

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101976009 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 16

(21) 申请号 201010298163. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007. 03. 02

G02F 1/153(2006. 01)

B60R 1/08(2006. 01)

(30) 优先权数据

60/779, 369 2006. 03. 03 US

60/810, 921 2006. 06. 05 US

60/873, 474 2006. 12. 07 US

60/888, 686 2007. 02. 07 US

(62) 分案原申请数据

200780007652. 6 2007. 03. 02

(71) 申请人 金泰克斯公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 J·S·安德森 J·A·福尔杰特

G·A·诺曼 G·J·多泽曼

D·J·卡蒙加 H·A·卢藤 G·B·波

N·F·布鲁梅尔 L·M·佩龙

W·L·汤纳

(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 11038

代理人 秦晨

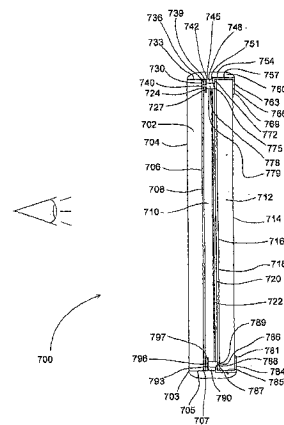
权利要求书 2 页 说明书 68 页 附图 68 页

(54) 发明名称

改进的薄膜涂层、光电元件和包含这些元件的组件

(57) 摘要

光电元件在许多的车辆和建筑应用中变得常用。各种光电元件配置为窗户和镜子提供可变的透射率和 / 或可变的反射率。本发明涉及各种薄膜涂层、光电元件和包含这些元件的组件。



1. 一种后视镜组件,包括具有半透射半反射性区域和不透明区域的电致变色 EC 元件,该 EC 元件包括:

基本上透明的衬底;

与支撑基底相邻地设置的下反射层,该下反射层覆盖半透射半反射性区域;

设置在半透射半反射性区域之外且与下反射层相邻的不透明层;以及

在 EC 元件的半透射半反射性区域和不透明层之上延伸的上反射层,该上反射层和下反射层在半透射半反射性区域的至少一部分之上具有共用表面。

2. 根据权利要求 1 的后视镜组件,其中,下反射层在半透射半反射性区域和不透明区域中的至少一个上具有不均匀的厚度。

3. 根据权利要求 1 的后视镜组件,其中,不透明区域对环境光的反射率和半透射半反射性区域对环境光的反射率之差不超过 10%。

4. 根据权利要求 1 的后视镜组件,其中,不透明区域对环境光的反射率和半透射半反射性区域对环境光的反射率之差不超过 5%。

5. 根据权利要求 1 的后视镜组件,其中,被不透明区域反射的环境光和被半透射半反射性区域反射的光之间的颜色差小于 $10C^*$ 单位。

6. 根据权利要求 1 的后视镜组件,其中,被不透明区域反射的环境光和被半透射半反射性区域反射的光之间的颜色差小于 $5C^*$ 单位。

7. 根据权利要求 1 的后视镜组件,其中,不透明层包含选自由铬、不锈钢、硅、钛、镍、钼、因科镍合金、铟、钨、钨、铌、铍、铈、钨、铜、金、铂及其合金构成的组中的材料。

8. 根据权利要求 1 的后视镜组件,还包括:

夹于上反射层和不透明层之间的不透明区域处的材料闪光层,该闪光层本质上完全覆盖不透明层。

9. 根据权利要求 8 的后视镜组件,其中,闪光层包含导电氧化物、铂族金属或其合金、镍或其合金、以及钼或其合金中的至少一种。

10. 根据权利要求 1 的后视镜组件,还包括设置在下反射层之下且在基本上透明的衬底之上的基底层。

11. 根据权利要求 10 的后视镜组件,基底层包含选自由具有四分之一波长光学厚度的非金属双层和金属层构成的组中的涂层。

12. 根据权利要求 1 的后视镜组件,其中,不透明层将下反射层的一部分与上反射层的一部分进行光学隔离。

13. 根据权利要求 1 的后视镜组件,其中,不透明区域的透射率不超过 5%。

14. 根据权利要求 1 的后视镜组件,其中,不透明区域的透射率不超过 2.5%。

15. 根据权利要求 1 的后视镜组件,其中,不透明区域的透射率不超过 0.5%,半透射半反射性区域的透射率不超过 25%。

16. 根据权利要求 1 的后视镜组件,其中,下反射层和上反射层包含银或银合金。

17. 根据权利要求 1 至 8 中的任意一项的后视镜组件,还包括选自由内部照明组件、数字语音处理系统、电源、全球定位系统、外部光控制器、湿气传感器、信息显示器、光传感器、盲点指示器、转向信号指示器、接近警报器、操作者接口、罗盘、温度指示器、语音激励装置、麦克风、调光电路、GPS 装置、电信系统、导航辅助器、车道偏离警报系统、自适应巡航控制

器、视觉系统和隧道检测系统构成的组中的至少一种装置。

18. 根据权利要求 1 的后视镜组件,其中,EC 元件在整个反射器上具有超过至少 50% 的基本上均匀的反射率。

19. 一种后视镜组件,包括具有半透射半反射性区域和不透明区域以及在这两个区域之间的过渡区域的电致变色 EC 元件,该 EC 元件包括:

基本上透明的衬底;

设置在半透射半反射性区域之外且与下反射层相邻的不透明层;以及

在 EC 元件的半透射半反射性区域和不透明层之上延伸的上反射层,

其中,不透明层和上反射层中的至少一个的厚度在过渡区域中在对应于不透明区域的第一厚度值和对应于半透射半反射性区域的第二厚度值之间逐渐地变化,从而使得被 EC 元件反射的环境光的反射率和颜色在不透明区域和半透射半反射性区域之间逐渐地变化。

20. 根据权利要求 19 的后视镜组件,其中,在不透明区域中 EC 元件的透射率接近为零。

21. 根据权利要求 19 的后视镜组件,还包括:

下反射层,该下反射层覆盖半透射半反射性区域,并且在透明层的下方与支撑基底相邻地设置,使得上反射层和下反射层在半透射半反射性区域的至少一部分之上具有共用表面。

22. 根据权利要求 21 的后视镜组件,其中,下反射层的厚度在过渡区域中在对应于不透明区域的厚度值和对应于半透射半反射性区域的厚度值之间逐渐地变化。

23. 根据权利要求 21 的后视镜组件,其中,下反射层和上反射层包含银。

24. 根据权利要求 21 的后视镜组件,其中,下反射层和上反射层中的至少一个的厚度在半透射半反射性区域内具有梯度。

25. 根据权利要求 19 至 21 中的任意一项的后视镜组件,其中,被不透明区域反射的环境光和被半透射半反射性区域反射的光之间的颜色差小于 $5C^*$ 单位。

26. 根据权利要求 19 至 21 中的任意一项的后视镜组件,还包括选自内部照明组件、数字语音处理系统、电源、全球定位系统、外部光控制器、湿气传感器、信息显示器、光传感器、盲点指示器、转向信号指示器、接近警报器、操作者接口、罗盘、温度指示器、语音激励装置、麦克风、调光电路、GPS 装置、电信系统、导航辅助器、车道偏离警报系统、自适应巡航控制器、视觉系统和隧道检测系统构成的组中的至少一种装置。

改进的薄膜涂层、光电元件和包含这些元件的组件

[0001] 本申请是基于申请号为 200780007652.6 (国际申请号为 PCT/US2007/005494)、申请日为 2007 年 3 月 2 日、发明名称为“改进的薄膜涂层、光电元件和包含这些元件的组件”的专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请根据 35 U. S. C. § 119(e) 对以下的美国临时专利申请要求优先权：在 2006 年 3 月 3 日提交的授权给 Tonar 等人的 S/N 60/779369；在 2006 年 6 月 5 日提交的授权给 Tonar 等人的 S/N 60/810921；在 2006 年 12 月 7 日提交的授权给 Tonar 等人的 S/N 60/873474；和在 2007 年 2 月 7 日提交的授权给 Neuman 的发明名称为 ELECTRO-OPTIC ELEMENT WITH IMPROVED TRANSPARENT CONDUCTOR 的代理机构案号 GEN 10PP-514，在此引入它们的全部公开作为参考。

[0004] 本申请与以下的美国专利申请有关：发明名称为 ELECTRO-OPTICAL ELEMENT INCLUDING IMI COATINGS 的代理机构案号 GEN 10-P517；和代理机构案号 GEN 10P518；这两个专利申请与本申请同时被提交；在此引入它们的全部公开作为参考。

技术领域

[0005] 本发明涉及各种薄膜涂层、光电元件和包含这些元件的组件。

背景技术

[0006] 光电元件在许多运载工具和建筑应用中变得十分常见。各种光电元件配置为窗户和镜子提供可变的透射率和 / 或可变的反射率。

附图说明

[0007] 图 1 示出具有可变透射率窗户的飞机；

[0008] 图 2a 和图 2b 示出分别具有可变透射率窗户的公共汽车和火车；

[0009] 图 3 示出具有可变透射率窗户和 / 或可变反射率窗户的建筑物；

[0010] 图 4 示出具有可变透射率窗户和可变反射率后视镜的车辆；

[0011] 图 5a-5e 示出外部后视镜组件和相关的可变反射率元件的各种视图；

[0012] 图 6a-6d 示出内部后视镜组件和相关的可变反射率元件的各种视图；

[0013] 图 7 示出可变反射率元件的横截面的剖面图；

[0014] 图 8a-8d 示出各种元件的横截面的剖面图；

[0015] 图 9a-9j 示出各种元件的各种电接触；

[0016] 图 10 示出多个元件的电控制示意图；

[0017] 图 11a-11c 示出各种电控制示意图；

[0018] 图 12 示出对于在元件制造过程中利用的各种氩气处理气体压力的元件翘曲与氧气流量的关系图；

[0019] 图 13 示出对于在元件制造过程中利用的各种处理气体压力的薄膜体积电阻

(bulk resistance) 与氧气流量的关系图；

[0020] 图 14 示出对于在元件制造过程中利用的各种处理气体压力的薄膜厚度与氧气流量的关系图；

[0021] 图 15 示出对于在元件制造过程中利用的各种处理气体压力的薄膜表面电阻 (sheet resistance) 与氩气流量的关系图；

[0022] 图 16 示出对于在元件制造过程中利用的各种处理气体压力的薄膜体积电阻与氩气流量的关系图；

[0023] 图 17 示出对于在元件制造过程中利用的各种处理气体压力的薄膜吸收与氧气流量的关系图；

[0024] 图 18 示出对于在元件制造过程中利用的各种处理气体压力的元件翘曲与氧气流量的关系图；

[0025] 图 19 示出对于在元件制造过程中利用的各种处理气体压力的元件翘曲与薄膜吸收的关系图；

[0026] 图 20 示出对于在元件制造过程中利用的各种处理气体压力的元件翘曲与薄膜透射率的关系图；

[0027] 图 21-32 示出各种薄膜表面形态；

[0028] 图 33a 和图 33b 示出薄膜峰 - 峰间表面粗糙度；

[0029] 图 34 示出对于各种薄膜材料的溅射产量与离子能量的关系图；

[0030] 图 35 示出溅射产量与溅射气体质量 / 靶质量的关系图；

[0031] 图 36 和图 37 示出放大的离子铣削 (ion-milling) 结果；

[0032] 图 38 示出薄膜表面粗糙度与线速度的倒数的关系图；

[0033] 图 39 示出薄膜反射率与离子束电流的关系图；

[0034] 图 40 示出薄膜反射率与线速度的倒数的关系图；

[0035] 图 41 示出薄膜 b^* 与线速度的倒数的关系图；

[0036] 图 42 示出薄膜反射率与离子束驻留时间的关系图；

[0037] 图 43 示出薄膜反射率与厚度的关系图；

[0038] 图 44 示出薄膜反射率与波长的关系图；

[0039] 图 45 示出薄膜透射率与波长的关系图；

[0040] 图 46 示出薄膜反射率与厚度的关系图；

[0041] 图 47 示出薄膜透射率与反射率的关系图；

[0042] 图 48a-53c 示出薄膜反射率和 / 或透射率与波长的各种关系图；以及

[0043] 图 54-62 示出具有平缓化的 (graded) 薄膜涂层的元件的各种实施例。

[0044] 图 63 示出根据本发明之前的现有技术的状态的镜子元件的实施例。

具体实施方式

[0045] 图 1、图 2a 和图 2b 示出使用可变透射率窗户 110、210a、210b 的多乘客运载工具 102、202a、202b。使用可变透射率窗户 110、210a、210b 的多乘客运载工具包括例如飞机 102、公共汽车 202a 和火车 202b。应当理解, 其它的多乘客运载工具也可以使用可变透射率窗户 110、210a、210b, 在本文的别处详细说明这些多乘客运载工具中的一些。在图 1、图

2a 和图 2b 中大致示出的多乘客运载工具还包括用于控制可变透射率窗户的窗户控制系统（在图 1-2b 中未示出，但参照图 10 被示出和被描述）。在 2006 年 6 月 9 日提交的发明名称为 Variable Transmission Window Systems 的共同受让的美国专利 6567708 和美国专利申请 60/804378 描述了与可变透射率窗户有关的各种细节，在此加入它们的公开的全部内容作为参考。

[0046] 在图 3 中示出可变透射率窗户的另一应用。建筑物 301 的建筑窗户 302 可有利地具有可变透射率功能。应当理解，在住宅、商业和工业设施中可以包含这些可变透射率建筑窗户。

[0047] 图 4 示出包含各种可变透射率和可变反射率元件的受控制的车辆 400。作为一个例子，示出内部后视镜组件 415，在至少一个实施例中，组件 415 包含可变反射率镜子元件和自动车辆外部光控制系统。在共同受让的美国专利 No. 5837994、5990469、6008486、6130448、6130421、6049171、6465963、6403942、6587573、6611610、6621616、6631316 和美国专利申请系列 No. 10/208142、09/799310、60/404879、60/394583、10/235476、10/783431、10/777468 和 09/800460 中包含对这种自动车辆外部光控制系统的详细说明；在此加入它们的公开的全部内容作为参考。受控制的车辆还被示为包含驾驶员侧的外部后视镜组件 410a、乘客侧的外部后视镜组件 410b、中心高位安装停车灯 (CHMSL) 445、A- 支柱 450a、450b、B- 支柱 455a、455b 和 C- 支柱 460a、460b；应当理解，这些位置中的任一个可为图像传感器、多个图像传感器或相关的处理和 / 或控制部件提供替代性的位置。应当理解，后视镜中的任一个或全部可以是自动变暗光电镜（即，可变反射率镜子元件）。在至少一个实施例中，受控制的车辆可包含可变透射率窗户 401、402。受控制的车辆被示为包含许多的外灯，这些外灯包含前灯 420a、420b、箔片天气灯 (foil weather light) 430a、430b、前方转向指示灯 / 危险信号灯 435a、435b、尾灯 425a、425b、后方转向指示灯 426a、426b、后方危险信号灯 427a、427b 和倒车灯 440a、440b。应当理解，可以设置诸如单独的低光束和高光束前灯、包含多用途照明的集成灯等的附加外灯。还应理解，外灯中的任一个可具有调整给定的外灯的相关的主光轴的定位器（未示出）。在至少一个实施例中，至少一个外部镜子组件具有允许沿方向 410a1、410a2、410b1、410b2 旋转的旋转机构 (pivoting mechanism)。应当理解，图 4 的受控制的车辆一般是出于解释的目的，并且，可以与这里说明的其它特征一起以及在这里作为参考加入的公开中使用诸如在这里作为参考加入的专利和专利申请中公开的那些的适当的自动变暗后视镜。

[0048] 优选地，受控制的车辆包含单位放大倍数的内部后视镜。这里使用的单位放大倍数镜子 (unit magnification mirror) 意味着具有这样的反射面的平面或平整的镜子，即，通过该反射面，除了不超过正常的制造公差裂纹以外，物体的图像的角高度和宽度等于当在相同的距离上直接观看时的物体的角高度和宽度。这里，至少一个相关的位置提供单位放大倍数的棱镜昼夜调整后视镜被视为单位放大倍数镜子。优选地，镜子提供具有至少 20 度的从投影的视点测量的内含的水平角和足够的垂直角的视场，以当受控制的车辆被驾驶员和四个乘客或基于 68kg 的平均占据者重量的指定的（若更少的）占据人数占据时、提供延伸到在不大于 61m 的点上开始的地平线的水平路面到受控制车辆的后部的观察。应当理解，视线可能被就座的占据者或被头部约束部分遮蔽。驾驶员的眼睛基准点的位置优选地根据规定或适于任何百分之 95 的男性驾驶员的标称位置。在至少一个实施例中，受控制

的车辆包含至少一个单位放大倍数的外部镜子。优选地,外部镜子向受控制的车辆的驾驶员提供从垂直于在最宽的点上与受控制的车辆的驾驶员侧相切的纵向平面的线延伸到地平线、以座位为最后面的位置从驾驶员的眼睛后面 10.7m 的切面延伸出去 2.4m 的水平路面的观察。应当理解,视线可能被受控制的车辆的后部车身或防护板轮廓部分遮蔽。优选地,驾驶员的眼睛基准点的位置根据规定或适于任何百分之 95 的男性驾驶员的标称位置。优选地,乘客侧镜子不被相应的挡风玻璃的未擦拭部分遮蔽并优选可通过从驾驶员的就座位置沿水平和垂直两个方向倾斜来被调整。在至少一个实施例中,受控制的车辆包含安装在乘客侧的凸面镜。优选地,该镜子被配置为可通过沿水平和垂直两个方向倾斜来被调整。优选地,各外部镜子包含不小于 126cm 的反射面,并且被定位为沿受控制的车辆的相关侧向驾驶员提供后面的观察。优选地,根据 SAE Recommended Practice J964, OCT84 确定的任何镜子的平均反射率为至少 35% (对于许多欧洲国家来说是 40%)。在镜子元件能够具有多个反射率水平的实施例中,诸如根据本发明的光电镜子元件,白天模式的最小反射率水平应为至少 35% (对于欧洲使用来说是 40%),并且,夜晚模式的最小反射率水平应为至少 4%。应当理解,本发明的各个实施例同样适用于摩托车风档玻璃和后视镜。

[0049] 现在转到示出外部后视镜组件 510a、510b 的各种部件的图 5a 和图 5b。如这里详细说明的那样,光电镜子元件可包含通过主密封 523b 以分开的关系被固定以在其间形成室腔的第一衬底 521b 和第二衬底 522b。在至少一个实施例中,主密封的至少一部分保持为空,以形成至少一个室腔填充端口 523b1。在室腔中装入光电介质并通过堵塞材料 (plug material) 523b2 密封填充端口。优选地,堵塞材料是可 UV 固化的环氧树脂或丙烯酸材料。在至少一个实施例中,光谱过滤器材料 545a、545b 位于第一衬底的第二表面附近、镜子元件的外围附近。优选分别通过第一粘合剂材料 526b1、526b2 将电连接器 525b1、525b2 固定到元件上。通过第二粘合剂材料 570b 将镜子元件固定到承载板 575b 上。优选通过连接器 585b 实现从外部后视镜到受控制的车辆的其它部件的电连接。通过定位器 580b 将载体固定到相关的外壳底座 (housing mount) 585b 上。优选地,外壳底座与外壳 515a、515b 接合并通过至少一个紧固件 534b4 被固定。优选地,外壳底座包含被配置为与转环底座 533b 接合的转环 (swivel) 部分。转环底座优选被配置为通过至少一个紧固件 531b 与车辆底座 (vehicle mount) 530b 接合。这里提供这些部件、附加的部件、它们的互连和操作的其它细节。

[0050] 进一步参照图 5a 和图 5b,外部后视镜组件 510a 这样被取向,使得用位于观察者和主密封材料 523b 之间的光谱过滤器材料 524b 展示第一衬底 521b 的观察。可以在后视镜组件中加入盲点指示器 550a、锁眼照明器 555a、胶土灯 (puddle light) 560a、辅助转向指示灯 540a 或 541a、光传感器 565a、它们中的任一个、它们的再组合或它们的组合,使得它们相对于观察者位于元件后面。优选地,如这里以及在这里作为参考加入的各文献中详细讨论的那样,器件 550a、555a、560a、540a 或 541a、565a 与镜子元件组合被配置为至少部分地是隐蔽的。这里提供这些部件、附加的部件、它们的互连和操作的其它细节。

[0051] 现在转到图 5c ~ 5e,提供根据本发明的附加特征的讨论。图 5c 示出从第一衬底 502c 观察的后视镜元件 500c,其中使得光谱过滤器材料 596c 位于观察者和主密封材料 578c 之间。设置第一分离区域 540c 以基本上使第一导电部分 508c 与第二导电部分 530c 电绝缘。周界材料 (perimeter material) 560c 被施加到元件的边缘上。图 5d 示出从第二

衬底 512d 观察的后视镜元件 500d, 其中, 使得主密封材料 578d 位于观察者与光谱过滤器材料 596d 之间。设置第二分离区域 586d 以基本上使第三导电部分 518d 与第四导电部分 587d 电绝缘。周界材料 560d 被施加到元件的边缘上。图 5e 示出从图 5c 或图 5d 中的任意的元件的剖面线图 5e ~ 图 5e 观察的后视镜元件 500e。第一衬底 502e 被示为通过主密封材料 578e 以分开的关系与第二衬底 512e 一起被固定。光谱过滤器材料 (这里在至少一个实施例中被称为“铬环 (chrome ring)”) 596e 位于观察者和主密封材料 578e 之间。分别设置第一和第二电夹子 (electrical clip) 563e、584e 以有利于与元件的电连接。周界材料 560e 被施加到元件的边缘上。应当理解, 可通过诸如丝网或散布的在 LCD 工业中常用的手段施加主密封材料。授权给 Yasutake 等人的美国专利 No. 4094058 说明了适用的方法, 在此加入该专利的公开的全部内容作为参考。通过使用这些技术, 主密封材料可被施加到单独的切口 (cut) 上以确定衬底的形状, 或者, 它可以作为多个主密封形状被施加到较大的衬底上。具有施加的多个主密封的较大的衬底然后可被层叠到另一较大的衬底上, 并且, 可以在至少部分地使主密封材料固化之后从叠层切出各个镜子形状。这种多次处理技术对于 LCD 的制造来说是常用的方法并且有时被称为阵列工艺。可通过使用类似的工艺制成根据本发明的光电器件。诸如透明导体、反射器、光谱过滤器的所有涂层, 以及, 在固态光电器件的情况下, 光电层或多个光电层可被施加到较大的衬底上, 并在必要情况下被图案化。可以通过使用许多技术对涂层进行图案化, 诸如通过掩模施加涂层、通过在涂层下面选择性地施加被图案化的可溶层并在涂敷施加、激光烧蚀或蚀刻之后去除它以及它的顶部的涂层。这些图案可包含用于在整个制造过程中精确地对准或定位衬底的对准标记或目标。通常例如使用图案识别技术的视觉系统以光学的方式完成这一点。如果希望的话也可通过诸如喷砂、激光或金刚石划线直接将对准标记或目标施加到玻璃上。用于控制层叠的衬底之间的间隔的间隔介质可被放入主密封材料中, 或者在层叠之前被施加到衬底上。间隔介质或手段可被施加到将从完成的单一镜子组件切去的叠层区域上。如果器件是溶体相光电镜子元件, 那么可以在填充光电材料并塞住填充端口之前或之后将层叠的阵列切割成形。

[0052] 现在转到图 6a 和图 6b, 这些图示出在第一衬底 622a、622b 上观察的内部后视镜组件 610a、610b, 其中, 使得光谱过滤器材料 645a 或玻璃框 (bezel) 645b 位于观察者和主密封材料 (未示出) 之间。镜子元件被示为位于可动外壳 675a、675b 内, 并且可任选地与安装结构 681a (w/ 静止外壳) 或 681b (w/o 静止外壳) 上的静止外壳 677a 组合。第一指示器 686a、第二指示器 687a、操作员界面 691a、691b 和第一光传感器 696a 位于可动外壳的颞部分。第一信息显示器 688a、688b、第二信息显示器 689a 和第二光传感器 697a 被加入组件中, 使得它们相对于观察者位于元件后面。如关于外部后视镜组件说明的那样, 优选使器件 688a、688b、689a 和 697a 如这里详细说明的那样至少部分地是隐蔽的。在至少一个实施例中, 内部后视镜组件可包含印刷电路板 665b 上的至少一个或更多个照明组件 670b、至少一个麦克风、它们的再组合、它们的组合或与上述器件的其它组合。应当理解, 可以以多种组合在光电窗户或镜子中单独地或集体地加入本发明的各方面。

[0053] 图 6c 示出在第三、第四或第三和第四表面上包含材料的叠层的第二衬底 612c 的平面图。在至少一个实施例中, 在主密封材料下面, 材料的叠层的至少一部分 620c1 或至少材料的叠层的基本上不透明的层被去除或掩盖。材料的叠层的至少一个层的至少一部分 620c2 基本上延伸到衬底的外缘或延伸到有利于第三表面叠层和元件驱动电路 (图 6c 中未

示出)之间的电连接的区域。有关的实施例在元件组装之后从镜子或窗户元件的后面提供密封和/或填塞物观察和/或填塞物固化的检查。在至少一个实施例中,材料620c的叠层的外缘620c1的至少一部分位于主密封材料678c的外缘678c1和内缘678c2之间。在至少一个实施例中,在约2~8mm宽、优选约5mm宽的主密封材料下面,材料的叠层的一部分620c1或材料的叠层的至少基本上不透明的层被去除或掩盖。材料的叠层的至少一个层的至少一部分620c2基本上延伸到衬底的外缘或延伸到约0.5~5mm宽、优选约1mm宽的有利于第三表面叠层和元件驱动电路(未示出)之间的电连接的区域。应当理解,材料的第一、第二、第三和第四表面层或叠层中的任一个可以如这里或这里在其它地方作为参考加入的文献公开的那样。

[0054] 图6d示出包含材料的第三表面叠层的第二衬底612d的平面图。在至少一个实施例中,材料620d的第三表面叠层的外缘620d1的至少一部分位于主密封材料678d的外缘678d1和内缘678d2之间。在至少一个有关的实施例中,导电接头片部分682d从主密封材料678d的外缘678d1内侧的第二衬底的外缘延伸。在至少一个有关的实施例中,导电接头片部分682d1在主密封材料678d下面与材料的第三表面叠层的至少一部分交迭。在至少一个实施例中,材料的第三表面叠层的诸如导电金属氧化物的基本上透明的导电层(未单独示出)如图8b所示的那样延伸到第三表面叠层的剩余部分的外缘620d1外面以提供与第三表面的外部电连接。应当理解,可以如图9c~9i所示的那样沿衬底外围区域中的任一个淀积导电接头片(conductive tab)。在至少一个实施例中,导电接头片部分包含铬。应当理解,与导电电极相比,导电接头片部分提高导电率;只要导电电极层具有足够的导电率,那么导电接头片部分是可任选的。在至少一个实施例中,导电电极层除了提供希望的导电率以外还给予相应的反射光线的希望的颜色特定特性。因此,当省略导电电极时,通过下层材料规范控制颜色特性。应当理解,材料的第一、第二、第三和第四表面层或叠层中的任一个可以如这里或这里在其它地方作为参考加入的文献公开的那样。

[0055] 图7示出作为图5e所示的元件的放大图以提供更多的细节的后视镜元件700。元件700包含具有第一表面704和第二表面706的第一衬底702。通过第一分离区域740,施加到第二表面706上的第一导电电极部分708和第二导电电极部分730是基本上相互电绝缘的。可以看出,在至少一个实施例中,分离区域被定位为使得光谱过滤器材料796和相应的增粘材料793也基本上是电绝缘的,以分别限定第一和第二光谱过滤器材料部分724、736并分别限定第一和第二增粘材料部分727、739。第一分离区域740、540c、540d、540e的一部分被示为在位于其中心附近的主密封材料778的一部分内平行延伸。应当理解,分离区域740的该部分可展开,使得观察者不会很容易地觉察光谱过滤器材料内的线;例如,分离区域的一部分可基本上与光谱过滤器材料596的内侧边缘797对准。应当理解,当分离区域740的任何部分位于主密封材料的内侧时,如这里在别处详细说明的那样,可以观察到光电材料着色和/或干净的不连续性。该操作特性可被操纵以得到在主观上外观吸引人的元件。

[0056] 进一步参照图7,元件700被示为包含具有第三表面715和第四表面714的第二衬底712。应当注意,第一衬底可以比第二衬底大,以沿镜子的周界的至少一部分产生偏移。第三和第四导电电极部分718、787分别被示为接近基本上通过第二分离区域786被电绝缘的第三表面715。第二分离区域786、586c、586d、586e的一部分被示为在位于其中心

附近的主密封材料 778 的一部分内平行延伸。应当理解,分离区域 786 的该部分可展开,使得观察者不会很容易地觉察光谱过滤器材料内的线;例如,分离区域的一部分可基本上与光谱过滤器材料 796 的内侧边缘 797 对准。图 7 还示出,可以在可任选的外涂层材料 722 和第三导电电极部分 718 之间施加反射材料 720。应当理解,可以使用在共同受让的美国专利/申请 6111684、6166848、6356376、6441943、10/115860、5825527、6111683、6193378、09/602919、10/260741、60/873474 和 10/430885 中公开的这些材料中的任一种,以限定诸如第一表面上的亲水涂层的整体表面涂层或诸如施加到第一、第二、第三和第四表面上的导电电极材料、光谱过滤器材料、增粘材料、反射材料、外涂层材料的涂层的复合叠层,在此加入这些专利的公开作为参考。还应理解,诸如氟化烷基盐或聚合物的疏水涂层、包含硅树脂 (silicone) 的涂层或特定织构的表面可被施加到第一表面上。亲水性或疏水性涂层中的任一种将改变湿气相对于没有这种涂层的玻璃撞击第一表面的接触角,并且当存在湿气时将增加后视力。应当理解,第三表面和第四表面反射器实施例均在本发明的范围内。在至少一个实施例中,施加到第三表面和/或第四表面上的材料被配置为为相应的表面叠层的至少一部分提供部分反射/部分透射的特性。在至少一个实施例中,施加到第三表面上的材料被一体化,以提供组合反射器/导电电极。应当理解,附加的“第三表面”材料可在主密封的外侧延伸,在这种情况下,应当理解,相应的分离区域贯穿附加的材料。使得主密封的至少一部分从第四表面可见,例如如图 6c 所示,有利于填塞材料的检查和 UV 固化。在至少一个实施例中,在主密封材料下面,材料 620c 的叠层的至少一部分或至少材料的叠层的基本上不透明的层被去除或掩盖,以提供对于周界的至少一个部分周围的至少 25%的主密封宽度的检查。更加优选提供对于周界的至少一个部分周围的 50%的主密封宽度的检查。最优选提供对于周界的至少一个部分周围的至少 75%的主密封宽度的检查。本发明的各实施例将包含与其它部分不同的具有涂层或涂层的叠层的特定表面的多个部分;例如,可以形成光源、信息显示器、光传感器或它们的组合前面的“窗户”,以选择性地透射特定的光线波长带或在这里加入作为参考的许多文献中说明的光线波长带。

[0057] 进一步参照图 6a ~ 6b 和图 7,第一分离区域 740 与主密封材料 775 的一部分协作以限定基本上与第一导电电极部分 708、第一光谱过滤器材料部分 724 和第一增粘材料部分 727 电绝缘的第二导电电极部分 730、第二光谱过滤器材料部分 736 和第二增粘材料部分 739。该配置允许放置导电材料 748,使得第一电夹子 763 与第三导电电极部分 718、反射材料 720、可任选的外涂层 722 和光电介质 710 电连接。很显然,特别是在在放置第一电夹子 769 之前将导电材料 748 施加到元件上的实施例中,导电材料可至少部分地将界面 757、766、772、775 分开。优选地,形成第三导电电极部分 718、第一电夹子 (electrical clip) 763 和导电材料 748 的材料或材料的成分被选择为增进夹子和导致光电介质的材料之间的持久的电连接。第二分离区域 786 与主密封材料 775 的一部分协作,以限定基本上与第三导电电极部分 718、反射层 720、可任选的外涂层材料 722 和光电介质 710 电绝缘的第四导电电极部分 787。这种配置允许放置导电材料 790,使得第二电夹子 784 与第一增粘材料部分 727、第一光谱过滤器材料部分 724、第一导电电极部分 708 和光电介质 710 电连接。很显然,特别是在在放置第一电夹子 784 之前将导电材料 790 施加到元件上的实施例中,导电材料可至少部分地将界面 785、788、789 分开。优选地,形成第一导电电极部分 708、第一电夹子 784、增粘材料 793、光谱过滤器材料 796 和导电材料 790 的材料或材料的成分

被选择为增进夹子和导致光电介质的材料之间的持久的电连接。

[0058] 有时希望在反射层 720 上设置一个或更多个可任选的闪光外涂层 722, 使得它 (不是反射层 720) 与电致变色 (electrochromic) 介质接触。该闪光外涂层 722 作为电极必须具有稳定的行为, 它必须具有较长的适用寿命 (shelf life), 它必须很好地与反射层 720 接合, 并且当密封构件 778 与其接合时维持这种接合。如果来自下面的层的光学性能是要可见的, 那么覆盖层必须足够薄, 使得它不完全阻挡 720 下面的各层的反射性。根据本发明的另一实施例, 由于闪光层保护反射层, 同时仍允许高度反射层 720 有助于镜子的反射, 因此, 当非常薄的闪光外涂层 722 被放在高度反射的层之上时, 反射层 720 可以为银金属或银合金。在这种情况下, 在反射层 720 之上淀积铯、钌、钼、铂、镍、钨、钽或它们的合金的薄 (例如, 小于约 300 埃、更优选小于约 100 埃) 层。闪光层的厚度依赖于所选的材料。例如, 对于处理过程中的点缺陷的形成以及元件经受高温试验时的观察区域中的混浊, 用涂敷有少到 10 埃的钌的闪光层的铯在钌下、钌在铯下、铯在银下的第三表面涂层构建的元件均表现出改进的抵抗力。具有钌闪光层的元件的初始反射率为 70 ~ 72%。当反射层 720 是银时, 闪光层 722 也可以是银合金或掺杂铝的氧化锌。闪光层或更厚的覆盖层也可以是诸如透明金属氧化物的透明导体。覆盖层可特别地被选择为就诸如阻挡层性能、有利的干涉光学和压缩或拉伸应力的平衡等之类的因素与其它的层相配合 (compliment)。应当理解, 可以在本文别处的其它实施例中使用上述的闪光层。

[0059] 当这种覆盖层由上述列表的金属或发现与电致变色系统相容的其它的金属 / 合金 / 半金属制成时, 当金属或半金属层比 300 埃厚时, 这些覆盖层趋于允许其下面的各层有很小的光学效应。如果认为更希望金属覆盖层的外观, 那么使用这种更厚的覆盖层会是有益的。在 Bauer 等的共同受让的欧洲专利 EP0728618A2 “Dimmable Rearview Mirror for Motor Vehicles” 中提供这些叠层的一些说明, 这里加入该专利作为参考。当使用可与胶合层和闪光层组合使用的这种较厚的覆盖层和诸如掺杂铟的氧化锡、掺杂铝的氧化锌或氧化铟锌的透明导电层时, 具有诸如银、银合金、铜、铜合金、铝或铝合金的下面的层的导电率益处仍会存在。诸如二氧化钛、二氧化硅或硫化锌等的一般被视为绝缘体的层也可用于这种覆盖层叠层或夹层中, 并且, 只要它们的层厚使得它们仍从更加高度导电的层穿过足够的电流, 就不否定更加高度导电的层的益处。

[0060] 在电致变色的领域中已知, 当向元件施加电势时, 镜子或窗户可能不均匀地变暗。不均匀变暗源自沿 EC 元件中的固态 EC 材料流体或凝胶的电势的局部差异。跨过元件的电势随电极的表面电阻、母线配置、EC 介质的导电率、EC 介质的浓度、电极之间的单元间隔或间距和到母线的距离而改变。对于该问题常提出的方案是使得构成电极的涂层或层更厚, 由此减小它们的表面电阻并使得元件能够更迅速地变暗。如下面讨论的那样, 存在给予的限制这种过分简化的方法解决问题的实际不利结果。在许多的情况下, 不利结果使得 EC 元件不适于给定的应用。在本发明的至少一个实施例中, 说明解决随电极层简单变厚出现的问题并导致 EC 元件具有更快、更均匀的变暗特性的改进的电极材料、制造所述电极的方法和母线配置。

[0061] 在典型的内部镜子中, 母线与长度维度平行地行进。这是要使跨过电极之间的部分的电势降最小化。镜子还一般包含高表面电阻透明电极和低表面电阻反射器电极。镜子的变暗在高表面电阻电极的母线附近最迅速, 而在两个电极之间的一些中间位置上最慢。

在低表面电阻电极的母线附近,将具有这两个值之间的变暗速率。当在两个母线之间移动时,存在有效电势的变化。在两个较长的平行的母线在其间具有相对较短的距离的情况下(母线之间的距离小于母线的长度的一半),镜子将以“遮光帘(window shade)”的方式变暗。这意味着镜子在一个母线附近更迅速地变暗,并且变暗看起来以逐渐的方式在两个母线之间移动。一般地,在部分的中间处测量变暗速率,并且,在镜子具有大于 2 的宽高比的情况下,变暗速率的任何不均匀性是相对很小的。

[0062] 随着镜子的尺寸的增加以及随之而来的母线之间的距离的增加,跨过各部分的变暗速率的相对差异也增加。当为外部应用设计镜子时,这样可能会恶化。可耐受这种苛刻环境的金属一般具有比适用并且常用于内部镜子应用中的诸如银或银合金的金属低的导电率。外部应用的金属电极因此可具有达 6ohm/sq 的表面电阻,而内部镜子可具有 $< 0.5\text{ohm/sq}$ 的表面电阻。在其它的外部镜子应用中,出于各种光学要求,透明电极的厚度可能会受限。在最常见的使用中,诸如 ITO 的透明电极常限于 $1/2$ 波长厚(wave thickness)。这种限制是由于这里讨论的 ITO 的性能,而且由于与制成较厚的 ITO 涂层有关的费用。在其它的应用中,涂层限于 $1/2$ 波长厚的 80%。这两个厚度限制将透明电极的表面电阻限于大于用于 $1/2$ 波长的约 12ohm/sq 并小于用于作为 $1/2$ 波长涂层的 80% 的涂层的 $17 \sim 18\text{ohm/sq}$ 。金属和透明电极的更高的表面电阻导致更慢、更加不均匀的变暗镜子。

[0063] 可以根据电路从 EC 元件的分析估计变暗速率。以下的讨论关于跨过元件具有均匀的板电极的涂层。平行电极之间的任何位置上的电势只是各电极的表面电阻和 EC 介质的电阻的函数。在以下的表 1 中,连同最大和最小电势之间的差值一起给出跨过电极之间的元件的平均电势。该例子用于在平行的母线之间具有 10cm 间隔、具有 180 微米单元间隔、具有 1.2 伏驱动电压和 $1000000\text{ohm} \cdot \text{cm}$ 流体电阻率的元件。对顶部和底部电极表面电阻的六种组合进行比较。

[0064] 表 1

[0065]

	例子 1	例子 2	例子 3	例子 4	例子 5	例子 6
顶板表面电阻 (ohm/sq)	17	17	12	12	9	9
底板表面电阻 (ohm/sq)	5	0.5	5	0.5	5	0.5
电极之间的距离 (cm)	10	10	10	10	10	10
单元间隔 (um)	180	180	180	180	180	180
流体电阻率 (ohm*cm)	100000	100000	100000	100000	100000	100000
驱动电势 (V)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
有限元宽度 (cm)	1	1	1	1	1	1
阳极上的电势 (V)	1.168	1.197	1.168	1.197	1.168	1.197
阴极上的电势 (V)	1.096	1.096	1.125	1.125	1.143	1.143
平均电势 (V)	1.131	1.145	1.146	1.160	1.155	1.169

[0066] 变暗的速度在与最高表面电阻电极的电接触上最高,并且与该位置上的有效电势有关。邻近该电接触(或在别处)的有效电势越高,镜子的平均变暗将越快。当跨过部分的电势尽可能地高时,将出现最快的总变暗时间。这将以加速的速度驱动电化学反应。顶部和底部衬底上的涂层的板电极在确定电极之间的有效电势中起作用,但是,从表中可以看出,高表面电阻电极起更关键的作用。在现有的电化学技术中,几乎排他地通过降低低电阻电极的表面电阻驱动改进。这是因为诸如银的材料的使用给出实质的益处并且实现起来是相对容易的。

[0067] 在本领域中,众所周知,随着驱动电势的增加,总速度可增加,但是趋势与驱动电路无关,将是恒定的。还已知给定电压下的电流汲取(current draw)影响变暗均匀性。可以通过调整单元间隔、浓度或 EC 材料的选择改善均匀性,但是使用这些调整的均匀性的改善常常对变暗速度、清洁速度或变暗和清洁速度具有负面的影响。例如,增加单元间隔并减小流体浓度将减小电流汲取并将由此改善均匀性,但是清洁时间将增加。因此,必须适当地设定层的表面电阻以同时获得变暗的速度和变暗的均匀性。优选地,透明电极的表面电阻应小于 11.5ohm/sq、优选小于 10.5ohm/sq 并最优选小于 9.5ohm/sq,并且,由于下面讨论的光学要求,因此,在一些实施例中,透明电极的厚度应小于约半波光学厚度。反射器电极应小于约 3ohm/sq、优选小于约 2ohm/sq 并最优选小于 1ohm/sq。这样构建的镜子或 EC 元件还将具有相对均匀的变暗,使得最快和最慢变暗速率之间的变暗时间差小于因子 3、优选小于因子 2、最优选小于因子 1.5。以下讨论能够实现这些快速、均匀变暗元件的新颖、高性能、低成本的材料。

[0068] 在其它的应用中,具有两个相对平行的母线可能是不实际的。这可能是由于与外部镜子共同的不均匀的形状。在其它的情况中,可能希望具有与低电阻电极的点接触。点接触可使得能够最小化或消除在一些应用中使用的激光删除线。点接触的使用简化镜子结

构的一些方面或者对于这些方面来说是优选的,但它使得难以实现跨过部分的相对均匀的电势。沿低电阻反射器电极消除相对较长的母线有效地增加电极的电阻。因此,需要母线和涂层表面电阻值的新颖的组合以获得快速均匀的变暗。

[0069] 如上所述,本领域技术人员会预期在金属反射器电极上会需要极低的表面电阻值以实现点接触方案。出乎意料的是,发现透明电极必须具有较低的表面电阻以改善均匀性。表 2 表示均匀性实验的结果。在该试验中,我们制成约 8 英寸宽乘以 6 英寸高的溶体相 EC 元件。这里讨论的元件设计的益处主要关于较大的元件。较大的元件被定义为从观察区域的边缘上的任意点的边缘到几何中心的最小距离大于约 5cm 的元件。当该距离大于约 7.5cm 时,缺少均匀性变暗变得更加有问题,并且,当该距离大于约 10cm 时,变得更加有问题。如表 2 所示的那样,透明电极 (ITO) 和金属反射器的表面电阻变化。用点接触制成与金属电极的接触。通过约 1 英寸长的 Ag 糊剂线使用诸如所谓的 J 夹子的夹子接触 (clip contact) 以沿镜子的短长度边中的一个提供与金属反射器的电接触。沿与点接触相对的一个边并且沿镜子的两个长边继续向下距离的三分之一,通过 Ag 糊剂制成与透明电极的电接触。在镜子的三个位置上测量变暗时间 (T5515)。位置 1 接近点接触,位置 2 处于透明电极母线的边缘上但与点接触相对,位置 3 处于镜子的中心。T5515 时间 (单位为秒) 是镜子从 55% 反射率变为 15% 反射率所花费的时间。最大反射率是镜子的最大反射率。 $\Delta T5515$ 是点 1 和点 2 之间或点 2 和点 3 之间的时间差。这是镜子上的最快位置和其它两个位置之间的变暗速率差的量度。随着变暗变得更均匀,这些数值变得更接近。定时因子是给定位置上的变暗时间除以最快位置上的时间的结果。它与任何给定位置上的绝对速率无关地表明不同位置之间的时间的相对换算。如上所述,优选具有小于 3、优选小于 2 并最优选小于 1.5 的定时因子。从表 2 可以看出,对于该特定的镜子配置,当 ITO 表面电阻为 14ohm/sq 时,我们没有获得定时因子 3。ITO 具有 9 欧姆每平方的所有三个例子具有小于 3 的定时因子。镜子读数的中心是最偏离最快位置的位置。对于该数据进行的统计分析令人意想不到地揭示,ITO 表面电阻是对定时因子有贡献的唯一的因素。通过使用统计模型,对于本实施例,需要小于约 11.5ohm/sq 的 ITO 表面电阻以具有 3.0 或更小的定时因子。通过使用相同的统计模型,对于该镜子配置,要使定时因子小于 2.0,ITO 必须具有小于 7ohm/sq 的表面电阻。即使定时因子不受第三表面反射器的表面电阻影响,总变暗速率也受影响。当所述反射器的表面电阻小于或等于 2ohm/sq 并且 ITO 为约 9ohm/sq 时,在中心中该镜子的变暗速率小于 8 秒。该值大致地与具有常规的总线配置的类似尺寸的镜子对应。因此,通过降低 ITO 的表面电阻,用相对较高的表面电阻反射器实现点接触。

[0070] 表 2

[0071]

反射器 ohm/sq	ITO ohm/sq	测量 位置	最大反 射率	T5515	$\Delta T5515$	定时 因子
0.5	9	1	55.3	3.7	1.3	1.6
0.5	9	2	55.5	2.3		
0.5	9	3	55.3	6.0	3.7	2.6
1	9	1	56.0	5.4	2.3	1.7
1	9	2	56.0	3.1		
1	9	3	56.0	7.2	4.1	2.3
2	9	1	55.8	5.0	1.9	1.6
2	9	2	55.9	3.1		
2	9	3	55.9	7.8	4.6	2.5
0.5	14	1	56.5	5.6	2.8	2.0
0.5	14	2	56.6	2.9		
0.5	14	3	56.5	10.2	7.3	3.6
1	14	1	57.6	6.8	3.4	2.0
1	14	2	57.6	3.4		
1	14	3	57.5	12.2	8.8	3.6
2	14	1	57.3	8.4	4.4	2.1
2	14	2	57.5	4.0		
2	14	3	57.4	14.0	9.9	3.5

[0072] 在另一组实验中详述 ITO 的表面电阻在变暗的均匀性和速度中的令人意想不到的作用。在这些实验中,与在本例子中为 ITO 的较高表面电阻电极的母线接触的长度沿镜子的边进一步向下延伸并且在一些情况下甚至延伸到镜子的底边上。表 3 表明母线长度的变化对于均匀性的影响。在这些试验中,除了注明的以外,元件形状和配置与表 2 的相同。接触百分比是 ITO 接触的母线长度与周界的总长的百分比比较。母线比是相对于约 2cm 或更小的小反射器接触的 ITO 接触的长度。

[0073] 来自表 3 的数据描述了增加更高表面电阻电极的母线长度会大大改善均匀性。对于 2ohm/sq 反射器,从 40%到 85%增加母线接触的长度会将定时因子从 2.4 提高到 1.7。对于 0.5ohm/sq 反射器,ITO 母线长度的从 40%到 85%的同样变化将定时因子从 3.2 提高到 1.2,并且大大改善变暗速率。应当注意,具有较低表面电阻反射器的元件一般比可比的 2ohm/sq 的情况变暗得快,但是,如定时因子表明的那样,具有较短的 ITO 接触的 0.5ohm 的情况的均匀性实际上较差。对于 ITO 增加母线长度对于具有 0.5ohm/sq 反射器的元件是特别有帮助的。

[0074] 当接触百分比增加时,最快和最慢变暗的位置也可以改变。在本例子中,更高的接触百分比大大改善位置 1 和位置 3 上的变暗时间以及相应的定时因子。

[0075] 表 3

[0076]

接触百分比	母线比	反射器 ohm/sq	ITO ohm/sq	测量 位置	最大反 射率	T5515	Δ T5515	定时 因子
85	20	2	9	1	57.0	2.9		
85	20	2	9	2	57.0	3.7	0.8	1.3
85	20	2	9	3	57.3	4.8	1.9	1.7
58	13	2	9	1	56.6	3.4		
58	13	2	9	2	57.2	3.5	2.2	1.0
58	13	2	9	3	57.5	5.6	2.2	1.6
40	9	2	9	1	56.9	8	4.6	2.4
40	9	2	9	2	57.3	3.4		
40	9	2	9	3	57.4	8.2	4.8	2.4
85	20	0.5	9	1	56.0	3		
85	20	0.5	9	2	56.2	3		
85	20	0.5	9	3	56.1	3.5	0.5	1.2
58	13	0.5	9	1	55.8	4	1.5	1.6
58	13	0.5	9	2	56.1	2.5		
58	13	0.5	9	3	56.0	3.5	1	1.4
40	9	0.5	9	1	55.5	8.2	5.6	3.2
40	9	0.5	9	2	55.8	2.6		
40	9	0.5	9	3	56.0	4.9	2.3	1.9

[0077] 这些实验表明,当与低表面电阻电极一起使用短母线时,增加到相对电极的母线长度以改善均匀性是有益的。因此,在理想情况下,对于大镜子来说,我们优选母线的长度的比大于 5 : 1、较优选大于 9 : 1、更加优选大于 13 : 1、最优选大于 20 : 1,以获得低于 3 的定时因子。我们还发现,与较小的母线的长度无关,通过增加到较高表面电阻电极的母线的长度以获取优选大于约 58% 并且更加优选大于约 85% 的接触百分比,均匀性提高。典型的大的 EC 镜子具有小于 50% 的接触百分比。

[0078] 这些发现不仅对于具有不透明反射器的镜子来说是十分关键的,而且对于使用半透射半反射性反射器的镜子来说也是更加关键的。为了具有半透射半反射性的涂层,金属必须被减薄到透明点。因此,较薄的金属具有越高的表面电阻值。在本发明的至少一个实施例中,光电元件包含用具有这里教导的可任选的点接触母线配置的常规母线配置快速、均匀地变暗。以下说明特别适于补充以上说明的母线配置的新颖的半透射半反射性的涂层。

[0079] 为了使得电致变色镜子能够在其整个区域上均匀变暗或者首先从其中心(在这里出现大多数的前灯强光)然后向外向着观察区域的顶部和底部变暗,还可在不透明的覆盖层或不透明的层的叠层下面对导电率进行图案化。在此加入作为参考的 Tonar 等人的美国专利申请 20040032638A1 “Electrochromic devices with thin bezel-covered edge” 提到“低表面电阻涂层可被设置在接近相关的电接触或周界区域周围的区域中,并允许表面电阻随着到电接触的距离的增加而增加”,并声明“当利用点接触时,这是特别适用的”。当电致变色元件没有施加到它上面的电压时,一般会希望在反射器中提供没有任何或非常小的可见对比度的以欧姆为单位的对比度。

[0080] 为了在电致变色器件的更加和较少高度导电的区域之间获得足够的对比度以使得某些区域能够优先变暗,可能必须在叠层中包含非金属的材料。这是因为,反射性更强的

金属和合金的不透明的层或叠层趋于足够导电,以在不在它们下面补充更加高度导电图案的情况下在汽车电致变色镜子中提供可接受的变暗特性。包含半金属的这种材料叠层的一个例子是与在此加入作为参考的美国专利 5535056 “Method for making elemental semiconductor mirror for vehicles” 中说明的材料叠层类似地构建的材料叠层,其中,不透明的硅层会被约四分之一波长光厚度的氧化铟锡覆盖、再被 20 ~ 25nm 的硅覆盖、再被约 20nm 的氧化铟锡覆盖。这种不透明的涂层叠层可具有位于其下面的图案对其前面的外观具有最小影响的添加材料。该叠层还可以是到处足够导电的,以不损失该图案化的优点。另外,如果发现当以约 1400 埃的厚度在通常产生约 12ohm/sq 的条件下淀积时 ITO 仍具有太强的导电性,那么可通过调整工艺条件或通过改变铟锡比使得该 ITO 的导电性降低。

[0081] 用不同的第三表面涂层叠层和导电图案制成具有图 5f 和图 7 的几何结构的根据在 US20040032638A1 中说明的原理构建的元件,该元件沿顶部、下边缘和左边缘以及大致在右边缘的中间制成的点接触上具有导电性环氧树脂。当提到整个第三表面时,指的是任何激光作用之前的表面,该激光作用用于产生根据共同受让的美国专利申请 20040022638A1 的结构所需的绝缘区域。

[0082] 使在整个观察区域之上具有 1/2ohm/sq 第三表面反射器的元件与在跨过被不透明的层覆盖的元件的中心的 1/2 英寸或 1 英寸或 2 英寸的条带中具有 1/2ohm/sq 的那些相比较,使得在观察区域的剩余部分中存在 4ohm/sq 的导电率,并且在明亮状态中存在元件的相当均匀的外观。在使元件变暗时,元件的中心与具有导电率的对比区域的边缘相比变暗迟延的趋势稍微减小。

[0083] 为了具有更高水平的导电率对比度,使得元件的结构与前面的图中的那些类似,但是,在第三表面上,分别为约 12ohm/sq 和 40ohm/sq 的 ITO 具有跨过单件的中心放置的 2 英寸的银的导电条带,该导电条带然后覆盖有透明导电氧化物的闪光层(用于处理耐久性)。在被制成完全的电致变色器件之后,元件被放在镀银的一片玻璃上,使得,在评价变暗特性时,会在相对透明的具有 12ohm/sq 和 40ohm/sq 的 ITO 的区域后面存在强度与银条带类似的反射器。可以看出,当在这些条件下观察时,与具有 12ohm/sq 对 1/2ohm/sq 对比区域的元件相比,在第三表面上具有 40ohm/sq 对 1/2ohm/sq 对比区域的器件当变暗时具有更少的虹彩效应(iris effect)。

[0084] 除了在第三表面上使用添加的涂层之外,按照前一段落制成元件。这些涂层包含:添加的导电氧化物的闪光层(放在那里用于在处理包含的真空在涂敷过程中被打破时进行粘接)、约 30nm 的硅、约 60nm 的 ITO、另一 20nm 的硅和 10nm 的 ITO。硅层可能会易于表面氧化,该表面氧化在某些 EC 元件中会形成表面氧化物,该表面氧化物然后妨碍变暗的均匀性和一致性。可以使用这里作为闪光层或外覆层说明的 ITO 或其它的 TCO 或其它材料以禁止所述氧化物的形成或负面影响。当通过四点探针测量时,以 40ohm/sq 的初始层(按照前面的例子)开始的那些元件具有得到的第三表面导电率,该导电率在顶部和底部区域(按照图 5f 和图 7)中为约 24ohm/square 并在中心区域中为 < 1ohm/square。以 12ohm/sq 的初始 ITO 层开始的元件在顶部和底部区域中具有 10 ~ 12ohm/square。按照前面的例子,具有更高的欧姆对比度的元件具有最少的虹彩效应或最大的中心到边缘变暗趋势。当使用 D652 度观测器时,这些元件还在不加电状态下具有以下的光学特性。

[0085]

L^* a^* b^* Y

[0086]	较高的欧姆对比度 (50ohm 基层)	76	-5	4	50
[0087]	较低的欧姆对比度 (12ohm 基层)	75	-3	5	51

[0088] 还可通过第二表面透明导电 (叠层) 或第三表面反射 (叠层) 中的较细的删除线 (deletion line) 以及通过如这里别处说明的那样对涂层的厚度分级, 获得电致变色器件的某些区域的优先变暗。当作为例子使用激光删除时, 一般地, 随着减小激光的操作波长, 能够产生更细的激光线。已通过使用波长为 355nm 的 UV 激光制成了 15 微米宽的删除线。这些线仍是可辨别的, 但辨别起来比通过使用更长波长的激光制成的那些难得多。随着更短波长的激光继续变得更容易得到, 可以相当期待在汽车镜子的正常条件下在观察区域中在外观上不令人反感的删除线将是可能的。

[0089] 当在跨过图 5f 和图 7 的中心指示的多个线或多个线的多个部分上存在将变为元件的第三表面的涂层叠层的删除并然后根据现有的技术构建元件使得在该部分的一个边缘以及在元件的其它三个边上使用的导电环氧树脂上存在相对较小的接触时, 变暗特性受到影响...

