



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I736526 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：104139219

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 25 日

(51)Int. Cl. : **G02F1/155 (2006.01)** **C09K9/00 (2006.01)**
C01G35/00 (2006.01) **C01G41/02 (2006.01)**
C01G53/04 (2006.01) **C23C14/08 (2006.01)**
C23C16/40 (2006.01)

(30)優先權：2014/11/26 美國 62/085,096
2015/07/14 美國 62/192,443

(71)申請人：美商唯景公司 (美國) VIEW, INC. (US)
美國

(72)發明人：吉拉斯皮耶 丹恩 GILLASPIE, DANE (US)；凱拉珊 史瑞達 K KAILASAM,
SRIDHAR K. (IN)；羅茲畢基 羅伯特 T ROZBICKI, ROBERT T. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW	201435464A	CN	102388340A
CN	102934009A	KR	10-2014-0068026A
US	2013/0016417A1	US	2014/0205748A1

審查人員：陳穎慧

申請專利範圍項數：51 項 圖式數：8 共 84 頁

(54)名稱

電致變色堆疊及系統及製備其之方法

(57)摘要

本文中之實施例係關於電致變色堆疊、電致變色裝置及用於製造此類堆疊及裝置之方法及設備。在各種實施例中，電致變色堆疊或裝置中之陽極著色層經製作以包括氧化鎳鎢鉭(NiWTaO)。此種材料特別有益，因為其在清透狀態下非常透明。

The embodiments herein relate to electrochromic stacks, electrochromic devices, and methods and apparatus for making such stacks and devices. In various embodiments, an anodically coloring layer in an electrochromic stack or device is fabricated to include nickel tungsten tantalum oxide (NiWTaO). This material is particularly beneficial in that it is very transparent in its clear state.

指定代表圖：

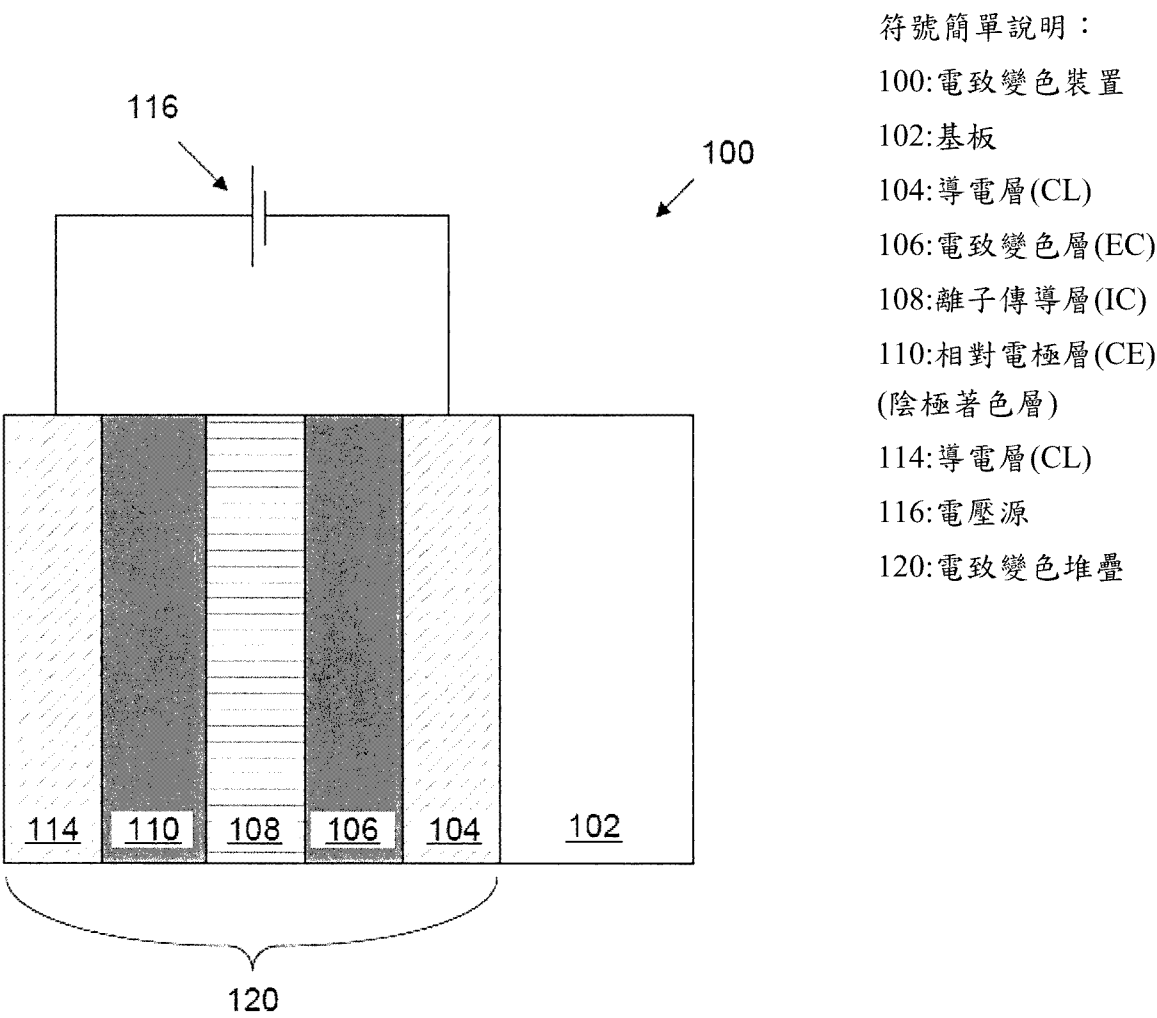


圖 1A



公告本

I736526

發明摘要

※ 申請案號: 104139219

※ 申請日: 104年11月25日 ※IPC 分類:

G02F 1/155 (2006.01)

C09K 9/00 (2006.01)

C01G 35/00 (2006.01)

C01G 41/02 (2006.01)

C01G 53/04 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01)

【發明名稱】

電致變色堆疊及系統及製備其之方法

ELECTROCHROMIC STACK AND SYSTEM AND METHOD FOR
FABRICATING THEREOF

【中文】

本文中之實施例係關於電致變色堆疊、電致變色裝置及用於製造此類堆疊及裝置之方法及設備。在各種實施例中，電致變色堆疊或裝置中之陽極著色層經製作以包括氧化鎳鎢鉭(NiWTaO)。此種材料特別有益，因為其在清透狀態下非常透明。

【英文】

The embodiments herein relate to electrochromic stacks, electrochromic devices, and methods and apparatus for making such stacks and devices. In various embodiments, an anodically coloring layer in an electrochromic stack or device is fabricated to include nickel tungsten tantalum oxide (NiWTaO). This material is particularly beneficial in that it is very transparent in its clear state.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1A）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100	電致變色裝置
102	基板
104	導電層(CL)
106	電致變色層(EC)
108	離子傳導層(IC)
110	相對電極層(CE)(陰極著色層)
114	導電層(CL)
116	電壓源
120	電致變色堆疊

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

電致變色堆疊及系統及製備其之方法

ELECTROCHROMIC STACK AND SYSTEM AND METHOD FOR
FABRICATING THEREOF

【先前技術】

電致變色為材料在被置於不同之電子狀態(通常因為經歷了電壓變化)時在光學特性上展現出可逆之電化學介導之變化的現象。該光學特性通常為顏色、透射率、吸收率及反射率中之一或多者。一種熟知之電致變色材料(例如)為氧化鎢(WO_3)。氧化鎢為藉由電化學還原而發生能透過藍色之著色轉變的陰極電致變色材料。陽極電致變色材料亦為已知的，例如，氧化鎳(例如NiO)。

電致變色材料可合併至(例如)窗及鏡子中。可藉由在電致變色材料中引致變化而改變此類窗及鏡子之顏色、透射率、吸收率及/或反射率。電致變色材料之一個熟知應用為(例如)建築用之電致變色窗。

雖然電致變色在20世紀60年代被發現，但電致變色裝置在歷史上遇到過各種問題，該等問題阻礙該技術實現其巨大的商業潛力。例如，電致變色窗可使用氧化鎢及/或氧化鎳材料，但仍有很多改良空間。可改良之某些方面包括隨時間變化之材料穩定性、切換速度及光學特性，例如，染色狀態通常過藍，而透明狀態通常過黃。

【發明內容】

本文中之實施例係關於電致變色材料、電致變色堆疊、電致變色裝置以及用於製造此類材料、堆疊及裝置之方法及設備。在各種實施例中，相對電極材料包括含有鎳、鎢、鉬及氧之材料的新穎組合物。

在所揭示之實施例的一個態樣中，提供一種製作電致變色堆疊

之方法，該方法包括：形成包括陰極著色電致變色材料之陰極著色層；及形成包括氧化鎳鎢鉭(NiWTaO)之陽極著色層。該NiWTaO材料可具有特定組成。例如，在一些情況中，該NiWTaO具有在約1.5:1與3:1之間、或在約1.5:1與2.5:1之間、或在約1.8:1與2.5:1之間、或在約2:1與2.5:1之間、或在約2:1與3:1之間的Ni:(W+Ta)原子比。在此等或其他情況中，該NiWTaO可具有在約0.1:1與6:1之間、或在約0.2:1與5:1之間、或在約0.2:1與1:1之間、或在約1:1與2:1之間的W:Ta原子比。

可藉由對一或多個濺射靶進行濺射以形成該NiWTaO來形成該陽極著色層。該一或多個濺射靶中之至少一者可包括選自由以下各者組成之群中的元素金屬：鎳、鎢及鉭。在一些情況中，該一或多個濺射靶中之至少一者可包括含有選自由以下各者組成之群中之兩種或兩種以上金屬的合金：鎳、鎢及鉭。在一些情況中，該一或多個濺射靶中之至少一者可包括氧化物。在各種實施例中，該陽極著色層可為基本上非晶形的。

該陰極著色層及該陽極著色層可形成為彼此直接實體接觸，在其之間無單獨地沈積之離子導體層。在一些實施方案中，該陽極著色層包括具有不同之組成及/或形態的兩個或兩個以上子層。在某些實施例中，該陰極著色電致變色材料包括氧化鎢(WO_x)。在一些此類情況中， x 可小於3.0。在此等或其他情況中， x 可為至少約2.7。在各種實施方案中，該陰極著色層可包括雙層或分級層，且該陰極著色層之一部分就氧而言可能為超化學計量的。

在所揭示之實施例的另一態樣中，提供一種電致變色堆疊，該電致變色堆疊包括：包括陰極著色材料之陰極著色層；及包括氧化鎳鎢鉭(NiWTaO)之陽極著色層。

在一些情況中，該NiWTaO可具有特定組成。例如，該NiWTaO

可具有在約1.5:1與3:1之間、或在約1.5:1與2.5:1之間、或在約1.8:1與2.5:1之間、或在約2:1與2.5:1之間、或在約2:1與3:1之間的Ni:(W+Ta)原子比。在此等或其他情況中，該NiWTaO可具有在約0.1:1與6:1之間、或在約0.2:1與5:1之間、或在約0.2:1與1:1之間、或在約1:1與2:1之間的W:Ta原子比。該陽極著色層可為基本上非晶形的。在一些情況中，該陽極著色層可包括第一材料之非晶形基質，該非晶形基質中分散有第二材料之晶疇。

在一些情況中，該陰極著色層可與該陽極著色層直接實體接觸。在許多實施例中，該陽極著色層可包括具有不同之組成及/或形態的兩個或兩個以上子層。在某些實施例中，該陰極著色材料包括氧化鎢(WO_x)。在一些此類情況中，x可小於3.0。在此等或其他情況中，x可為至少約2.7。在各種實施方案中，該陰極著色層可包括雙層或分級層，且該陰極著色層之一部分就氧而言可能為超化學計量的。

在所揭示之實施例的另一態樣中，提供一種用於製作電致變色堆疊之整合沈積系統，該系統包括：複數個沈積站，該等沈積站連續地對齊及互連且可操作以將基板自一個站傳遞至下一個站而不會使該基板暴露於外部環境下，其中該複數個沈積站包括(i)含有用於沈積陰極著色層之一或多個材料源的第一沈積站；(ii)含有用於沈積包括氧化鎳鎢鉭(NiWTaO)之陽極著色層的一或多個材料源的第二沈積站；及控制器，該控制器含有用於以在該基板上沈積(i)該陰極著色層及(ii)該陽極著色層以形成堆疊之方式將該基板傳遞通過該複數個站的程式指令，該堆疊至少包括該陰極著色層及該陽極著色層。

在一些情況中，該NiWTaO可經沈積以包括特定組成。例如，該NiWTaO可具有在約1.5:1與3:1之間、或在約1.5:1與2.5:1之間、或在約1.8:1與2.5:1之間、或在約2:1與2.5:1之間、或在約2:1與3:1之間的Ni:(W+Ta)原子比。在此等或其他情況中，該NiWTaO可具有在約

0.1:1與6:1之間、或在約0.2:1與5:1之間、或在約0.2:1與1:1之間、或在約1:1與2:1之間的W:Ta原子比。

在某些實施方案中，用於沈積該陽極著色層之該一或多個材料源中的至少一者包括選自由以下各者組成之群中的元素金屬：鎳、鎢及鉭。在此等或其他實施方案中，用於沈積該陽極著色層之該一或多個材料源中的至少一者包括含有選自由以下各者組成之群中的兩種或兩種以上金屬的合金：鎳、鎢及鉭。在一些實施例中，用於沈積該陽極著色層之該一或多個材料源中的至少一者包括氧化物。在一些情況中，該陽極著色層可經沈積以包括特定形態。例如，該沈積系統可經組態以將該陽極著色層沈積為基本上非晶形的材料。

在此等或其他情況中，該整合沈積系統可經組態以將該陰極著色層及該陽極著色層沈積成彼此直接實體接觸。另外，該陽極著色層可經沈積以包括特定結構。在一些實施例中，例如，該控制器可含有用於將該陽極著色層沈積為具有不同之組成及/或形態的兩個或兩個以上子層的程式指令。該陽極著色層之該子層可全部在該第二沈積站中沈積，但在一些情況中，該陽極著色層之一或多個子層可在第三沈積站中沈積。在某些實施例中，該陰極著色層包括氧化鎢(WO_x)。在一些此類情況中， x 可小於3.0。在此等或其他情況中， x 可為至少約2.7。在各種實施方案中，該陰極著色層可包括雙層或分級層，且該陰極著色層之一部分就氧而言可能為超化學計量的。

在所揭示之實施例的另一態樣中，提供一種物質組合物，包括：(a)鎳；(b)鎢；(c)鉭；及(d)氧，其中該組合物包括在約1.5:1與3:1之間的Ni:(W+Ta)原子比及在約0.1:1與6:1之間的W:Ta原子比。

在某些實施例中，該Ni:(W+Ta)原子比可為在約1.5:1與3:1之間、或在約1.5:1與2.5:1之間、或在約1.8:1與2.5:1之間、或在約2:1與2.5:1之間、或在約2:1與3:1之間。在此等或其他實施例中，該W:Ta原子比

可為在約0.1:1與6:1之間、或在約0.2:1與5:1之間、或在約0.2:1與1:1之間、或在約1:1與2:1之間。該組合物可提供在具有約50 nm至650 nm之間的厚度之層中。該組合物可藉由對一或多個濺射靶進行濺射而形成。在各種實施例中，該組合物響應於所施加之陽極電位而變成染色的。

在一些實施方案中，該組合物為非晶形的。在一些情況中，該組合物被提供為有奈米晶體分散於其中之非晶形基質。該奈米晶體可具有約50 nm或更小之平均直徑，在一些情況中為約1 nm至10 nm之間的平均直徑。

將參看相關聯之圖式在下文更詳細地描述所揭示之實施例的此等及其他特徵及優點。

【圖式簡單說明】

在結合圖式考慮時，可更充分地理解以下詳細描述，在圖式中：

圖1A-1C呈現了根據某些實施例的電致變色裝置之示意性橫截面圖。

圖1D-1G為描述了根據某些實施例之異質相對電極層的組成的圖。

圖2描繪了根據就圖4A所提供之多步過程描述的電致變色窗裝置之橫截面圖。

圖3描繪了電致變色裝置之俯視圖，示出了切入該裝置中之溝槽的位置。

圖4A描繪了描述製作電致變色窗之方法的工序流程。

圖4B - 4D描繪了製作電致變色堆疊之方法，該電致變色堆疊為根據某些實施例之電致變色裝置的部分。

圖4E描繪了用以製作根據某些實施例之電致變色裝置的調節過

程的工序流程。

圖5A描繪了根據某些實施例之整合沈積系統。

圖5B以透視圖描繪了整合沈積系統。

圖5C描繪了模組化整合沈積系統。

圖5D描繪了具有兩個鋰沈積站之整合沈積系統。

圖5E描繪了具有一個鋰沈積站之整合沈積系統。

圖6A示出了根據某些實施例之旋轉濺射靶。

圖6B示出了根據某些實施例的將材料沈積在基板上之兩個旋轉濺射靶的自上而下之視圖。

圖7A -7C係關於其中使用輔濺射靶將材料沈積至主濺射靶上之實施例，根據某些實施例，該主濺射靶接著沈積在基板上。

圖8示出了用於沈積各種光學可切換材料之滯後曲線。

【實施方式】

電致變色裝置

根據一些實施例之電致變色裝置100的示意性橫截面圖示出於圖1A中。該電致變色裝置包括基板102、導電層(CL) 104、電致變色層(EC) 106 (有時亦被稱作陰極著色層)、離子傳導層(IC) 108、相對電極層(CE) 110 (有時亦被稱作陽極著色層)及導電層(CL) 114。元件104、106、108、110及114被統稱為電致變色堆疊120。在某些實施方案中，如下文就圖1B-1G所描述，可使用異質相對電極。

可操作以跨電致變色堆疊120施加電位之電壓源116實現電致變色裝置自(例如)清透狀態至染色狀態之轉變。在其他實施例中，層之次序相對於基板為顛倒的。亦即，層係按以下次序：基板、導電層、相對電極層、離子傳導層、電致變色材料層、導電層。

應瞭解，對清透狀態與染色狀態之間的轉變之提及為非限制性的且僅表明可實現之電致變色轉變的許多實例中之一個實例。除非本

文中另外指明，否則只要提到清透-染色轉變，對應之裝置或方法皆包含其他光學狀態轉變，例如非反射-反射、透明-不透明等。另外，術語「清透」及「漂白的」係指光學中性狀態，例如，未染色、透明或半透明的。此外，除非本文中另外指明，否則電致變色轉變之「顏色」或「色彩」不限於任何特定之波長或波長範圍。如熟習此項技術者所瞭解，適當的電致變色材料及相對電極材料之選擇控制相關的光學轉變。在本文中之各種實施例中，相對電極經製作以包括鎳、鎢、鉭及氧，有時候被稱作氧化鎳鎢鉭或NiWTaO。各元素可以不同之含量/濃度而存在。在某些實施例中，例如，NiWTaO相對電極可具有落入本文揭示之各種組成範圍內的組成。

在某些實施例中，電致變色裝置在清透狀態與染色狀態之間可逆地輪轉。在清透狀態中，對電致變色堆疊120施加電位，使得堆疊中的可使電致變色材料106處於染色狀態之可用離子主要駐留在相對電極110中。當電致變色堆疊上之電位反轉時，離子穿過離子傳導層108輸送至電致變色材料106且使該材料進入染色狀態。

在某些實施例中，所有組成電致變色堆疊120之材料為無機的、固體的(即，處於固體狀態)、或無機的與固體的。因為有機材料傾向於隨時間而降級，因此無機材料提供了可在延長之時間段內起作用的可靠電致變色堆疊之優點。處於固體狀態之材料亦提供了未像處於液體狀態之材料般經常會發生圍堵及洩漏問題的優點。在下文詳細地論述電致變色裝置中之每一層。應瞭解，堆疊中之任何一或多個層可含有某量之有機材料，但在許多實施方案中，該等層中之一或多者含有很少有機物或不含有有機物。同樣之情況可適用於在一或多個層中可能少量存在之液體。亦應瞭解，可藉由採用液體組份之製程，例如採用溶膠-凝膠或化學氣相沈積之某些製程，來沈積或以其他方式形成固體材料。

再次參看圖1A，電壓源116通常為低電壓電源且可經組態以結合輻射及其他環境感測器來工作。電壓源116亦可經組態以與能量管理系統(例如電腦系統)介接，該電腦系統根據例如年時、日時及測得之環境條件的因素來控制電致變色裝置。此類能量管理系統與大面積之電致變色裝置(即，電致變色窗)結合可急劇地降低建築物之能量消耗。

可使用具有合適之光學、電、熱及機械特性的任何材料作為基板102。此類基板包括(例如)玻璃、塑膠及鏡面材料。合適之塑膠基板包括(例如)丙烯酸塑膠、聚苯乙烯、聚碳酸酯、烯丙基二甘醇碳酸酯、SAN (苯乙烯丙烯腈共聚物)、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚酯、聚醯胺等。若使用塑膠基板，則如塑膠玻璃領域中熟知的，較佳地使用(例如)類金剛石保護塗層、矽石/矽酮防磨蝕塗層或其類似者之硬膜來對塑膠基板進行障壁保護及防止磨蝕。合適的玻璃包括清透或染色的鈉鈣玻璃，包括鈉鈣浮法玻璃。該玻璃可為回火或未回火的。在玻璃(例如鈉鈣玻璃)用作基板102之電致變色裝置100的一些實施例中，在基板102與導電層104之間有鈉擴散障壁層(未圖示)以防止鈉離子自玻璃擴散至導電層104中。

在一些實施例中，基板102之光學透射率(即，透過之輻射或光譜與入射之輻射或光譜的比)為約40%至95%，例如，約90%-92%。基板可為任何厚度的，只要其具有合適之機械特性來支撐電致變色堆疊120便可。雖然基板102可為任何尺寸的，但在一些實施例中，其為約0.01 mm至10 mm厚，較佳為約3 mm至9 mm厚。

在一些實施例中，基板為建築玻璃。建築玻璃為用作建築材料之玻璃。建築玻璃通常用在商業建築中，但亦可用在居住建築中，且通常但不一定，將室內環境與室外環境隔離。在某些實施例中，建築玻璃為至少20吋乘20吋，且可為更大，例如，大至約72吋乘120吋。

建築玻璃通常為至少約2 mm厚。小於約3.2 mm厚之建築玻璃不能進行回火。在建築玻璃作為基板之一些實施例中，即便在已在基板上製作電致變色堆疊之後，基板仍可進行回火。在建築玻璃作為基板之一些實施例中，基板為來自錫槽浮法玻璃生產線之鈉鈣玻璃。

