



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00806328.1

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1217428C

[22] 申请日 2000.4.13 [21] 申请号 00806328.1

[30] 优先权

[32] 1999.4.16 [33] US [31] 09/293,816

[86] 国际申请 PCT/US2000/009873 2000.4.13

[87] 国际公布 WO2000/063981 英 2000.10.26

[85] 进入国家阶段日期 2001.10.16

[71] 专利权人 吉莱特公司

地址 美国马萨诸塞

[72] 发明人 安尼·T·延奇 埃里克·S·戈登

审查员 吴晓达

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

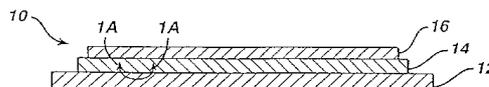
代理人 王以平

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 15 页

[54] 发明名称 金属 - 绝缘体 - 金属二极管及其制
造方法

[57] 摘要

本发明描述一种金属 - 绝缘体 - 金属二极管器件(10)及其制作方法。该器件包括导电层(12, 16)和包含具有悬浮在电解质粘合剂(22)中的本征氧化物覆层(20a)的难熔金属(20)粒子的金属 - 绝缘体层(14), 该粘合剂可包含电解质填充材料粒子(24)。在一种实施方案中, 金属 - 绝缘体层(14)包括诸如钽的难熔金属, 填充材料包括二氧化钽粒子, 并且通过印刷形成该器件。该二极管器件特别适用于全印刷的电池检验器应用。



1. 一种金属-绝缘体-金属二极管，包括：
导电层；以及
难熔金属粒子的金属-绝缘体层，该难熔金属粒子的金属-绝缘体层当暴露于氧气环境中时形成本征氧化物，所述粒子具有在粒子上的均匀的本征氧化物层并悬浮在电介质粘合剂中，该电介质粘合剂接触在粒子上的本征氧化物层。
2. 如权利要求 1 的器件，其中第一导电层形成该器件的第一电极，并由选自铜，碳，金，铬，钼和钨中的至少一种构成。
3. 如权利要求 1 的器件，还包括：
配置以与金属-绝缘体层直接接触的第二导电层，提供该器件的第二电极，并由选自铜，碳，金，铬，钼和钨中的至少一种构成。
4. 如权利要求 1 的器件，其中所述难熔金属粒子为钽或铌粒子。
5. 如权利要求 4 的器件，其中金属绝缘体层的粘合剂为触变材料。
6. 如权利要求 5 的器件，其中触变材料为一种型号为 Acheson SS 24686 的乙烯聚合物树脂。
7. 如权利要求 1 的器件，其中绝缘材料为一种型号为 Acheson Electrodag 23DD146A 的乙烯聚合物树脂。
8. 如权利要求 1 的器件，其中该器件为显示对称开关特征的二极管。
9. 如权利要求 1 的器件，其中在金属粒子上的氧化物厚度为单粒子层量级的厚度。
10. 如权利要求 4 的器件，其中在钽粒子上的氧化物厚度为单粒子层量级的厚度。
11. 一种金属-绝缘体-金属二极管的制作方法，包括：
在第一导电层上印刷一个包含置于粘合剂中的钽粒子的层，该钽粒子具有均匀本征氧化物层，该本征氧化物层厚度在一至几个单粒子层厚度的范围。

金属-绝缘体-金属二极管及其制造方法

技术领域

本发明涉及金属-绝缘体-金属二极管。

背景技术

金属-绝缘体-金属 (M-I-M) 二极管显示与半导体二极管相似的电流-电压特性。与半导体二极管电流-电压特性的区别之一是 M-I-M 二极管的电流-电压特性是对称的。M-I-M 二极管的典型电流-电压特性曲线为双极性的。也就是说，在预定的负电压和基本相同的正电压上，M-I-M 二极管可在非导通和导通状态之间开关。

一种类型的金属-绝缘体-金属二极管包括复合金属-绝缘层，其隔开两个导电层，即电极。复合金属/绝缘层具有绝缘粘合剂，悬浮金属粒子具有在其上的相对厚的，热生长或沉积的氧化层。在 1998 年 6 月麻省理工学院的 Jaeyong Park 的名称为“全印刷的双稳态反射显示器：可印刷电泳油墨和全印刷的金属-绝缘体-金属二极管”的论文中，描述了两类上述金属-绝缘体-金属二极管的生产方法。该论文描述了热退火方法和阳极化方法。

在热退火过程中，故意沉积的厚的二氧化钽层形成在钽粒子的周围。通过将钽粒子和故意生长的氧化物混合到粘合剂中形成油墨。通过在烘箱中氧化氛围中热退火钽粉末一段时间混合粘合剂，退火温度保持在 250 和 400°C 之间，在此之前制备二氧化钽粉末。一旦该粉末被氧化，与粘合剂混合并丝网印刷在铜箔衬底上。该装配干燥并冷却后，通过丝网印刷铬油墨层被放置在钽粘合剂油墨层上。

在阳极化方法中，钽粉末混合聚合物粘合剂并被印刷在铜表面顶面上。该装配被放置在电解液中以进行阳极化处理，即在钽材料的暴露表面，也就是未浸没在聚合物粘合剂中的那部分钽上生长阳极氧化层。铬层被印刷在阳极氧化物之上。

任一器件的电流-电压特性曲线提供与众不同的对称二极管响应，其中响应的开关电压依赖于氧化物的厚度，其被加热的时间长度和在烘箱中被加热的温度。通常报告的开关电压在 50 至 80 伏特的范围中。

已知的 M-I-M 器件的开关电压特性对于需要低开关电压的许多应用来说是非常高的。在此描述的二极管可达到低于现有技术那些二极管的开关电压。特别是，该二极管可达到低于 10 伏特的开关电压，通常低于 2 伏特，并且特别是低于 1 伏特下至大约 0.5 伏特左右。

发明内容

本发明提供一种金属-绝缘体-金属二极管，包括：导电层；以及难熔金属粒子的金属-绝缘体层，该难熔金属粒子的金属-绝缘体层当暴露于氧气环境中时形成本征氧化物，所述粒子具有在粒子上的均匀的本征氧化物层并悬浮在电介质粘合剂中，该电介质粘合剂接触在粒子上的本征氧化物层。

根据本发明的上述器件，其中第一导电层形成该器件的第一电极，并由选自铜，碳，金，铬，钼和钨中的至少一种构成。

根据本发明的上述器件，还包括：配置以与金属-绝缘体层直接接触的第二导电层，提供该器件的第二电极，并由选自铜，碳，金，铬，钼和钨中的至少一种构成。

根据本发明的上述器件，其中所述难熔金属粒子为钽或铌粒子。

根据本发明的上述器件，其中金属绝缘体层的粘合剂为触变材料。

根据本发明的上述器件，其中触变材料为一种型号为 Acheson SS 24686 的乙烯聚合物树脂。

根据本发明的上述器件，其中绝缘材料为一种型号为 Acheson Electrodag 23DD146A 的乙烯聚合物树脂。

根据本发明的上述器件，其中该器件为显示对称开关特征的二极管。

根据本发明的上述器件，其中在金属粒子上的氧化物厚度为单粒子层量级的厚度。

根据本发明的上述器件，其中在钽粒子上的氧化物厚度为单粒子层量级的厚度。

本发明还提供一种金属-绝缘体-金属二极管的制作方法，包括：在第一导电层上印刷一个包含置于粘合剂中的钽粒子的层，该钽粒子具有均匀本征氧化物层，该本征氧化物层厚度在一至几个单粒子层厚度的范围。

根据本发明的一个方面，金属绝缘体器件包括导电层和金属粒子的金属-绝缘体层，该金属在暴露于周围的氧气时形成本征氧化物的表面层。具有本征氧化物的粒子被悬浮在电解质粘合剂中。

该器件也可包括配置以与金属-绝缘体层直接接触的第二导电层。粒子可为形成氧化物的任何金属，该氧化物是自限制，稳定的并对应用具有合适的介电常数。金属的实施例包括钽和铌。

根据本发明的另一方面，金属绝缘体二极管器件包括导电层和金属-绝缘体层，该层包括金属粒子，该金属在暴露于周围氧气时在粒子上形成本征氧化物表面层，同时粒子悬浮在电介质粘合剂载体中，该器件还包括配置以与绝缘体金属层直接接触的第二导电层，所述绝缘体金属还包括电介质填充材料。

根据本发明的还一方面，制作金属-绝缘体-金属器件的方法包括在第一导电层上印刷有粘合剂和钽粒子组成的层，钽粒子具有范围在一至几，例如大约 10 的单粒子层厚度的氧化物表面层。

通过本发明的一个或多个方面，可提供一种或多种下述的优点。钽金属的本征氧化物覆层的使用提供一种相对均匀厚度的氧化层。钽的块体热氧化能够非常不均匀地生产出绝对表面定向器件，其电特性难以预测或控制。在块体样品中，在表面上的钽的氧化多于在样品底部的钽材料的氧化。

本征氧化物容易控制并且不会完全一致地直到 100%氧化，这样会产生 100%氧化钽粉末。具有本征氧化物的金属粒子和粘合剂的结合也避免了在氧化层中可能形成小孔，这对常规 M-I-M 二极管来说是个问题。在氧化钽层中的小孔可引起具有氧化钽层的二极管的短路。氧化钽层是均匀的，允许极好地接触导电电极。

在常规 M-I-M 二极管器件中，厚氧化物被典型沉积在第一导体上以将小孔的形成减至最小。厚的氧化物提供在上述相对较高的 50 至 80 伏特

的开关电压开关的二极管。本发明二极管的装置允许比现有技术二极管低得多的开关电压。

附图说明

图 1 是 M-I-M 二极管结构的横截面示意图。

图 1A 是沿着一部分图 1 的线 1A-1A 的放大示意图。

图 2 是另一 M-I-M 二极管结构的横截面示意图。

图 2A 是沿着一部分图 2 的线 2A-2A 的放大示意图。

图 3 是另一 M-I-M 二极管结构的横截面示意图。

图 4 是制作图 1 器件的方法流程图。

图 5 A-5D 是电压对电流的曲线，示出了图 1-4 的 M-I-M 二极管器件的典型开关特性。

图 6 是多级非线性元件分段显示器电池检验器的示意图。

图 7 是多级电阻，可变显示器电池检验器的示意图。

图 8 是图 6 的多级非线性元件电池检验器的构造实施例的图解透视图。

图 9 是图 6 的多级非线性元件电池检验器的构造实施例的简图。

图 10 是图 7 的多级电阻电池检验器的构造实施例的简图。

图 11 是具有配置在电池周围的分段显示器电池检验器的电池组电池的透视图。

图 12 是具有配置在电池周围的可变显示器电池检验器的电池组电池的透视图。

图 13 是具有分段电池检验器显示器的电池的另一装置的简图。

图 14 是具有电池舱的电池操作装置的简图。

图 15 是结合电压控制显示器的开/关电池检验器的示意图。

具体实施方式

现在参考图 1，示出了金属-绝缘体-金属二极管 10。金属-绝缘体-金属二极管 10 包括第一电极 12，例如铜箔衬底或其他导电材料，诸如碳或金，或其他导电材料，诸如铬，钨，钼，或其他导电材料，诸如分散在例如导电油墨的聚合物粘合剂中的金属粒子。金属-绝缘体-金属二极管 10 还