[0090] 在 1/2ohm/sq 反射器电极上对于在图 5f 和图 7 所示的元件内部表示的两个线制成通过激光得到的删除图案如下:

[0091] 1) 在从玻璃的边缘延伸到距离玻璃的边缘 15cm 的位置的细线中存在涂层的完全删除。

[0092] 2) 跨过该部分的整个宽度在 8mm 删除和 2mm 未烧蚀的重复图案的细线中存在涂层的完全删除。

[0093] 3) 在从玻璃的边缘延伸到距离边缘 14cm 的位置的细线中存在涂层的完全删除, 然后是跨过该部分的剩余部分的 5mm 未烧蚀和 5mm 删除的重复图案的删除。

[0094] 4) 除了沿线的约 5cm 和 10cm 上的 0.4mm 的 2 个未烧蚀段以外, 在从玻璃的边缘延伸到距离边缘 15cm 的位置的细线中存在涂层的完全删除。

[0095] 当与没有任何删除线的类似部分相比时, 这些元件当变暗时表现出一些乃至基本上很少的“虹彩效应”。在具有删除线的图案中, 图案 4 的整体外观是最佳的并且也变暗。尽管所有这些图案会需要调整以得到可接受的变暗外观, 但已示出了向着希望的变暗特性的移动。

[0096] 参照图 8a, 示出后视镜元件的一部分的剖视图, 该后视镜元件包含通过主密封材料 878a 以相互分开的关系被固定以在其间形成室腔的具有淀积于第二表面上的基本上透明的导电材料的至少一个层 808a 的第一衬底 802a 和具有淀积于第三表面上的材料的叠层的第二衬底 812a。在至少一个实施例中, 光电介质 810a 位于所述的室腔内。在至少一个实施例中, 材料的第三表面叠层包含下层 818a、导电电极层 820a、金属层 822a 和在金属层和主密封材料下面具有交迭部分 883a 的导电接头片部分 882a。应当注意, 导电接头片部分 882a 可替代性地被淀积于金属涂层 822a 之上以产生交迭部分。在至少一个实施例中, 下层是二氧化钛。在至少一个实施例中, 不使用下层。在至少一个实施例中, 导电电极层是铟锡氧化物。在至少一个实施例中, 省略导电电极层。在至少一个实施例中, 省略导电电极层并且下层是二氧化钛或诸如碳化硅的具有相对较高的折射率 (即, 折射率比 ITO 高) 的一些其它的基本上透明的材料的较厚的层。在至少一个实施例中, 导电接头片部分包含铬。应当理解, 导电接头片部分可包含根据层次序很好地粘接于玻璃和 / 或其它叠层或环氧树脂

上并抵抗车用镜子试验条件下的侵蚀的任何导电材料。可以理解,当材料的第三表面叠层或叠层内的至少易受侵蚀的那些层保持在由主密封材料的外缘限定的区域内时,元件基本上免于与第三表面侵蚀有关的问题。应当理解,假如加入诸如导电环氧树脂或外涂层的保护性外涂层或密封剂,那么易受侵蚀的层或多个层可延伸到主密封材料外面。应当理解,材料的第一、第二、第三和第四表面层或叠层中的任一个可以如这里或这里在其它地方作为参考加入的文献公开的那样。应当理解,与导电电极相比,导电接头片部分提高导电率;只要导电电极层具有足够的导电率,那么导电接头片部分是可选的。在至少一个实施例中,导电电极层除了提供希望的导电率以外还给予相应的反射光线的希望的颜色特定特性。因此,当省略导电电极时,通过下层材料规范控制颜色特性。

[0097] 转到图 8b,示出后视镜元件的一部分的剖视图,该后视镜元件包含通过主密封材料 878b 以相互分开的关系被固定以在其间形成室腔的具有淀积于第二表面上的基本上透明的导电材料的至少一个层 808b 的第一衬底 802b 和具有淀积于第三表面上的材料的叠层的第二衬底 812b。在至少一个实施例中,光电介质 810b 位于所述的室腔内。在至少一个实施例中,材料的第三表面叠层包含下层 818b、导电电极层 820b、金属层 822b 和主密封材料下面的导电接头片部分。在至少一个实施例中,在金属层和导电接头片部分之间限定空腔区域 883c,导电电极在其间提供电连续性。在至少一个实施例中,下层是二氧化钛。在至少一个实施例中,不使用下层。在至少一个实施例中,导电电极层是铟锡氧化物。在至少一个实施例中,导电接头片部分包含铬。应当理解,导电接头片部分可包含根据层次序很好地粘接于玻璃和 / 或其它叠层或环氧树脂上并抵抗车用镜子试验条件下的侵蚀的任何的导电材料。可以理解,当材料的第三表面叠层或叠层内的至少易受侵蚀的那些层保持在由主密封材料的外缘限定的区域内时,元件基本上免于与第三表面侵蚀有关的问题。应当理解,材料的第一、第二、第三和第四表面层或叠层中的任一个可以如这里或这里在其它地方作为参考加入的文献公开的那样。

[0098] 转到图 8c,示出后视镜元件的一部分的剖视图,该后视镜元件包含通过主密封材料 878c 以相互分开的关系被固定以在其间形成室腔的具有淀积于第二表面上的基本上透明的导电材料的至少一个层 808c 的第一衬底 802c 和具有淀积于第三表面上的材料的叠层的第二衬底 812c。在至少一个实施例中,光电介质 810c 位于所述的室腔内。在至少一个实施例中,基本上在整个第三表面上淀积第一金属层 818c。在至少一个实施例中,在第一金属层之上淀积第二金属层 820c,使得第二金属层的外缘位于由主密封材料 878c 的外缘限定的区域内。在至少一个实施例中,第一金属层包含铬。在至少一个实施例中,第二金属层包含银或银合金。应当理解,材料的第一、第二、第三和第四表面层或叠层中的任一个可以如这里或这里在其它地方作为参考加入的文献公开的那样。

[0099] 转到图 8d,示出具有基本上处于光传感器或信息显示器的前面的小孔 (eyehole) 822d1 的材料的叠层的第二衬底 812d。在至少一个实施例中,第一金属层 818d 在小孔区域中具有空腔区域。在至少一个实施例中,第二金属层 820d 在小孔区域中具有空腔区域。在至少一个实施例中,设置第三金属层 822d。在至少一个实施例中,在小孔区域中只淀积第三金属层。在至少一个实施例中,第一金属层包含铬。在至少一个实施例中,第二金属层包含银或银合金。在至少一个实施例中,第三金属层包含薄的银、铬或银合金。应当理解,材料的第一、第二、第三和第四表面层或叠层中的任一个可以如这里或这里在其它地

方作为参考加入的文献公开的那样。

[0100] 转到图 9a ~ 9k, 示出用于选择性地接触第二和第三表面导电电极部分 922、908 的特定部分的各种选项。可以理解, 图 7 的配置导致导电材料接触第二和第三表面导电电极部分中的每一个的至少一部分。应当理解, 所示的接触配置可以以任何的方式相对于元件旋转。

[0101] 图 9a 示出的元件构造包含具有材料 908a 的第二表面叠层的第一衬底 902a 和具有材料 922a 的第三表面叠层的第二衬底 912a。材料的第三表面叠层被示为具有隔离区域 983a, 使得材料的第三表面叠层的与导电环氧树脂 948a 接触的一部分与材料的第三表面叠层的剩余部分隔开。第一和第二衬底通过主密封材料 978a 以相互隔开的关系被保持。应当理解, 元件的另一侧可具有用于在观察区域内提供与材料的第三表面叠层的接触的与材料的第二表面叠层相关的类似的隔离区域。应当理解, 材料的第二或第三表面叠层中的任一个可以是在这里其它地方以及这里作为参考加入的文献中说明的单层材料。

[0102] 图 9b 示出的元件构造包含具有材料 908b 的第二表面叠层的第一衬底 902b 和具有材料 922b 的第三表面叠层的第二衬底 912b。第一和第二衬底通过主密封材料 978b 以相互隔开的关系被保持。导电环氧树脂 948b 与材料的第三表面叠层接触并通过绝缘材料 983b 与材料的第二表面叠层电绝缘。应当理解, 元件的另一侧可具有用于在观察区域内提供与材料的第三表面叠层的接触的与材料的第二表面叠层相关的类似的隔离区域。应当理解, 材料的第二或第三表面叠层中的任一个可以是在这里其它地方以及这里作为参考加入的文献中说明的单层材料。

[0103] 图 9c 示出的元件构造包含具有材料 908c 的第二表面叠层的第一衬底 902c 和具有材料 922c 的第三表面叠层的第二衬底 912c。第一和第二衬底通过主密封材料 978c 以相互隔开的关系被保持。材料的第二表面叠层向着第一衬底的边缘延伸到主密封材料外面, 使得它与第一导电环氧树脂或第一焊料 948c1 电接触。材料的第三表面叠层向着第二衬底的边缘延伸到主密封材料外面, 使得它与第二导电环氧树脂或第二焊料 948c2 电接触。应当理解, 元件的另一侧可具有用于在观察区域内提供与材料的第三表面叠层的接触的与材料的第二表面叠层相关的类似的隔离区域。应当理解, 材料的第二或第三表面叠层中的任一个可以是在这里其它地方以及这里作为参考加入的文献中说明的单层材料。

[0104] 图 9d 示出在元件的与第三表面电接触 948d2 相对的一侧上制成的第二表面电接触 948d1。图 9e 示出在元件的一侧制成的第二表面电接触 948e1 和在元件的一端制成的第三表面电接触。图 9f 示出在一侧并且连续地用元件的一端制成的第二表面电接触 948f1 和在相对一侧并且连续地用元件的相对一端制成的第三表面电接触 948f2。图 9g 示出在元件的相对的两侧制成的第二表面电接触 948g1 和在元件的一端上制成的第三表面电接触 948g2。图 9h 示出在元件的相对的两侧制成的第二表面电接触 948h1 和在元件的相对的两端上制成的第三表面电接触 948h2。图 9i 示出连续地在元件的相对的两端和一侧上制成的第二表面电接触 948i1 和在元件的一侧制成的第三表面电接触 948i2。图 9j 示出连续地在相对的两端、完全地在一侧并且在第二侧上的至少一部分上制成的第二表面电接触 948j1 和在元件的一侧制成的第三表面电接触 948j2。应当理解, 在至少一个实施例中, 较长的电接触与具有材料的最高表面电阻叠层的表面对应。应当理解, 电接触可通过导电环氧树脂、焊料或导电粘合剂。

[0105] 图 9k 示出的元件包含具有材料 908k 的第二表面叠层的第一衬底 902k 和具有材料 922k 的第三表面叠层的第二衬底 912k。第一和第二衬底通过周界第一和第二主密封 948k1、948k2 以相互隔开的关系被保持。第一主密封用于使得与材料的第二表面叠层电接触,第二主密封用于使得与材料的第三表面叠层电接触。第一和第二主密封以相互分开的关系保持第一和第二衬底,并且优选两个主密封均基本上处于各衬底的边缘的外面。

[0106] 用于与光电元件的电极或诸如 J 夹子或 L 夹子的接触夹建立电连接的另一种方法是通过固相焊接过程。导线接合是在电子工业中用于在电子部件(通常是 IC 芯片和芯片载体)之间建立可靠的互连的焊接过程。在 Nordic Electronics Packaging Guidelines 中的 Zonghe Lai 和 Johan Liu 的 Chapter A 中说明了导线接合过程。由导线接合制成的电互连使用金属导线或带子以及热、压力和 / 或超声能量的组合以将导线或带子焊接到相关的金属表面上。一般地,通过使用特殊的楔形体或毛细管接合工具焊接导线或带子。典型的接合过程使用热和 / 或超声能量,并且一般归入三个主要的类别:热压缩接合、超声接合和热声接合。被接合的导线可以在接合上终止,或者,可以用连续的导线制成多个接合。常见的形式的导线接合包含球形接合、楔形接合和针脚式接合。由许多不同的金属和合金制成的导线和带子可被导线接合,包括铝、金、银、铜和它们的合金。这些导线可与涂敷有金属层的许多金属或衬底接合,这些金属层包含但不限于金、银、镍、铝和由这些金属制成的合金的金属层。在与光电元件的电极接合的情况下,优选的衬底是玻璃,并且优选的金属淀积过程是通过诸如磁控管溅射 (magnetron sputtering) 的物理汽相淀积过程。可以在导线接合的金属层和玻璃之间施加诸如铬、钼、镍铬铁合金或镍的(一个或多个)胶合层,以获得可接受的粘附性。淀积的金属层厚度可以为 5 埃~1000 微米。更优选金属层厚度为 100 埃~1 微米,并且,最优选金属层厚度为 200~1000 埃。导线直径或带子厚度可为 10~250 微米,优选 25~100 微米的直径或厚度,最优选 50~70 微米的直径或厚度。在至少一个实施例中,连续的导线可以沿衬底的周缘被楔形或针脚式接合到诸如电致变色镜子的第二表面上的铬环上。可通过将导线或带子焊接到夹子并然后将杯状体圈到衬底并将其焊接到相关的电极上,将导线或带子母线电连接到诸如镍 J 或 L 夹子的夹子上。导线或带子可开始于金属夹子上,并沿 EC 电极前进,或者沿 EC 电极开始并圈到夹子并回到电极。在至少一个实施例中,为了器件的可靠性和均匀的着色,优选具有到相关的电极和 / 或从 EC 电极到相关的电接触夹的冗余的焊接连接。可以以 0.005~10 英寸、优选 0.040~2 英寸、最优选 0.100~0.50 英寸的间隔制成与衬底的多个焊接的连接。可以通过在密封剂中封装导线和焊缝使焊接的导线或带子母线免受损伤。优选的方法是通过在相关元件的周界密封中封装导线 / 带子和焊接的接合保护母线。优选在化学上与包围器件中的母线(在周界密封内)的 EC 介质相容的金属导线 / 箔片。导线母线还可被用于增加元件内的相关电极的导电率。直径为 75 微米或更小的导线对于人眼来说是不容易辨认的。由于是室温或低温过程、不需要后固化或后处理操作、很好地建立的技术被证明具有可靠性、以及可以迅速地建立接合(每个接合约 100 毫秒),因此,从制造的观点看,焊接的导线接合是有吸引力的。

[0107] 导线接合也可被用于使电子部件与元件的衬底表面电连接。例如,许多金属在用作元件中的阴极而不是阳极时在电化学上是稳定的。希望诸如通过二极管提供保护,以在极性相反时限制 EC 器件的操作(以下参照图 11a~11c 详细讨论这一点。)诸如表面安装二极管的电部件可通过导线接合被固定到衬底或母线夹上并与衬底和 / 或夹子电连接。在

另一实施例中,作为发信号或报警系统的一部分的发光二极管(LED)可以例如以芯片的形式被固定到相关的衬底上,并与通过蚀刻、掩盖(masking)或激光烧蚀对金属涂层进行图案化形成的衬底上的电路连接。一个、二个、三个或四个的这些LED或其它的电部件可被安装到衬底表面上的元件上或元件中。为了补偿电致变色物种的扩散速度的增加并在较宽的温度范围上维持良好的器件变暗性能,常常希望随着温度的升高增加施加到溶体相电致变色器件上的驱动电压。温度调制的可变电压驱动电路所需要的热敏电阻和电子部件可被安装到相关的衬底表面上并且通过导线接合与衬底上的金属涂层电连接。例子:铝线与玻璃衬底上的金属涂层接合如下:

[0108] 玻璃被清洗并且通过真空溅射涂敷有包含以下各层的约400埃厚的层:铬的第一层和镍的第二层(CN);铬的第一层和钨的第二层(CR);铬的第一层、钨的第二层和镍的第三层(CRN)。通过以下的设置使用Westbond Model 454647E导线接合机,将包含1%的硅的直径为0.00125英寸的铝合金导线(延伸率为1~4%,抗拉强度为19~21克)接合到涂敷金属的玻璃衬底上:

[0109]	设置	第一接合	第二接合
[0110]	“CN”粉末	175	150
[0111]	时间	30 毫秒	30 毫秒
[0112]	力	26 克	26 克
[0113]	“CRN”粉末	175	150
[0114]	时间	30 毫秒	30 毫秒
[0115]	力	26 克	26 克
[0116]	“CR”粉末	150	125
[0117]	时间	75 毫秒	100 毫秒
[0118]	力	26 克	26 克

[0119] 通过在接合之后以及在300°C下曝露1小时之后拉掉导线并测量力,评价导线的接合强度。

[0120] 导线接合平均拉拔强度:

[0121]		在接合之后	在300C烘焙之后
[0122]	“CN”	14.51 克	9.02 克
[0123]	“CRN”	19.13 克	8.2 克
[0124]	“CR”	12.42 克	8.7 克

[0125] 接合之后的主要失效是第一焊接的接合端部上的导线断裂。在烘焙之后,对于“CN”和“CRN”组来说,主要失效(main failure)是跨距中点上的导线断裂,对于“CR”组来说,主要失效是第一接合的端部上的导线断裂。该例子表明,对于玻璃上的典型溅射金属层可以制成多个可靠的焊接接合。

[0126] 图10一般示出可以在多乘客车辆中与窗户控制系统1008一起使用的可变透射率窗户1010,该窗户控制系统1008与可变透射率窗户1010电耦合用于控制可变透射率窗户1010的透射率状态。窗户控制系统1008包含与可变透射率窗户1010中的每一个耦合用于控制可变透射率窗户1010中的每一个的透射率的窗户控制单元1009。各窗户控制单元1009包含用于控制相关的可变透射率窗户1010的透射率状态的从属控制电路1070。各窗

户控制单元 1009 还被示为具有与从属控制电路 1070 耦合用于向从属控制电路 1070 提供用户输入以改变相关的可变透射率窗户 1010 的透射率状态的用户输入机构 1060。各窗户控制单元 1009 还被示为与用于向从属控制电路 1070、用户输入机构 1060 和可变透射率窗户 1010 提供电力的功率和接地线 1011 耦合。如图所示,从功率和接地线 1011 通过从属控制电路 1070 向可变透射率窗户 1010 提供电力。

[0127] 各窗户控制单元 1009 还被示为与窗户控制系统总线 1013 耦合。同样与窗户控制系统总线 1013 耦合的其它器件包含主控电路 1090 和它的电子器件 1092。主控电路 1090 被配置为监视通过窗户控制单元 1009 中的每一个在窗户控制系统总线 1013 上提供的信号并将总线上的控制信号提供给窗户控制单元 1009 中的每一个。主控电路 1090 包括包含逻辑的处理电路、存储器和总线接口电路以允许主控电路 1090 产生、发送、接收窗户控制系统总线 1013 上的信号以及对这些信号进行解码。在窗户控制单元 1009 中的每一个中包含的从属控制电路 1070 被配置为从用户输入机构 1060 接收希望的窗户透射率状态、并向可变透射率窗户 1010 提供电信号以将可变透射率窗户 1010 的透射率状态改变成用户通过用户输入机构 1060 请求的状态。从属控制电路 1070 还被配置为监视可变透射率窗户 1010 的各种特性,包括由可变透射率窗户 1010 消耗的电力以及可变透射率窗户 1010 的透射率状态。从属控制电路 1070 还包含用于从 / 向窗户控制系统总线 1013 接收 / 发送信号的电路。

[0128] 当与诸如氧化铟锡膜的透明导电氧化物相比较时,某些金属膜当被配置为阳极时是不稳定的。可以当通过从阳极上去除金属镀层、通过诸如氧化的金属表面中的化学变化、或从重配成更粗糙表面的可动金属原子变模糊的表面在电致变色器件中循环时证明这一点。一些金属和金属薄膜叠层和包含金属层的薄膜叠层将比其它的更耐受这些效应。尽管如此,仍可能希望采取步骤以保证第三表面反射器电极是阴极。

[0129] 在某些实施例中可能优选将材料加入对用作阳极敏感的第二表面透明电极中。在这种情况下,为了保护第二表面电极,可能优选将第三表面电极驱动为阳极并将第二表面电极驱动为阴极。

[0130] 对于车辆外部的电致变色镜,可能存在不直接与位于相关的内部镜子中的相关驱动电路连接的电源,这会在一定程度上使第三表面反射器电极为该镜子上的阳极的风险最小化(即,给定的外部镜子可包含独立的驱动电路)。但是,通过内部镜子供给(一个或多个)外部镜子的电力是常见的。在内部镜子和相应的外部镜子之间常常存在几个连接。当相关的反射器 / 电极不足以持久性地用作阳极时,从内部镜子到外部镜子的电力的极性反转从而使得器件的第三表面反射器电极为阳极的风险会是不可接受的。

[0131] 参照图 11a,具有与外部镜子元件 1102a 串联连接的二极管的电路 1101a 防止具有相反极性的电流流动并防止电致变色功能。器件当在正确的极性下操作时可具有折衷的性能,这种折衷的性能在于,当施加通常的电压而用于清洁的内部镜子电路上的电路短路时,镜子将变暗。因此,外部镜子元件将主要在带正电和带负电的物种在溶体中相互中和时放电,当它们释放到器件的导电表面时则不。这会导致器件的清洁速度大大变慢。

[0132] 图 11b 所示的电路 1100b 包含跨过外部镜子元件 1102b 附近的引线并联的二极管 1101b。如果向电路的该部分提供的电流的极性反转,那么将导致短路。电流然后将流过二极管而不是电致变色元件。通过内部镜子电路 1103b 检测短路情况,并且,电压被自动断

开。因此,即使当极性正确时允许镜子的适当操作,如果极性是相反的,该电路也完全禁用镜子的电致变色功能。

[0133] 但是,当二极管 1101c 与当过电流(短路)使电压反转时最初不停止施加电压的电路 1100c 耦合时,镜子元件 1102c 保持操作,并且适当的极性被传输到元件,使得反射器电极自动被重新连接为阴极。在该电路 1100c 中,当检测到过电流时,两个固态开关 1104c1、1104c2 被自动重新配置以沿相反的方向改变通过元件 1102c 的电流的方向。万一在该配置中检测到过电流,那么,由于一些其它的故障可能导致过电流汲取(excessive current draw),因此固态开关被重设并且对于元件的驱动被断开。

[0134] 图 11d 示出对相反的极性提供自动补偿的光电驱动电路的替代性配置。二极管 1101d1、1101d2、1101d3、1101d4 限定提供双电流路径的整流器桥。实际路径电流流动将一直具有光电元件 1102d 的阳极和阴极的希望取向。

[0135] 图 11a ~ 11d 的电路 1100a、1100b、1100c 和 1100d 被示为单一的外部镜子。如果希望不止保护单一外部镜子,那么希望的电路可这样被适应性改装。

[0136] 在与图 7 所示的光电元件类似的具有第四表面反射器(未示出)的光电元件中,当在透明导体 708 和 718 之间不存在电势差时,室腔 710 中的电致变色介质基本上是无色的或几乎是无色的,并且,进入的光(I_0)通过前方元件 702 进入、穿过透明涂层 708、室腔 710 中的电致变色介质、透明涂层 718、后方元件 712,并且,从该层反射出去并穿过器件向后行进并离开前方元件 702。应当理解,上述的针对可变透射率窗户的本发明的各方面可以不包含反射层。在其它的实施例中,可以使用第三表面反射器/电极。一般地,没有电势差的反射图像(I_R)的大小为入射光强度(I_0)的约 45 ~ 85%。确切的值依赖于以下概述的许多变量,诸如,例如,来自前方元件的前面的剩余反射(I'_R)以及来自前方元件 702 和前方透明电极 708、前方透明电极 708 和电致变色介质、电致变色介质和第二透明电极 718、第二透明电极 718 和后方元件 712 之间的界面的二次反射。这些反射在本领域中是公知的,并且是由于光横过一种材料与另一种之间的界面时两者之间的折射率的差。当前方元件和后方元件不平行时,剩余反射(I'_R)或其它的二次反射将不与来自镜面的反射图像(I_R)重叠,并且,将出现双重图像(在这种情况下,观察者会看到在反射图像中实际存在的物体的数量看起来是双重的或三重的)。

[0137] 根据电致变色镜子是位于车辆内还是车辆外,存在对于反射光的强度大小的最小要求。例如,根据大多数汽车制造商的当前需求,内部镜子优选具有至少 40%的最小高端反射率,而外部镜子必须具有至少 35%的最小高端反射率。

[0138] 电极层 708 和 718 与例如图 10 ~ 11d 的有效对电致变色介质供电的电子电路连接,从而当跨过导体 708 和 718 施加电势时,室腔 710 中的电致变色介质变暗,使得入射光(I_0)随着向着反射器穿过并且随着它在被反射之后向后穿过而衰减。通过调整透明电极之间的电势差,优选的器件用作在较宽的范围上具有连续可变的透射率的“灰度级”器件。对于溶体相电致变色系统,当电极之间的电势差被去除或回零时,器件自发地返回与在施加电势之前器件具有的相同的、零电势的、均衡的颜色和透射率。对于制造电致变色器件还说其它的材料是可用的,并且,应当理解,不管使用哪种光电技术,本发明的各方面都是适用的。例如,光电介质可包含作为固态金属氧化物、氧化还原活性聚合物以及溶体相和固态金属氧化物或氧化还原活性聚合物的混合式组合的材料;但是,上述的溶体相设计代表当前

使用的电致变色器件的大多数。

[0139] 为了提供具有在保持低吸收的同时具有相对较低的表面电阻的第二表面透明导电氧化物的光电元件,进行了各种尝试。在上述的电致变色镜子以及在一般的电致变色窗户或光电器件中,透明导电层 708、718 常由氧化铟锡制成。其它的尝试集中于降低施加到相关的玻璃衬底上的 ITO 层的内在应力以使衬底的弯曲或翘曲最小化。其它的尝试是通过调整 ITO 层的四分之一或半波长厚度优化诸如反射率的光学性能,或使总体相关组件的重量最小化。但是,由于以前认识到的物理限制,因此同时优化上述的所有的光学和物理性能的努力鲜有成功。

[0140] 这样一种以前的优化给定电致变色组件的光学性能的方法是控制其中的电极的成分。具体而言,可以通过调整组件的反射电极的反射率获得某些光学性能。更具体地,通过控制包含反射电极的叠层的材料成分,可以增加其反射率,由此抵消相关的透明电极的相对吸收。但是,增加反射电极的反射率一般需要使用用于构造它的添加量的金属,诸如铯、钪、铬和银等。由于这些金属中的许多金属是相对较贵的,因此对于电致变色元件的其添加量令人不能接受地增加其成本。并且,许多低成本金属,虽然提高良好的反射性能,但与制造过程和 / 或诸如外部镜子组件和外部窗户组件的整体组件将经受的恶劣环境条件不相容。

[0141] 利用 ITO 电极的其它方法需要不互惠的几种光学和物理参数的平衡。例如,如下面详细讨论的那样,增加透明 ITO 导电层的厚度以实现低表面电阻会不利地影响与该层有关的吸收、四分之一和 / 或半波长点的位置以及施加了 ITO 层的衬底的弯曲。

[0142] 在本领域中公知,可以通过增加 ITO 层的厚度降低 ITO 层的表面电阻。但是,实现 ITO 层的厚度的增加伴随有该层的光吸收的不希望有的增加。并且,ITO 层的厚度的增加一般限于给定波长范围(一般以约 550nm 为中心)的半波长的整数倍,以使来自 ITO 层的外表面的相对反射率最小化。并且,增加 ITO 层的厚度会增加施加了 ITO 层的衬底的弯曲。众所周知,ITO 层包含施加到衬底上的内应力,该内应力当被施加到一些较薄的衬底上时,会导致这种衬底的弯曲。在很多应用中,衬底包含相对较薄的玻璃以减少玻璃的吸收并降低与其相关的重量,使得随着 ITO 层的厚度增加出现该不可接受的弯曲。在诸如用于飞机或建筑物中的窗户的大窗户的较大的应用中,这是特别普遍的。相关衬底的弯曲会影响整体组件内的两个电极之间的距离,由此影响清洁速度、颜色、组件在沿其表面的不同点上的相对均匀暗度或亮度,并且甚至对产生的多个反射图像而不是单一图像的造成光学畸变。以前的降低 ITO 层的内在应力的方法集中于用于制造电致变色元件的方法。在现有技术中已知的用于将 ITO 层施加到相关的衬底上的一种方法包含磁溅射。迄今为止,由于几种缺点,这些尝试仅是适度成功的,缺点之一是方法固有的物理限制,其例子是在增加压力时的 ITO 层的铺放的破坏,这导致 ITO 的集群。这种集群的 ITO 层表现出表面电阻、模糊和吸收的增加。

[0143] 在至少一个实施例中,提供一种光电元件,该光电元件利用具有降低了的表面电阻、降低了的吸收率和低应力的 ITO 层,同时获得整体组件的均匀暗度或亮度,同时降低整体组件的重量,以及实现这些方面的任意再组合或组合。

[0144] 在至少一个实施例中,提供一种光电元件,该光电元件具有相对降低了的表面电阻同时提供相对降低了的吸收率、相对减少了的施加了相关 ITO 层的相关衬底的弯曲,并

在降低其总重量的同时提供整体组件的相对均匀暗度或亮度。

[0145] 虽然这里利用一般的镜子组件以说明本发明的许多细节,但应注意,如这里别处讨论的那样,本发明的实施例同样适用于光电窗户的构造。图 6a ~ 6d 的内部镜子组件和图 5a ~ 5f 的外部后视镜组件可包含在加拿大专利 No. 1300945、美国专利 No. 5204778 或美国专利 No. 5451822 中示出和说明的类型的感测电子电路和能够感测强光和环光并向电致变色元件供给驱动电压的其它电路;在此加入这些专利的全部内容作为参考。

[0146] 如上所述,高性能的光电元件(镜子或窗户)要求第三表面上的电极和/或反射器和透明导电电极 708 提供从适度到较高的导电率,以提供均匀的总体着色、增加了的着色和清洁速度等。虽然通过使用第三表面反射器/电极实现了镜子元件的改善,但希望关于透明电极 708、718 的改善。如上所述,在通过降低表面电阻提高导电率的同时简单地增加 ITO 透明电极 708、718 的总体厚度对于电致变色元件的其它光学和物理性能具有有害的影响。表 4 示出 EC 元件的反射率随着改变具有不同光学常数的三种 ITO 涂层的 ITO 厚度而降低。本例子中的不同的 ITO 涂层具有不同的虚折射率(imaginary refractive index)。示例性元件结构包含 1.7mm 的玻璃、50nm 的 Cr、20nm 的 Ru、140 微米的 EC 流体、不同的 ITO 和 1.7mm 的玻璃。在表 4 中示出不同 ITO 层的厚度。在许多侧镜应用中,顾客规范要求反射率大于 55%。根据 ITO 的性能,厚度被限制,因此可行的表面电阻可被限制。在典型的制造过程中,不总是能够在最低的吸收水平下操作过程。因此,通过制造过程中的变化约束实际的上限厚度和下限表面电阻。另外,具有低吸收的 ITO 一般不希望有地与较高的表面电阻对应。较厚的、低吸收的 ITO 也会与较高的表面电阻对应,由此限制较厚的涂层的益处。

[0147] 表 4

ITO 厚度 (nm)	反射率 (%)		
	ITO RI=1.893 k=0.0057	ITO RI=1.868 K=0.0079	ITO RI=1.865 K=0.012
100	59.8	59.3	58.2
150	58.5	57.7	56.0
200	58.4	57.2	55.1
250	57.5	56.2	53.7
300	56.5	54.9	51.9
350	56.1	54.3	50.9
400	55.4	53.4	49.6
450	54.5	52.3	48.2
500	54.0	51.6	47.1

[0148]

[0149] 另一种对于 EC 元件来说所希望的设计属性是在暗状态中具有较低的反射率。这导致镜子元件具有较高的衬度比。表 5 示出随 ITO 厚度变化的 EC 镜子的暗状态反射率值。在本例子中,EC 流体被设为基本上是不透明的。如果 EC 流体不是完全不透明的,那么来自镜子涂层的反射光将增加表 5 中的反射率。如所示出的那样,当设计波长为 550nm 时,暗状态反射率在约 140 ~ 150nm 或 1/2 波长涂层上达到最小值。随着厚度偏离该半波长厚度,暗状态反射率上升并且衬度比劣化。因此,为了获得给定的表面电阻值,不能将 ITO 厚度设为任意的厚度。涂层的吸收和暗状态反射率需求均限制 ITO 厚度。

[0150] 表 5

ITO厚度 (nm)	黑暗状态反射率 (%)
70	9.4
80	9.2
90	8.6
100	7.7
110	6.7
120	5.8
130	5.1
140	4.9
150	5
160	5.5
170	6.2
180	7
190	7.7
200	8.2
210	8.5

[0151]

[0152] 在至少一个实施例中,光电元件包含具有降低了的体积电阻的至少一个 ITO 透明电极 128,由此在不牺牲其它的相关的光学和物理性能的同时提高导电率。特别地,在相对较高的压力和相对较高的氧气流速下通过溅射过程构建光电元件。迄今为止,对于将 ITO 层施加到衬底上所利用的常规的溅射过程限于某些最大压力。以前超过这些压力导致 ITO 层的质量较差,或者,具体而言,导致表现出较差的电学和光学性能的集群的不均匀的淀积。

[0153] 在至少一个实施例中,在垂直、直列式的溅射涂敷机上制造 ITO 涂层。阴极为约 72 英寸长,并且使用两个或四个阴极以制造涂层。阴极配备有工业常用的陶瓷 ITO 瓦片。根据需要调整传输机速度以制造目标厚度的涂层。除非另外注明,施加到阴极上的功率为 5 千瓦。各工段在对准的面对的配置中具有两对阴极。除非另外指示,这里表示的氧气流量是用于包含四个阴极的工段。当两个工段被操作时,假定将等量的氧气馈送到两个室中,并且氧气的总量为在一个处理室中用于四个阴极的量的两倍。玻璃衬底被预热到约 300°C。溅射气体被调整以获得给定的压力,并且,氧气以规定的流速或者作为馈送到系统的总气体的百分比被引入。但应理解,由于本领域技术人员知道不同的室具有不同的抽吸配置、气体入口和歧管、阴极和功率并且在过程中的不同点上测量它们的压力,因此,本发明不限于上述的确切的流速和百分比。相反,本领域技术人员理解用于产生涂层和包含体积电阻、应力和形态的它们的得到的性能的方法的新颖性,并能够在不做实验的情况下很容易地对于不同的溅射系统调整或适应性改变这里的教导。虽然这里说明的工作的大部分是用 300C 的玻璃衬底温度进行的,但,即使在不同的温度下没有获得这里说明的绝对值,趋势和发现仍能适用于更高和更低的温度并将产生优于标准条件的改善。

[0154] 在本发明的至少一个实施例中,通过氧气流量的增加使过程压力的增加偏移。如所述的那样,压力与氧气流速的特定关系依赖于几种因素,包括在溅射过程中使用的特定的惰性气体。这里详细讨论两种惰性气体氮气和氩气,但是,可以通过从给定数据外推的其它气体的细节利用其它气体。

[0155] 关于氮气,优选具有 5% 的氧气百分比的大于或等于 1 毫托 (mT) 的压力、更优选具有 4% 的氧气百分比的大于或等于 2mT 的压力、更加优选具有 3% 的氧气百分比的大于或等

于 3mT 的压力、最优选具有 2% 的氧气流速的大于或等于 4.5mT 的压力。

[0156] 关于氩气, 优选具有 4% 的氧气百分比的大于或等于 2mT 的压力、更优选具有 3% 的氧气百分比的大于或等于 3mT 的压力、更加优选具有 2% 的氧气百分比的大于或等于 4.5mT 的压力、最优选具有 1% 的氧气百分比的大于或等于 6mT 的压力。

[0157] 如上所述, 也可以利用其它的气体。例如, 可以使用具有优选大于或等于 3mT、更优选大于或等于 7~8mT 的期望的更高的压力的氦气。并且, 与氩气相比, 氦气允许使用相对较低的压力。本领域技术人员还可认识到, 优选的氧气百分比可随着溅射装置的细节而改变。以上列出的百分比意味着是解释性的和非限制性的。获得材料性能的最佳组合所需的氧气的总流量一般随压力增加而增加。在与溅射气体相同的流速下氧气的需要量不增加, 因此, 氧气的百分比随压力的增加而降低。

[0158] 一般地, ITO 在低压下 - 在 2mT 以下运行。但是, 低压力趋于导致 ITO 涂层具有压缩应力。特别是当玻璃的厚度较小时, ITO 中的应力可足够高以使玻璃弯曲。当减小玻璃的厚度以制造 EC 元件点火器时, 由于 ITO 应力导致的玻璃的偏斜增加。当镜子元件或窗户尺寸较大时, 玻璃的偏斜可以为几毫米。对于常规的大批量制造处理, 随着 ITO 的厚度增加, 衬底的偏斜一般增加。

[0159] 可以以各种方式表达玻璃的偏斜。一种方式是考虑玻璃的偏斜在透镜方面。放大倍数从而与玻璃的偏斜直接有关, 并且与玻璃的尺寸无关。放大倍数涉及使用以下公式的曲率半径: 曲率半径 = (3124mm) / (1 - 1/放大倍数)。一片完全平整的玻璃将具有 1.0 的放大倍数。对于从涂敷侧观察的涂敷玻璃, 当涂层处于压缩应力之中时, 玻璃将在涂敷侧变为凸起的。如果涂层处于拉伸应力中, 那么玻璃将在涂敷侧为凹进的。压缩涂层导致小于 1 的翘曲或放大倍数, 相反, 如果涂层是拉伸的, 那么放大倍数或翘曲值将大于 1。0.85 的量级的翘曲值是从平整和玻璃高度翘曲的。由于来自第一和第二表面的反射不会交迭, 因此该量级的翘曲值将产生可具有双重图像的 EC 镜子或窗户。另外, 难以用具有不可接受的翘曲的玻璃制造可行的密封。具有高达 0.97 的翘曲值的玻璃可在制造中或关于双重图像出现问题。

[0160] 参照标有“氩气压力试验”的图 12, 对于 1.6mm 玻璃上的 ITO 涂层测量翘曲值。当施加 ITO 或其它的带应力涂层时, 玻璃厚度在偏斜和翘曲中起重要作用。偏斜量一般相反地随玻璃的厚度的立方改变 (假定随着涂层的厚度变化涂层中的内在应力是恒定的)。因此, 较薄的玻璃将相对于较厚的玻璃以非线性的方式翘曲。当与较厚的玻璃相比时, 具有较薄的 ITO 涂层的较薄的玻璃一般将翘曲。翘曲量随着涂层的厚度线性变化。在图 12 中, 涂层的厚度均为约 50nm。为了计算其它厚度值上的翘曲, 可以使用以下的公式: 新的翘曲 = [1 - (1 - 翘曲值) * 新的厚度 / 旧的厚度]。将该公式应用于图 12 中的 0.98 的值, 会得到 150nm 厚 ITO 涂层的 0.94 的翘曲值和 650nm 厚涂层的 0.74 的翘曲值。如果玻璃更薄, 那么这些值会更多地大大偏离平整情况。

[0161] 图 12 示出几种关键的发现。首先, 在本实验中的氧气流速范围 (x 轴) 上, 在 2.1mT 下制造的 ITO 中的翘曲值或应力 (y 轴) 不大大改变。在该范围上, ITO 穿过最小表面电阻和体积电阻值。可能不正确地断定不能同时优化电气和应力性能, 更不用说其它的所需要的光学性能。在非常高的氧气流速下, 翘曲值开始更多地大大偏离平整情况。

[0162] 在更高的压力 (4.0mT) 下, 出现一种趋势。在较低的氧气流速下, ITO 涂层中的应

力降低。但是,在更高的压力下,这转化成整体溅射环境中的较低的氧气百分比。在溅射技术中一般在调整压力的同时保持氧气百分比恒定。因此,当使用常规的实验时,没有发现导致本发明的一个实施例的该趋势和发现。与线 1201 相比,在用线 1202 示出的 4mT 的更高氩气压力下,出现很强的在较低的氧气流量下 ITO 中的应力最小化的趋势。较低的应力是由于在下面详细说明书的 ITO 涂层中的独特的微结构或形态。在更高的氧气流速下,翘曲值偏离平整情况,但是,在任何特定的氧气流速下,翘曲值保持比在低压下获得的翘曲值高。对于比在图 12 中示出的压力还要高的压力,仍是这种趋势。在超过 7mT 的压力下,这些益处继续。在更高压力下还可获得其它的改进,但是,特定溅射室的限制会限制超过该值的压力下的实验。

[0163] 图 13 示出氩气压力和氧气流量的相对增加对体积电阻的影响。通过利用氩气作为溅射气体进行该特定的试验。400sccm 氩气情况(线 1301)产生 3.7mT 的压力,550sccm(线 1302)产生 5mT,700sccm(线 1303)产生 6.2mT,850sccm(线 1304)产生 7.4mT。x 轴上的氧气流速单位为 sccm。注意,随着氩气压力和氧气流量增加,体积电阻率获得大大的改善。另外,相对于较高的压力情况,较低的氩气压力情况趋于在较高的体积电阻值上具有最小值。作为参考,在 2mT 的压力下制成的相当的涂层包含约 $180 \sim 200 \mu \Omega \text{ cm}$ 的体积电阻值。在最近公开的专利申请中,电致变色器件的另一制造商提交了 EC 应用中的 ITO 涂层的现有技术的当前状态与 $200 \mu \Omega \text{ cm}$ 的体积电阻对应。这表示对于 EC 应用可行的 ITO 的益处和性能没有预先考虑本发明的改进的 ITO 涂层。这里说明的更高压力情况在试验的氧气范围上不获得它们的最小值。

[0164] 图 14 示出较高的压力进一步导致衬底上的相对较薄的 ITO 涂层。这一点也有助于解释以前没有获得本发明的本实施例的原因。如示出的那样,当氧气流量和氩气压力增加时,ITO 涂层的厚度减小。作为 ITO 的电性能的质量的固有量度的体积电阻是表面电阻和厚度的乘积。但是,一般仅测量表面电阻,但是,当涂层没有被详细表征时,许多信息丢失。由于随着过程气体的变化涂层变薄,因此,表面电阻不遵从与体积电阻相同的趋势。在表面电阻的可比分析中示出用较高的氩气压力(相对于线 1401、1402、1403,线 1404 代表最高的)和氧气流量获得的对于体积电阻的延续的益处。如果仅检查表面电阻,那么会断定在相对较低的氧气流速下 3.7mT 情况是最佳的并且获得优选的性能。伴随较低的体积电阻的另一益处在于折射率的实部减小。具有较低的折射率的半波长涂层在物理上比具有更高的折射率的半波长涂层厚,从而导致更加低的表面电阻。

[0165] 图 15 的示图示出结合较高的氩气压力和较高的氧气流量利用氩气的效果,而图 16 的示图示出实现的 ITO 半波长体积电阻。为了获得 $1/2$ 波长涂层,使用两个处理室。200sccm 情况代表 EC 技术中的现有 ITO 涂层中的标准。现有技术的半波长涂层具有高于 12.5 ohm/sq 的表面电阻,而根据本发明的至少一个实施例的更高压力情况获得小于 12 ohm/sq 的值,一些甚至低于 11 ohm/sq 。在图 16 中例示了在较高的压力下获得的体积电阻的实质改善。在这种情况下,氧气没有在更高的压力下被优化,并且,当氩气流量为 $400 \sim 800 \text{ SCCM}$ 时,体积电阻看起来保持相对恒定。

[0166] ITO 的体积电阻是十分重要的,但是,如这里别处提到的那样,表面电阻是影响 EC 元件中的变暗速度的主要因素。对于半波长涂层, $200 \mu \Omega \text{ cm}$ 的体积电阻折合成 13.7 ohm/sq 的表面电阻,180 的体积电阻折合成 12.4 ohm/sq 的表面电阻,140 的体积电阻折合成

9.6ohm/sq 的表面电阻。与 13.7ohm/sq 的情况相比,9.6ohm/sq 减小 30%,并导致变暗时间的实质改善,并且还能够实现这里别处说明的新颖的总线配置,该总线配置还改善元件变暗均匀性。

[0167] 在下一例子中,在不同的涂敷机中制造涂层。该涂敷机具有约 27 英寸长的阴极。用 2.73 毫托的压力下的氩气和氦气进行实验。在穿过阴极的两个道次中制成涂层。如相关的附图和表格示出的那样改变氧气。得到的 ITO 涂层的厚度为约 600nm。在图 17 中,画出涂层中的吸收(y 轴)与氧气流速(x 轴)的关系。可以看出,与使用氩气(线 1702)作为溅射气体制成的样品相比,在给定的氧气流速下,用氦气(线 1701)制成的样品的吸收较高。

[0168] 在图 18 中,画出玻璃的翘曲(y 轴)作为氧气流速(x 轴)的函数的关系。可以看出,用氦气(线 1801)制成的样品具有更接近 1 的翘曲值,这表示氦气制成的涂敷 ITO 的玻璃比氩气(线 1802)制成的玻璃平整。图 18 示出更早给出的数据,其中,翘曲被示为随氧气流速的增加而增加。

[0169] 在图 19 中,画出玻璃的翘曲(y 轴)与吸收(x 轴)的关系。氦气制成的样品(线 1901)当与氧气流速对应时具有更多的吸收,但是,当针对吸收比较翘曲时,氦气制成的样品比氩气制成的样品(线 1902)平整。

[0170] 图 20 示出对于氦气(线 2001)和氩气(线 2002)的翘曲(y 轴)与透射率(x 轴)的关系。对于给定的更高的透射率值,获得更平整的玻璃。在更高的压力下,通过使用氦气或氩气或者甚至氦气,进一步的改善是可能的。更高的压力使得能够同时实现更低的应力、更高的透明度和更低的表面电阻。

[0171] ITO 涂层的形态或表面特征也随压力和氧气流速而改变。在这些值之间存在交互作用效应,其中,当压力改变时,在不同的氧气流速下获得不同的形态。在图 21 ~ 23 中示出的 ITO 涂层样品是在具有 72 英寸阴极的涂敷机中制成的。所有的样品都是在 2.1mT、每个目标 5kw、1 个处理室(每侧 2 个目标)和 32ipm 的线速度下制成的。对于图 21、图 22 和图 23 中的样品,氧气流速分别为 2、8 和 17sccm。图 21 和图 23 的样品示出形态的极端情况。图 21 的样品具有所谓的节瘤 2101 形态,而图 23 的样品具有小板 2302 形态。对于图 21 的样品的检查揭示背景小板 2102 结构。图 21 的样品被认为多少具有混合的形态。图 22 的样品在中间氧气流量下具有非常少的结节 2201 和总体主导的小板 2202 形态。小板形态与涂层中的较高的应力相关,而在具有很少的应力的涂层中出现节瘤形态。根据给定的处理气体压力,这两种不同形态之间的转变是突然或逐渐的。低氧节瘤形态的特征在于较大的峰谷间粗糙度(如关于图 33a 和图 33b 详细说明的那样)。结节基本上在涂层的表面上出现,由此产生较大的峰谷间粗糙度。随着结节转变成小板微结构,表面的粗糙度减小。当结节刚刚从表面消失时,粗糙度处于最小值。在该点上,我们具有在小板之间具有较浅的“悬崖”2103、2203、2303 或区域的小板微结构。随着氧气流量进一步增加,小板之间的悬崖的高度增加,从而不希望有地增加表面的粗糙度。

[0172] 图 24 ~ 26 的样品是在与图 21 ~ 23 相当的功率和线速度下并且均在 2sccm 的氧气下制成的。处理气体压力分别为 3.7、2.1 和 1.6 毫托。随着压力增加,形态越来越多地被节瘤形态主导。在更高的压力下,节瘤 2401、2501、2601 和小板形态之间的转变是更加缓和的,由此允许在涂层中的希望的光学和力学性能之间进行更细的调整。小板 2402 形态仍存

在于 3.7 毫托样品的背景中,但是量非常少。随着压力进一步降低,结节成分最终被消除,从而仅留下小板形态。

[0173] 使用氩气或其它较重的溅射处理气体在一些方面与在较高的压力下运行类似。如图 27 ~ 29 所示,将以氩气为处理气体并且用改变的氧气流速制成的 1/2 波长 ITO 样品的三个 SEM 图像相比较。参照表 6 更详细地说明这些样品。在 40ipm 的线速度和 6.2kw 下并通过使用两个处理室(每侧四个阴极)制成这些样品。玻璃厚度为 1.1mm。对于图 27、图 28 和图 29 中的样品,氧气流速分别为 8、12 和 16sccm。氧气流速是按照处理室。图 17 所示的在 8sccm 氧气下制成的样品的表面实质上没有小板成分,并且是极端无应力的;该样品的表面主要是结节 2701。图 27 所示的样品和来自表 6 的另外的 1/2 波长样品具有基本上为 1 的翘曲值。图 28 所示的样品的表面结构一般包含结节 2801 并具有非常少的具有微小的悬崖 2803 的小板 2802 形态。图 29 的样品基本上均为具有很好地限定的悬崖 2903 的小板 2902 表面结构。样品具有约 $150 \mu \Omega \text{ cm}$ 的非常低的体积电阻值。对于 12sccm 的情况这些涂层的吸收相当低,从而具有平整性、电阻率和吸收的最佳组合。这些涂层的低应力值表明,即使是一些小板形态,当通过使用较高的压力或者用较重的溅射气体制造时,也可被成功利用。

[0174] 图 30 ~ 32 所示的样品 D、E 和 F 分别是对于表 7 列出的 2 波长 ITO 情况,并分别与 8、12 和 16sccm 流速对应。对于这些样品线速度为 7ipm,否则处理条件与表 6 相同。这些涂层比它们的半波长对应物厚约 5 倍。这些样品上的涂层的形态多少与较薄样品的节瘤 3001、3101、3201 形态不同,给出更加呈粒状的结构(样品 D,图 30)。在图 30 所示的颗粒之间存在空洞,这引起不利地较高的模糊和劣化的导电率;该样品的 $200 \mu \Omega \text{ cm}$ 的相对较高的体积电阻值例证了这一点。用 12sccm 的氧气制成的样品 E 具有非常低的体积电阻 ($131 \mu \Omega \text{ cm}$) 和较细的颗粒微结构。16sccm 情况具有类似的微结构,但在这种情况下,由于处于较薄的涂层中,因此不存在小板形态。这些氩气制成的涂层的应力水平相对较低。翘曲值的范围为从低氧气情况下的基本上为 1 的值到最高氧气情况下的 0.956。这些样品是用与前面说明的 1.6mm 玻璃相比更易于翘曲的 1.1mm 玻璃制成的。翘曲值仍非常接近 1。它具有比开始在 1.6mm 玻璃上讨论的 50nm 涂层厚超过 10 倍的涂层。这些涂层不仅具有极低的应力,而且它们还具有更好的体积电阻值和可接受的吸收值。

[0175] 这些涂层的峰谷间表面粗糙度 (peak-to-valley surface roughness) (在下面参照图 33a 和图 33b 的讨论中定义) 优选小于或等于 **200Å**、更优选小于 **150Å**、更加优选小于或等于约 **100Å**、甚至更加优选小于或等于约 **50Å**、最优选小于或等于约 **25Å**。

[0176] 为了解释根据本发明的至少一个实施例构建的电致变色镜子的其它特征和优点,下面在表 3 和表 4 中提供实验结果的总结。在这些总结中,提到根据在各例子中规定的参数构建的电致变色镜子的元件的光谱性能。在讨论颜色时,参照 Commission Internationale de l'Eclairage's (CIE) 1976 CIELAB Chromaticity Diagram (一般称为 $L^* a^* b^*$ 图表) 是有用的。颜色的技术是相对复杂的,但是, F. W. Billmeyer 和 M. Saltzman 在 Principles of Color Technology, 2nd Edition, J. Wiley and Sons Inc. (1981) 中给出了相当全面的讨论,并且,本公开由于涉及颜色技术和术语因此一般遵从该讨论。在 $L^* a^* b^*$ 图表中, L^* 定义亮度, a^* 表示红 / 绿值, b^* 表示黄 / 蓝值。电致变色介质中的每一个在各特定的电压下具有可被转变成三个数量指示即它们的 $L^* a^* b^*$ 值的吸收光谱。为了从光谱透射或反射计

算诸如 $L^* a^* b^*$ 值的一组色坐标,需要两个添加项。一个是光源或照明体的谱功率分布。本公开使用 CIE 标准照明体 A 以模拟来自汽车前灯的光,并使用 CIE 标准照明体 D_{65} 以模拟日光。所需的第二项是观察者的光谱响应。本公开使用 2 度 CIE 标准观察者。一般用于镜子的照明体 / 观察者组合从而表示为 A/2 度,而一般用于窗户的组合表示为 $D_{65}/2$ 度。以下的例子中的许多例子提到来自 1931 CIE 标准的值 Y,因为它比 L^* 更接近地与光谱反射率对应。后面还说明的 C^* 值等于 $(a^*)^2 + (bw^*)^2$ 的平方根,由此提供用于量化颜色中性的量度。

[0177] 表 3 和表 4 总结了根据本发明构建的元件的实验结果。特别地,以氩气为溅射气体并且在 3mTorr 的压力下、对于半波长和二波长两种厚度、在 8 ~ 16sccm 的氧气流量的范围内进行实验。表 6 总结了稍微小于半波长 ITO 厚度的结果,而表 7 总结了稍微大于二波长 ITO 厚度的结果,半波长厚度适用于例如镜子应用,而二波长厚度适用于例如窗户应用。并且,应当注意,这些表同时包含单层和由双层构成的元件的结果。

[0178]

表6

试验台 平均值		透射率										单件					
氧气	ohms	氧气	试验	L*	a*	b*	Y	模糊	单件	L*	a*	b*	Y	模糊	吸收	反射	单元吸收
8	11.6	8	1/2vv-8scm-1/3	93.1	2.8	4.7	83.3	0.06	.5W 8-1	94.9	2.1	3.8	87.3	0.01	4.1	8.5	8.7
									.5W 8-3	94.8	2.1	3.8	87.2	0.01	4.3	8.5	
			1/2vv-8scm-2/4	92.9	2.6	5.7	82.8	0.01	.5W 8-2	94.7	1.9	4.9	86.9	0.02	4.5	8.6	9.1
									.5W 8-4	94.7	1.9	5.2	86.9	0.01	4.3	8.8	
10	10.9	10	1/2vv-10scm-1/3	93.4	2.7	5.7	83.9	0.01	.5W 10-1	95.0	2.1	5.0	87.5	0.02	3.5	8.9	7.6
									.5W 10-3	94.8	1.8	5.6	87.2	0.01	3.7	9.1	
			1/2vv-10scm-2/4	93.8	3.0	4.2	84.9	0.02	.5W 10-2	95.1	2.3	4.0	87.9	0.00	3.2	8.9	6.9
									.5W 10-4	95.1	2.3	2.9	88.0	0.01	3.2	8.8	
12	10.6	12	1/2vv-12scm-1/2	94.1	3.1	4.2	85.5	0.05	.5W 12-1	95.2	2.4	3.9	88.2	0.01	2.9	8.9	6.3
									.5W 12-2	95.3	2.4	2.9	88.3	0.01	2.7	9.0	
14	11.1	14	1/2vv-14scm-2/4	94.3	3.1	4.1	85.9	0.05	.5W 14-2	95.3	2.4	3.5	88.3	0.01	2.7	9.1	5.8
									.5W 14-4	95.3	2.5	3.1	88.4	0.02	2.4	9.1	
16	11.0	16	1/2vv-16scm-1/2	94.3	3.1	4.8	85.9	0.15	.5W 16-1	95.3	2.5	4.1	88.4	0.01	2.5	9.1	5.6
									.5W 16-2	95.3	2.5	4.0	88.4	0.01	2.6	9.0	

[0179]

表6 (续)

氧化	试验	反射率										块厚	粗糙度	总厚度	Ohms/sq	体积电阻	
		L*	a*	b*	Y	模糊	单件	L*	a*	b*	Y						模糊
8	1/2vw-8scm-1/3	33.9	6.1	12.4	7.9	0.06	.5W 8-1	35.0	8.5	13.3	8.5	0.01	131.9	5.4	137.3	11.6	159.3
							.5W 8-3	35.0	8.5	12.9	8.5	0.01					
10	1/2vw-8scm-2/4	34.4	5.1	16.1	8.2	0.01	.5W 8-2	35.1	7.8	16.8	8.6	0.02					
							.5W 8-4	35.6	7.5	17.4	8.8	0.01					
12	1/2vw-10scm-1/3	34.9	5.2	17.0	8.4	0.01	.5W 10-1	35.9	7.8	17.6	8.9	0.02	132.7	5.0	137.7	11.1	152.8
							.5W 10-3	36.2	6.4	19.2	9.1	0.01					
14	1/2vw-10scm-2/4	34.3	6.6	12.4	8.2	0.02	.5W 10-2	35.8	8.8	14.2	8.9	0.00					
							.5W 10-4	35.7	8.6	10.2	8.8	0.01					
16	1/2vw-12scm-1/2	34.5	6.9	12.4	8.2	0.05	.5W 12-1	35.8	9.0	14.1	8.9	0.01	130.2	4.4	134.6	11	148.1
							.5W 12-2	36.0	8.9	10.5	9.0	0.01					
16	1/2vw-14scm-2/4	34.7	7.2	12.3	8.4	0.05	.5W 14-2	36.1	9.1	12.9	9.1	0.01	127.6	5.1	132.7	11.7	155.3
							.5W 14-4	36.2	9.2	11.1	9.1	0.02					
16	1/2vw-16scm-1/2	34.9	7.2	14.9	8.5	0.15	.5W 16-1	36.1	9.3	15.0	9.1	0.01	126.7	3.6	130.3	11.45	149.2
							.5W 16-2	36.0	9.3	14.8	9.0	0.01					

[0180]

表7

氧气	试验	透射率						单件							
		L°	a°	b°	Y	模糊	单件	L°	a°	b°	Y	模糊	吸收	反射	单元吸收
8	2vw-8secm-1/3	84.0	2.9	4.2	64.0	2.0	2W 8-1	89.0	0.9	3.8	74.2	1.48	17.5	8.3	27.0
							2W 8-3	88.6	0.5	5.0	73.3	1.47	18.2	8.5	
	2vw-8secm-2/4	84.2	2.8	4.4	64.4	1.9	2W 8-2	88.9	0.9	4.1	74.0	2.20	16.5	9.5	25.4
							2W 8-4	88.6	0.2	5.0	73.3	1.87	16.2	10.5	
10	2vw-10secm-2/4	85.2	2.9	3.4	66.3	1.7	2W 10-2	89.5	0.6	3.5	75.3	1.54	15.3	9.4	24.3
							2W 10-4	89.4	1.0	3.7	75.0	1.51	15.9	9.1	
	2vw-10secm-1/3	85.6	2.6	3.3	67.1	1.8	2W 10-1	89.8	0.5	3.6	75.9	1.41	15.0	9.1	23.4
							2W 10-3	89.5	0.7	3.4	75.3	1.51	15.5	9.3	
12	2vw-12secm-1/2	84.5	2.5	2.4	65.0	0.1	2W 12-1	89.5	0.5	1.9	75.3	0.72	13.8	11.0	22.5
							2W 12-2	89.4	0.9	2.0	75.1	0.20	14.2	10.7	
	2vw-12secm-3/4	78.8	2.8	2.9	54.5	0.3	2W 12-3	89.6	1.1	2.3	75.4	0.23	12.6	12.0	35.5
							2W 12-4	83.4	1.0	2.1	62.9	0.25		13.1	
14	2vw-14secm-1/3	85.3	2.6	1.8	66.7	0.3	2W 14-1	89.6	0.7	1.4	75.5	0.33	13.6	10.9	23.4
							2W 14-3	89.8	1.1	1.7	75.9	0.27	13.1	11.0	
	2vw-14secm-2/4	84.4	2.6	1.5	64.9	0.3	2W 14-2	89.3	0.7	1.2	74.8	0.38	13.8	11.3	25.5
							2W 14-4	89.3	0.8	1.5	74.8	0.30	14.6	10.7	
16	2vw-16secm-1/3	86.5	2.8	1.9	69.0	0.7	2W 16-1	89.7	1.1	2.2	75.8	0.63	10.8	13.4	18.8
							2W 16-3	90.3	1.3	1.0	77.0	0.63	11.0	12.0	
	2vw-16secm-2/4	87.2	2.8	1.4	70.3	0.7	2W 16-2	90.5	1.3	1.2	77.4	0.53	10.8	11.8	18.8
							2W 16-4	90.5	1.2	1.0	77.4	0.58	10.7	11.9	

[0181]

表7 (续)

试验	反照率						来自台架中心的数据											
	L°	a°	b°	Y	模糊	单件	L°	a°	b°	Y	模糊	块厚	粗糙度	总厚度	Ohms	体积电阻	翘曲	
2wv-8scam-1/3	35.9	2.4	3.1	9.0	2.0	2W 8-1	34.6	1.9	3.2	8.3	1.48	758.5	21.4	779.9	2.6	202.8	0.996	
						2W 8-3	35.1	2.0	3.8	8.5	1.47							
2wv-8scam-2/4	38.3	2.7	5.3	10.3	1.9	2W 8-2	36.9	2.2	4.4	9.5	2.20							
						2W 8-4	38.6	3.3	4.9	10.5	1.87							
2wv-10scam-2/4	36.7	2.3	3.5	9.4	1.7	2W 10-2	36.8	3.1	2.1	9.4	1.54	740.9	16.1	757.0	1.95	147.6	0.984	
						2W 10-4	36.2	2.2	1.9	9.1	1.51							
2wv-10scam-1/3	36.9	3.1	2.9	9.5	1.8	2W 10-1	36.3	2.3	2.0	9.1	1.41							
						2W 10-3	36.5	1.7	2.5	9.3	1.51							
2wv-12scam-1/2	42.1	5.8	9.0	12.5	0.1	2W 12-1	39.5	4.5	6.3	11.0	0.22	705.7	6.2	711.9	1.85	131.7	0.972	
						2W 12-2	39.1	2.8	6.4	10.7	0.20							
2wv-12scam-3/4	37.8	4.1	7.7	10.0	0.3	2W 12-3	41.2	1.4	8.2	12.0	0.23							
						2W 12-4	42.9	5.4	7.2	13.1	0.25							
2wv-14scam-1/3	37.6	2.9	6.4	9.9	0.3	2W 14-1	39.4	2.9	4.9	10.9	0.33	712.7	7.2	719.9	1.95	140.4	0.961	
						2W 14-3	39.6	3.4	4.5	11.0	0.27							
2wv-14scam-2/4	37.1	3.6	6.1	9.6	0.3	2W 14-2	40.1	1.2	5.7	11.3	0.38							
						2W 14-4	39.1	3.1	5.3	10.7	0.30							
2wv-16scam-1/3	41.6	1.3	7.2	12.2	0.7	2W 16-1	43.4	0.8	5.9	13.4	0.63	716.5	8.9	725.4	2	145.1	0.956	
						2W 16-3	41.2	0.7	3.5	12.0	0.63							
2wv-16scam-2/4	39.3	1.3	5.0	10.9	0.7	2W 16-2	40.9	0.6	3.7	11.8	0.53							
						2W 16-4	41.0	0.7	3.3	11.9	0.58							

