焼結では、同様な値  $\rho = 8.81 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$  となり、理論密度の97.3%に対応する値が得られる。この所定のプロセス条件で得られる焼結密度は7.7~7.9  $\text{g/cm}^3$  である。Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の状態でのPbOの添加を行わない場合、1000での焼結の後には、相対密度の値は  $r_{rel} = 84.9\%$  にしかならない。

30

#### 【0053】

微細粉碎によってもたらされた特定の自由表面エネルギーおよびBサイトへの供与体-受容体-ドーピングによって誘導形成された焼結を促進する欠陥は、したがって1000で既に高い焼結密度を可能とするには不十分である。焼結助剤としてPb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の状態でのPbOを2.5mol%添加することが、圧電セラミックの十分な密度を得るために必要であることが明らかである。

#### 【0054】

40

図4は、圧電セラミックの結晶粒組織の写真を示す。図4a)には、4時間の保持時間の際の酸素分圧の温度依存が、図2に示す変化過程に対応している場合に、1010での焼結で得られた組織が示されている。追加的なCu受容体の形成の結晶粒成長への効果が明瞭に確認できる。平均的な結晶粒直径は2~3  $\mu\text{m}$  である。これに対し、図4b)および4c)では、図示された比較試料1, 2の結晶粒組織（空気中で1000、3時間の焼結、あるいは空気中で950、4時間の焼結）は、これより小さな平均的結晶粒直径1~2.5  $\mu\text{m}$  (図4b)および0.5~2  $\mu\text{m}$  (図4c)となっている。

#### 【0055】

Cu電極が設けられた圧縮成型体のその他のパラメータは、この実施例では以下のようになる。圧電電荷定数 (piezoelektrischen Ladungskonstante) に対応する変位パラメー

50

タ  $d_{33}$  は、 $S_3 = d_{33} * E_3$  の関係から、相対的な伸張  $S = \Delta l / l$  および電界強度  $E$  で決定される。約  $3 \text{ kV/mm}$  での分極の後で行われる測定では  $d_{33} = 520 \text{ p m/V}$  となる。容量測定から、誘電率は  $\epsilon = 2100$  となる。平面の結合定数 (planaren Kopplungs faktor) は、以下の関係から、 $k_p = 0.65$  と算出される。

本発明は実施例を参照した上記の記載に限定されない。むしろ本発明はいかなる特徴およびいかなる特徴の組み合わせ、とりわけ請求項における特徴のあらゆる組み合わせを含んでいる。また、特徴またはこれらの組み合わせ自体が請求項または実施例に顕わに示されていない場合も含んでいる。

【符号の説明】

【0056】

- 1 : 積層体
- 10 : 圧電セラミック層
- 20 : 内部電極
- 30 : 外部電極
- I n t : 強度
- α : 角度
- I : 第1のか焼層のX線回折図
- I I : 第2のか焼層のX線回折図
- T : 温度
- P ( O P 2 ) : 酸素分圧
- $P_{Cu/Cu_2O}$  :  $Cu / Cu_2O$  の平衡分圧
- $P_{PbO/Pb}$  :  $PbO / Pb$  の平衡分圧

