



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202443275 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：113126090 (22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 13 日
(51)Int. Cl. : G02F1/15 (2019.01) G02F1/155 (2006.01)
(30)優先權：2015/07/14 美國 62/192,443
2015/11/20 世界智慧財產權組織 PCTUS1561995
(71)申請人：美商唯景公司 (美國) VIEW, INC. (US)
美國
(72)發明人：吉拉斯皮耶 丹恩 GILLASPIE, DANE (US)；凱拉珊 史瑞達 K KAILASAM,
SRIDHAR K. (IN)；羅茲畢基 羅伯特 T ROZBICKI, ROBERT T. (US)
(74)代理人：陳長文；林嘉興
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：9 共 92 頁

(54)名稱
製造電致變色堆疊之方法及其設備

(57)摘要
本文中之實施例係關於電致變色堆疊、電致變色裝置及用於製備此類堆疊及裝置之方法及設備。在多個實施例中，電致變色堆疊或裝置中之陽極著色層係製造成包括異質結構，例如異質組成及/或形態。此類異質陽極著色層可用於更好地調節裝置之特性。
The embodiments herein relate to electrochromic stacks, electrochromic devices, and methods and apparatus for making such stacks and devices. In various embodiments, an anodically coloring layer in an electrochromic stack or device is fabricated to include a heterogeneous structure, for example a heterogeneous composition and/or morphology. Such heterogeneous anodically coloring layers can be used to better tune the properties of a device.
指定代表圖：

符號簡單說明：

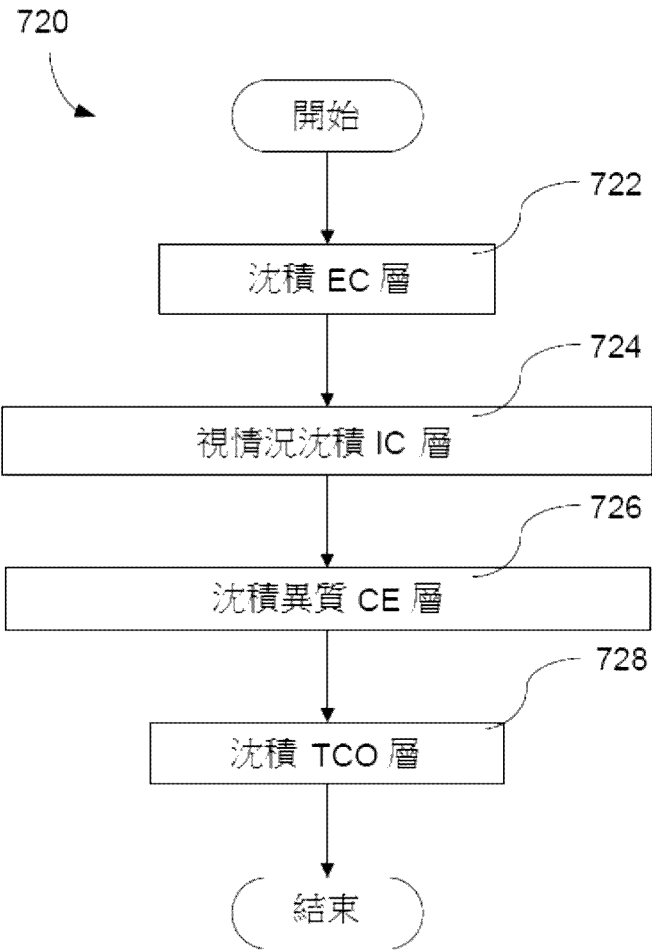
720:用於形成電致變色堆疊之方法

722:製程(沈積 EC 層)

724:製程(視情況沈積 IC 層)

726:製程(沈積異質 CE 層)

728:製程(沈積 TCO 層)



【圖5】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

製造電致變色堆疊之方法及其設備

【英文發明名稱】

METHOD OF FABRICATING ELECTROCHROMIC STACK AND
APPARATUS THEREOF

【中文】

本文中之實施例係關於電致變色堆疊、電致變色裝置及用於製備此類堆疊及裝置之方法及設備。在多個實施例中，電致變色堆疊或裝置中之陽極著色層係製造成包括異質結構，例如異質組成及/或形態。此類異質陽極著色層可用於更好地調節裝置之特性。

【英文】

The embodiments herein relate to electrochromic stacks, electrochromic devices, and methods and apparatus for making such stacks and devices. In various embodiments, an anodically coloring layer in an electrochromic stack or device is fabricated to include a heterogeneous structure, for example a heterogeneous composition and/or morphology. Such heterogeneous anodically coloring layers can be used to better tune the properties of a device.