[0182] 表 8 示出体积电阻、电子迁移率和电子载流子浓度之间的内部依赖性。注意,存在产生给定的体积电阻的载流子浓度和迁移率组合的连续区。

[0183] 表 8

[0184]

体积电阻	cc	mu	RI n	RI k
160	1.15E+21	34.0	1.776	0.0145
160	6.88E+20	56.7	1.8845	0.0054
160	4.91E+20	79.4	1.9295	0.0031
140	1.31E+21	34.0	1.7349	0.0168
140	7.86E+20	56.7	1.8616	0.0062
140	5.61E+20	79.4	1.9135	0.0034
120	1.53E+21	34.0	1.6791	0.0202
120	9.17E+20	56.7	1.8306	0.0072
120	6.55E+20	79.4	1.892	0.0039

[0185] 电子载流子浓度优选大于或等于 $40e^{20}$ 电子/cc, 而迁移率优选大于或等于 $25\text{cm}^2/\text{s}$ 。这里给出的载流子浓度和电子迁移率、厚度和表面粗糙度是从涂层的椭圆光度法分析得到的。电子浓度和迁移率可从使用霍尔表征方法确定的值变化, 并且, 本领域技术人员可以理解, 在测量方法之间会存在偏差。如上所述, 存在可获得给定的体积电阻的载流子浓度和迁移率值的连续区。在优选低折射率的实施例中, 调整淀积过程以产生较高的载流子浓度将是优选的。在优选低吸收的另外的实施例中, 调整淀积过程以产生较高的电子迁移率将是优选的。在其它的实施例中, 可能希望载流子浓度和迁移率两者的中间水平。

[0186] 在至少一个实施例中, 光电元件包含同时表现出较低的体积电阻、降低了的吸收、减少施加了 ITO 的相关衬底的弯曲或翘曲、维持整体组件的均匀暗度和亮度并降低其重量的改进的 ITO 层。

[0187] 在涉及金属涂层的非微尺度电气应用中, 表面拓扑、形态和粗糙度一般是不重要的。当金属被用于光学应用中时, 表面拓扑是特别重要的。当表面粗糙度变得太大时, 涂层将具有可觉察的非镜面反射或模糊。对于该粗糙度, 由于它可对于视觉外观但未必对于功能具有负面影响, 因此在大多数的应用中常常是首先要被关注的。在诸如这里说明的许多光学应用的光学应用的情况下, 有害的模糊被视为最坏的情况。在远小于导致有害的模糊的粗糙度水平的粗糙度水平下, 表面粗糙度可具有其它的负面的结果。在不同的光学应用中, 表面粗糙度水平定义允许金属膜令人满意地起作用的金属膜的可接受的形态。由于常常需要大量的具有较高的反射率的价格较高的金属以克服与不适当的表面形态有关的问题

题,因此与不令人满意地控制表面形态相关的损失是常常增加成本。已分析了使用薄膜模型化技术的不同水平的形态或表面粗糙度的效果。这些技术在薄膜技术的领域中被接受并且已被证明精确地描述实际的薄膜或涂层系统,并且因此可被用于预测不同的变化对于涂层的影响。由于制造或制作大量的表明效果所需要的样品会是昂贵和费时的,因此这样是有利的。在这种情况下,使用由 Software Spectra, Inc. 供给的称为 TFCalc 的商用薄膜程序以执行计算。

[0188] 在平均峰谷间距离方面定义这里使用的粗糙度。图 33a 和图 33B 示出两种不同的粗糙度情况。图 33a 代表较大的微晶 3302a。图 33B 代表较小的微晶 3302B。在这两种情况下,峰谷间距离 3301a、3301b 被描述为是相同的。另外,两个例子具有相同的空洞块体比 (void to bulk ratio)。应当理解,各个谷和各个峰可能不处于相同的高度。平均峰谷间测量因此提供更有代表性的量化值。

[0189] 当层较薄时,可以用具有均匀的折射率的单一均匀层近似它。存在几种近似混合层的折射率的方式。存在所谓的有效中间近似 (EMA)。各种不同的 EMA 具有其长处和缺点。在这些例子中,使用 Bruggeman EMA 方法。当层厚变大时,如果使用单一的固定的折射率,则粗糙度不被很好地近似。在这些情况下,粗糙度可被近似为空洞和块体材料的不同的比的几个部分以形成分级指数近似 (graded index approximation)。

[0190] 这里将几种金属模型化以提供表面粗糙度对反射率的光学影响的有代表性的例子。表 6、表 7 和表 8 分别表示粗糙面厚度 (roughness thickness) 对于 Ag、Cr 和 Rh 的表面的反射率的影响。层厚的单位为纳米, Cap Y 值代表来自涂敷表面的反射率。对于这些金属中的每一种,反射率随着粗糙度的厚度增加而逐渐下降。根据应用,可接受的粗糙度的量将改变。粗糙度应小于 20nm 的平均峰谷、优选小于 15nm、更优选小于 10nm、更加优选小于 5nm、最优选小于 2.5nm。如上所述,这些优选的范围依赖于应用。例如,在一个实施例中,闪光层、覆盖层、阻挡层或粘合剂层 (即,功能层) 的厚度可能需要随底层表面的粗糙度而变化。底层表面的粗糙度必需的功能层的厚度会导致不希望有的效果,诸如得到的叠层的光学性能的变化、较高的成本或其它的负面效果。以下说明用于在淀积功能层之前使表面平滑的手段。应当理解,可能存在增加表面粗糙度会有利的一些实施例,诸如产生有效地大的表面区域用于更好地与密封材料粘接。

[0191] 表 6、表 7 和表 8 还包含标为“理论最大值的 %”的值。该度量定义具有粗糙表面的涂层的反射率多么近地与理想的完全平滑的表面的反射率匹配。具有 100% 的理论最大值的 a% 的涂层会具有该材料在理论上可获得的最大反射率。如果理论最大值的 % 为 85%, 那么获得的反射率会仅为理论平滑涂层的值的 85% 或具有 0 粗糙度的涂层的反射率的 0.85 倍。

[0192] 金属或合金涂层的反射率依赖于涂层甚至是相对平滑的涂层的许多属性。涂层的密度、内部空洞的存在与否、应力水平等均关于反射率多么接近一些理想最大值起作用。这里定义的理论最大反射率不是关于理想涂层的理想反射率,而是关于平滑的现实涂层的反射率值。在实际中,通过光学分析和薄膜模型化的组合获得理论最大值。通过使用诸如可变角度光谱椭圆光度法 (Variable angle Spectroscopic Ellipsometry) 的光学技术分析具有表面粗糙度的现实涂层,可以获得折射率与波长和表面粗糙度的关系。然后将折射率与波长的关系输入诸如 TFCalc 或 Essential Macleod 的薄膜模型化程序中,并且可以

算出反射率。使用测量的折射率数据算出的该反射率从而是来自该特定的膜或涂层的理论最大反射率值。

[0193] 优选地,涂层的反射率大于理论最大值的 85%、更优选大于理论最大值的 90%、最优选大于理论最大值的 95%。

[0194] 表 9:粗糙面厚度对 Ag 涂层的反射率的影响

[0195]

银			
块体	粗糙度	Cap Y	理论最大值的%
350	0	98.5	
350	5	95.2	97%
350	10	91.3	93%
350	15	87.1	88%
350	20	82.7	84%
350	25	78.4	80%
350	30	74.2	75%
350	35	70.4	71%
350	40	66.8	68%
350	45	63.6	65%
350	50	60.8	62%
350	55	58.3	59%
350	60	56.2	57%

[0196] 表 10:粗糙面厚度对铬涂层的反射率的影响

[0197]

铬			
块体	粗糙度	Cap Y	理论最大值的%
40	0	65.9	
40	5	64.6	98%
40	10	62.2	94%
40	15	59.0	89%
40	20	55.2	84%
40	25	51.3	78%
40	30	47.7	72%
40	35	44.5	68%
40	40	41.9	64%
40	45	39.8	60%
40	50	38.3	58%
40	55	37.2	56%
40	60	36.5	55%

[0198] 表 11:粗糙面厚度对铯涂层的反射率的影响

[0199]

铍			
块体	粗糙度	Cap Y	理论最大值的%
40	0	76.9	
40	5	74.8	97%
40	10	71.6	93%
40	15	67.2	87%
40	20	62.1	81%
40	25	56.4	73%
40	30	50.7	66%
40	35	45.2	59%
40	40	40.3	52%
40	45	36.0	47%
40	50	32.4	42%
40	55	29.6	38%
40	60	27.4	36%

[0200] 在一些应用中,希望具有较高的第二表面反射率,其中,当通过玻璃观察时该反射是离开金属层。在这种情况下,除了表面粗糙度以外,埋入的空洞也是有关系的。空洞的量(相对于体积的%)可改变,并且空洞层的厚度也可改变。以上对于表面粗糙度说明的一般规则在这里也适用。

[0201] 常常地,当金属层包含低表面电阻表面时粗糙度是特别有关系的。金属或其它的导电材料具有称为体积电阻率的内在性能。通过将体积电阻数除以涂层的厚度确定涂层的表面电阻。在原理上,只要涂层足够厚,那么可以从任何导电材料获得任何表面电阻值。当除了表面电阻或导电率以外还需要其它的属性时,低表面电阻在实现起来是有挑战性的或受限制的。

[0202] 如前面说明的那样,随着涂层的厚度增加,表面粗糙度一般也增加,这导致镜面反射率的降低。非常厚的涂层常常具有大大低于完全平滑表面的反射率的反射率水平。涂层将发展的粗糙度的量将随许多因素变化。材料本身的性能是主要的驱动力,但是,在边界内,淀积工艺参数(与淀积过程一起使用)可以改变涂层的表面性能。

[0203] 由于其它的考虑,不能总是对于给定的应用选择具有最佳表面粗糙度的材料。其它的因素也起作用。例如粘附性和成本是影响进入涂层叠层的材料的选择的关键事项。常常不可能选择单一的材料以满足所有的需求;因此,使用多层涂层。诸如铍、钇、铌等的某些铂族金属具有较高的反射率但非常昂贵。因此,用这些材料制成的具有低表面电阻的整个涂层会是成本太高的。当可能需要与玻璃或其它材料的极佳的粘接时,还会发现这些材料具有比其它材料差的接合强度。基于银的涂层在作为阳极时稳定性不够,并且,根据涂层叠层,从粘接的观点看也是有问题的。诸如铬的金属与一些其它的金属相比是相对成本较低的,并且已知具有非常好的粘接性。因此,铬可用作粘合剂层,并且可被构建到足够的厚度以得到希望的电性能。

[0204] 不幸的是,铬是反应性非常高的,这导致趋于相对较大的表面粗糙度值的内在倾向。较高的反应性是十分重要的,这是因为,当例如通过使用磁控管溅射真空淀积(MSVD)淀积涂层时,铬原子将趋于粘附于它们首先着床的位置。接合形成的速度非常快,并且这限制原子沿表面扩散并找到低能量位置的能力。一般地,涂层上的低能量稳定位置是使其自身适于更小的表面粗糙度的位置。这种不到低能量状态的趋势还有助于涂层的体积电阻的

劣化。因此,需要较厚的层以获得目标表面电阻,而表面粗糙度趋于进一步劣化。由于这些竞争性的效果,因此难以同时获得低表面电阻和高反射率的目标。

[0205] 众所周知,通过在低反射率金属之上放置较高的反射率的金属的薄层,可以增加该低反射率金属的反射率。例如,可以使用诸如铯或钨的上述金属。这些金属获得给定的反射率水平所必需的厚度将是底层铬层的表面粗糙度的直接结果。可用作导电层的其它金属包含但不限于铝、镉、铬、钴、铜、金、铟、铁、镁、钼、镍、钨、钽、铂、铯、钨、钨、银、锡、钨和锌。这些金属相互的或与其它金属的合金是可能的。这些材料在给定应用中的适宜性将依赖于全部的需求。例如,钨可能在一个应用中是昂贵的金属,但在另一应用中它可能相对于诸如铯的另一金属是相对便宜的,因此可落入本发明的精神中。在其它的非限制性的实施例中,给定的金属或合金可能不与应用中的所有其它成分相容。在这种情况下,敏感的金属可被埋置或者另外与存在交互作用限制的成分隔开。在铬的顶部淀积的各层通常将对底层的粗糙度进行图案化。因此,较高反射率金属的薄层也将由于其下面的层而不具有其理想的反射率。在多数情况下,优选的实施例是具有向着观察者取向的较高反射率金属的实施例。上面列出的高导电率金属中的许多金属也具有较高的反射率。这些金属可能需要与其它金属合金化以具有足够的化学、环境或物理性能。金属或合金从而会具有不可接受的颜色或色调。总反射率强度可能对于希望的应用是不够,但是,如果反射的颜色不满足需求,那么该金属或合金是不合适的。在这种情况下,与以上的说明类似,可以将金属或合金埋在具有较低的内在反射率而又具有更优选的反射的颜色的层下面。

[0206] 制备基准样品以允许评价铬-钨双层涂层叠层的反射率和表面电阻之间的权衡。在这些样品中,施加铬以得到目标表面电阻值。然后样品被外涂不同厚度的钨。使用以下的工艺条件:

[0207] 所有的涂层在 3.0mTorr 下被处理

[0208] $\text{Cr@4.0kw@}(130) = \text{约 } 1000 \text{ 埃}$

[0209] $\text{Cr@4.0kw@}(130) \times 9 = .7 \text{ 欧姆平方}$

[0210] $\text{Cr@4.0kw@}(130) \times 3 = 1.5 \text{ 欧姆平方}$

[0211] $\text{Cr@4.0kw@}(87) \times 1 = 3 \text{ 欧姆平方}$

[0212] $\text{Cr@4.0kw@}(170) \times 1 = 6 \text{ 欧姆平方}$

[0213] $\text{Ru@1.7kw@}(130) = 400 \text{ 埃}$

[0214] $\text{Ru@.85kw@}(130) = 200 \text{ 埃}$

[0215] $\text{Ru@.43kw@}(130) = 100 \text{ 埃}$

[0216] $\text{Ru@.43kw@}(260) = 50 \text{ 埃}$

[0217] $\text{Ru@.43kw@}(520) = 25 \text{ 埃}$

[0218] 铬样品都是在 4kw 下淀积的。改变线速度(在圆括号中-任意单位)和道次数量(例如, $\times 9$)以调整涂层的厚度以实现表面电阻目标。通过改变线速度和功率制成钨层以获得目标厚度水平。在表 12 中列出矩阵结果。反射率一般随着厚度的增加和表面电阻的减小而降低。制备的目标为 3ohm/sq 的几个样品不符合这些趋势。这是因为它们是在与其它铬涂层不同的线速度下制成的。当线速度降低时,衬底以更慢的速度移动。在线性过程中,这意味着主要用溅射的高角淀积材料形成初始形核层。如下面的说明提到的那样,高角淀积导致较差的材料性能。常常使用防护物以消除这种高角淀积。本研究中的 3ohm/sq

铬情况是很好的表明高角如何可使涂层的光学性能劣化的例子。

[0219] 表 12 :铬钉双层结果

[0220]

试验	钉	Ohms	Y	a*	b*	模糊 (不包含镜面)
#1 .7	0	0.6	50.0	-0.9	0.0	0.13
#2 1.5	0	1.5	55.3	-0.7	-0.2	0.04
#3 3	0	2.9	54.4	-0.5	0.5	0.02
#6 6	0	5.1	60.9	-0.9	-0.2	0.02
#1 .7 25	25	0.6	50.7	-0.9	1.0	0.11
#2 1.5 25	25	1.6	54.2	-0.6	0.8	0.03
#3 3 25	25	3	53.0	-0.5	1.1	0.02
#4 6 25	25	5.9	58.8	-0.7	1.0	0.02
#1 .7 50	50	0.6	51.0	-0.9	1.6	0.12
#2 1.5 50	50	1.5	55.0	-0.6	1.2	0.03
#3 3 50	50	2.9	54.1	-0.5	1.2	0.03
#6 6 50	50	5.6	59.6	-0.6	1.2	0.02
#1 .7 100	100	0.6	52.7	-0.7	2.4	0.13
#2 1.5 100	100	1.5	56.6	-0.5	1.6	0.04
#3 3 100	100	2.8	56.7	-0.4	1.3	0.03
#6 6 100	100	5	62.5	-0.4	1.2	0.02
#1 .7 200	200	0.5	54.7	-0.2	2.7	0.14
#2 1.5 200	200	1.4	60.1	-0.1	1.6	0.04
#3 3 200	200	2.5	63.1	0.0	1.3	0.03
#6 6 200	200	4.2	67.4	-0.1	0.9	0.03

#1	.7 400	400	0.6	56.5	0.2	2.6	0.15
#2	1.5 400	400	1.3	64.1	0.1	1.4	0.05
#3	3 400	400	2	67.5	0.0	1.2	0.03
#6	6 400	400	3	69.8	-0.1	0.8	0.03

[0221] 从表 12 可以看出,单纯的铬涂层即使在 6ohm/sq 情况下也具有相对较低的反射率值。对于该样品,反射率仅为约 61%。通过其它的手段或工艺条件制成的铬应能够获得超过 65%的值。因此,即使在该适中的表面电阻值上,铬反射率也受到不利影响。

[0222] 当希望 3ohm/sq 涂层时,需要铬顶部的 100 和 200 埃的钨以获得更适中的反射率值。在理想情况下,钨涂层应能够获得超过 72%的反射率。即使 6ohm/sq 铬顶部的 400 埃也比理论最佳值低 2%。低 ohm 样品甚至不接近在理论上可获得的反射率值。因此,在同时需要低表面电阻和高反射率的情况下,标准的铬钨双层不满足要求。必须使用其它的手段以解决该问题。

[0223] 可以调整淀积工艺参数以在涂层形成过程中使表面粗糙度最小化。在金属的情况下,如下面详细说明的那样,可以通过在低压下实施处理并优选通过使用氦气或氩气-氦气混合气作为溅射气体,降低表面粗糙度并增加反射率。这些参数有助于淀积过程中的适当的动量和能量转移,从而导致粗糙度较低的表面和较低的体积电阻率。

[0224] 表 13 示出当调整工艺参数时表面粗糙度、反射率和电学性能如何变化。提供 3mT 情况作为基准。涂层的厚度为约 600 埃。该厚度是十分重要的,因为涂层在该水平下是几乎不透明的并且表面电阻是相对较低的。可以看出,降低压力会使粗糙度降低约 17%,并且实现反射率增加约 2%。降低压力并用氩气和氦气的 50 : 50 混合气进行溅射导致进一步的改善。粗糙度比基准的情况低约 20%,并且反射率高约 2.7%。最后的情况采用更多的氦气-约 70%的溅射气体是氦气。反射率比基准情况高约 3.5%,并且粗糙度降低约 24%。通过使用可变角度光谱椭圆光度法(variable angle spectroscopic ellipsometry)确定厚度和粗糙度值。

[0225] 表 13 :铬性能与工艺设置之间的关系

[0226]

铬					
处理条件	厚度 埃	粗糙度 埃	表面电 阻 ohm/sq	体积电 阻 $\mu\Omega$ cm	反射率 %
3mT 铬 100%Ar	484	101	13.5	79	59.6
2mT 铬 100%Ar	494	84	12.6	72.8	61.7
2mT 铬 50:50 Ar:Ne	507	81	11	64.7	62.3
2mT 铬 10:24 Ar:Ne	506	77	11.3	65.9	63.1

[0227] 可以通过降低压力并通过增加溅射气体中的氩含量进一步改善结果。另外,增加衬底温度也有助于更平整的涂层。较高的衬底温度导致淀积原子的更高的表面迁移率,从而导致更平整的表面。

[0228] 表 13 还包含铬涂层的体积电阻值。铬的理论最小体积电阻值为约 $13 \mu\Omega$ cm。在 3mT 的氩气典型压力下得到的基准情况具有大于理论体积电阻的 6 倍的体积电阻值。通过改善淀积性能,可以获得小于理论最小值的 5 倍的体积电阻值。优选地,体积电阻小于理论最小值的 5 倍、优选小于理论最小值的 4 倍、更优选小于理论最小值的 3 倍、最优选小于理论最小值的 2 倍。

[0229] 从表面粗糙度的观点看,在系统中存在氧(或水)是特别有害的。铬非常容易与氧反应并趋于立即反应。这在涂层中导致附加的粗糙度。因此,推荐具有较少的氧的涂层。表 14 示出氧对于粗糙度的影响。表 14 中的氧水平指的是在溅射气体中的百分比。压力的单位为 mT,厚度的单位为埃。涂层中的可接受的氧的量小于 5at. %、优选小于 2at. %,在理想情况下小于 1at. %。

[0230] 表 14 :溅射气氛中的氧百分比对于铬涂层的粗糙度的影响

[0231]

氧气水平	压力	厚度	粗糙度
1	2.00	493	105
5	2.00	438	130
10	2.00	370	162

[0232] 可接受的粗糙度的量依赖于应用。当希望较高的反射率值时,也希望较小的粗糙度。在反射率需求不那么迫切时,较高的粗糙度会是可接受的。一般地,粗糙度应小于约 200 埃、优选小于 100 埃、更优选小于 50 埃、更加优选小于 25 埃、最优选小于 15 埃。这里作为术语使用的粗糙度指的是通过使用椭圆光度法或原子力显微镜确定的平均峰谷距离。

[0233] 可以单独地或相互一起或与上述的方法一起使用其它的手段以使表面粗糙度最小化。例如,阴极可以被屏蔽以使掠射(高)角淀积最小化。用于得到更平滑的表面的其

它方法包括使用离子辅助溅射或离子辅助淀积、等离子辅助溅射或增加原子的表面迁移率的其它手段。可以选择阴极类型以有利于更平滑的涂层,诸如,使用“孪磁 (twin mag)”、不平衡的磁控管、射频叠加直流功率、微波辅助溅射、高功率脉冲淀积、交流溅射或其它的这种手段。

[0234] 虽然在以上的例子中使用铬作为导电层,但是,可以在本发明的精神内使用在这里或这里加入的文献中的说明的其它金属、合金或多层涂层材料。其它的材料可能会需要其它的工艺条件以获得平滑表面。例如 ITO 在对于金属优选的条件下未必具有平滑表面。在 ITO 的情况下,通过许多工艺变量改变表面形态。与金属的情况相比,控制 ITO 的表面性能的情况是更富挑战性的。ITO 不象金属那样总是导电性的,并且,对于金属来说会导致平滑的涂层的一些工艺设置可能不能用 ITO 导致高度导电的涂层。因此,根据材料的其它性能控制形态是相当有挑战性的。一般地,对于玻璃或其它玻璃质衬底上的高温涂敷,可以如前面在本文件中说明的那样在高压和相对较高的氧气设置下获得相对平滑的涂层。也可以将用于使涂层平滑化的工艺参数的变化应用于诸如在半透射半反射涂层应用中教导的 TiO₂ 或诸如 TiO₂ 和 ITO 的多层的其它材料。

[0235] 如上所述,粗糙度一般随着涂层的厚度增加。上述的工艺设置常常不足以导致具有可接受的粗糙度水平的涂层。需要极低的表面电阻值的情况就是这样。在这种情况下,需要替代性的手段以获得具有相对较低的表面粗糙度同时具有较低的表面电阻值的涂层。

[0236] 在共同受让的美国专利申请公开 No. 2006/0056003 中,在涂敷的衬底上作为用于使局部区域中的涂层减薄的手段引入离子束,在此加入该专利的全部公开作为参考。如这里详细讨论的那样,也可使用离子束以使粗糙涂层(如图 37 所示)平滑化(如图 33a 和图 33B 所示)。可以单独地或结合这里教导的其它方法使用离子束,以减小涂层的粗糙度并由此增加反射率。离子束源在设计和功能上改变。出于这里的讨论的目的,能够以这里说明的能量范围传输离子流的任何设计是合适的。

[0237] 离子束是相对准直的一组高能正离子或负离子。离子的能量随离子束的操作电势而变。离子的流动或离子流随操作电势和通过离子束馈送的气体的量和室中的背景压力而变。希望离子有足够的能量以蚀刻、磨去和 / 或平滑化涂层材料。有关现象的例子是台球的例子。将进入的离子视为母球而将涂层视为游戏开始时的球的三角架。如果母球以非常低的能量击中三角架,那么三角架不分散开。相反,如果母球以较高的能量击打,那么三角架可猛烈地分散开。

[0238] 图 34 示出对于各种材料随氩离子能量而变的溅射产量。存在不出现溅射或出现最少的溅射的阈值能量。随着能量增加,溅射产量增加。离子化的原子也可能会影响溅射速度。具有最大溅射产量的溅射离子的优选质量将随溅射离子的能量和要被溅射的原子的质量改变。图 35 示出随 500eV 离子能量下的溅射离子和溅射原子质量而变的溅射产量。通过使用称为“Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM)”的计算机模拟程序产生图 35 所示的数据。这里示出的是对于给定的靶原子质量将产生可接受的溅射产量的最佳溅射气体离子质量的范围。一般地,随着束能量增加,离子的最佳质量增加以使溅射产量最大化。在一定程度上,优选的离子将依赖于溅射原子的质量。要得到最佳的能量和动量,原子的转移应具有相对可比较的质量。图 34 示出阈值能量依赖于溅射的材料。一些材料的释放比其它材料耗费更多的能量。图 34 的示图还示出,在离子的相对较高的能量上,溅射

产量趋于为平台。在这些相对较高的能量上,过程开始进入离子注入而不是离子溅射的区域中。要得到高效的溅射或蚀刻,离子能量应高于 100 电子伏特、优选高于 500 电子伏特、最优选高于 1000 电子伏特。

[0239] 参照图 36 和图 37 示出平滑化效果。在图 36 中,离子撞击到平滑表面上。当离子击中表面时,能量同时以与表面平行和垂直的方式被转移。与表面平行地转移的能量中的一些可导致垂直的并离开表面的分量,该分量导致原子的射出。在图 37 中,同一离子撞击到粗糙表面上。可以理解,离子更可能从涂层中被射出。与表面垂直地引导的能量中的大部分可能会导致原子的射出;存在更多的可释放原子的表面区域和方向。随着离子铣削过程继续,涂层变得越来越平滑。在这些和其它的例子中,离子束包含单一的原子。在实际中,可以使用离子/原子的群簇以代替各单个离子。在这种情况下还可使用用于产生群簇的已知方法。

[0240] 类似地,以某一角度撞击到表面上的离子束可具有明显更高的溅射效率和平滑化效果。在这种情况下,有角度的离子束对于涂层表面会具有较高的沿横向将材料射出的概率。

[0241] 如下面说明的那样,特定的半透射半反射涂层的反射率、透射率、吸收和表面电阻性能被层中的粗糙度限制。一种相关的涂层是这里称为“选项 4”的玻璃/ITO/Si/Ru。ITO 最好分别为 2100 或 3600 埃的 3/4 或 5/4 波长涂层。Si 层为约 220 埃,钌层为约 70 埃。同样如下面讨论的那样,该叠层的不同变体是可能的。该叠层的反射率和透射率特别依赖于表面和界面粗糙度。当考虑包含电介质、半导体层、透明导电氧化物和金属的诸如选项 4 的多层叠层时,那么必须考虑界面粗糙度以及表面的粗糙度。

[0242] 表 15 示出在选项 4 叠层中使用的 ITO-底层中的一个的表面的离子铣削效果。通过使用椭圆光度法确定数据以表征涂层。表 15 还示出 ITO 涂层的初始性能。3/4 和 5/4 波长涂层的初始粗糙度分别为 7.4 和 11.5nm。这些值是相对较高的。用在使用在 20scm 下馈送的氩气的情况下在 270mA 电流和 3000 伏特下运行的单束(38cm 长射束)对样品进行离子铣削,并且室中的操作压力为 2.5mT。离子束是闭合漂移霍尔效应阳极层型设计。2B(在 30ipm 上相当的两个射束)情况的线速度为 15ipm,4B(在 30ipm 上相当的四个射束)情况的线速度为 7.5ipm。离子束的方向与涂敷玻璃的表面垂直。离子束对于 3/4 波长 ITO 去除约 17nm/在 30ipm 上相当的射束,并且去除约 11.1nm/在 30ipm 上相当的射束。在两种情况下表面粗糙度都急剧下降,使得 3/4 波长 ITO 变得近乎完美地平滑。但是,5/4 波长 ITO 没有变得这样平滑,由于它从粗糙得多的初始状态开始,因此它会需要更慢的线速度或附加的离子束以获得最小的粗糙度值。

[0243] 表 15 :离子铣削的 ITO 性能

[0244]

离子铣削数据						
	厚度(nm)			去除的 nm/ 射束	(Ohm/sq)	($\mu\Omega$ cm)
	块体	粗糙度	总值		平均表面 电阻	体积电 阻
3/4 波长 ITO	233.0	7.4	240.4		5.9	141.0
3/4 波长 ITO 2 射束	203.0	1.4	204.4	18.0	6.4	130.3
3/4 波长 ITO 4 射束	177.2	0.2	177.4	15.8	6.8	121.0
5/4 波长 ITO	369.0	111.5	380.5		4.0	150.3
5/4 波长 ITO 2 射束	351.0	7.1	358.1	11.2	4.2	149.5
5/4 波长 ITO 4 射束	331.1	4.9	336.0	11.1	4.4	147.8

[0245] 关键的证明是反射率随离子铣削过程大大增加。在表 16a 中,在图 15 中说明的 ITO 涂层外涂有约 22nm 的 Si 和 7nm 的 Ru。由于这些涂层的较高的反射率,因此透射率一般随离子铣削降低。更重要的是,被离子铣削的 ITO 样品的吸收是相当低的。这在相同的反射率水平上导致相关的光源穿过涂层的更高的光输出。当所有这些涂层被归一化到相同的反射率水平时,差异就更加明显。为了对于非离子铣削部分获得相同的反射率水平,大大增加钎层的厚度。这又进一步降低透射率并增加吸收,这在一些应用中是不希望有的。

[0246] 表 16a 所列的这些涂敷的制品 (lite) 被加入表 16B 所示的光电镜子元件中,以评价实际 EC 元件中的光学。制成许多个 2 英寸 \times 5 英寸单元并测量透射率和反射率 (镜面和非镜面)。组装的元件的反射率的增加与在各单个数据中观察的结果相关。尽管反射的颜色是相当中性的,但透射的颜色是非常偏向琥珀色的。这意味着该设计由于其独特的结构材料而透过比蓝光多的红光。当红色显示器例如位于镜子元件后面时,这可以是特别有利的。

[0247] 表 16B 还示出用于样品元件的镜面排除反射率 (Spec Ex) 数据。离子铣削使表面平滑化,这基本上减少散射光。由于散射光的量很少,因此得到的图像更加清楚和明晰。

[0248] 许多的汽车公司具有规定对于外部镜子应用反射率必须高于 55% 的规范。非离子铣削样品的 ITO 上的初始粗糙度量不满足该规范。离子铣削的样品,即使 5/4 波长 ITO 部分,也满足该规范。镜子元件的开关速度特别是变暗速度依赖于涂层的表面电阻。通过能够使用 5/4 波长 ITO 或更厚的 ITO,离子束铣削允许在满足反射率要求的同时有更快的开关时间。此外,3/4 波长元件中的一些具有大大超过最小要求的反射率值。可以通过减小钎或用作顶层的其它高反射率金属的厚度调整这些涂层以使它们具有更高的透射率值,此时总体设计需求从该改变受益。如果没有离子束平滑化方法,反射率和透射率选项的使用范围会受限制。

[0249] 表 16a

[0250]

选项 4 - 单件玻璃结果 试验	反射率			透射率			吸收
	Y	a*	b*	Y	a*	b*	Y
3/4 波长 ITO@3mT 压力	66.3	0.6	0.8	9.9	2.3	19.6	23.9
3/4 波长 ITO@3mT 压力 和相当的 2 射束	69.3	1.0	1.1	8.4	1.4	19.2	22.3
3/4 波长 ITO@3mT 压力 和相当的 4 射束	70.8	0.7	2.2	8.1	1.0	17.1	21.2
3/4 波长 ITO@1.7mT 压力	67.7	0.6	1.2	8.7	2.8	20.1	23.7
3/4 波长 ITO@1.7mT 压力 和相当的 2 射束	70.0	1.1	1.4	7.7	1.9	19.6	22.3
3/4 波长 ITO@1.7mT 压力 和相当的 4 射束	71.1	0.9	2.3	7.5	1.4	17.3	21.3
5/4 波长 ITO@3mT 压力	62.9	-1.3	2.0	10.5	4.9	16.0	26.6
5/4 波长 ITO@3mT 压力 和相当的 2 射束	65.7	1.0	1.5	8.9	1.5	17.9	25.4
5/4 波长 ITO@3mT 压力 和相当的 4 射束	68.4	0.8	1.5	8.1	0.5	17.9	23.4
5/4 波长 ITO@1.7mT 压力	64.2	-1.2	2.4	9.4	5.2	16.6	26.5
5/4 波长 ITO@1.7mT 压力 和相当的 2 射束	66.4	1.0	1.9	8.2	1.9	18.3	25.5
5/4 波长 ITO@1.7mT 压力 和相当的 4 射束	69.2	1.1	1.8	7.2	1.0	18.4	23.5

[0251] 表 16B :比较离子铣削部分性能的单元数据

[0252]

样品 ID	反射率	a*	b*	透射率	a*	b*	Spec Ex
3/4 波长	54.2	-1.5	2.3	11.5	2.9	21.7	0.7
3/4 波长 2B	57.6	-0.2	3.1	10.4	0.9	21.6	0.2
3/4 波长 4B	59.3	-0.7	4.4	10.0	1.0	19.1	0.3
3/4 波长 4B	58.5	-0.4	3.6	10.3	0.7	20.5	0.3
5/4 波长	50.1	-2.0	4.0	10.8	3.9	18.2	1.1
5/4 波长 2B	52.9	-0.6	3.6	11.0	2.1	19.8	0.8
5/4 波长 2B	52.1	-0.6	3.6	11.5	2.0	19.7	0.8
5/4 波长 4B	55.6	-0.3	3.9	10.0	0.1	20.4	0.5

5/4 波长 4B	55.3	0.0	3.2	10.2	0.6	20.8	0.6
-----------	------	-----	-----	------	-----	------	-----

[0253] 在另一应用中,使用离子铣削以使用于非半透射半反射应用的 ITO 平滑化。在这种情况下,涂层为玻璃 /ITO/Cr/Ru。环氧树脂密封内的铬和钌被掩盖,并且,ITO 被用于从电极向 EC 元件内部传送电流。ITO 具有通过离子束处理降低的一定程度的粗糙度。图 38 表示在固定的射束流上粗糙度随着线速度倒数降低。在另一例子中,穿过涂敷机的玻璃的线速度为 30 英寸每分钟 (ipm)。使用单一的离子束,并且调整电流以改变离子铣削速度。图 39 示出反射率的增加与射束流的关系。即使用该适度的离子铣削条件也获得 0.5% 的反射率增加。在这些例子中,ITO 涂层维持其初始的粗糙度以可能有利于增加 ITO 与密封区域中的环氧树脂的粘接性,同时对观察区域中的 ITO 进行铣削以获得改善的光学性能。

[0254] 在使用离子铣削的另一应用中,所谓的铬环型涂层的颜色和反射率被研究。在该应用中,在处于玻璃上的 ITO 涂层的顶部施加多层金属涂层。在元件周围的环中对涂敷 ITO 的玻璃进行离子蚀刻以在该位置中将 ITO 涂层减薄以改善铬环叠层的颜色和反射率,同时在该部分的中心实现较厚的 ITO 的较低的表面电阻。图 40 示出当穿过玻璃观察时的不同条件的反射率。没有离子铣削的反射率被示为粗线。具有几种不同的线速度的反射率也被示出。随着速度降低,射束下的驻留时间增加并且粗糙度降低。这导致反射率的增加。反射率看起来为平台,但是,在这些试验中存在射束的一些电弧放电,这可能对结果有不利影响。关键的结果是,通过离子铣削,即使在存在电弧放电的情况下,反射率也增加。图 38 示出了这些试验中的 ITO 粗糙度的变化与没有电弧放电的条件下的线速度的关系。

[0255] 同一涂敷机中的另一组试验检查具有离子铣削的铬环的颜色。线速度被调整以改变 ITO 去除量。ITO 以 1/2 波长开始,并且目标是将厚度减小到 1/2 波长的约 80% 即从约 145nm 减小到约 115nm。图 41 示出随线速度调整的铬环的反射的 b^* 。如在这里作为参考加入的优先权文件中说明那样,反射的 b^* 直接与 ITO 的厚度相关。1/2 波长 ITO 涂层的 b^* 为约 16。随着线速度降低,蚀刻材料的量减少。在至少一个实施例中,希望与中心观察区域的理想的匹配即约 2.5 的 b^* 。因此,线速度应为约 12.5ipm。当需要更快的线速度时,可使用更多的离子束。

[0256] 在希望降低表面电阻值的另一例子中,研究离子铣削对于反射率和材料使用的影响。如上所述,涂层的粗糙度随厚度增加并且反射率随厚度降低。在本例子中,希望具有玻璃 / 铬 / 钌的层结构的具有 1.5ohm/sq 的涂层。铬厚度被设为约 2500 埃以向表面电阻提供大部分的贡献。钌在开始被设为 400 埃。在表面完全平滑的情况下,将用小至 180 ~ 200 埃的钌获得最大反射率。使用 400 埃的水平以保证钌足够厚以多少补偿铬的粗糙表面。附加的钌增加反射率但也增加了成本。

[0257] 图 42 示出对于施加钌层之前的铬层的离子束处理的反射率与线速度倒数的关系。射束流被设为约 250mA。在约 4 英寸 / 分钟的线速度下,涂层获得几乎 70.5% 的其最大反射率。线速度的进一步降低不导致反射率的额外的增加。如果希望更快的线速度,那么可使用添加的射束。

[0258] 图 43 示出由于离子束的平滑化效应而在涂敷过程中如何可能使用减少了的量的钌。线速度为约 2.1ipm,射束流与图 42 中的结果相当。可以使用小至 160 埃的钌以得到最大反射率。相对于使用额外的钌以补偿初始层的厚度的基线情况,这导致成本大大降低。

另外,在没有离子束平滑化的情况下,具有相对较高的反射率的铬和钌的 1.5ohm/sq 涂层甚至可能是不实际的。

[0259] 一般地,在没有任何制成平滑涂层的特别的努力的情况下制成的涂层的粗糙度将为涂层的总厚度的约 10 ~ 20%。表 17 示出获得各种表面电阻值所需要的铬 / 钌叠层的厚度。铬层的体积电阻改变以演示铬层的厚度将如何改变以随着体积电阻改变而获得不同的表面电阻值。可以将其用作铬体积电阻性能变化的例子,或者可将其视为证明当用具有不同或改变的体积电阻值的材料替代铬时出现什么情况的手段。

[0260] 粗糙度的范围在图 17 中被计算为体积厚度的 10%和 20%。钌被设为 200 埃,该厚度刚刚稍大于在理想的应用中获得该材料的最大反射率所需要的厚度。如果铬层是平滑的,或者已通过离子束被平滑化,那么该厚度演示最佳的反射率情况。表 17 示出将钌的厚度与总厚度相比时的计算结果。粗糙度的贡献被视为 10 和 20%情况的平均值。作为钌的叠层的百分比随叠层的目标表面电阻并随铬或基层的体积电阻改变。如果表面电阻大于或等于 6ohm/sq,那么希望钌或其它的高反射率金属小于总厚度的 50%。如果叠层的表面电阻为约 2ohm/sq,那么钌厚度应小于总厚度的约 25%。高反射率层的厚度百分比还将随该金属的体积反射率以及反射率目标而改变。总厚度的适当的高反射率百分比随叠层的希望的反射率、叠层的希望的表面电阻和用于构建叠层的不同的材料的体积电阻而变。高反射率材料的百分比应小于总厚度的 50%、优选小于总厚度的 25%、更优选小于总厚度的 15%、更加优选小于总厚度的 10%、最优选小于总厚度的 7.5%。在本例子中,铬和钌被用于证明本发明的一个实施例的益处。作为提供表面电阻的大部分的手段,可以使用其它的金属代替铬层。所谓的高反射率金属被定义为相对于贡献表面电阻的大部分层具有较高的反射率的金属。在本例子中,我们论述最顶层的作用是相对于导电层具有较高的反射率。在其它的实施例中,(一个或多个)导电层可能具有不可接受的颜色或色调。反射率强度可能是可接受的,但反射的颜色可能被认为是令人不满意的。在本实施例中,最顶端的高反射率层可能事实上不用于增加反射率而是提供可接受的颜色。在一个例子中,导电层可被高度着色,并且优选中性反射的颜色。在这种情况下,所谓的高反射率层会用于使得颜色更加中性。

[0261] 在另一实施例中,导电层可具有中性反射颜色,并且优选高度着色的反射。这里,可以选择顶部的高反射率金属以提供非中性的外观。在另一实施例中,可以在导电层之上施加多层叠层,使得叠层在具有通过调整放在导电层之上的多层叠层调整颜色的灵活性的同时获得较低的表面电阻。在本例子中,多层叠层可包含金属、电介质层和 / 或半导体层。包含叠层的材料、它们的厚度、相对于导电层和相邻的介质的取向的选择将由给定应用的设计准则确定。

[0262] 表 17 :表面电阻分析

[0263]

铬厚度	最小铬粗糙度	最大铬粗糙度	体积电阻铬	表面电阻铬	钉厚度	体积电阻钉	表面电阻钉	总表面电阻	钉%
496	50	98	57	10.00	200	30	15	6.00	26.0%
909	91	182	57	5.45	200	30	15	4.00	16.1%
2148	215	430	57	2.31	200	30	15	2.00	7.5%
4622	462	924	57	1.07	200	30	15	1.00	3.6%
9561	956	1916	57	0.52	200	30	15	0.50	1.8%
261	26	52	30	10.00	200	30	15	6.00	40.0%
478	48	96	30	5.46	200	30	15	4.00	26.7%
1130	113	226	30	2.31	200	30	15	2.00	13.3%
2433	243	487	30	1.07	200	30	15	1.00	6.7%
5040	504	1008	30	0.52	200	30	15	0.50	3.3%
130	13	26	15	10.00	200	30	15	6.00	57.1%
239	24	48	15	5.45	200	30	15	4.00	42.1%
565	57	113	15	2.31	200	30	15	2.00	23.5%
1217	122	243	15	1.07	200	30	15	1.00	12.5%
2522	252	504	15	0.52	200	30	15	0.50	6.5%

[0264] 由于对于各种应用表面电阻减小,因此厚度必须增加并且由此表面粗糙度增加并且反射率降低。涂层的反射率从而将降低到相对于理论最大值的低值。作为目标值的表面电阻值越低,那么获得的理论最大反射率值的百分比越低。对于具有约 6ohm/sq 或更小的表面电阻的涂层,这里说明的技术将允许获得大于理论最大值的 90%并优选大于理论最大值的约 95%的反射率。对于具有约 3ohm/sq 或更小的表面电阻的涂层,这里说明的技术将允许获得大于理论最大值的 80%、优选大于理论最大值的约 85%、更优选大于理论最大值的约 90%、最优选大于理论最大值的约 95%的反射率。对于具有约 1.5ohm/sq 或更小的表面电阻的涂层,这里说明的技术将允许获得大于理论最大值的 75%、优选大于理论最大值的约 85%、更优选大于理论最大值的约 90%、最优选大于理论最大值的约 95%的反射率。对于具有约 0.5ohm/sq 或更小的表面电阻的涂层,这里说明的技术将允许获得大于理论最大值的 70%、优选大于理论最大值的约 80%、更优选大于理论最大值的约 90%、最优选大于理论最大值的约 95%的反射率。

[0265] 在共同受让的美国专利申请公开 No. 2006/0056003 中,对于“铬环”镜子元件讨论了各种金属叠层,在此加入该专利的全部内容作为参考。薄的铬粘合剂层被淀积到 ITO 上,并且具有较高的固有反射率的金属层被淀积到铬层上。讨论了各种较高反射率金属。说明了当从玻璃侧观察涂层时对外观没有贡献但被施加为最小化可见光和 UV 光的透射率的第二层铬。减少可见光是要隐藏密封材料,而减少 UV 光是要在曝露于日光下时保护密封材料。铬在本例子中被视为用于降低光的透射率的低成本手段,不管该光是 UV 光还是可见光。其它的低成本金属可提供相同的功能,只要它们具有良好的与密封和较高反射率金属的粘附性。

[0266] 还可简单地增加高反射率金属的厚度以同时降低光透射率,但高反射率金属常常是相对昂贵的,并且单独使用这些材料会导致较高的涂层价格。

[0267] ITO 层可以是任意的透明导电氧化物或其它的透明电极。透明导电氧化物或透明电极可包含单层或多层。多层中的各层可被选择为改变反射的颜色或外观,使得“环”具有适当的光学性能。一种这样的多层可包含位于玻璃衬底和透明导电氧化物之间的颜色抑制层(color suppression layer)。使用该层导致当调整 ITO 层厚时该环有更多的颜色选择。

[0268] 粘合剂层可以是各种成分的铬、Ni、NiCr、Ti、Si 或硅合金或其它适当的粘附增强层。“高反射率金属”选自具有比铬高的体积电阻值的金属和合金。示例性金属包含铝、钨、

铯、铷、钡、铂、镉、铜、钴、银、金和这些材料的合金。除了合金以外，还可以使用这些金属相互之间的混合物或与其它金属的混合物。也可以使用多层以代替图示的用于高反射率金属的单层。类似地，UV 阻挡层可包含单一材料、合金、多层或导致适当地降低透射率的其它组合。

[0269] 还可通过使用这里说明的离子束处理改善材料、层或涂层的粘附性。例如，通过使用氩气并然后通过使用氩气和氧气的混合气执行 ITO 表面的离子束处理。将这些试验与非离子铣削表面相比较。通过环氧树脂材料将样品附着到试验玻璃片上以形成密封的室腔。在玻璃的顶部 (top lite) 钻孔，并且对室腔加压以确定室腔失效所需的压力值。失效模式可包含环氧树脂内的粘性失效、环氧树脂与涂层的粘接，玻璃或涂层的断裂可导致与衬底失去粘性，或者可存在涂层内粘性失效。

[0270] ITO 表面通过氩气、氩气 / 氧气混合气被离子束处理，或者没有经过处理。然后用约 50 埃厚的较薄的铬层、并然后通过约 500 埃厚的钌层 (所谓的 Beta 环) 涂敷表面。涂敷的玻璃通过在 EC 元件中一般使用的环氧树脂与另一片玻璃接合，并且环氧树脂然后被固化。表 18 示出失效时的压力值以及从 ITO 涂层的金属剥离量。控制部分具有痕量的金属剥离。氩气射束部分具有明显的金属剥离 (metal lift)，但失效时的压力是基本上相同的。使用氧气同样具有类似的失效压力值，但是金属从 ITO 的剥离被消除。氧气改善铬与 ITO 的粘附性。离子束优选作为有助于铬的粘附性的成分的溅射氧气。仅有氩气的情况导致临界氧气的最小化以及较差的接合。可以相信，将氧气添加到射束中“治愈”ITO 表面，由此强化接合并使金属剥离最少化。由于玻璃在试验中断裂，因此失效时的压力值没有表现出相关性。该断裂确定失效时的压力值并由此支配试验。在本例子中，氧气是必需的，但可存在可优选其它气体的情况，或者单纯的氩气可能是更好的选择。

[0271] 在将钌直接淀积到 ITO 上的另一例子中，观察到失效时的压力值的急剧变化以及失效模式的变化。当不使用离子束处理时，失效时的压力值是相当低的，约为 6 ~ 7psi，并且涂层剥离为失效模式；玻璃不断裂。当用包含氧气的射束处理 ITO 表面并然后在表面上淀积钌时，失效时的压力值增加大于 2 的因子，并且玻璃断裂是主要的失效模式。涂层仍从 ITO 上剥离，但粘附强度大大增加。

[0272] 表 18 :失效时的压力值和从 ITO 涂层的金属剥离量

[0273]

吹压值 (psi)			剥离 %		
A	B	C	A	B	C
10.8	11.8	11.5	痕量	45	0
10.4	12.2	9.9	痕量	40	0
10.6	11.6	12.2	5	痕量	0
12	9.4	9.9	5	30	0
9	9.7	10.2	5	20	0
12.4	11.4	9.3	0	40	0
11.2	9.4	9.7	0	40	0
10.4	11	9.5	0	60	0
9.7	11.6	11.1	5	20	0
11.8	8.9	11.5	0	40	0
9.7	10.4	9.5	5	20	0
11.5	9.4	11.8	痕量	0	0
	10.3			30	
	9.1			30	
	10.7			30	
	11.1			35	

[0274] A-Beta 环控制

[0275] B- 采用氩气离子铣削的 Beta 环

[0276] C- 采用氩气 / 氧气离子铣削的 Beta 环

[0277] 在一些应用中使用的顶层可以是导电稳定化材料。其作用是在环金属和母线或银糊剂之间提供良好的导电。材料可选自诸如铍、钨、钼、铂、铑和钌的铂族金属。可以使用这些金属相互之间的混合物或合金或与其它适当的金属的混合物或合金。

[0278] 如在参考的专利申请中教导的那样,层中的材料的厚度和选择优选被选择为提供适当的颜色和反射率强度。各层的厚度还应被选择为获得必需的透射率性能。可见光透射率应被设置,使得当观察时环氧树脂密封是不可见的。可见光透射率应小于 5%、优选小于 2.5%、更优选小于 1%、最优选小于约 0.5%。UV 透射率可以或不可以与可见光透射率确切地相关。在 UV 透射率的情况下,环的外观不是问题,而密封的保护是主要关心的。这当然假定选择的密封对于 UV 光敏感。可允许的 UV 光的量依赖于密封对于 UV 光多么敏感。在理想情况下,涂层应被设计为使得环涂层对于 UV 光不透明,但不幸的是,该水平的 UV 透射率会是成本太高的。另外,如果总厚度变得太大,那么各层的粘附性会受不利影响。可在层中存在的应力会导致应变足够大以导致各层从玻璃或涂层的其它层上剥离。出于这种原因,需要考虑有限的量的 UV 透射率。UV 透射率应小于约 1%、优选小于 0.5%、更优选小于 0.1%、最优选小于 0.05%。

[0279] 正变到流行的一个特征 / 区域是使用外部镜子以显示诸如方向指示灯、加热器开 / 关指示器、警告往来的行人车辆车门正要打开的车门半开报警 (door ajar warning) 的特征。镜子或镜子外壳还被用于容纳胶土灯 (puddle lighting) 或接近信号灯。

[0280] 当与用于车辆外面的镜子相比时,这些要求对于内部镜子来说特有的。在至少一个实施例中,内部镜子的镜面反射率优选为 60% 或更高,并优选在显示器前面具有足够的透射率以使足够量的光穿过相关的镜子元件。并且,内部镜子不必耐受在外部镜子应用中遇到的恶劣的化学和环境挑战。一种挑战是平衡满足用于后视镜的汽车规范的需要和包含美学上令人愉悦的信息中心的希望。提供较高的镜子元件光透射率是补偿有限光输出显示技术的一种手段。常常地,较高的透射率导致镜子元件后面的电路和别的硬件是可见的。可以在镜子元件的第四表面上施加遮光剂层以应对该问题。

[0281] 图 5a 所示的补充的方向指示灯是在外部镜子组件中希望的显示特征的一个例子。一种在电致变色镜子元件后面加入信号特征的方式是从元件上激光烧蚀反射材料中的一些以允许光通过。提供替代性式样和设计的希望是使用半透射半反射镜子元件技术的动机。本发明的一些实施例的半透射半反射方法允许镜子中的特征具有更多的“秘密”(隐蔽)外观。秘密性在阻挡光源的观察的同时使得光能够穿过半透射半反射元件。秘密性还可以或替代性地意味着在显示区域和主反射区域之间存在最小的对比度。在一些情况下,希望用颜色或反射率的对比度清楚地指示显示或特征以给出框架 (framing) 效果,使得观察者具有到哪里寻找希望的信息的清楚的指示。在外部镜子应用中利用的常规的材料一般具有较低的反射率和 / 或与实现可觉察的透射率水平相关的较高的表面电阻。

[0282] 例如,钌由于其相对较高的反射率和环境耐久性而常被用于外部 EC 应用中。作为 EC 元件中的反射器的 23nm Ru 涂层会具有约 57.5% 的反射率,该水平会满足大多数的商业镜子反射率规范。该涂层会具有约 20ohm/sq 的表面电阻,并且 EC 元件会具有约 2.5% 的透

射率。透射率和表面电阻对于实际的应用都是不可行的。其它的环境耐久性金属可具有稍微不同的反射率、透射率和表面电阻值,但均不具有满足 EC 应用中的需求的性能。

[0283] 对于 OEC 元件的较低的反射率要求使得能够更容易满足优选的反射率、耐久性和电致变色性能特性地使用材料的不同配置,包括用于相关的反射和 / 或半透射半反射层叠层的银、银合金、铬、铯、钇、铈、钼、铌、硅、半导体、钼、镍、镍 - 铬、金和合金组合。这些材料中的一些具有优于银或银合金的优点,原因在于银和银合金在外部镜子环境中易于受损。鉴于制造选项和更耐用的最终产品,使用更硬的金属对于镜子元件的耐久性来说是有利的。还可用用于 OEC 元件中的产生足够高的反射率水平的电介质材料制作反射和 / 或半透射半反射叠层。

[0284] 在可见光中间范围中反射率每降低百分之一,基于 Ag 的材料将一般获得约 1% 的透射率。与增加透射率相关的优点是能够利用更低成本、更低光输出的光源,诸如显示器或 LED。外部镜子一般用于指示型显示器,这些指示型显示器一般使用具有非常高的光输出的可被定制的 LED。这里公开使得能够在内部和外部镜子应用中使用基于 Ag 的半透射半反射涂层的新颖设计。这些新颖的设计在解决在外部应用中使用基于 Ag 的材料的限制的同时保护从 Ag 层得到的独特的光学性能和益处。当低透射率是使用有和没有基于 Ag 的层的叠层的设计准则的一部分时,可以考虑不同的涂层选项。低透射率的一个很大的优点是减少或消除对于遮光剂层的需求。

[0285] 在许多市场中,镜子的尺寸正在增加以允许更大的视场。较大的镜子的变暗时间是一种挑战并且是设计选项中的重要考虑事项。一般与外部镜子相关的较大的镜子需要增加了的或提高了的导电率以维持可接受的变暗和清洁速度。通过创新性地使用透明导电氧化物 (TCO) 解决上述的以前对于单一薄金属涂层的限制。TCO 提供用于在维持较高水平的透射率的同时实现良好的导电率的手段。下面的几个例子示出,可以用相对较厚的氧化铟锡 (ITO) 实现用于外部镜子的令人满意的水平的透射率。ITO 是较宽的 TCO 类材料的一个特定例子。其它的 TCO 材料包括:F:SnO₂、Sb:SnO₂、掺杂的 ZnO、IZO 等。TCO 层外涂有可包含单一金属或合金的金属涂层或多层金属涂层。例如,为了有利于不同的材料之间的粘附性,需要使用多个金属层。在另一实施例中,可以另外或替代金属层添加半导体层。半导体层提供将在后面讨论的一些独特的性能。当 ITO/TCO 层的厚度增加以提高导电率时,需要考虑涂层粗糙度的影响。增加了的粗糙度可导致较低的反射率,这又需要增加了的金属厚度,而增加了的金属厚度可降低透射率。如别处说明的那样,增加了的粗糙度还可导致不可接受的模糊。可以通过改变 ITO 的淀积过程并且 / 或者在 ITO 淀积之后并在随后各层的淀积之前实现离子束平滑化,解决粗糙度问题。两种方法均在上文得到详细讨论。另外,可以在本实施例中使用上述的改善的 ITO 材料以降低整体半透射半反射涂层的表面电阻。

[0286] 半导体层可包含硅或掺杂的硅。可以添加少量的(一种或多种)附加元素以改变硅的物理或光学性能以有利于其在不同实施例中的使用。半导体层的益处在于,与金属相比,它以更少的吸收提高反射率。许多半导体材料的另一益处是,它们具有相对较低的带隙。这等同于可见光谱的蓝到绿波长中的可觉察的吸收量。一个或更多个光带的优先吸收使得涂层具有相对较纯的透射颜色。高的透射颜色纯度等同于可见光或近红外光谱的某些部分的透射率值大于低透射区域的透射率的 1.5 倍。更优选地,高透射区域中的透射率

大于低透射区域中的透射率的 2 倍、最优选大于低透射区域中的透射率的 4 倍。替代性地，半透射半反射叠层的透射颜色应具有大于约 8、优选大于约 12、最优选大于约 16 的 C^* 值 [$\sqrt{a^{*2}+b^{*2}}$]。导致半透射半反射涂层具有相对较高纯度透射颜色的其它半导体材料包括 SiGe、InSb、InP、InGa、InAlAs、InAl、InGaAs、HgTe、Ge、GaSb、AlSb、GaAs 和 AlGaAs。其它的可行的半导体材料是具有小于或等于约 3.5eV 的带隙能量的那些。在希望秘密特性并使用红色信号的应用中，可以优选诸如 Ge 或 SiGe 混合物的材料。Ge 具有比 Si 小的带隙，并且这导致具有相对较低的透射率水平的较大的波长范围。由于与显示不同的波长上的较低的透射率对于隐藏镜子后的任何特征是更有效的，因此这是优选的。如果需要均匀的透射率，那么选择具有相对较高的带隙的半导体材料是有利的。

[0287] 显示区域可在本质上是秘密的，使得在显示被激活或被背面照亮之前观察者不能觉察镜子具有显示。当显示区域的反射率相对地与剩余的观察区域类似并且颜色或色调对比度为最小时，实现秘密性。由于显示区域如上讨论的那样不减少镜子的观察区域，因此该特征是非常有利的。

[0288] 少量的透射光可使得诸如电路板、LED 阵列、护罩和加热器端子的镜子后面的特征是可见的。可以使用光阻挡（不透明）层以避免该问题。常常通过使用诸如颜料、墨、塑料、泡沫、金属或金属箔的各种材料在镜子的第四表面上施加不透明的层。在外部镜子中，施加该层的任务是复杂化的。大多数的外部镜子具有凸起或非球面形状，这使得膜或涂层的施加变得更加困难。

[0289] 可将不透明层加入元件的第三表面叠层中。半透射半反射区域可被掩盖，并且，可以在剩余表面之上施加提供适当的反射率和颜色（不透明度）的诸如钎、铍或其它的单一或多层叠层（金属、金属 / 电介质和 / 或电介质）。当维持希望的颜色和反射率匹配或失配时，实现秘密的外观。在一个优选的实施例中，镜子元件的显示区域和主观察区域是在视觉上不可区分的。在其它的实施例中，可能希望半透射半反射区域以在美学上令人愉悦的对比度具有不同的颜色。

[0290] 另一选项是以较低的总透射率在可见光光谱的一个部分中维持较高的透射率水平以获得秘密的外观。也可使用窄光谱带通滤波器以获得秘密效果。

[0291] 在不在元件的后表面上使用涂层或带子或其它不透明材料的情况下或者除了这种使用情况，将相对不透明的层（不管其材料是否与相邻的层中的材料相同）插入其它半透射半反射的第三表面涂层叠层上可能有助于隐藏镜子元件后面的电子器件。添加该层可影响插入它的区域中的反射率。从而可通过选择材料和它们的厚度调整该区域中的反射率，使得镜子元件的显示区域和相对不透明区域之间的差别是很难觉察的，由此保持装置的外观的统一。