包括由悬浮在电介质粘和层 22 中的金属粒子 30 组成的复合金属-绝缘体层 14。如图 1A 所示，金属粒子 20 具有本征氧化层 20a，其覆盖粒子 20 的表面。一种优选金属为钽，其容易形成本征，稳定并且通常均匀的本征氧化层 20a。可使用其他金属，诸如铌。这些其他的金属应形成其为自限制，稳定并对应用具有合适的介电常数的氧化物。优选钽的原因之一在于钽在暴露于空气中时容易在其上形成本征氧化层。

配置在复合金属-绝缘体层 14 上的为第二电极 16，它也由例如铜或其他导电材料，诸如碳，铬，钨，钼，或金或其他导电材料组成。第二电极优选直接放置在层 12 上以与粒子 20 上的本征氧化层 20a 接触。第二电极也可为包括导电材料和粘合剂的复合层。通过改变电极层 16 的电导率，可改变器件 10 的电特性。特别是，I-V 特征曲线可做的比较尖锐，以得到陡的开/关特征。也就是说，电导率越高，曲线越尖锐。

如将在下面图 5A-5D 所描述的，M-I-M 器件具有显示二极管类特性的对称电流-电压 (I-V) 特征曲线。该器件也可做得具有比其他方法低的开关电压，例如，小于 10 伏特或更特别是小于 1 伏特至 0.5 伏特，但具有相同的对称特性。通过改变钽与粘合剂的比例和钽-粘合剂层的厚度可以上下移动相同材料的 I-V 特征曲线，范围在加/减 50% 或更大。

器件 10 的开关电压从一器件到另一器件是保持一致的。这可能是部分起因于一致的氧化层厚度和本征形成的氧化物的质量。与热退火或阳极化氧化层相比，氧化钽层 20a 的厚度并不显著变化。认为从在单粒子层厚度量级的钽粒子 20 之间本征层 20a 也具有基本一致的厚度。钽粒子的特征在于该粉末的粒子尺寸在小于 0.5 微米上至几十微米的范围中。印刷层 14 可具有小于 0.5 密耳上至 8-10 密耳的厚度。在此可使用其他的粒子尺寸和厚度。

现在参考图 2，二极管的另一实施方案 10' 包括层 14'，其由其他电介质材料的惰性粒子 24 (如图 2A 所示) 和具有氧化层 20a 的钽粒子 20 组成，惰性粒子诸如分散在聚合物粘合剂 22 中的二氧化钛 TiO_2 或碳酸镁 MgCO_3 的粒子 24。在该实施方案中，一部分钽粒子 (例如，0% 至 75%) 被诸如二氧化钛 TiO_2 或碳酸镁 MgCO_3 的惰性材料粒子 24 取代。钽粒子

20 可任选具有退火的氧化物或放置在钽周围的其他类型的氧化物层，尽管如此，单独的本征氧化层 20a 是优选的。

将电介质粒子，例如二氧化钛固体加入到聚合物粘合剂 22 和钽粒子 20 中可提高层 14' 的印刷，能够使用较少数量的钽粒子同时仍保持高的固体含量，其会显示好的二极管特性。这对于金属/绝缘体材料层的非常薄的层特别需要，以避免两个电极 12 和 16 通过层 14' 的短路。包含惰性材料减小了短路的可能性并提供了更加一致的薄膜/覆层。

而且，在足够低的钽浓度上，器件可具有较高的开关电压。期望不在钽粒子周围使用氧化层以担当绝缘体，即电子需要越过以引起导电的势垒，该势垒将被例如二氧化钽的惰性材料和含低浓度钽的粘合剂的介电性质控制。

现在参考图 3，二极管的另一实施方案 10'' 具有第一电极 12 和在第一电极上的金属-绝缘体层 14 或 14'。在当对金属-绝缘体层 14 或 14' 制作连接 28 时，结构 10'' 可给出相似的二极管性质。通过除去第二电极，器件 10'' 可具有较少的层，改变制作方法但基本上未改变金属绝缘体层的特征。

现在参考图 4，可制备图 1 的器件如下：过程 30 包括：32，混合钽粉末和聚合物粘合剂，该钽粉末纯度为 99.97%，具有本征氧化层并具有小于例如 5 微米的粒子尺寸，粘合剂诸如 Acheson，Electrodag No.23DD146A 或 Acheson SS24686，其为一种更易于触变的材料。这两种聚合物粘合剂都从 Acheson，Port Huron，MI 购得。可使用其他的粘合剂与钽形成钽油墨。粘合剂应该是电绝缘的，与钽或其他使用的金属稳定，并且优选具有相对较高的例如 15% 至 35% 或更大的固体含量。钽可在粘合剂总重量的 100% 至 39% 的范围中。可使用其他范围。将钽粒子和粘合剂混合好以产生钽油墨。钽油墨被印刷 34 在第一电极上，例如铜薄片衬底或其他导电材料上。例如，通过任一下拉杆 (draw down bars)，丝网印刷，曲面印刷 (flexo) 或凹版印刷技术印刷该层。36，该层在 120°C 炉中烘干 15 - 20 分钟。第二导电层诸如以混合在粘合剂材料中的铬粒子形式的铬被印刷 38 在钽粘合剂层上。该铬层也被干燥 40，在例

如 120°C 温度下干燥 15-20 分钟，以生产器件 10。此后，器件 10 可被检测 42。

对于第一和/或第二电极可使用其他的导电层或金属，诸如铜，钨，钼，碳等等。通过改变导电材料对粘合剂的相对浓度可改变该层的电导率。导电材料的典型范围在 30% 至 39%。通过变化该层的电导率，可改变电流-电压特征曲线的形状，使其稍尖锐一些，以生产具有陡的开/关响应的二极管。

由于使用的钽粒子具有本征氧化层 20a，简化了处理。不需要热退火或钽粉末的另外热预处理。在厚度和质量上本征氧化物覆层是非常一致的。这就有助于生产非常一致的金属-绝缘体层材料和由此在一系列二极管中具有相对低的标准偏差的开关电压的二极管。

另一优点为由于不需要对钽粉末热退火，可调整油墨的性质以得到各种二极管特性，以适合不同的应用。油墨的配制对比于钽热处理来说是容易控制的过程。

该器件可被称为变阻器，即薄的印刷变阻器。M-I-M 结构对于需要在可被印刷的低电压和或许低电流下操作的非线性元件的应用是好的，而不是使用半导体沉积技术。

现在参考图 5A-5D，电压对电流的曲线示出了图 1-5 的 M-I-M 器件的典型开关特征。如图 5A 所示，M-I-M 二极管器件的电流电压特征曲线 44 显示出在 100na（纳安）的近似 1.8 伏特的开关电压，开/关比例计算大约为 33。使用型号为 No.4155B 的 Hewlett Packard 半导体分析器得到电流电压特征曲线 44。

该器件使用的钽层是通过混合从 Alfa Aesar, Waed Hill, MA. 得到的粒子直径小于 2 微米的 5 克钽粒子，和 20 克具有 25% 固体 75% 易挥发化合物组成的 Electrodag 23DD146A 聚合物制备的。使用 15 密耳的切块（cutout），油墨被涂在铜薄片的导电表面上，即产生具有 15 密耳湿厚的层。该样品在 120°C 的烘箱中干燥 20 分钟。通过混合从 Alfa Aesar 得到的粒子尺寸小于 5 微米的 5 克铬粉和 4 克 Electrodag 23DD146A，并使用 5 密耳的切块涂在钽油墨层之上，制备二极管第二层的油墨。该涂层

在 120°C 干燥 20 分钟。

如图 5B 所示，基于不同的“P: B”比例，即不同的金属（例如，钽）粒子对粘合剂的不同比例，M-I-M 二极管可显示出不同的开关电压。如图 5B 所示，对于相同的 15 密耳的厚度，在 P: B 比例为 5, 2 和 1 时，器件在 100 纳安处显示出近似 9 伏特（曲线 45a），5.3 伏特（曲线 45b）和 3.8 伏特（曲线 45c）的开关电压。

如图 5C 所示，改变钽层的湿厚度也可产生出变化的开关电压。对于具有钽对粘合剂比例（P: B）为 8: 1 的钽层，具有 15 密耳厚的钽层的 M-I-M 二极管会显示出近似为 9 伏特（曲线 46a）的开关电压，10 密耳厚的层会提供开关电压近似为 7.8 伏特（曲线 46b）的 M-I-M 二极管，并且 5 密耳厚层会提供开关电压近似 4.6 伏特（曲线 46b）的 M-I-M 二极管。每个开关电压都在 100 纳安处测量。

现在参考图 5D，碳酸镁加入到钽层中可产生出具有一致的高开/关比例和对开关电压最小影响的 M-I-M 二极管。如图 5D 所示，随着碳酸镁数量的增加，开关电压特征变陡。曲线 46a 示出了具有 P: B 比例为 1: 1 的 100%钽层的开关特征，显示出开关电压为 1.8 伏特。曲线 47b-47d 说明随着碳酸镁数量的增加，开关特征变陡，因此指示出较好的开/关比例。

现在参考图 6，示出了连接到电池 51 上的多级非线性元件电池检验器 50。多级非线性元件电池检验器 50 由耦合以提供并联电路的多个单独的非线性元件电池检验器 52a-52e 组成。每个单独的非线性元件电池检验器电路 52a-52e 包括诸如各自的 M-I-M 二极管 54a-54e 的非线性元件和各自的薄膜电阻 56a-56e。电池检验器 50 包括由耦合平行于多个单独非线性元件电池检验器 52a-52e 的两个电阻 58 和 60 提供的分压器。每个单独的非线性元件电池检验器 52a-52e 包括多个显示器件 62a-62e 中的相应的一个，该显示器件放置在电极 55（电势 V_f ）和非线性元件，即 M-I-M 二极管 54a-54e 的各自平行电路 52a-52e 和薄膜电阻 56a-56e 的共同连接之间。