【指定代表圖】

圖5

【代表圖之符號簡單說明】

720:用於形成電致變色堆疊之方法

- 722:製程(沈積EC層)
- 724:製程(視情況沈積IC層)
- 726:製程(沈積異質CE層)
- 728:製程(沈積TCO層)

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

製造電致變色堆疊之方法及其設備

【英文發明名稱】

METHOD OF FABRICATING ELECTROCHROMIC STACK AND
APPARATUS THEREOF

【技術領域】

【先前技術】

電致變色為材料在被置於不同之電子狀態(典型地因經受了電壓變化)時在光學特性上展現出可逆之電化學介導之變化的現象。該光學特性典型地為顏色、透射率、吸光度及反射率中之一或多者。一種熟知之電致變色材料例如為氧化鎢(WO_3)。氧化鎢為藉由電化學還原而發生透明至藍色之著色轉變的陰極電致變色材料。

電致變色材料可併入例如窗及鏡中。此類窗及鏡之顏色、透射率、吸光度及/或反射率可藉由誘導電致變色材料改變而改變。電致變色材料之一個熟知應用例如為一些車輛中之後視鏡。在此等電致變色後視鏡中，在晚上鏡子之反射率改變使得其他車輛之前燈不擾亂駕駛者。

雖然電致變色在20世紀60年代已發現，但電致變色裝置在以往遇到過各種問題，該等問題阻礙該技術實現其全部的商業潛力。

【發明內容】

本文中之實施例係關於電致變色材料、電致變色堆疊、電致變色裝置以及用於製備此類材料、堆疊及裝置的方法及設備。在多個實施例中，相對電極材料可具有異質組成。在一些情況下，相對電極可經沈積以包括

多個子層，該多個子層可具有不同組成及/或形態。在此等或其他情況下，相對電極可經沈積以在組成中包括梯度。梯度(若存在)典型地為沿垂直於相對電極之平面的方向。在多個實施例中，就相對電極材料中之一或多種金屬的濃度而言組成為異質的。組成之梯度可遍佈相對電極之整個厚度或僅在相對電極之一部分(例如子層)上。

在所揭示之實施例的一個態樣中，提供一種電致變色裝置，該電致變色裝置包括：基板；電致變色層，其設置於基板上或上方，該電致變色層包括陰極染色電致變色材料；及相對電極層，其亦設置於基板上或上方，該相對電極層包括(a)第一子層，其包括第一陽極染色材料，及(b)第二子層，其包括第二陽極染色材料，其中第一陽極染色材料與第二陽極染色材料具有不同組成，但各自包括至少一種過渡金屬之氧化物，且其中第一子層設置於電致變色層與第二子層之間。

在某些實施方式中，第一及第二陽極染色材料各自可包括至少一種過渡金屬及另一非鹼金屬。在一些此類實施方式中，第一及第二陽極染色材料可各自包括鎳及鎢。第二陽極染色材料可進一步包括鉭。第二陽極染色材料可進一步包括鈮。第二陽極染色材料可進一步包括錫。在一些實施例中，第二陽極染色材料可包括至少一種過渡金屬、另一非鹼金屬及第二非鹼金屬，其中第一陽極染色材料含有至少一種過渡金屬及另一非鹼金屬作為其僅有的金屬。在某些情況下，第一及第二陽極染色材料可各自包括至少一種過渡金屬、另一非鹼金屬及第二非鹼金屬，其中第二陽極染色材料與第一陽極染色材料相比具有較高原子濃度之第二非鹼金屬。

至少一種過渡金屬可選自由以下組成之群：鎢(W)、鉭(Ta)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銠(Rh)、鈳(Ru)、釩(V)、鉍

(Ir)及其組合。另一非鹼金屬可選自由以下組成之群：銀(Ag)、鋁(Al)、砷(As)、金(Au)、硼(B)、鋇(Ba)、铍(Be)、鉍(Bi)、鈣(Ca)、鎘(Cd)、鈰(Ce)、鈷(Co)、鉻(Cr)、銅(Cu)、鎔(Eu)、鐵(Fe)、鎵(Ga)、釷(Gd)、鍬(Ge)、鈪(Hf)、汞(Hg)、銦(In)、銱(Ir)、鐳(La)、鎂(Mg)、錳(Mn)、鉬(Mo)、鈮(Nb)、釹(Nd)、銱(Os)、鑷(Pa)、鉛(Pb)、鈀(Pd)、鐠(Pr)、鉕(Pm)、釷(Po)、鉑(Pt)、鐽(Ra)、錒(Re)、銑(Rh)、鈳(Ru)、銻(Sb)、釷(Sc)、硒(Se)、矽(Si)、釷(Sm)、錫(Sn)、銦(Sr)、鉭(Ta)、鉕(Tb)、鐽(Tc)、碲(Te)、釷(Th)、鈦(Ti)、鉭(Tl)、鈾(U)、釷(V)、鎢(W)、釷(Y)、鋅(Zn)、鋯(Zr)及其組合。在某些實施例中，另一非鹼金屬可選自由以下組成之群：銀(Ag)、砷(As)、金(Au)、硼(B)、鎘(Cd)、銅(Cu)、鎔(Eu)、鎵(Ga)、釷(Gd)、鍬(Ge)、汞(Hg)、銱(Os)、鉛(Pb)、鈀(Pd)、鉕(Pm)、釷(Po)、鉑(Pt)、鐽(Ra)、鉕(Tb)、鐽(Tc)、釷(Th)、鉭(Tl)及其組合。在一些情況下，另一非鹼金屬可選自由以下組成之群：鉭(Ta)、錫(Sn)及鈮(Nb)。在特定實例中，另一非鹼金屬為鉭(Ta)。在另一實例中，另一非鹼金屬為錫(Sn)。在另一實例中，另一非鹼金屬為鈮(Nb)。