在基板102之頂部上設有導電層104。在某些實施例中，導電層104及114中之一者或兩者為無機的及/或固體的。導電層104及114可由許多不同材料製成，包括導電氧化物、薄金屬塗層、導電金屬氮化物及複合導體。通常，導電層104及114至少在由電致變色層展現出電致變色之波長範圍中為透明的。透明導電氧化物包括金屬氧化物及摻有一種或多種金屬之金屬氧化物。此類金屬氧化物及摻雜金屬氧化物之實例包括氧化銦、氧化銦錫、摻雜氧化銦、氧化錫、摻雜氧化錫、氧化鋅、氧化鋁鋅、摻雜氧化鋅、氧化釷、摻雜氧化釷及其類似者。

由於氧化物通常用於此等層，因此其有時被稱作「透明導電氧化物」(TCO)層。亦可使用基本上透明之薄金屬塗層。用於此類薄金屬塗層之金屬的實例包括過渡金屬，包括金、鉑、銀、鋁、鎳合金及其類似者。亦使用在上釉產業中熟知的基於銀之薄金屬塗層。導電氮化物之實例包括氮化鈦、氮化鋁、氮氧化鈦及氮氧化鋁。導電層104及114亦可為複合導體。可藉由將高導電陶瓷及金屬導線或導電層圖案放置在基板之一個面上且接著用透明導電材料(例如，摻雜氧化錫或氧化銦錫)披覆來製作此類複合導體。理想地，此類導線應足夠薄以致肉眼不可見(例如，約100 μm或更薄)。

在一些實施例中，市售基板(例如玻璃基板)含有透明導電層塗層。此類產品可用於基板102與導電層104。此類玻璃之實例包括俄亥俄州托萊多之Pilkington以商標TEC Glass™出售的及賓夕法尼亞州匹茲堡之PPG Industries以商標SUNGATE™ 300及SUNGATE™ 500出售的導電層塗布之玻璃。TEC Glass™為塗布有含氟氧化錫導電層之玻

璃。在其他實施例中，基板可為退火玻璃，例如由紐約康寧的 Corning, Inc.製造之薄玻璃，例如Gorilla Glass™、Willow Glass™、Eagle Glass™及其類似者。

在一些實施例中，相同之導電層用於兩個導電層(即，導電層104及114)。在一些實施例中，不同之導電材料用於每一導電層104及114。例如，在一些實施例中，TEC Glass™用於基板102 (浮法玻璃)及導電層104 (含氟氧化錫)，而氧化銦錫用於導電層114。如上文所指出，在採用TEC Glass™的一些實施例中，在玻璃基板102與TEC導電層104之間有鈉擴散障壁。一些玻璃為低鈉的且不需要鈉擴散障壁。

導電層之功能為將電壓源116在電致變色堆疊120之表面上提供之電位擴散至堆疊的內部區，而且幾乎無歐姆電位降。該電位經由至導電層之電連接而傳遞至導電層。在一些實施例中，匯流條(一個與導電層104接觸而一個與導電層114接觸)在電壓源116與導電層104及114之間提供電連接。導電層104及114亦可藉由其他習知手段而連接至電壓源116。

在一些實施例中，導電層104及114之厚度係在約5 nm與約10,000 nm之間。在一些實施例中，導電層104及114之厚度係在約10 nm與約1,000 nm之間。在其他實施例中，導電層104及114之厚度係在約10 nm與約500 nm之間。

每一導電層104及114之厚度亦為基本上均一的。導電層104之平滑層(即，低粗糙度Ra)為所要的，使得電致變色堆疊120之其他層更順應。導電層之薄膜電阻(R_s)亦為重要的，因為該等層跨越了相對較大之區域。在一些實施例中，導電層104及114之薄膜電阻為每平方約1至30歐姆。在一些實施例中，導電層104及114之薄膜電阻為每平方約15歐姆。一般言之，希望該兩個導電層中之每一者的薄膜電阻大致相同。在一個實施例中，該兩個層各自具有每平方約10至15歐姆之薄

膜電阻。在某些實施例中，導電層本身可為堆疊結構，例如，透明導電氧化物/金屬/透明導電氧化物之堆疊，例如，ITO/Ag/ITO及技術人員所知之類似透明導電層。在此類層中，例如，金屬內層通常足夠薄以致為透明的，例如，約0.5 nm至約20 nm厚、或約1 nm至約10 nm厚、或約1 nm至約5 nm厚。金屬夾層(例如銀)可摻有其他金屬以增加其可撓性及/或延性，例如，銀夾層可摻有鈹、鉍及/或其他金屬。此類摻雜物可為(例如)按金屬夾層之重量計在約1%至25%之間，例如在約1%與約20%之間，例如在約1%與約10%之間，例如在約1%與約5%之間。

陰極著色層106 (亦被稱作電致變色層106)覆蓋導電層104。在某些實施例中，電致變色層106為無機的及/或固體的，在典型的實施例中為無機的與固體的。電致變色層可含有許多不同陰極著色電致變色材料中之任何一或多者，包括金屬氧化物。此類金屬氧化物包括(例如)氧化鎢(WO_3)、氧化鉬(MoO_3)、氧化鈮(Nb_2O_5)、氧化鈦(TiO_2)、氧化釩(V_2O_5)及氧化鉭(Ta_2O_5)。在一些實施例中，陰極著色金屬氧化物摻有一種或多種摻雜物，例如鋰、鈉、鉀、鉬、釩、鈦及/或其他合適之金屬或含金屬之化合物。此類摻雜物可為陰極著色、陽極著色或非電致變色的，只要基體材料為陰極著色的便可。例如，在某些實施例中亦使用混合氧化物(例如，W-Mo氧化物、W-V氧化物)。包括金屬氧化物之電致變色層106能夠接收自相對電極層110轉移之離子。

在一些實施例中，氧化鎢或摻雜氧化鎢用於電致變色層106。在一個實施例中，電致變色層基本上由 WO_x 製成，其中「 x 」係指電致變色層中氧與鎢之原子比，且 x 係在約2.7與3.5之間。已表明僅不足化學計量之氧化鎢展現出電致變色；即，化學計量之氧化鎢 WO_3 不展現出電致變色。在更具體之實施例中，其中 x 小於3.0且至少約2.7之 WO_x 用於電致變色層。在另一實施例中，電致變色層為 WO_x ，其中 x 係在

約2.7與約2.9之間。諸如盧瑟福背向散射光譜(RBS)之技術可識別氧原子之總數，包括鍵合至錫之氧原子及未鍵合至錫之氧原子。在一些情況中，其中 x 為3或更大之氧化錫層展現出電致變色，大概由於未鍵合之過量氧及不足化學計量之氧化錫所致。在另一實施例中，氧化錫層具有化學計量或更多之氧，其中 x 為3.0至約3.5。

在某些實施例中，氧化錫為結晶的、奈米晶的或非晶形的。在一些實施例中，氧化錫為基本上奈米晶的，晶粒尺寸平均為約5 nm至50 nm (或約5 nm至20 nm)，如藉由透射電子顯微鏡法(TEM)來表徵。氧化錫之形態亦可使用x-射線衍射(XRD)來表徵為奈米晶的。例如，奈米晶電致變色氧化錫可藉由以下XRD特徵來表徵：約10 nm至100 nm (例如約55 nm)之晶體大小。另外，奈米晶氧化錫可展現出有限之長程有序度，例如，約幾個(約5至20)氧化錫晶胞。

電致變色層106之厚度取決於為電致變色層而選擇的陰極著色材料。在一些實施例中，電致變色層106為約50 nm至2,000 nm、或約200 nm至700 nm厚。在一些實施例中，電致變色層為約300 nm至約500 nm。電致變色層106之厚度亦為基本上均一的。在一個實施例中，基本上均一之電致變色層在前述厚度範圍中之每一者中變化僅約 $\pm 10\%$ 。在另一實施例中，基本上均一之電致變色層在前述厚度範圍中之每一者中變化僅約 $\pm 5\%$ 。在另一實施例中，基本上均一之電致變色層在前述厚度範圍中之每一者中變化僅約 $\pm 3\%$ 。

一般言之，在陰極著色電致變色材料中，電致變色材料之著色/染色(或任何光學特性-例如吸收率、反射率及透射率之改變)由至材料中之可逆離子插入(例如，嵌入)及電荷平衡電子之對應注入引起。通常，負責光學轉變之一部分離子被不可逆地束縛在電致變色材料中。如下文所闡釋，使用一些或全部的被不可逆地束縛之離子來補償材料中之「盲電荷」。在大多數電致變色材料中，合適的離子包括鋰離子

(Li^+)及氫離子(H^+) (即，質子)。然而，在一些情況中，其他離子為合適的。此等離子包括(例如)氘離子(D^+)、鈉離子(Na^+)、鉀離子(K^+)、鈣離子(Ca^{++})、鋇離子(Ba^{++})、鋇離子(Sr^{++})及鎂離子(Mg^{++})。在本文所描述之各種實施例中，使用鋰離子來產生電致變色現象。鋰離子至氧化鎢(WO_{3-y} ($0 < y \leq \sim 0.3$))中之嵌入使氧化鎢自透明(清透狀態)變為藍色(染色狀態)。

再次參看圖1A，在電致變色堆疊120中，離子傳導層108覆蓋電致變色層106。在離子傳導層108之頂部上設有陽極著色層110 (亦被稱作相對電極層110)。在某些實施例中，此離子傳導層108被省去，且陰極著色電致變色層106與陽極著色相對電極層110直接實體接觸。在一些實施例中，相對電極層110為無機的及/或固體的。相對電極層可包括在電致變色裝置處於清透狀態時能夠充當離子之貯存器的許多不同材料中之一或多者。就此而言，陽極著色相對電極層在一些情形中被稱為「離子儲存層」。在例如藉由施加適當電位而開始之電致變色轉變期間，陽極著色相對電極層將其保持之一些或全部的離子傳遞至陰極著色電致變色層，使該電致變色層變為染色狀態。同時地，在NiWTaO之情況中，相對電極層因為失去離子而染色。

在各種實施例中，陽極著色相對電極材料包括鎳、鎢、鉭及氧。該材料可按任何適當之組成一起提供為NiWTaO。NiWTaO材料作為陽極著色材料尤其有益，因為其在清透狀態下特別清透或為顏色中性的。許多相對電極材料甚至在其清透狀態下仍稍經染色(有色的)。例如，NiO為褐色的，且NiWO在清透狀態下一般具有淡黃色。出於審美原因，較佳為電致變色裝置中之陰極著色及陽極著色材料在該裝置處於清透狀態時非常清透(透明)且為無色的。

另外，一些相對電極材料展現出良好之顏色品質(即，在其清透狀態下非常清透)，但不適合於商用，因為該等材料進行快速光學轉

變之能力隨時間減弱。換言之，對於此等材料，光學轉變之持續時間隨裝置之年齡/使用而增加。在此種情況中，新製作出之窗將展現出比已用了(例如)六個月的相同之窗高的切換速度。展現出良好之顏色品質但轉變速度隨時間減小的陽極著色相對電極材料之一個實例為氧化鎳鉬(NiTaO)。已表明鎢包括在此類材料中顯著地降低了切換速度隨時間的減小。因而，NiWTaO為用於陽極著色相對電極材料之寶貴的候選物。

NiWTaO在用作陽極著色材料時可具有各種組成。在某些實施例中，可在NiWTaO之各種組份之間取得特定平衡。例如，材料中之Ni:(W+Ta)原子比可落在約1.5:1與3:1之間，例如在約1.5:1與2.5:1之間，或在約2:1與2.5:1之間。在特定實例中，Ni:(W+Ta)原子比係在約2:1與3:1之間。Ni:(W+Ta)原子比係指(i)材料中之鎳原子與(ii)材料中之鎢及鉬原子數目的總和的比率。

NiWTaO材料亦可具有特定之W:Ta原子比。在某些實施例中，W:Ta原子比係在約0.1:1與6:1之間，例如在約0.2:1與5:1之間，或在約1:1與3:1之間，或在約1.5:1與2.5:1之間，或在約1.5:1與2:1之間。在一些情況中，W:Ta原子比係在約0.2:1與1:1之間，或在約1:1與2:1之間，或在約2:1與3:1之間，或在約3:1與4:1之間，或在約4:1與5:1之間。在一些實施方案中，使用特定之Ni:(W+Ta)及W:Ta原子比。涵蓋所揭示之Ni:(W+Ta)組成及所揭示之W:Ta組成的所有組合，但本文中僅明確列出某些組合。例如，Ni:(W+Ta)原子比可為在約1.5:1與3:1之間，其中W:Ta原子比係在約1.5:1與3:1之間。在另一實例中，Ni:(W+Ta)原子比可為在約1.5:1與2.5:1之間，其中W:Ta原子比係在約1.5:1與2.5:1之間。在另一實例中，Ni:(W+Ta)原子比可為在約2:1與2.5:1之間，其中W:Ta原子比係在約1.5:1與2:1之間，或在約0.2:1與1:1之間，或在約1:1與2:1之間，或在約4:1與5:1之間。

用於相對電極之其他示例性材料包括但不限於氧化鎳、氧化鎳鎢、氧化鎳釩、氧化鎳鉻、氧化鎳鋁、氧化鎳錳、氧化鎳鎂、氧化鉻、氧化鐵、氧化鈷、氧化銻、氧化鉍、氧化錳、普魯士藍。該等材料(例如，金屬及氧)可在針對給定應用適當時以不同化學計量比率來提供。在一些情況中可使用光學被動之相對電極。在某些情況中，相對電極材料可包括氧化鈾鈦、氧化鈾鋇、氧化鎳、氧化鎳鎢、氧化釩及氧化物之混合物(例如NiO及/或Ni₂O₃與WO₃之混合物)。亦可使用此等氧化物之摻雜配方，其中摻雜物包括(例如)鉭及鎢及上文列出之其他添加物。

因為陽極著色相對電極層110含有用以在陰極著色電致變色材料處於清透狀態時在陰極著色電致變色材料中產生電致變色現象之離子，因此在陽極著色相對電極保持大量此等離子時，陽極著色相對電極較佳地具有高的透射率及中性顏色。

當自(例如)由習知氧化鎳鎢製成之陽極著色相對電極110移除電荷(即，離子自相對電極110輸送至電致變色層106)時，相對電極層將自(或多或少)透明狀態變為帶褐色狀態。類似地，當自由NiWTaO製成之陽極著色相對電極110移除電荷時，相對電極層將自透明狀態變為帶褐色狀態。然而，NiWTaO相對電極層之透明狀態可能更清透，具有比NiWO相對電極層之透明狀態少的顏色(例如，特別為較少之黃色)。

相對電極之形態可為結晶的、非晶形的或其某一混合物。結晶相可為奈米晶的。在一些實施例中，氧化鎳鎢鉭(NiWTaO)相對電極材料為非晶形的或基本上非晶形的。已發現各種基本上非晶形之相對電極在一些條件下與其結晶對應物相比表現更好。可藉由使用下文描述之某些加工條件來獲得相對電極氧化物材料之非晶形狀態。雖然不希望束縛於任何理論或機制，但咸信在濺射製程中藉由相對較低能量

之原子來產生非晶形的氧化鎳鎢或氧化鎳鎢鉬。例如，在濺射製程中以較低之靶功率、較高之腔室壓力(即，較低之真空)及/或較大之源至基板距離來獲得低能量原子。亦更有可能形成非晶形膜，其中存在相對較高部分/濃度之重原子(例如W)。在所描述之製程條件下，產生在UV/熱暴露之下具有更好穩定性之膜。基本上非晶形之材料可具有一些結晶，通常但不一定為分散在非晶形基質中之奈米晶材料。在下文更詳細地描述此類結晶材料之晶粒尺寸及量。

在一些實施例中，相對電極之形態可包括微晶、奈米晶及/或非晶形相。例如，相對電極可為(例如)具有奈米晶體分佈在其中的非晶形基質的材料。在某些實施例中，奈米晶體組成相對電極材料之約50%或更低、相對電極材料之約40%或更低、相對電極材料之約30%或更低、相對電極材料之約20%或更低或者相對電極材料之約10%或更低(視實施例而按重量計或按體積計)。在某些實施例中，奈米晶體之最大直徑小於約50 nm，在一些情況中小於約25 nm、小於約10 nm或小於約5 nm。在一些情況中，奈米晶體之平均直徑約50 nm或更小、或約10 nm或更小、或約5 nm或更小(例如，約1 nm至10 nm)。

在某些實施例中，希望具有一奈米晶體大小分佈，其中至少約50%之奈米晶體具有與平均奈米晶體直徑偏差在1個標準差之內的直徑，例如其中至少約75%之奈米晶體具有與平均奈米晶體直徑偏差在1個標準差之內的直徑或其中至少約90%之奈米晶體具有與平均奈米晶體直徑偏差在1個標準差之內的直徑。

已發現，與相對較多結晶之相對電極相比，包括非晶形基質之相對電極傾向於更高效地工作。在某些實施例中，添加物可形成主體基質，在其中可發現基礎陽極著色材料之晶疇。在各種情況中，該主體基質為基本上非晶形的。在某些實施例中，相對電極中之唯一結晶結構由呈(例如)氧化物形式之基礎陽極著色電致變色材料形成。呈氧

化物形式之基礎陽極著色電致變色材料的一個實例為氧化鎳錫。添加物可有助於形成並非基本上結晶之非晶形主體基質，但該主體基質合併了基礎陽極著色電致變色材料之晶疇(例如，在一些情況中為奈米晶體)。一種示例性添加物為鉬。在其他實施例中，添加物及陽極著色基礎材料一起藉由共價及/或離子鍵合而形成化學化合物。該化合物可為結晶的、非晶形的或其組合。在其他實施例中，陽極著色基礎材料形成其中添加物之晶疇以離散相或囊的形式存在之主體基質。例如，某些實施例包括具有第一材料之非晶形基質的非晶形相對電極，其中第二材料(亦為非晶形的)以囊(例如，本文中針對分佈在非晶形基質中之結晶材料描述的直徑之囊)的形式分佈在第一材料中。

在一些實施例中，相對電極之厚度為約50 nm至約650 nm。在一些實施例中，相對電極之厚度為約100 nm至約400 nm，有時為在約150 nm至300 nm之範圍中，或在約200 nm至300 nm之間。相對電極層110之厚度亦為基本上均一的。在一個實施例中，基本上均一之相對電極層在前述厚度範圍中之每一者中變化僅約 $\pm 10\%$ 。在另一實施例中，基本上均一之相對電極層在前述厚度範圍中之每一者中變化僅約 $\pm 5\%$ 。在另一實施例中，基本上均一之相對電極層在前述厚度範圍中之每一者中變化僅約 $\pm 3\%$ 。

在清透狀態期間保持在相對電極層中(及對應地在染色狀態期間保持在電致變色層中)且可用於驅動電致變色轉變的離子的量視層之組成及層之厚度及製作方法而定。電致變色層與相對電極層能夠在鄰區中支持每平方釐米之層表面區域幾十毫庫倫的可用電荷(呈鋰離子及電子的形式)。電致變色膜之電荷容量為可藉由施加外部電壓或電位可逆地裝載及卸載的、膜的每單位面積及單位厚度的電荷之量。在一個實施例中， WO_3 層具有約30 mC/cm^2 /微米與約150 mC/cm^2 /微米之間的電荷容量。在另一實施例中， WO_3 層具有約50 mC/cm^2 /微米與約

100 mC/cm²/微米之間的電荷容量。在一個實施例中，NiWTaO層具有約75 mC/cm²/微米與約200 mC/cm²/微米之間的電荷容量。在另一實施例中，NiWTaO層具有約100 mC/cm²/微米與約150 mC/cm²/微米之間的電荷容量。

回至圖1A，在電致變色層106與相對電極層110之間，通常設有離子傳導層108。離子傳導層108充當在電致變色裝置在清透狀態與染色狀態之間變換時輸送離子(以電解質的方式)之介質。較佳地，離子傳導層108對電致變色層及相對電極層的相關離子為高傳導的，但具有十分低的電子傳導性使得在正常工作期間發生之電子轉移可忽略不計。具有高的離子傳導性之薄的離子傳導層(有時亦被稱作離子導體層)准許快速之離子傳導且因此准許快速切換以實現高效能之電致變色裝置。在某些實施例中，離子傳導層108為無機的及/或固體的。在由某一材料及以產生相對較少缺陷的方式來製作時，離子導體層可被製成非常薄以生產出高效能的裝置。在各種實施方案中，離子導體材料具有在約10⁸西門子/cm或ohm⁻¹cm⁻¹與約10⁹西門子/cm或ohm⁻¹cm⁻¹之間的離子傳導性及約10¹¹歐姆-cm的電子電阻。

在其他實施例中，離子導體層可被省去。在此類實施例中，在形成用於電致變色裝置之電致變色堆疊時，未沈積單獨之離子導體材料。而是，在此等實施例中，陰極著色電致變色材料可與陽極著色相對電極材料直接實體接觸來沈積。陽極著色材料及陰極著色材料中之一者或兩者可經沈積以包括與材料之其餘部分相比為富氧之部分。通常，該富氧部分與其他類型之層接觸。例如，電致變色堆疊可包括與陰極著色材料接觸之陽極著色材料，其中陰極著色材料包括與陽極著色材料直接實體接觸的富氧部分。在另一實例中，電致變色堆疊包括與陰極著色材料接觸之陽極著色材料，其中陽極著色材料包括與陰極著色材料直接實體接觸的富氧部分。在另一實例中，陽極著色材料與

陰極著色材料皆包括富氧部分，其中陰極著色材料之富氧部分與陽極著色材料之富氧部分直接實體接觸。此等層之富氧部分可被設置為不同之子層(例如，陰極或陽極著色材料包括富氧子層及較不富氧之子層)。該等層之富氧部分亦可提供在分級層中(例如，陰極或陽極著色材料可包括氧濃度之梯度，該梯度在垂直於該等層之表面的方向上)。其中離子導體層被省去且陽極著色相對電極材料與陰極著色電致變色材料直接接觸之實施例進一步論述於以下美國專利中，該等專利中之每一者以全文引用之方式併入本文中：美國專利第8,300,298號及美國專利第8,764,950號。

回至圖1A之實施例，用於鋰離子導體層之合適材料的實例包括矽酸鋰、矽酸鋁鋰、氧化鋰、鎢酸鋰、硼酸鋁鋰、硼酸鋰、矽酸鋯鋰、鈮酸鋰、硼矽酸鋰、磷矽酸鋰、氮化鋰、氮氧化鋰、氟化鋰鋁、鋰磷氧氮(LiPON)、鈦酸鋁鋰(LLT)、鉭酸鋰、鋯酸鋰、鋰矽碳氧氮(LiSiCON)、磷酸鈦鋰、氧化鋰鍺鈆、氧化鋰鋅鍺及允許鋰離子從中經過同時具有高電阻(阻止電子從中移動通過)之其他陶瓷材料。然而，任何材料皆可用於離子傳導層108，只要其可被製作成具有低的缺陷率且其允許離子在相對電極層110與電致變色層106之間傳遞同時基本上防止電子通過。