显示器件 62a-62e 为超低电流，低电压，电压控制显示器类型。显示

器件 62a-62e 的一种类型为电泳显示器件，诸如 1998 年 6 月麻省理工学院的“全印刷的双稳态反射显示：可印刷电泳油墨和全印刷的金属-绝缘体-金属二极管”中描述的并由 E-INK, Inc. Cambridge, Ma., 提供的器件，其被修改以包括如在上述图 1-5D 中描述的低开关电压器件。

这种类型的显示器是基于所谓的“电子油墨”的，该电子油墨例如基于所施加的电压而变化它们特性例如颜色的电泳材料。使用诸如电子油墨的电泳材料，平板显示器可被印刷在衬底材料上。这些显示器使用非常小的电流因此消耗非常小的功率。任何的电压灵敏材料可用作该显示器。在 1996 年 9 月的“科学美国”的“纸张的再发明”中描述另一材料，称作 Gyricon 的也是电压灵敏材料。该显示器需要在电池电压的范围中的电压下操作。

非线性器件 54a-54e 可为结合上述图 1-5A-5D 描述的 M-I-M 二极管 10。

并联非线性元件电池检验器 50 具有五个不同的二极管，位于五个并联通路中。如果二极管被构造得以在不同电压下开关，显示器将在不同电压下变化状态，该电压产生显示器的分段 (segmentation) 或量规效果，其指示电池的充电状态。

多级非线性元件电池检验器 50 具有耦合到标记为 V_f 的公共电压电势的每个显示器 62a-62e 的端子。电压电势 V_f 来源于两个电阻 58, 60 之间的一个点，如果电阻 58 和 60 相等，提供在电池电压一半的 V_f 。不同的平行段 52a-52e 具有各自的电压值，在点 A-E 的电压的大小被二极管 54a-54e 和电阻元件 56a-56e 设置。不同的平行段 52a-52e 可被设置以使点 A-E 的电压值单调增加或减小。例如，对于 9 伏特的电池，可选择二极管 54a 以在 8 伏特开关，可选择二极管 54b 以在 7 伏特开关，可选择二极管 54c 以在 6 伏特开关，以此类推，使得随着电池电压的下降，显示器 62a-62e 的不同段关闭。

可设置二极管 54a-54e 以在不同电压开关，该电压或者打开或者关闭显示器，即依靠显示器怎样连接到电路上而定使一种颜色变化到另一种颜色。分段的数目只由二极管区分不同电压的好坏程度限制。在 9 伏特

电压的实施例中，使用一伏特的差别。但是如果二极管被制作得以产生准确的 1/10 的伏特差别，电池检验器可具有 1/10 的伏特开关差别，并且电池检验器可扩大为 15 或 60 段或更加多段。

可以依靠电阻 58 和 60 的分压器的电阻值选择从电池的汲取电流。显示器件 62a-62e 使用非常小的电流。

由于二极管 54a-54e 是非线性的，在一些点上随着二极管 54a-54e 的开关，它们会引起电极 55 的电压关于耦合到点 A-E 的各自电极的电压变负。这将导致显示器 62a-62e 上的极性相应的翻转或变化，导致显示器 62a-62e 变化指示电池正释放电荷的颜色。当最后的一个显示器，例如 62e 变化其颜色时，其可指示电池 51 不再处于某个限定的规格中。

现在参考图 7，示出了连接到电池 51 上的多级非线性元件电池检验器 50 的另一实施方案 50'。在该电池检验器 50' 中，通过使用不同的电阻和公共分段的显示器件 78 而提供分段，即量规效应。电池检验器 50' 包括并联电路。在并联电路的一侧是非线性元件，例如 M-I-M 二极管 72 和电阻 74。在另一侧，而不是只具有两个电阻元件以分开电流，如图 1 的电池检验器 50，电池检验器 50' 包括多个电阻，例如，五个 76a-76e。多个电阻 76a-76e 被耦合到相应的显示器 78 的电极 76a-76d 上，显示器 78 具有在非非线性元件 72 和处于电势 E 的电阻 74 的连接处耦合的第二电极 80。沿着显示器 78 的任何点 A-D 的电压等于相当于被总电阻分配的那点的电阻的和，如下列等式 1-4 所示。

$$V_a = V_{battery} \frac{R_1}{R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5} \quad \text{等式 1}$$

$$V_b = V_{battery} \frac{R_1 + R_2}{R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5} \quad \text{等式 2}$$

$$V_c = V_{battery} \frac{R_1 + R_2 + R_3}{R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5} \quad \text{等式 3}$$

$$V_d = V_{battery} \frac{R_1 + R_2 + R_3 + R_4}{R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5} \quad \text{等式 4}$$

E 点的电压 V_E 在电池的整个寿命中是相对恒定的，电压 V_A ， V_B ，和 V_D 将关于点 E 的电压 V_E 变化。将存在不同的点，在这些点上点 A，B，C，D 处的电压关于点 E 或负或正。当有极性变化时，显示器的相应颜色发生变化。通过印刷不同宽度的导电材料可容易地改变电阻 76a-76e

值的差别。

所有的电阻 76a-76e 优选被印刷有诸如 ITO (铟锡氧化物) 的透明导电材料, 并被悬浮在聚合物粘合剂材料中。通过改变分散在聚合物粘合剂中的 ITO 的数量, 可改变印刷层的电导率, 低程度的 ITO 产生高阻薄膜。阳极和阴极之间全部电阻为 15 兆欧的电路会产生 100 纳安 (na) 的电流。该相对低的电流汲取对电池容量只有大约 0.5% 的影响。

现在参考图 8 和 9, 示出了电池检验器 50 (图 6) 的实施例。用于静电消除的透明导体 94, 例如诸如 ITO (铟锡氧化物) 油墨的材料或透明覆层被印刷在电池单元或电池 51 的标签上。透明导体的材料实施例包括静电覆层。透明导体 94 不需要携带高电流, 这是由于显示器 62a-62e (图 1) 是电压灵敏显示器。透明导体只是电流携带材料。透明导体 94 连到电阻 58, 60 上, 它们连接阳极或阴极, 因此透明导体 94 被连接到阳极和阴极之间。通过粘接, 压接或其他设置可提供电阻 58, 60 到电池 51 的阳极和阴极的连接。

可从具有不同宽度或厚度的材料条中形成电阻 58-60 以提供不同的电阻。在透明导体 94 之上, 印刷该显示器。该显示器可为上述的电泳油墨显示器或可为基于 Gyricon 的显示器或任何其他的通过改变施加电压产生颜色变化的电压灵敏材料。

该显示器包括印刷在透明导体 94 上的电泳油墨材料 96。在电泳油墨材料 96 之上, 印刷显示器的第一导体 98。该导体 98 将显示器的一侧耦合到电池的一个电极柱上, 或者阳极或者阴极, 取决于显示器最初是怎样被开关的。导体 98 也分成几段印刷并被耦合到电阻 56a-56d (图 6, 只有四个用于该实施例) 上。如果导体 98 被印刷为一个固体导体, 导体将承受统一的电压。分几部分印刷导体给出了分段, 例如量规效应。

通过沉积具有钽粒子的钽层段 100 印刷二极管 54a-54d (图 6, 只有四个用于该实施例), 如上所述钽粒子在电介质粘合剂中具有本征氧化物覆层。本征氧化物具有足够的厚度以提供 M-I-M 二极管。为了改变并行通路的特征, 这些段可为不同的厚度以给出不同的二极管特性。这为每个二极管提供了不同的开关电压。

诸如铬层的第二电极 102 被印刷在钽层之上。第二电极 102 被任选的电介质覆层 104 包围以保证避免电路短路。第二导体 106 被印刷在第二电极 102 之上以将所有的铬层连接在一起。第二导体 106 被连接到与第一导体 94 异性的电池的极柱上，或者阳极或者阴极，取决于第一导体 98 为哪个极。

现在参考图 10，示出了并联电阻电池检验器 50' 的实施例。电池检验器 50' 被布置得相似于电池检验器 50。透明导体 110 被印刷在不同的部分 110a-110d，以提供分段，即电池电荷指示。透明导体 110 被印刷以包括楔形的导体部分 110e，以产生电阻 76a-76e。楔形导体部分 110e 具有沿着导体的长度变化的电阻特征，使得在窄端具有较高电阻而在宽端具有较低电阻。导体部分 110e 也可为单一宽度，在导体上的任何点处的电阻将取决于该点距电池一个极柱的距离。其他布置也是可能的。

诸如通过粘接或压边或其他设置，楔形导体部分 110e 连接到电池的阳极和阴极上。在透明导体 110 之上印刷显示材料 112，例如 E-Ink 或 Gyricon 或其他电压灵敏材料。在显示材料 112 上印刷另一导体 114。导体 114 的一端经过电阻 115 被连接到电池的一个极柱上，或者阳极或者阴极。在导体上，氧化钽/钽金属层 116 被印刷并且在氧化钽/钽金属层 116 之上印刷第二电极 118，例如铬层。第二电极 118 连接电池的异性极柱。

由于电池检验器 50 或 50' 是印刷器件，非线性器件可具有上述的基于碳油墨的电极。电阻也可为具有电介质填料的碳基的，以减小电导率使其为更有阻性的电阻。理想地，全部的电池检验器 50 应具有非常高的总电阻，例如相当于 15 兆欧量级。对于 1.5 伏特的电池，将提供汲拉 100 纳安的检验器 50 或 50'，100 纳安是足够低的电流量，对电池的寿命具有最小的影响。例如，对于 7 年寿命的“双 A”电池，100 纳安的电流只消耗大约 0.5% 的电池容量。

在电池检验器中的层的典型厚度如下：透明导体可具有 0.1 至 0.2 密耳之间的厚度；显示器介质 1.0 密耳；电极层 0.1-0.2 密耳；M-I-M 二极管的钽层 0.5-1.0 密耳，并且各种电介质层为 0.2-0.5 密耳。也可应用其他的厚度。

现在参考图 11, 示出了具有电池检验器 150 和分段显示器的电池 51'。电池检验器 150 包括沿着电池 51' 的长度放置在第二多列 156a-156g 中的第一多段 154a-154g。通过使用一个配置在电池 51' 周围的检验器可提供电池检验器 150。在电池检验器 150 中, 电池检验器 150 被围绕电池 51' 侧面朝前。布置电池检验器 150 使得连续的各段 154a-154g 在不同的电压程度上打开或关闭, 以给出剩余在电池 51' 中的电能的指示。