[0292] 故意偏移显示区域的反射率和 / 或色调以给出关于显示在激活时将处于哪里的视觉暗示并给出即使当显示关闭时也在镜子中包含显示功能的一些指示也可能是有利的。当使用导电材料以增加不透明性时，显示的相对不透明部分的导电率现在更大，并且，跨过提供更快的着色速度的观察区域的大部分存在相应地更小的电压降。（一个或多个）附加的不透明层可使得来自该区域的后面的反射率基本上低于没有（一个或多个）不透明层的情况，从而减小可另外从杂散光出现的多重反射的效果。证明上述原理的一种这样的器件包括约 400 埃的 TiO_2 、然后是基本上在整个第三表面之上的 200 埃的 ITO、然后是除大致在

显示之上的区域以外的约 90 埃的铬、然后是基本上在整个第三表面之上的约 320 埃的 7% 金 93% 银合金的第三表面涂层叠层。

[0293] 对于用一些基于球的分光光度计测量反射率来说,该特定模型的内部汽车镜子上的显示的开口太小,因此,为了有利于叠层的不同部分的反射率的测量,在它们的整个观察表面上用叠层的不同部分制成元件。从元件的前后两侧进行透射率和反射率测量。

[0294] 连同图 44 和图 45 的表 19 和表 20 分别示出得到的测量结果。

[0295] 表 19

[0296]

元件中的测量结果					
	照明体 10 度观测者				反射率值
	Y	L*	a*	b*	注释
400A TiO ₂ /200A ITO/90A 铬前	36.8	67.2	-3.5	-1.7	
400A TiO ₂ /200A ITO/90A 铬后	10.8	39.3	-4.5	-23.6	
400A TiO ₂ /200A ITO/90A 铬 /320A 7Au93Ag 前	79.3	91.4	-1.9	2.9	如在更不透明的区域中那样
400A TiO ₂ /200A ITO/90A 铬 /320A 7Au93Ag 后	24.9	57.0	-3.4	-17.0	如在更不透明的区域中那样
400A TiO ₂ /200A ITO/320A 7Au93Ag 前	74.7	89.3	-1.0	4.0	如在显示区域中那样
400A TiO ₂ /200A ITO/320A 7Au93Ag 后	76.3	90.0	-0.2	2.3	如在显示区域中那样

[0297] 表 20

[0298]

元件中的测量结果					
	照明体 10 度观测者				反射率值
	Y	L*	a*	b*	注释
400A TiO ₂ /200A ITO/90A 铬前	24.5	56.6	1.4	5.2	
400A TiO ₂ /200A ITO/90A 铬 /320A 7Au93Ag 前	3.7	22.8	-0.1	-0.9	如在更不透明的区域中那样
400A TiO ₂ /200A ITO/320A 7Au93Ag 前	13.5	43.5	-4.4	-4.9	如在显示区域中那样

[0299] 可以看出,对于该特定的例子,对于叠层添加铬增加了不透明性并降低来自元件的后面的反射率。如果为了实现不透明性在非显示区域中增加银合金的厚度,那么从本例子中可以看出不降低来自元件的后面的反射率,但是,如果省略铬,那么会进一步增加从元件的后面观察的已经相对较高的反射率。还可看出,即使对于用作半透射半反射器来说在显示区域中透射是足够的,该设计的显示区域当与具有包含的铬层的区域相比时也具有相对较小的色调差和亮度差。

[0300] 应当注意,在前面的例子中,通过增加或减小半透射半反射区域中的银合金层的厚度,将分别在该显示区域的透射特性中获得更大或更小的“蓝色偏置 (bias)”。在该区域后面使用 RGB 视频显示可通过调整红色、绿色和蓝色发射体的相对强度以维持更好的颜色再现而受益。例如,在透射对于光谱的蓝色区域较大而对于红色区域较小的情况下,可能希

望降低蓝色发射体的强度并增加红色发射体的强度。不管透射的光谱偏置是轻微的斜度还是具有更明显的透射带的斜度,这种类型的调整在本半透射半反射设计和其它的半透射半反射设计中都会是合适的。

[0301] 当显示要在镜子元件变暗时使用,可进行强度调整以补偿涂层和激活的电致变色介质的任何光谱偏置。强度调整可随器件和 / 或其它的反馈机构的操作电压而变,以在电致变色元件的颜色偏移中对于给定点适当地匹配相对 RGB 强度。当使用诸如即使当电致变色物种不是活性的时也可用于产生“蓝色镜子”的那些的染料时,发射体的强度可被调整以具有改善的颜色再现。随着镜子元件的反射率降低,第一和 / 或第二表面涂层的任何光谱偏置将变为更多的因素;显示的不同颜色的强度的补偿程度可相应地被调整。UV 吸收剂和对于 EC 介质的其它添加剂也会影响元件的可见光吸收,可包含强度调整以改善相关的显示的颜色再现。

[0302] 对于显示和信号或其它的指示器应用设计半透射半反射涂层会是有利的。当信号或指示必需高的输出时,半透射半反射器的透射光谱可被偏置以强调该区域中的透射。在光谱的红色、绿色和蓝色部分中具有均等强度的 RGB 显示在穿过半透射半反射层(以及镜子元件的其它部件)之后会具有不同的强度。然后可通过调整各单个 RGB 颜色的输出相应地补偿这种强度的偏移,以得到适当的颜色再现。

[0303] 可能存在比表 19 和表 20 中的例子更希望不透明和显示区域之间的反射率匹配的情况。另外,可能存在使反射率在不同反射率值的范围上匹配的益处。这样,可以在不损害不透明观察区域和显示区域之间的反射率匹配的情况下调整显示区域的透射率。另一设计目的是使颜色在观察和显示区域中匹配,或以在美学上使人愉悦的方式使其不同。当希望在两个区域之间存在最少的可觉察的差异时,颜色匹配会是有益的。在其它的情况下,具有反射率匹配但又具有颜色失配以帮助将观察者引导到显示所处的位置会是有益的。

[0304] 可以使用其它的手段以与第一表面反射率无关地进一步降低从相反方向观察时的不透明区域中的反射率。本发明的另一方面涉及相对于不透明或观察区域的显示区域的觉察。观察者将在观察区域中只看到反射光,而在显示区域中观察者看到反射光和透射光的组合。在该区域中添加透射光可使得即使两个区域中的反射率是相同的显示区域也是显而易见的。因此,可降低显示区域中的反射率以补偿添加的透射光。

[0305] 应当注意,在前面的例子中,不透明区域和显示区域之间的反射率匹配随各层的厚度而变。铬和 AgAu7x 的厚度被优化,使得反射率匹配是相对接近的,同时仍具有相对较低的透射率。在表 21 中示出随铬和 AgAu7x 厚度而变的反射率和透射率的变化。表 21 中的数据是包含识别的叠层、0.14 微米的 EC 流体、和在第二表面上具有 1/2 波长的 ITO 涂层的顶板的电致变色元件的模型化数据。当铬层相对较薄时时,并且 / 或者,当 AgAu7x 层相对较厚时,不透明和显示区域之间的反射率差值较小。该方法提供制成具有在某些透射率和反射率范围中具有相当好的匹配的不透明区域和显示的镜子的手段。

[0306] 表 21 :在具有和没有不透明铬层的情况下计算所得的叠层的光学性能

[0307] 半透射半反射例子

[0308]

叠层	2 degree, D65				透射率	反射率差
	R Cap Y	a*	b*			
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 0 nm Cr/ 15 nm AgAu7x	48.4	-3.8	0.4		42.1	
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 0 nm Cr/ 20 nm AgAu7x	58.1	-3.6	1.1		31.6	
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 0 nm Cr/ 25 nm AgAu7x	66.1	-3.4	2.1		22.9	
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 0 nm Cr/ 30 nm AgAu7x	72.3	-3.4	2.7		16.3	
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 0 nm Cr/ 35 nm AgAu7x	76.9	-3.3	2.9		11.3	
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 0 nm Cr/ 40 nm AgAu7x	80.2	-3.3	3.0		7.8	
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 10 nm Cr/ 15 nm AgAu7x	64.0	-3.8	1.6		13.1	15.6
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 10 nm Cr/ 20 nm AgAu7x	70.3	-3.7	2.2		9.7	12.3
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 10 nm Cr/ 25 nm AgAu7x	75.3	-3.6	2.5		6.9	9.2
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 10 nm Cr/ 30 nm AgAu7x	79.0	-3.5	2.7		4.8	6.7
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 10 nm Cr/ 35 nm AgAu7x	81.7	-3.4	2.8		3.4	4.8
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 10 nm Cr/ 40 nm AgAu7x	83.5	-3.3	2.8		2.3	3.3
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 20 nm Cr/ 15 nm AgAu7x	70.3	-3.3	2.1		4.9	21.9
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 20 nm Cr/ 20 nm AgAu7x	75.2	-3.3	2.5		3.5	17.2
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 20 nm Cr/ 25 nm AgAu7x	78.9	-3.3	2.6		2.5	12.8
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 20 nm Cr/ 30 nm AgAu7x	81.6	-3.2	2.7		1.7	9.3
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 20 nm Cr/ 35 nm AgAu7x	83.5	-3.2	2.7		1.2	6.6
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 20 nm Cr/ 40 nm AgAu7x	84.8	-3.2	2.7		0.8	4.6
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 30 nm Cr/ 15 nm AgAu7x	72.1	-2.9	2.1		1.9	23.7
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 30 nm Cr/ 20 nm AgAu7x	76.6	-3.0	2.4		1.4	18.5
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 30 nm Cr/ 25 nm AgAu7x	79.9	-3.1	2.6		1.0	13.8
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 30 nm Cr/ 30 nm AgAu7x	82.3	-3.1	2.6		0.7	10.0
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 30 nm Cr/ 35 nm AgAu7x	84.0	-3.1	2.6		0.5	7.1
Glass/45 nm TiO2/18 nm ITO/ 30 nm Cr/ 40 nm AgAu7x	85.1	-3.2	2.6		0.3	4.9

[0309] 希望在维持观察区域中的不透明和显示区域中的较高透射率的同时在希望的反射率值的较宽的范围上获得反射率匹配的手段。在至少一个实施例中通过向在表 21 的例子中说明的叠层添加附加层实现这一点。该优选的第三表面叠层是 TiO2/ITO/AgAu7x/Cr/AgAu7x。通过溅射 AgAu7x, 获得在较宽的强度范围上实现反射率匹配并具有同时控制不透明区域中的叠层的透射率的能力。显示区域中的透射率限于前面对于 AgAu7x 叠层说明的值。

[0310] 铬层在显示的区域中被掩盖, 而其它的层可基本上存在于整个表面上或至少存在于显示的区域中。该例子使用 TiO2/ITO 净余四分之一波长双层 (所谓的 GTR3 基层) 来中和显示的区域中的半透射半反射性的银或银合金层的颜色。其它的半透射半反射颜色中和层可在显示区域中被替代, 并且在本实施例的范围内。分开 AgAu7x 层的铬层在本应用中具有不仅为叠层提供不透明特性而且在光学上将底层与顶部 AgAu7x 层隔离的新颖性能。图 46 表示反射率如何随铬层的厚度改变。可以看出, 在稍大于 5nm 的厚度上, 较薄的铬层有效地防止底部银合金层对反射率有贡献。这种隔离源自这种铬的薄层, 该铬的薄层允许铬厚度可被调整以获得某一范围的透射率值, 同时对于叠层的总反射率没有任何可觉察的 (applicable) 影响。

[0311] 这种方法的一个益处扩展到显示区域。由于只需要较薄的铬层以防止底部 AgAu7x 层对反射率有贡献, 因此底部 AgAu7x 的厚度可被改变以获得其它的设计目标。例如, 可以实现如前面表达的那样在不透明区域中以及在显示区域中具有反射率匹配的希望。在半透射半反射镜子元件具有相对较高的透射率和较低的透射率的区域的例子中, 术语“不透

明”意味着指示透射率水平足够低以在不在第四表面上添加不透明材料的情况下在第四表面后面隐藏部件的外观。在某些实施例中,透射率应小于 5%、优选小于 2.5%、更优选小于 1%、并最优选小于 0.5%。由于 AgAu7x 在不透明区域被隔开,因此可以根据需要调整厚度以在显示区域中获得希望的反射率。AgAu7x 顶层当被淀积到 Cr 对 TiO₂/ITO(存在于显示区域中)上面将具有更高的反射率。底部 AgAu7x 厚度可被设置,使得显示区域与不透明区域的反射率匹配。镜子元件的反射率值可如单纯铬层的反射率值那样低,并可达到厚 AgAu7x 层的反射率。可以将反射率调整到在该范围上的任何希望的值,并且,透射率也可以被调整。显示区域和观察区域之间的希望的反射率匹配也是可获得的。

[0312] 含银的层可以为除 7% Au93% Ag 以外的其它合金或合金的组合。例如,不透明的层之上的合金比这些层之下的合金具有更多的金会是有利的。这可能是由于与在不透明层和含银的上层之间获得更耐久的界面、颜色希望或含银的上层在处理过程中或当与电致变色介质接触时的耐久性有关的原因。如果两个含银层包含不同的水平的诸如金、铂、钯、铜或钨等的容易在银中扩散的材料,那么银层不再具有一个或多个介入的不透明层的半透射半反射区域将可能在处理或一定时间之后变为作为上下合金的加权平均的合金。例如,如果银-钯合金被用作含银的上层而银-金合金被用作下层,那么半透射半反射区域可能变为银-金-钯三元合金层。类似地,如果使用相同厚度的包含 7% 的金和包含 13% 的金和银作为两个含银层,那么得到的半透射半反射区域中的层可能是具有基本上均匀分布的包含 10% 的金和银的层。

[0313] 不透明层可以是在半透射半反射区域中组合的各个单独的层,其中,一个或两个或所有的层可不包含银。例如,在许多的可能的组合之中,可以在半透射半反射区域中使用银合金在硅之上的结构或钌在硅之上的结构。

[0314] 还可以将在在此加入其全部内容作为参考的美国专利 6700692 中提到的材料的闪光外覆层加入上述的设计中,这些闪光外覆层对于闪光层是有用的,它们包含氧化钨锡、其它的导电氧化物、铂族金属和它们的合金、镍、钨和它们的合金以及其它的材料。根据对于闪光层选择的材料的厚度和光学性能,可能需要对底层叠层进行调整以在相对不透明区域和半透射半反射区域之间维持类似的匹配或失配程度。

[0315] 如上所述,可在“不透明的”区域中获得的透射率依赖于基于银的层和铬或“不透明”层。铬层越厚,则给定反射率水平下的透射率越低。铬层可被减薄到希望的水平以接近显示区域的透射率。如果需要较高的透射率水平,那么常常难以控制非常薄的层的厚度。如果金属不透明层被部分氧化,那么可使用较厚的层。可能需要较厚的层以获得相对于较薄的纯金属层的较高的透射率。图 47 示出来自上面的表 21 的叠层和使用 CrO_x 层作为不透明层的情况的透射率和反射率之间的关系。图 47 示出对于不同不透明层和厚度的透射率和反射率的关系。图中的符号代表不同厚度的 AgAu7x 层。较厚的层在右边,较薄的层在左边。

[0316] 可以看出,当 AgAu7x 层的厚度被减薄时,反射率接近铬或不透明层的值。不透明层的厚度将影响镜子元件的低端反射率。例如,当 Cr 层为 10nm 厚时,低端反射率为 41.7%,当 Cr 层为 20nm 厚时,它为 50.5%,当 Cr 层为 30nm 厚时,它为 52.7%。随着不透明层的厚度增加,低端反射率接近恒定值,但是,对于较薄的层,当层太薄时,将存在反射率的下降。根据对于给定应用的设计准则,这可能是有利或不利的。可通过完全用不同的材料代替铬

层或通过添加附加的层,克服对于铬层的反射率和透射率之间的限制。

[0317] 参照美国专利 6700692 教导了在含 Ag 层之上或之上存在不同的金属、半导体、氮化物或氧化物。选择这些层和材料以提供对于叠层的改善。教导了可以为导电金属、金属氧化物、金属氮化物或合金的反射器之下的基层。还可在基层和反射材料之间存在中间层。可以选择这些金属和材料,使得在各层之间不存在电反应 (galvanic reaction) 并且 / 或者用于改善与衬底以及与反射器或其它层的粘附性。可以在衬底上淀积这些层,或者可以在上述的基层之下存在提供附加的希望的特性的附加层。例如,可以存在包含具有有效奇数四分之一波长光学厚度 (effective odd quarter optical thickness) 的 TiO₂ 和 ITO 的电介质对。可根据需要调整 TiO₂ 和 ITO 层的厚度以满足特定的导电率和光学要求。

[0318] 当在含银层下面淀积金属层时,该金属层可选自包含铬、不锈钢、硅、钛、镍、钼和铬 / 钼 / 镍、镍 / 铬的合金、钼、镍基合金、因科镍合金、铟、钯、钨、铼、铍、钼、铈、钕、钨、钼、铈、钕、钨、钼和成分主要为上述材料的合金、任何其它的铂族金属和它们的混合物的组。另外,反射器层下面的层可以为诸如氧化铬和氧化锌的氧化物或金属氧化物层。

[0319] 含银层之上的可任选的金属层可选自包含铯、钕、钯、铂、镍、钨、钼、不锈钢、金、钼和它们的合金的组。

[0320] 本公开结合镜子或光学元件的半透射半反射部分设想不透明层。这给出新的或增加的设计准则,该设计准则影响用于降低元件或镜子的某些区域的透射率的金属的选择。下面的表 22 表示 EC 单元中的 TiO₂/ITO 电介质层上的各种适当的基层或不透明层金属的反射率和颜色。所有的金属层的厚度为 30nm。颜色和反射率将随金属层的厚度而改变。表 22 示出当不透明金属相对较厚并且 AgAu7x 或其它的含 Ag 顶层不存在时、下端反射率上的各种适当的金属不透明层的颜色和反射率的相对差异。如在本领域中公知的那样,这些金属相互之间的或与其它金属的合金将具有不同的光学性能。在一些情况下,合金的行为将如各单一金属的混合物那样,但是,在其它的情况下,合金不具有简单地作为各单一金属的内插的反射性能。可以根据需要对于它们的电性能、反射率、颜色或其它的性能选择金属或合金。

[0321] 在含银反射层中,当被淀积到这些不同的金属或合金上时,叠层的反射率和颜色将改变。表 23 示出在顶部具有 20nm 的 AgAu7x 的包含金属的叠层。通过用作不透明层的金属的性能改变 20nm 的含 Ag 层叠层的颜色和反射率。还示出不同叠层的透射率。如上面对于铬表示的那样,可以通过改变不透明金属的厚度改变透射率、反射率和颜色。从这些例子可很清楚地看出,可通过改变(一个或多个)不透明金属层的性能获得希望的颜色、透射率和反射率。

[0322] 表 22 :处于 TiO₂/ITO 基层系统的顶部的 EC 单元中的各种金属的反射率和颜色

[0323]

叠层	RCapY	a [*]	b [*]
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Mo/0nm AgAu7x	45.9	-2.2	1.6

玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Au/0nm AgAu7x	50.8	1.3	16.6
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm NiCr(80/20)/0nm AgAu7x	52.8	-2.1	4.4
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Si/0nm AgAu7x	36.9	-0.8	-3.4
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Pd/0nm AgAu7x	55.8	-2.2	4.0
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Os/0nm AgAu7x	37.4	-0.9	-9.8
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm W/0nm AgAu7x	39.3	-0.2	4.8
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Rh/0nm AgAu7x	63.9	-1.3	2.2
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Ru/0nm AgAu7x	60.3	-2.3	1.1
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Ir/0nm AgAu7x	56.0	-2.9	3.7
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Cu/0nm AgAu7x	48.4	-2.1	7.4
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Pt/0nm AgAu7x	51.2	-1.8	5.4

[0324] 表 23 :处于 TiO₂/ITO 基层系统的顶部的 EC 单元中的各种金属和 AgAu7x 的反射率和颜色

[0325] 表 23

[0326]

叠层	RCapY	a*	b*	透射率
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Mo/20nm AgAu7x	73.2	-2.8	3.8	2.1
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Au/20nm AgAu7x	78.4	-3.0	8.4	6.3
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm NiCr(80/20)/20nm AgAu7x	77.3	-3.1	4.2	1.9
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Si/20nm AgAu7x	62.7	-2.0	0.5	15.8
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Pd/20nm AgAu7x	78.8	-3.0	3.9	2.1
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Os/20nm AgAu7x	66.6	-1.0	-0.5	7.3
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm W/20nm AgAu7x	70.4	-2.5	6.1	3.8
玻璃 /45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Rh/20nm AgAu7x	80.9	-2.6	2.9	0.9

玻璃/45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Ru/20nm AgAu7x	78.5	-3.0	2.6	0.4
玻璃/45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Ir/20nm AgAu7x	78.3	-3.2	3.8	1.4
玻璃/45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Cu/20nm AgAu7x	76.4	-3.2	5.5	3.1
玻璃/45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Pt/20nm AgAu7x	76.8	-3.0	4.7	2.2
玻璃/45nm TiO ₂ /18nm ITO/30nm Cr/20nm AgAu7x	76.6	-3.0	2.4	1.4

[0327] 可通过将金属不透明层与另外在美国专利 6700692 中说明的电介质组合, 进一步增加或增强观察区域中的颜色和反射率调整能力。电介质层可改变颜色和反射率, 这种改变常常是对于叠层的吸收没有明显的影响的。

[0328] 为了与显示区域中的颜色和反射率匹配, 可以使用含银反射层下面的前面说明的双层基层。表 24 示出对于固定的 AgAu7x 层、反射率和颜色如何随 ITO 和 TiO₂ 厚度的变化而变化。可以看出, 双层的厚度不仅影响反射率, 而且颜色也可被调整。从而可以根据需要调整这些层以同时得到希望的反射率和颜色。可通过调整 AgAu7x 或含银反射层的厚度, 进一步扩展颜色和反射率的可调整性。可以通过在含银层之上或之下添加附加的电介质或金属层作为显示叠层的一部分或通过改变电介质层的折射率, 获得附加的颜色和反射率变化。

[0329] 表 24: 在对于固定的含银层厚的随显示区域中颜色和反射率随基层的 TiO₂ 和 ITO 厚度的变化而变化

[0330] 表 24

TiO ₂	ITO	AgAu7x	反射率 (单元)	a*	b*
20	15	20	46.2	3	4.8
30	15	20	50.1	0.6	-1.2
40	15	20	56.2	-2.2	-1.2
50	15	20	61.5	-3.7	1.5
20	25	20	50.3	1	0.7
30	25	20	56	-1.8	-0.6
40	25	20	61.6	-3.4	1.4
50	25	20	65.4	-4.2	4.7
20	35	20	55.1	-1.1	0.5
30	35	20	60.8	-3.1	1.7
40	35	20	65	-4	4.6
50	35	20	67.3	-4.7	8.8
20	45	20	59.3	-2.6	2.3
30	45	20	63.9	-3.9	4.9
40	45	20	66.7	-4.7	8.9
50	45	20	67.6	-5.5	14.4

[0331]

[0332] 例如, 当观察区域中的颜色通过银反射层下的金属的选择或由于银反射层自身或通过各层的组合被黄色、蓝色、绿色或红色偏置时, 可以通过调整显示区域中的各层实现颜色和 / 或反射率匹配。该方法的一个益处是, 可以基本上在整个表面之上施加各个层, 但是, 由于不透明层的独特光学屏蔽性能, 因此这些底层对于观察或不透明区域中的反射率和颜色没有贡献, 但在不透明层被遮盖的显示区域中是完全起作用的。本发明不限于在显示区域中起作用的层覆盖整个部分。这特别适用于不透明层之下的层。假如制造过程准许该方法, 那么可根据需要仅在显示的一般区域中沉积这些层。

[0333] 在一些情况下,使反射器和 / 或半透射半反射器在反射的色调中为带蓝色的可能是有利的。组合同一元件中的不透明带蓝色反射器区域和带蓝色半透射半反射区域对于秘密的外观也会是有利的。

[0334] 制造蓝色电致变色元件是公知的,通过诸如在此加入作为参考的美国专利 5278693 那样使用染料,该蓝色电致变色元件即使在没有施加到它们上的电势时也具有蓝色色调。还存在使用第三表面涂层叠层以制成满足外部汽车电致变色器件的典型需求的这种器件的实际方法。这些技术也可能被组合使用。这种器件目前必须具有高于美国的 35% 和欧洲的 40% 的反射率值。优选地,在至少一个实施例中,优选高于 50% 或 55% 的反射率。不管利用什么第三表面叠层,都需要在电致变色器件中在化学和物理和电气上具有耐久性。

[0335] 可以通过以下步骤获得带蓝色的电致变色器件:在基本上不透明的玻璃上淀积一层铬,然后在其顶上淀积约 900Å 的 ITO,然后完成电致变色器件的构建。以这种方式制成和使用的涂层叠层具有表 25 所示的颜色值和图 53 所示的反射率光谱。表 25 和图 53 表示涂层处于单件的玻璃上时以及在加入 EC 元件中之后的值。

[0336] 当将在空气中测量的玻璃上的涂层与完成的器件的反射率相比较时,将存在明显的反射率下降。为了进行补偿,除了具有类似的顶层的铬层以外或作为其替代,可以设想可以使用银或银合金的不透明层。但是,银的光学使得更加难以在银基材料之上获得高反射率带蓝色涂层。这部分是由于银的稍黄的光谱偏置,并且还由于这样一种事实,即,由于反射率已在可见光谱上十分接近 100%,因此所能做的用于干涉性地增加光谱的任何部分中的银的反射率以给予其明显的颜色的工作是很少的。

[0337] 但是,如果将银或银合金的半透明层放在上面的叠层中的铬和 ITO 之间,那么仍可明显地增加反射率、维持带蓝色的颜色并增加第三表面反射器电极的导电率。

[0338] 根据在本文件中包含的教导,当存在银的半透明层时,可通过添加颜色中和底层并“分开”银并掩盖铬中的开口制成半透射半反射性的区域。

[0339] 例如,约 40nm 的 TiO₂、20nm 的 ITO、14nm 的银、50nm 的铬、10nm 的银和 90nm 的 ITO 的反射叠层模型化为色调和亮度与没有铬层的相同的叠层类似。在没有铬层时,叠层的透射率被计算为对于用作显示或光传感器区域是足够的。因此,可以在该层的淀积中掩盖铬,并且同时在器件的不透明和半透射半反射部分中制成具有类似的带蓝色色调和亮度(即秘密)的电致变色元件。

[0340] 还可通过在铬和 ITO 之间插入低指数层或通过多个交替的高低指数层增加铬 \ ITO 叠层的反射率。但是,大多数的具有足够的层厚以具有适当的光学效果的低指数氧化物和氟化物材料也将是电绝缘体。但银本身是低指数材料,这部分解释了它在被放在铬和 ITO 之间时的益处。

[0341] 表 25

[0342]

照明体 A 10 度观测者以约 900 埃 ITO 为单件和第三表面反射器电极的铬										
				L*	a*	b*	Y			
			单件	49.571	75.805	-13.526	-15.323			
			元件	44.315	72.439	-7.339	-7.896			

[0343] 显示窗户和半透射半反射涂层的区域中的另一有益特征是针对相反方向的抗反射特征。常常地,显示输出明显的量的杂散光,该杂散光沿镜子元件的后面弹射或散射并最终离开显示的区域。通过使元件具有相对较低的来自相反方向的反射率,该杂散光可减少。在在第四表面上没有附加层的情况下获得较低的反射率具有增加的降低成本的益处。

[0344] 在在显示区域中具有 TiO₂/ITO/AgAu7x/AgAu7x 的同时在不透明或观察区域中设置 Cr/TiO₂/ITO/AgAu7x/Cr/AgAu7x。第一铬层较薄,约为 2~15nm 厚、优选为约 5~10nm 厚并在显示区域中被掩盖。第二铬也在显示区域中被掩盖,并且其厚度被调整以在观察区域中得到希望的透射率。TiO₂/ITO 双层覆盖整个表面并被调整以在观察区域中得到针对相反方向的抗反射效果,同时从该部分的前面在显示区域中提供适当的颜色。

[0345] 表 26 示出来自相反方向或来自第四表面的反射率。第一种情况是基准情况。它是用于镜子元件的不透明或观察区域的上述叠层。可以看出,来自后面的反射率相当高,为约 61%。在第二种情况下,在电介质层下面添加薄铬层(~5nm)。在观察区域中添加该薄层会将反射率降低到约 6%,降低强度约 10 倍。这样,将减少任何杂散光的散射。可通过铬层和电介质层的厚度调整该反射率值及其颜色。从玻璃的未涂敷的第四表面增加 6.2% 反射率的约 4%。如果希望进一步降低反射率,那么可添加附加的常规的抗反射层。6.2% 的反射率值可降低到低于 2.5% 的值。

[0346] 表 26 :在在观察区域中具有和没有抗反射层的情况下来自相反方向(第四表面)的反射率。存在组合的元件值。

[0347]

叠层	RCapY
玻璃 /35nm TiO ₂ /18nm ITO/14nm AgAu7x/25nm Cr/8.5nm AgAu7x	61.4
玻璃 /5Cr/35nm TiO ₂ /18nm ITO/14nm AgAu7x/25nm Cr/8.5nm AgAu7x	6.2

[0348] 反射率减少量及其绝对值依赖于第一含银层和随后的铬层的性能。如上所述,这些层被调整以不仅调整透射率而且调整向着观察者的反射率。随着这些层被调整以满足不同的设计目标或目的,可以调整电介质层和 / 或基层铬层以实现最佳的抗反射效果。

[0349] 可以使用铬以外的其它金属或吸收层作为抗反射层。诸如钨、铬、钽、锆、钒和其它类似的金属的材料也将提供广泛的抗反射性能。其它的金属可导致更高的、更加多色的反射率。另外,铬或其它的金属层可用少量的氧或氮掺杂以改变金属的光学性能以调整抗反射性能。

[0350] 在本文件的别处已提到一组交替的高低折射率层或多组这些层的有用性。作为金属氧化物、氮化物、氧氮化物、氟化物的一般被视为具有低折射率的材料趋于为较差的导体。一般地,相邻材料之间的折射率差越大,那么光学效果越大。这是通常使用约 1.6 或更

小的折射率的材料作为低指数材料的原因。但是,当与 TCO 耦合的材料具有足够高的折射率并导致高低指数对时,用诸如透明导电氧化物的具有较高指数的材料获得有益的效果。特别地,当使用二氧化钛作为与作为相对较低指数材料的氧化铟锡耦合的相对较高指数材料时,可以在光学和电学上获得益处。特别地,二氧化钛是相对较高折射率材料,该材料在光学厚度上不是足够好的绝缘体,以将诸如 ITO、另一 TCO 或金属或半金属层的位于其上面或下面的更多的导电薄膜隔开。当在诸如氧化铟锡的导电性更高的层之间作为光学薄膜施加 Ti_2O_3 时, Ti_2O_3 不将使电致变色元件中的 ITO 层相互绝缘,并且实现高低高叠层的希望的光学效果。换句话说,薄膜中的 ITO 的总厚度的累积导电益处的大部分被保留,同时获得高指数层和低指数层的光学益处。以下的例子将一般解释该原理特别是这些材料的益处。在碱石灰玻璃上淀积和测量所有的基层(在可见光谱中 n 约为 1.5)。

[0351] 基层 A = 约 145nm 物理厚度和 23ohm/sq 表面电阻的半波长光学厚度 ITO(在低于导电率的理想条件的条件下制造)。基层 B = 具有约 110 ~ 150ohm/sq 的表面电阻的约 20nm 的 ITO 下面的约 40nm 的二氧化钛。基层 C = 具有约 16ohm/sq 的表面电阻(低于期望的表面电阻可能是由于与单纯的层 A 相比在真空破坏和冷却之前覆盖 ITO 层 A 可能增强了导电率)的基层 A+ 基层 B。基层 D = 具有约 40ohm/sq 的表面电阻的约 42.5nm 的二氧化钛、42.5nm 的 ITO、42.5nm 的二氧化钛、42.5nm 的 ITO。图 54a 示出玻璃上的这些基层在空气中的反射率光谱(没有附加的涂层,并且是在组装成电致变色元件之前)。

[0352] 作为图 54a 的样品的来自同一涂层敷设的样品(注意,即使在一次敷设中也存在一些变化)被给予约 25nm 的 6% Au94% Ag(称为 6x)合金的附加涂层,并根据在本文件的别处概述的原理被组装到电致变色元件中。玻璃上的具有约 12ohm/sq 的半波长光学厚度 ITO 被用作这些元件的第二表面涂层。然后如图 54b 和图 54c 所示的那样进行分光光度法测量。在表 27 中列出结果。

[0353] 表 27

[0354]

反射率光谱	偏振性	L*	a*	b*	Y	111nm	L*	a*	b*	Y
具有 0x 和基层 C 的元件	D85	85.183	-3.828	7.707	68.368/A	85.078	-3.044	6.241	68.156	
具有 0x 和基层 B 的元件	D85	86.921	-2.893	3.187	67.83/A	85.816	-1.824	2.336	67.818	
具有 0x 和基层 D 的元件	D85	84.788	-7.873	-1.189	68.833/A	83.838	-6.108	-3.781	63.784	
具有 0x 和基层 A 的元件	D85	82.873	2.483	18.378	61.362/A	83.843	5.084	18.613	63.798	

[0355] 如上所述,掩盖银合金使得它对于大多数的部分不被淀积在密封区域下面常有用的。结果,如果选择该选项,那么在第三表面上制成与下层的电接触。在这种情况下,下层的较低的表面电阻变得比银或银合金自始至终通过母线或导电环氧树脂或其它的手段引到电接触上的情况更重要。

[0356] 用四点探针进行所述的基层上的电阻测量,如果该探针穿过绝缘层,那么该四点探针可关于表面导电率给出误导的结果。因此,仅以基层为第三表面涂层构建元件,并且对于着色和清洁特性对其进行比较。元件的性能与通过四点探针取得的表面电阻测量结果一致。

[0357] 在本发明的一个实施例中,可能希望观察区域和显示区域之间的颜色和反射率匹配。在上述的一些例子中,可在两个区域中存在两个不同的金属叠层,并且,如果相同的金属是顶层,那么该层的厚度可不同或者其它的金属可以在或不在顶部金属层的下面。作为被敷设到 EC 元件中之前的单件,两个区域的反射率可被调整为基本上相同。在敷设之后,当与金属接触的介质从空气变为 EC 流体的介质时,反射率在两个区域中会是不同的。这是因为各叠层以不同的方式与新的入射的介质交互作用。

[0358] 例如,一个设计(玻璃/TiO₂ 45nm/ITO 18nm/Ru 14nm)中的作为顶层的钉和另一设计(玻璃/TiO₂ 45nm/ITO 18nm/AgAu7x 19nm)中的AgAu7x均被调整以如单件那样具有70.3%的反射率,然后,当被组装到元件中时,Ru侧将下降到56.6%的反射率,而AgAu7x侧将下降到58.3%。

[0359] 另一例子 TiO₂ 40nm/ITO 18nm/Cr 25nm/AgAu7x 9nm 作为单件具有 77.5% 的反射率并且当被组装到元件中时具有 65.5% 的反射率,而 TiO₂ 40nm/ITO 18nm/AgAu7x 23.4nm 作为单件具有 77.5% 的反射率并且当被组装到元件中时具有 66% 的反射率。这种情况下的差别不如前面的例子那样大,但是,它表示即使被埋入的层也可影响从单件到元件下降的反射率。这是要解释当在元件中希望反射率匹配时可能作为单件对于涂层需要反射率失配。

[0360] 上述的用于在镜子的两个区域中获得良好的反射率和颜色匹配的方法假定两个区域中的外观事实上是完全通过反射率应得的。但是,观察者不仅觉察到反射率,而且在显示区域中觉察到透射光。在观察或不透明区域中,由于透射率是相对较低的,因此观察者仅觉察到反射。透射光的量随显示区域的透射率和镜子的第四表面后面或其接触的部件的反射率而变。观察者觉察的光的量随显示区域中的涂层的透射率的增加而增加。类似地,随着镜子后面的部件的反射率增加,观察者觉察的光也增加。这会增加明显的量的光,并且,由于显示区域比观察区域亮,因此,观察者会觉察到它。这会导致即使两个区域具有相同的反射率显示区域也看起来更亮。可通过制造具有低反射率的部件的元件和/或通过将观察区域中的透射率设为相对较低的水平,减轻这种效果。如果显示的输出亮度是相对有限的或较低的,那么降低透射率可使显示大大变暗。

[0361] 对于另一例子,包含 40nm TiO₂/18nm ITO/EC 流体/140nm ITO/玻璃的 EC 元件具有 8.1% 的反射率。当在第四表面上淀积 5nm 的钉层以模拟镜子后面的显示时(即,5nm Ru/玻璃/40nm TiO₂/18nm ITO/EC 流体/ITO/玻璃),反射率升高到 22.4%。包含玻璃/40nm TiO₂/18nm ITO/22nm AgAu7x/EC 流体/ITO/玻璃的 EC 元件具有 61.7% 的反射率。具有 5nm 的钉的叠层具有 63.5% 的反射率 - 反射率增加约 2%。该反射率的量对于观察者来说是很容易觉察到的。如上所述,实际的反射率增加将依赖于镜子后面的部件的反射率和 EC 元件的透射率。

[0362] 为了降低两个区域中的觉察的亮度差,可以在两个区域中调整相对反射率以补偿透射光分量。因此,为了在镜子的显示部分中实现净 2% 更亮区域,优选增加观察区域中的反射率或降低显示区域中的反射率。调整量依赖于系统的特定环境。

[0363] 例子 1a

[0364] 在本例子中,2.2mm 的玻璃衬底的第三表面涂敷有约 **400Å** 的 TiO₂、之后是约 **180Å** 的 ITO、最后是约 **195Å** 的银金合金(93 重量%的银/7 重量%的金)。二氧化钛和 ITO 优选基本上被施加到玻璃的边缘,并且银合金优选在相关密封的至少外侧的内侧被掩盖。在至少一个实施例,第二表面包含 ITO 的 1/2 波长 (HW) 层。图 48a 和图 48b 中的线 4801a 和 4801b 分别示出相关的元件反射率和透射率模型。模型反射率在约 550nm 下为约 57%,并且透射率为约 36.7%。

[0365] 例子 1b

[0366] 除了沿第三表面的周界区域的在密封下面延伸的至少一部分具有铬/金属接头

片以改善相关的夹式接触区域和银合金之间的导电性以外,本例子的配置与例子 1a 类似。外观保持相同,但是,变暗速度得到提高。该特征可被应用于大量的以下例子以改善从第三表面到相关的电接触的导电性。从图 48a 和图 48b 可以看出,反射率与例子 1a 的元件相关,而每一个的透射率是大大不同的;这代表本发明的优点中的一个。

[0367] 例子 1c

[0368] 例子 1c 的配置与例子 1a 类似,但是,显示区域最初被掩盖,并且在剥离掩模之后,基本上在整个表面上淀积包含 Cr/Ru 的叠层(即,导致在显示区域中在玻璃上只有 Cr/Ru)。Cr/Ru 不透明叠层可被许多的组合代替。在图 48a 和图 48b 中分别由线 4802a 和 4802b 示出反射率和透射率结果。相对于显示区域,不透明叠层优选对于反射率和颜色具有较低的对比度。本例子的另一优点在于,在不透明层中一般使用的金属可延伸到玻璃的边缘以桥接相关的电连接夹子和第三表面银合金。模型反射率在观察区域中在约 550nm 下为约 56.9%,并且在显示区域中为约 57%的反射率,在观察区域中透射率设计目标(适用于所有的相当的设计)为优选< 10%、< 5%、更优选< 1%、最优选< 0.1%,显示区域中的透射率为约 36.7%。应当理解,除了显示或其它的光源以外或作为其替代,光传感器可位于“显示区域”后面。

[0369] 例子 2a

[0370] 在本例子中,镜子元件的第三表面涂敷有约**2000Å**的 ITO、然后是约 50%透射率的铬、最后是约**170Å**的银合金。优选 ITO 和铬基本上被涂敷到玻璃的边缘,并且银合金在密封的至少外侧的内侧被掩盖。Cr 厚度优选被调整,使得 ITO 加 Cr 层的仅穿过后板的透射率为 50%。在至少一个实施例中,第二表面优选包含 HWITO 层。分别在图 49a ~ 49d 中用线 4901a 和 4901b 示出元件的反射率和透射率。Cr 层可被调整(变厚或变薄)以调整半透射半反射元件的最终透射率。随着 Cr 层变厚,透射率将下降。而当 Cr 变薄时,透射率将增加。Cr 层的增加的优点在于,对于基底 ITO 层中的正常的真空溅射淀积过程波动,叠层是相对颜色稳定的。铬层的物理厚度优选为约**5~150Å**、更优选为**20~70Å**、最优选为**30~60Å**。模型反射率在约 550nm 下为约 57%,并且透射率为约 21.4%。

[0371] 例子 2b

[0372] 除了具有被涂敷以当仅测量后板时(即,在加入镜子元件中之前)获得 50%的透射率的铬/钌组合叠层以外,例子 2b 与例子 2a 类似。Ru 的添加在环氧树脂密封的固化中提供改善的稳定性。Ru 和铬厚度比可被调整,并且,存在一些设计宽容度(design latitude)。铬的加入主要是要改善 Ru 与 ITO 的粘附性。Ru 优先与 Ag 或 Ag 合金接合。只要维持适当的材料和物理性能,那么可以在 Cr 和 Ru 层之间放置其它的(一种或多种)金属。在图 49c 中分别用线 4901c 和 4902c 示出反射率和透射率特性。

[0373] 例子 2c

[0374] 除了显示区域最初被掩盖并且在去除掩模之后基本上在整个第三表面上淀积 Cr/Ru(或其它遮光剂)层以外,例子 2c 与例子 2a 和 2b 类似。在图 49a 和 49b 中分别用线 4902a 和 4902b 示出透射率和反射率结果。相关的优点与例子 1c 的类似。

[0375] 例子 3a

[0376] 在本例子中,EC 元件的第三表面涂敷有约**400Å**的 T_1O_2 、之后是约**180Å**的 ITO、之

后是约**195Å**的银、最后是约**125Å**的 Izo-Tco。

[0377] 本例子与例子 1a 类似, TiO₂ 和 ITO 基本上被涂敷到玻璃的边缘, 并且银在密封的至少外侧的内侧被掩盖, 并且, 随后在银之上施加作为针对 EC 流体的保护阻挡层的一层氧化铟锌 (IZO) 或其它的 TCO。作为替代方案, IZO/TCO 层可基本上延伸到玻璃的边缘。在至少一个实施例中, 第二表面优选包含 HWITO 层。图 50a 和图 50b 中的线 5001a 和 5001b 分别示出元件反射率和透射率。模型反射率在约 550nm 下为约 57%, 并且透射率为约 36%。

[0378] 例子 3b

[0379] 除了显示区域被掩盖并且基本上在第三表面的整个未掩盖区域之上淀积包含 Cr/Ru 的叠层以外, 例子 3b 的配置与例子 3a 类似。Cr/Ru 不透明叠层可被许多的材料组合代替。在图 50a 和图 50b 中分别由线 5002a 和 5002b 示出反射率和透射率结果。本例子的优点在于, 在不透明层中一般使用的金属可基本上延伸到玻璃的边缘以在相关的电接触夹和银合金之间提供桥接。在图 50c 中分别用线 5001c、5002c 示出相关的透射率和反射率测量数据。

[0380] 例子 4a

[0381] 在本例子中, EC 元件的第三表面涂敷有约**2100Å**的 ITO、之后是约**225Å**的硅、最后是约**70Å**的 Ru 或 Rh。

[0382] 所有各层均可基本上被涂敷到玻璃的边缘。作为替代方案, 玻璃可以片的形式被处理并在随后被切成用于加入镜子元件中的单件。Ru 或 Rh 层可被几种高度反射性的金属或合金中的一种代替。在至少一个实施例中, 第二表面优选涂敷有 HWITO。本例子示出在不同的波长下增加透射率的优点。基底 ITO 层可被具有不同的厚度的层代替。在一些实施例中, 优选 ITO 为 1/4 波长的奇数倍。在这些情况下, 反射率将通过 ITO 稍微增加。随着 ITO 变厚, 该效果多少被消除。较厚的 ITO 的益处一般是较低的表面电阻, 这导致更快的元件变暗时间。模型反射率在约 550nm 下为约 57%, 并且透射率为约 11.4%。分别在图 51a 和 51b 中示出模型化的反射率和透射率。在图 51c 中分别用线 5101c、5102c 示出测量的反射率和透射率。

[0383] 例子 5

[0384] 在本例子中, EC 元件的第三表面涂敷有约**2100Å**的 ITO、之后是约**50Å**的铬、之后是约**75Å**的 Ru、最后可任选地涂敷有约**77Å**的 Rh。

[0385] 所有各层均可基本上被涂敷到玻璃的边缘, 或者, 玻璃可以片的形式被处理并在随后被切成用于加入镜子元件中的单件。Ru 层可被几种高度反射性的金属或合金中的一种代替, 或者, 可以添加诸如铑的添加层。金属层可被调整以获得更高或更低的反射率/透射率平衡。在至少一个实施例中, 第二表面优选涂敷有 HWITO 层。较厚的 ITO 的一个益处是较低的表面电阻, 这导致更快的元件变暗时间。较厚的 ITO 可增加第三表面叠层粗糙度, 这会导致较低的反射率。当分别将图 52a 和 52b 的模型透射率和反射率与从实验获得的透射率和反射率 (分别为图 52c 的线 5201c1、5201c2) 相比较时, 观察到这种效应。模型反射率在约 550nm 下为约 57%, 并且透射率为约 7.4%。

[0386] 例子 6a 第三表面上的遮光剂层

[0387] 在本例子中, 遮光剂层被加入第三表面涂层叠层中。将约**600Å**的铬、然后是约

600Å的ITO的基层叠层沉积到玻璃衬底上,其中,或者在基层叠层的沉积过程中将显示区域掩盖,或者,随后在显示区域中将基层叠层激光删除。随后,施加约**700Å**的ITO层和约**180Å**的银合金Ag-X层(其中,X表示用于Ag的合金的选项)。该方法在观察区域中是基本上不透明的,并且在显示区域中是半透射半反射性的。

[0388] 可以相对远离密封地掩盖合金以提高元件在恶劣环境中的寿命。模型反射率在约550nm下为约52%,并且透射率为约41%。

[0389] 例子6b

[0390] 例子6b与例子6a类似。在本例子中,第三表面初始地在显示区域以外涂敷有约**600Å**的铬、然后是约**100Å**的ITO、然后是约**500Å**的TiO₂、最后是约**50Å**的铬的基层叠层。基本上整个第三表面随后涂敷有约**150Å**的TiO₂、然后是约**500Å**的ITO、最后是约**180Å**的银金合金。模型反射率在约550nm下为约54%,并且透射率为约41%。

[0391] 对于电致变色镜子来说,如果希望较高的透射率(T)水平,那么可具有有限的反射率(R),或者,如果需要较高的反射率,那么可具有有限的透射率。假定吸收(A)保持恒定,那么可以用关系 $R+T+A=1$ 说明这一点。在一些显示或光传感器、镜子应用中,可能希望具有较高水平的透射光(或亮度)以令人满意地观察相关的显示或通过镜子元件透过足够的光。这常常导致镜子具有小于希望的反射率的反射率。

[0392] 已在这里的其它例子中讨论了应对所述的限制的方案,其中,金属层的厚度在观察区域中为了反射率是足够的,并且仅在显示区域上是较薄的。其它的例子在显示区域上使用不同金属的层或涂敷叠层,以尝试匹配不同区域的颜色和/或反射率。常常地,反射率或颜色的突变是观察者所不满意的。参照图55和图56a,例如,两个区域之间的边界(C)是突变的。区域(A)具有比区域(B)高的透射率。边界(C)画出两个区域。在图63中,高低反射率区域之间的过渡的开始时的边界也是突变的。当在区域之间过渡时,每单位距离的反射率变化的斜率接近无穷大。

[0393] 在至少一个实施例中,金属层厚度的过渡是以逐渐的方式。对于人眼来说,过渡区域中的反射率和/或透射率的逐渐变化检测起来是更困难的。两个区域仍具有明显不同的反射率和透射率值,但是,两个区域之间的边界被平缓化(grade)。缓坡消除了突然的不连续性并用逐渐的过渡代替它。当界面被平缓化时,人眼不再那样被它吸引。缓坡可以是线性的、曲线的或图56b~56d所示的其它形式的过渡。出现缓坡的距离可以改变。在至少一个实施例中,该距离随两个区域之间的反射率差而变。当两个区域之间的反射率差相对较低时,缓坡的距离可相对较短。当反射率差较大时,会希望更大的缓坡以使过渡的可见性最小化。在至少一个实施例中,缓坡的长度随应用和期望的用途、观察者、照明等而变。

[0394] 在图56e所示的至少一个实施例中,透射率可在一个或更多个部分中减小为接近零。在这里说明的其它情况下,反射率可以是相同或不同的。可以使用这里别处说明的“秘密”实施例,以保持反射率是相对恒定的,同时允许如希望的那样在镜子元件的各个部分中调整透射率。

[0395] 本发明不限于具有恒定透射率或反射率的两个或更多个区域。在图56f中示出一个实施例。区域B具有可以为零的相对较低的透射率。如果设计目标之一是要使区域B阻挡来自位于半透射半反射的涂敷衬底后面的物体的光,那么这会是所希望的。涂敷叠层可

通过斜坡 C 从区域 B 具有逐渐的过渡。区域 A 可在自身内具有另一梯度。这一点存在将在后面讨论的可能的益处。

[0396] 在某些应用中,可能不能得到足够的长度以获得双平台情形。在这些情况下,如图 57a 所示的那样跨过希望半透射半反射性能的区域使用连续的缓坡是有利的。反射率的变化是逐渐的,并且获得较高透射率的益处;在区域之间没有突变的界面。

[0397] 两个区域之间的缓坡可采取各种形式。在最宽泛的意义上,元件可包含明显不同和均匀的透射率和反射率的区域。在图 57a ~ 57c 所示的例子中,不存在恒定的反射率和透射率的区域。这些情况在光学性能上具有逐渐和连续的变化。在图 58 中示出该方法的优点。

[0398] 当观察者通过镜子元件或涂敷的玻璃衬底观看显示时,存在关于显示的较近部分相对于显示的较远部分的路径长度和角度的连续性。根据镜子元件显示的取向、元件的尺寸、到观察者的距离等,入射的有效相对角度将改变。这导致在显示区域的各个部分上有不同的透射量穿过玻璃。不同的透射量又导致显示的亮度的变化。当希望来自显示的所有区域的光的恒定输出时,半透射半反射涂层可被改变以考虑通过玻璃的源自观察角度和路径差的透射的损失。如果有效观察角度从约 45 度变为 60 度,那么穿过玻璃的透射率将变化约 6%。因此,在显示的区域中具有平缓化的半透射半反射涂层可多少补偿这种效果,并因此可导致沿显示的更均等的被觉察的光强度。

[0399] 平缓化的过渡区域可被用于诸如背面式照相器 (rear camera) 或传统的罗盘温度显示器的显示器。在这里别处讨论的“秘密”例子中的一些中,设置所谓的“切开 Ag”叠层,其中,不透明层位于两个 Ag 层之间,以有助于匹配半透射半反射和不透明性能的区域之间的外观。在秘密显示的另一实施例中,Ag 层被放在不透明层之上。这两个实施例均可从区域之间的平缓化过渡受益。不透明层或 Ag 层或所有的层均可被平缓化。在至少一个实施例中,不透明层可被平缓化以使区域之间的过渡的突然性最小化。

[0400] 为了改变(一个或多个)层中的材料厚度以产生过渡区域,可以使用许多的方法,这些方法包括但不限于:掩盖;衬底或涂敷源上的移动或速度变化;磁控管中的磁场变化或诸如这里说明的离子束蚀刻的层减薄技术或其它的适当的手段。

[0401] 图 59 示出电致变色镜子结构的一个例子,该电致变色镜子结构具有:玻璃的后板 5914;包含约 440\AA 的二氧化钛的分层和约 200\AA 的 ITO 的分层的层 5972; $6\text{Au}94\text{Ag}$ 的层 5978, 其中,一个区域具有约 140\AA 的厚度,另一区域具有约 235\AA 的厚度,第三区域位于这两个区域之间,其中,厚度在两者之间逐渐过渡;具有约 140 微米的厚度的电致变色流体/凝胶 5925;约 1400\AA 的 ITO 的层 5928 和 2.1mm 的玻璃板 5912。得到的元件的反射率的变化范围为从镜子的大部分中的约 63% 到显示前面的区域中的约 44%。

[0402] 构建与上述的电致变色器件类似的电致变色器件,其中,通过使用掩盖技术和淀积源的磁操纵的组合,层 5978 的厚度以与在图 57c 中说明和示出的方式类似的方式变化。选择的方法将依赖于在最终的元件中需要的确切特征以及什么处理方法是可用的。图 60 和图 61 示出随镜子上的位置而变的相应的反射率数据。在这种情况下,显示位于低反射率、高透射率的区域后面。

[0403] 平缓化的过渡的另一应用是具有隐藏环氧树脂密封的第二表面反射器的电致变色元件;可以实现“环”和位于第三或第四表面上的反射器之间的反射率和颜色匹配。最佳

的匹配是当环的反射强度与反射器反射强度匹配时。在至少一个实施例中,在不改变环的同时反射器的反射率进一步增加。由于耐久性、制造或其它的考虑,因此可出现这种情况。当如上面讨论的那样使反射器的反射率平缓化时,可以获得用于维持反射器和环之间的匹配的手段。当出现反射率的逐渐的变化时,反射器的反射率可被调整为在环附近匹配环的反射率并然后随着远离环而逐渐增加。这样,如图 62 所示,观察区域的中心中的反射率是相对较高的。

[0404] 类似地,ITO 可从环区域逐渐变化到观察区域的中心以保持可接受的颜色所需的厚度范围,同时允许在元件的中心有相对较高的反射率。这样,与 ITO 涂层沿元件相对较薄的情况相比,镜子将相对迅速地变暗。

[0405] 相同的构思可被扩展到金属反射器电极。在这种情况下,可以使用平缓化,使得涂层的表面电阻随位置逐渐变化。该方法配合各种总线配置并导致更快和更均匀的变暗。图 63 示出根据本发明之前的现有技术的状态的镜子元件的实施例。

[0406] 应当理解,这里提供的详细说明应当允许本领域技术人员提出并使用本发明的各个实施例的最佳方式。这些说明决不应被解释为限制所附的权利要求的范围。权利要求以及每一个独立的权利要求限制应被解释为包含所有的等同物。