在某些實施例中，離子傳導層為結晶的、非晶形的或其混合物。通常，離子傳導層為非晶形的。在另一實施例中，離子傳導層為奈米晶的。在另一實施例中，離子傳導層為混合的非晶形與結晶相，其中結晶相為奈米晶。

離子傳導層108之厚度可視材料而變化。在一些實施例中，離子傳導層108為約5 nm至100 nm厚，較佳為約10 nm至60 nm厚。在一些實施例中，離子傳導層為約15 nm至40 nm厚或約25 nm至30 nm厚。離子傳導層之厚度亦為基本上均一的。

在電致變色層與相對電極層之間穿過離子傳導層輸送的離子用以在其駐留在電致變色層中時實現電致變色層中的顏色變化(即，使電致變色裝置自清透狀態變為染色狀態)。對於具有陽極著色相對電極層之裝置，缺少此等離子會在相對電極層中產生顏色。視電致變色裝置堆疊的材料選擇而定，此類離子包括鋰離子(Li^+)及氫離子(H^+) (即，質子)。如上文所提到，在某些實施例中可採用其他離子。此等離子包括氘離子(D^+)、鈉離子(Na^+)、鉀離子(K^+)、鈣離子(Ca^{++})、鋇離子(Ba^{++})、銦離子(Sr^{++})及鎂離子(Mg^{++})。在某些實施例中，不使用氫離子，因為在裝置工作期間的副反應導致再結合成氫氣，氫氣可能會自裝置逃逸且使效能降級。因此，可使用不具有此問題的離子，例如鋰離子。

本文中之實施例中的電致變色裝置亦可縮放至比建築玻璃小或大的基板。電致變色堆疊可沈積至大範圍之尺寸(直至約12吋乘12吋或甚至80吋乘120吋)的基板上。

在一些實施例中，電致變色玻璃整合至隔熱玻璃單元(IGU)中。隔熱玻璃單元由組裝成一個單元之多片玻璃板組成，一般為希望最大化由該單元形成之空間中所含的氣體之隔熱特性同時透過該單元提供清楚的視覺。除了用於將電致變色玻璃連接至電壓源的電引線之外，合併了電致變色玻璃之隔熱玻璃單元將類似於此項技術中目前知道的隔熱玻璃單元。由於電致變色隔熱玻璃單元可能會經歷的較高溫度(由於電致變色玻璃吸收了輻射能量)，比習知隔熱玻璃單元中所使用的密封膠更堅固耐用的密封膠可能為必要的。例如，不銹鋼間隔條、高溫聚異丁烯(PIB)、新的二道密封膠、用於間隔條接縫之箔塗層PIB膠帶及其類似者。

異質相對電極

如圖1A中所示，陽極著色相對電極在一些情況中可為單個均質

層。然而，在本文中之許多實施例中，陽極著色相對電極層在組成或實體特徵(例如形態)上為異質的。此類異質相對電極層可展現出改良之顏色、切換行為、壽命、均一性、製程窗口等。異質相對電極進一步論述於美國臨時專利申請案第62/192,443號中，該申請案以全文引用之方式併入本文中。

在某些實施例中，相對電極層包括兩個或兩個以上子層，其中該等子層具有不同之組成及/或形態。此類子層中之一或多者亦可具有分級組成。組成及/或形態梯度可具有任何形式之轉變，包括線性轉變、S形轉變、高斯轉變等。藉由將相對電極設置為兩個或兩個以上子層，可實現許多優點。例如，該等子層可為具有互補特性之不同材料。一種材料可促成更好的顏色品質，而另一種材料促成高品質、長壽命之切換行為。材料之組合可促成高程度之膜品質及均一性，同時達成高的沈積速率(及因此達成高的生產量)。本文中概述之一些方法亦可促成對電致變色裝置中之鋰分佈的更好控制，且在一些情況中可能會導致相對電極之形態的改良(例如，較高的傳輸)及電致變色裝置中缺陷的總體減少。可由本文中之各種實施例產生的另一好處為一或多個中間狀態之可獲得性。各種子層之間電位的差異可使得鋰駐留在離散位置中(例如，在特定程度上在特定子層內)，藉此使電致變色裝置能夠達成在(例如)全染色裝置與全清透裝置之間的中間色彩狀態。在一些情況中，可藉由對裝置施加不同電壓來達成中間狀態。在相對電極層內包括多個子層可減少或消除為了達成不同的中間色彩狀態而施加不同電壓的需要。在下文進一步描述所揭示之實施例的此等及其他好處。

在一些情況中，相對電極包括第一陽極著色相對電極材料之第一子層及第二陽極著色相對電極材料之一或多個額外子層。在各種情況中，CE層之第一子層可處於比CE層之第二(及視情況存在之額外)

子層離陰極著色電致變色材料近的位置處。在一些實施方案中，第一子層為閃光層，該閃光層一般被表徵為通常具有不大於約50 nm之厚度的薄的且通常為快速沈積之層。閃光層(若存在)可展現出或可不展現出電致變色特性。在某些實施例中，閃光層為由不隨其餘電致變色/相對電極層改變顏色的相對電極材料製成(但此層可具有非常類似於其他層(例如陽極著色層)的組成)。在一些實施例中，第一子層/閃光層具有相對較高之電子電阻率，例如在約1 歐姆-cm與 5×10^{10} 歐姆-cm之間。

一般言之，第一及第二陽極著色相對電極材料可各自獨立地為任何陽極著色相對電極材料。第一及/或第二相對電極材料可為二元金屬氧化物(例如，除了鋰或其他被輸送離子之外亦包括兩種金屬之氧化物，NiWO為一個實例)、三元金屬氧化物(例如，包括三種金屬之氧化物，NiWTaO為一個實例)或甚至更複雜的材料。在許多情況中，該等材料亦包括鋰，其在某一程度上可在裝置內移動。

在特定實例中，第一陽極著色材料為NiWO。在此等或其他實例中，第二陽極著色材料可為摻有或以其他方式包括額外金屬(例如，非鹼金屬、過渡金屬、後過渡金屬或在某些情況中為類金屬)的NiWO，一種示例性材料為NiWTaO。

在一些實施例中，第一及第二陽極著色材料含有相同元素，但按照不同之比例。例如，兩種材料皆可含有Ni、W及Ta，但該等元素中之兩者或三者可能以不同之質量比或原子比存在。在一些其他實施例中，第一及第二子層在組成上可能彼此差異更明顯。例如，第一及第二子層(及任何額外子層)可各自為任何陽極著色材料，而不管其他子層的組成。

兩個或兩個以上子層可具有不同之實體特性。在各種情況中，該等子層中之一或多者中所用的材料為若未與伴隨子層一起提供則將

不會像相對電極材料般良好地表現(例如，將展現出弱的顏色品質、弱的壽命效能、慢的切換速度、慢的沈積速率等)的材料。

圖1B提供了根據一個實施例的所沈積之電致變色堆疊的橫截面圖。該堆疊包括透明導電氧化物層204及214。陰極著色電致變色層206與透明導電氧化物層204接觸。陽極著色相對電極層210與透明導電氧化物層214接觸，該陽極著色相對電極層包括兩個子層210a及210b。相對電極之第一子層210a與電致變色層206接觸，而第二子層210b與透明導電氧化物層214接觸。在此實施例中，未沈積單獨之離子導體層(但可由此構造在原位形成充當離子導體層之界面區，如2012年5月2日提交且發明名稱為「ELECTROCHROMIC DEVICES」之美國專利申請案第13/462,725號中所描述，該申請案以全文引用之方式併入本文中)。

陽極著色相對電極層210之第一及第二子層210a及210b可具有不同之組成及/或形態。在各種實例中，第二子層210b包括不存在於第一子層210a中之至少一種金屬及/或金屬氧化物。在特定實例中，第一子層210a為NiWO，而第二子層210b為摻有另一金屬或以其他方式與另一金屬組合之NiWO (例如，NiWTaO、NiWSnO、NiWNbO、NiWZrO等)。在另一實施例中，第一及第二子層210a及210b包括按不同之相對濃度的相同元素。

在一些實施例中，第一子層210a為閃光層。閃光層通常為薄層(因而其通常但不一定係相對快速地沈積而成)。在一些實施例中，陽極著色相對電極之第一子層為約10 nm至100 nm厚 (例如約20 nm至50 nm厚)的閃光層。在許多實施例中，第一子層/閃光層可為以比其餘子層之材料高的沈積速率沈積的材料。類似地，閃光層可為以比其餘子層低之功率來沈積。在許多實施例中，其餘子層可比第一子層210a厚。在相對電極層210包括兩個子層(例如210a及210b)之某些實施例

中，第二子層210b可為約20 nm至300 nm厚，例如約150 nm至250 nm厚。

在某些實施例中，第二子層210b就組成而言為均質的。圖1D所呈現的圖示出了在第一子層為NiM1O而第二子層為組成均質之NiM1M2O的特定實施例中圖1B所示之第一及第二子層210a及210b中存在的各種元素的濃度。第一子層210a被標為CE1，而第二子層210b被標為CE2。在此實例中，第一子層具有約25%之鎳、約8%之M1及約66%之氧的組成，而第二子層具有約21%之鎳、約3%之M1、約68%之氧及約8%之M2的組成。在各種實施例中，M2可為金屬。

在其他實施例中，第二子層210b可包括分級組成。組成就其中金屬之相對濃度而言可為分級的。例如，在一些情況中，第二子層210b就不存在於第一子層中之金屬而言具有分級組成。在一個特定實例中，第一子層為NiWO，而第二子層為NiWTaO，其中鉭之濃度在第二子層中為分級的。其餘元素(除鉭之外)之相對濃度在第二子層中可為均一的，或者其在此子層中亦可改變。在特定實例中，氧之濃度在第二子層210b內(及/或在第一子層210a內)亦可為分級的。

圖1E所呈現的圖示出了在第一子層為NiM1O而第二子層為NiM1M2O之分級層的特定實施例中圖1B所示之第一及第二子層210a及210b中存在的M2之濃度。與圖1D一樣，第一子層210a被標為CE1，而第二子層被標為CE2。在此實例中，M2之濃度在第二子層中升高至約15% (原子)之值。其他元素自圖中省去；但在一個實施例中，其基本上反映了如就圖1D所描述之組成，該等組成在適當時進行調整以適應變動之M2濃度。

在某些實施例中，第一及第二子層可具有彼此差異更大的組成。圖1F所呈現的圖示出了在第一子層為NiM1O而第二子層為NiM2O的實施例中圖1B所示之第一及第二子層210a及210b中存在的

各種元素的濃度。在特定情況中，M1為鎢而M2為釩，但亦可使用其他金屬及材料。雖然圖4C示出了氧及鎳之濃度在相對電極層之兩個子層中保持恒定，但情況不總是如此。就圖1D至圖1F描述之特定組成僅作為實例而提供且不希望為限制性的。亦可使用不同之材料及濃度/組成。

圖1C示出了與圖1B所示之電致變色堆疊類似之電致變色堆疊的額外實例。圖1C中之堆疊包括透明導電氧化物層304及314、陰極著色電致變色層306及陽極著色相對電極層311。此處，相對電極層311由三個子層311a-c組成。第一子層311a可為如上文就圖1B之第一子層210a所描述的閃光層。子層311a-c中之每一者可具有不同之組成。在一些實施例中，第二及第三子層311b及311c可包括按不同之相對濃度的相同元素。在另一實施例中，所有子層311a-c包括按不同之相對濃度的相同元素。

在一些實施例中，可提供額外子層。該等額外子層就組成而言可為均質的，或者如上文所描述，其可為分級的。就圖1B及圖1C所示的第一、第二及第三子層所描述的趨勢在設有額外子層的各種實施例中在此類額外子層中亦可保持成立。在一個實例中，相對電極經沈積以包括四個子層，其中第一子層(定位成最接近電致變色層)包括第一材料(例如，NiM1O)，而第二、第三及第四子層包括第二材料(例如，NiM1M2O)，該第二材料包括不存在於第一子層中之額外元素(例如，金屬)。此額外元素之濃度可為在離電致變色層較遠之子層中較高而在離電致變色層較近之子層中較低。作為一個特定實例，第一子層(最接近電致變色層)為NiWO，第二子層為具有3% (原子的) Ta之NiWTaO，第三子層為具有7% (原子的) Ta之NiWTaO，及第四子層(離電致變色層最遠)為具有10% (原子的) Ta之NiWTaO。

在又一實施例中，相對電極可被設置為單個層，但相對電極層

之組成可為分級的。該組成就存在於材料中之一種或多種元素而言可為分級的。在一些實施例中，相對電極具有就材料中之一種或多種金屬而言的分級組成。在此等或其他實施例中，相對電極可具有就一種或多種非金屬(例如氧)而言的分級組成。圖1G所呈現之圖示出了存在於相對電極層中之M2的濃度，其中相對電極被設置為具有分級組成之單個層。在此實例中，組成就其中之金屬(M2)而言為分級的。其他元素(Ni、M1、O)自圖1G中省去。在一個實施例中，此等元素基本上反映了如就圖1D或圖1F所描述之組成，該組成在適當時進行調整以適應變動之M2組成。

不希望受理論或動作機制束縛，但咸信所揭示之第一子層可幫助保護離子傳導層及/或電致變色層免遭由相對電極層之沈積期間之過度加熱或其他苛刻條件導致的損害。第一子層可為在比用以沈積其餘子層之條件溫和的條件下沈積。例如，在一些實施例中，第一子層可以在約5 kW/m²至20 kW/m²之間的濺射功率來沈積，而第二子層可以在約20 kW/m²至45 kW/m²之間的濺射功率來沈積。在第一子層為NiWO而第二子層為NiWTaO的一個特定實例中，可使用比NiWO高之濺射功率來沈積NiWTaO。此高功率製程若為了直接在離子傳導及/或電致變色層上沈積而執行則在一些實施方案中可能會使離子傳導及/或電致變色層降級，(例如)因為相關材料之過度加熱及過早結晶，及/或因為在離子傳導及/或電致變色層中失去了氧。然而，在NiWO薄閃光層被設置為第一子層之情況下，此NiWO層可在更溫和的條件下沈積。NiWO子層之後可在後續的NiWTaO子層之沈積期間保護下伏的離子傳導及/或電致變色層。此保護可產生更可靠、更好地起作用的電致變色裝置。

所揭示之實施例亦可展現出由陽極著色材料內較高品質之形態及改良之形態控制而產生的改良型效能。例如，藉由將相對電極設置

為兩個或兩個以上子層，在相對電極內引入一或多個額外界面(例如，在其中子層彼此接觸之界面)。此等界面可能會破壞晶體之形成，例如由於成核及相關晶粒生長作用。此類作用可用於阻止晶體長得更大且限制所形成之任何晶體的大小。對形態之此作用可能會導致製作出具有較少空隙或其他缺陷之裝置。

不希望受理論或動作機制束縛，但亦咸信所揭示之方法可用於達成改良對鋰在電致變色裝置內之分佈的控制。不同之相對電極材料展現出對鋰之不同親和性，因此相對電極材料之選擇影響鋰離子在電致變色裝置中如何分佈。藉由選擇特定材料及材料組合，可控制鋰在裝置內的分佈。在某些實施例中，相對電極之子層包括對鋰具有不同親和性之材料。例如，第一子層之材料與相對電極之第二(或額外)子層的材料相比可具有較高或較低的對鋰之親和性。

相應地，所揭示之方法可用於達成改良對用以製作電致變色裝置之鋰的總量的控制。在各種情況中，可在相對電極層之沈積期間添加鋰。在一些實施例中，可在相對電極之一或多個子層的沈積期間添加鋰。在此等或其他實施例中，可在相對電極之後續子層的沈積之間添加鋰。藉由控制電致變色裝置內鋰之分佈及鋰之總量，可改良裝置之均一性及外觀。

所揭示之技術可產生的另一好處為改良之顏色及切換效能。如上文所提到，某些相對電極材料在顏色(例如，更清透之清透狀態、更具吸引力之染色狀態等)、切換速度、壽命及其他特性方面展現出更好之效能。然而，在一個特性方面促成高品質結果之某些材料在其他特性方面可能具有缺點。例如，因為展現出非常透明及無色之清透狀態而為所要的材料可能會遇到與慢的切換速度及/或短的壽命有關之問題。藉由將此種材料與另一相對電極材料(其可能具有其自身問題，例如相對較黃之清透狀態)結合，在各種實施方案中可達成具有

改良之特性的相對電極。可藉由另一相對電極材料之特性來減輕與一種相對電極材料有關之缺點。

製作電致變色窗之方法

電致變色堆疊之沈積

如上文所提到，實施例之一個態樣為製作電致變色窗之方法。在廣泛之意義上，該方法包括在基板上順序地沈積(i)陰極著色電致變色層、(ii)視情況存在之離子傳導層及(iii)陽極著色相對電極層以形成其中離子傳導層將陰極著色電致變色層與陽極著色相對電極層間隔開的堆疊。該順序沈積採用具有受控之周圍環境的單個整合沈積系統，在該周圍環境中獨立於整合沈積系統外部的的外部環境來控制壓力、溫度及/或氣體組成，且基板在電致變色層、離子傳導層及相對電極層之順序沈積期間的任何時候皆不會離開該整合沈積系統。(在下文就圖5A至圖5E來更詳細地描述維持受控之周圍環境的整合沈積系統的實例)。該氣體組成可藉由受控之周圍環境中的各種組份之部分壓力來表徵。受控之周圍環境亦可按微粒數目或微粒密度來表徵。在某些實施例中，受控之周圍環境含有每 m^3 少於350個微粒(尺寸為0.1微米或更大)。在某些實施例中，受控之周圍環境滿足1000級潔淨室(US FED STD 209E)或100級潔淨室(US FED STD 209E)之要求。在某些實施例中，受控之周圍環境滿足10級潔淨室(US FED STD 209E)之要求。基板可進入及/或離開滿足1000級、100級或甚至10級要求之潔淨室中的受控之周圍環境。

通常但不一定，此種製作方法整合至用於使用建築玻璃作為基板來製造電致變色窗之多步過程中。為方便起見，以下描述涵蓋了該方法及在用於製作電致變色窗之多步過程的情形中之其各種實施例，但方法不限於此。可使用本文所描述之一些或全部的操作及方法來製作電致變色鏡及其他裝置。

圖2為根據例如就圖4A所描述之多步過程的電致變色窗裝置600之橫截面圖。圖4A描繪了描述製作合併了電致變色裝置600之電致變色窗的方法700的工序流程。圖3為裝置600之俯視圖，示出了切入該裝置中之溝槽的位置。因此，圖2、圖3及圖4A將一起進行描述。該描述之一個態樣為包括裝置600之電致變色窗，且該描述之另一態樣為製作包括裝置600之電致變色窗的方法700。圖4B至圖4E之描述包括在以下描述中。圖4B至圖4D描繪了製作作為裝置600之部分的電致變色堆疊的特定方法。圖4E描繪了用於在製作(例如)裝置600之過程中使用的調節過程的工序流程。

圖2示出了電致變色裝置600之特定實例，該裝置自由玻璃製成之基板605開始進行製作，該基板視情況地具有擴散障壁610塗層及在該擴散障壁上的第一透明導電氧化物(TCO)塗層615。方法700採用之基板為(例如)具有鈉擴散障壁及抗反射層且之後跟著透明導電層(例如透明導電氧化物615)的浮法玻璃。如上文所提到，適合於裝置之基板包括俄亥俄州托萊多的Pilkington以商標TEC Glass®出售的及賓夕法尼亞州匹茲堡的PPG Industries以商標SUNGATE® 300及SUNGATE® 500出售的玻璃。第一TCO層615為用於形成在基板上製作之電致變色裝置600之電極的兩個導電層中之第一個。

方法700自清潔過程705開始，其中清潔基板以使其準備好進行後續處理。如上文所提到，自基板移除污染物為重要的，因為其可能會在基板上製作之裝置中造成缺陷。一種重大之缺陷為在IC層上建立導電路徑且因此使裝置局部短路而在電致變色窗中造成視覺不可辨別的異常現象之微粒或其他污染物。適合於本文中之製作方法的清潔方法及設備的一個實例為Lisec™ (可購自奧地利賽滕施泰滕之LISEC Maschinenbau GmbH的玻璃清洗設備及方法的商標名)。

清潔基板可包括機械擦洗及音振作用調節以移除不想要的微

粒。如所提到，微粒可能會導致表面瑕疵及裝置內的局部短路。

在基板被清潔後，進行第一雷射刻寫過程710以便移除基板上之第一TCO層的一行。在一個實施例中，所得之溝槽切穿TCO與擴散障壁(但在一些情況中擴散障壁並未被實質上穿透)。圖2描繪了此第一雷射刻寫溝槽620。在基板中跨越基板之一側的整個長度來刻寫出溝槽以便隔離基板之一個邊緣附近的TCO區域，該TCO區域將最終與第一匯流條640接觸，該匯流條用於向第二TCO層630提供電流，第二TCO層630沈積在電致變色(EC)堆疊625 (如上文所描述，其包括電致變色層、離子傳導層及相對電極層)的頂部上。圖3示意性地示出了(未按比例)溝槽620之位置。在所描繪之實施例中，擴散障壁上的第一TCO層之未隔離(主要)部分最終與第二匯流條645接觸。隔離溝槽620可能為需要的，因為在某些實施例中，將第一匯流條附接至裝置之方法包括在裝置堆疊層鋪設好(在第一TCO層之隔離部分與第一TCO層之主要部分上)之後將其壓入穿過該裝置堆疊層。熟習此項技術者將認識到用於向電致變色裝置中之電極(在此種情況中為TCO層)提供電流的其他配置為可能的。藉由第一雷射刻寫隔離之TCO區域通常為沿著基板之一個邊緣的區域，該區域在合併至整合玻璃單元(IGU)及/或窗玻璃板、框架或幕牆中時將最終與匯流條一起被隱藏。用於第一雷射刻寫之雷射通常但不一定為脈衝型雷射，例如二極體激升固態雷射。例如，可使用來自IPG Photonics (馬薩諸塞州牛津)或來自Ekspla (立陶宛維爾紐斯)之合適雷射來進行雷射刻寫。

沿著基板之一側自尾至尾挖出雷射溝槽以隔離第一TCO層之一部分；經由第一雷射刻寫710造出之溝槽620的深度及寬度尺寸應足以在隨後沈積裝置後將第一TCO層與大塊的TCO隔離。溝槽之深度及寬度應足以防止任何剩餘之微粒跨越溝槽而短路。在一個實施例中，溝槽為約300 nm至900 nm深(例如在約300 nm與500 nm之間)及約20 μ m至