因此, 作为一种实施例, 对于电池 51' 的给定条件, 电池检验器 150 可使所有列 156a-156g 中的所有段 154a 和 154b 打开, 以指示电池已经消耗掉其有效寿命的“七分之二”(2/7)。电池检验器 150 被结合在电池 51' 的全部外围上。因此, 消费者不需要在一个方向上拿着电池观看显示器, 这是由于从任何方向都可以看到显示器。

现在参考图 12, 示出了包括具有可变显示器的电池检验器 162 的电池 51"。电池检验器 162 由印刷在电池 51" 周边上的列 166a-166g 中的单独的电池检验器 164 组成。因此, 不象电池检验器 150 (图 11), 即围绕电池扩展的检验器, 电池检验器 162 由一系列的沿着电池 51" 高度放置在垂直列 166a-166g 中的电池检验器 164 组成。

现在参考图 13, 示出了具有分段电池检验器显示器 172 的电池 51' 的另一布置 170。分段的电池检验器显示器 172 包括多个段 174a-174d, 它们被放置在围绕电池上边部分的一个带中的多个行 176a-176d 中。通过使用一个放置在电池 51' 圆周上的分段检验器可提供分段的电池检验器显示器 172。在分段的电池检验器显示器 172 中, 分段的电池检验器显示器 172 被围绕电池 51' 侧面朝上。布置分段的电池检验器显示器 172 使得连续段 174a-174d 在不同的电压电平上关闭, 以给出剩余在电池 51' 中的功率的指示。该装置可被用于取代 Duracell® Gillette, Inc. Boston Ma 的电池的上圆周部分周围的金带。随着电池容量的消耗, 金带可变成不同的颜色或消失以指示剩余的容量。

现在参考图 14, 电子器件 180 包括具有电池舱 184 和门 186 的壳体 182。所示的电池可被放置在电池舱中。门 186 具有透明的窗口 188, 对于那些可被认为是被动检验器的检验器, 即那些对于消费者不需要任何

动作以激活 62 (图 6) 或 78 (图 7) 的检验器, 消费者通过该窗口, 可看到电池 51' 或 11'' 并读出电池检验器 150 或 162 的显示器。该电子器件可为任何类型的消费器件, 包括但不限于计算器, 便携式电话, 玩具, 收音机等等。透明窗口可为门的一部分或实际上为整个的门。

另一方面, 可用主动电池(active battery)检验器, 即那些需要消费者动作, 诸如用手关闭开关以电连接检验器和电池电极的开关的检验器, 以实现电池检验器 150 (图 6) 或电池检验器 162 (图 7)。为了供电子装置的电池舱中的检查之用, 该舱可具有外部杠杆或连杆 (未示出), 其允许使用者检测具有手动类型的检验器的电池。

尽管电池检验器显示器 150 和 162 被描述为设置在全部圆周的周围, 其他的布置是可能的。例如, 它们可放置在电池全部圆周的四分之一或恰好 2/3 至 3/4 处。而且, 为了容纳标签上的其他信息, 它们不需要在电池的全部或基本全部的长度或圆周上伸展, 但可为长度或圆周的一部分。

而且, 可使用其他类型的检验器。例如, 不使用给出量规效应的检验器, 而使用只给出好或坏指示的检验器, 如现在将要描述的。

现在参考图 15, 好/坏指示的电池检验器 200 被耦合到电池 51 上。电池检验器 200 包括并联电路, 其包括放置在处于并行的两个电极 202, 204 之间的显示器件 206。电极 202 在两个电阻 208 和 210 提供的分压器处连接电路 200。电极 204 连接并联电路的其他一侧。并联电路的其他一侧具有非线性元件, 即开关 212 和第三电阻 214。显示器件 206 为超低电流, 电压控制类型的显示器。非线性器件 212 为上述的 M-I-M 二极管。

如果电阻 208 的值等于电阻 210 的值, 在端子 202 处的电压电势总是具有它两端的电池电压的一半。电极 204 的电势由非线性元件 212 和电阻 214 两端的电压确定。端子 202 的电压将以已知的值开始, 该值取决于电阻 208, 210 和 214 的值。由于使用或泄露, 随着电流从电池中流出, 电极 202 的电压将相对于电极 204 的电压改变。由于元件 212 是非线性的, 在某一点上它将开关, 导致电极 202 的电压相对于电极 214 的电压变负。当非线性元件开关时, 将翻转显示器上的极性, 引起显示器改变颜色, 指示该电池不再处于一些限定的规范中。该显示器可布线到电路

中，使得显示器的任何颜色可指示该电池不再处于某些限定的规范中。当状态，即电池的好至坏发生变化时，在任何一种情况中，电池检验器按照显示器显示出颜色变化的原则工作。

由于电池检验器 200 为印刷器件，如在上述待审查应用中描述的，非线性器件可具有基于碳油墨的电极。电阻也可为碳基的并包括填料以减小电阻的电导率使其更加有阻力。理想地，全部的电池检验器 200 应具有非常高的总电阻，例如大约 15 兆欧量级。对于 1.5 伏特的电池，将提供汲取 100 纳安 (na) 电流的检验器 200，该电流是足够低的电流量度，对于电池的寿命具有最小的影响。例如，具有 7 年寿命的“双 A”电池，100na 将消耗大约 0.5% 的电池容量。

应当明白，尽管联系详细的描述对本发明进行了详细的描述，上述的描述打算说明并不限制本发明的范围，其由附加的权利要求限定。其他方面，优点和修改都在下面权利要求的范围中。