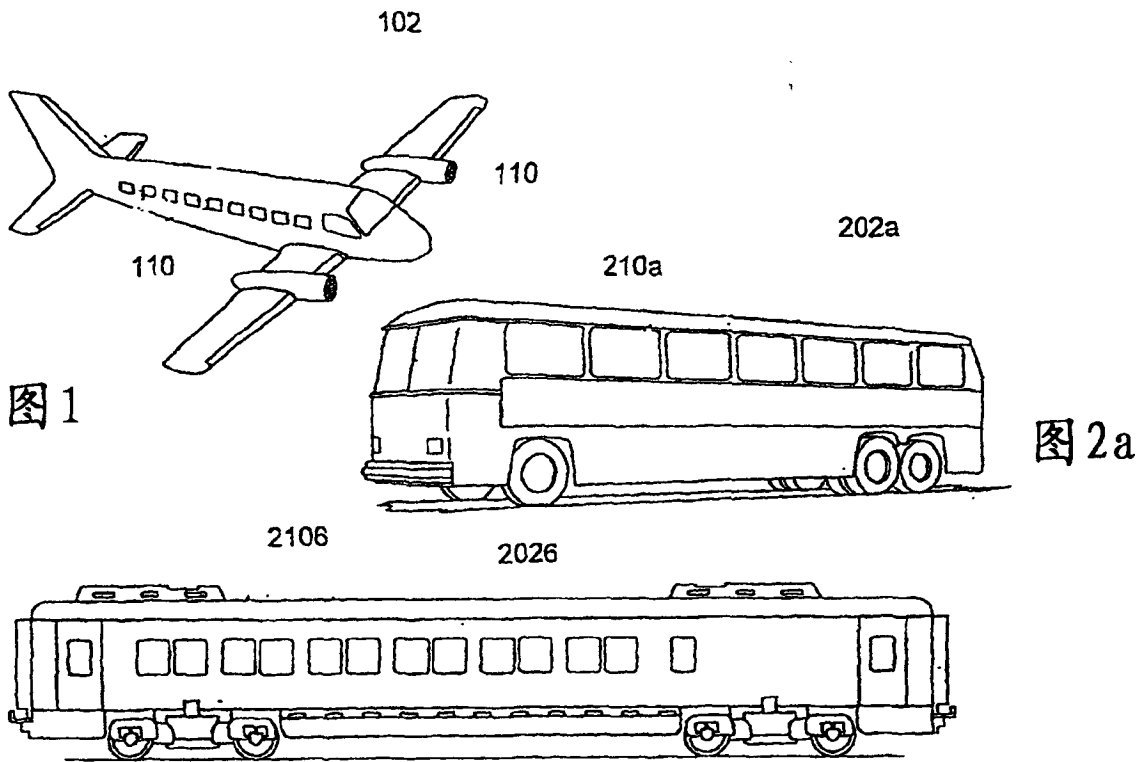


图 2b

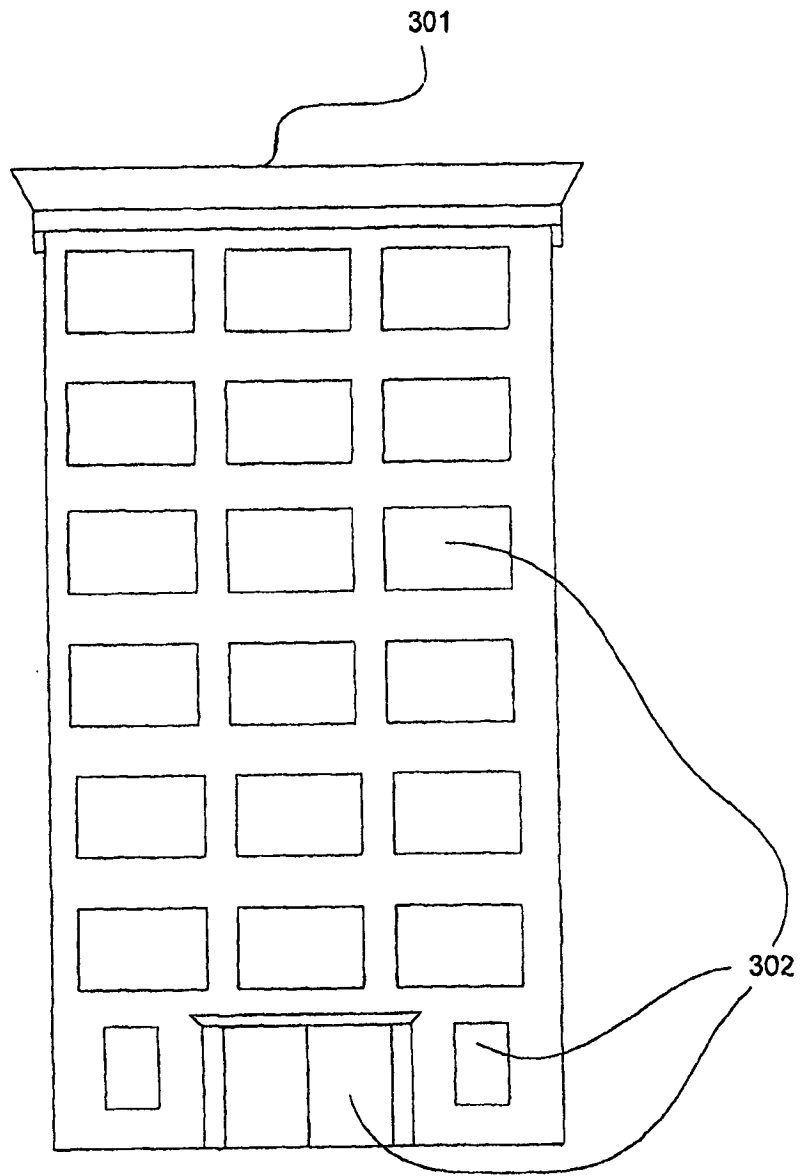


图 3

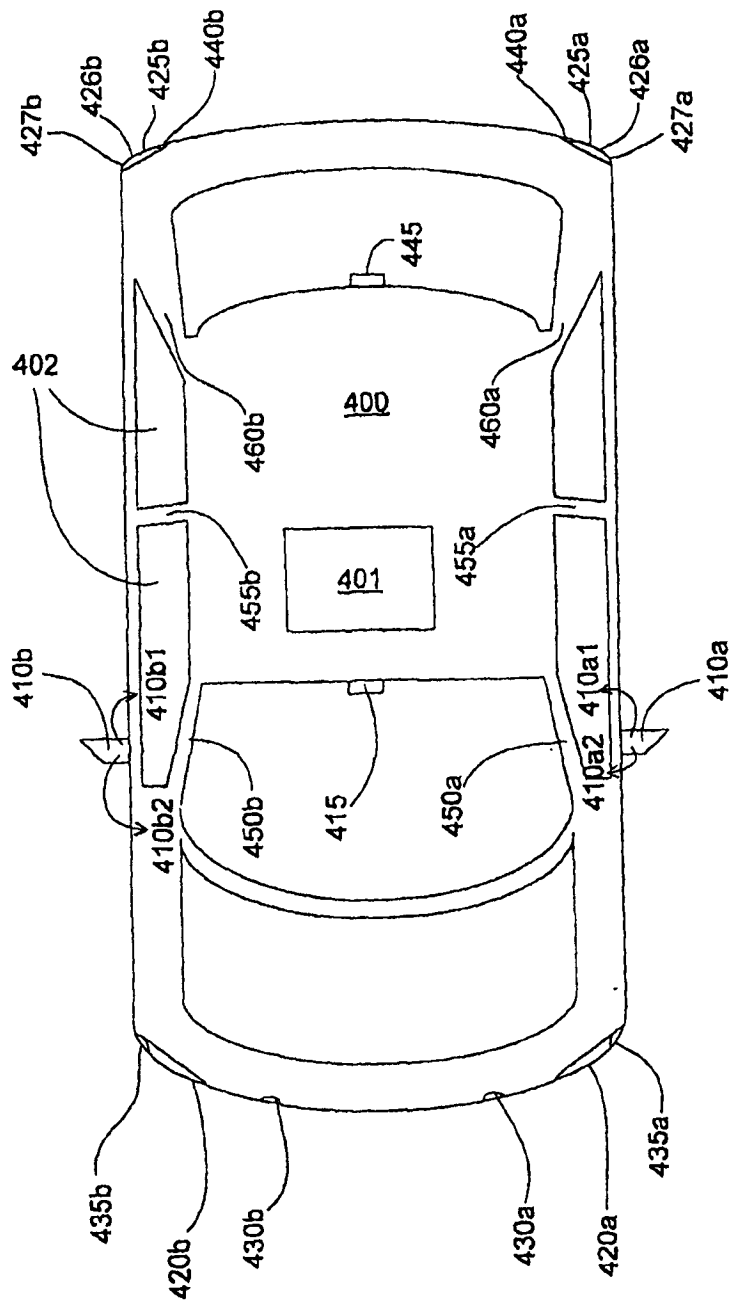


图 4

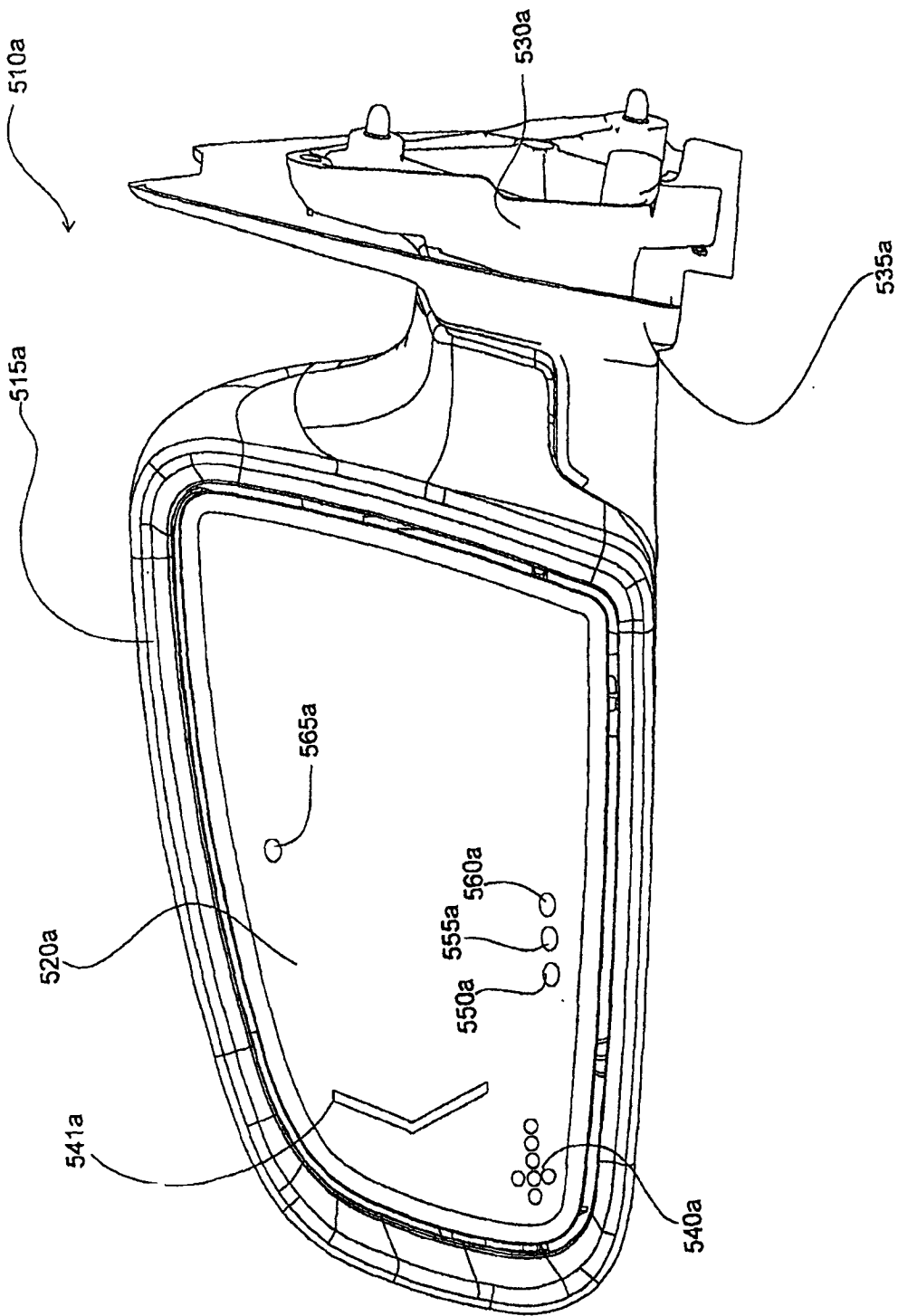


图 5a

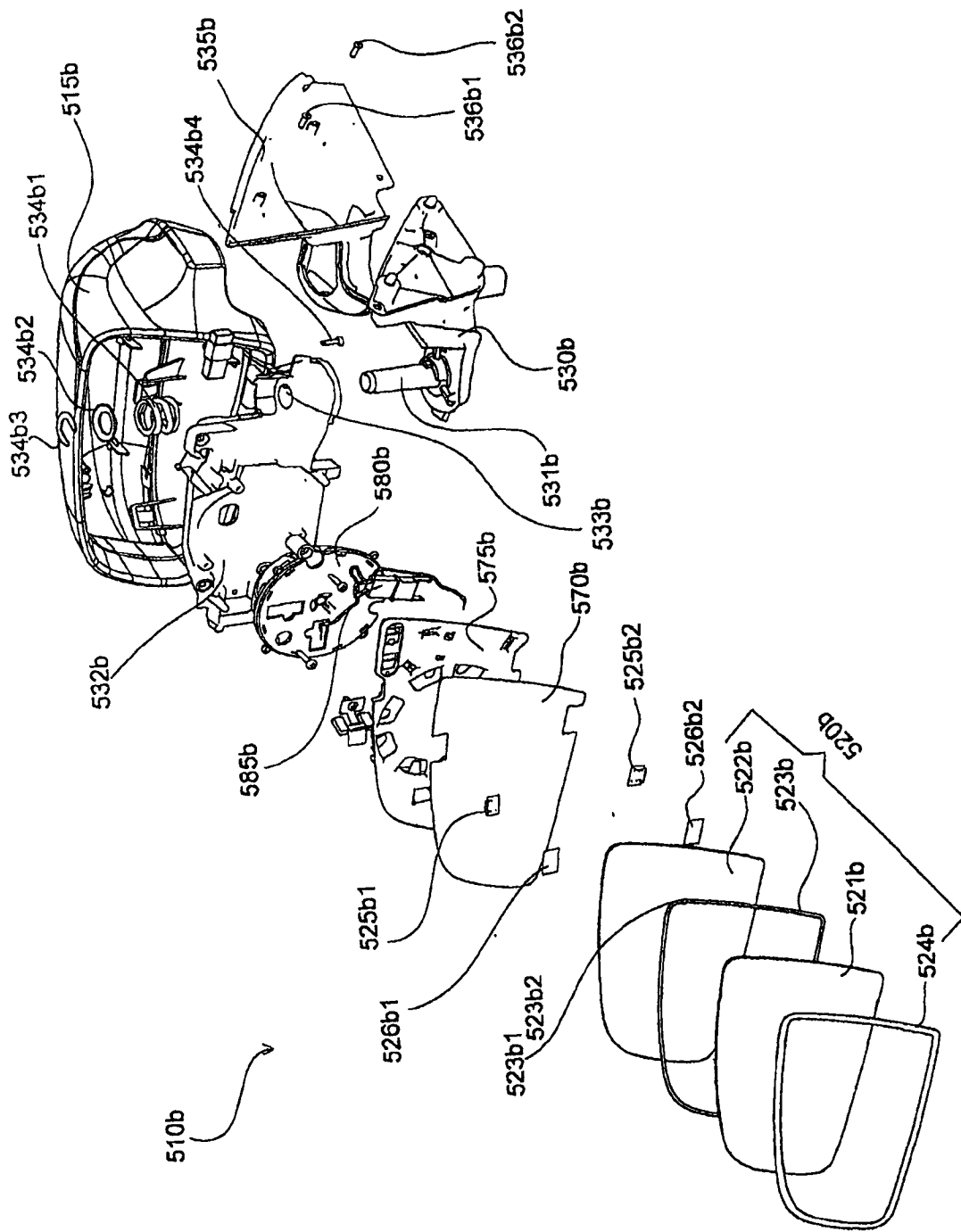


图 5b

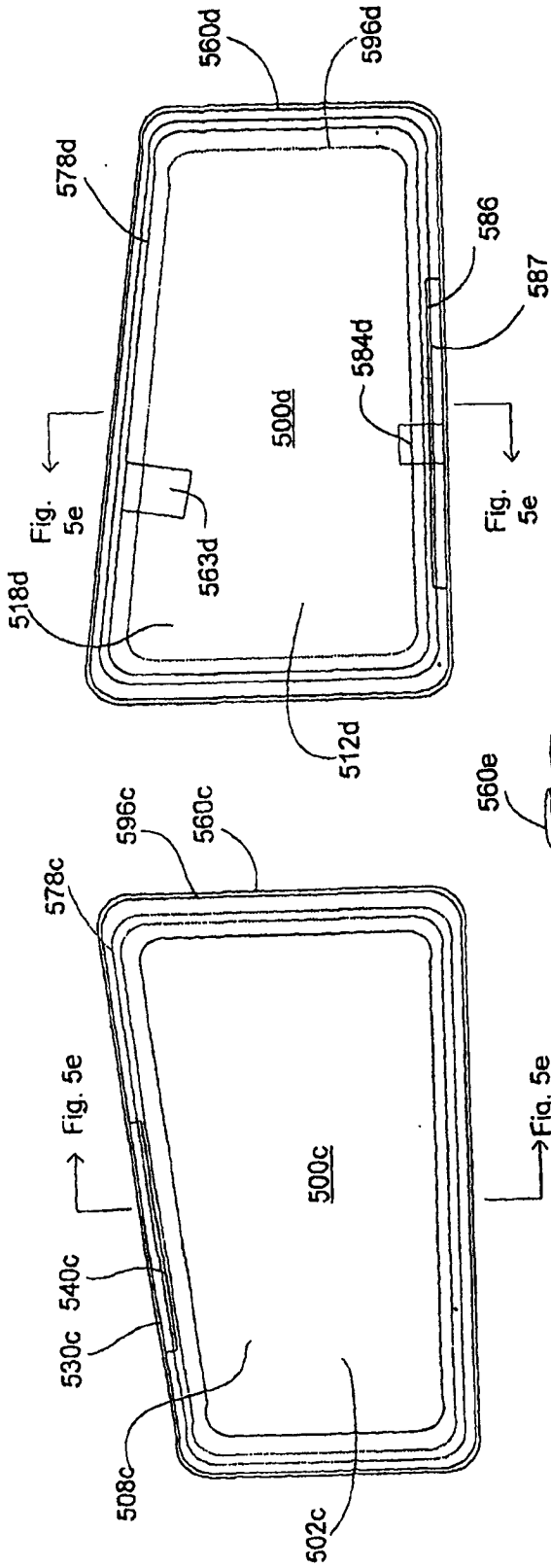


图 5d

图 5c

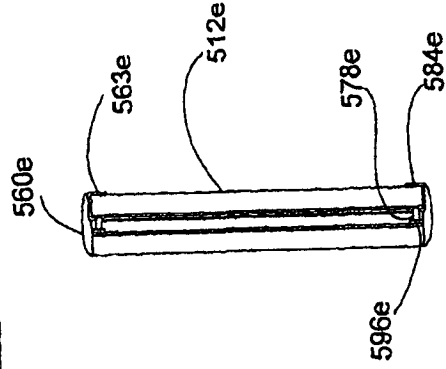


图 5e

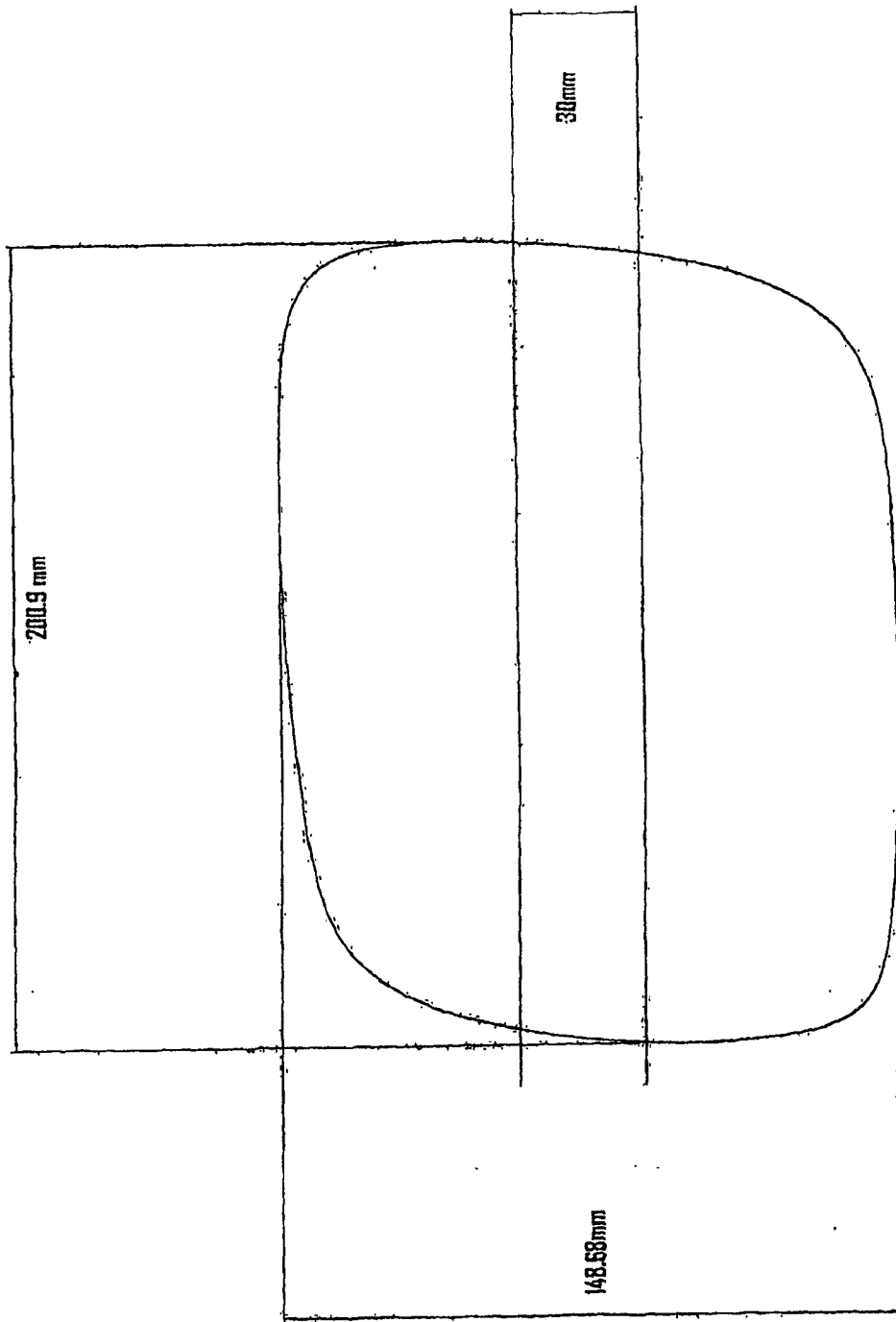


图 5F

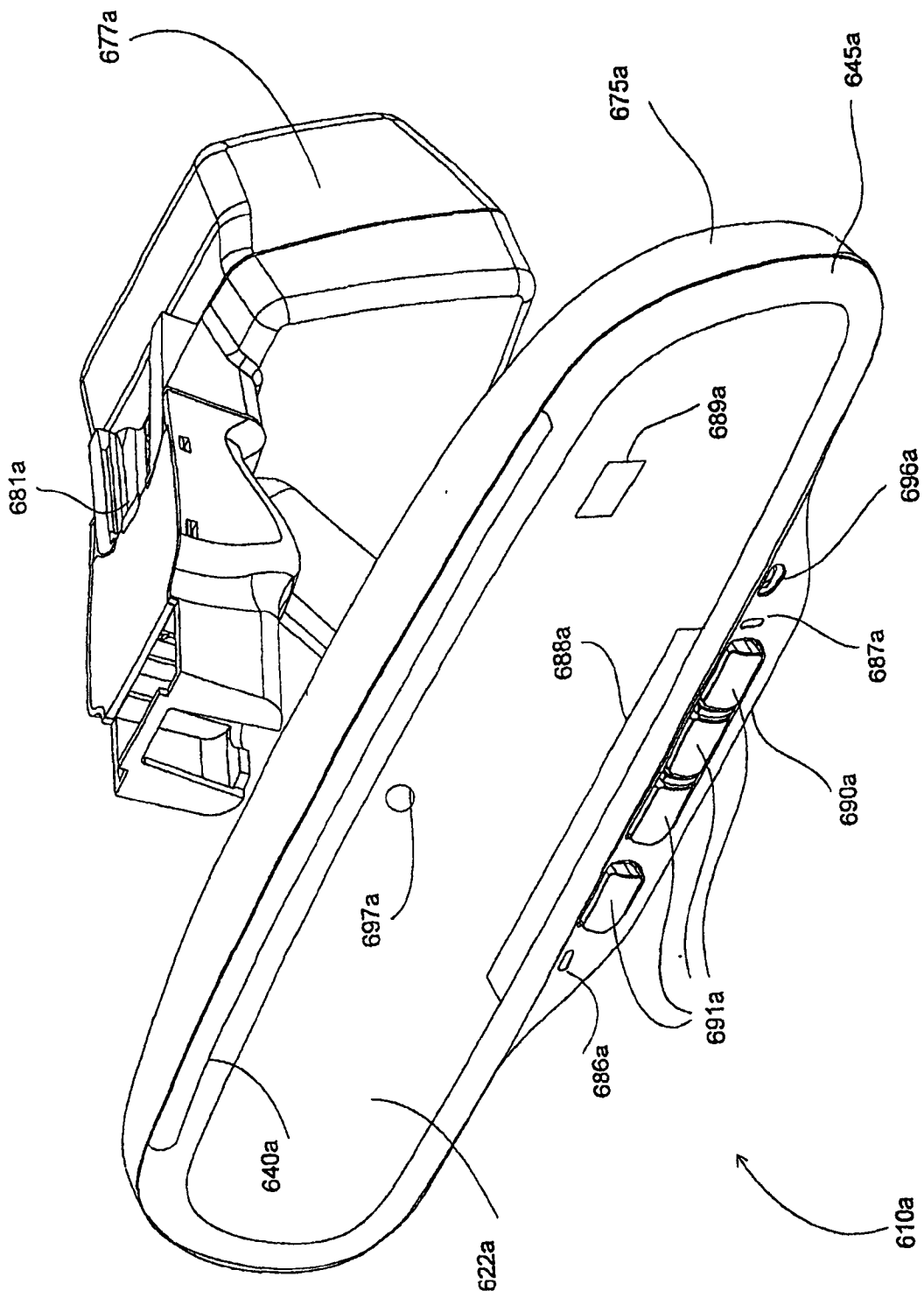


图 6a

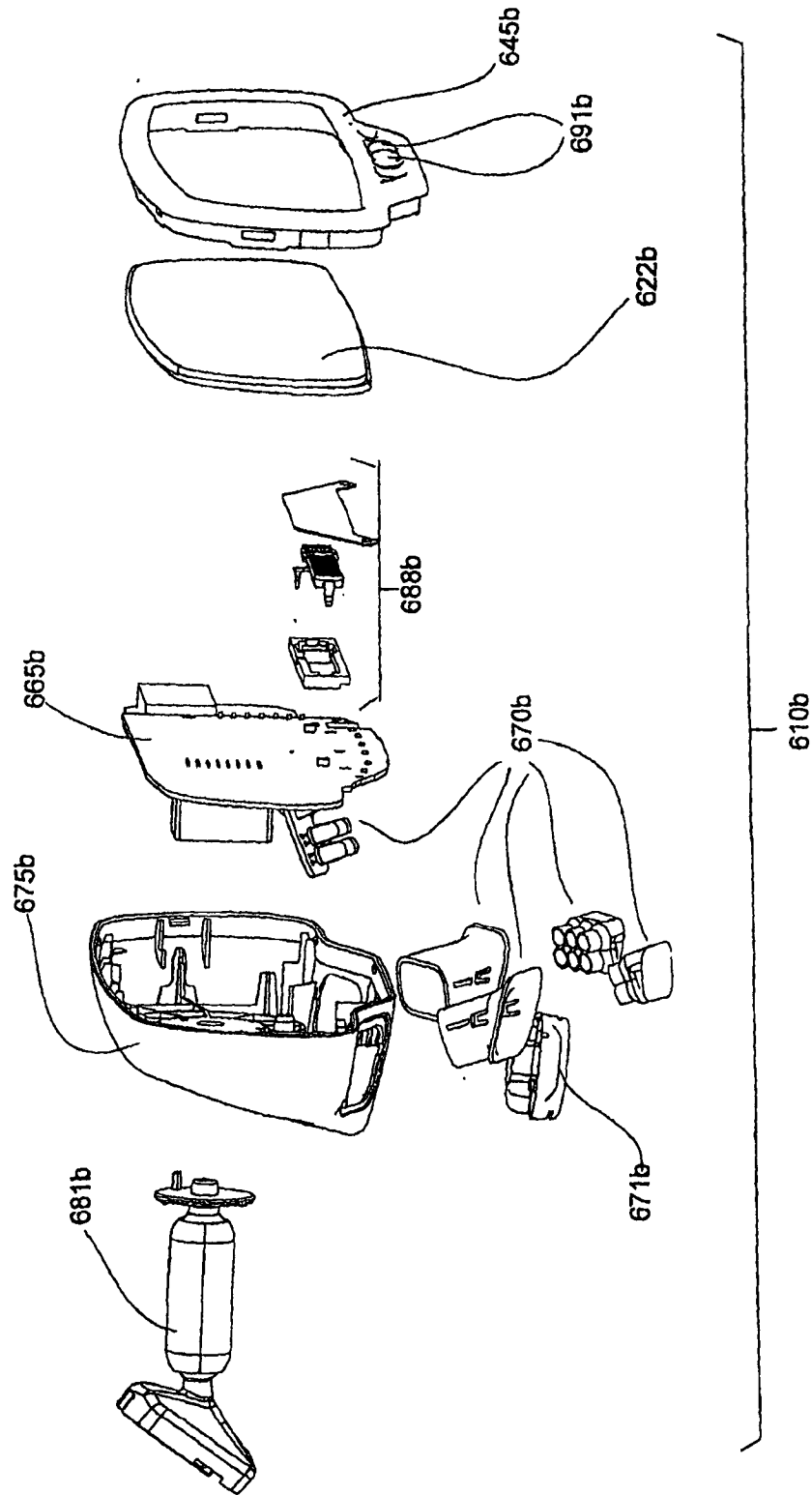


图 6b

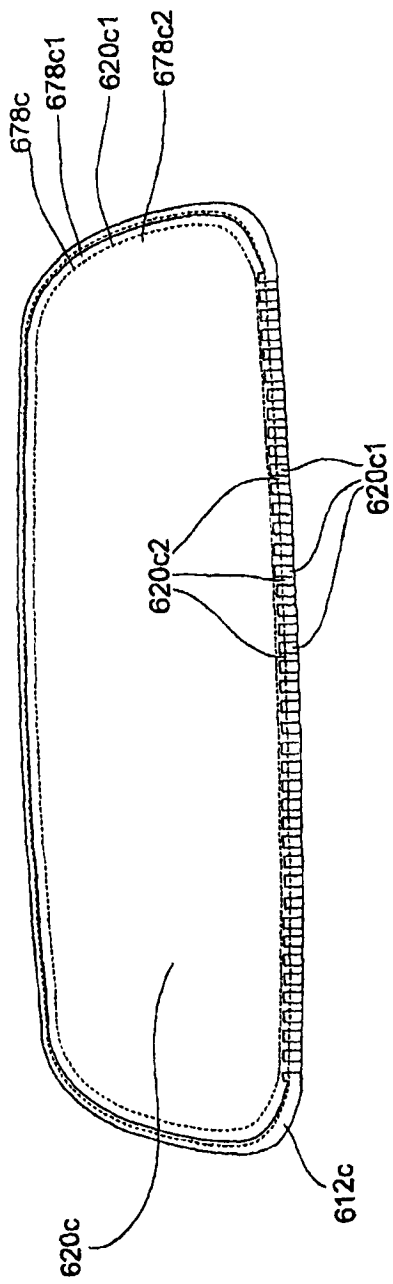


图 6c

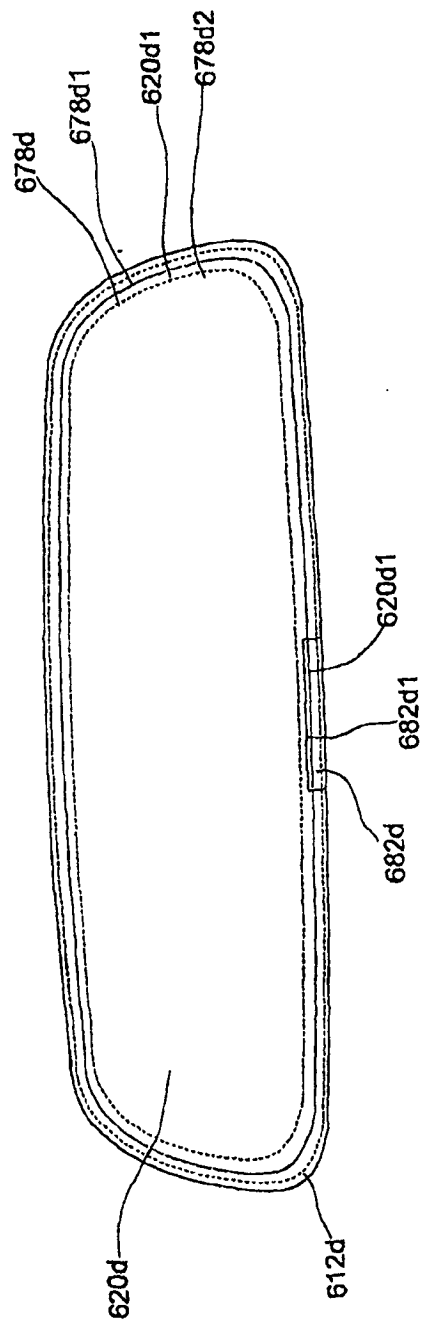


图 6d

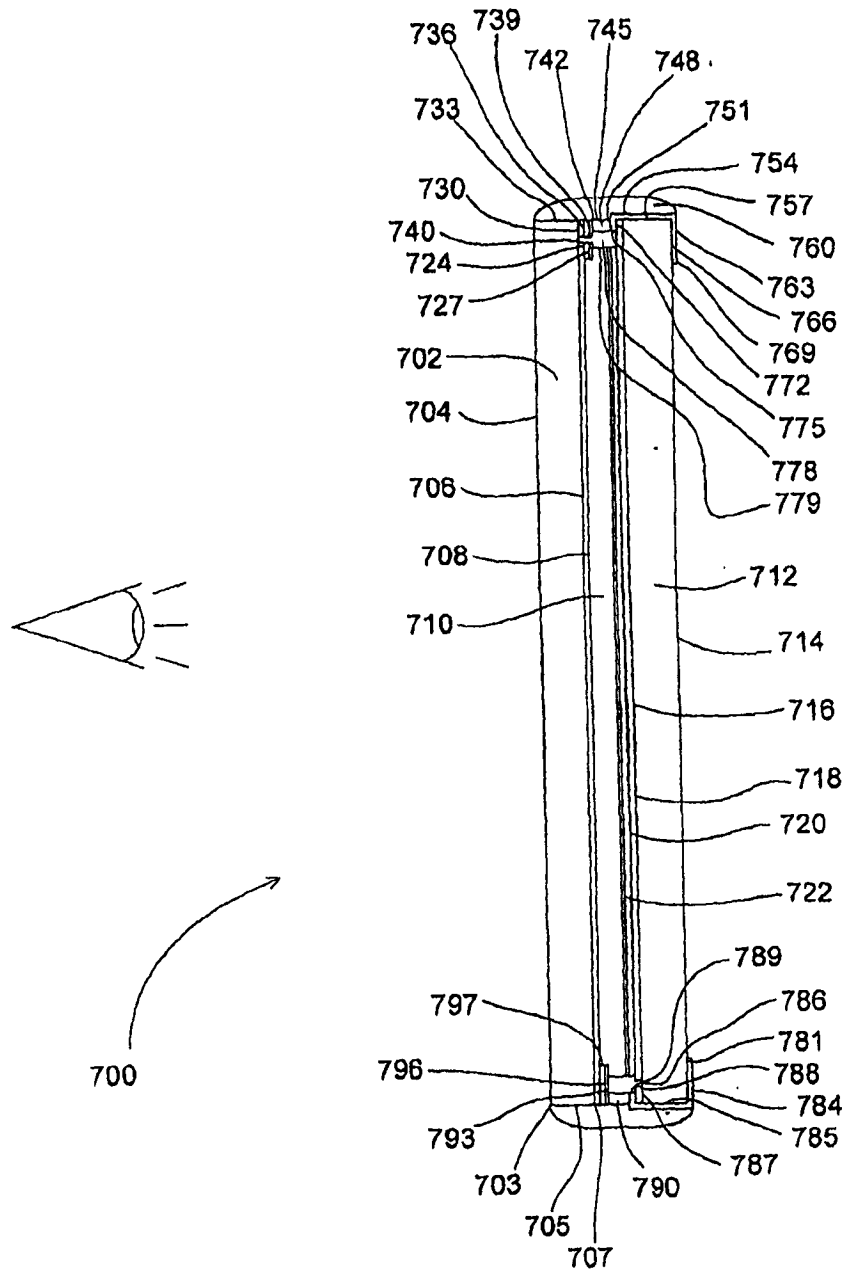


图 7

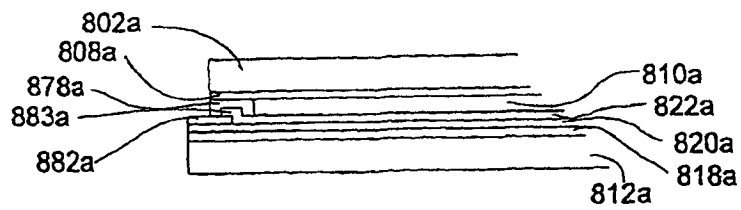


图 8a

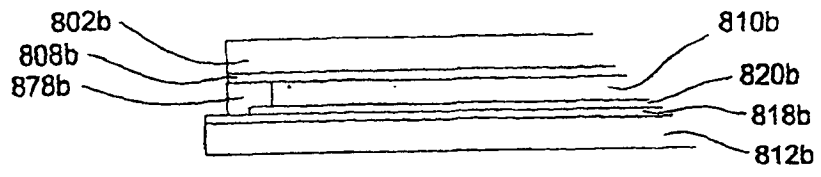


图 8b

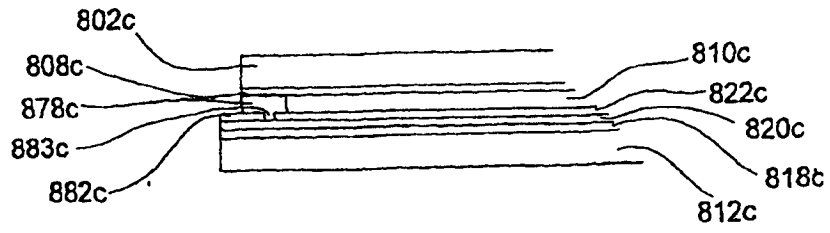


图 8c

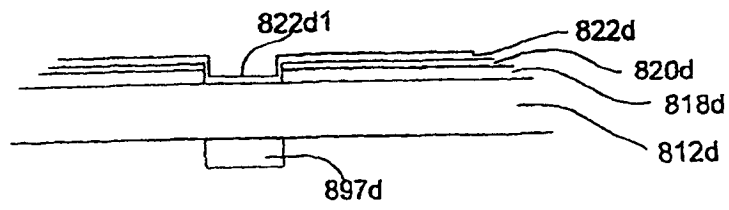
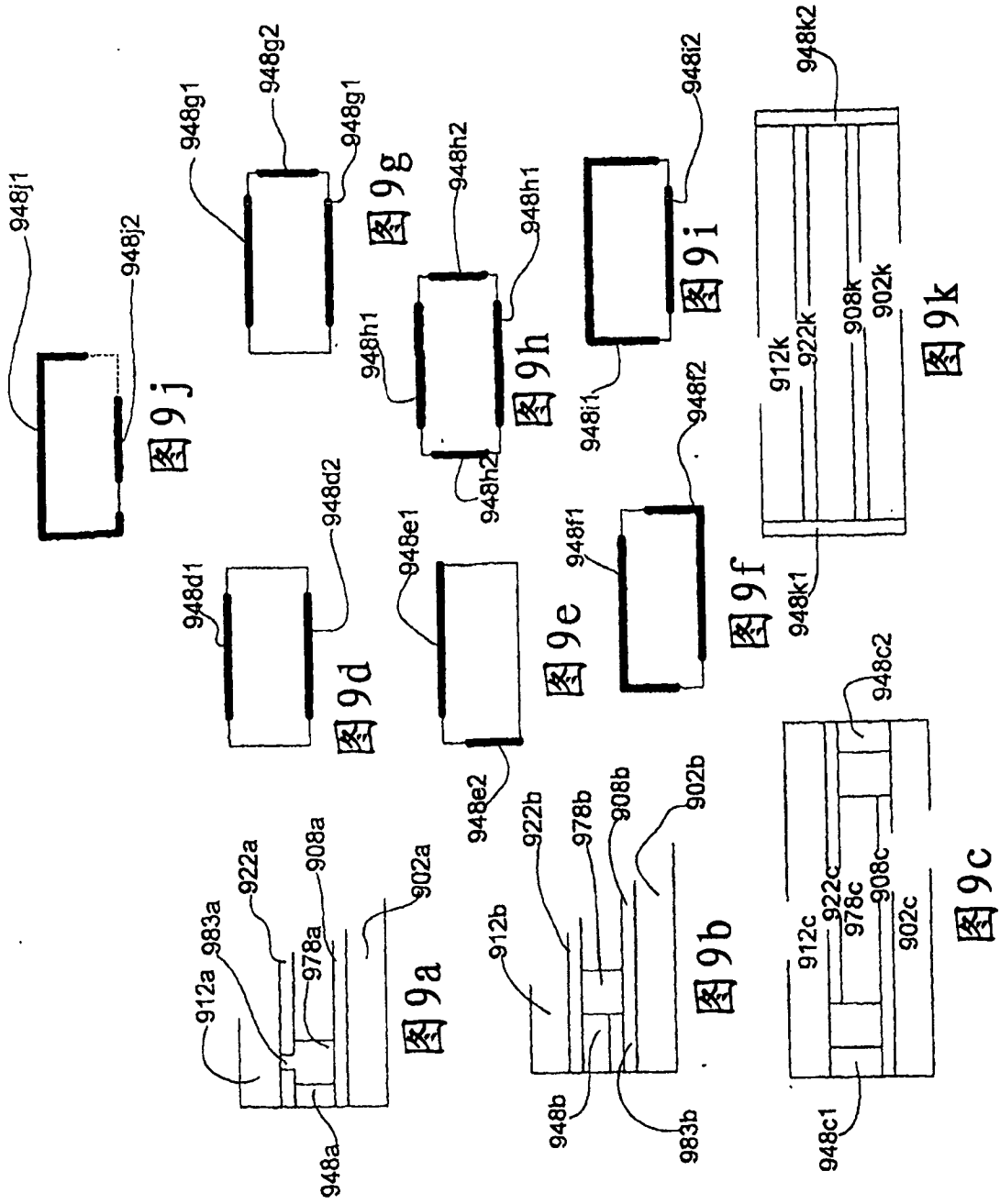