50 μm 寬。在另一實施例中，溝槽為約350 nm至450 nm深及約30 μm 至45 μm 寬。在另一實施例中，溝槽為約400 nm深及約40 μm 寬。

在第一雷射刻寫710之後，通常但不一定使用上文描述之清潔方法來再次清潔基板(操作715)。進行此第二清潔過程以移除由第一雷射刻寫造成的任何碎屑。在清潔操作715完成後，基板為EC堆疊625之沈積做好準備。此在工序流程700中被描繪為過程720。如上文所提到，該方法包括使用具有受控之周圍環境的單個整合沈積系統來在基板上順序地沈積(i)陰極著色EC層、(ii)視情況存在之IC層及(iii)陽極著色CE層(例如，在各種實施例中為NiWTaO)以形成其中IC層將EC層與CE層間隔開的堆疊，在該周圍環境中獨立於整合沈積系統外部的環境來控制壓力及/或氣體組成，且基板在EC層、IC層及CE層之順序沈積期間的任何時候不會離開該整合沈積系統。在一個實施例中，該等順序沈積之層中的每一者為物理氣相沈積的。一般言之，可藉由各種技術來沈積電致變色裝置之層，包括物理氣相沈積、化學氣相沈積、電漿增強化學氣相沈積及原子層沈積，僅列出少許。如本文中所使用術語物理氣相沈積包括此項技術中公認之PVD技術的整個範圍，包括濺射、蒸發、切除及其類似者。圖4B描繪了過程720之一個實施例。首先，在基板上沈積陰極著色EC層(過程722)，接著沈積IC層(過程724) (如上文所指出，在某些實施例中，IC層被省去，因此過程724被省去)，接著沈積陽極著色CE層(過程726)。相反次序之沈積亦為實施例，亦即，其中首先沈積CE層，接著沈積視情況存在之IC層及接著沈積EC層。在一個實施例中，電致變色層、視情況存在之離子傳導層及相對電極層中之每一者為固相層。在另一實施例中，電致變色層、視情況存在之離子傳導層及相對電極層中之每一者僅包括無機材料。

應瞭解，雖然某些實施例係按照相對電極層、離子導體層及電

致變色層來進行描述，但此等層中之任何一或多者可由一或多個子層組成，該等子層可具有不同的組成、尺寸、形態、電荷密度、光學特性等。另外，裝置的層中之任何一或多者可具有分級組成或分級形態，其中該組成或形態分別在層的厚度之至少一部分內變化。在一個實例中，氧、摻雜物或電荷載流子之濃度在給定層內變化，至少在製作該層時。在另一實例中，層之形態自結晶變到非晶形。可選擇此類分級組成或形態以影響裝置的功能特性。在一些情況中，可將額外層添加至該堆疊。在一個實例中，將散熱層插入於一個或兩個TCO層與EC堆疊之間。

此外，如上文所描述，某些實施例之電致變色裝置利用經由離子傳導層在電致變色層與相對電極層之間的離子移動。在一些實施例中，此等離子(或其中性前驅體)隨最終嵌入堆疊中之一或多個層引入至堆疊中(如下文就圖4C及圖4D更詳細地描述)。在一些實施例中，此等離子與電致變色層、離子傳導層及相對電極層中之一或多者同時引入至堆疊中。在其中使用鋰離子的一個實施例中，鋰(例如)與用於製造堆疊之層中的一或多者的材料一起濺射或作為包括鋰之材料的部分而濺射(例如，藉由採用氧化鋰鎳鎢鈹之方法)。在一個實施例中，經由濺射氧化鋰矽鋁靶來沈積IC層。在另一實施例中，Li與矽鋁一起共同濺射以便實現所要的膜。

再次參考圖4B中之過程722，在一個實施例中，沈積電致變色層包括沈積 WO_x ，例如，其中 x 小於3.0且至少約2.7。在此實施例中， WO_x 具有基本上奈米晶的形態。在一些實施例中，將電致變色層沈積至約200 nm與700 nm之間的厚度。在一個實施例中，沈積電致變色層包括自含鎢之靶濺射鎢。用於形成 WO_x 電致變色層之特定沈積條件進一步論述於美國專利申請案第12/645,111號中，該申請案以全文引用之方式併入本文中。

應瞭解，雖然EC層之沈積係按照自靶濺射來進行描述，但在一些實施例中採用其他沈積技術。例如，可採用化學氣相沈積、原子層沈積及其類似者。如熟習此項技術者所知，此等技術中之每一者以及PVD具有其自己的材料源形式。

再次參看圖4B，操作724，在沈積EC層後，沈積IC層。在一個實施例中，沈積離子傳導層包括沈積選自由氧化鎢、氧化鉬、氧化鈮及氧化矽鋁組成之群中的材料。用於形成IC層之特定沈積條件進一步論述於美國專利申請案第12/645,111號中，該申請案在上文以引用之方式併入。在某些實施例中，沈積離子傳導層包括將離子傳導層沈積至約10 nm與100 nm之間的厚度。如本文中別處所指出，在某些實施例中，可省去IC層。

再次參看圖4B，操作726，在沈積IC層之後，沈積陽極著色CE層。在一個實施例中，沈積相對電極層包括沈積氧化鎳鎢鉬(NiWTaO)的層。在特定實施例中，沈積相對電極層包括在含氧之環境中對包括鎳及/或鉬中約30% (按重量計)至約70%的鎢的靶進行濺射以產生氧化鎳鎢鉬的層(鉬係由按適當組成之鎢/鎳/鉬靶來提供，或藉由另一靶提供，或藉由諸如蒸發之鉬源之另一源提供)。在另一實施例中，靶為鎳(及/或鉬)中約40%與約60%之間的鎢，在另一實施例中為鎳(及/或鉬)中約45%與約55%之間的鎢，且在又一實施例中為鎳(及/或鉬)中約51%的鎢。

在其中陽極著色相對電極層包括NiWTaO之某些實施例中，可使用許多沈積靶或靶的組合。例如，可使用鎳、鎢及鉬的單獨金屬靶。在其他情況中，靶中之至少一者包括合金。例如，鎳-鎢的合金靶可與金屬鉬靶一起使用。在另一情況中，鎳-鉬的合金靶可與金屬鎢靶一起使用。在另一情況中，鎢-鉬的合金可與金屬鎳靶一起使用。在又一情況中，可使用含有鎳-鎢-鉬材料之合金靶。此外，所列出之靶

中的任一者可提供為氧化物。通常，濺射在氧存在之情況下發生，且此類氧合併至該材料中。替代地或除了含氧濺射氣氛之外，亦可使用含氧之濺射靶。

用於形成陽極著色相對電極材料之濺射靶可具有准許相對電極以本文所描述之組成中的任一者來形成的組成。在其中使用單個濺射靶之一個實例中，該濺射靶可具有與本文所揭示之NiWTaO材料中之任一者的組成匹配的組成。在其他實例中，使用濺射靶之組合，且該等組合靶之組成允許以本文所揭示之NiWTaO材料中的任一者來進行沈積。另外，如下文進一步論述，濺射靶可以准許在需要時沈積該材料之任何方式來配置。

在一個實施例中，在形成CE時使用之氣體組成含有約30%與約100%之間的氧，在另一實施例中含有約80%與約100%之間的氧，在又一實施例中含有約95%與約100%之間的氧，在另一實施例中含有約100%的氧。在一個實施例中，用於濺射CE靶之功率密度為在約2瓦特/cm²與約50瓦特/cm²之間(基於所施加之功率除以靶之表面積而確定)；在另一實施例中為在約5瓦特/cm²與約20瓦特/cm²之間；且在又一實施例中為在約8瓦特/cm²與約10瓦特/cm²之間；在另一實施例中為約8瓦特/cm²。在一些實施例中，被遞送來實現濺射之功率經由直流電(DC)提供。在其他實施例中，使用脈衝DC/AC反應濺射。在其中使用脈衝DC/AC反應濺射之一個實施例中，頻率為在約20 kHz與約400 kHz之間，在另一實施例中為在約20 kHz與約50 kHz之間，在又一實施例中為在約40 kHz與約50 kHz之間，在另一實施例中為約40 kHz。

沈積站或室中之壓力在一個實施例中為在約1毫托與約50毫托之間，在另一實施例中為在約20毫托與約40毫托之間，在另一實施例中為在約25毫托與約35毫托之間，在另一實施例中為約30毫托。在一些

情況中，以(例如)氬及氧來濺射氧化鎳鎢NiWO陶瓷靶。在一個實施例中，NiWO為在約15% (原子) Ni與約60% Ni之間；在約10% W與約40% W之間；及在約30% O與約75% O之間。在另一實施例中，NiWO為在約30% (原子) Ni與約45% Ni之間；在約10% W與約25% W之間；及在約35% O與約50% O之間。在一個實施例中，NiWO為約42% (原子的) Ni、約14% W及約44% O。在另一實施例中，沈積相對電極層包括將相對電極層沈積至在約150 nm與350 nm之間的厚度；在又一實施例中為約200 nm至約250 nm厚。上述條件可彼此以任何組合來使用以實現高品質的NiWTaO層之沈積。

用於形成CE層之濺射過程可利用一或多個濺射靶。在其中使用一個濺射靶之一個實施例中，該靶可包括鎳、鎢及鉭。在一些情況中，濺射靶亦包括氧。濺射靶可包括柵格或其他重疊形狀，其中該柵格之不同部分包括不同的相關材料(例如，該柵格之某些部分可包括元素鎳、元素鎢、元素鉭、鎳-鎢合金、鎳-鉭合金及/或鎢-鉭合金)。在一些情況中，濺射靶可為相關材料(例如，鎳、鎢及鉭中之兩者或兩者以上)的合金。在使用兩個或兩個以上濺射靶之情況下，每一濺射靶可包括相關材料中之至少一者(例如，元素及/或合金形式的鎳、鎢及/或鉭，其中的任一者可以氧化物形式提供)。濺射靶在一些情況中可重疊。在一些實施例中，濺射靶亦可旋轉。如所指出，相對電極層通常為氧化物材料。氧可作為濺射靶及/或濺射氣體的一部分來提供。在某些情況中，濺射靶為基本上純金屬，且濺射係在氧存在的情況下進行以形成氧化物。

在一個實施例中，為了正規化CE層之沈積速率，使用多個靶以便避免需要過高的功率(或對所要製程條件之其他不當調整)來提高沈積速率。在一個實施例中，CE靶(陰極或源)與基板表面之間的距離為在約35 mm與約150 mm之間；在另一實施例中為在約45 mm與約130

mm之間；及在另一實施例中為在約70 mm與約100 mm之間。

如所指出，在一些情況中可使用一或多個旋轉靶。在各種情況中，旋轉靶可包括內部磁鐵。圖6A呈現了旋轉靶900之視圖。在旋轉靶900內部設有磁鐵902，該磁鐵(在對靶供應適當電力時)使材料在濺射錐體906 (濺射錐體有時亦被稱作濺射電漿)中自靶表面904濺射出。磁鐵902可沿著濺射靶900的長度延伸。在各種實施例中，磁鐵902可被定向成向外徑向地延伸，使得所得濺射錐體906沿著垂直於靶之表面904的方向(該方向係沿著濺射錐體906之中心軸進行測量，該中心軸通常對應於濺射錐體906的平均方向)自濺射靶900散發。濺射錐體906在自上面觀看時可為v形的，且可沿著靶900的高度(或磁鐵902的高度，若不與靶900的高度相同)延伸。旋轉靶900內部的磁鐵902可為固定的(即，儘管靶900之表面904旋轉，但靶900內的磁鐵902不旋轉)，使得濺射錐體906亦為固定的。濺射錐體906中描繪的小圓圈/點代表自濺射靶900散發的所濺射材料。旋轉靶在需要時可與其他旋轉靶及/或平面靶結合。

在一個實例中，使用兩個旋轉靶來沈積NiWTaO陽極著色EC層：包括鎳及鎢的第一靶及包括鉭的第二靶(任一者或兩者視情況地呈氧化物形式)。圖6B呈現了用於以此方式沈積陽極著色層之沈積系統的自上而下的視圖。鎳鎢靶910及鉭靶912各自包括內部磁鐵914。磁鐵914朝向彼此成角，使得來自鎳鎢靶910及鉭靶912之濺射錐體916及918分別重疊。圖6B亦示出了在靶910及912前面經過的基板920。如所示，濺射錐體916及918緊密地重疊，其中其撞擊基板920。在一些實施例中，來自各種濺射靶之濺射錐體可彼此緊密地重疊(例如，當在基板上沈積時僅單個濺射錐體到達之非重疊區域小於任一濺射錐體到達之總區域的約10%，例如小於約5%)。在其他實施例中，濺射錐體可彼此偏離更大程度，使得濺射錐體中之任一者或兩者具有為任一

濺射錐體到達之總區域的至少約10%的非重疊區域，例如至少約20%、或至少約30%、或至少約50%。

在與圖6B中所示之實施例類似的實施例中，一個濺射靶為鎢，而另一個為鎳與鉭之合金(任一個或兩個靶視情況地呈氧化物形式)。類似地，一個濺射靶可為鎳，而另一個可為鎢與鉭之合金(任一個或兩個靶視情況地呈氧化物形式)。在相關實施例中，使用三個濺射靶：鉭靶、鎳靶及鎢靶(其中任一者可視情況地呈氧化物形式)。來自該三個靶中之每一者的濺射錐體可在適當時藉由使磁鐵成角而重疊。此外，可使用屏蔽、格柵及/或其他額外電漿整形元件來幫助產生適當的電漿混合物以形成NiWTaO。

各種濺射靶設計、定向及實施方案進一步論述於2012年5月2日提交的且發明名稱為「ELECTROCHROMIC DEVICES」之美國專利申請案第13/462,725號中，該申請案以全文引用之方式併入本文中。

自濺射靶濺射出之材料的密度及定向/形狀視各種因素而定，包括(例如)用以產生濺射電漿之磁場形狀及強度、壓力及功率密度。相鄰的靶之間的距離及每一靶與基板之間的距離亦可能會影響濺射電漿如何混合及所得材料如何沈積在基板上。

在某些實施例中，提供兩種不同類型之濺射靶來沈積電致變色堆疊中之單個層：(a)主濺射靶，其將材料濺射至基板上，及(b)輔濺射靶，其將材料濺射至主濺射靶上。主及輔濺射靶可包括在所沈積之層中實現所要組成的金屬、金屬合金及金屬氧化物的任何組合。在一個特定實例中，主濺射靶包括鎳與鎢之合金，而輔濺射靶包括鉭。在另一實例中，主濺射靶包括鉭，而輔濺射靶包括鎳與鎢之合金。此等濺射靶可一起使用來沈積NiWTaO陽極著色層。亦可使用合金(例如，鎳-鉭、鎢-鉭)及金屬(例如，鎳、鎢)之其他組合。任何濺射靶皆可以氧化物的形式提供。

在使用主與輔濺射靶時，許多不同之設置為可能的。圖7A及圖7B呈現了用於沈積NiWTaO陽極著色相對電極層之沈積站的一個實施例的自上而下的視圖。雖然在沈積NiWTaO之特定情形中呈現，但本文所論述之濺射靶組態可用於沈積電致變色堆疊中的任何材料，只要靶具有用以沈積堆疊中之所要材料的適當組成。提供主濺射靶1001及輔濺射靶1002，其各自具有內部磁鐵1003。在此實施例中每一濺射靶皆為旋轉濺射靶，但亦可使用平面或其他形狀的靶。該等靶可在相同方向上或在相反方向上旋轉。如圖7A中所示，當在該兩個靶之間不存在基板1004時，輔濺射靶1002將材料濺射至主濺射靶1001上。此將來自輔濺射靶1002之材料沈積至主濺射靶1001上。接著，如圖7B中所示，在基板1004移動至兩個靶之間的位置中時，自輔濺射靶1002濺射停止，而自主濺射靶1001濺射至基板1004上開始。

當材料自主濺射靶1001濺射出及沈積至基板1004上時，所沈積之材料包括分別源自主及輔濺射靶1001及1002的材料。實際上，此種方法涉及在主濺射靶1001上混雜之濺射靶表面的原位形成。此種方法的一個優點為在主濺射靶1001的表面上週期性地沈積來自輔濺射靶1002的材料(例如，在一些情況中此種材料為鈿、鎢、鎳或其組合及/或合金)的閃光塗層。接著將該等混雜之材料一起遞送至基板1004。

在圖7C中所示之相關實施例中，輔濺射靶1022位於主濺射靶1021後面，且基板1024在主濺射靶1021前面經過，使得其不會阻擋兩個靶1021與1022之間的視線。濺射靶中之每一者可包括磁鐵1023。在此實施例中，無需週期性地停止自輔濺射靶1021濺射至主濺射靶1022上。而是，此類濺射可連續地發生。在主濺射靶1021位於基板1024與輔濺射靶1022之間(例如，在輔濺射靶1022與基板1024之間無視線)的情況下，主濺射靶1021將旋轉，使得沈積至主濺射靶1021上的材料可濺射至基板1024上。在輔濺射靶1022之設計上有更多靈活性。在相關

實施例中，輔濺射靶可為平面的或其他非旋轉靶。在使用兩個旋轉靶的情況下，該等靶可在相同方向上或在相反方向上旋轉。

在類似實施例中，輔濺射靶(例如圖7A至圖7C中的輔靶)可用另一輔材料源替換。輔材料源可經由除濺射之外的手段將材料提供至主濺射靶。在一個實例中，輔材料源將蒸發的材料提供至主濺射靶。該蒸發的材料可為所沈積之層的任何組份。在各種實例中，蒸發的材料為元素金屬或金屬氧化物。蒸發的材料之特定實例包括鈹、鎢及鎳，其可用於形成NiWTaO陽極著色相對電極材料。在一個實施例中，元素鈹蒸發至包括鎳與鎢的混合物及/或合金的主濺射靶上。在輔材料源提供蒸發的材料的情況下，可將輔材料源設置在相對於主濺射靶及基板的任何位置處。在一些實施例中，設置輔材料源，使得其主濺射靶後面且主要沈積在主濺射靶上，與圖7C中所示的設置很像。

在使用主與輔濺射靶的情況下，輔濺射靶可在與主濺射靶的電位(其已經為陰極的)相比為陰極的電位下操作。或者，該等靶可獨立地操作。此外，不管相對的靶電位如何，自輔靶噴射之中性物質將沈積在主靶上。中性原子將為通量的部分，且其將沈積在陰極主靶上，而不管相對電位如何。

在各種實施例中，可使用反應濺射來沈積電致變色堆疊中的一種或多種材料。圖8為示出了在固定的功率下自濺射靶濺射沈積之速率隨氧濃度而變的圖。如圖8中所示，存在與靶已暴露於及/或在其中操作的氧濃度分佈有關的強滯後效應。例如，在自低的氧濃度開始且增加至較高的氧濃度時，沈積速率保持相當高，直到氧濃度達到濺射靶形成不能自靶足夠快速地移除的氧化物的程度為止。此時，沈積速率下降，且濺射靶實質上形成金屬氧化物靶。在所有其他條件皆相同的情況下，氧化物靶之沈積速率一般遠遠低於金屬靶之沈積速率。圖8中的相對較高之沈積速率區對應於金屬沈積方式，而相對較低之沈

積速率區對應於金屬氧化物沈積方式。當靶一開始暴露於高的氧濃度/在高的氧濃度下操作接著暴露於相對較低的濃度/在相對較低的濃度下操作時，沈積速率保持相當低，直到氧濃度達到沈積速率躍至較高水平的程度為止。如圖8中所示，此等改變發生時的氧濃度視氧濃度是增加或是減少而為不同的。方式改變發生時的確切氧濃度可藉由改變靶功率密度及內部磁鐵1003的磁強來控制。例如，若一個靶自表面濺射基本上較高之通量的金屬原子(由於較高的功率及/或磁強)，則與濺射非常低通量之金屬原子的靶相比，該靶將可能保持為金屬沈積方式。可使用此類滯後效應來促進沈積過程。

在其中使用兩個或兩個以上濺射靶來沈積電致變色堆疊中之材料的某些實施例中，一個靶可按金屬沈積方式操作，而另一靶可按金屬氧化物沈積方式操作。藉由隨時間控制靶功率密度、內部磁鐵1003的磁強及每一靶所暴露於的/在其中操作的氣氛，可同時按此等方式中之兩者操作。在一個實例中，使第一鎳鎢靶暴露於相對較低濃度的氧且接著將其帶至中級濃度的氧，使得其按金屬沈積方式操作。使第二鈦靶暴露於相對較高濃度的氧且接著將其帶至中級濃度的氧，使得其按金屬氧化物沈積方式操作。接著可將兩個靶帶到一起，仍使其暴露於中級的氧濃度，其中其用於按兩種方式(第一靶繼續按金屬沈積方式操作而第二靶繼續按金屬氧化物沈積方式操作)將材料沈積至基板上。

在許多情況中每一靶的不同氣氛暴露可能並非所需要的。除了不同的歷史氧暴露之外的其他因素可能會導致靶按不同之沈積方式操作。例如，由於靶中之不同材料，靶可能會具有不同的滯後曲線。因而，靶可能夠按不同的方式操作，即便其在歷史上暴露於相同之大氣中氧的條件及在相同之大氣中氧的條件下操作。另外，施加於每一靶之功率的量可顯著地影響每一靶所經歷之沈積方式。因此，在一個實

例中，由於施加於每一靶之不同功率，一個靶按金屬沈積方式操作，而另一靶按金屬氧化物沈積方式操作。此種方法可能更容易，因為無需將靶彼此分離使得其可暴露於不同之氧濃度下。使靶在滯後曲線中之不同點處操作的一個優點為可密切地控制所沈積材料的組成。

應瞭解，雖然沈積操作之次序在圖4B中被描繪(及在圖2中隱含)為第一EC層、第二IC層及最後為CE層，但在各種實施例中該次序可顛倒。換言之，當如本文中所描述敘述了堆疊之層的「順序」沈積時，希望涵蓋以下「反向」順序，即，第一CE層、第二IC層及第三EC層，以及上文描述之「正向」順序。正向與反向順序皆可起到可靠之高品質電致變色裝置的作用。另外，應瞭解，用於沈積本文所述之各種EC、IC及CE材料之所述條件不限於沈積此類材料。在一些情況中，可在相同或類似之條件下沈積其他材料。此外，在某些情況中，IC層可被省去。另外，在一些實施例中可採用非濺射沈積條件來形成與圖6及圖7之情形中描述之材料相同或類似的所沈積材料。

由於EC層及CE層中之每一者可穩妥地保持之電荷的量改變，因此視所使用之材料而定，可在適當時控制該等層中之每一者的相對厚度以匹配容量。在一個實施例中，電致變色層包括氧化鎢且相對電極包括氧化鎳鎢鈮，且電致變色層之厚度與相對電極層之厚度的比係在約1.7:1與2.3:1之間或在約1.9:1與2.1:1之間(其中約2:1為特定實例)。

再次參看圖4B，操作720，在沈積CE層後，EC堆疊完成。應指出，在圖4A中，過程操作720(被稱作「沈積堆疊」)在此種情形中表示EC堆疊加上第二TCO層(在使用氧化銦錫來製作第二TCO時，有時被稱作「ITO」)。一般言之，「堆疊」在本說明書中係指EC-IC-CE層；亦即，「EC堆疊」。再次參看圖4B，在一個實施例中，由過程728所表示，在堆疊上沈積TCO層。參看圖2，此將對應於EC堆疊625上之第二TCO層630。在過程728完成後，工序流程720完成。通常但