图 1

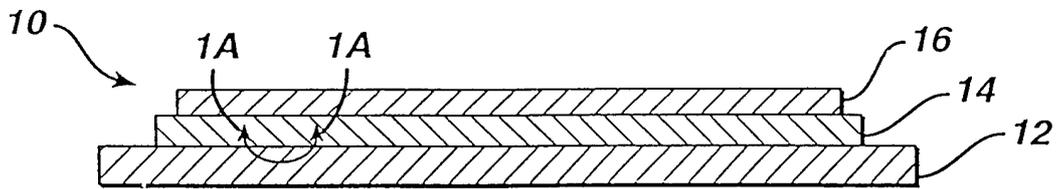


图 1A

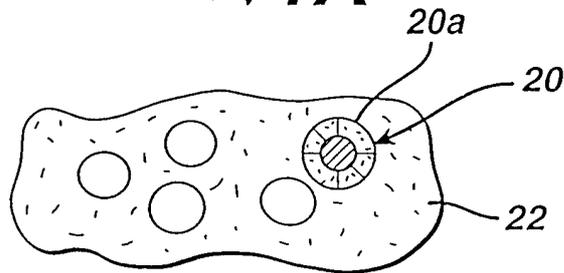


图 2

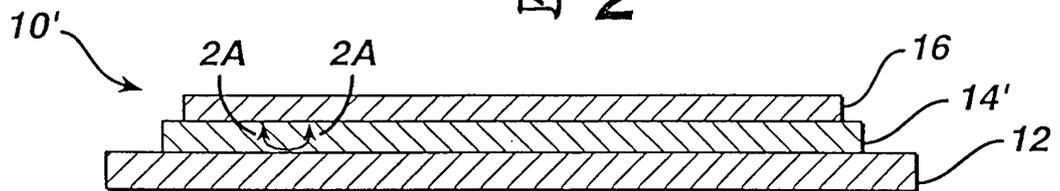


图 2A

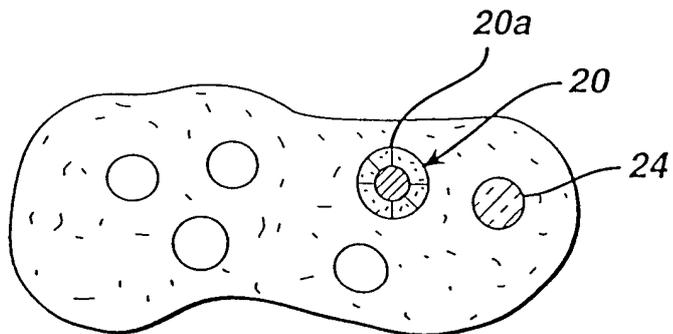


图 3

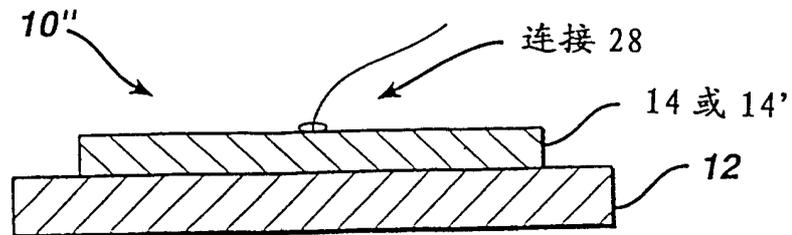


图 4

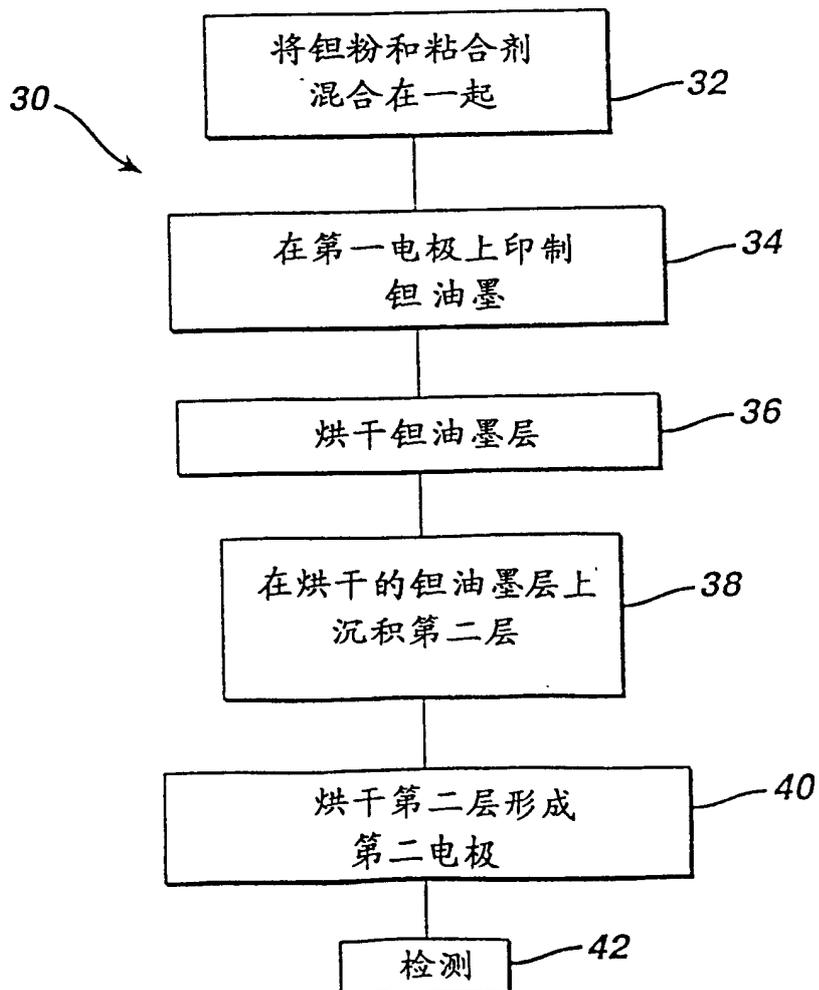