图 8d



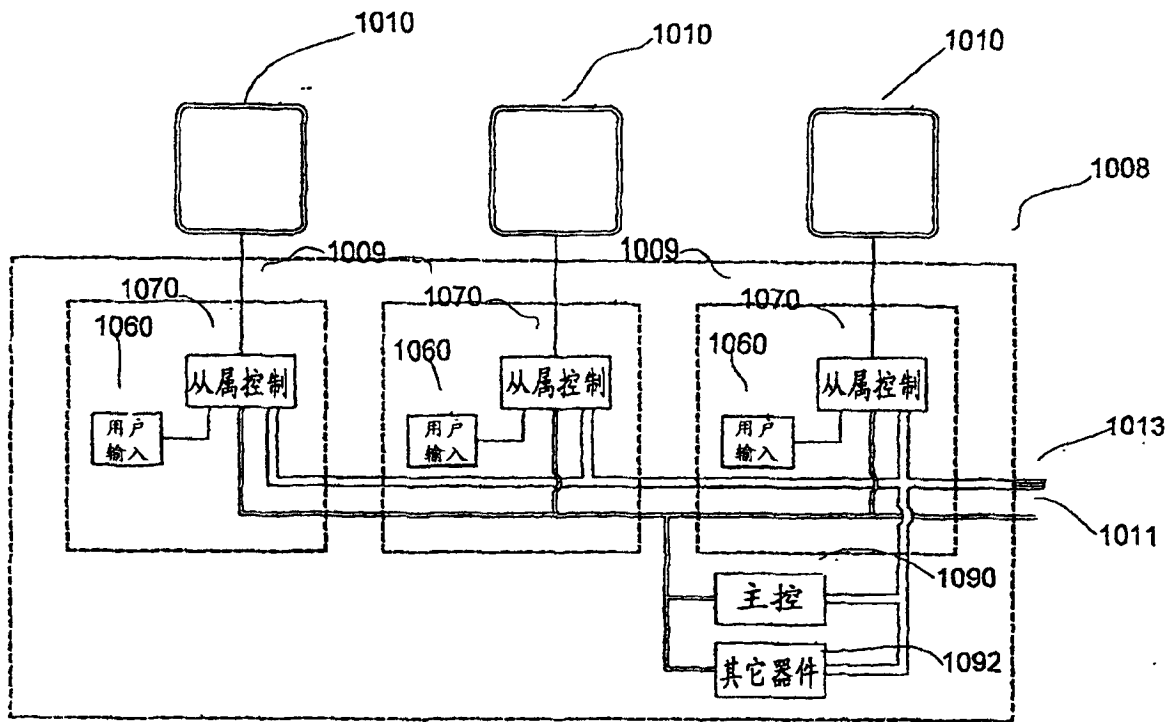


图 10

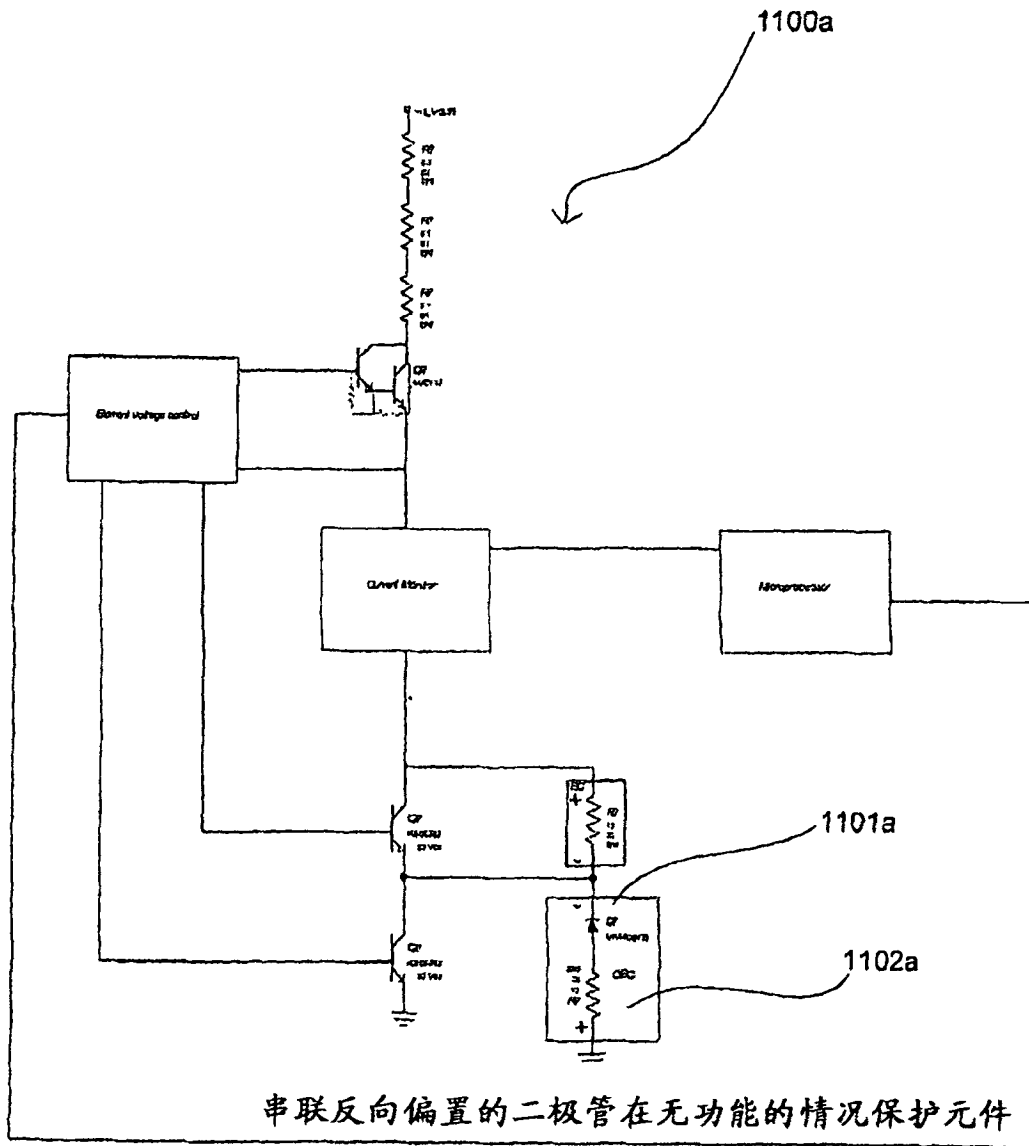


图 11a

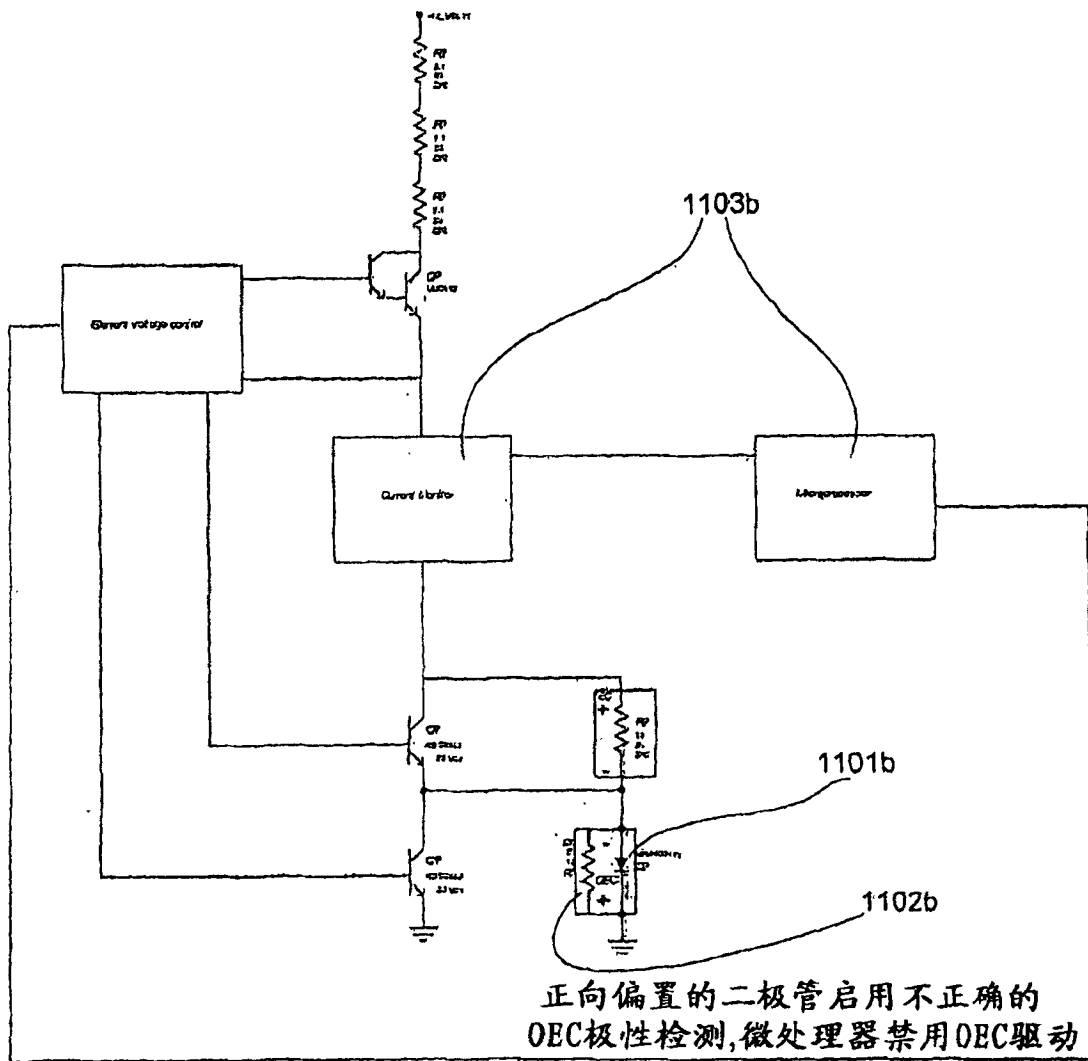


图 11b

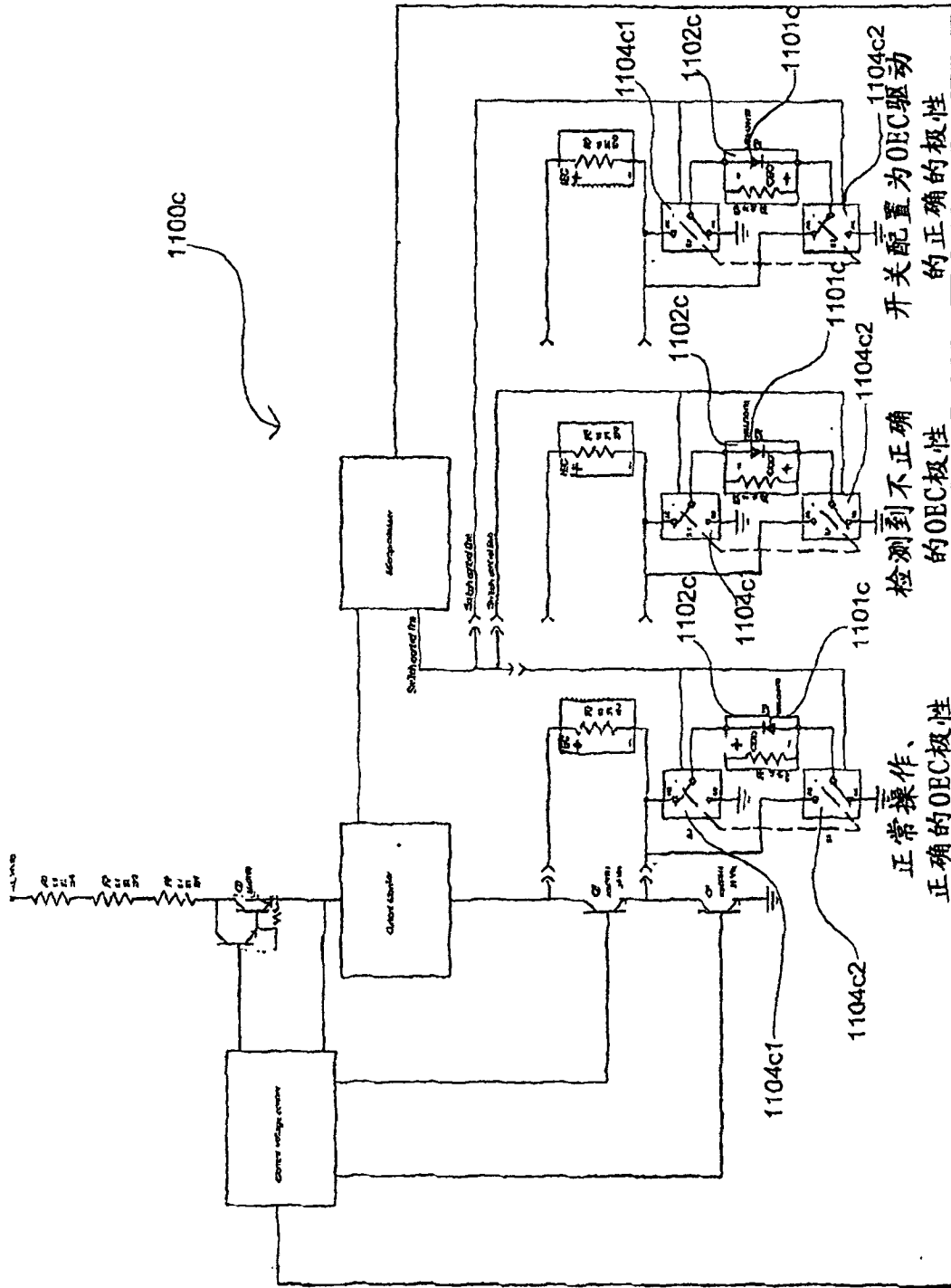


图 11c

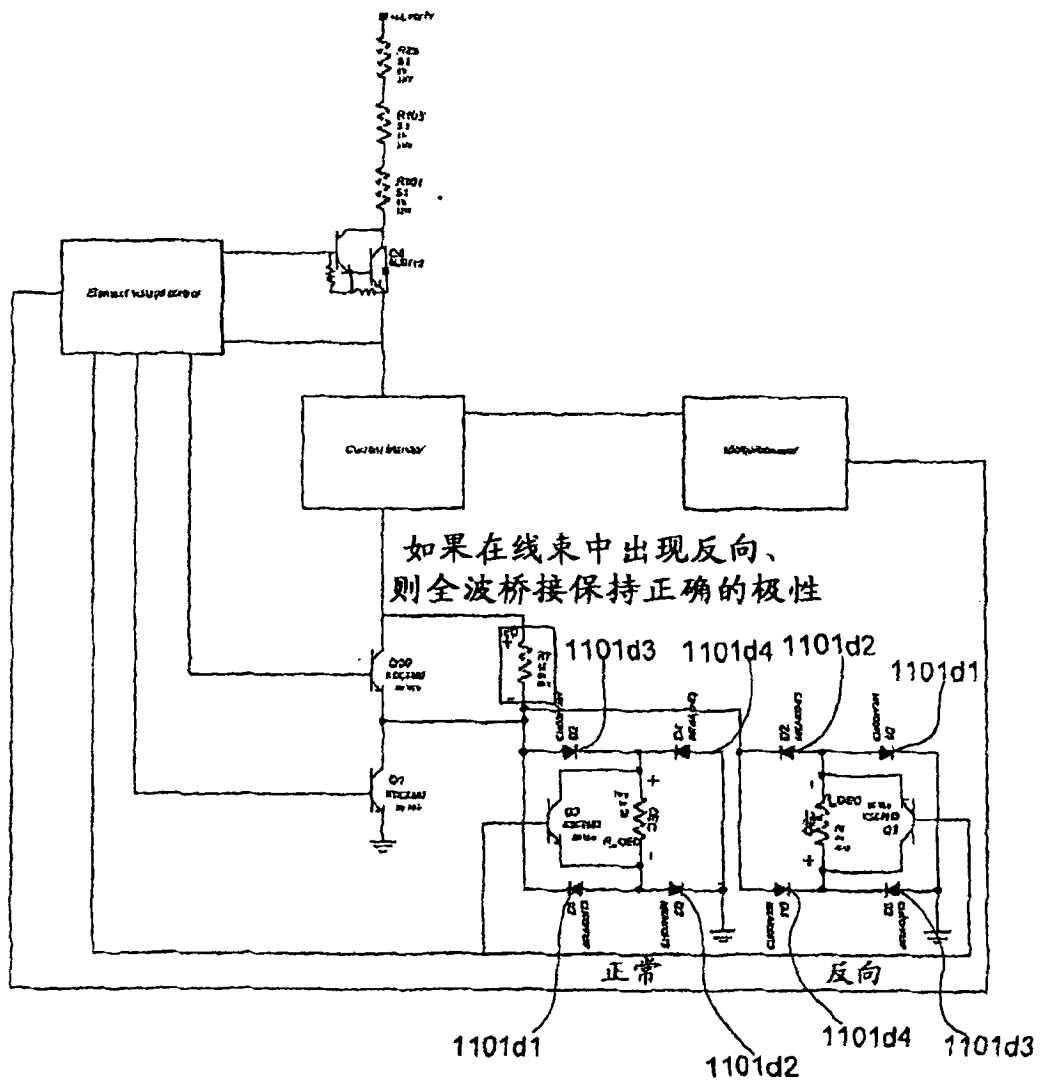


图 11d

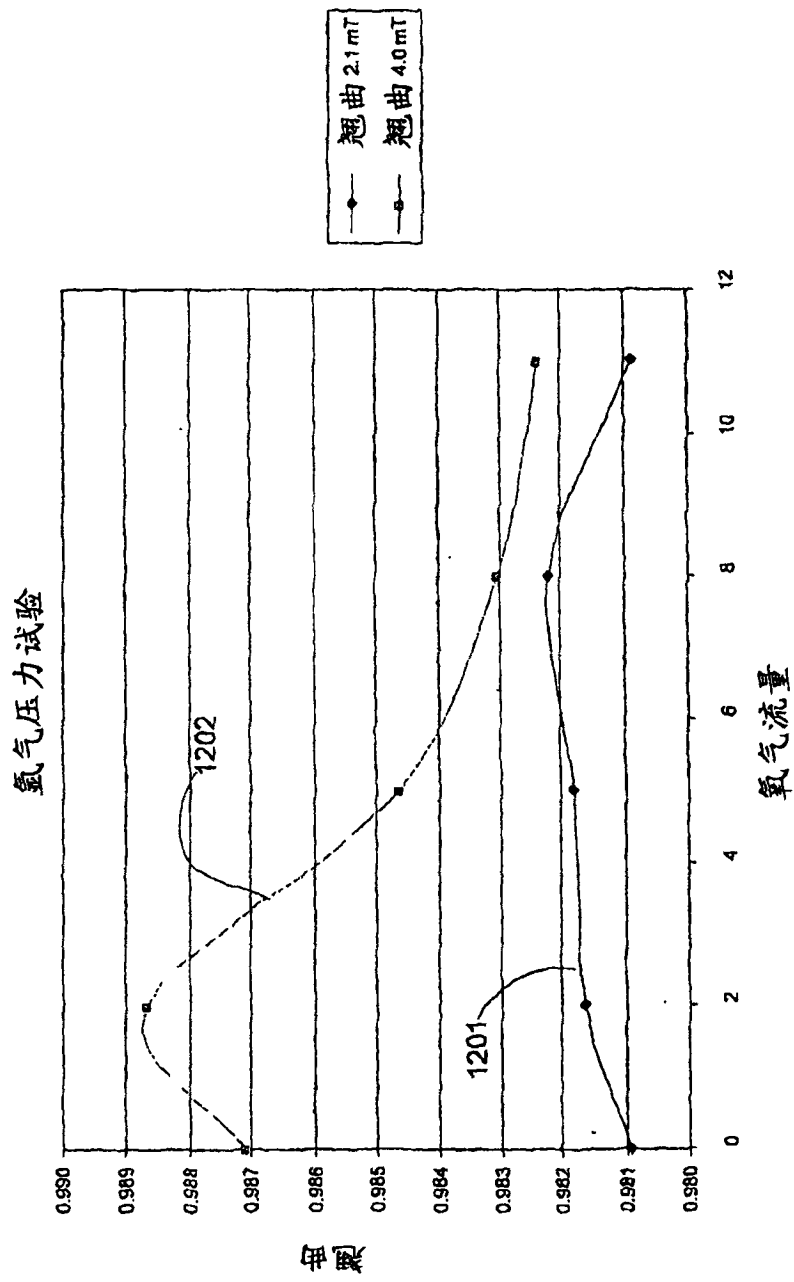


图 12

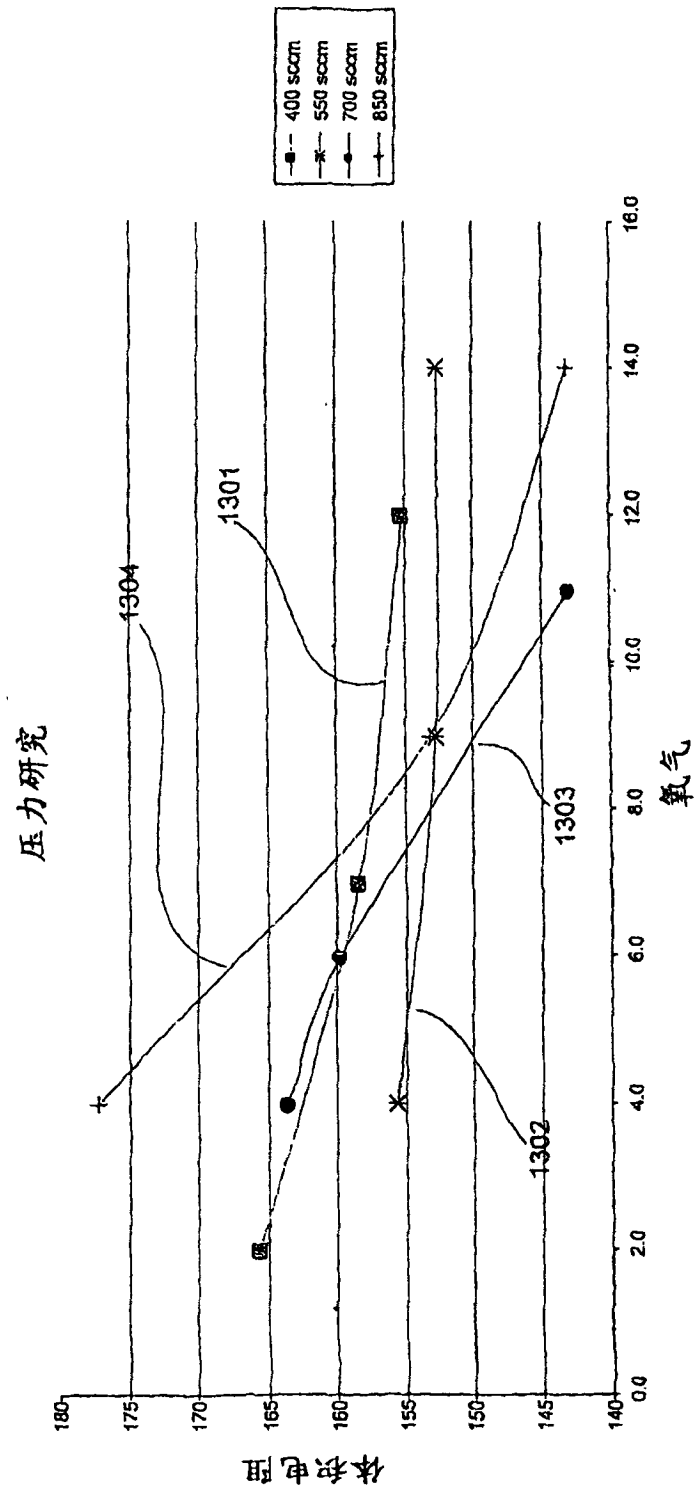


图 13

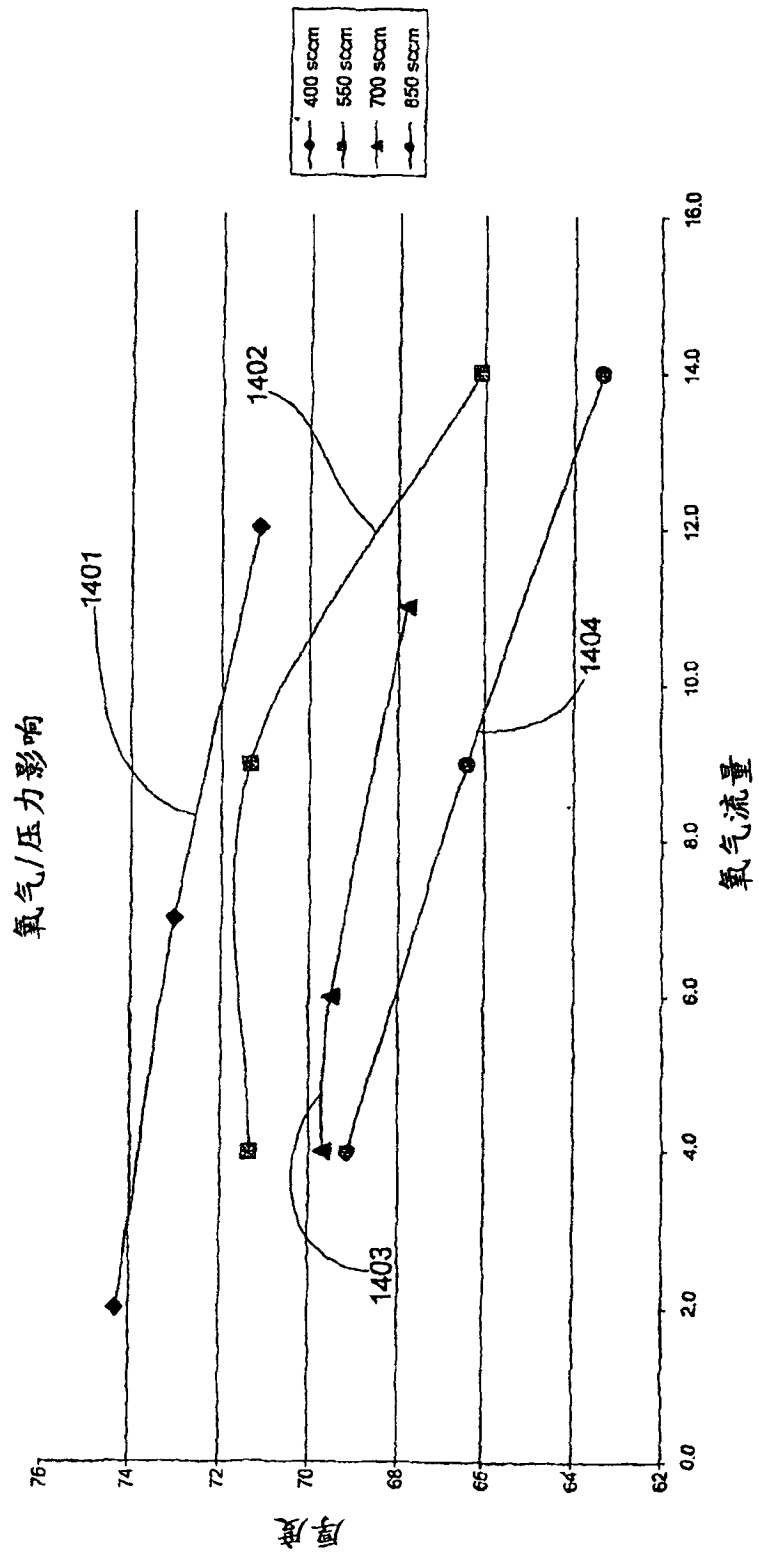


图 14

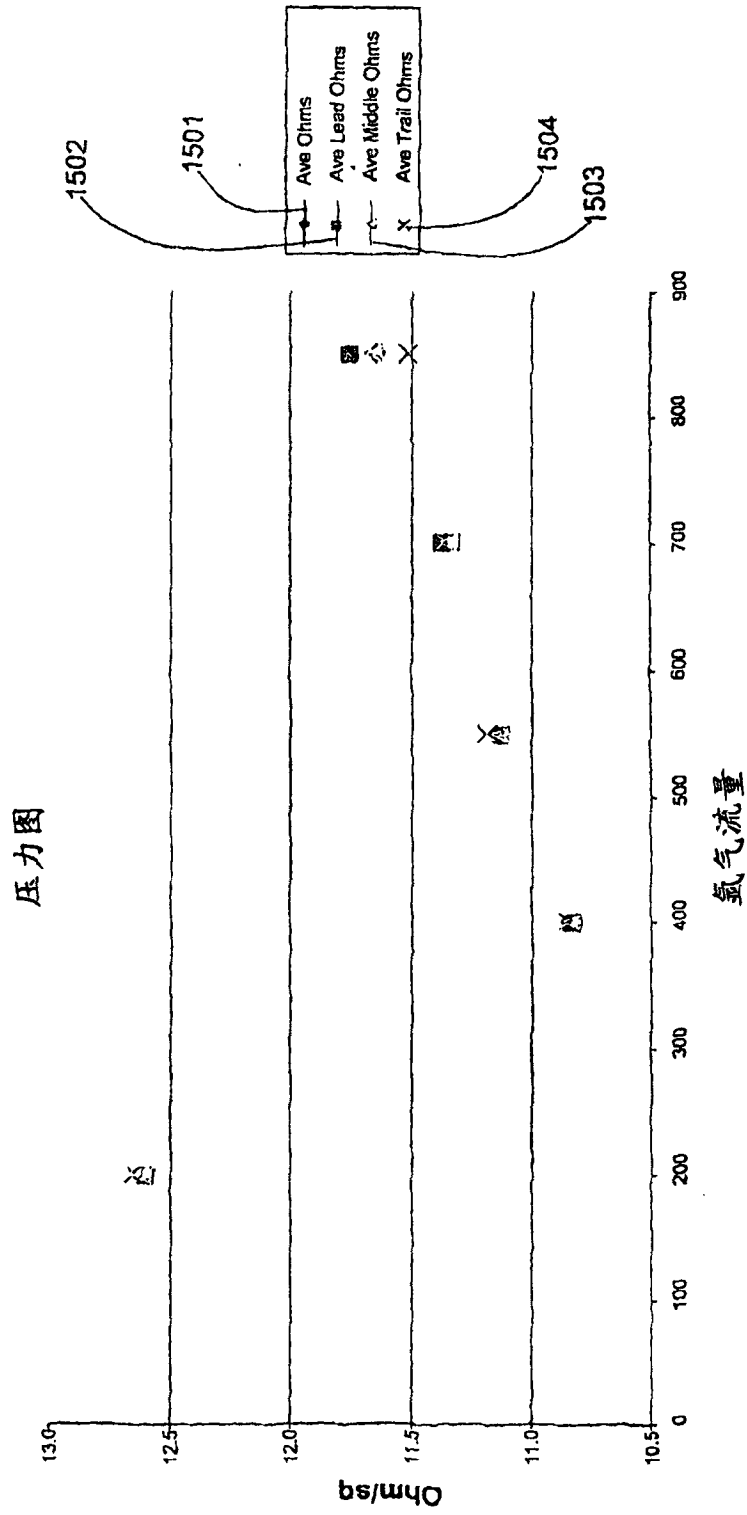


图 15

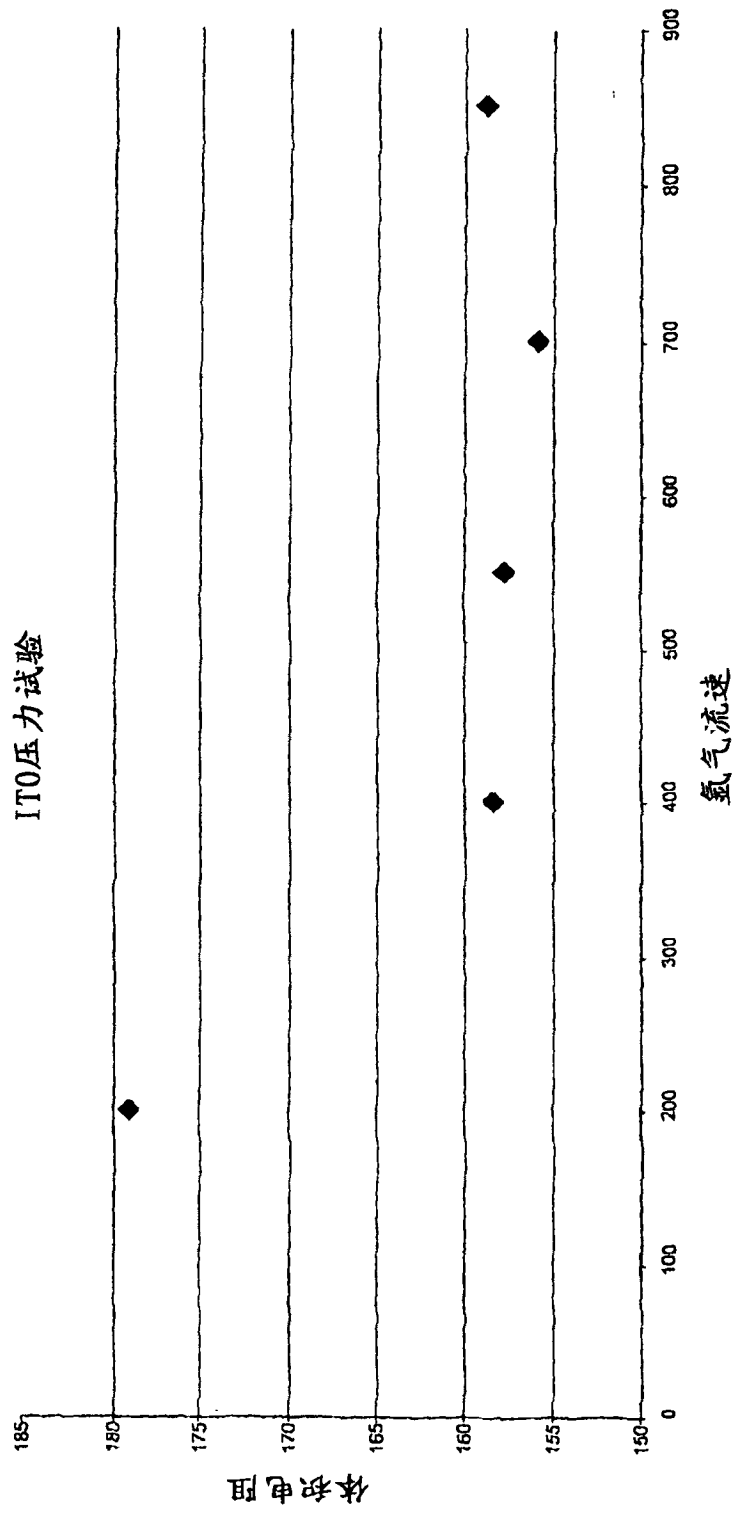


图 16

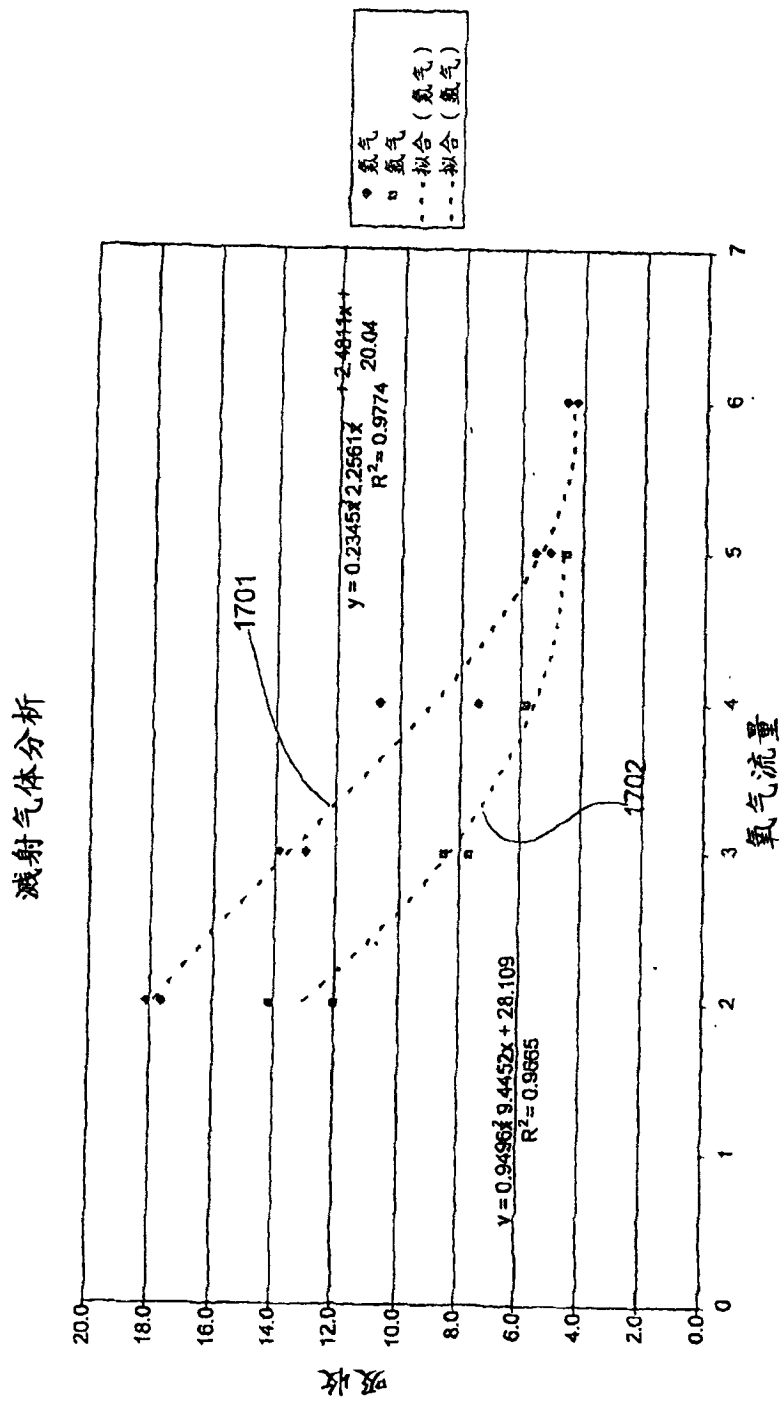


图 17

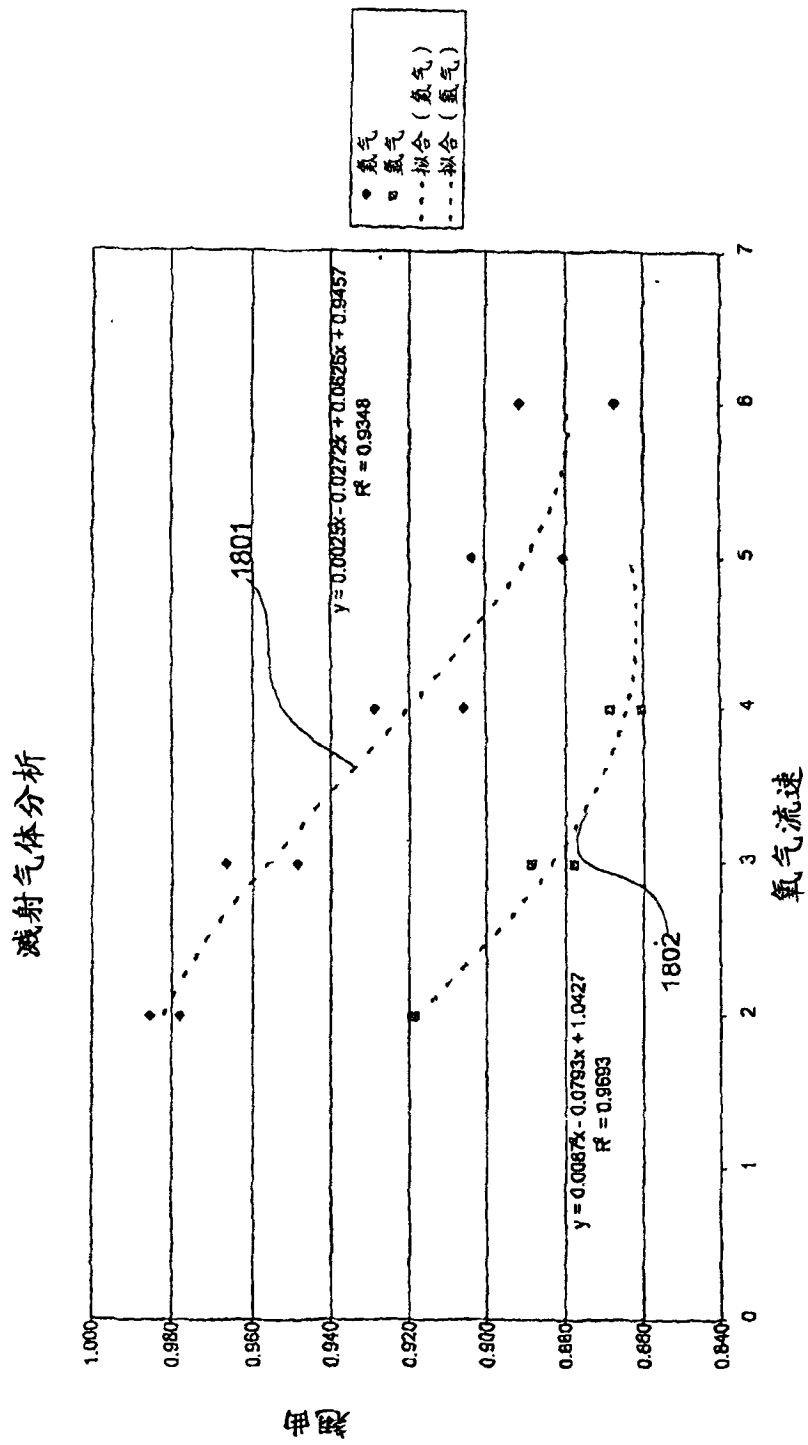


图 18

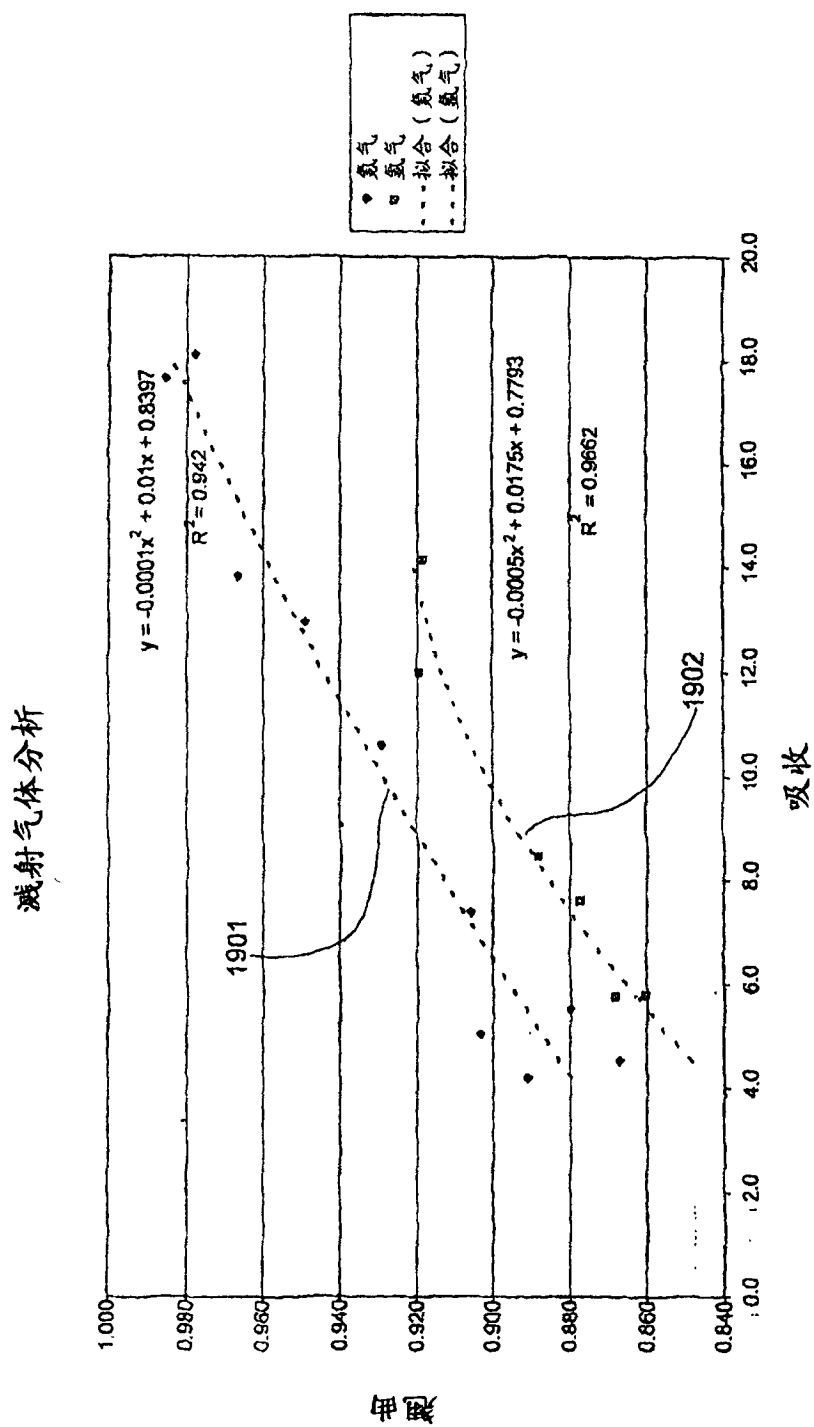


图 19

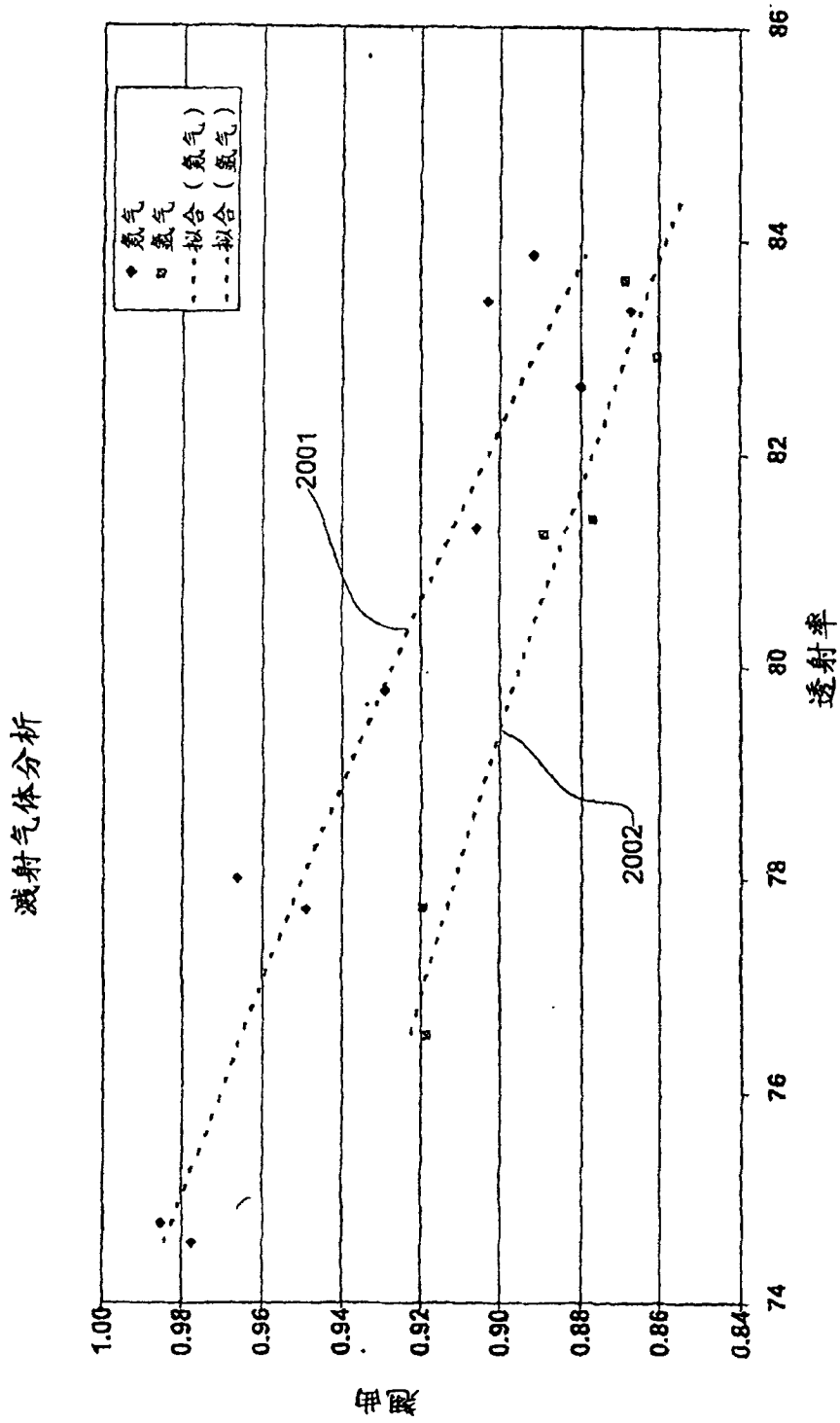


图 20

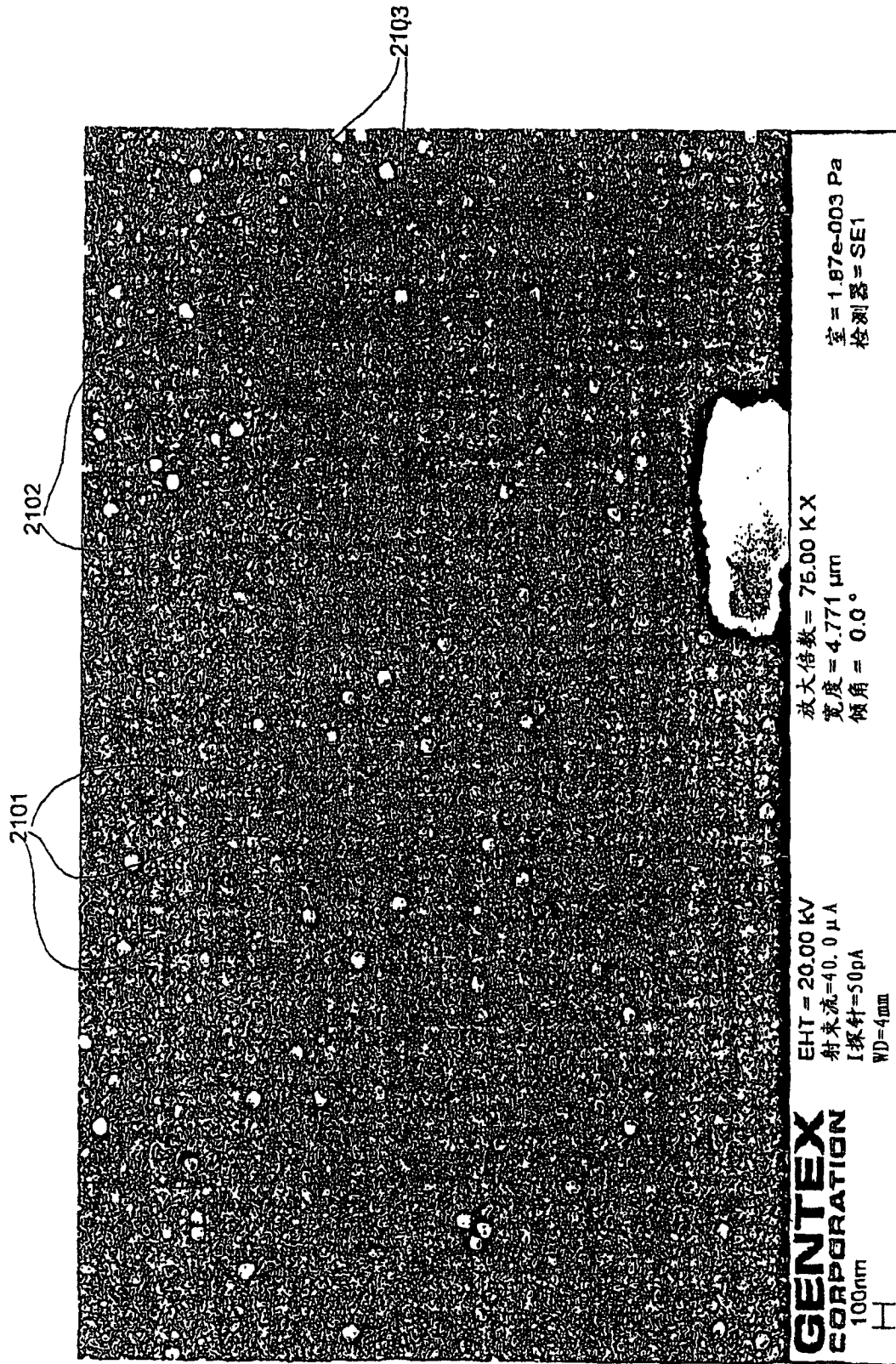


图 21

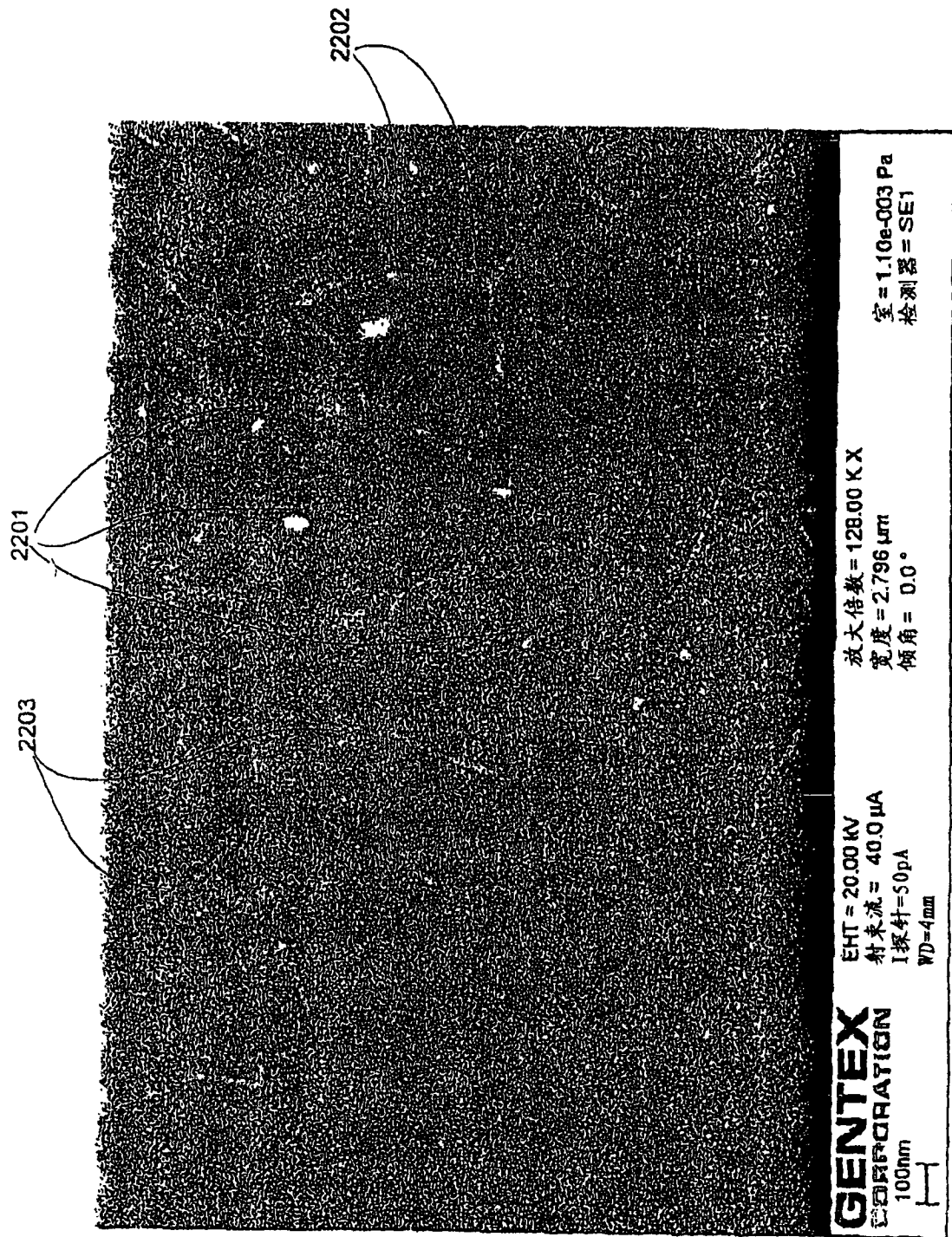


图 22

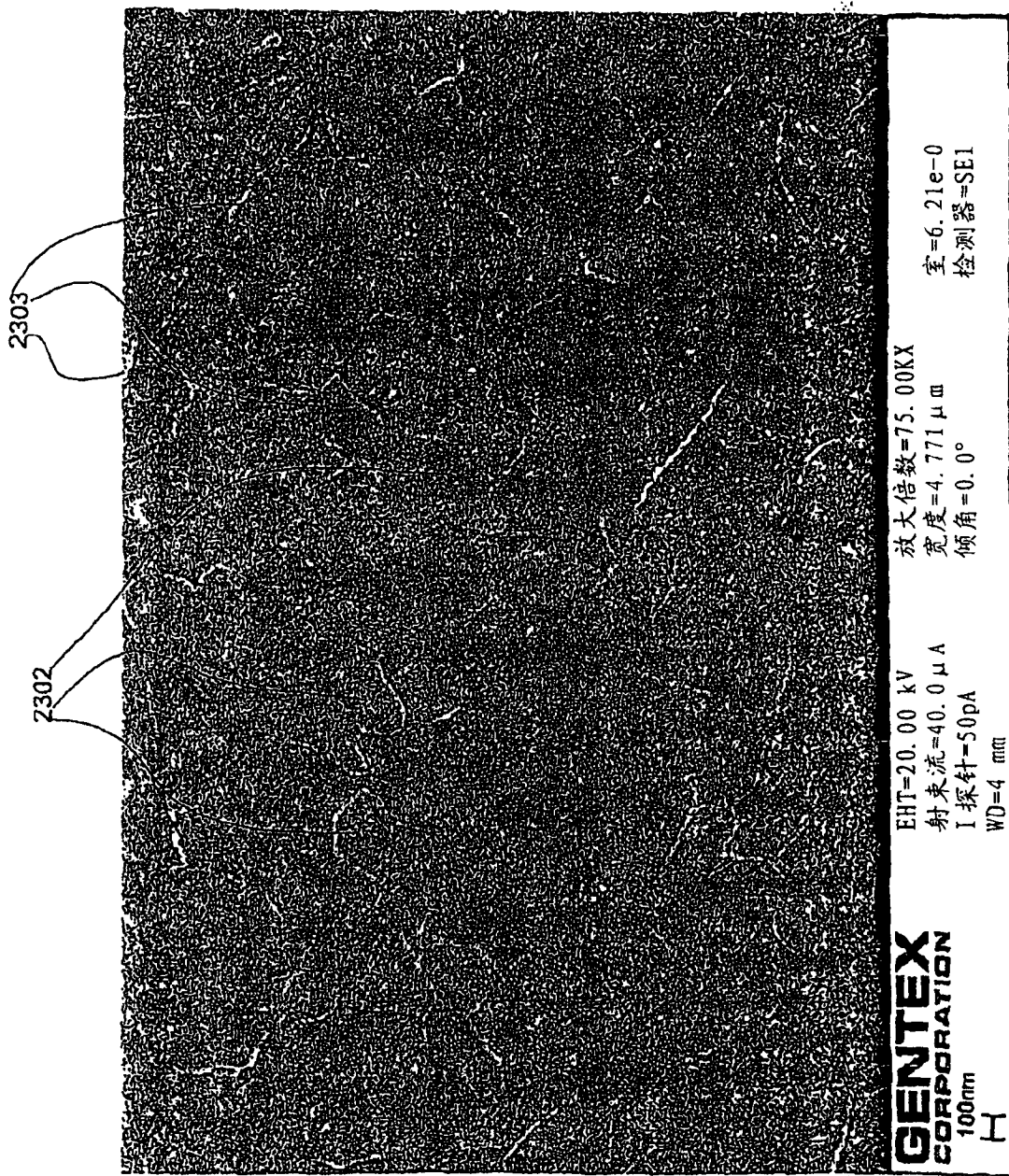


图 23

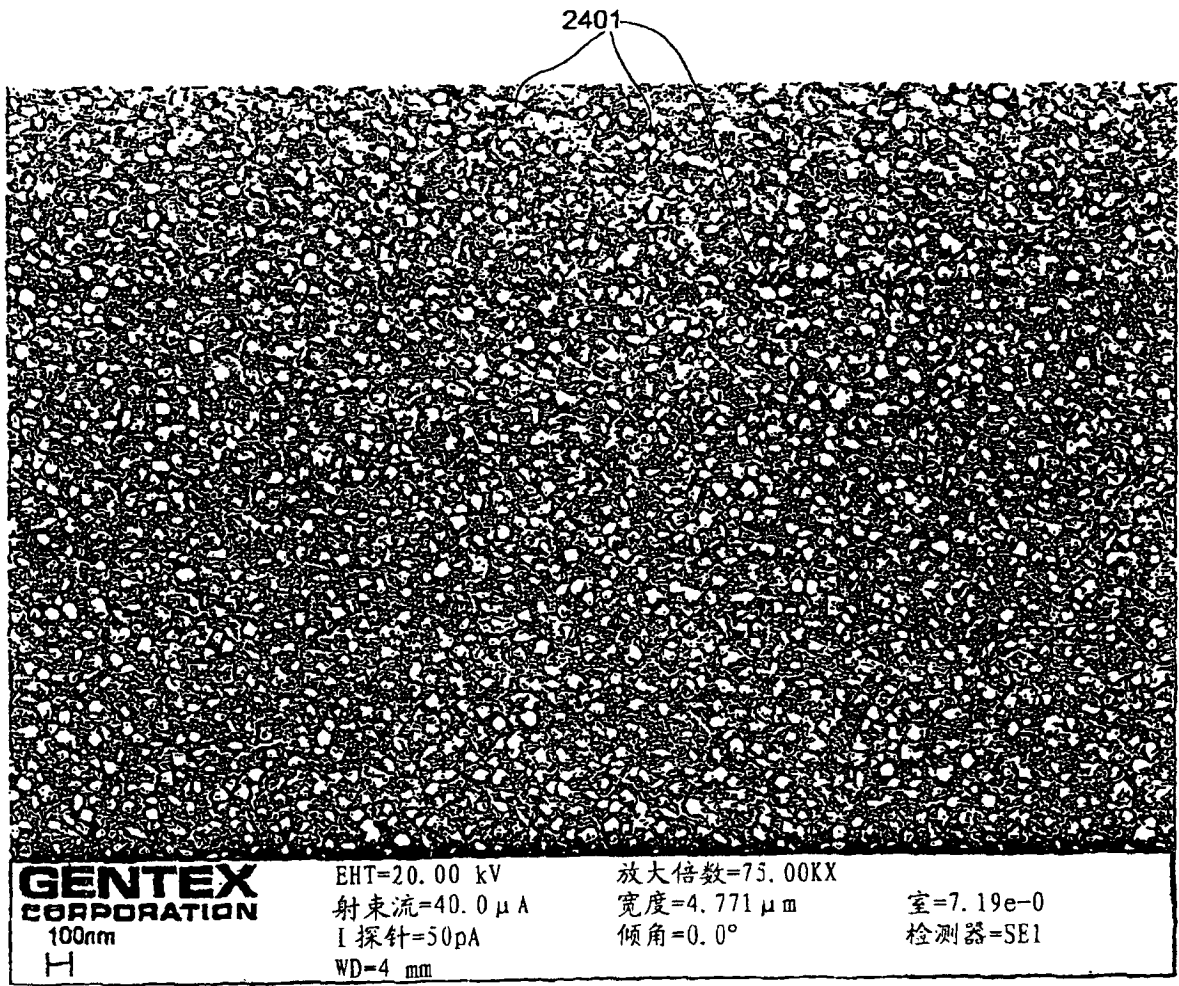


图 24

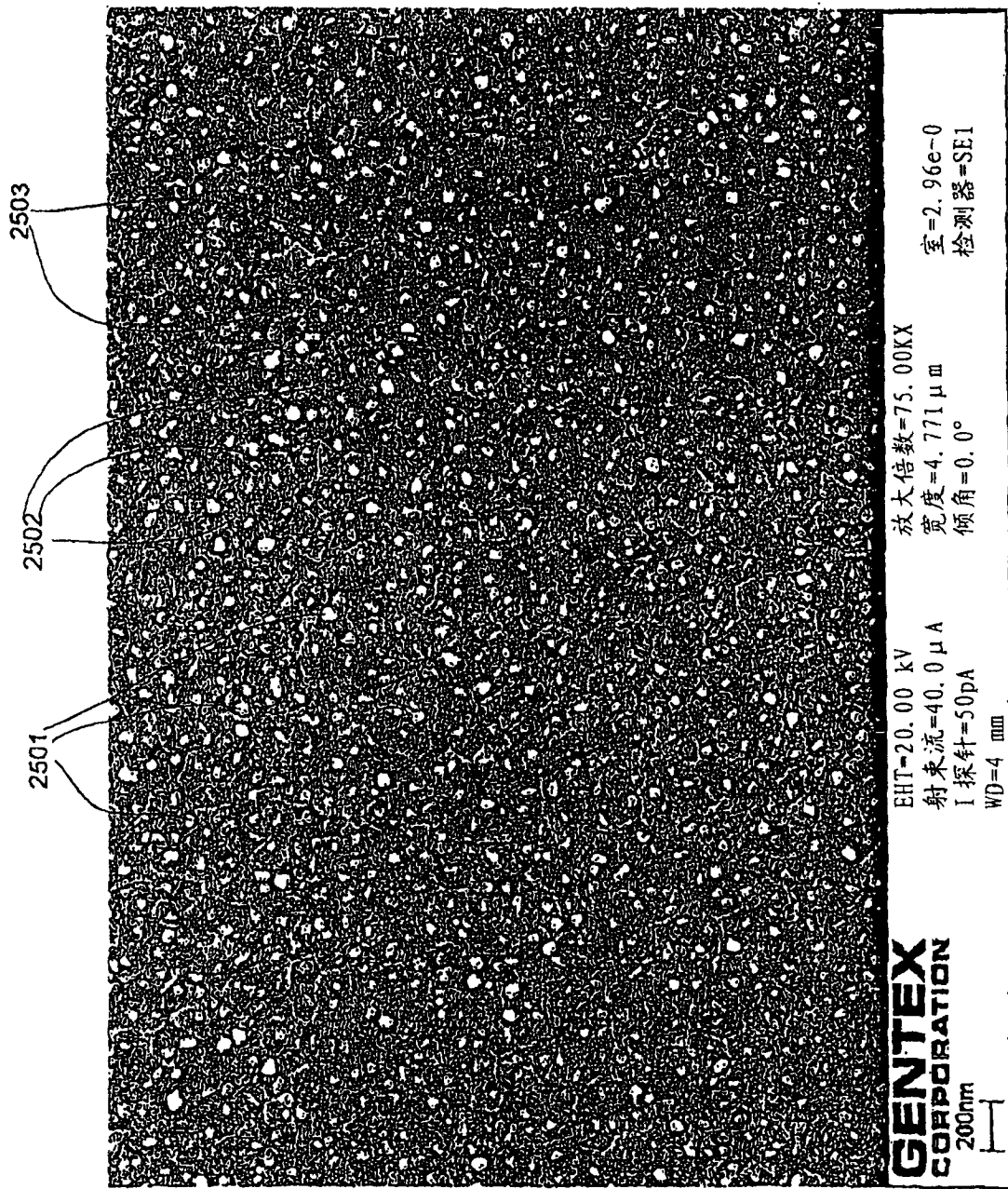


图 25

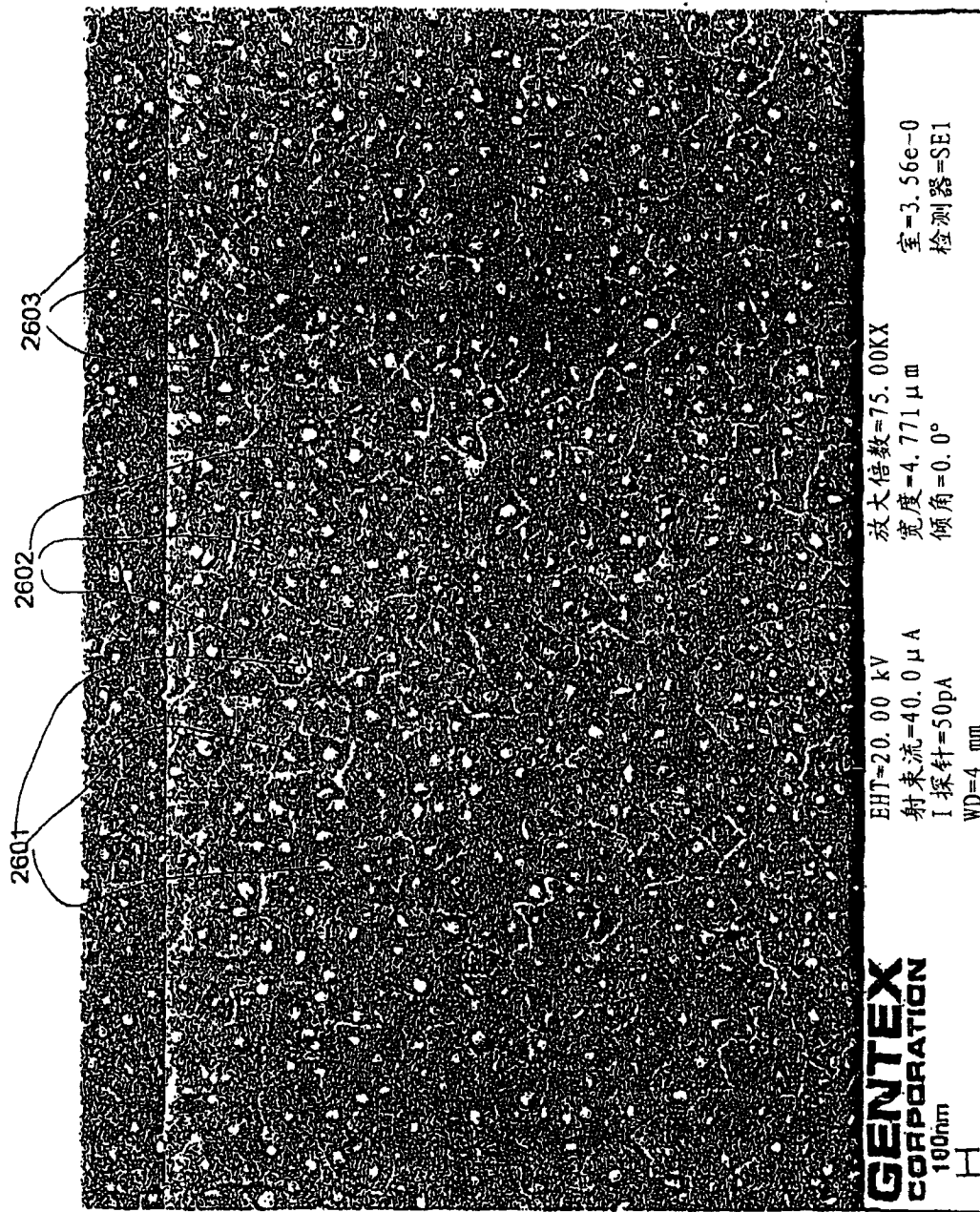


图 26