不一定，在EC堆疊上沈積蓋層。在一些實施例中，蓋層為SiAlO，與IC層類似。用於形成第二TCO層之特定沈積條件進一步論述於美國專利申請案第12/645,111號中，該申請案在上文以引用之方式併入。

如所提到，EC堆疊係在整合沈積系統中製作的，其中基板在該堆疊之製作期間的任何時候不會離開該整合沈積系統。在一個實施例中，第二TCO層亦使用該整合沈積系統來形成，其中基板在EC堆疊及TCO層之沈積期間不會離開該整合沈積系統。在一個實施例中，所有的層皆在整合沈積系統中沈積，其中基板在沈積期間不會離開該整合沈積系統；亦即，在一個實施例中，基板為玻璃板，且夾在第一與第二TCO層之間的包括EC層、IC層及CE層的堆疊製作在該玻璃上，其中該玻璃在沈積期間不會離開該整合沈積系統。在此實施例之另一實施方案中，基板為玻璃，具有在進入整合沈積系統之前沈積的擴散障壁。在另一實施方案中，基板為玻璃，且該擴散障壁、夾在第一與第二TCO層之間的包括EC層、IC層及CE層的堆疊全沈積在該玻璃上，其中該玻璃在沈積期間不會離開該整合沈積系統。

雖然不希望受理論束縛，但威信先前技術之電致變色裝置因為各種原因而經歷了高缺陷率，其中一個原因為在製作期間不可接受的大量微粒結合至IC層中。未小心確保EC層、IC層及CE層中之每一者在受控之周圍環境下在單個整合沈積設備中沈積。在一種方法中，IC層藉由溶膠-凝膠製程來沈積，該溶膠-凝膠製程需要與其他真空整合製程分開進行。在此類方法中，即便EC層及/或CE層在受控之周圍環境中沈積，藉此促成高品質之層，但基板將必須自受控之周圍環境移除以沈積IC層。此將通常涉及在形成IC層之前使基板傳遞通過裝載腔(load lock) (自真空或其他受控之周圍環境至外部環境)。傳遞通過裝載腔通常會將大量微粒引入至基板上。就在沈積IC層之前引入此類微粒大大地增加了將在重要的IC層中形成缺陷的可能性。如上文所論

述，此類缺陷導致明亮的點或群集。

如上文所提到，在EC、CE及/或IC層在基板上形成時，鋰可隨EC、CE及/或IC層一起提供。此可能涉及(例如)鋰與給定層之其他材料(例如，鎢及氧)一起共同濺射。在下文描述之某些實施例中，鋰經由單獨之過程遞送且允許擴散或以其他方式合併至EC、CE及/或IC層中。在一些實施例中，電致變色堆疊中之僅單個層被鋰化。例如，在一些實例中，僅陽極著色CE層被鋰化。在其他情況中，僅陰極著色EC層被鋰化。在又一些其他情況中，僅IC層被鋰化。

在一些實施例中，電致變色堆疊包括與電致變色層直接實體接觸之相對電極層，兩者之間無離子傳導層。電致變色及/或相對電極層可包括與此等層中之其他層接觸的富氧部分。該富氧部分包括具有比電致變色層及/或相對電極層之其餘部分中高的氧濃度的電致變色材料或相對電極材料。根據此類設計製作之電致變色裝置進一步論述及描述於2010年4月30日提交的美國專利第8,300,298號中，該專利在上文以引用方式併入。

在某些實施例中，在整合沈積系統中進行電致變色堆疊之製作。此類整合系統可允許在不破壞真空的情況下沈積堆疊中之各種層。在其他情況中，可藉由需要自受保護之真空環境中移除的製程來沈積堆疊中之一或多個層。例如，在一些情況中，使用物理氣相沈積在真空下在基板上沈積一或多個層(例如陰極著色EC層)，接著將基板自真空移除且使用溶膠-凝膠(或其他非真空)製程來沈積離子導體層，且接著基板返回至真空環境以沈積陽極著色相對電極層。溶膠-凝膠製程涉及自小分子產生固體材料。將單體轉化成膠體溶液，該膠體溶液充當離散微粒或網路聚合物之整合網路的前驅體。可沈積之離子導體材料的實例包括(例如)矽酸鹽基結構、矽酸鋰、矽酸鋁鋰、硼酸鋁鋰、磷矽酸鋰、氮化鋰、氟化鋁鋰及其他此類鋰基陶瓷材料、矽石、

或氧化矽、二氧化矽及氧化鋁。

電致變色堆疊之直接鋰化

在一些實施例中，如上文所提到，鋰離子之插入負責電致變色裝置堆疊之光學狀態的切換。應瞭解，可藉由各種手段將所需的鋰引入至堆疊中。例如，可與層之材料的沈積同時地將鋰提供至此等層中之一或多者(例如在EC層之形成期間鋰與氧化鎢的同時沈積)。然而，在一些情況中，圖4B之過程可能會被用於將鋰遞送至EC層、IC層及/或CE層之一或多個操作打斷。例如，鋰亦可經由一或多個單獨之鋰化步驟來引入，其中在未實質沈積其他材料之情況下遞送元素鋰。此類鋰化步驟可在EC層、IC層及/或CE層之沈積之後發生。或者(或另外)，一或多個鋰化步驟可在為了沈積單個層而進行之步驟之間進行。例如，相對電極層可藉由首先沈積有限量之氧化鎢鎢鋁、接著直接沈積鋰、之後以沈積額外量之氧化鎢鎢鋁結束來沈積。此類方法可具有某些優點，例如更好地將鋰與ITO (或導電層之其他材料)隔離，此改善了黏合及防止非所要之副反應。採用單獨之鋰化操作的堆疊形成過程之一個實例呈現於圖4C中。在某些情況中，在給定層之沈積暫時中止時進行鋰化操作，以允許在該層之沈積完成之前引入鋰。

圖4C描繪了用於以與圖4A所示之過程720類似的方式將堆疊沈積在基板上的工序流程720a。如就圖4B所描述，工序流程720a包括沈積EC層(操作722)、沈積IC層(操作724)及沈積CE層(操作726)。然而，由於增加了鋰化操作723及727，工序流程720a不同於720。在一個實施例中，使用整合沈積系統對鋰進行物理氣相沈積，其中基板在電致變色層、離子傳導層、相對電極層及鋰之順序沈積期間的任何時候不會離開該整合沈積系統。用於鋰化之特定條件進一步論述於美國專利申請案第12/645,111號中，該申請案在上文以引用之方式併入。

在雙鋰化方法之一個實施例中，如上文所闡釋，用足夠的鋰對

EC層進行處理以滿足EC材料不可逆地束縛鋰的要求(以(例如)補償「盲電荷」)。將可逆循環所需之鋰添加至CE層(其亦可能具有盲電荷)。在某些實施例中，可藉由在添加鋰時監視EC層之光學密度來對補償盲電荷所需的鋰進行滴定，因為在已添加足夠的鋰以完全補償盲電荷之前EC層將不會實質上改變顏色。

一般熟習此項技術者將瞭解，因為金屬鋰為自燃的，即，與水分及氧高度反應，因此在真空、惰性氣氛或兩者下進行其中鋰可能會暴露於氧或水分之下的本文所描述之鋰化方法。設備及方法的受控之周圍環境在鋰沈積方面提供靈活性，特別係在存在多個鋰化步驟的情況下。例如，在在滴定過程中及/或在堆疊成層中之多個步驟間進行鋰化的情況下，可保護鋰免於暴露於氧或水分之下。

在某些實施例中，以足以防止在EC層表面上形成大厚度之自由鋰的速率來進行鋰化。在一個實施例中，在EC層之鋰化期間，鋰靶充分間隔開以給出時間讓鋰擴散至EC層中。視情況地，將基板(及因此EC層)加熱至約100℃與約150℃之間以增強鋰至EC層中之擴散。加熱可單獨地或與靶間隔及基板平移經過靶結合進行。在一些情況中，在濺射鋰靶前面來回移動基板以便減慢鋰至基板之遞送及防止自由金屬鋰在堆疊表面上之積聚。可使用隔離協定來進行鋰化。此類協定進一步論述於美國專利申請案第12/645,111號中，該申請案在上文以引用之方式併入。

圖4D描繪了用於將堆疊沈積至基板上之另一工序流程720b。該過程與圖4A之工序流程700類似。如就圖4B所描述，工序流程720b包括沈積EC層(操作722)、沈積IC層(操作724)及沈積CE層(操作726)。然而，工序流程720b不同於720，因為存在插入之鋰化操作727。在堆疊沈積之過程的此實施例中，藉由在堆疊製作期間及/或在堆疊製作之後將鋰遞送至CE層且允許鋰經由擴散經IC層而嵌入至EC層中來添加

所有需要的鋰。

多步熱化學調節

再次參看圖4A，在沈積堆疊後，對裝置進行多步熱化學調節(MTC)過程(參見區塊730)。通常，僅在已形成電致變色堆疊之所有層之後進行MTC過程。在圖4E中更詳細地描繪MTC過程730之一些實施例。應指出，MTC過程可完全非原位進行，即，在用於沈積堆疊之整合沈積系統外部，或至少部分或完全原位進行，即，在沈積系統內部而不會(例如)破壞真空或以其他方式將基板移到用於製作堆疊的受控之周圍環境外。在某些實施例中，MTC過程之初始部分為原位進行，而該過程的之後部分為非原位進行。在某些實施例中，在某些層之沈積之前，例如，在第二TCO層之沈積之前，進行MTC的部分。

參看圖4E，且根據某些實施例，首先在非反應性條件下(例如，在惰性氣體下)對裝置進行熱處理。參見區塊732。接下來，在反應性條件下對裝置進行熱處理。參見區塊734。用於進行熱處理之特定條件進一步論述於美國專利申請案第12/645,111號中，該申請案在上文以引用之方式併入。

如上文所提到，可能需要額外層以達成改良之光學效能(例如，抗反射)、耐用性(由於實體處置)、密封性及其類似者。此等層中之一或多者的添加打算包括在上文描述之實施例之外的額外實施例中。

本文所描述之鋰化及高溫處理操作可能會影響電致變色堆疊中之各種材料的組成及結構。作為一個實例，在電致變色堆疊包括與陽極著色CE層直接接觸之陰極著色EC層(無單獨的離子傳導層沈積在其間)的情況下，熱處理操作可在此等層之間的界面區處改變陰極著色EC層及陽極著色CE層的組成及/或結構，藉此形成具有離子傳導、電絕緣特性的區。類似地，鋰化及熱處理操作可能會影響陽極著色相對電極層的組成及結構。在各種情況中，藉由此類操作改善了陽極著色

相對電極層。

用於裝置之完成的製作過程

再次參看圖4A，進行第二雷射刻寫(區塊740)。在基板的垂直於第一雷射刻寫之兩側在堆疊的外邊緣附近跨越基板的長度進行雷射刻寫740。圖3示出了藉由雷射刻寫740形成之溝槽626的位置。此刻寫亦自第一TCO (及擴散障壁，若存在)一直到基板來進行以便進一步隔離第一TCO層的隔離部分(第一匯流條將連接在其中)及隔離該邊緣處的堆疊塗層(例如，在遮罩附近)以最小化由於沈積出堆疊層外而造成的短路。在一個實施例中，溝槽為約100 μm 至300 μm 寬。在另一實施例中，溝槽為約150 μm 至250 μm 寬。在另一實施例中，溝槽為約150 μm 寬。溝槽應深到足以有效地隔離相關組件。

接下來，在基板的與第一雷射刻寫相對且平行於第一雷射刻寫之邊緣附近沿著堆疊之周界進行第三雷射刻寫745。此第三雷射刻寫僅深到足以隔離第二TCO層及EC堆疊，而不切穿第一TCO層。參看圖2，雷射刻寫745形成溝槽635，該溝槽將EC堆疊及第二TCO之均一保形部分與最外邊緣部分隔離，該等最外邊緣部分可能會遭遇滾出(例如，如圖2中所描繪，藉由切割溝槽635隔離之層625及630在區域650附近之部分)且因此在區650中在第一與第二TCO層之間造成短路，其中第二匯流條將附接在區650附近。溝槽635亦將第二TCO之滾出區與第二匯流條隔離。溝槽635亦描繪於圖3中。一般熟習此項技術者將瞭解，雷射刻寫2及3雖然按不同深度來刻寫，但可在單個過程中進行，藉以如所描述，在圍繞基板之三個側的連續路徑期間，雷射切割深度為變化的。首先按照足以沿著垂直於第一雷射刻寫之第一側切穿第一TCO(及視情況地切穿擴散障壁)的深度，接著按照僅足以沿著與第一雷射刻寫相對且平行於第一雷射刻寫的側切入至EC堆疊之底部的深度，且接著沿著垂直於第一雷射刻寫的第三側再次按照第一深度。

再次參看過程700，在圖4A中，在第三雷射刻寫之後，附接匯流條，過程750。參看圖2，附接匯流條1,640及匯流條2,645。通常將匯流條1壓入通過第二TCO及EC堆疊以與第二TCO層接觸，例如經由超音波焊接。此種連接方法使得用以隔離匯流條1所接觸之第一TCO的區的雷射刻寫過程成為必要。一般熟習此項技術者將瞭解，將匯流條1 (或替換更習知之匯流條)與第二TCO層連接之其他手段亦為可能的，例如，絲網及微影圖案化方法。在一個實施例中，經由絲網印刷 (或使用另一圖案化方法)導電墨水且之後熱固化或燒結該墨水來建立與裝置之透明導電層的電通信。在使用此類方法時，避免隔離第一TCO層的一部分。藉由使用工序流程700，在玻璃基板上形成電致變色裝置，其中第一匯流條與第二TCO層630電通信，而第二匯流條與第一TCO層615電接觸。以此方式，第一及第二TCO層充當EC堆疊之電極。

再次參看圖4A，在匯流條經連接之後，將裝置整合至IGU中，過程755。藉由環繞基板之周界放置墊片或密封件 (例如，由PVB (聚乙烯丁醛)、PIB或其他合適彈性體製成)來形成IGU。通常但不一定，在組裝期間將乾燥劑包括在IGU框架或間隔條中以吸收任何水分。在一個實施例中，密封件圍起匯流條且至匯流條之電引線延伸穿過密封件。在密封件處在恰當的位置之後，將第二片玻璃放在密封件上，且用惰性氣體 (通常為氬)來填充由基板、第二片玻璃及密封件產生之體積。在IGU完成後，過程700完成。完成的IGU可安裝在 (例如)玻璃板、框架或幕牆中且連接至電力源及控制器以操作電致變色窗。

除了就以上方法所描述之過程步驟之外，亦可將邊緣去除步驟添加至該工序流程。邊緣去除為用於將電致變色裝置整合至 (例如)窗戶中之製造過程的部分，其中在裝置整合至窗戶中之前移除滾出物 (如就圖2所描述)。在使用無遮蔽玻璃之情況下，本該延伸至IGU框架

下面之塗層(對於長期可靠性而言並非所要的)的移除係在整合至IGU中之前移除。此邊緣去除過程打算包括在以上方法中，作為上文列出之實施例的替代實施例。

在某些實施例中，可使用不同之工序流程來製作電致變色裝置。替代之工序流程進一步論述於2014年6月4日提交且發明名稱為「THIN-FILM DEVICES AND FABRICATION」的美國專利申請案第14/362,863號及2013年2月8日提交且發明名稱為「DEFECT-MITIGATION LAYERS IN ELECTROCHROMIC DEVICES」的美國專利申請案第13/763,505號中，該等申請案各自以全文引用之方式併入本文中。

整合沈積系統

如上文所闡釋，可採用整合沈積系統來在(例如)建築玻璃上製作電致變色裝置。如上文所描述，使用電致變色裝置來製造IGU，該IGU又用於製造電致變色窗。術語「整合沈積系統」意指用於在光學透明及半透明之基板上製作電致變色裝置的設備。該設備具有多個站，其各自負責特定單元操作，例如沈積電致變色裝置之特定組件(或組件之部分)，以及此類裝置或其部分之清潔、蝕刻及溫度控制。該多個站被充分整合，使得在上面製作電致變色裝置之基板可自一個站傳遞至下一個站而不會暴露於外部環境下。整合沈積系統係在該系統內部具有受控之周圍環境的情況下工作，其中該等處理站位於該環境中。充分整合之系統實現了對所沈積之層之間的界面品質的更好控制。界面品質係指除了其他因素之外諸層之間的黏合的品質及界面區中污染物的缺少。術語「受控之周圍環境」表示與外部環境(例如開放的大氣環境或清潔室)分離的密封環境。在受控之周圍環境中，獨立於外部環境中之條件來控制壓力及氣體組成中之至少一者。一般言之但不一定，受控之周圍環境具有低於大氣壓力的壓力；例如，至少

部分真空。受控之周圍環境中的條件可在處理操作期間保持恒定或者可隨時間而變化。例如，可在受控之周圍環境中在真空下沈積電致變色裝置之層，且在該沈積操作結束時，可用吹掃氣體或試劑氣體來回填該環境，且壓力增加至(例如)大氣壓力以便在另一站處進行處理，且接著重新建立真空以便進行下一個操作及其類似者。

在一個實施例中，該系統包括複數個沈積站，該等沈積站連續地對齊及互連且可操作以將基板自一個站傳遞至下一個站而不會使基板暴露於外部環境下。該複數個沈積站包括(i)含有用於沈積陰極著色電致變色層之一或多個靶的第一沈積站；(ii) 含有用於沈積離子傳導層之一或多個靶的第二沈積站；及(iii)含有用於沈積相對電極層之一或多個靶的第三沈積站。在某些情況中第二沈積站可被省去。例如，該設備可不包括用於沈積單獨之離子導體層的任何靶。該系統亦包括控制器，該控制器含有用於以在基板上順序地沈積(i)電致變色層、(ii) (視情況存在之)離子傳導層及(iii)相對電極層以形成堆疊的方式將基板傳遞通過該複數個站的程式指令。在相對電極層包括兩個或兩個以上子層的情況中，該等子層可在不同的站或在相同的站中形成，此視每一子層之所要組成及其他因素而定。在一個實例中，第一站可用於沈積陰極著色電致變色層，第二站可用於沈積陽極著色相對電極層之第一子層，及第三站可用於沈積陽極著色相對電極層之第二子層。

在一個實施例中，該複數個沈積站可操作以將基板自一個站傳遞至下一個站而不會破壞真空。在另一實施例中，該複數個沈積站經組態以在建築玻璃基板上沈積電致變色層、視情況存在之離子傳導層及相對電極層。在另一實施例中，該整合沈積系統包括可操作以在處於該複數個沈積站中時將建築玻璃基板以垂直定向固持的基板固持器及輸送機構。在又一實施例中，該整合沈積系統包括用於在外部環境與該整合沈積系統之間傳遞基板的一或多個裝載腔。在另一實施例

中，該複數個沈積站包括用於沈積選自由陰極著色電致變色層、離子傳導層及陽極著色相對電極層組成之群中的層的至少兩個站。

在一些實施例中，該整合沈積系統包括一或多個鋰沈積站，該等鋰沈積站各自包括含鋰之靶。在一個實施例中，該整合沈積系統含有兩個或兩個以上鋰沈積站。在一個實施例中，該整合沈積系統具有用於在操作期間將個別處理站彼此隔離之一或多個隔離閥。在一個實施例中，該一或多個鋰沈積站具有隔離閥。在本文件中，術語「隔離閥」表示在該整合沈積系統中用以將在一個站處進行之沈積或其他處理與在其他站處之處理隔離的裝置。在一個實例中，隔離閥為在整合沈積系統內的在沈積鋰時接合之實體(固體)隔離閥。實際之實體固體閥可接合以將鋰沈積與整合沈積系統中的其他處理或站完全或部分地隔離(或屏蔽)。在另一實施例中，隔離閥可為氣體刀或屏蔽，例如，氬氣或其他惰性氣體之部分壓力自鋰沈積站與其他站之間的區域上面經過以阻止離子流動至其他站。在另一實例中，隔離閥可為鋰沈積站與其他處理站之間的抽空區，使得進入抽空區之鋰離子或來自其他站之離子被移除至(例如)廢液流而不是污染鄰近之處理。此(例如)經由整合沈積系統之鋰化站中的差壓經由受控之周圍環境中的流動動態來達成，使得鋰沈積與整合沈積系統中之其他處理充分地隔離。此外，隔離閥不限於鋰沈積站。

圖5A示意性地描繪了根據某些實施例之整合沈積系統800。在此實例中，系統800包括用於將基板引入至該系統中之進樣裝載腔802及用於基板自該系統移除之出樣裝載腔804。該等裝載腔允許基板引入及移出該系統而不會擾動該系統的受控之周圍環境。整合沈積系統800具有模組806，該模組具有複數個沈積站；EC層沈積站、IC層沈積站及CE層沈積站。在最廣泛之意義上，整合沈積系統無需具有裝載腔，例如，模組806可獨自用作整合沈積系統。例如，可將基板載

入模組806中，建立受控之周圍環境及接著將基板傳遞通過該系統內之各種站進行處理。整合沈積系統內之個別站可含有加熱器、冷卻器、各種濺射靶及用以移動前述者之構件、RF及/或DC電源及電力遞送機構、蝕刻工具(例如電漿蝕刻)、氣體源、真空源、輝光放電源、過程參數監測器及感測器、機器人、電源供應器及其類似者。

圖5B以透視圖且更詳細地描繪了整合沈積系統800的區段(或簡化視圖)，包括內部之切開視圖。在此實例中，系統800為模組化的，其中進樣裝載腔802及出樣裝載腔804連接至沈積模組806。存在用於載入(例如)建築玻璃基板825的進口810(裝載腔804具有對應之出口)。基板825由托板820支撐，該托板沿著軌道815行進。在此實例中，托板820經由懸掛而由軌道815支撐，但托板820亦可支撐在位於設備800之底部附近的軌道或(例如)位於設備800之頂部與底部中間的軌道的頂上。托板820可向前及/或向後平移(如藉由雙箭頭所指示)通過系統800。例如，在鋰沈積期間，基板可在鋰靶830前面前後移動，致使多次經過以便達成所要鋰化。托板820及基板825取基本上垂直之定向。基本上垂直之定向為非限制性的，但其可幫助防止缺陷，因為可能(例如)由來自濺射之原子的成團產生的特定物質將傾向於屈從於重力且因此不會沈積在基板825上。此外，因為建築玻璃基板傾向於較大，因此基板在橫穿整合沈積系統之站時的垂直定向使得能夠塗布較薄之玻璃基板，因為下垂方面之問題較少，而此在較厚之熱玻璃中會發生。