10

20

【図1】

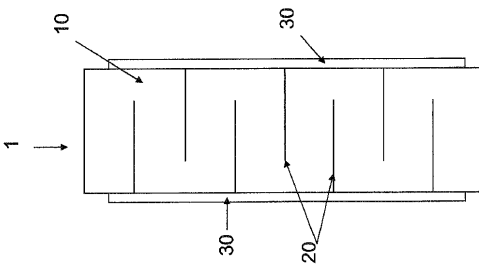


Fig. 1

【図2】

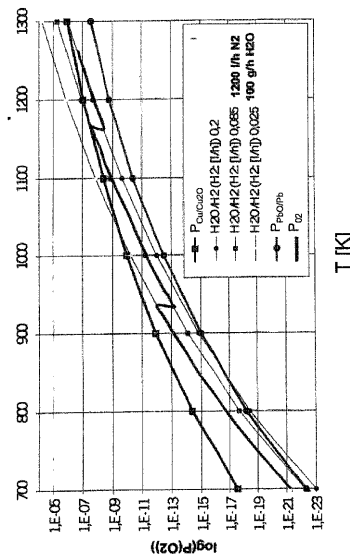


Fig. 2

【 図 3 】

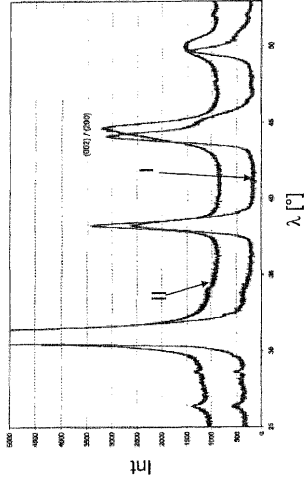


Fig. 3

【 図 4 a 】

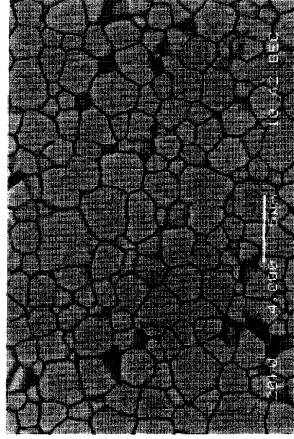


Fig. 4a

【 図 4 b 】

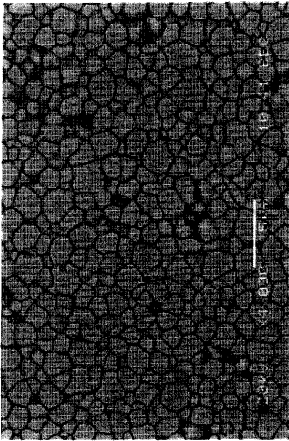


Fig. 4b

【 図 4 c 】

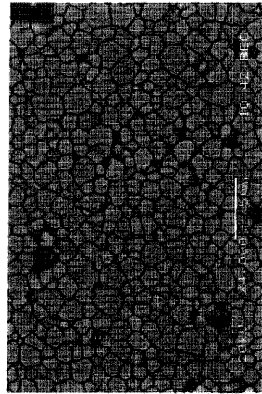


Fig. 4c

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|   |
|---|
| International application No<br>PCT/EP2012/064538 |
|---|

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. H01L41/187 H01L41/047 H01L41/24<br>ADD.  |  |  |
|---|--|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>H01L C04B   |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched   |  |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data  |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |  |  |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.  |
| Y   | DE 10 2005 061528 A1 (SIEMENS AG [DE])<br>5 July 2007 (2007-07-05)   | 1-4  |
| A   | paragraphs [0005], [0007], [0012],<br>[0014] - [0016], [0018], [0037],<br>[0038], [0040]; figure 1   | 5-15   |
| Y   | W0 01/45138 A2 (EPCOS AG [DE])<br>21 June 2001 (2001-06-21)<br>page 8, lines 13-24<br>page 9, lines 1-11<br>page 17, lines 10-21<br>figure 3 | 1-4  |
| Y   | EP 1 959 510 A1 (MURATA MANUFACTURING CO<br>[JP]) 20 August 2008 (2008-08-20)<br>paragraphs [0011], [0026], [0030]                           | 1-3  |
|   | -----<br>-/--  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.   |  |  |
| * Special categories of cited documents :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>28 September 2012  |  | Date of mailing of the international search report<br>11/10/2012 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |  | Authorized officer<br>Meul, Hans                                 |

1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2012/064538

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| A  | DE 10 2008 042965 A1 (CERAMTEC AG [DE])<br>23 April 2009 (2009-04-23)<br>paragraphs [0009] - [0012], [0016],<br>[0034]<br>----- | 5                     |

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/064538

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s)  | Publication date   |
|--|------------------|--|--|
| DE 102005061528 A1                     | 05-07-2007       | DE 102005061528 A1<br>US 2008282536 A1<br>WO 2007074107 A1   | 05-07-2007<br>20-11-2008<br>05-07-2007   |
| WO 0145138 A2                          | 21-06-2001       | AT 481743 T<br>AU 2830701 A<br>BR 0016390 A<br>CN 1409876 A<br>DE 10062672 A1<br>DE 20023051 U1<br>EP 1240675 A2<br>EP 2278634 A2<br>JP 4248581 B2<br>JP 4744052 B2<br>JP 2003529917 A<br>JP 2007150350 A<br>US 2002098333 A1<br>US 2006251911 A1<br>US 2010294419 A1<br>WO 0145138 A2 | 15-10-2010<br>25-06-2001<br>20-08-2002<br>09-04-2003<br>02-08-2001<br>09-01-2003<br>18-09-2002<br>26-01-2011<br>02-04-2009<br>10-08-2011<br>07-10-2003<br>14-06-2007<br>25-07-2002<br>09-11-2006<br>25-11-2010<br>21-06-2001 |
| EP 1959510 A1                          | 20-08-2008       | CN 101326651 A<br>EP 1959510 A1<br>JP 4877232 B2<br>KR 20080074962 A<br>US 2008231147 A1<br>US 2010107390 A1<br>WO 2007066453 A1   | 17-12-2008<br>20-08-2008<br>15-02-2012<br>13-08-2008<br>25-09-2008<br>06-05-2010<br>14-06-2007   |
| DE 102008042965 A1                     | 23-04-2009       | CN 101903308 A<br>DE 102008042965 A1<br>EP 2207758 A1<br>JP 2011501880 A<br>US 2010307669 A1<br>WO 2009050299 A1   | 01-12-2010<br>23-04-2009<br>21-07-2010<br>13-01-2011<br>09-12-2010<br>23-04-2009   |