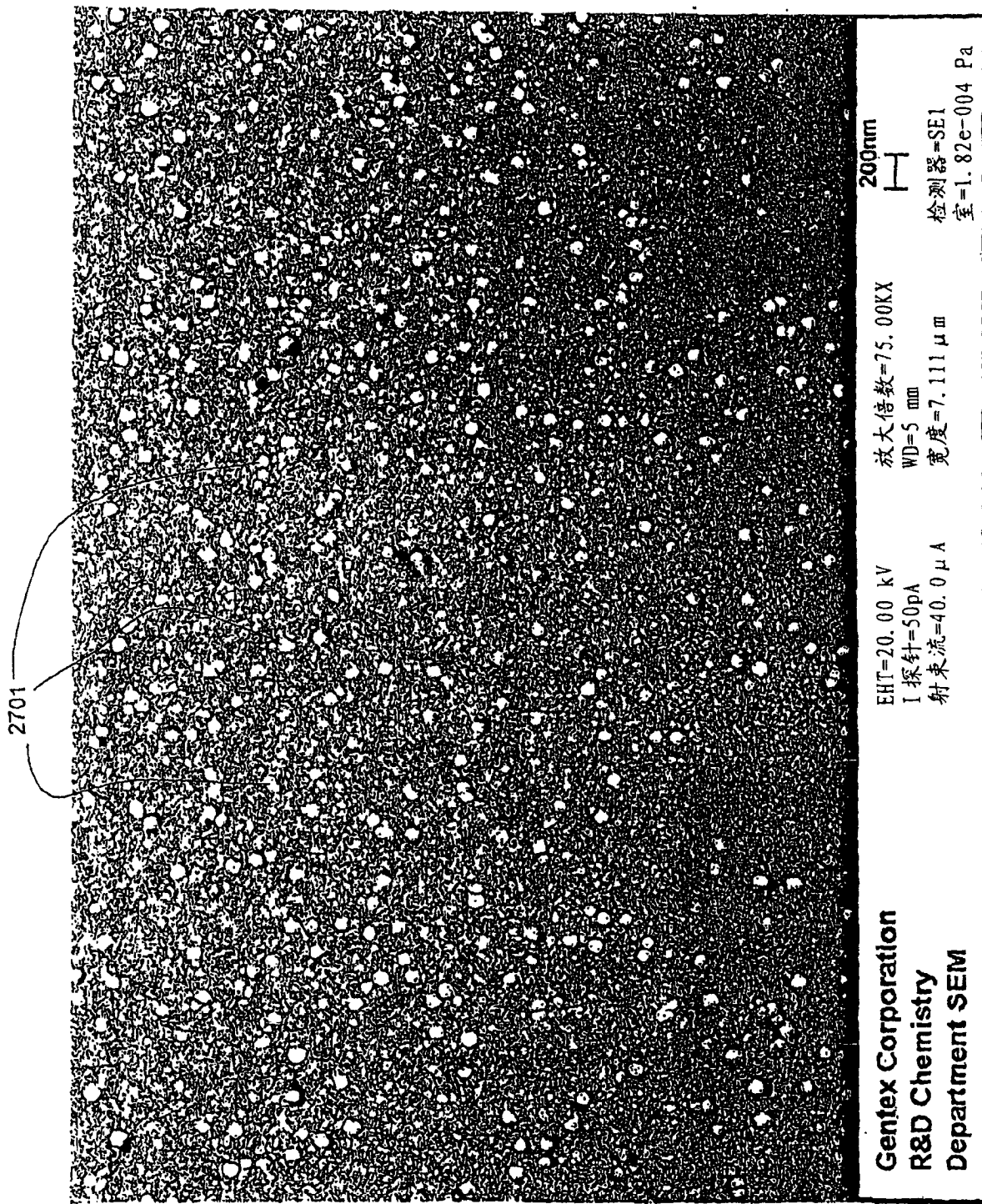


图 27

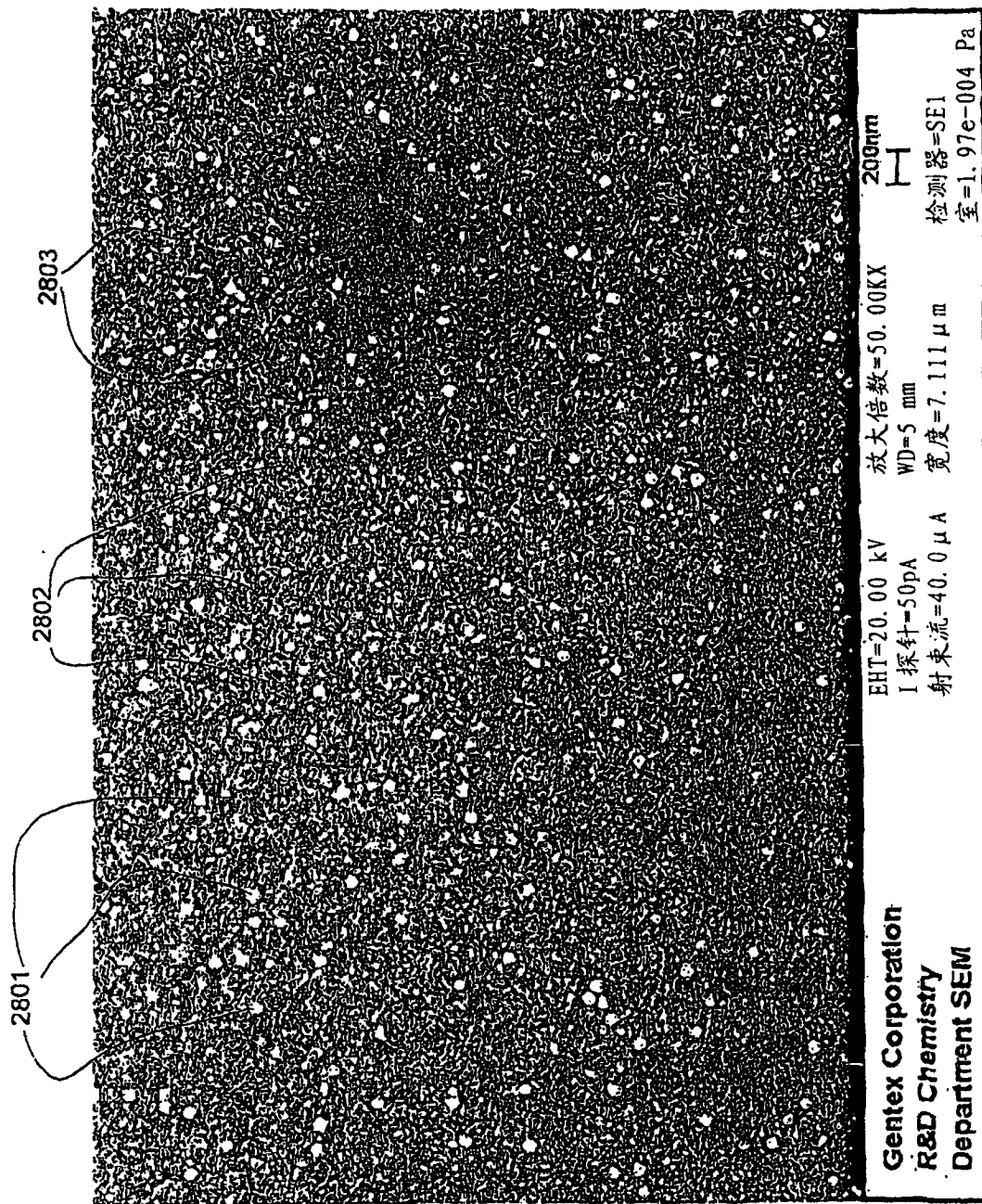


图 28

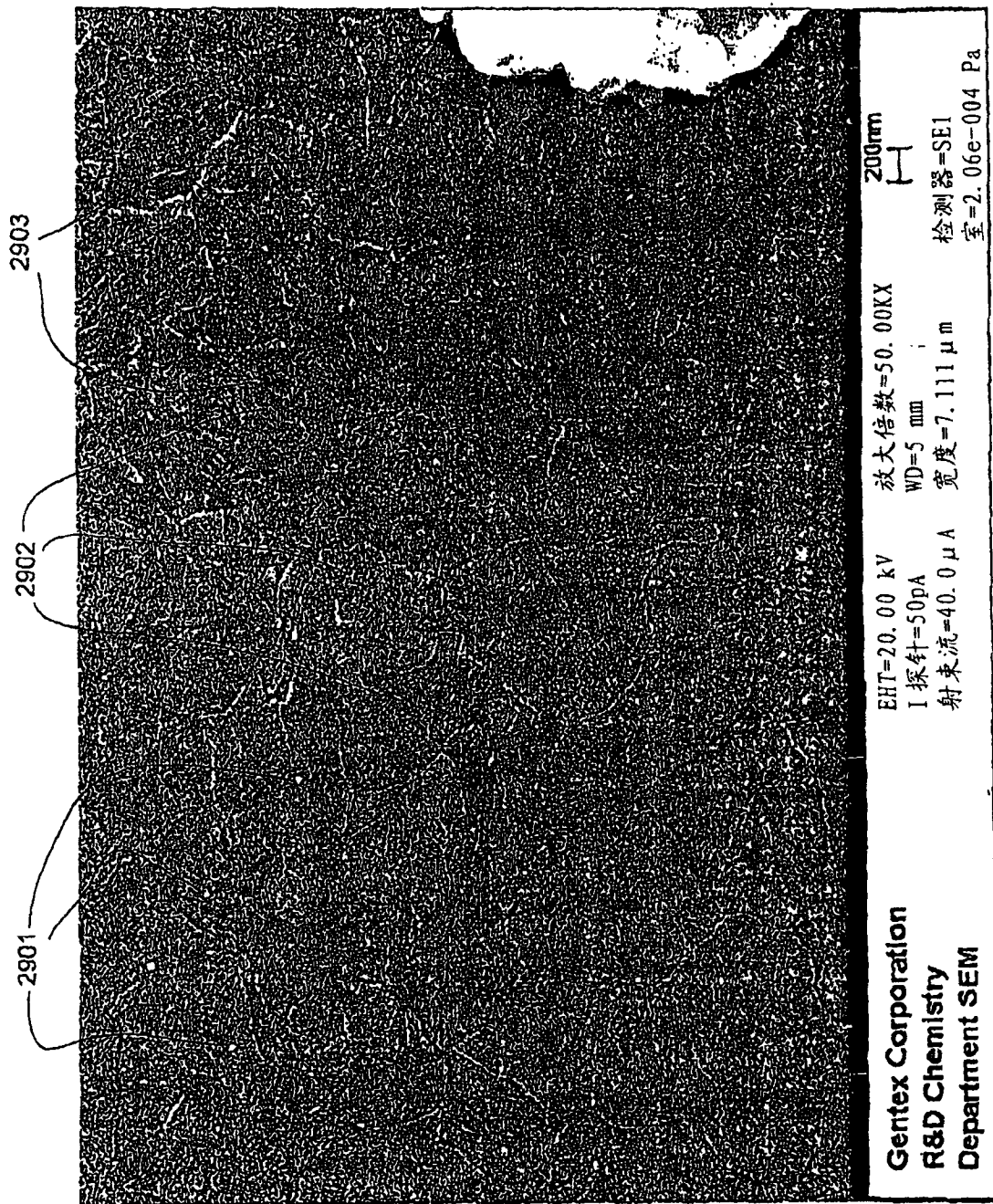


图 29

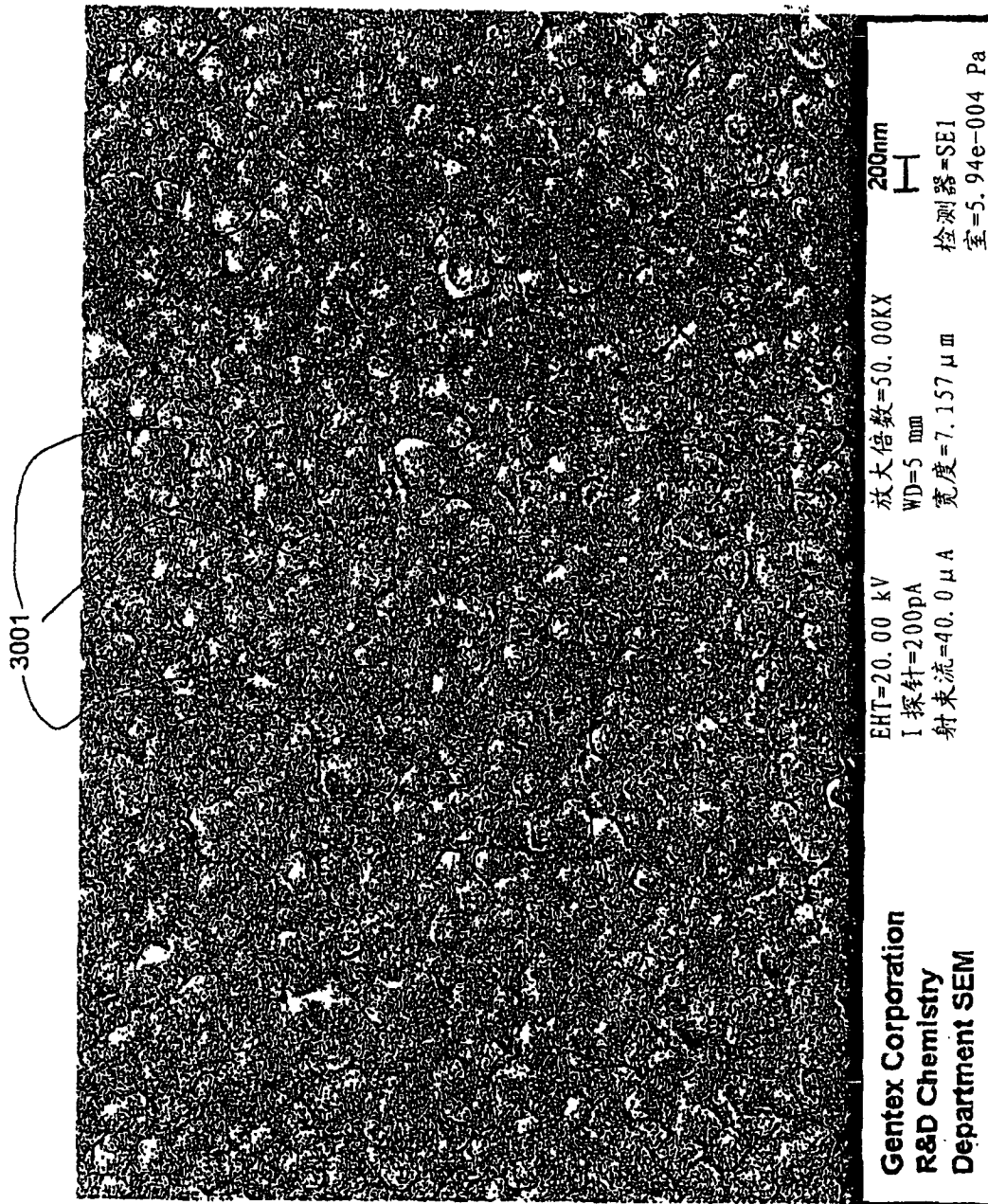


图 30

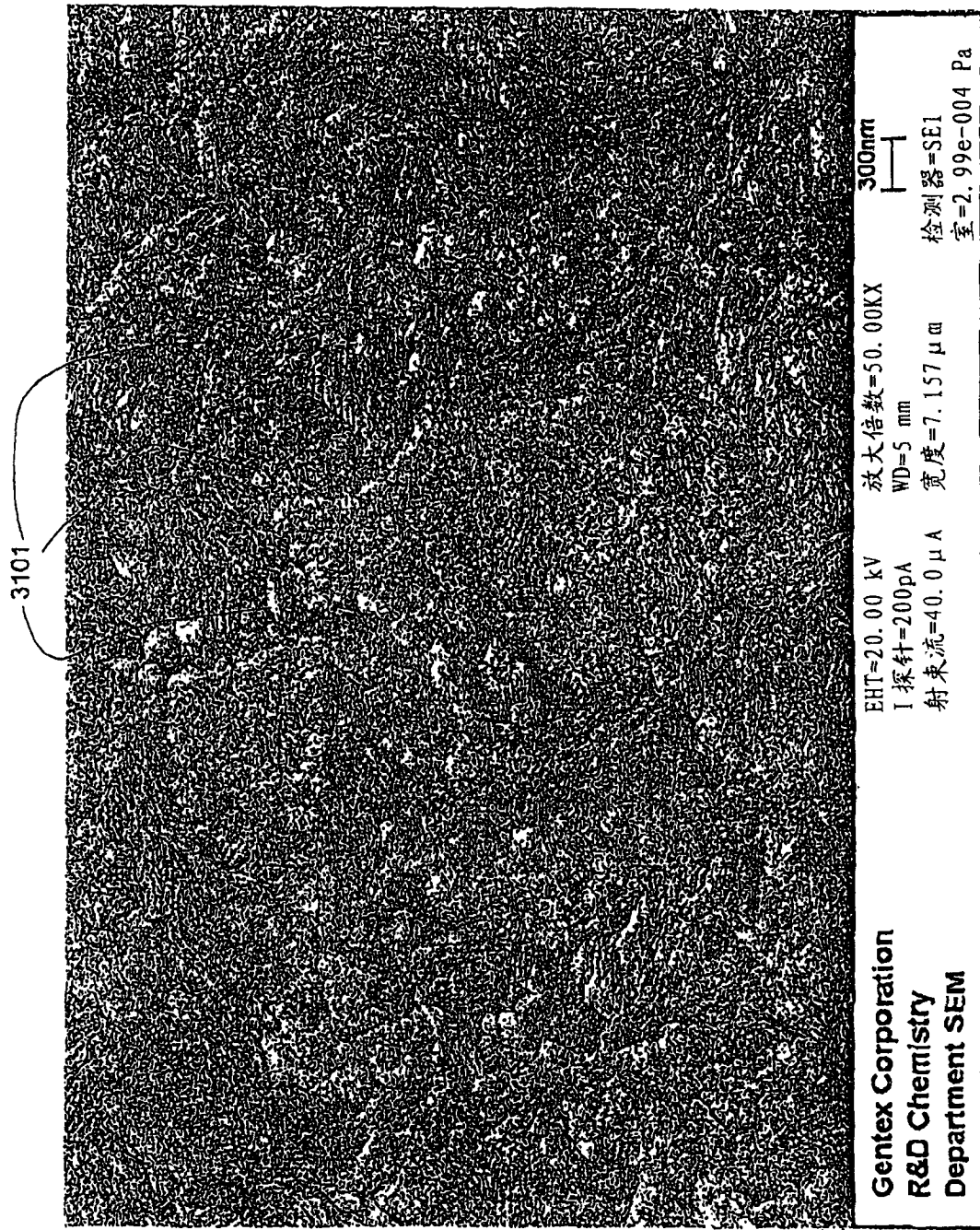


图 31

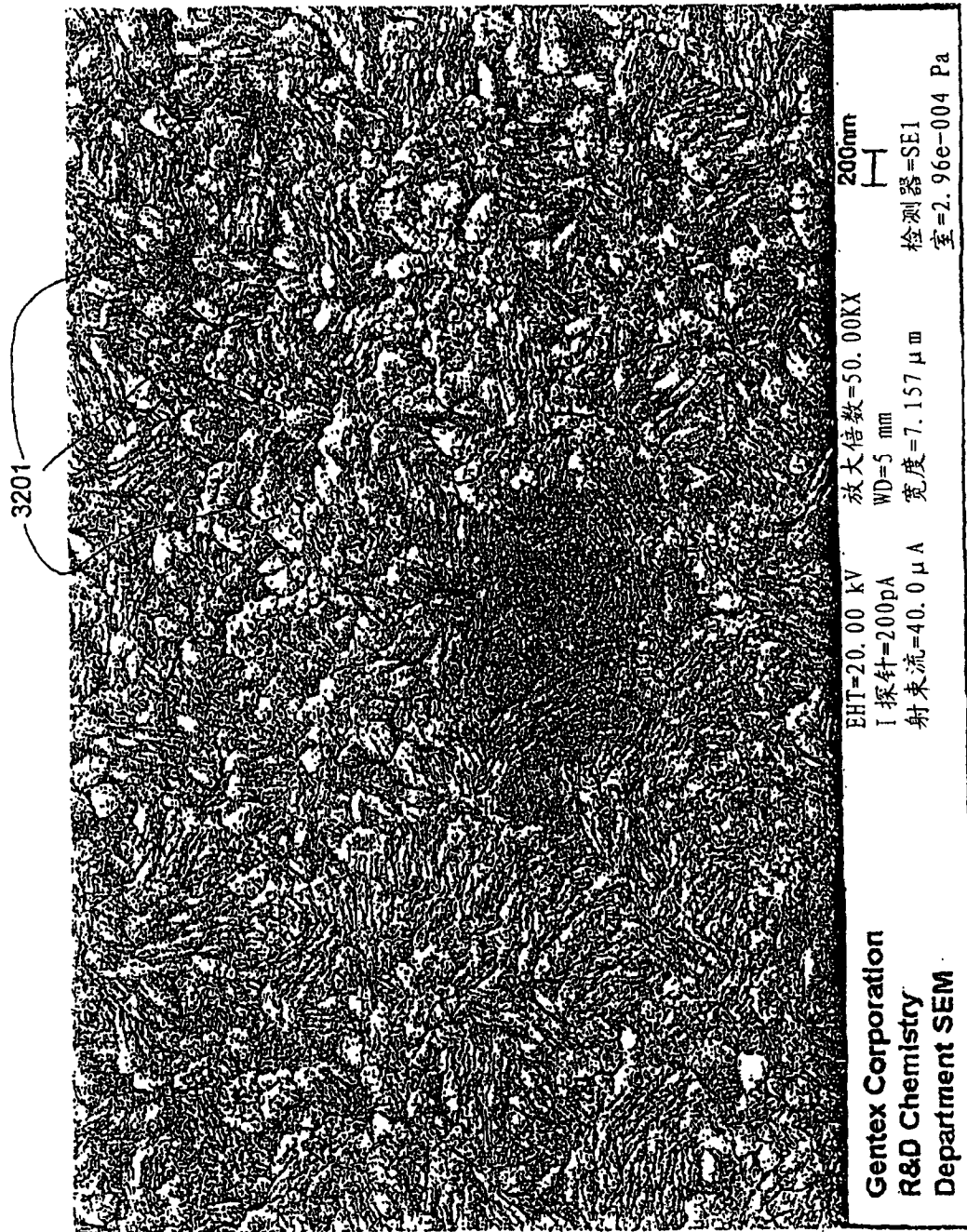


图 32

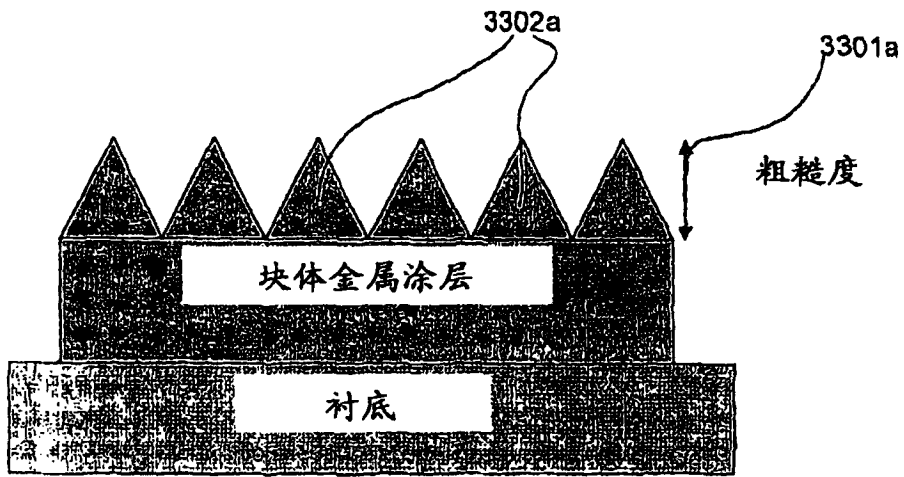


图 33a

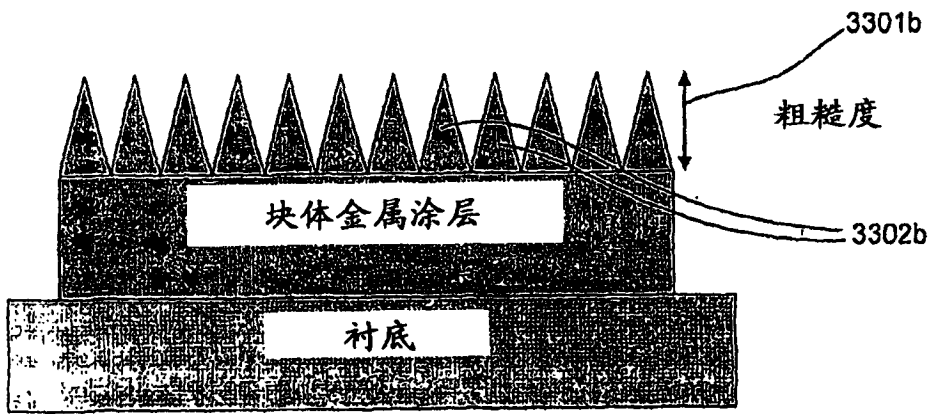
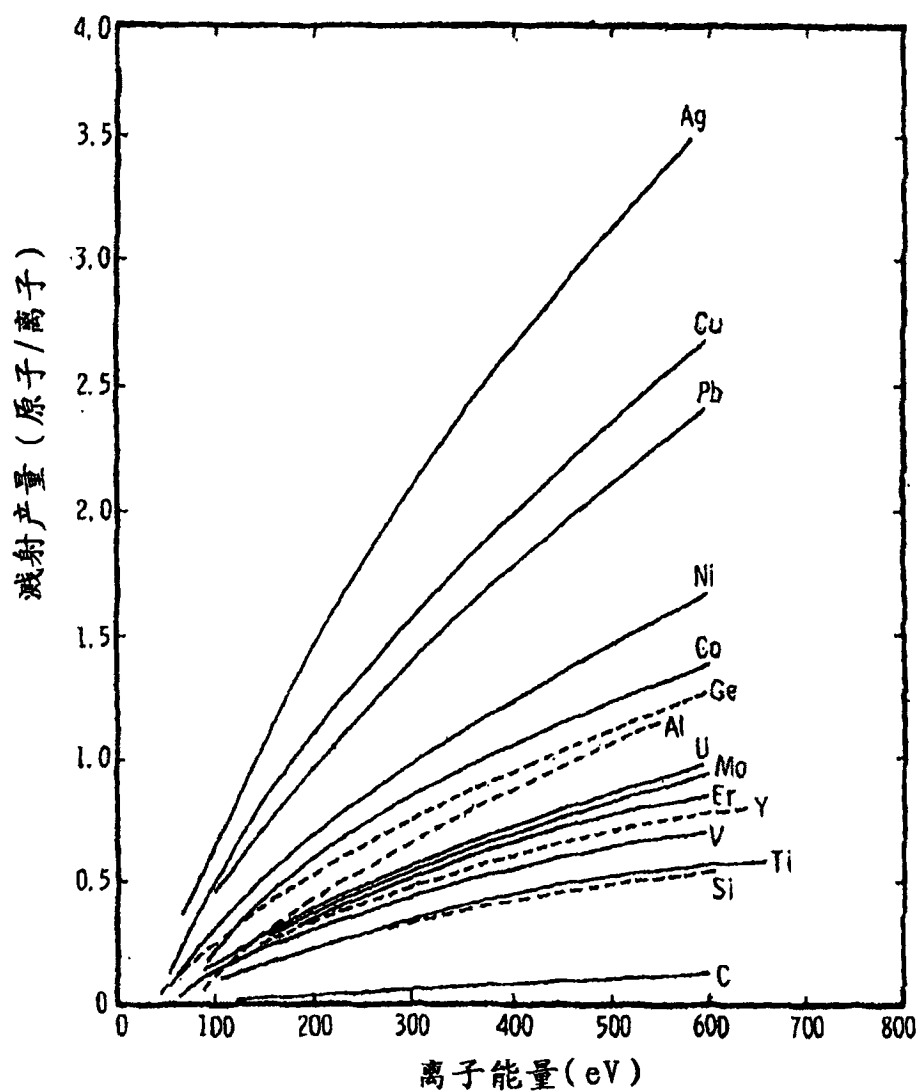


图 33b



在正常的入射角下溅射产量随离子能量的变化, 数据来自 R.V. Stuart 和 G.K. Wehner, *J. Appl. Phys.* 33, 2351 (1962); D. Rosenberg 和 G.K. Wehner, *J. Appl. Phys.* 33, 1842 (1962); R. Behrisch, *Ergeb. Exakt. Naturw.* 35, 295 (1964).

图 34

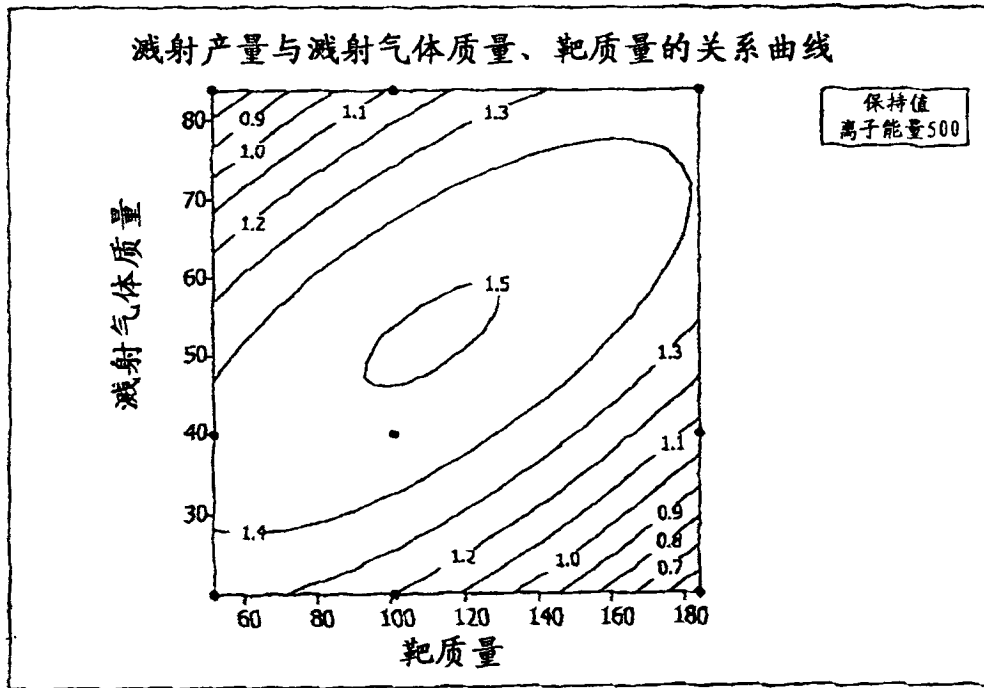


图 35

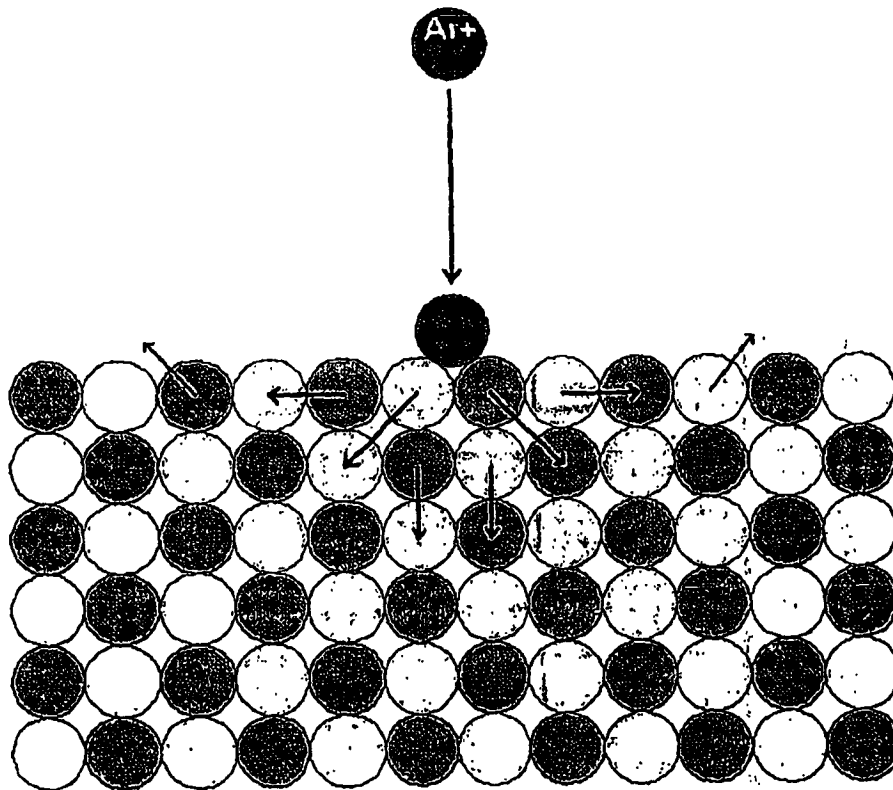


图 36

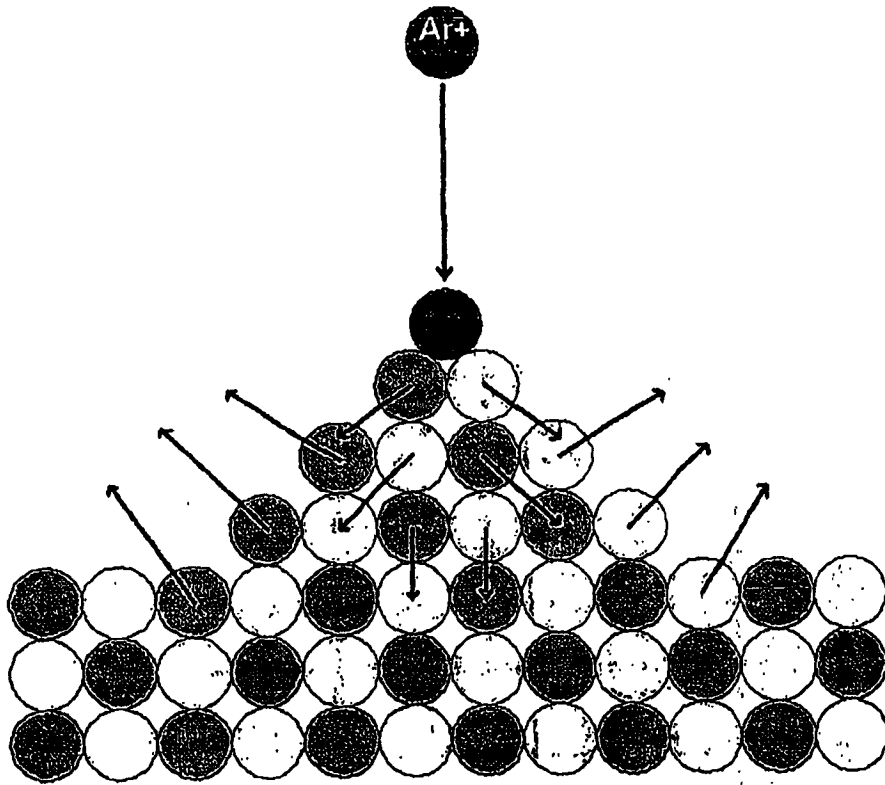


图 37

通过离子铣削导致粗糙度降低

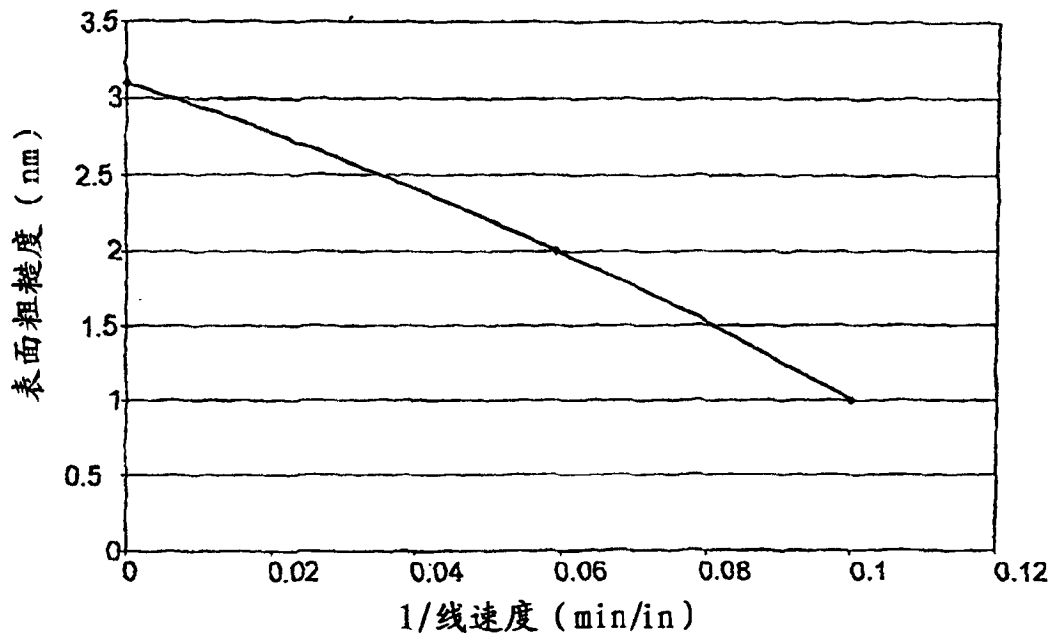


图 38

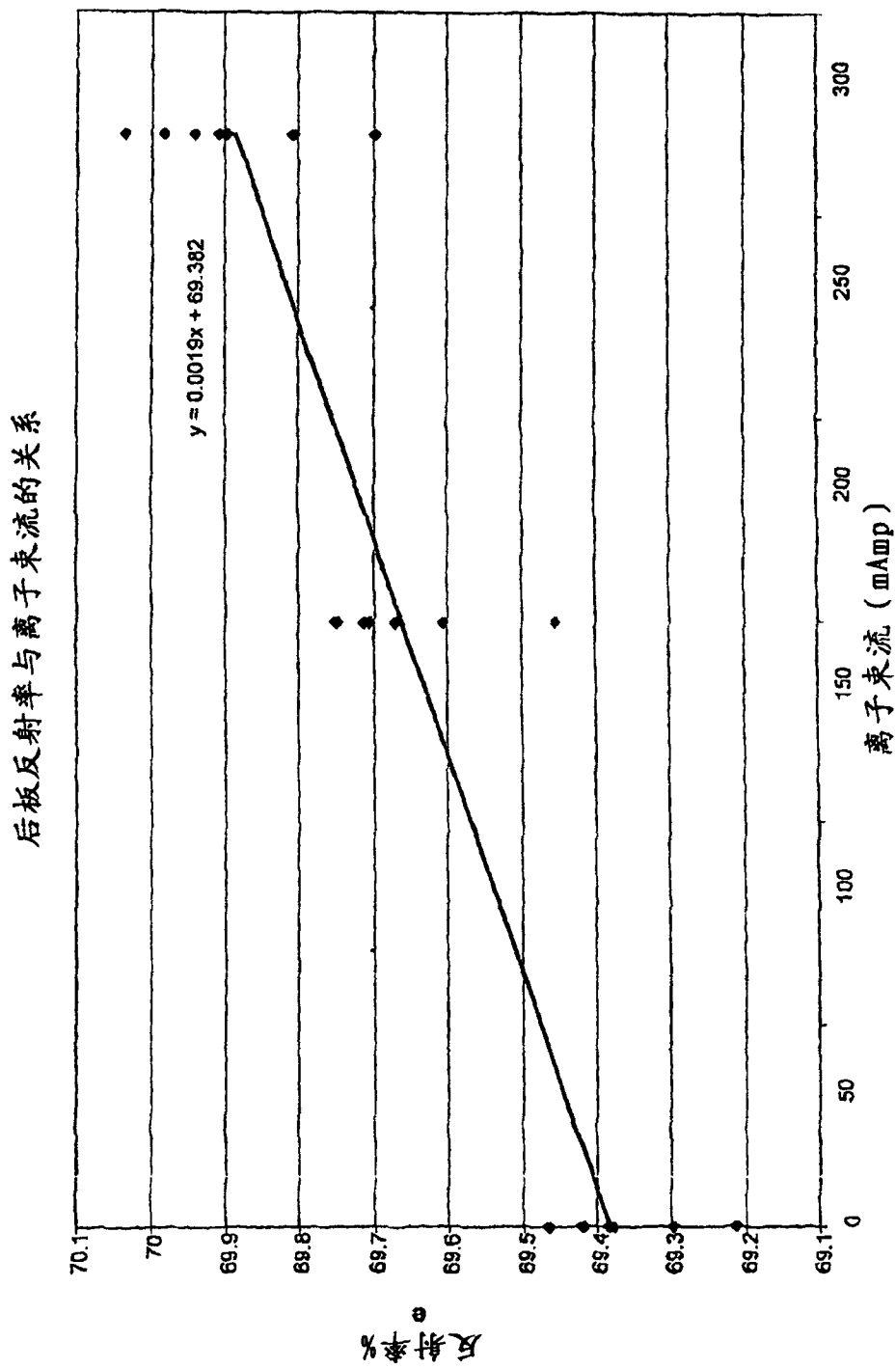


图 39

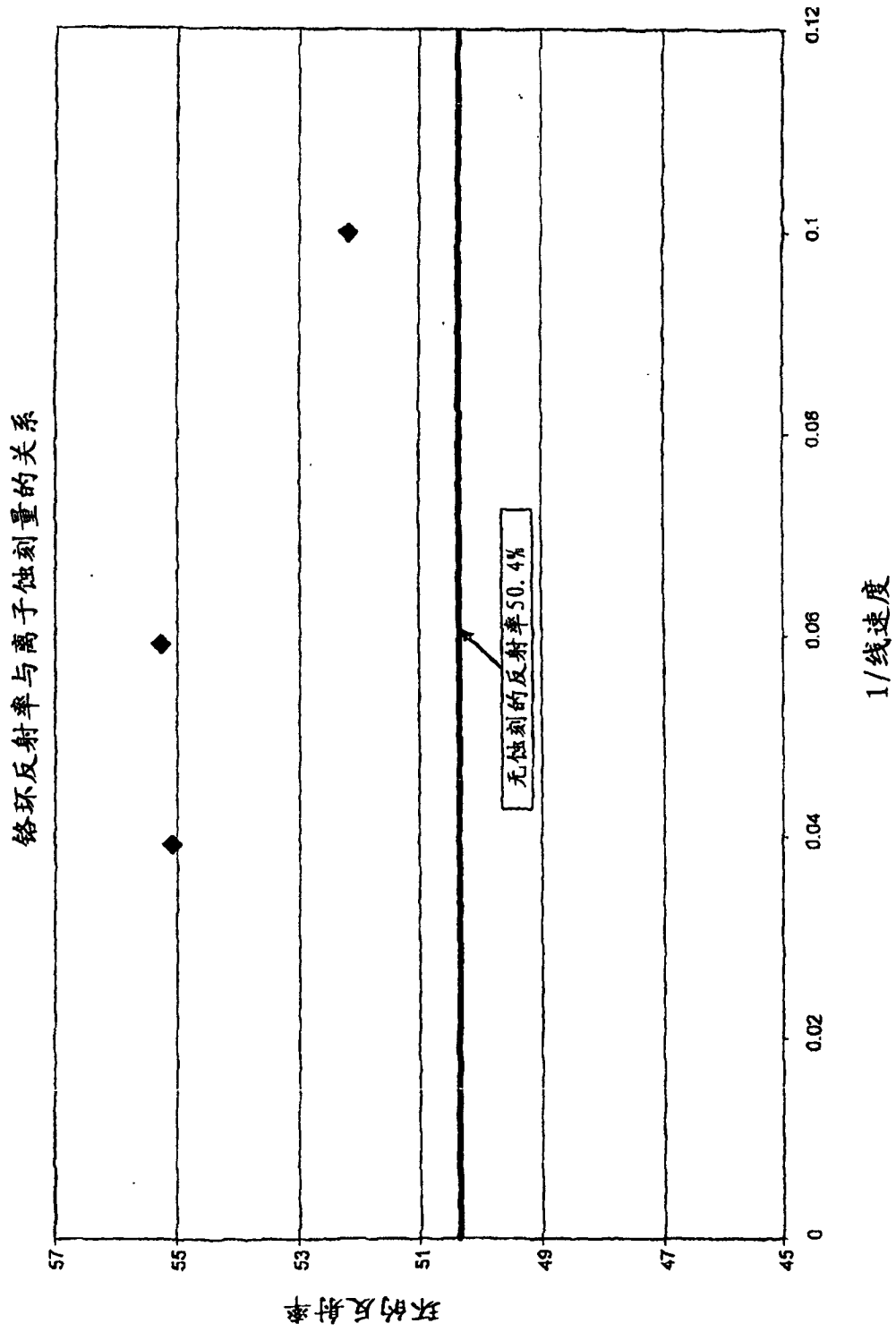


图 40

b' 与线速度@270 mAmp 的关系
(1/2 波长 ITO $b'=16.4$)