靶830(在此種情況中為圓柱形靶)被定向成基本上平行於基板表面且在基板表面的前面，沈積將在基板表面處發生(為方便起見，此處不描繪其他濺射構件)。基板825在沈積期間可平移經過靶830，及/或靶830可在基板825前面移動。靶830之移動路徑不限於沿著基板825之路徑平移。靶830可沿著穿過其長度之軸旋轉、沿著基板之路徑(向

前及/或向後)平移、沿著垂直於基板之路徑的路徑平移、在平行於基板825之平面中按圓形路徑移動及其類似者。靶830無需為圓柱形的，其可為平面的或用於沈積具有所要特性之所要層所需的任何形狀。此外，在每一沈積站中可存在一個以上靶，及/或靶可視所要製程而自站移動至站。

整合沈積系統800亦具有在該系統內建立及維持受控之周圍環境的各種真空泵、進氣口、壓力感測器及其類似者。此等組件未示出，而是一般熟習此項技術者將會瞭解的。例如經由電腦系統或其他控制器(在圖5B中由LCD及鍵盤表示) 835來控制系統800。一般熟習此項技術者將瞭解，本文中之實施例可採用涉及儲存在一或多個電腦系統中或經由一或多個電腦系統傳送之資料的各種過程。實施例亦係關於用於執行此等操作之設備、此類電腦及微控制器。可採用此等設備及過程來沈積本文中之方法及經設計用於實施此等方法之設備的電致變色材料。控制設備可為了所要求之目的而特定建構，或者其可為通用電腦，該通用電腦藉由儲存於該電腦中之電腦程式及/或資料結構來選擇性地啟動或重新組態。本文中呈現之過程與任何特定電腦或其他設備並無固有相關性。特定而言，各種通用機器可與根據本文中之教示編寫的程式一起使用，或者建構更專門化之設備來進行及/或控制所需之方法及過程可能為更方便的。

如所提到，整合沈積系統之各種站可為模組化的，但在連接後，形成連續之系統，其中建立及維持受控之周圍環境以便在該系統內的各種站處處理基板。圖5C描繪了整合沈積系統800a，其類似於系統800，但在此實例中該等站中之每一者為模組化的，具體而言，為EC層站806a、IC層站806b及CE層站806c。在類似實施例中，IC層站806b被省去。模組化形式並非必需的，但其為方便的，因為視需要而定，可根據定製需要及新興之製程進步來組裝整合沈積系統。例如，

圖5D描繪了具有兩個鋰沈積站807a及807b之整合沈積系統800b。系統800b (例如)經裝備以如上文所描述實施本文中之方法，例如結合圖4C描述之雙鋰化方法。系統800b亦可用於(例如)藉由在基板之處理期間僅利用鋰站807b來實施(例如)結合圖4D描述之單鋰化方法。但在模組化形式之情況下，例如，若單鋰化為所要過程，則該等鋰化站中之一者為冗餘的，且可使用如圖5E中描繪之系統800c。系統800c具有僅一個鋰沈積站807。

系統800b及800c亦具有用於在EC堆疊上沈積TCO層的TCO層站808。視製程需求而定，可向整合沈積系統添加額外的站，例如，用於清潔過程、雷射刻寫、蓋層、MTC等的站。

雖然已較為詳細地描述了前述實施例以方便理解，但所描述之實施例應被視為說明性而非限制性的。一般熟習此項技術者將顯而易見，在所附申請專利範圍之範疇內可實踐某些改變及修改。

實驗結果

實驗結果表明所揭示之NiWTaO材料展現出非常高品質的著色特性。特定而言，NiWTaO材料在其非染色狀態下非常清透(透明)，具有與在其非染色狀態下稍稍著色之其他材料相比較少的顏色(尤其為黃色)。另外，NiWTaO材料隨時間展現出良好的切換特性。換言之，如與展現出日漸減慢之切換速度的某些其他材料相比，切換速度在相對電極的使用壽命內不會顯著減小。

NiWTaO沈積

在基板在沈積腔室中前後掃掠時，可使用濺射材料的非常薄之層的重複沈積來沈積混合的氧化鎳鎢鉭NiWTaO。可使用在約10毫托之腔室壓力下在氬氣與分子氧之混合物中NiW合金與鉭金屬靶的反應濺射。NiW合金靶可使用Ni及W粉末使用熱等靜壓(HIP)方法來產生。使用兩個同步脈衝之DC電源供應器來獨立地控制對每一靶之供電。

藉由改變兩個靶之間的功率比來調整Ta與Ni+W的比。可藉由增加或減小基板在移動通過沈積腔室時的速度來改變在一組給定之功率條件下的NiWTaO之厚度。為了達成整個相對電極之所要厚度，可按需要來增加或減小在靶前面經過的遍數。可藉由調整濺射氣體中Ar 及O₂之部分壓力及總壓力來控制膜的氧化程度。藉由對此等過程參數之操縱，可控制NiW:Ta:O的比。可使用加熱器來達成溫度變化，但最高效能的膜及裝置通常係在無額外加熱之情況下沈積而成。基板溫度通常小於100℃。

作為一實例，可藉由使用被選來達成每遍小於5 nm之厚度的功率及基板速度設置在純氧環境中進行濺射來達成高效能之相對電極。在一些情況中為了建置膜厚度可能要通過沈積系統150遍以上。可選擇用於該兩個濺射靶之電源供應器，使得NiW功率(例如，約6 kW)大於(例如，約12×倍) Ta功率(例如，約0.5 kW)。所得的Ni:(W+Ta)比可為約2:1。

其他實施例

雖然已較為詳細地描述了前述實施例以方便理解，但所描述之實施例應被視為說明性而非限制性的。一般熟習此項技術者將顯而易見，在所附申請專利範圍之範疇內可實踐某些改變及修改。

【符號說明】

100	電致變色裝置
102	基板
104	導電層(CL)
106	電致變色層(EC)
108	離子傳導層(IC)
110	相對電極層(CE)(陰極著色層)
114	導電層(CL)

116	電壓源
120	電致變色堆疊
204	透明導電氧化物層
206	電致變色層
210	陽極著色相對電極層
210a	陽極著色相對電極層之第一子層
210b	陽極著色相對電極層之第二子層
214	透明導電氧化物層
304	透明導電氧化物層
306	陰極著色電致變色層
311	陽極著色相對電極層
311a	陽極著色相對電極層之第一子層
311b	陽極著色相對電極層之第二子層
311c	陽極著色相對電極層之第三子層
314	透明導電氧化物層
600	電致變色裝置
605	玻璃基板
610	擴散障壁
615	第一透明導電氧化物(TCO)塗層
620	雷射刻寫溝槽
625	電致變色(EC)堆疊
626	溝槽
630	第二TCO層
635	溝槽
640	第一匯流條
645	第二匯流條

650	區域
700	製作電致變色窗的方法
705	清潔基板
710	第一雷射刻寫
715	清潔基板
720	沈積堆疊
720a	將堆疊沈積在基板上的工序流程
720b	將堆疊沈積在基板上的工序流程
722	沈積EC層
723	鋰化EC層
724	沈積IC層
726	沈積CE層
727	鋰化CE層
728	沈積TCO層
730	多步熱化學調節(MTC)過程
732	非反應性條件下的熱處理
734	反應性條件下的熱處理
736	空氣加熱
740	第二雷射刻寫
745	第三雷射刻寫
750	附接匯流條
755	將裝置整合至IGU中
800	整合沈積系統
800a	整合沈積系統
800b	整合沈積系統
800c	整合沈積系統

802	進樣裝載腔
804	出樣裝載腔
806	沈積模組(具有EC層沈積站、IC層沈積站及CE層沈積站)
806a	EC層站
806b	IC層站
806c	CE層站
807	鋰沈積站
807a	鋰沈積站
807b	鋰沈積站
808	TCO層站
810	進口
815	軌道
820	托板
825	基板
830	靶
835	控制器
900	靶
902	磁鐵
904	靶之表面
906	濺射錐體
910	鎳鎢靶
912	鈹靶
914	磁鐵
916	濺射錐
918	濺射錐

920	基板
1001	主濺射靶
1002	輔濺射靶
1003	磁鐵
1004	基板
1021	主濺射靶
1022	輔濺射靶
1023	磁鐵

申請專利範圍

1. 一種製作一電致變色堆疊之方法，該方法包括：
形成包括一陰極著色電致變色材料之一陰極著色層；及
形成包括氧化鎳鎢鉭之一陽極著色層，其中該氧化鎳鎢鉭具有在1.8:1與3:1之間的Ni:(W+Ta)原子比，且具有在1:1與2:1之間的W:Ta原子比。
2. 如請求項1之方法，其中該氧化鎳鎢鉭具有在約1.8:1與2.5:1之間的Ni:(W+Ta)原子比。
3. 如請求項2之方法，其中該氧化鎳鎢鉭具有在約2:1與2.5:1之間的Ni:(W+Ta)原子比。
4. 如請求項1之方法，其中該氧化鎳鎢鉭具有在約2:1與3:1之間的Ni:(W+Ta)原子比。
5. 如請求項1之方法，其中形成該陽極著色層包括對一或多個濺射靶，其每一者包括選自由鎳、鎢及鉭組成之群中的至少一金屬，進行濺射以形成該氧化鎳鎢鉭。
6. 如請求項5之方法，其中該一或多個濺射靶中之至少一者包括選自由鎳、鎢及鉭組成之群中的一元素金屬。
7. 如請求項5之方法，其中該一或多個濺射靶中之至少一者包括含有選自由鎳、鎢及鉭組成之群中的兩種或兩種以上金屬之一合金。
8. 如請求項5之方法，其中該一或多個濺射靶中之至少一者包括氧化物。
9. 如請求項1之方法，其中該陽極著色層為基本上非晶形的。
10. 如請求項1之方法，其中使該陰極著色層與該陽極著色層形成為彼此直接實體接觸，且未在其之間沈積一單獨之離子導體層，

並進一步包括形成離子傳導且電絕緣之界面區於該陰極著色層與該陽極著色層之間。

11. 如請求項1之方法，其中該陽極著色層包括具有不同之組成及/或形態之兩個或兩個以上子層。
12. 如請求項1之方法，其中該陰極著色電致變色材料包括氧化鎢(WO_x)。
13. 如請求項12之方法，其中x小於3.0。
14. 如請求項13之方法，其中x為至少約2.7。
15. 如請求項1之方法，其中該陰極著色層包括一雙層或一分級層，且其中該陰極著色層之一部分就氧而言為超化學計量的。
16. 一種電致變色裝置堆疊，包括：
 - 包括一陰極著色材料之一陰極著色層；及
 - 包括氧化鎳鎢鉭之一陽極著色層，其中該氧化鎳鎢鉭具有在1.8:1與3:1之間的Ni:(W+Ta)原子比，且具有在1:1與2:1之間的W:Ta原子比。
17. 如請求項16之電致變色裝置堆疊，其中該氧化鎳鎢鉭具有在約1.8:1與2.5:1之間的Ni:(W+Ta)原子比。
18. 如請求項17之電致變色裝置堆疊，其中該氧化鎳鎢鉭具有在約2:1與2.5:1之間的Ni:(W+Ta)原子比。
19. 如請求項16之電致變色裝置堆疊，其中該氧化鎳鎢鉭具有在約2:1與3:1之間的Ni:(W+Ta)原子比。
20. 如請求項16之電致變色裝置堆疊，其中該陽極著色層為基本上非晶形的。
21. 如請求項16之電致變色裝置堆疊，其中該陽極著色層包括一第一材料之一非晶形基質，該非晶形基質中分散有一第二材料之晶疇。

22. 如請求項16之電致變色裝置堆疊，其中該陰極著色層與該陽極著色層直接實體接觸。
23. 如請求項16之電致變色裝置堆疊，其中該陽極著色層包括具有不同之組成及/或形態之兩個或兩個以上子層。
24. 如請求項16之電致變色裝置堆疊，其中該陰極著色材料包括氧化鎢(WO_x)。
25. 如請求項24之電致變色裝置堆疊，其中x小於3.0。
26. 如請求項25之電致變色裝置堆疊，其中x為至少約2.7。
27. 如請求項16之電致變色裝置堆疊，其中該陰極著色層包括一雙層或一分級層，且其中該陰極著色層之一部分就氧而言為超化學計量的。
28. 一種用於製作一電致變色堆疊之整合沈積系統，該整合沈積系統包括：

複數個沈積站，該等沈積站連續地對齊及互連且可操作以將一基板自一個站傳遞至下一個站而不會使該基板暴露於一外部環境下，其中該複數個沈積站包括

 - (i) 含有用於沈積一陰極著色層之一或多個材料源的一第一沈積站；
 - (ii) 含有用於沈積包括氧化鎳鎢鉭之一陽極著色層的一或多個材料源的一第二沈積站，其中該氧化鎳鎢鉭具有在1.8:1與3:1之間的Ni:(W+Ta)原子比，且具有在1:1與2:1之間的W:Ta原子比；及

一控制器，該控制器含有用於以在該基板上沈積(i)該陰極著色層及(ii)該陽極著色層以形成一堆疊的一方式將該基板傳遞通過該複數個沈積站的程式指令，該堆疊至少包括該陰極著色層及該陽極著色層。
29. 如請求項28之整合沈積系統，其中該氧化鎳鎢鉭具有在約1.8:1

與2.5:1之間的Ni:(W+Ta)原子比。

30. 如請求項29之整合沈積系統，其中該氧化鎳鎢鉭具有在約2:1與2.5:1之間的Ni:(W+Ta)原子比。
31. 如請求項28之整合沈積系統，其中該氧化鎳鎢鉭具有在約2:1與3:1之間的Ni:(W+Ta)原子比。
32. 如請求項28之整合沈積系統，其中用於沈積該陽極著色層之該一或多個材料源中的至少一者包括選自由鎳、鎢及鉭組成之群中的一元素金屬。
33. 如請求項28之整合沈積系統，其中用於沈積該陽極著色層之該一或多個材料源中的至少一者包括含有選自由鎳、鎢及鉭組成之群中的兩種或兩種以上金屬的一合金。
34. 如請求項28之整合沈積系統，其中用於沈積該陽極著色層之該一或多個材料源中的至少一者包括氧化物。
35. 如請求項28之整合沈積系統，其中該整合沈積系統經組態以將該陽極著色層沈積為一基本上非晶形的材料。
36. 如請求項28之整合沈積系統，其中該整合沈積系統經組態以將該陰極著色層及該陽極著色層沈積成彼此直接實體接觸。
37. 如請求項28之整合沈積系統，其中該控制器含有所用於將該陽極著色層沈積為具有不同之組成及/或形態之兩個或兩個以上子層的程式指令。
38. 如請求項28之整合沈積系統，其中該陰極著色層包括氧化鎢(WO_x)。
39. 如請求項38之整合沈積系統，其中x小於3.0。
40. 如請求項39之整合沈積系統，其中x為至少約2.7。
41. 如請求項28之整合沈積系統，其中該陰極著色層包括一雙層或一分級層，且其中該陰極著色層之一部分就氧而言為超化學計