图 5A

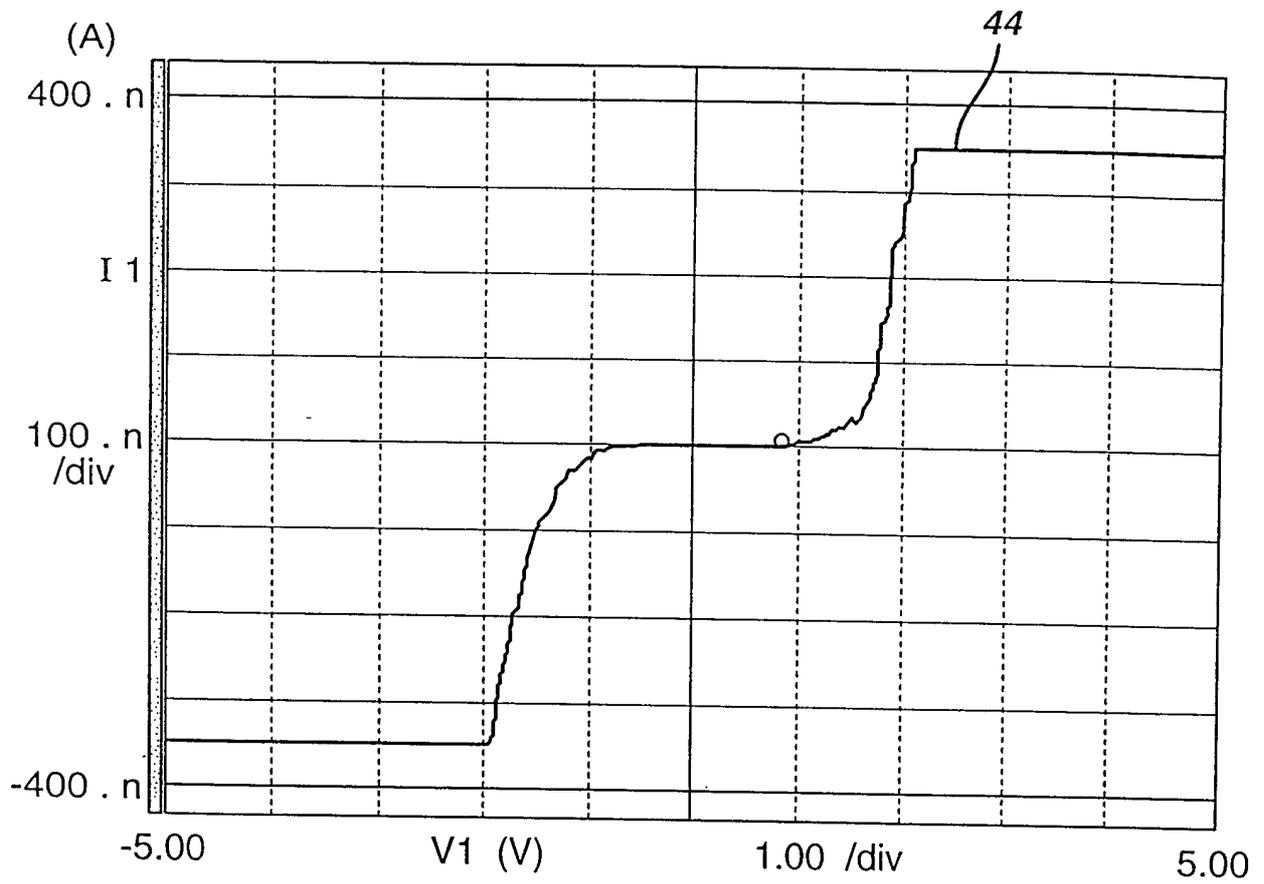


图 5B

具有不同 P:B 比例的印刷 MIM 变阻器
湿厚=15mil

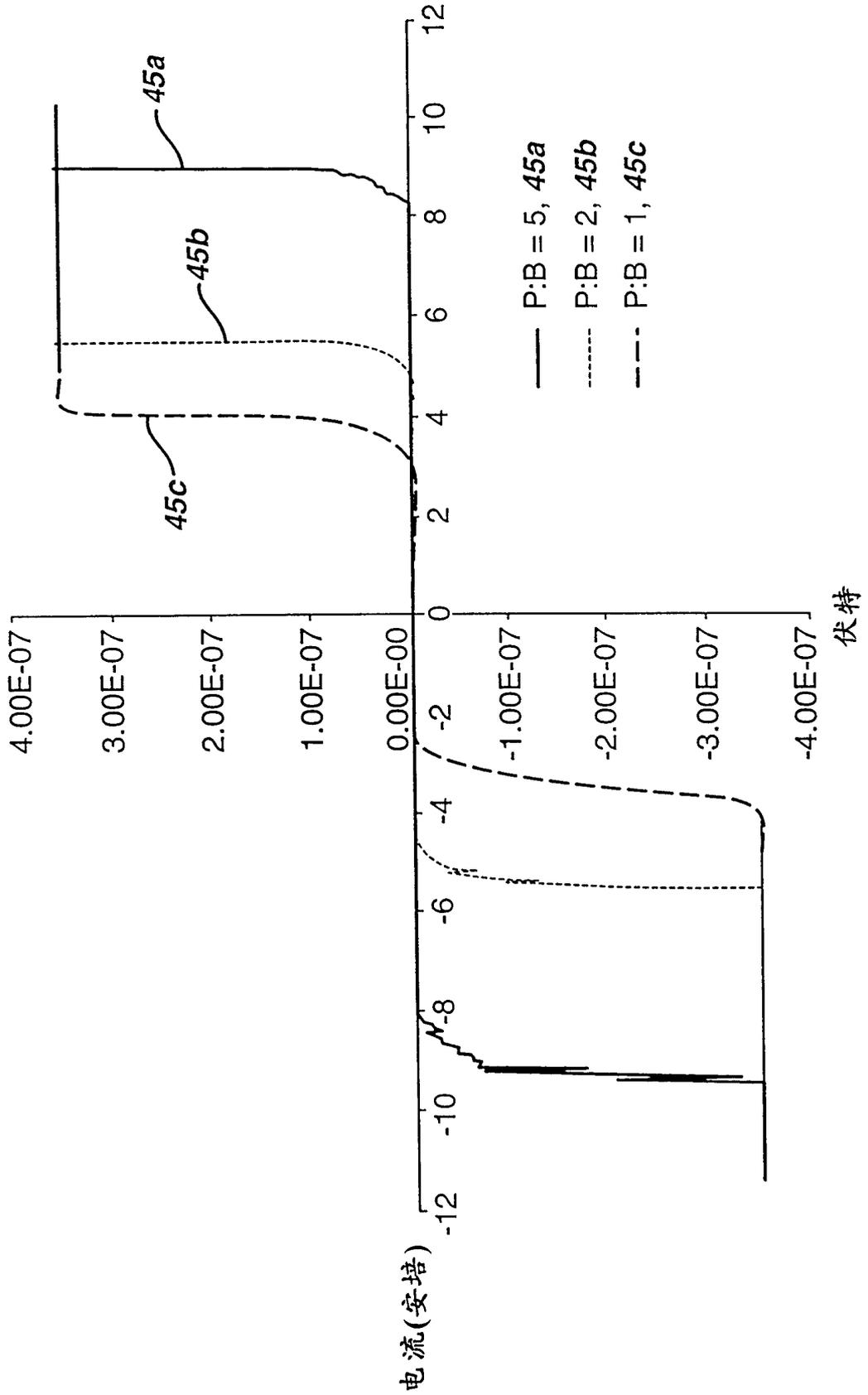


图 5C

在不同厚度印刷的 MIM 变阻器
油墨:未处理的钽与粘合剂混合, 比例 8:1

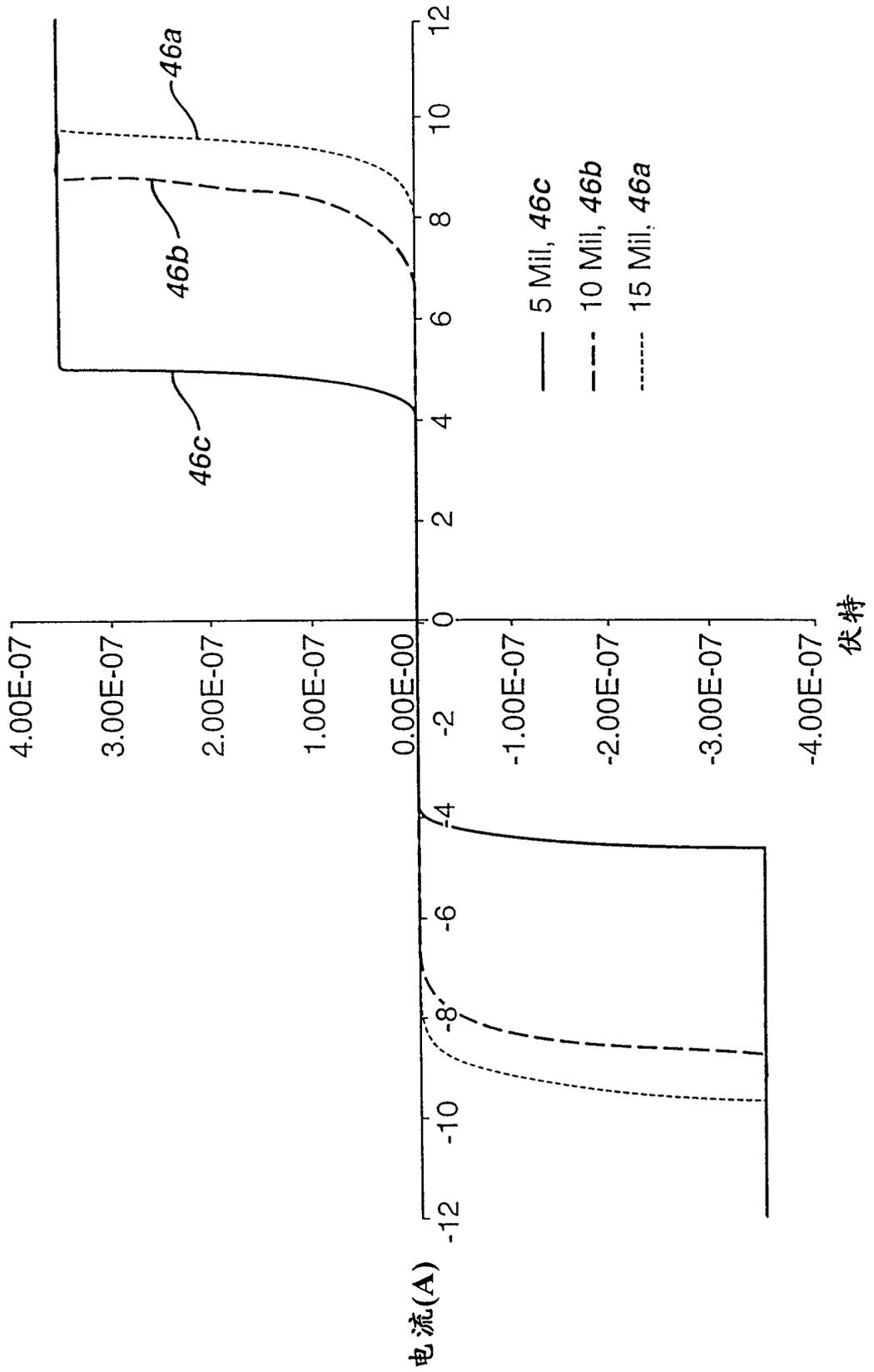
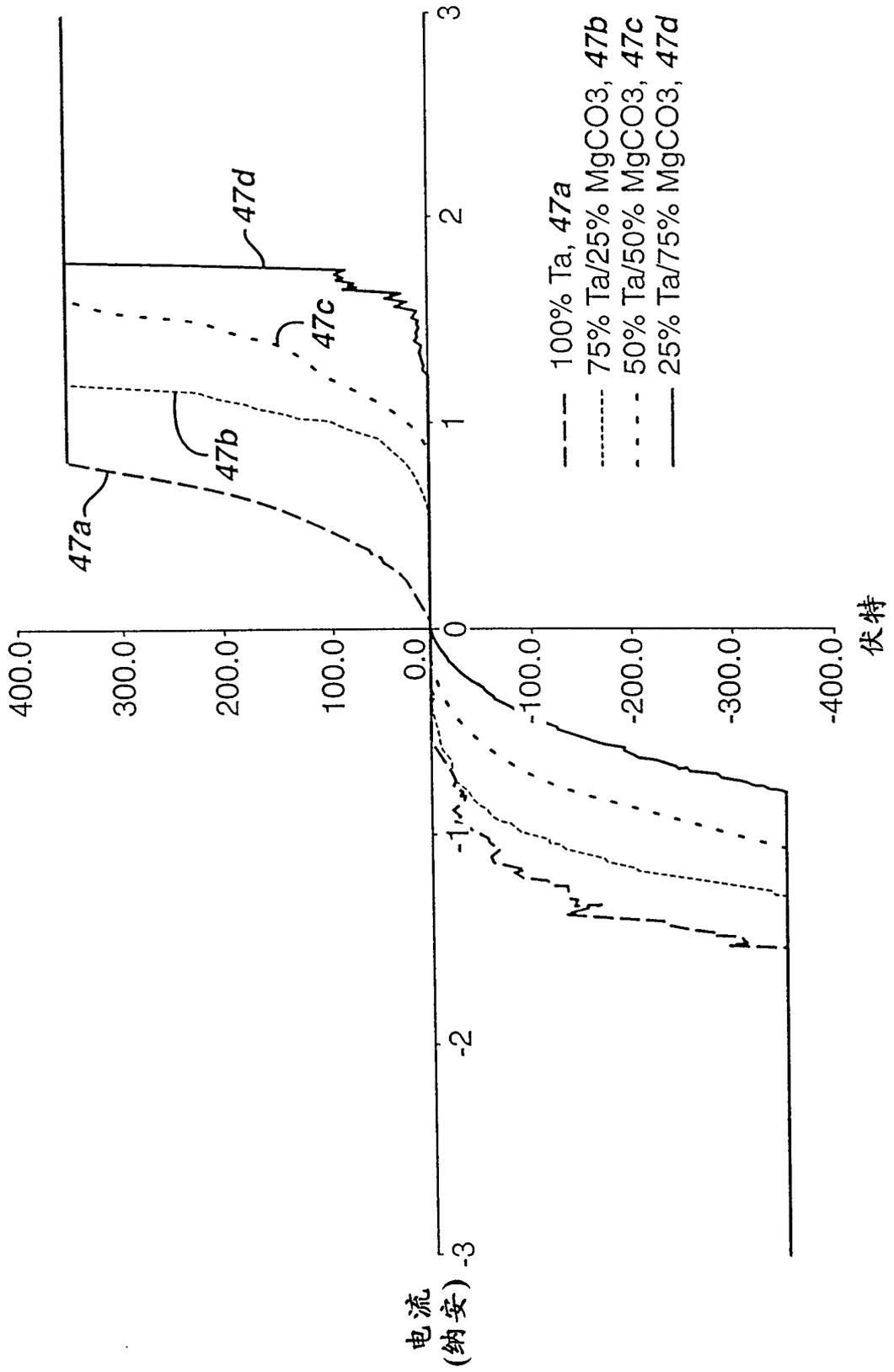