在一些實施例中，第一及第二陽極染色材料可各自包括第一過渡金屬、第二過渡金屬及氧，其中在第一及第二陽極染色材料中第一過渡金屬與第二過渡金屬之比率不同。在此等或其他實施例中，相對電極層可進一步包括第三子層，該第三子層包括第三陽極染色電致變色材料，其中第一、第二及第三陽極染色材料具有不同組成，但各自包括至少一種過渡金屬，且其中第二子層設置於第一子層與第三子層之間。第一陽極染色材料可包括至少一種過渡金屬、第二過渡金屬(但無其他過渡金屬)及氧；第二陽極染色材料可包括至少一種過渡金屬、第二過渡金屬、第三過渡金屬及

氧；且第三陽極染色材料可包括至少一種過渡金屬、第二金屬、第三過渡金屬及氧，且第二陽極染色材料與第三陽極染色材料可具有不同濃度之第三過渡金屬。在某些實施方式中，相對電極層之第一及第二子層可彼此物理接觸。相對電極層之第一及第二子層可藉由缺陷緩解絕緣層而彼此隔開，在一些情況下，該缺陷緩解絕緣層具有約1與 5×10^{10} 歐姆-cm之間的電阻率。在多個實施例中，第一陽極著色材料具有對鋰之第一親和力且第二陽極著色材料具有對鋰之第二親和力，其中對鋰之第一親和力與對鋰之第二親和力可不同。

電致變色裝置可具有特定視覺特性。在一些實施例中，當電致變色裝置在其最清透狀態中時，電致變色裝置之透射 b^* 值可為約14或更低。舉例而言，當電致變色裝置在其最清透狀態中時，電致變色裝置之透射 b^* 值可為約10或更低。當電致變色裝置在其最清透狀態中時，電致變色裝置之可見光透射率可為至少約55%。

相對電極層可具有特定總厚度。在一些實施例中，相對電極層可具有約50 nm與約650 nm之間(例如約100 nm與約400 nm之間或約150 nm與約300 nm之間)的總厚度。相對電極層之第一及第二子層可各自具有非晶形相與奈米晶相之混合物的形態，其中奈米晶體具有小於約50 nm之直徑。在某些情況下，第二子層可為具有約1與 5×10^{10} 歐姆-cm之間的電阻率的缺陷緩解絕緣層。電致變色裝置可進一步包括設置於電致變色層及相對電極層上或上方的透明導電層。透明導電層可包括摻雜之氧化銦。

在一些實施例中，第一及第二陽極染色材料中之至少一者可包括鎳、鋁及氧。在一個實例中，第一陽極染色材料包括鎳、鎢及氧，而第二陽極染色材料包括鎳、鋁及氧。在某些實施例中，第一及第二陽極染色材

料中之至少一者包括鎳、矽及氧。舉例而言，第一陽極染色材料可包括鎳、鎢及氧，而第二陽極染色材料可包括鎳、矽及氧。

在所揭示之實施例的另一態樣中，提供一種電致變色裝置，該電致變色裝置包括：基板；電致變色層，其設置於基板上或上方，該電致變色層包括陰極染色電致變色材料；及陽極染色相對電極層，其亦設置於基板上或上方，該相對電極層包括(a)第一子層，其包括第一氧化鎳鎢組合物，及(b)第二子層，其包括第二氧化鎳鎢組合物，其中第一及第二氧化鎳鎢組合物具有不同相對量之鎳及/或鎢，且其中第一子層設置於電致變色層與第二子層之間。