量的。

42. 一種物質組合物，包括：

- (a) 鎳；
- (b) 鎢；
- (c) 鈹；及
- (d) 氧，

其中該組合物包括在約1.8:1與3:1之間的Ni:(W+Ta)原子比，及在約1:1與2:1之間的W:Ta原子比。

43. 如請求項42之組合物，其中該Ni:(W+Ta)原子比係在約1.8:1與2.5:1之間。

44. 如請求項43之組合物，其中該Ni:(W+Ta)原子比係在約2:1與2.5:1之間。

45. 如請求項42之組合物，其中該Ni:(W+Ta)原子比係在約2:1與3:1之間。

46. 如請求項42之組合物，該組合物被提供在具有在約50 nm至650 nm之間的一厚度的一層中。

47. 如請求項42之組合物，其中該組合物係藉由對一或多個濺射靶進行濺射而形成。

48. 如請求項42之組合物，其中該組合物響應於一所施加之陽極電位而變成染色的。

49. 如請求項42之組合物，其中該組合物為非晶形的。

50. 如請求項42之組合物，其中該組合物被提供為有奈米晶體分佈於其中之一非晶形基質，其中該奈米晶體具有約50 nm或更小之一平均直徑。

51. 如請求項50之組合物，其中該奈米晶體具有在約1 nm至10 nm之間的一平均直徑。

圖式

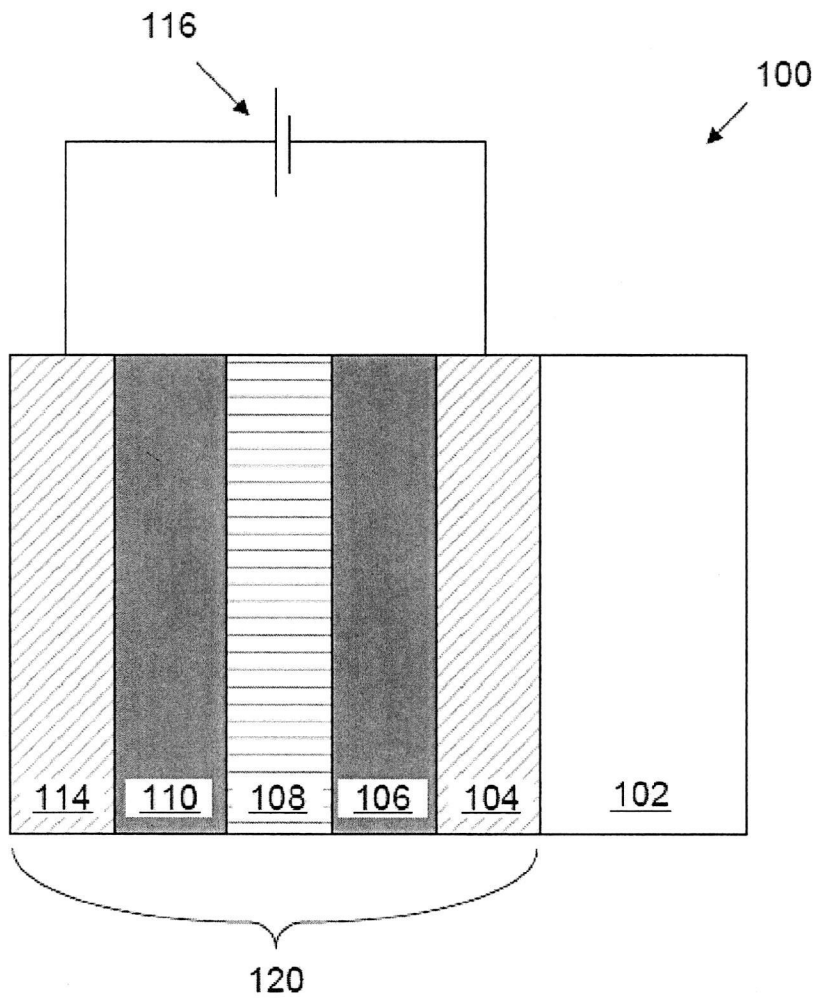


圖 1A

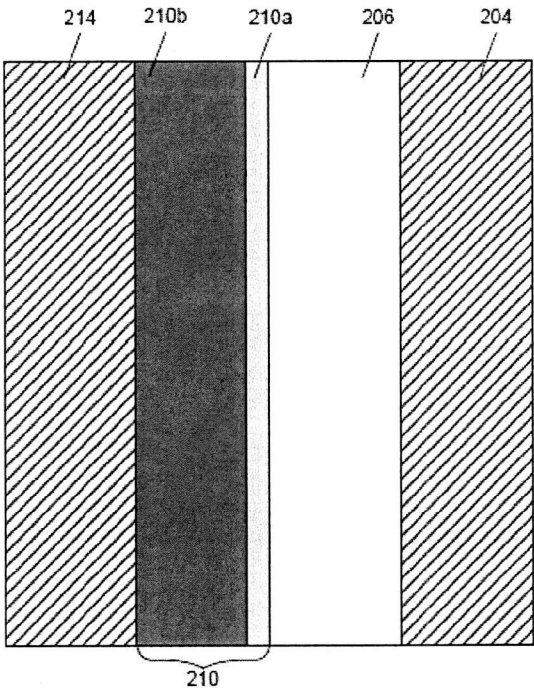


圖 1B

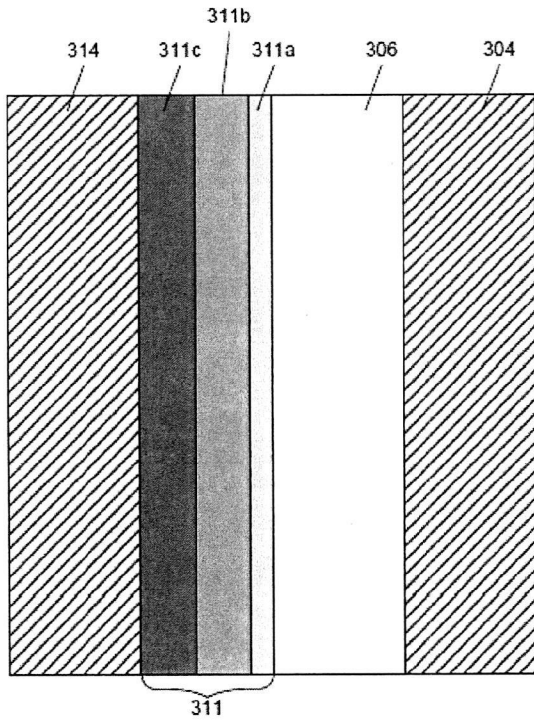


圖 1C



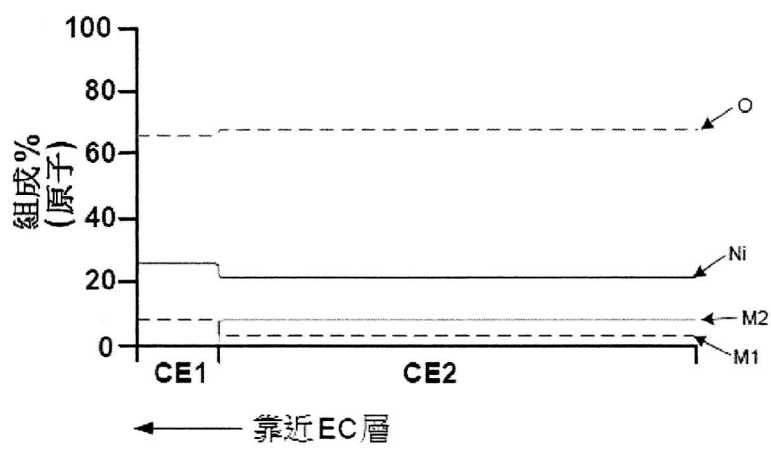


圖 1D

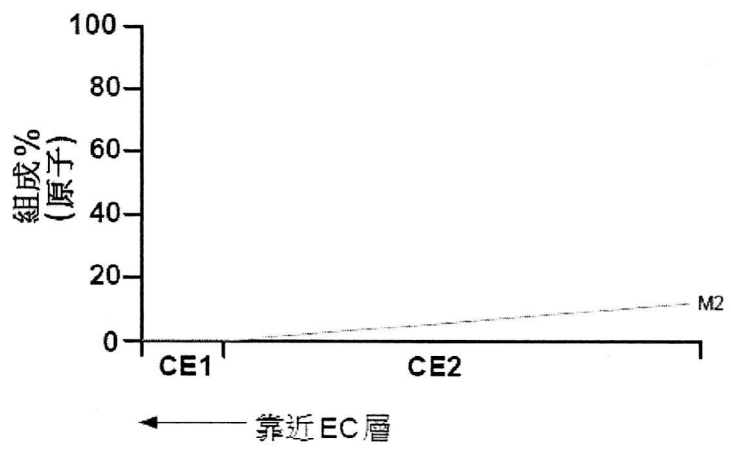


圖 1E

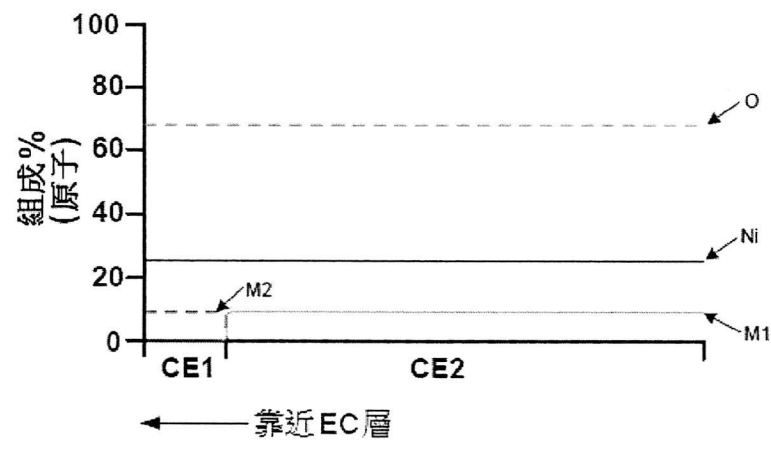


圖 1F

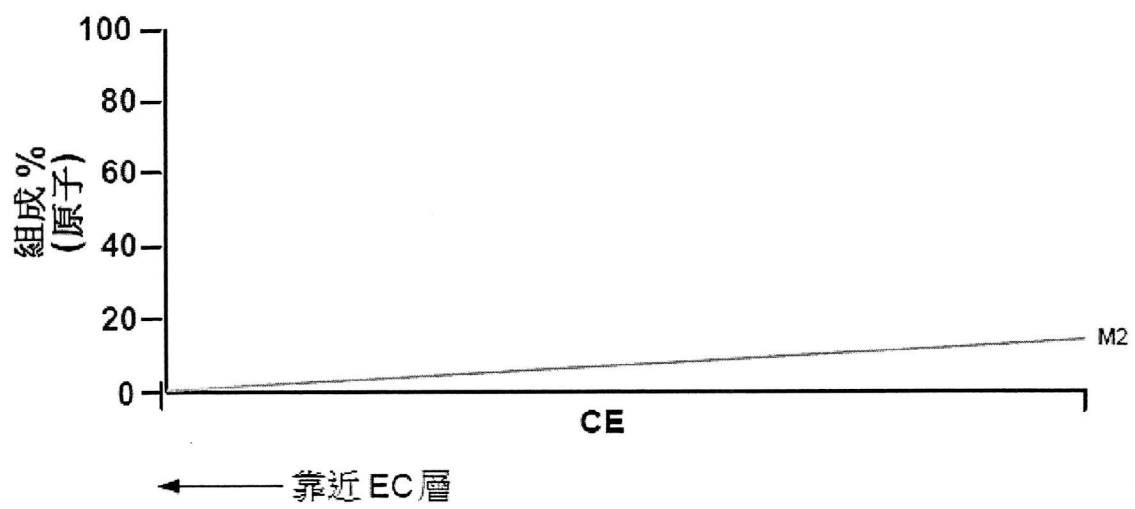


圖 1G

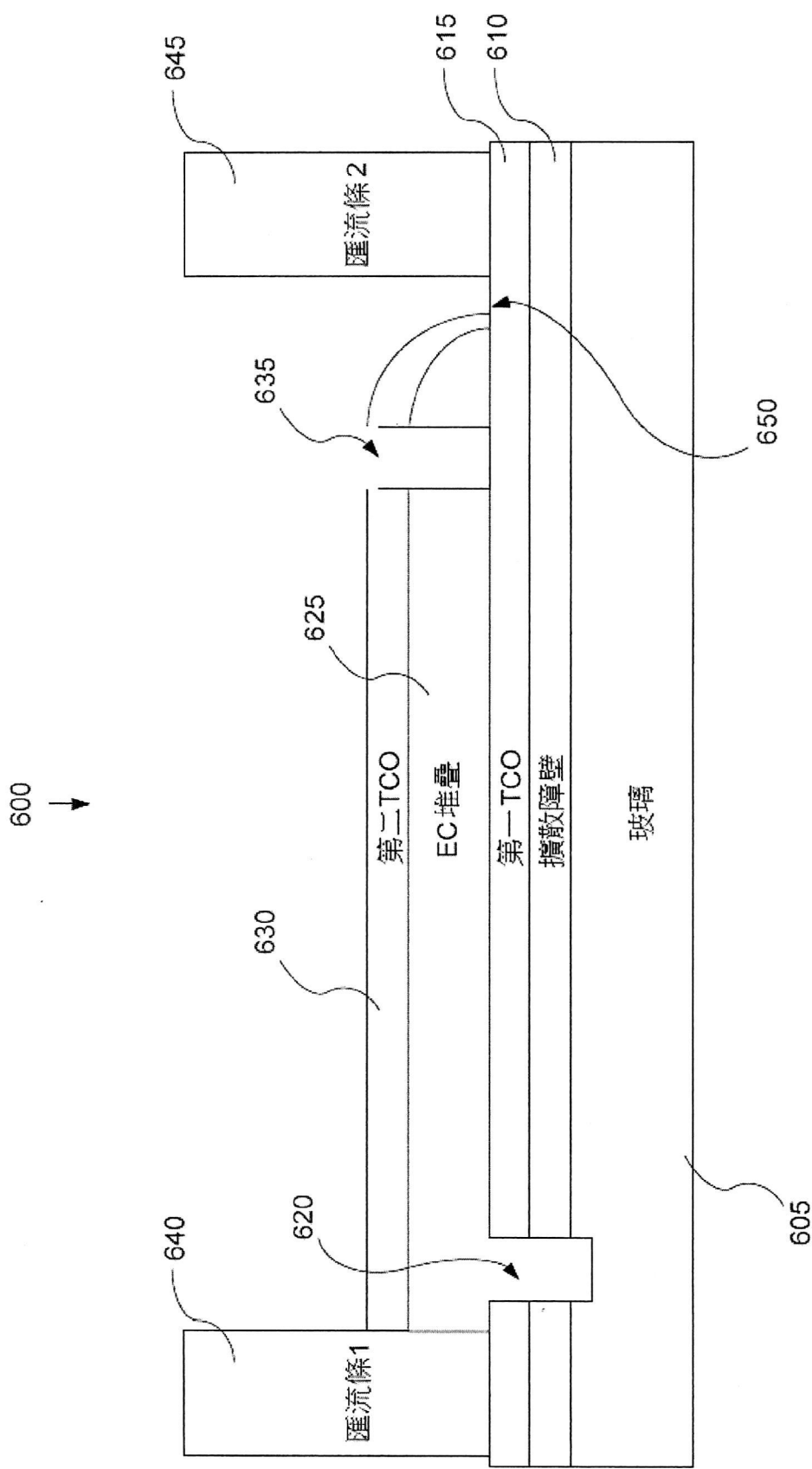


圖 2

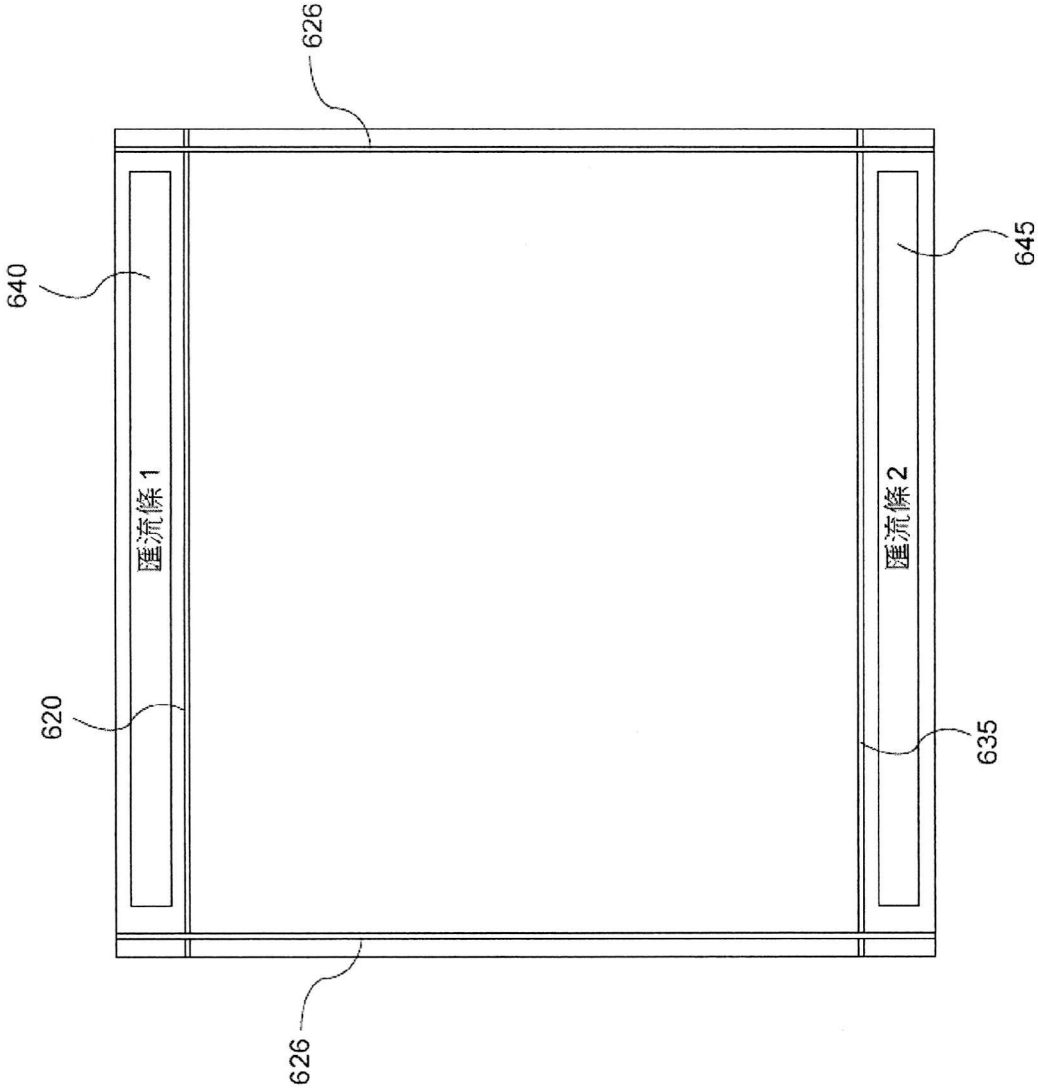