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/064538

| <b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b><br>INV. H01L41/187 H01L41/047 H01L41/24<br>ADD.   |   |  |
|---|---|--|
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC   |   |  |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b><br>Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>H01L C04B  |   |  |
| Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen   |   |  |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)<br>EPO-Internal, WPI Data   |   |  |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>  |   |  |
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr.                                 |
| Y   | DE 10 2005 061528 A1 (SIEMENS AG [DE])<br>5. Juli 2007 (2007-07-05)   | 1-4  |
| A   | Absätze [0005], [0007], [0012], [0014]<br>- [0016], [0018], [0037], [0038],<br>[0040]; Abbildung 1  | 5-15   |
| Y   | -----<br>WO 01/45138 A2 (EPCOS AG [DE])<br>21. Juni 2001 (2001-06-21)<br>Seite 8, Zeilen 13-24<br>Seite 9, Zeilen 1-11<br>Seite 17, Zeilen 10-21<br>Abbildung 3 | 1-4  |
| Y   | -----<br>EP 1 959 510 A1 (MURATA MANUFACTURING CO<br>[JP]) 20. August 2008 (2008-08-20)<br>Absätze [0011], [0026], [0030]<br>-----<br>-/--                      | 1-3  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie  |   |  |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>*E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>*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)<br>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>*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<br>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |   |  |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   |   | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 28. September 2012  |   | 11/10/2012   |
| 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,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |   | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Meul, Hans    |

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

|   |
|---|
| Internationales Aktenzeichen<br>PCT/EP2012/064538 |
|---|

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |                    |
|---|--|--------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                         | Betr. Anspruch Nr. |
| A   | DE 10 2008 042965 A1 (CERAMTEC AG [DE])<br>23. April 2009 (2009-04-23)<br>Absätze [0009] - [0012], [0016], [0034]<br>----- | 5                  |

1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/064538

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 102005061528 A1                                 | 05-07-2007                    | DE 102005061528 A1                | 05-07-2007                    |
|  |                               | US 2008282536 A1                  | 20-11-2008                    |
|  |                               | WO 2007074107 A1                  | 05-07-2007                    |
| -----  |                               |                                   |                               |
| WO 0145138 A2                                      | 21-06-2001                    | AT 481743 T                       | 15-10-2010                    |
|  |                               | AU 2830701 A                      | 25-06-2001                    |
|  |                               | BR 0016390 A                      | 20-08-2002                    |
|  |                               | CN 1409876 A                      | 09-04-2003                    |
|  |                               | DE 10062672 A1                    | 02-08-2001                    |
|  |                               | DE 20023051 U1                    | 09-01-2003                    |
|  |                               | EP 1240675 A2                     | 18-09-2002                    |
|  |                               | EP 2278634 A2                     | 26-01-2011                    |
|  |                               | JP 4248581 B2                     | 02-04-2009                    |
|  |                               | JP 4744052 B2                     | 10-08-2011                    |
|  |                               | JP 2003529917 A                   | 07-10-2003                    |
|  |                               | JP 2007150350 A                   | 14-06-2007                    |
|  |                               | US 2002098333 A1                  | 25-07-2002                    |
|  |                               | US 2006251911 A1                  | 09-11-2006                    |
|  |                               | US 2010294419 A1                  | 25-11-2010                    |
|  |                               | WO 0145138 A2                     | 21-06-2001                    |
| -----  |                               |                                   |                               |
| EP 1959510 A1                                      | 20-08-2008                    | CN 101326651 A                    | 17-12-2008                    |
|  |                               | EP 1959510 A1                     | 20-08-2008                    |
|  |                               | JP 4877232 B2                     | 15-02-2012                    |
|  |                               | KR 20080074962 A                  | 13-08-2008                    |
|  |                               | US 2008231147 A1                  | 25-09-2008                    |
|  |                               | US 2010107390 A1                  | 06-05-2010                    |
|  |                               | WO 2007066453 A1                  | 14-06-2007                    |
| -----  |                               |                                   |                               |
| DE 102008042965 A1                                 | 23-04-2009                    | CN 101903308 A                    | 01-12-2010                    |
|  |                               | DE 102008042965 A1                | 23-04-2009                    |
|  |                               | EP 2207758 A1                     | 21-07-2010                    |
|  |                               | JP 2011501880 A                   | 13-01-2011                    |
|  |                               | US 2010307669 A1                  | 09-12-2010                    |
|  |                               | WO 2009050299 A1                  | 23-04-2009                    |
| -----  |                               |                                   |                               |

## フロントページの続き

| (51) Int.Cl.                    |  | F I            | テーマコード(参考) |
|---------------------------------|--|----------------|------------|
| <b>H 0 1 L 41/083 (2006.01)</b> |  | H 0 1 L 41/083 |            |
| <b>H 0 1 L 41/27 (2013.01)</b>  |  | H 0 1 L 41/27  |            |

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72) 発明者 フェルツ, アダルベルト

オーストリア国 A - 8 5 3 0 ドイツランツベルク, ブルゲッガーシュトラッセ 5 0

Fターム(参考) 4G031 AA05 AA06 AA07 AA08 AA11 AA12 AA18 AA25 AA32 BA10

CA01 CA04 CA08 GA03 GA04 GA06 GA11

4G048 AA05 AB01 AC01 AD03 AD08 AE05