图 5D

向变阻器中加入 $MgCO_3$



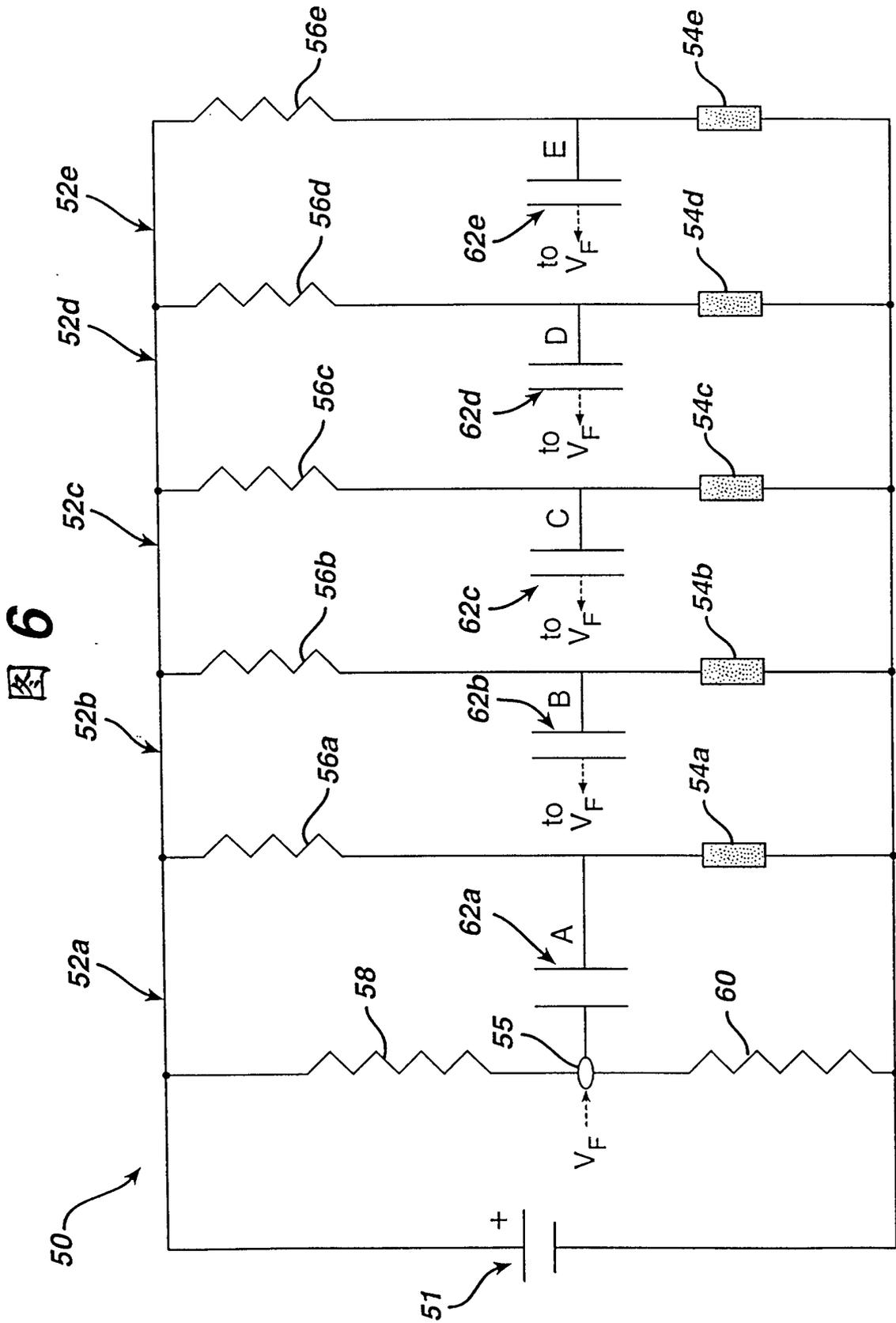


图 7

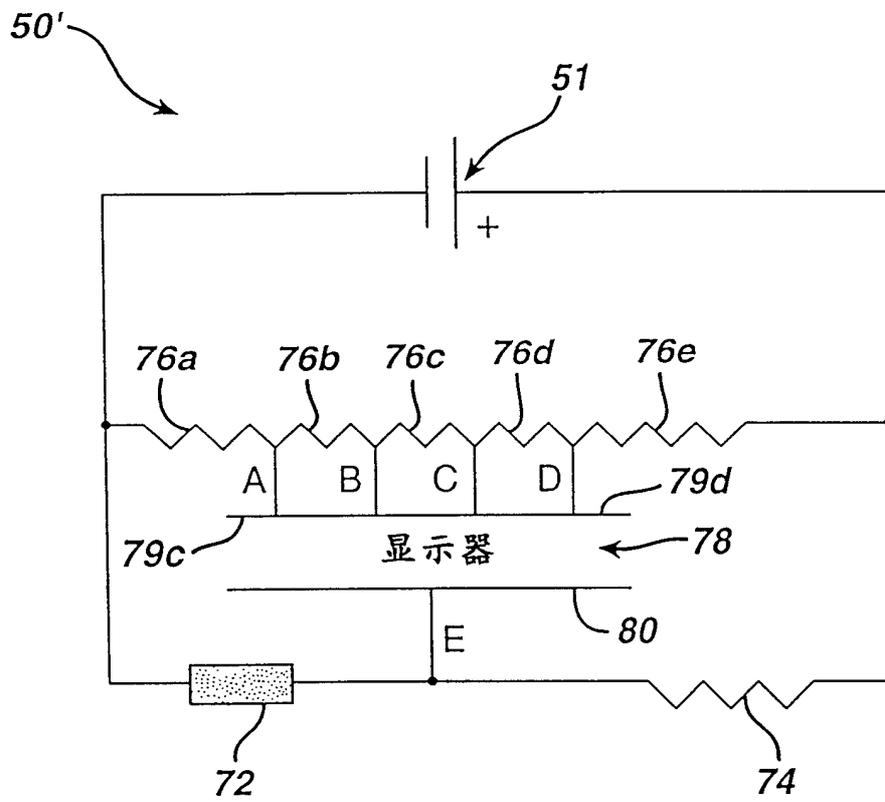
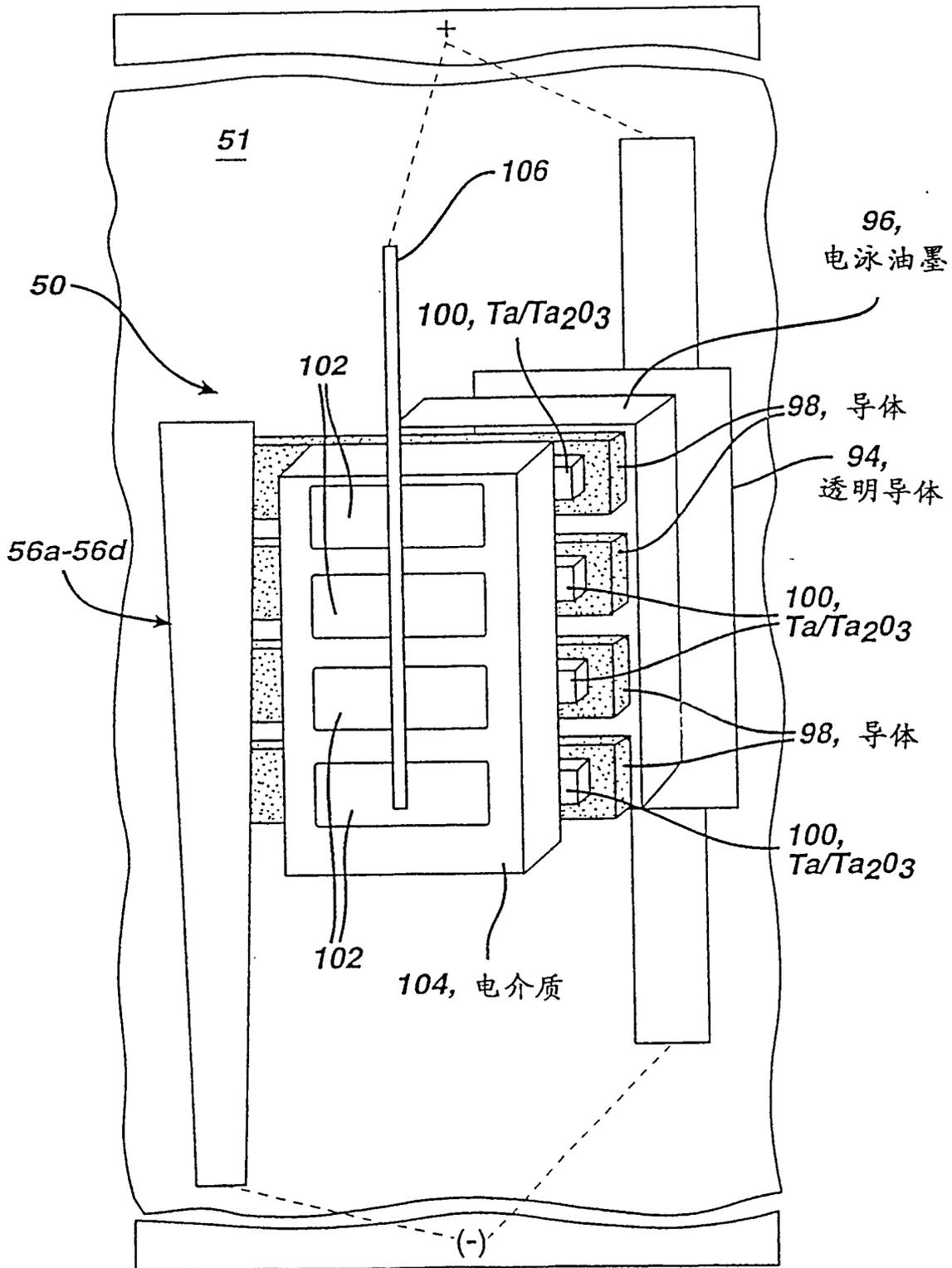