圖 3

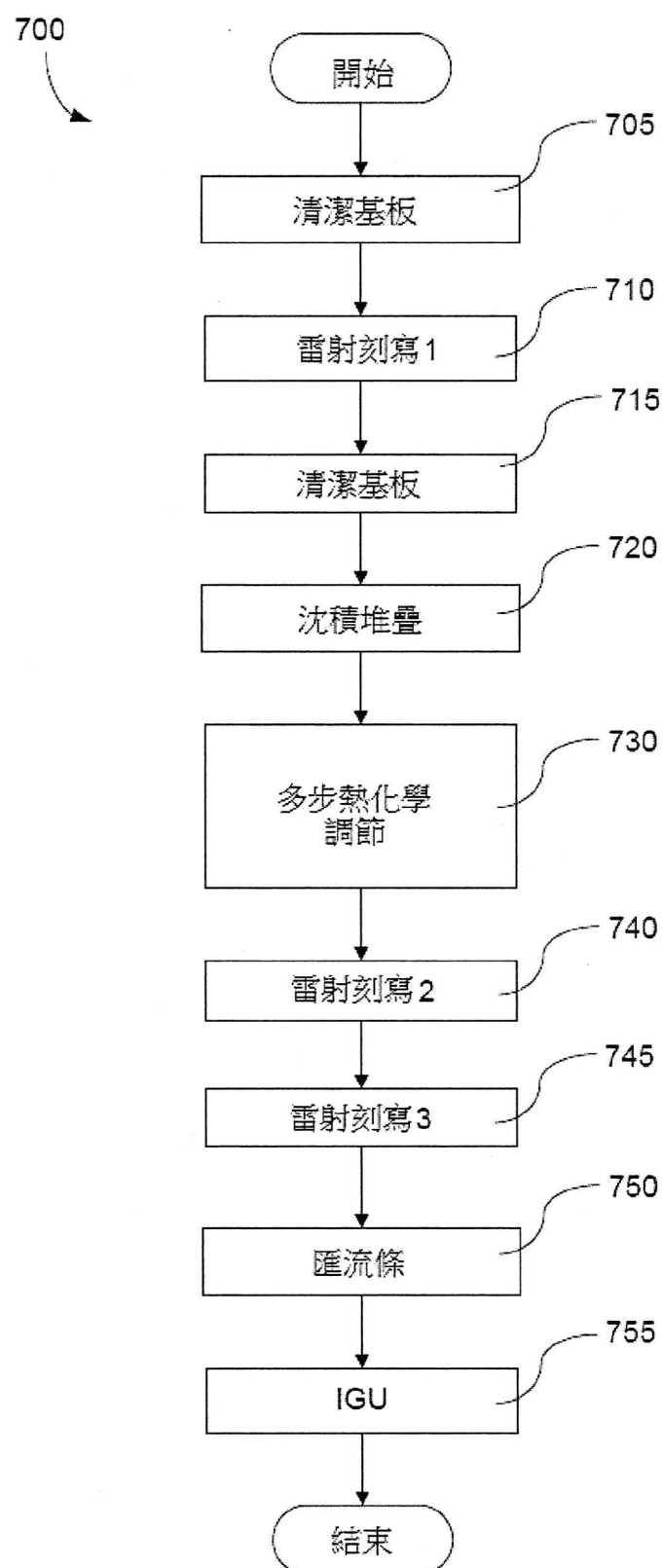


圖 4A

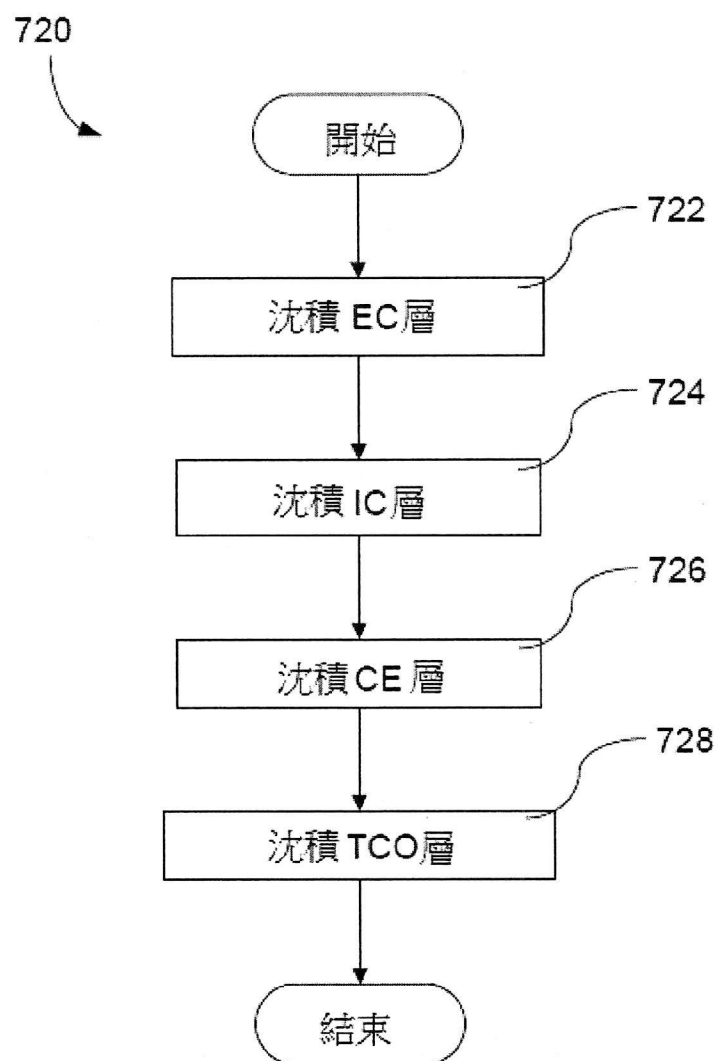


圖 4B

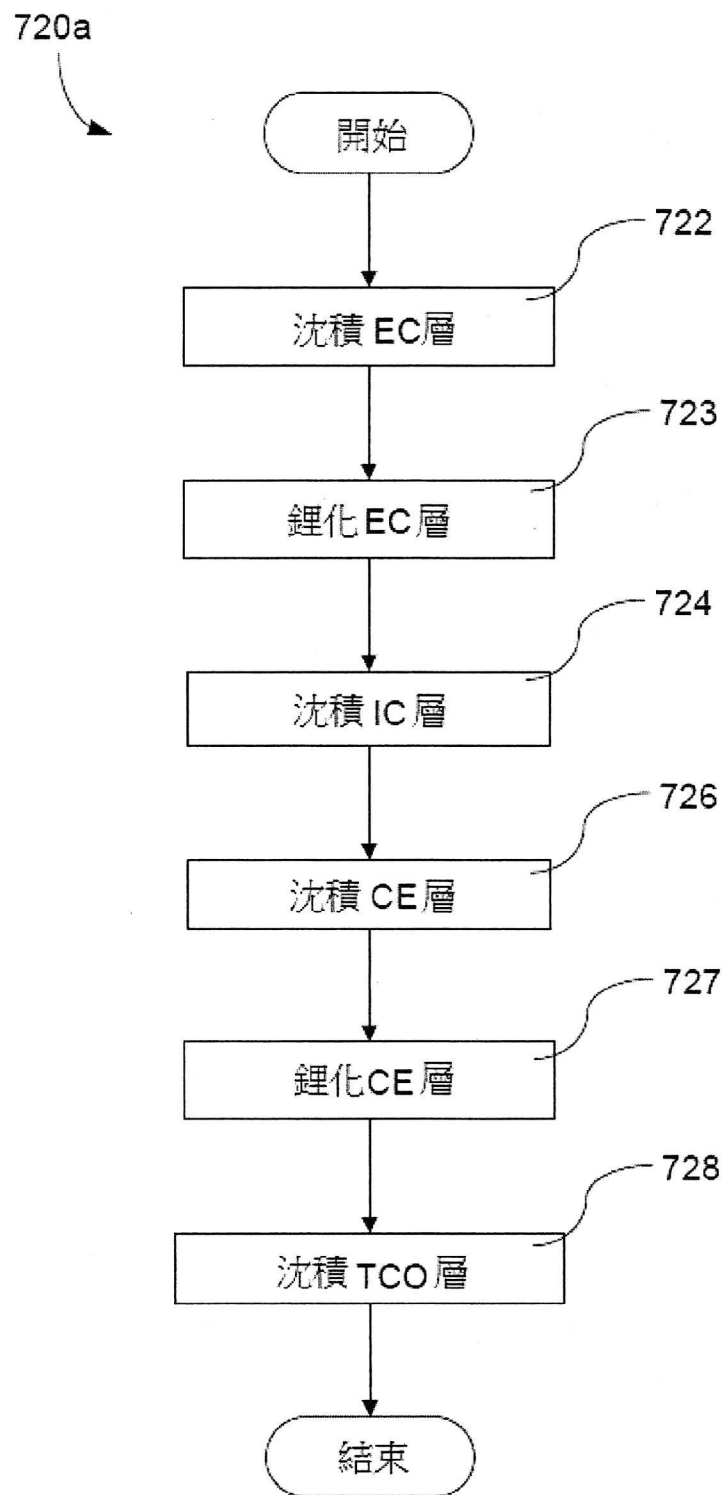


圖 4C

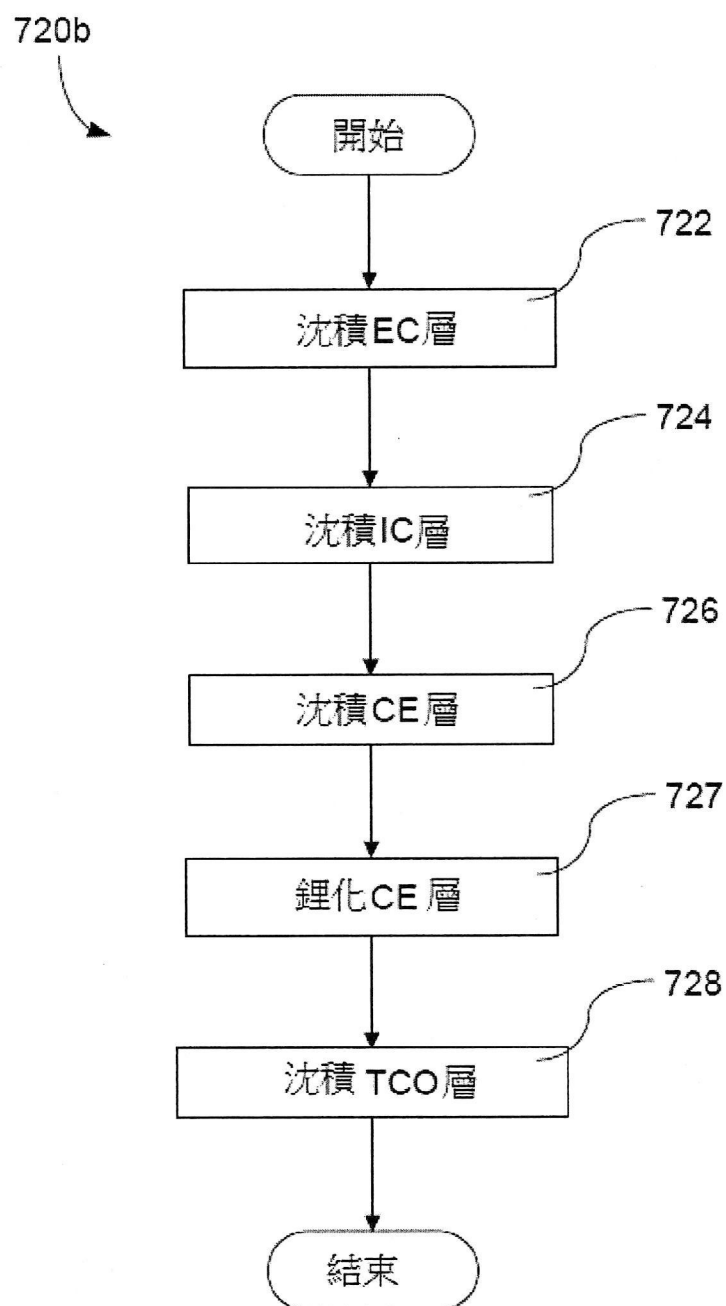


圖 4D

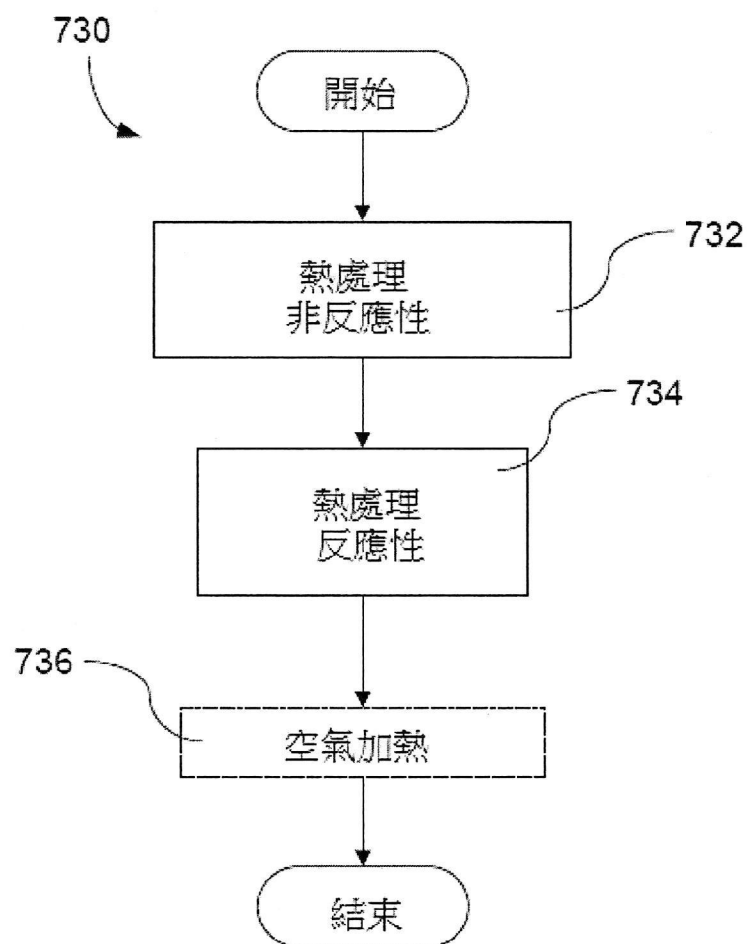


圖 4E

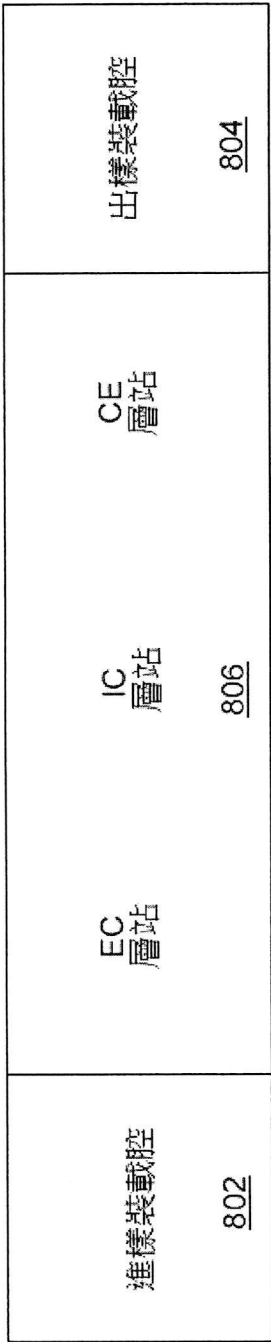


圖 5A

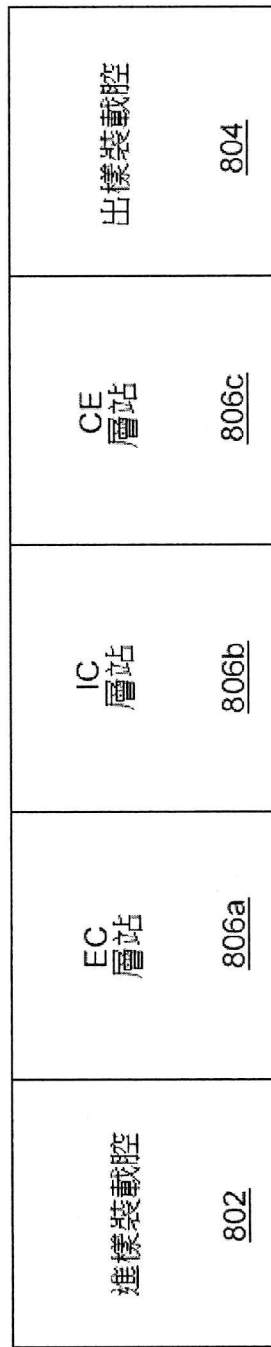


圖 5C

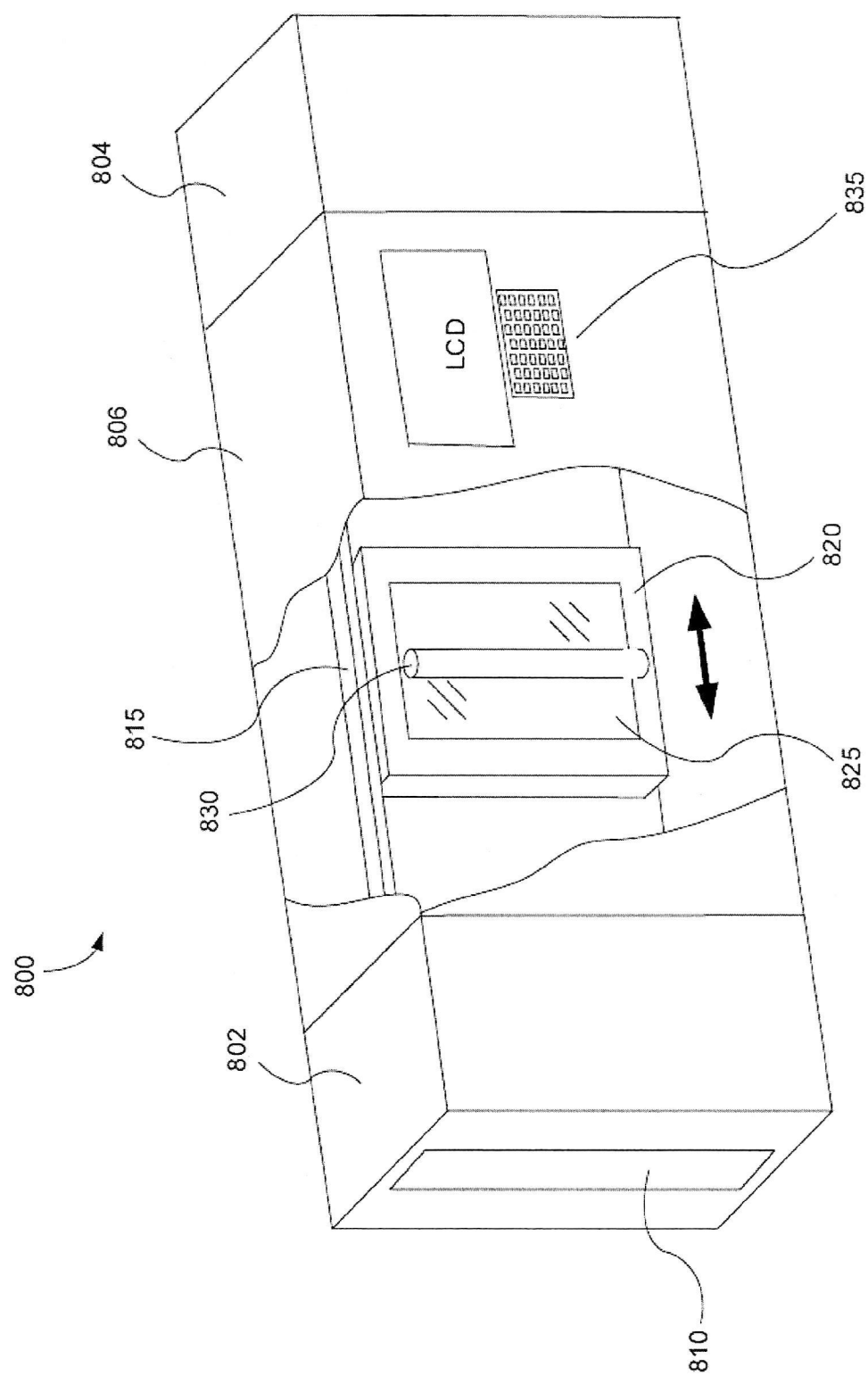


圖 5B

800b

進樣裝載腔	EC 層站	鋰站	IC 層站	CE 層站	鋰站	TCO 層站	出樣裝載腔
<u>802</u>	<u>806a</u>	<u>807a</u>	<u>806b</u>	<u>806c</u>	<u>807b</u>	<u>808</u>	<u>804</u>

圖 5D

800c

進樣裝載腔	EC 層站	IC 層站	CE 層站	鋰站	TCO 層站	出樣裝載腔
<u>802</u>	<u>806a</u>	<u>806b</u>	<u>806c</u>	<u>807</u>	<u>808</u>	<u>804</u>

圖 5E



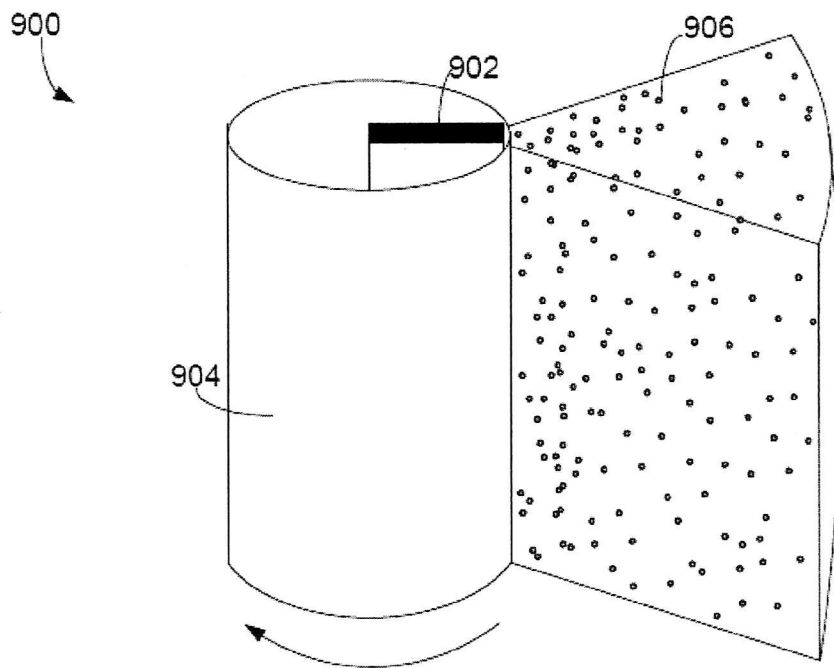


圖 6A

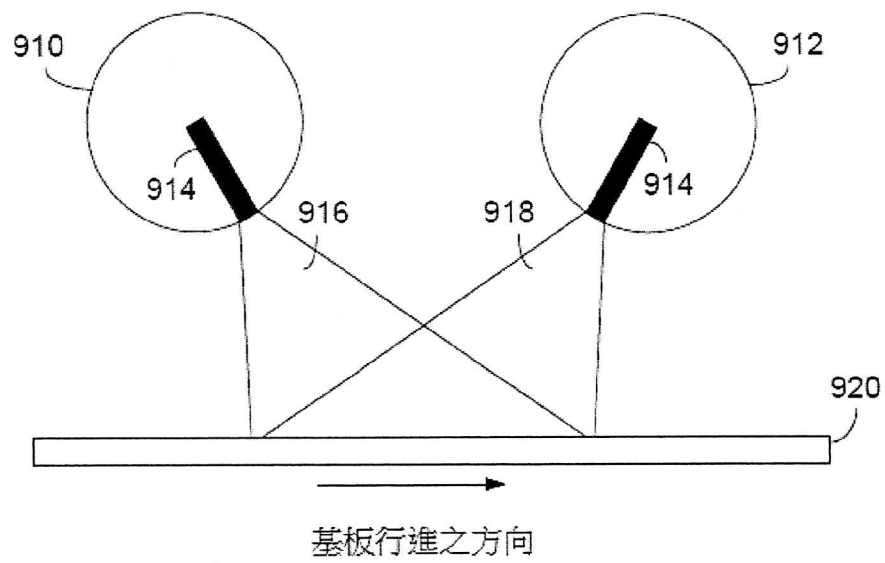


圖 6B

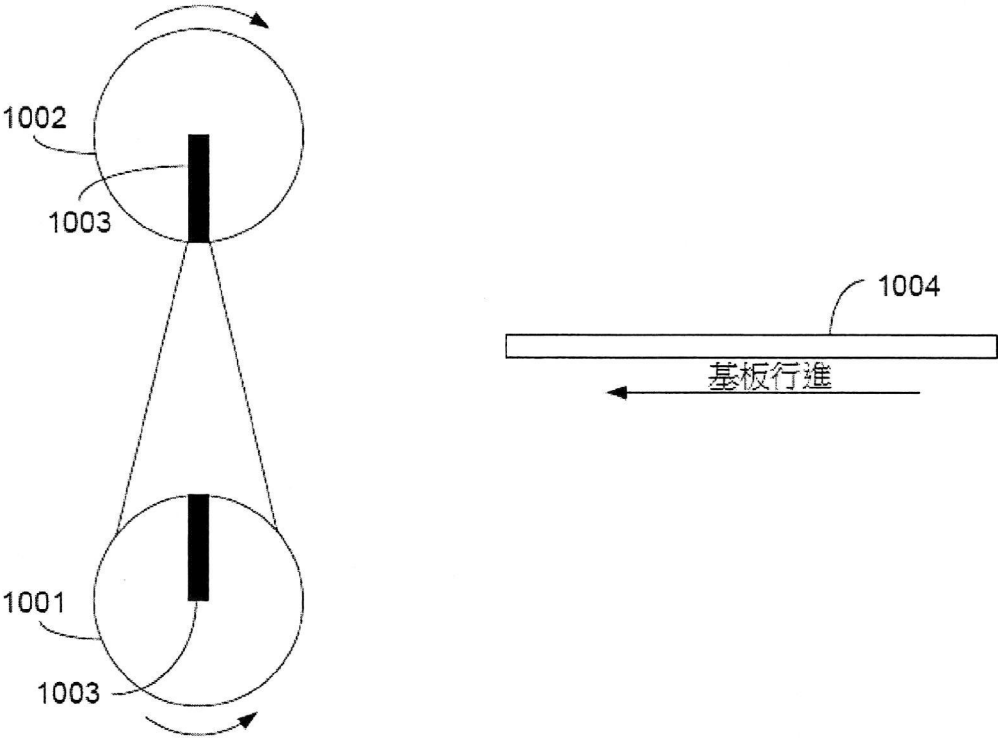


圖 7A

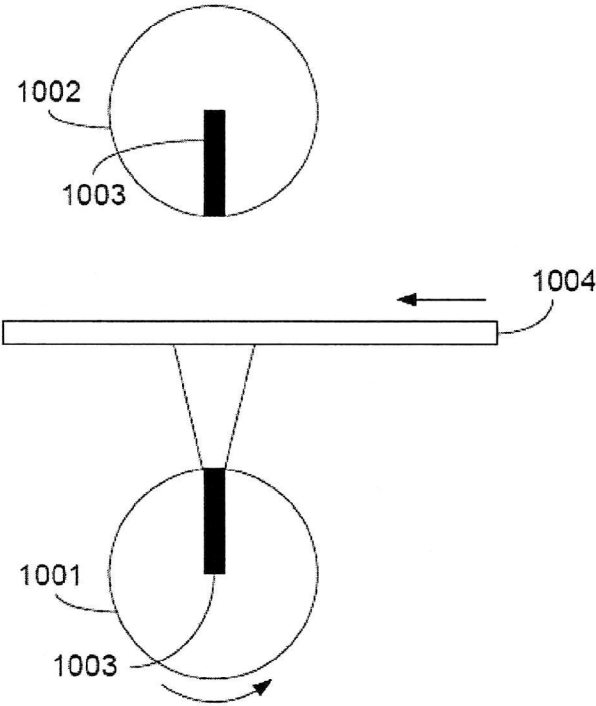


圖 7B

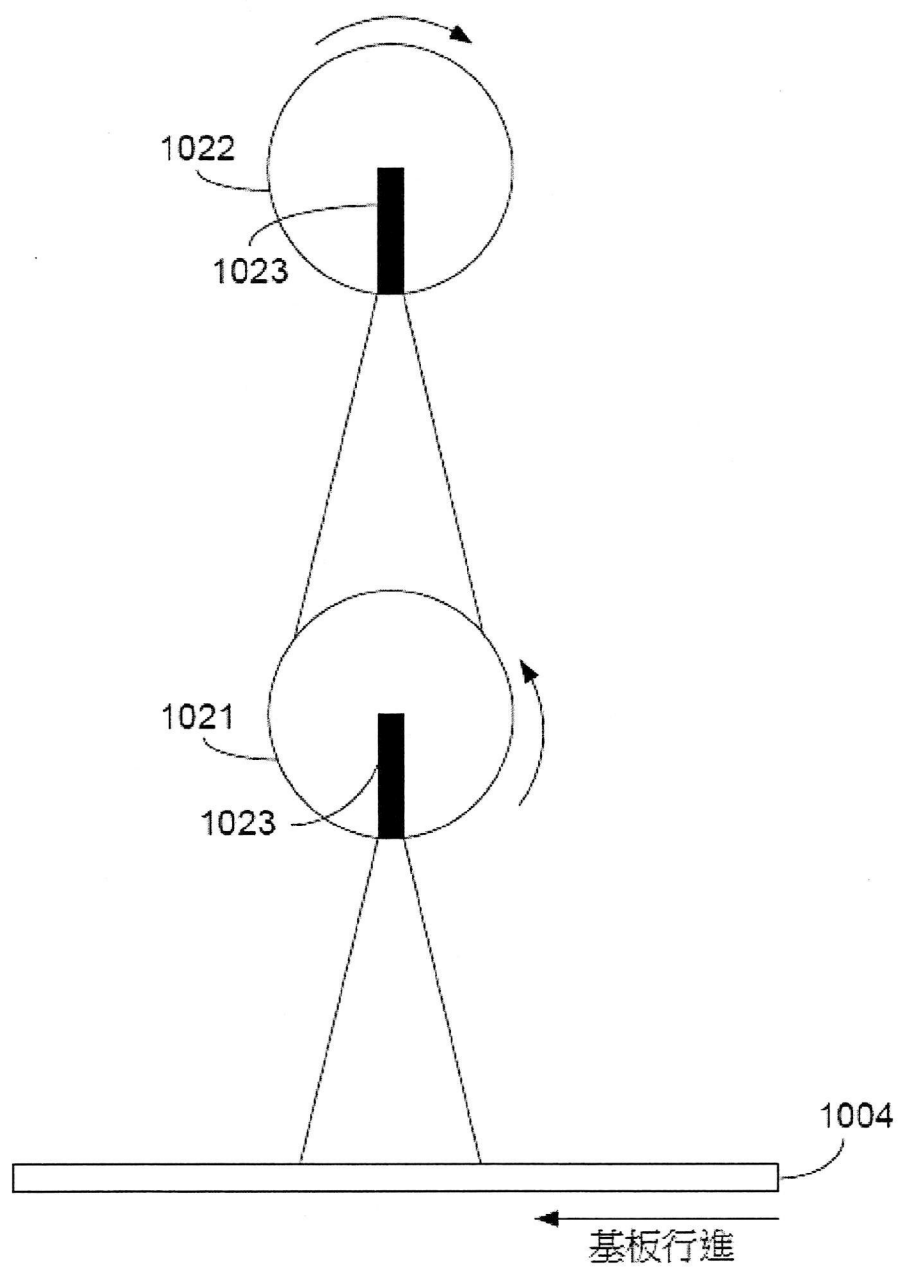


圖 7C

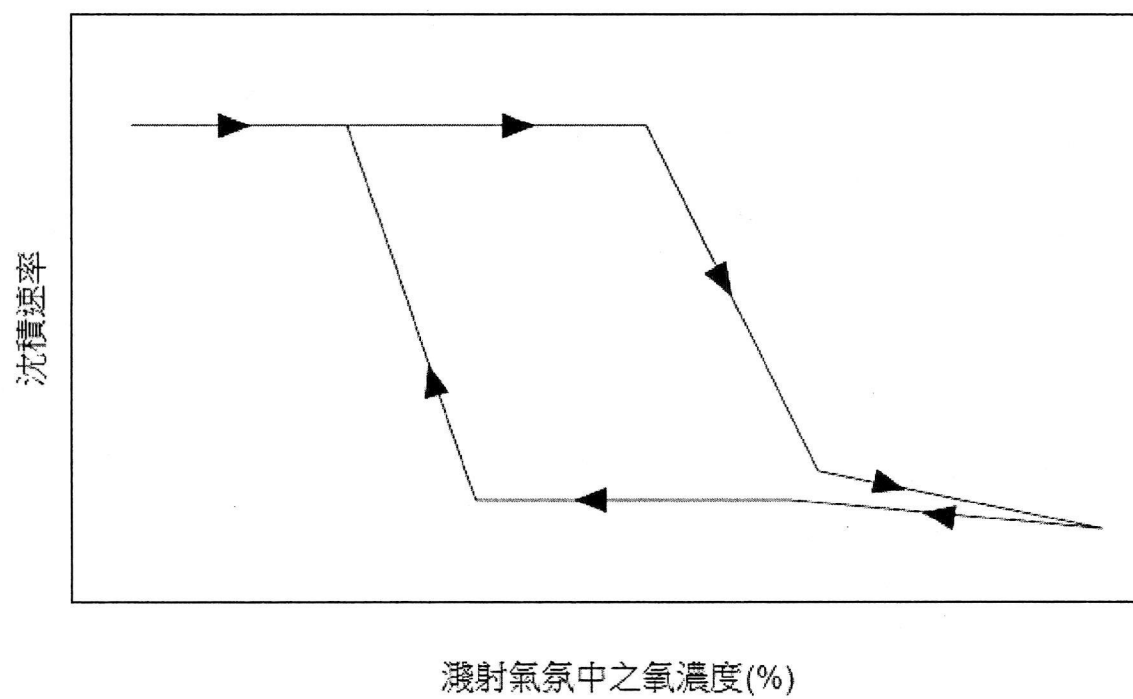


圖 8