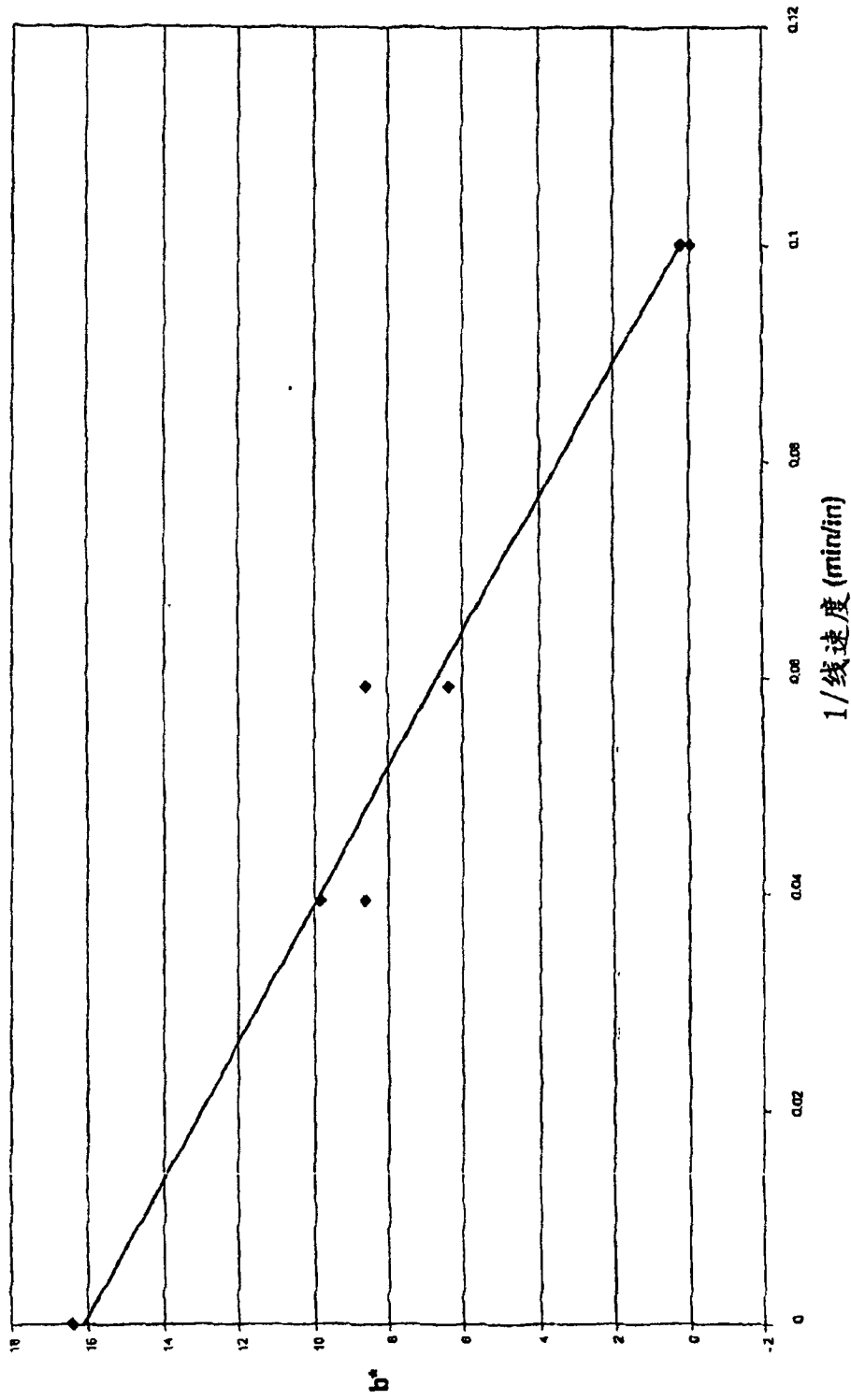


图 41

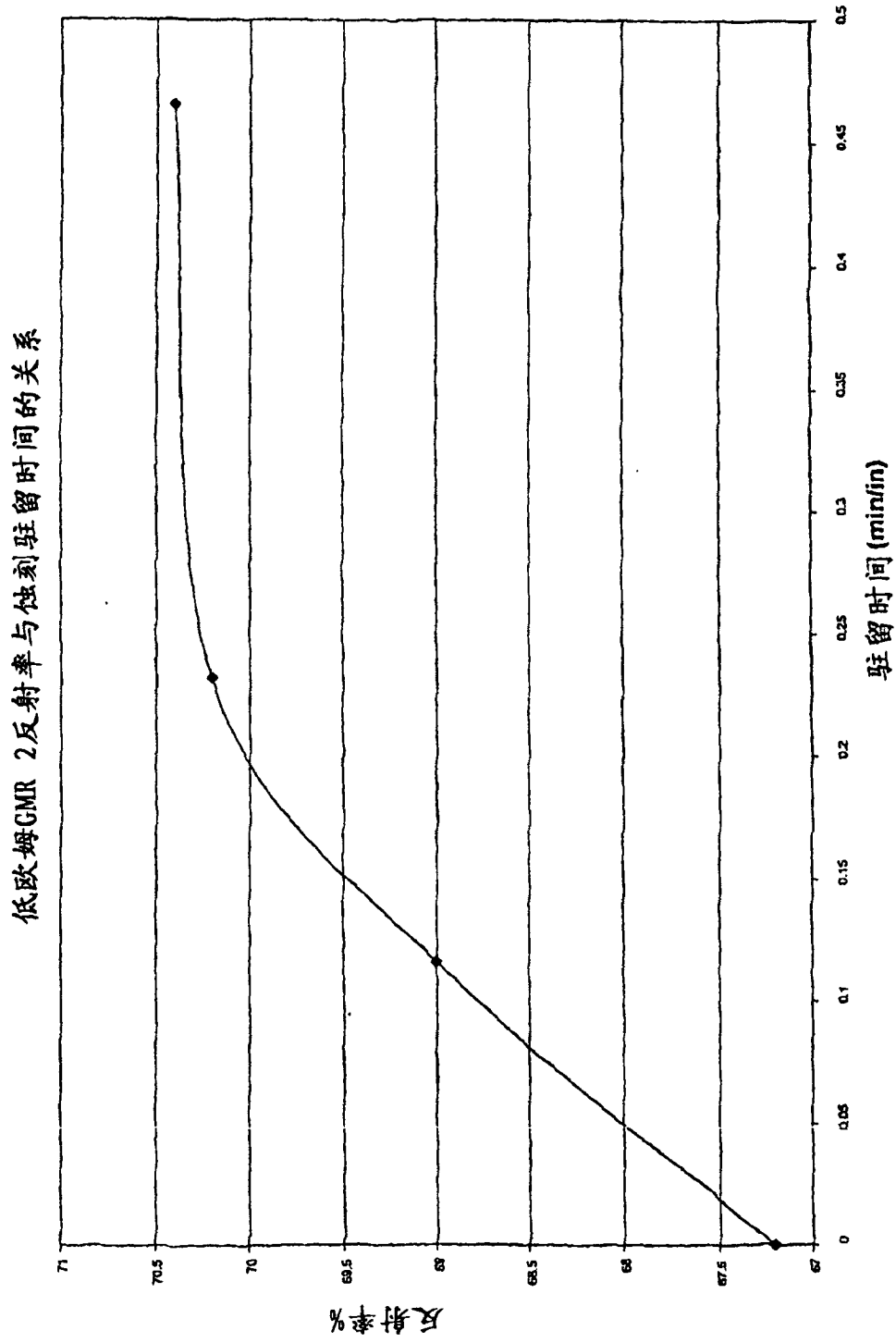


图 42

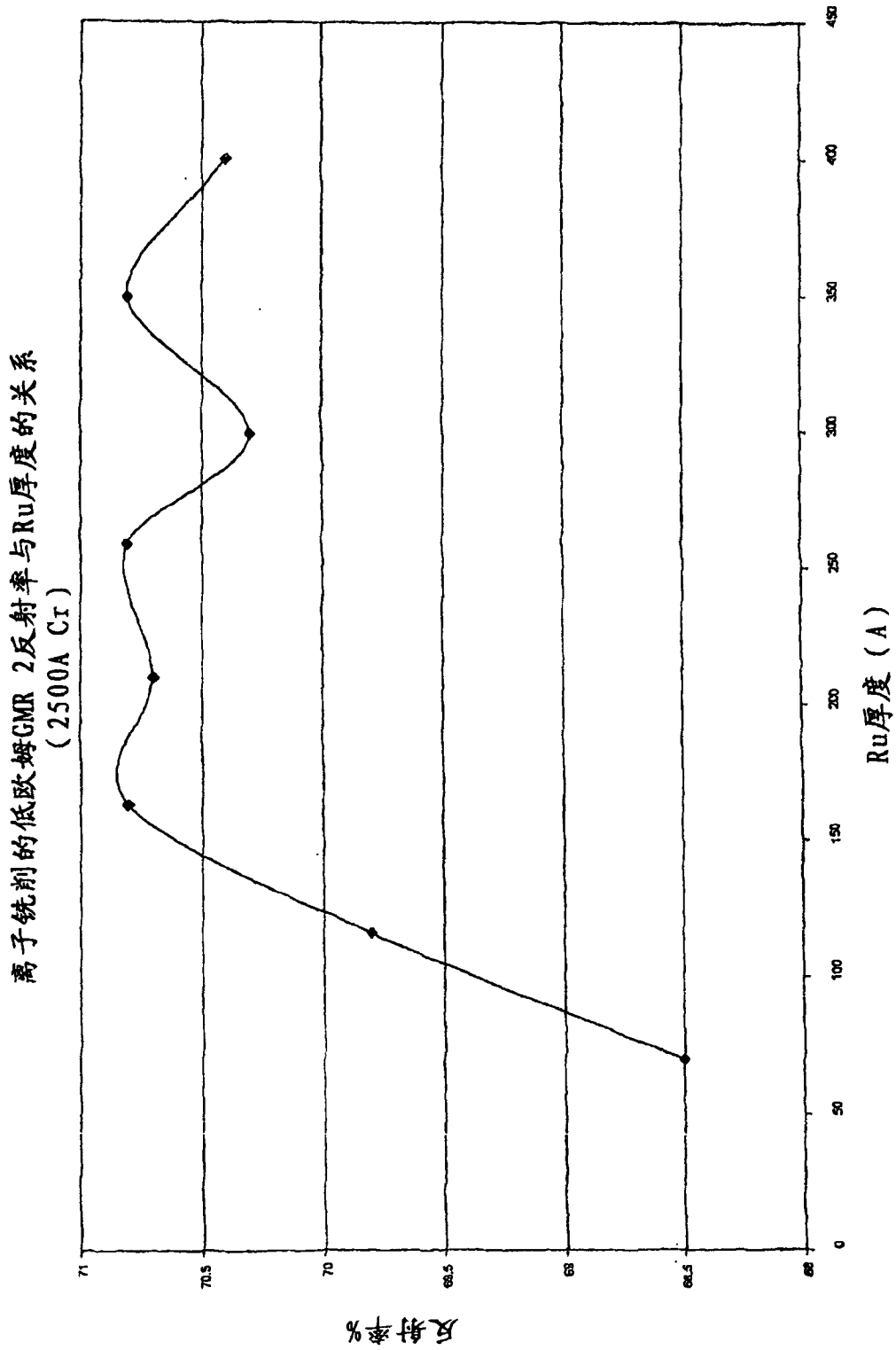


图 43

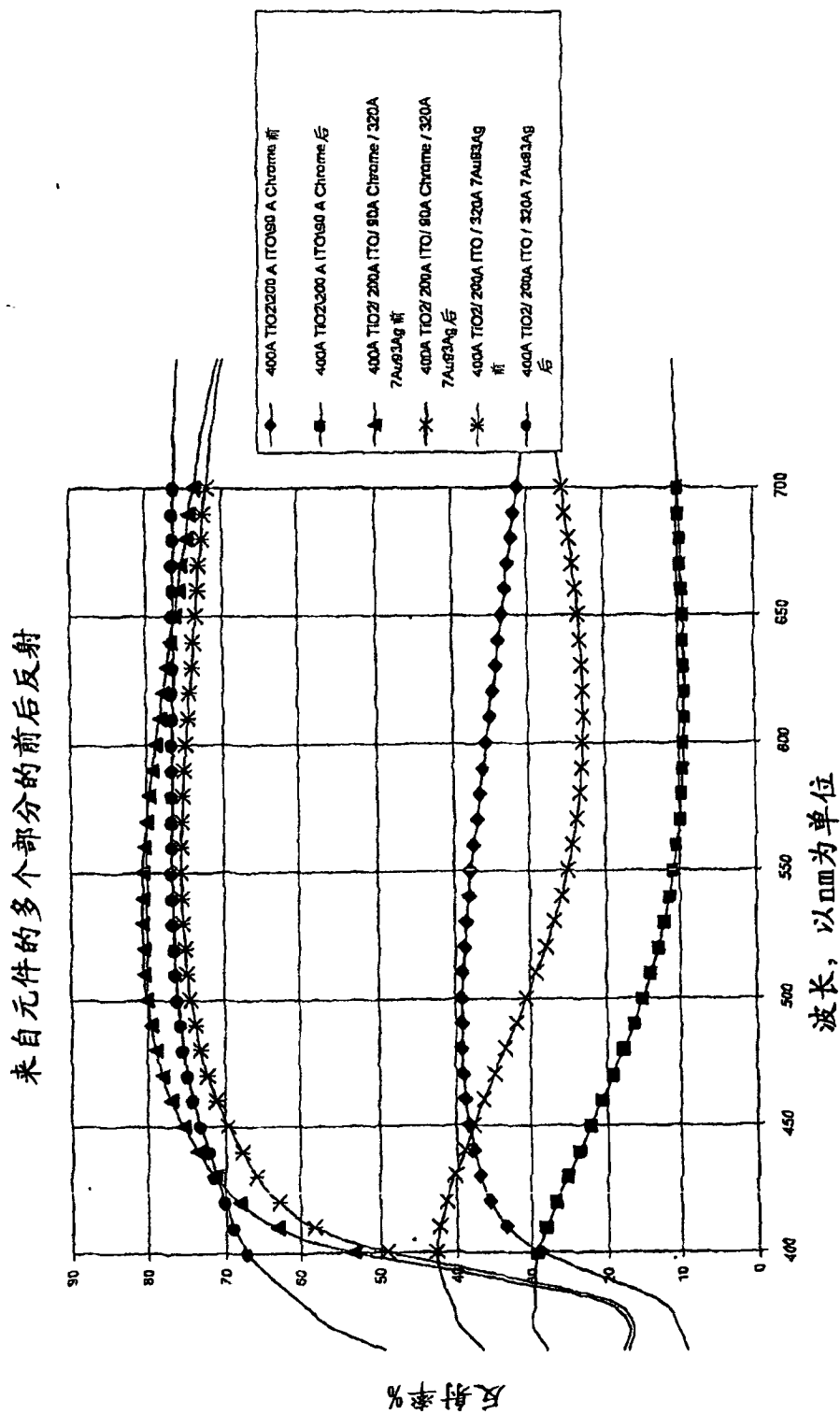


图 44

EC元件中的半透射半反射性叠层的各个部分

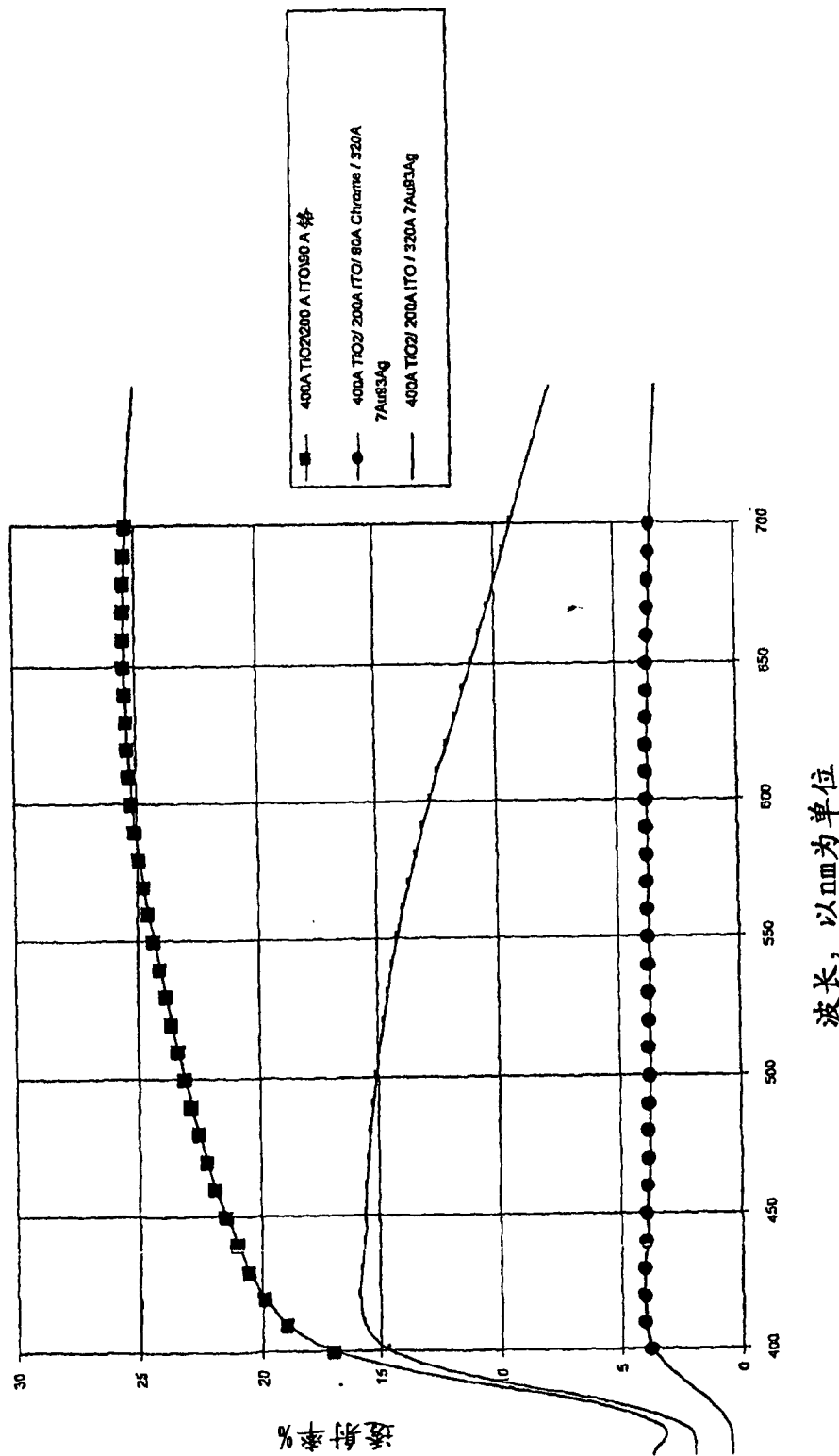


图 45

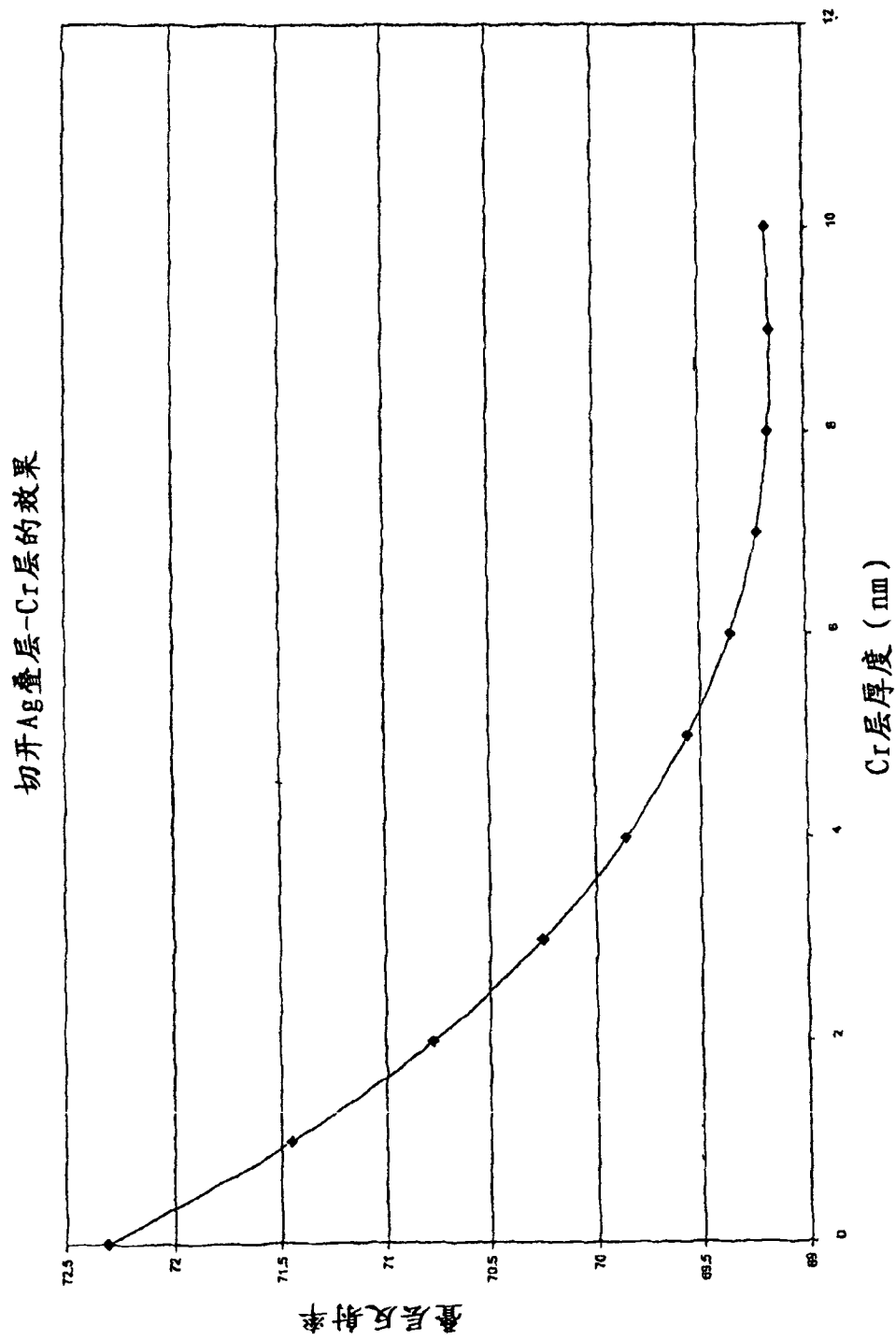


图 46

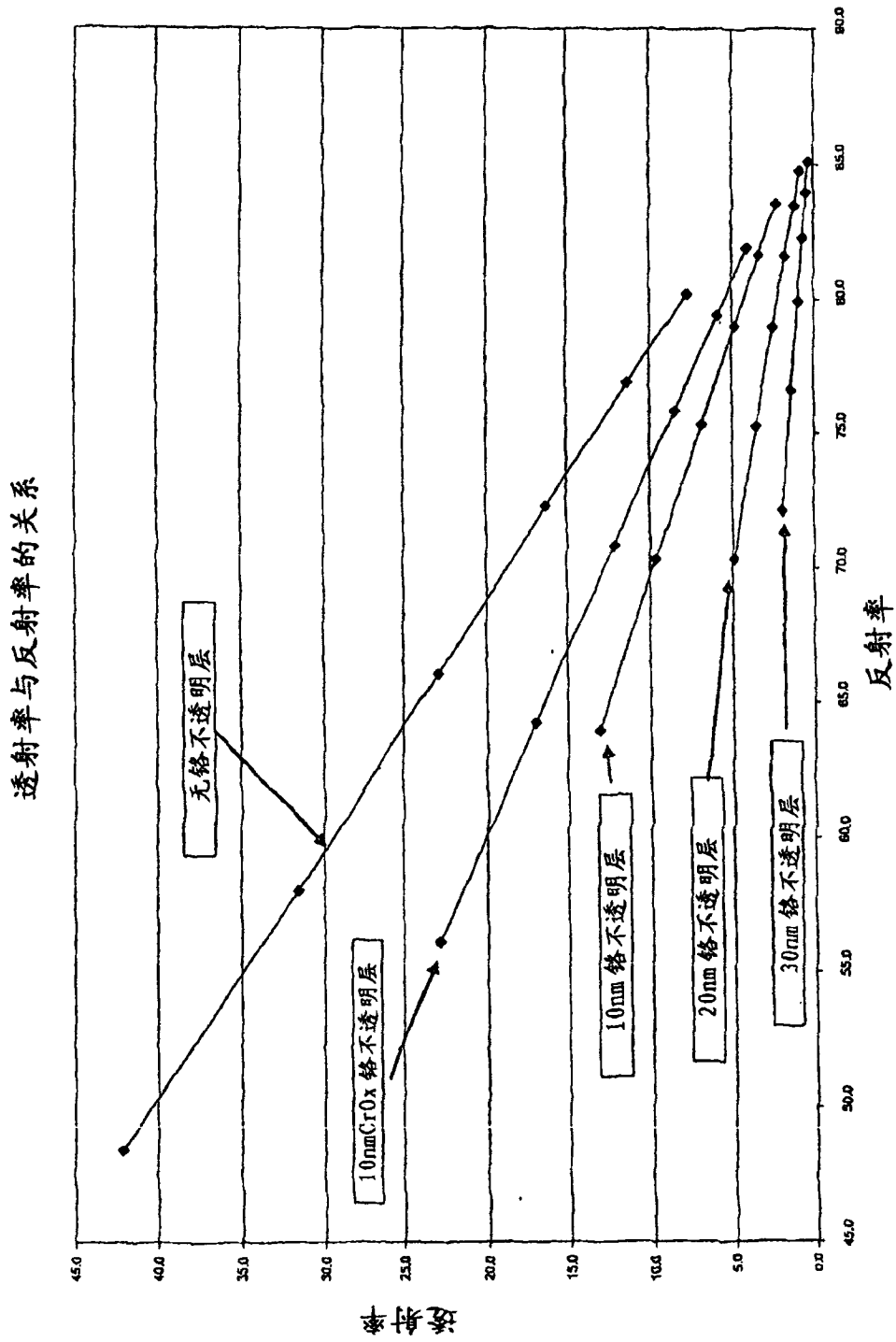


图 47

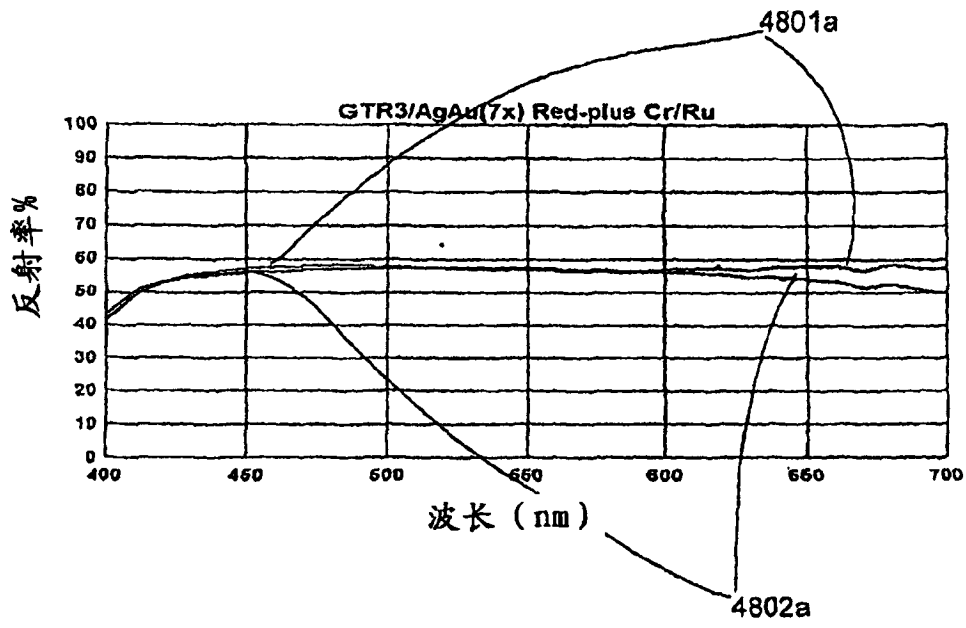


图 48a

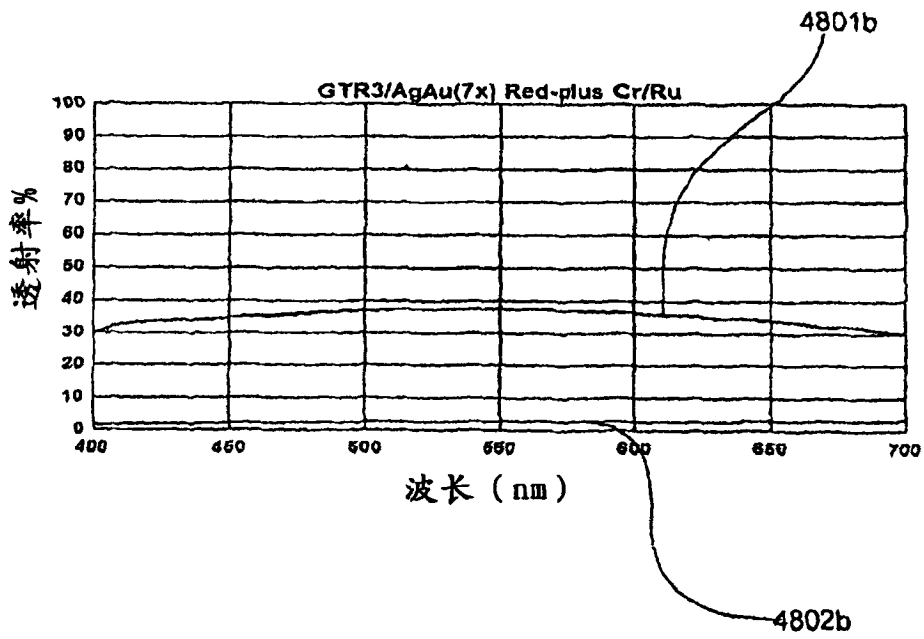


图 48b

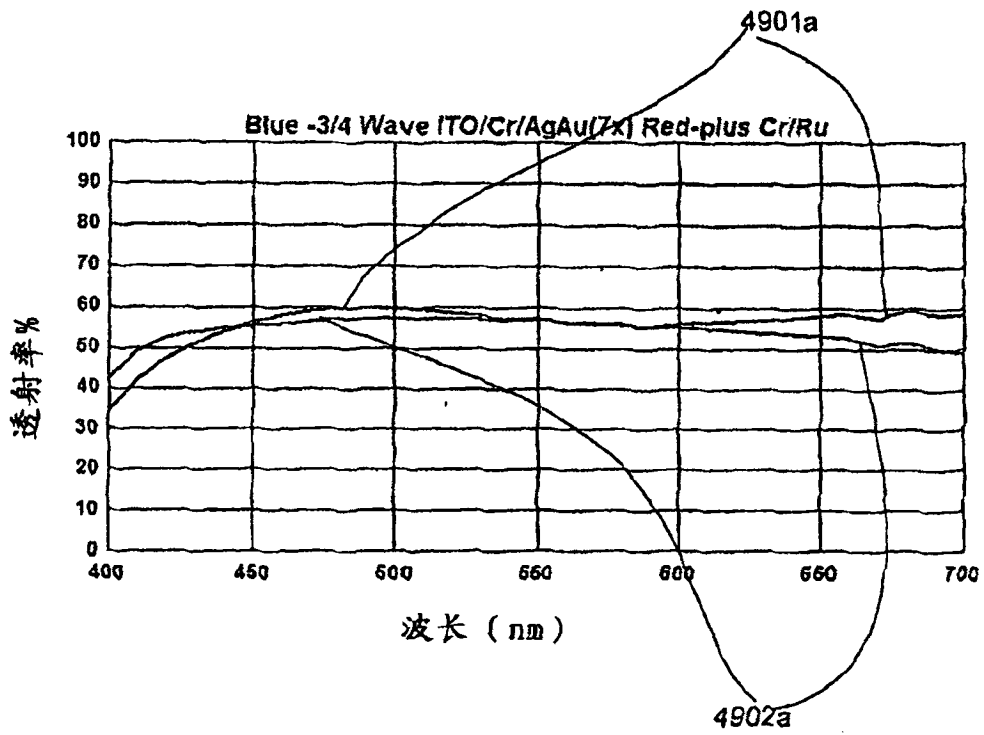


图 49a

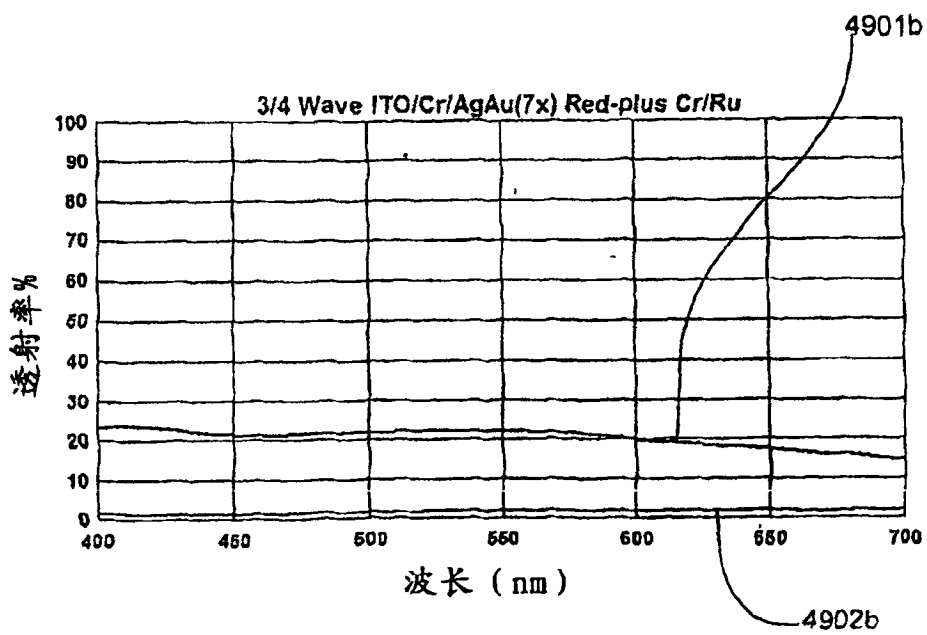


图 49b

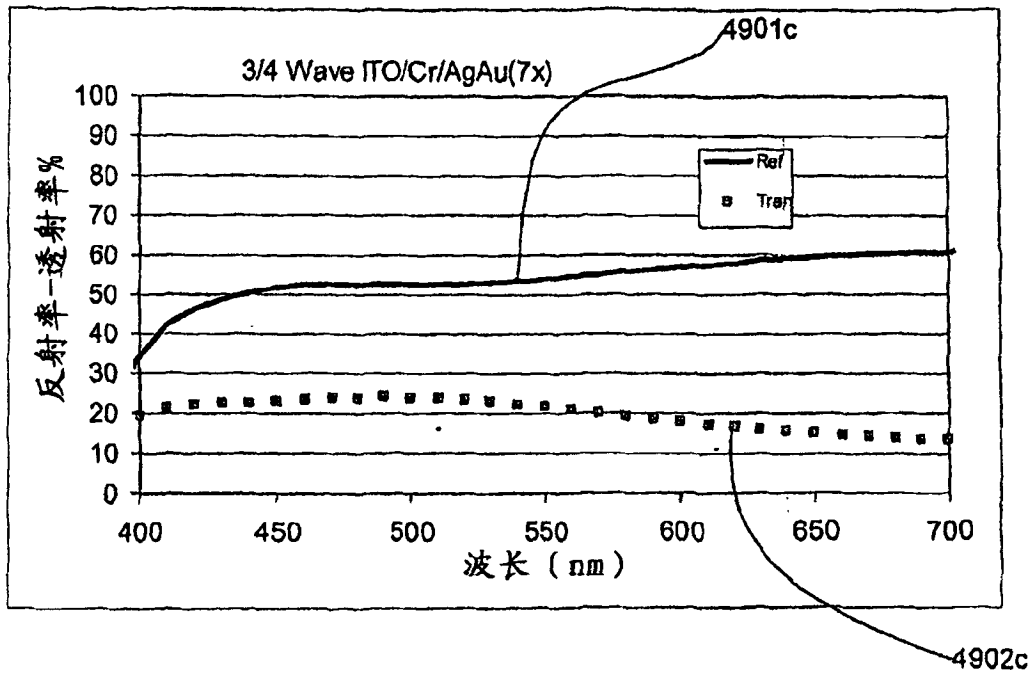


图 49c

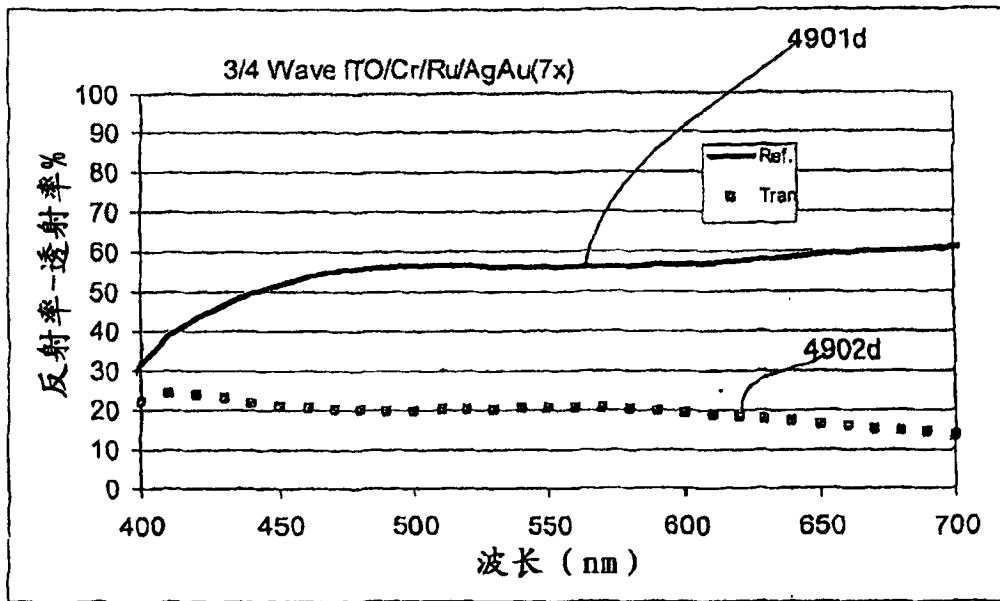


图 49d

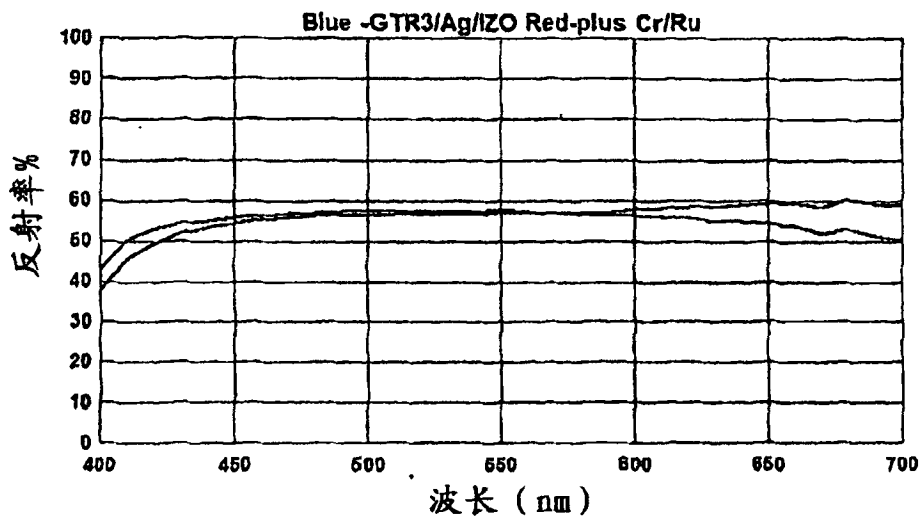


图 50a

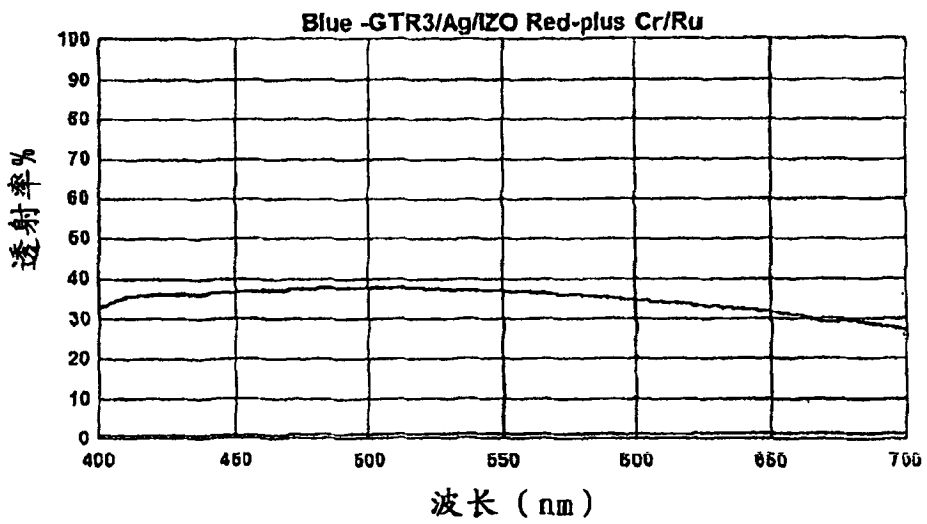


图 50b

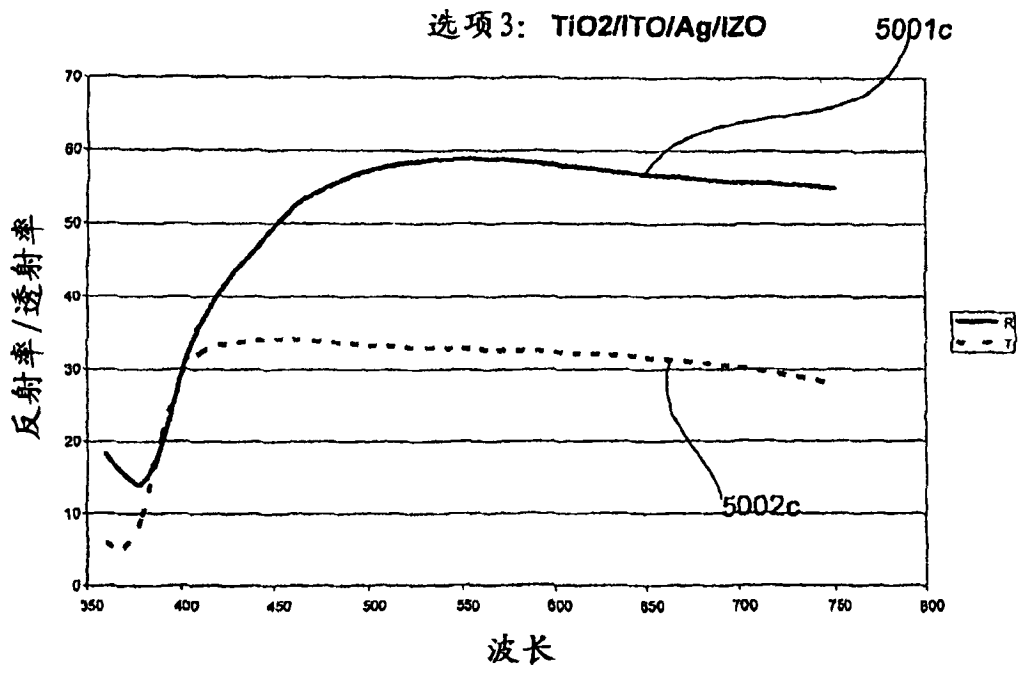


图 50c

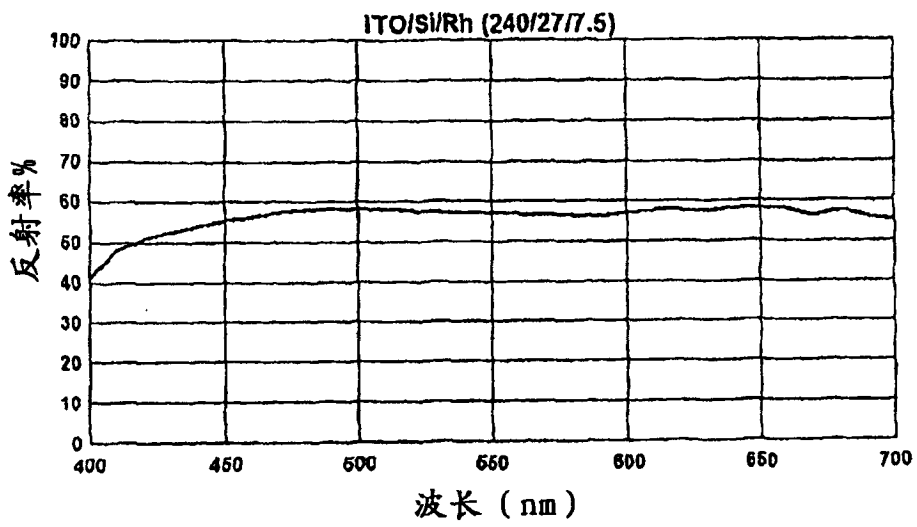


图 51a

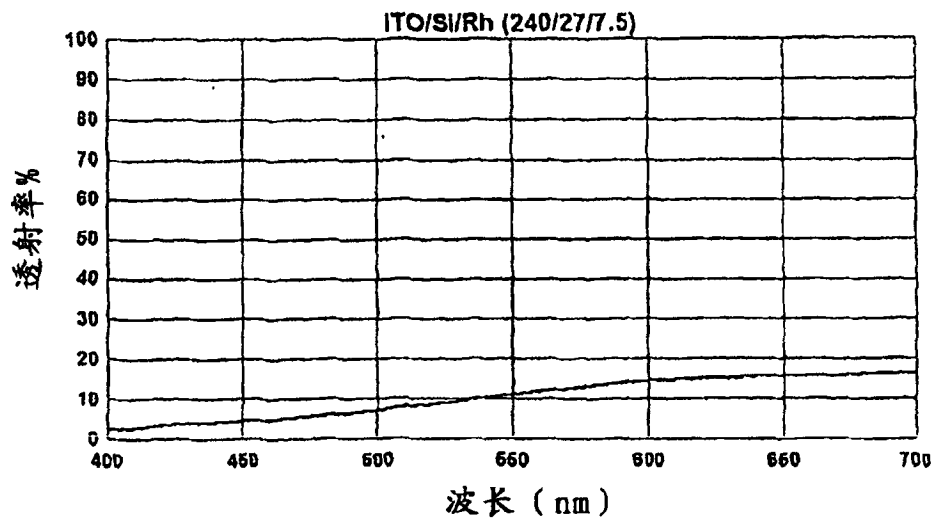


图 51b

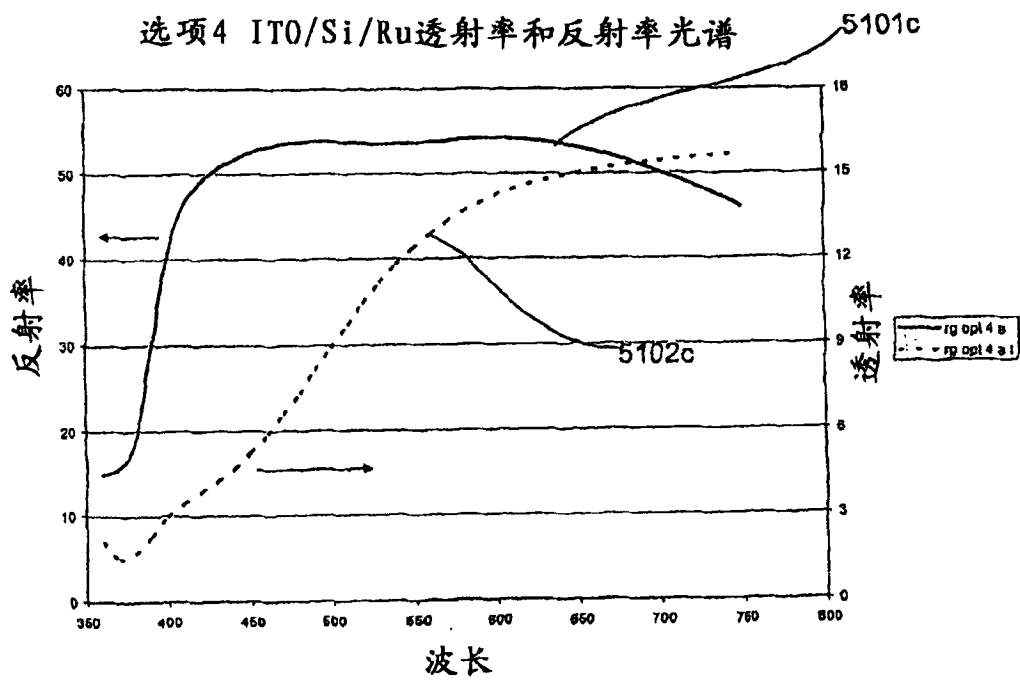


图 51c

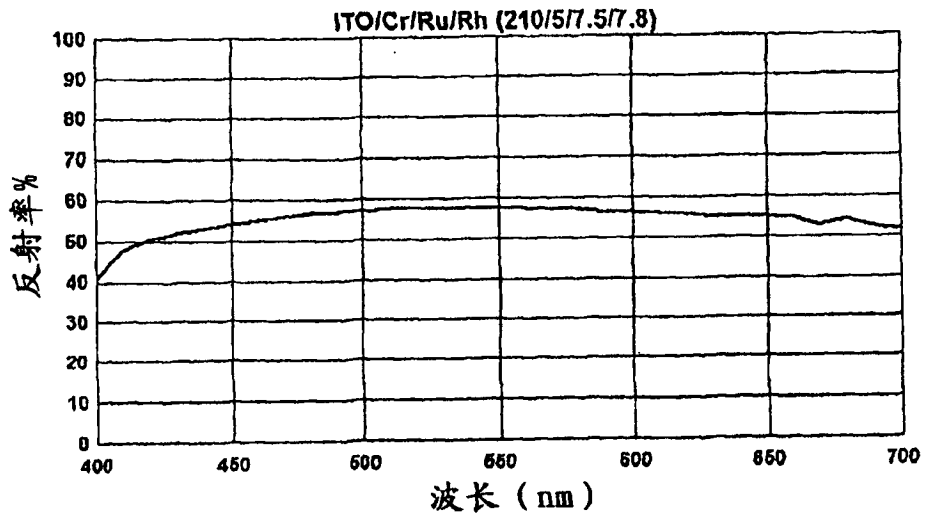


图 52a

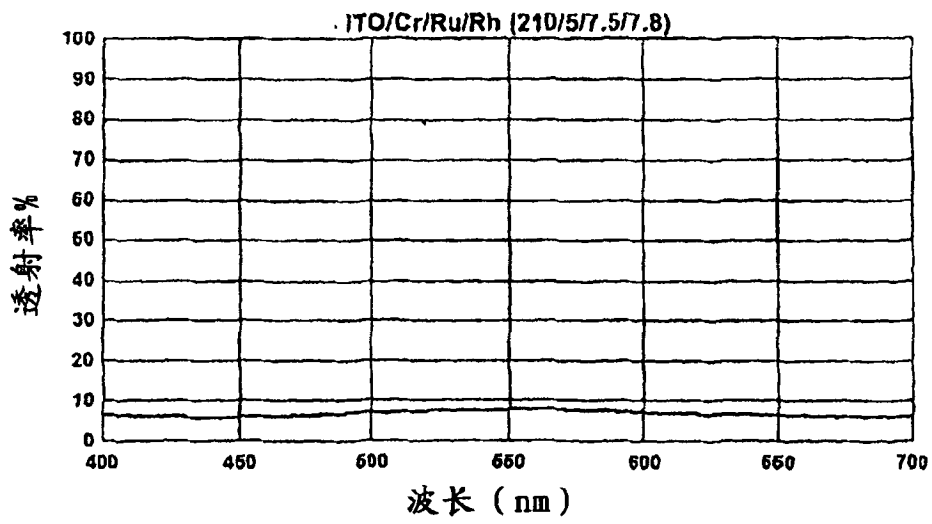


图 52b

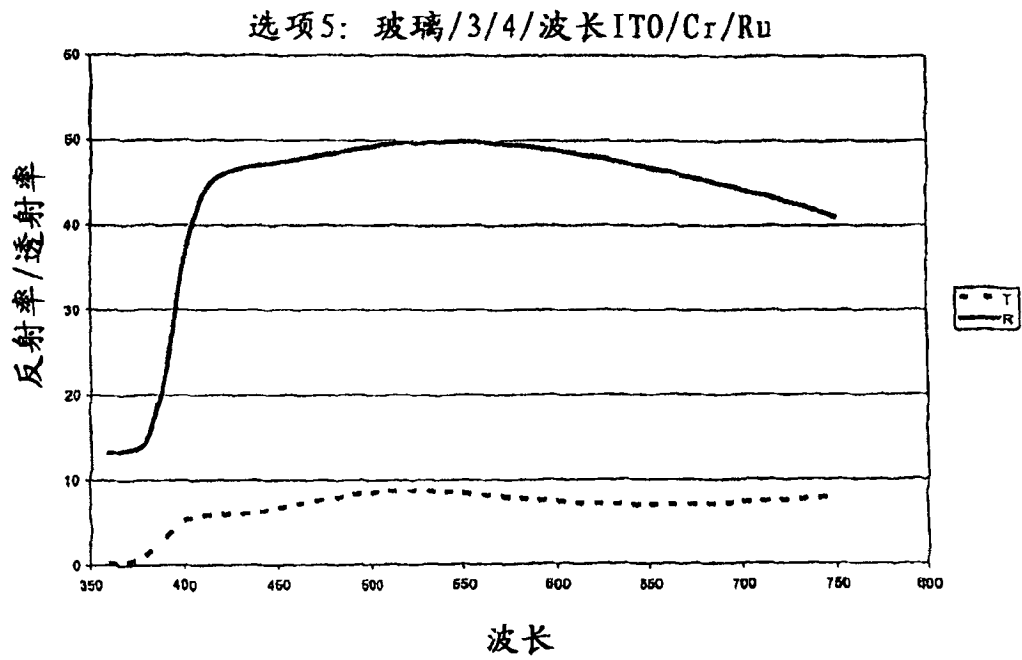


图 52c

作为第三表面反射器电极的玻璃上和元件中的具有900Å的ITO的铬的反射率

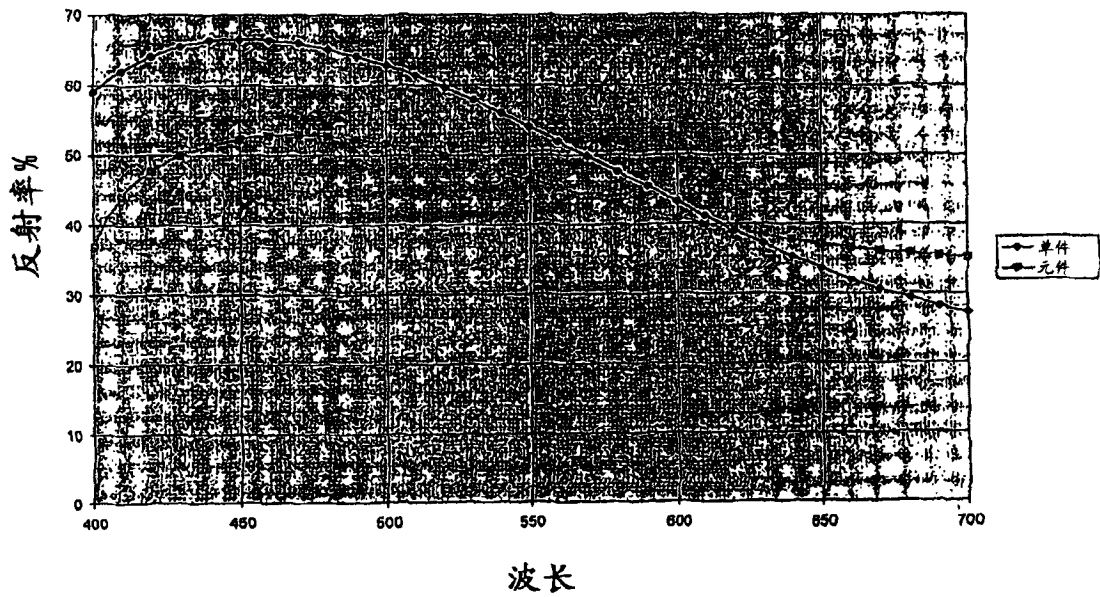


图 53

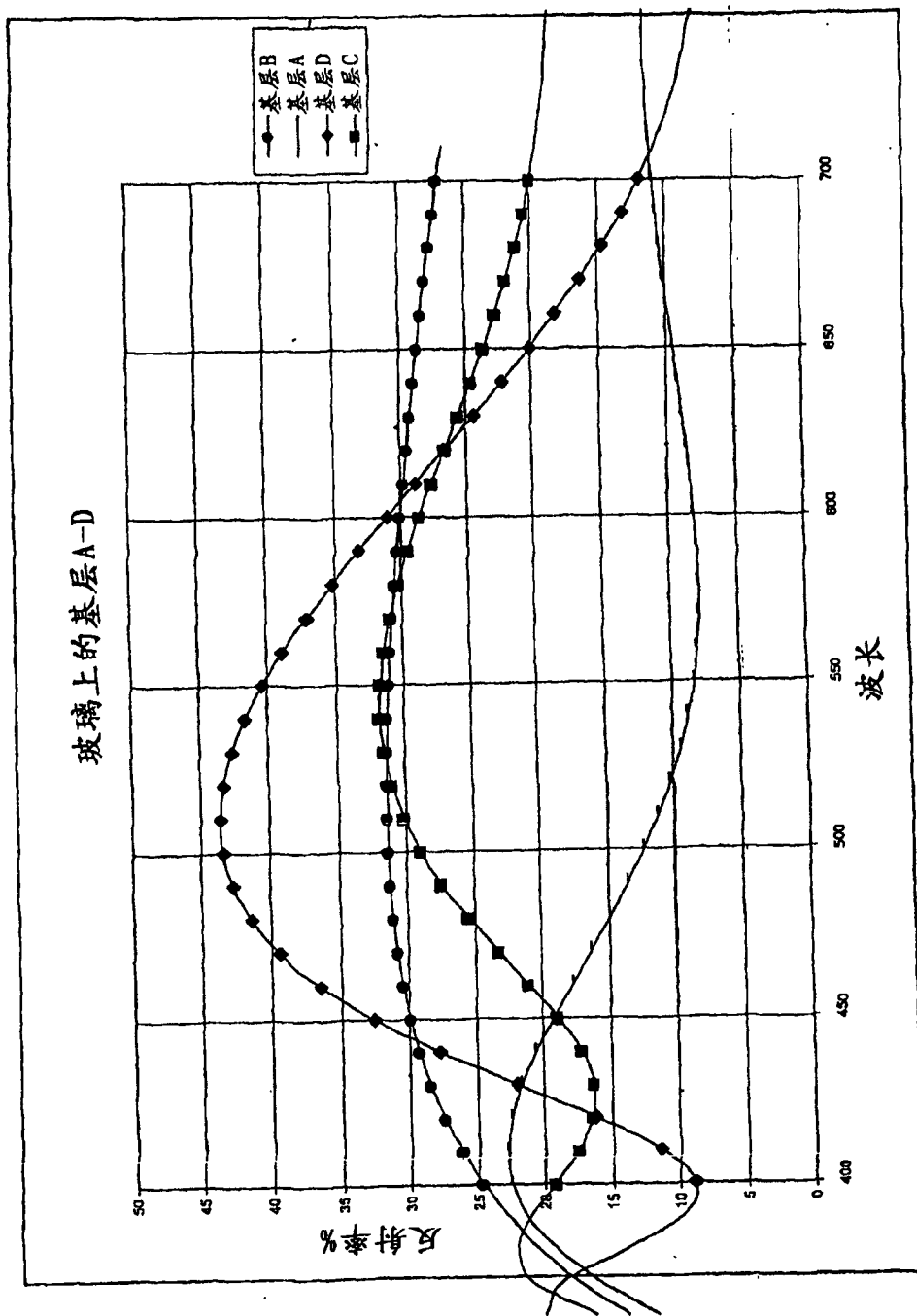


图 54a

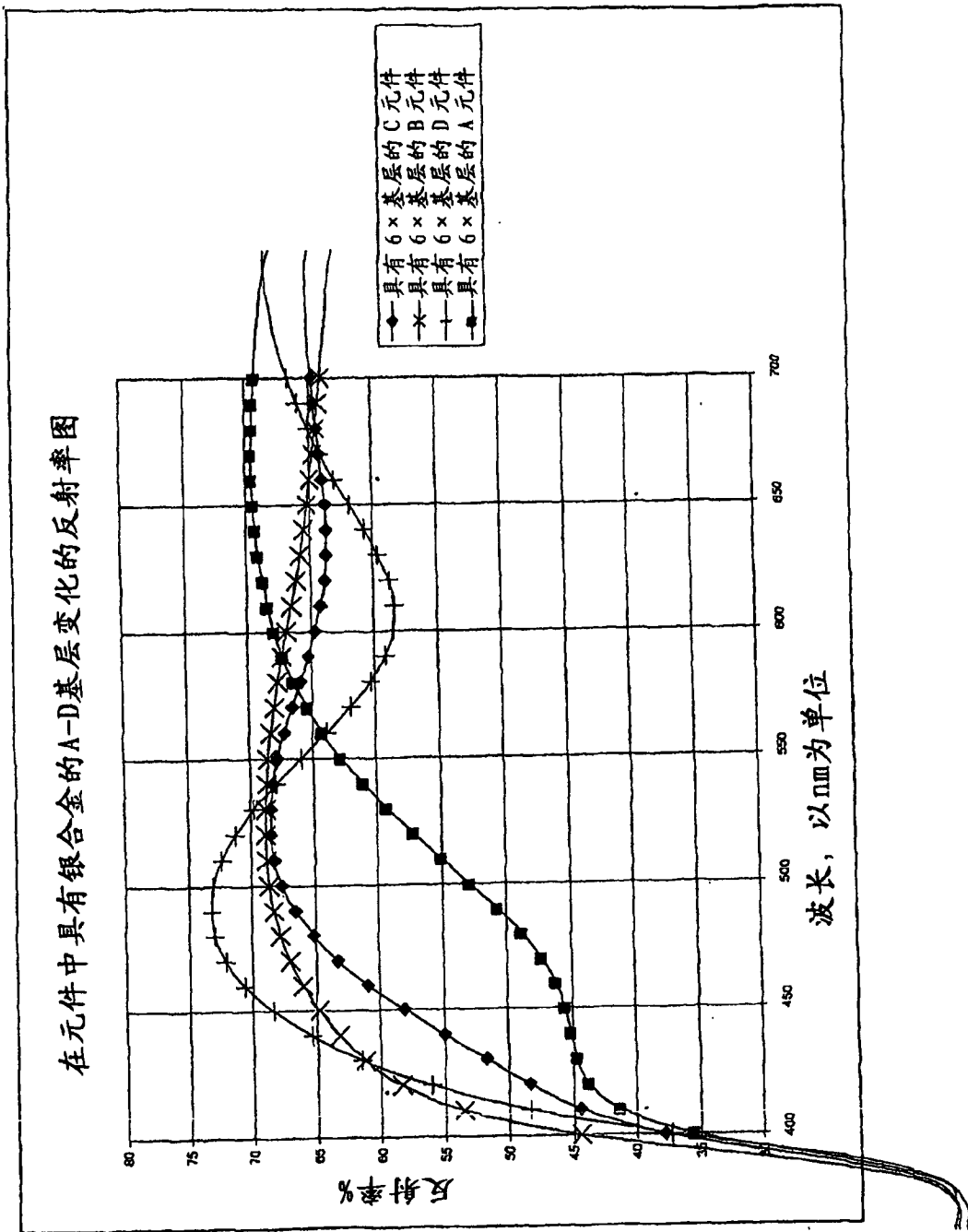


图 54b

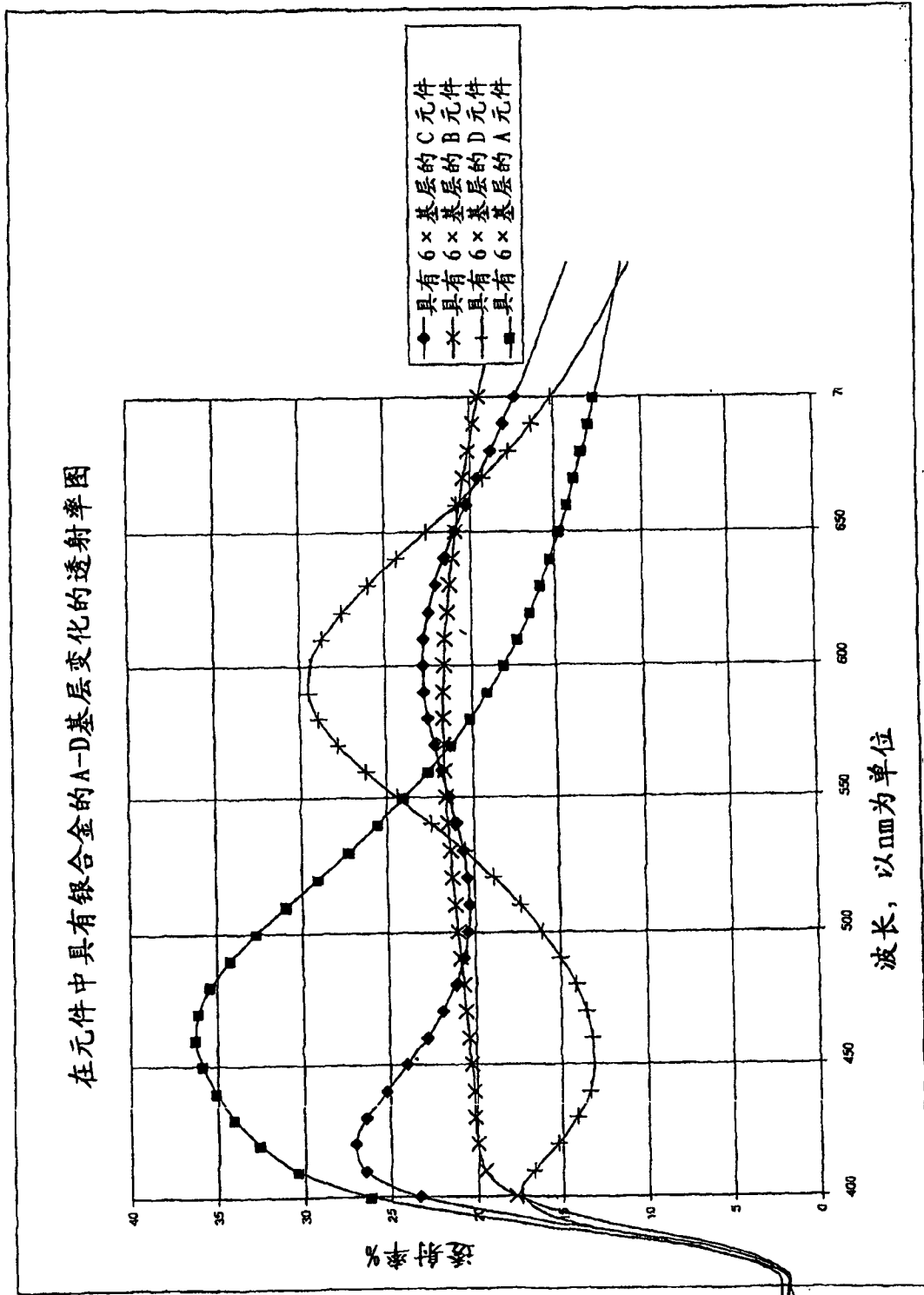


图 54c

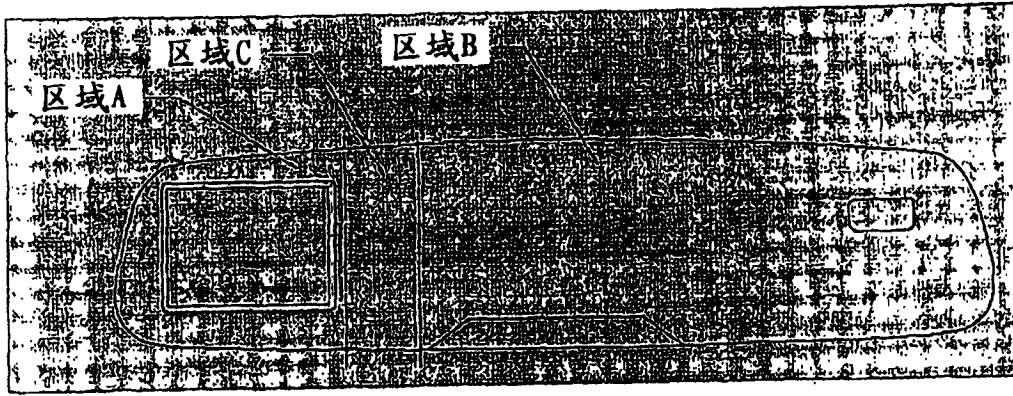


图 55

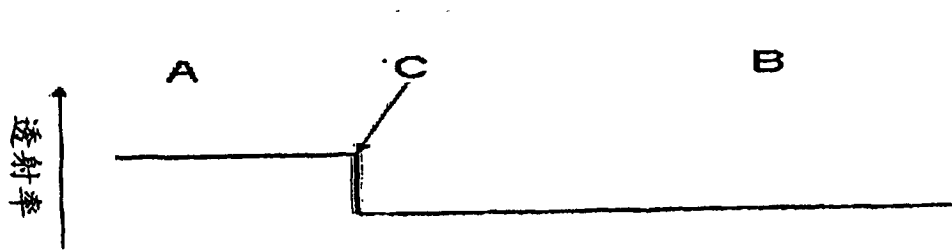


图 56a

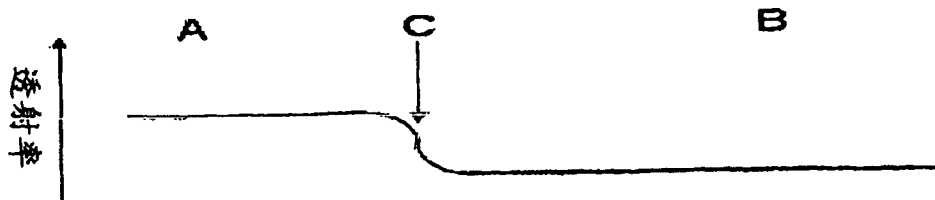


图 56b

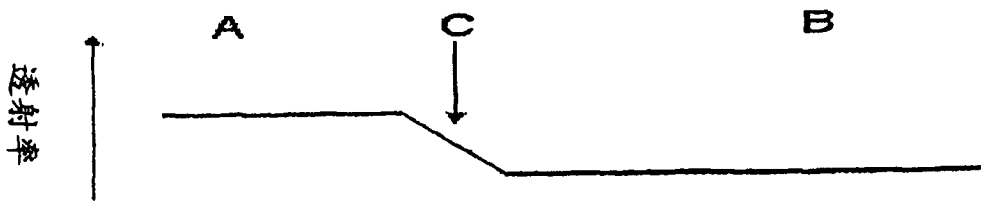


图 56c

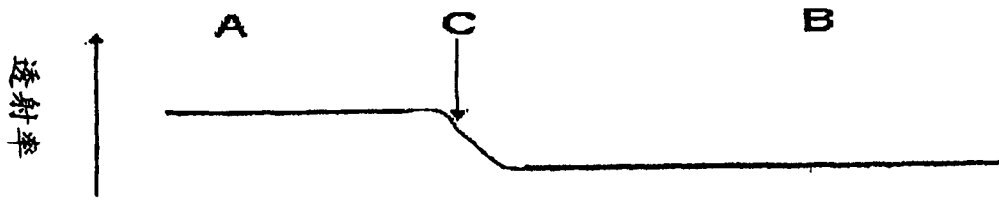


图 56d

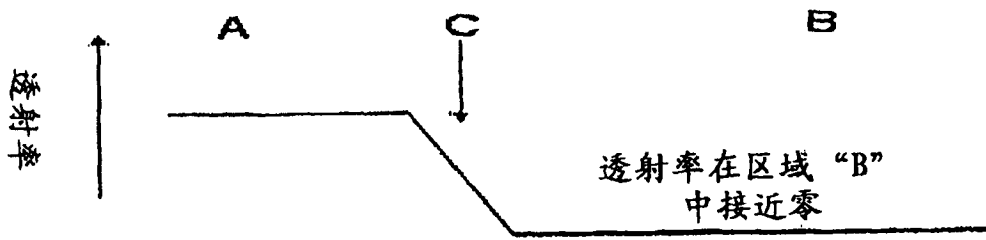


图 56e

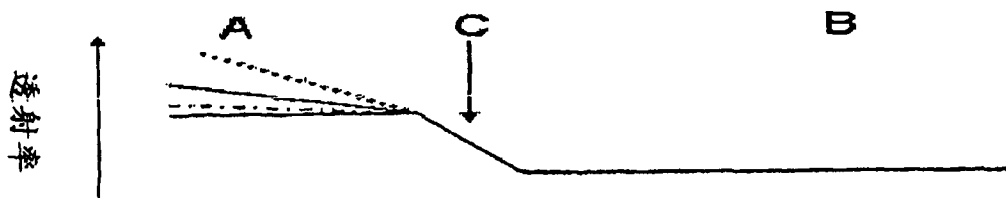


图 56f

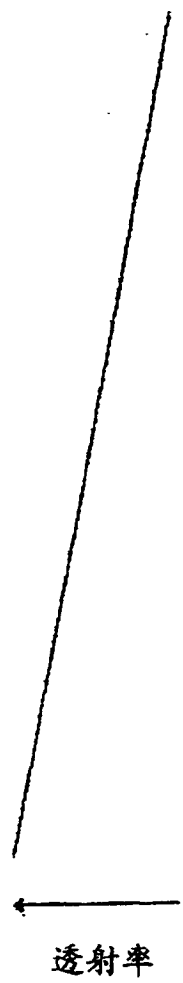


图 57a



图 57b



图 57c

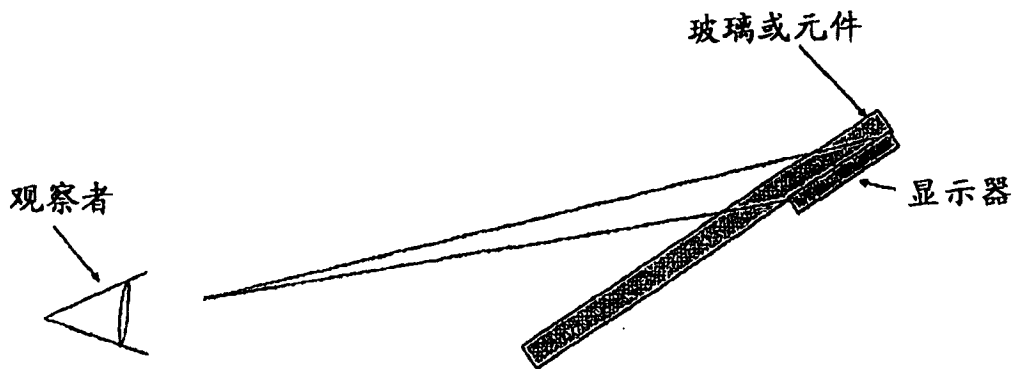


图 58

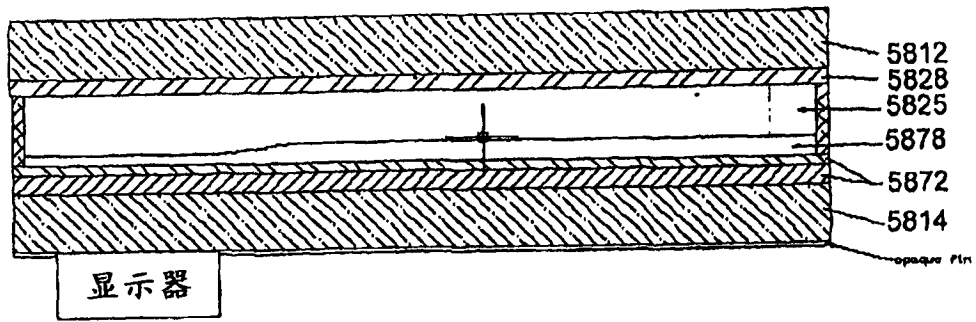


图 59

梯度半透射半反射器

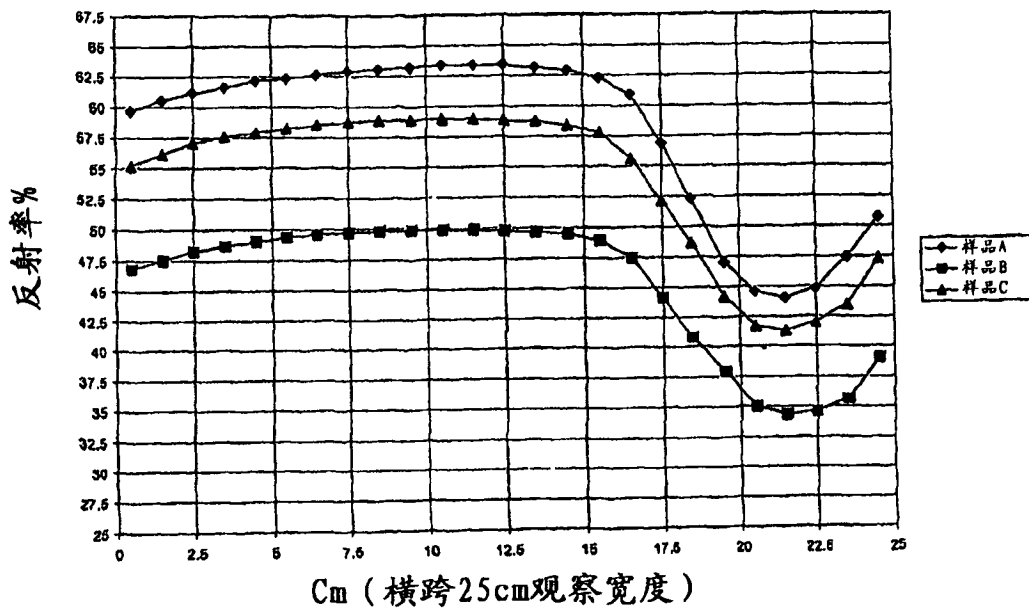


图 60

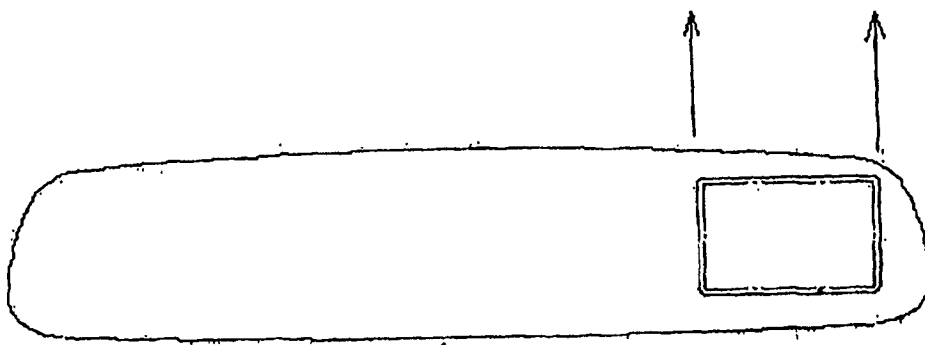


图 61

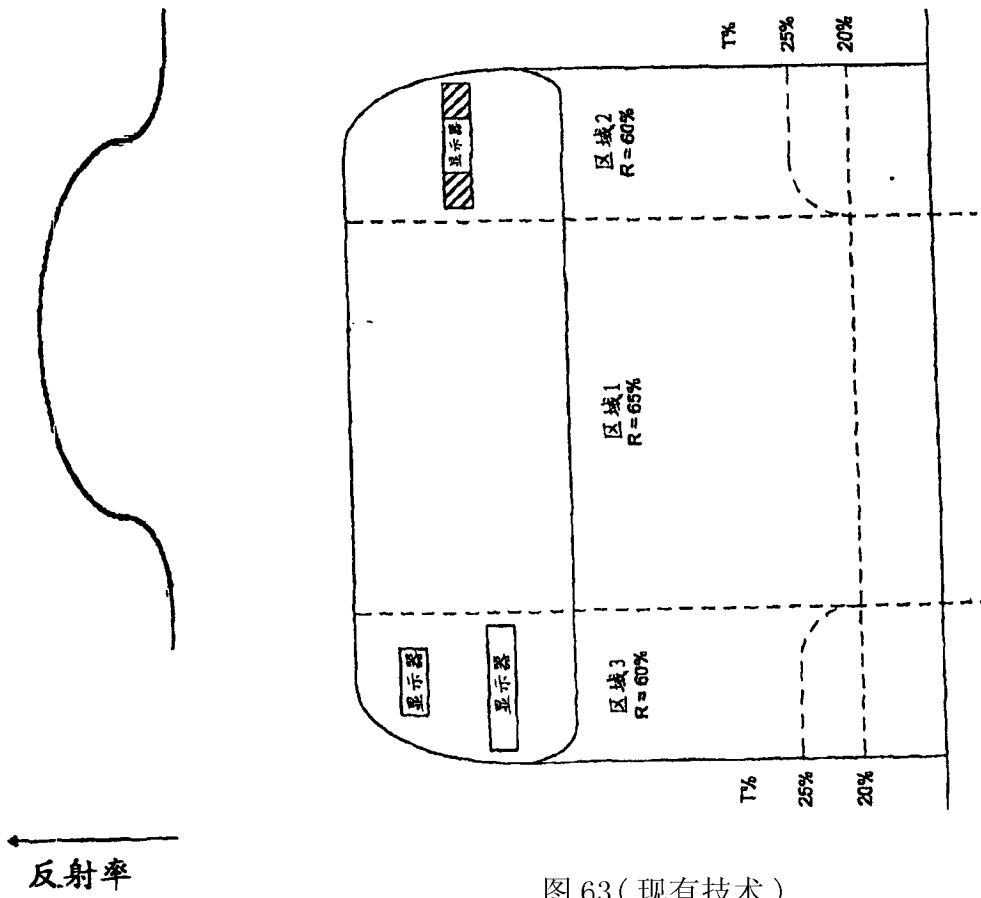


图 62

图 63(现有技术)