图 8



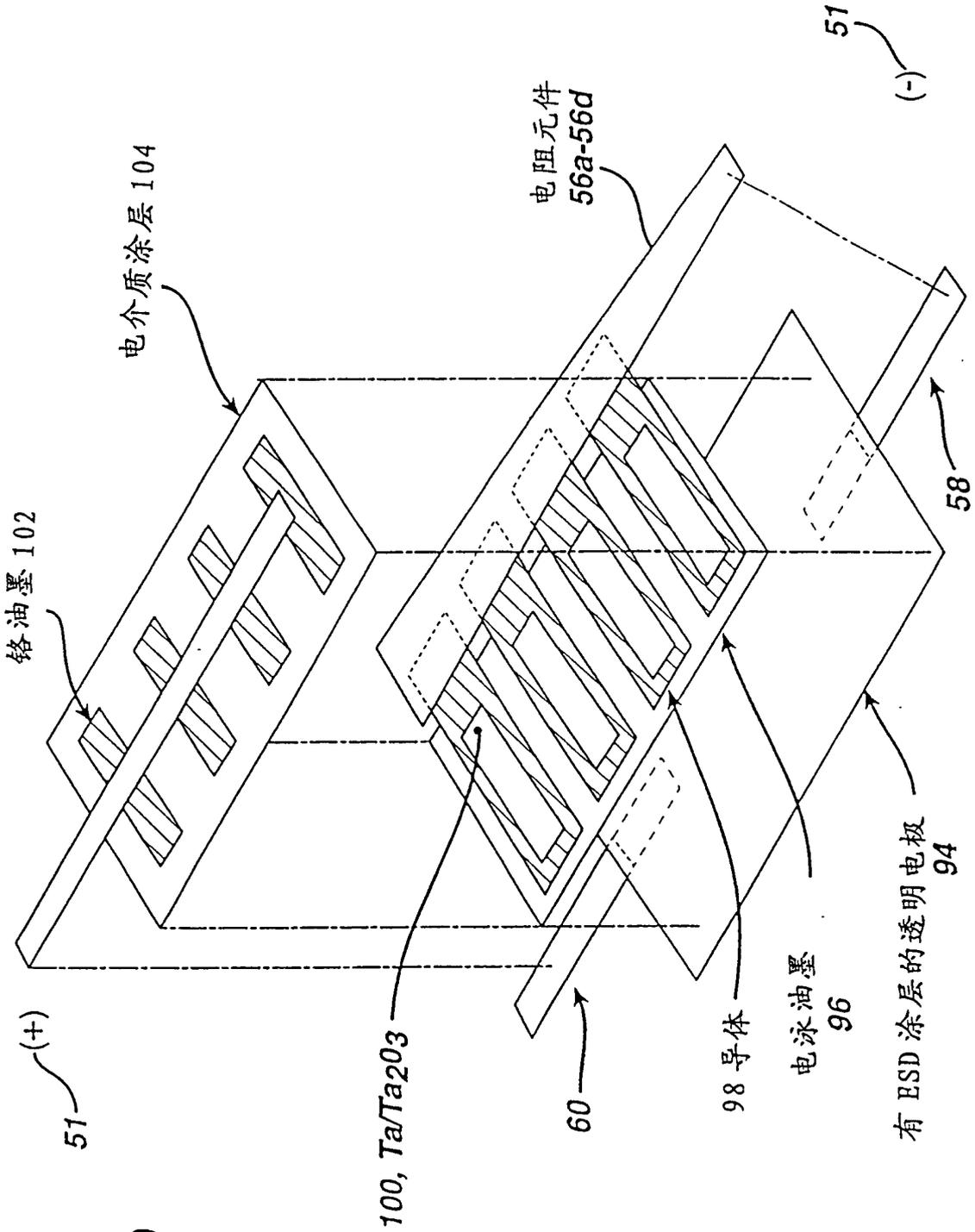


图 9

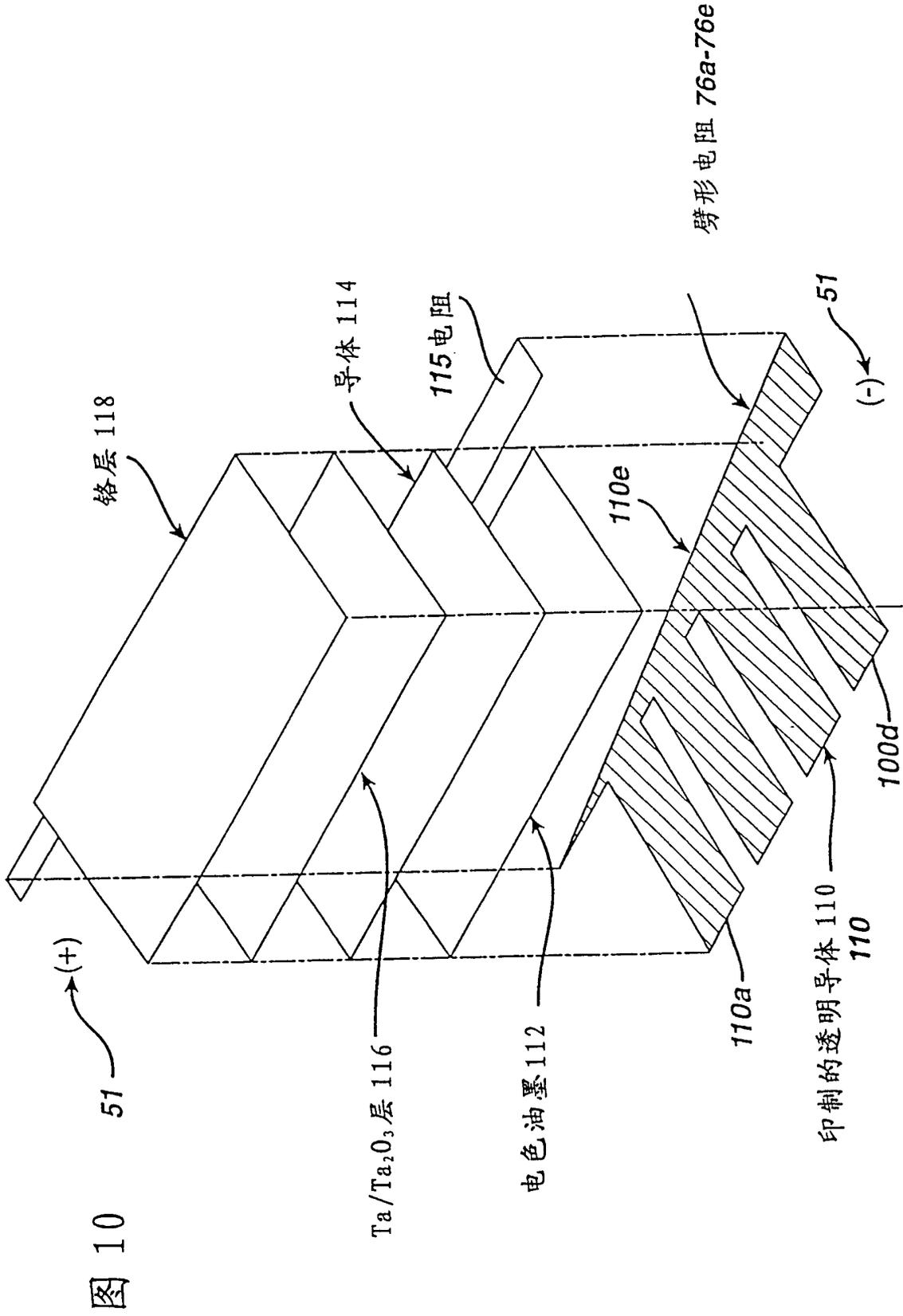


图 10

图 12

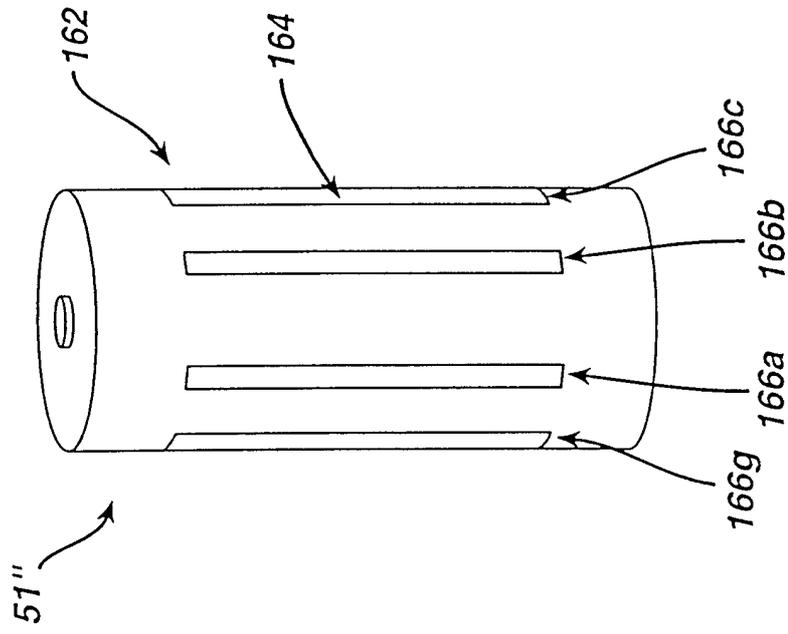


图 11

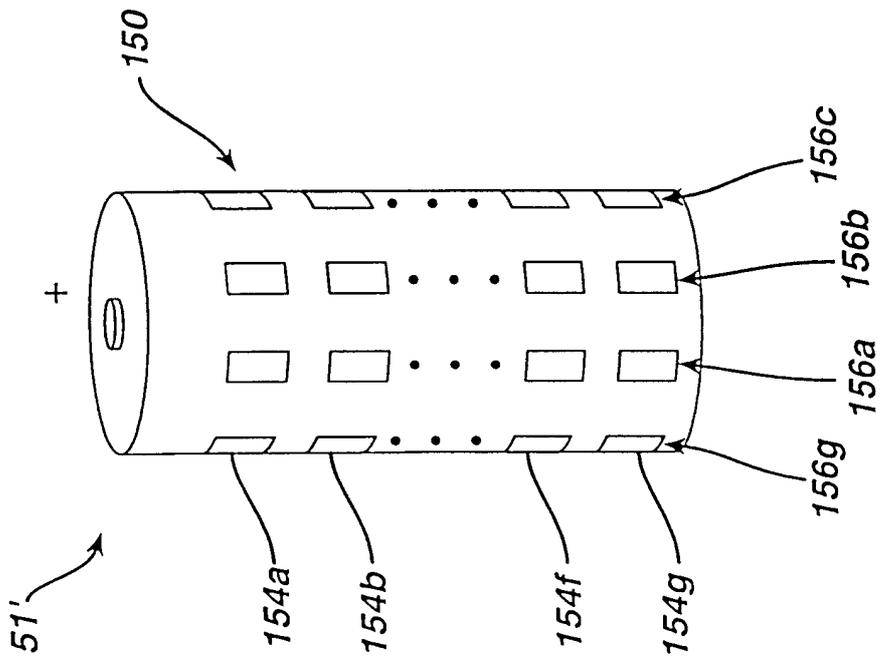


图 13

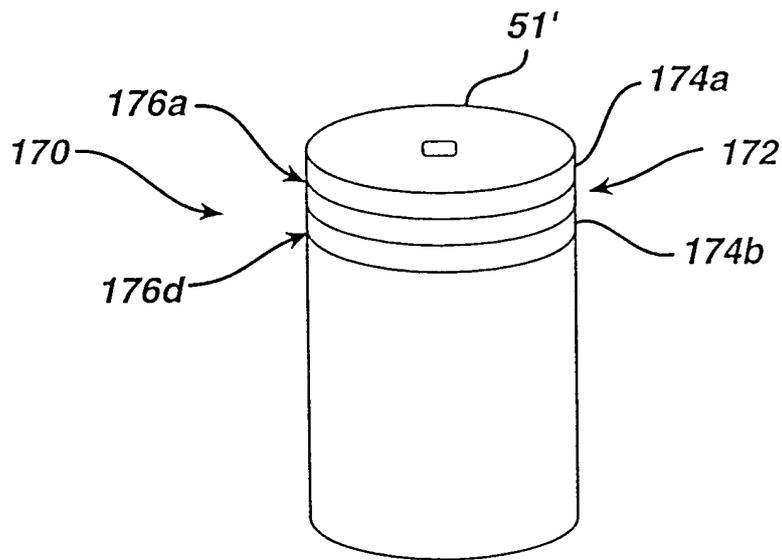


图 14

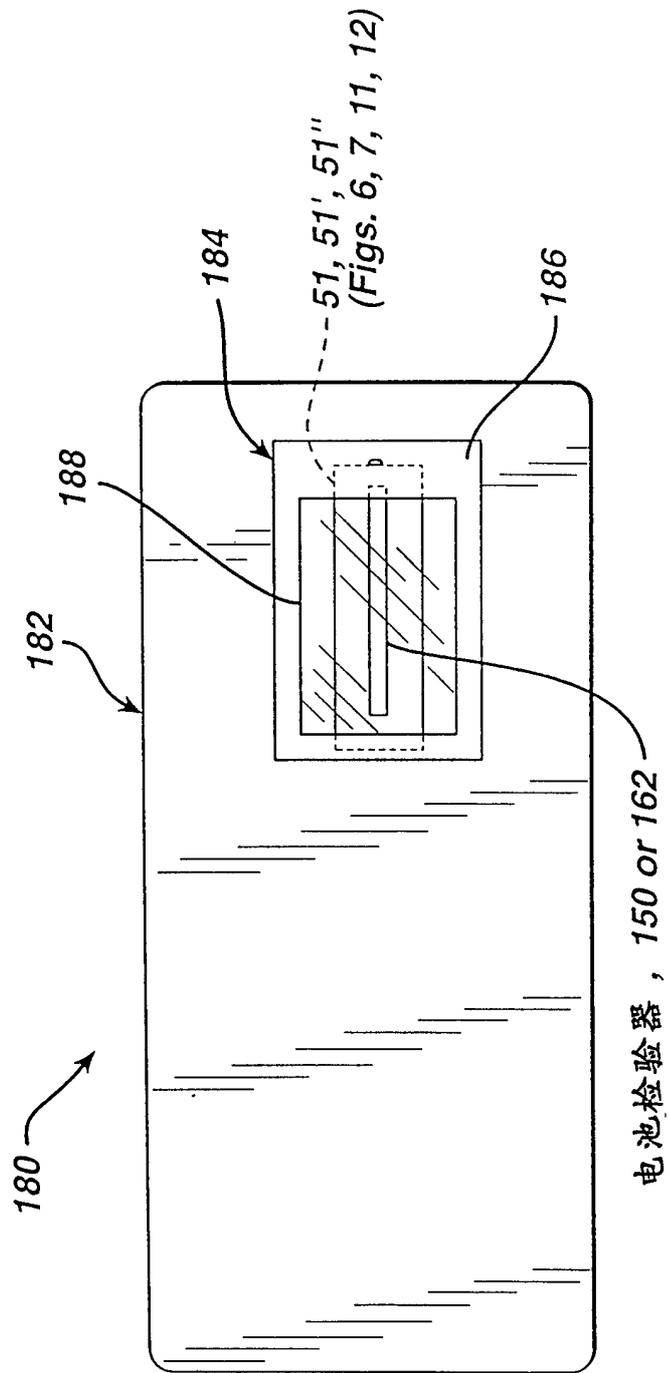


图 15