在某些實施方式中，第二氧化鎳鎢組合物可進一步包括鉍、鈮、錫或其組合。在一個實例中，第二氧化鎳鎢組合物包括鉍。在另一實例中，第二氧化鎳鎢組合物包括鈮。在另一實例中，第二氧化鎳鎢組合物包括錫。在許多實施例中，第一氧化鎳鎢組合物可進一步包括鉍，其中第二氧化鎳鎢組合物與第一氧化鎳鎢組合物相比包括較大濃度之鉍。第一氧化鎳鎢組合物可進一步包括鈮，且第二氧化鎳鎢組合物可與第一氧化鎳鎢組合物相比包括較大濃度之鈮。在一些情況下，第一氧化鎳鎢組合物可進一步包括錫，且第二氧化鎳鎢組合物可與第一氧化鎳鎢組合物相比包括較大濃度之錫。

相對電極層可包括第三子層。第三子層可包括第三氧化鎳鎢組合物。第一、第二及第三氧化鎳鎢組合物可具有不同相對量之鎳及/或鎢。第二子層可設置於第一子層與第三子層之間。在一些實施例中，第三氧化鎳鎢組合物可進一步包括鉍、鈮、錫或其組合。在一個實例中，第三氧化鎳鎢組合物包括鉍。在另一實例中，第三氧化鎳鎢組合物包括鈮。在另一

實例中，第三氧化鎳鎢組合物包括錫。在某些實施例中，第二及第三氧化鎳鎢組合物可各自包括鉍，且第三氧化鎳鎢組合物可與第二氧化鎳鎢組合物相比包括較大濃度之鉍。在此等或其他實施例中，第二及第三氧化鎳鎢組合物可各自包括鈮，且第三氧化鎳鎢組合物可與第二氧化鎳鎢組合物相比包括較大濃度之鈮。在一些情況下，第二及第三氧化鎳鎢組合物可各自包括錫，且第三氧化鎳鎢組合物可與第二氧化鎳鎢組合物相比包括較大濃度之錫。在一些實施例中，相對電極層可包括第三子層，該第三子層包括第三氧化鎳鎢組合物，其中第二氧化鎳鎢組合物進一步包括金屬M1，第三氧化鎳鎢組合物進一步包括金屬M2，且其中金屬M1與金屬M2可彼此不同。在一些此類情況下，第二氧化鎳鎢組合物可實質上不含金屬M2，且第三氧化鎳鎢組合物可實質上不含金屬M1。

相對電極層之第一子層可為具有約10 nm與約80 nm之間的厚度的閃光層。在一些情況下，閃光層之厚度可為有限的，例如在約10 nm與約50 nm之間或在約10 nm與約30 nm之間。第一子層可具有例如在約1與 5×10^{10} 歐姆-cm之間的特定電阻率。在某些實施例中，相對電極層之第一及第二子層各自可具有約20 nm與約200 nm之間的厚度。在一些此類情況下，第一子層之厚度可與第二子層之厚度相差約50 nm至約200 nm。

在某些實施方式中，第二氧化鎳鎢組合物可包括約2-10%之間的原子鉍，且第三氧化鎳鎢組合物可包括約5-20%之間的原子鉍。在某些實施例中，第一子層可實質上由氧化鎳鎢組成，第二子層可實質上由原子鉍在約2-10%之間的氧化鎳鎢鉍組成，且第三子層可實質上由原子鉍在約5-20%之間的氧化鎳鎢鉍組成。舉例而言，第二子層中之氧化鎳鎢鉍可為約4%原子鉍，且第三子層中之氧化鎳鎢鉍可為約8%原子鉍。在另一實例中，

第二氧化鎳鎢組合物可包括約2-10%之間的原子鈮，且第三氧化鎳鎢組合物可包括約5-20%之間的原子鈮。第一子層可實質上由氧化鎳鎢組成，第二子層可實質上由原子鈮在約2-10%之間的氧化鎳鎢鈮組成，且第三子層可實質上由原子鈮在約5-20%之間的氧化鎳鎢鈮組成。舉例而言，第二子層中之氧化鎳鎢鈮可為約4%原子鈮，且第三子層中之氧化鎳鎢鈮可為約8%原子鈮。在另一實施例中，第二氧化鎳鎢組合物可包括約2-10%之間的原子錫，且第三氧化鎳鎢組合物可包括約5-20%之間的原子錫。第一子層可實質上由氧化鎳鎢組成，第二子層可實質上由原子錫在約2-10%之間的氧化鎳鎢錫組成，且第三子層可實質上由原子錫在約5-20%之間的氧化鎳鎢錫組成。舉例而言，第二子層中之氧化鎳鎢錫可為約4%原子錫，且第三子層中之氧化鎳鎢錫可為約8%原子錫。

在多個實施例中，第二氧化鎳鎢組合物可進一步包括不存在於第一氧化鎳鎢組合物中之金屬。在某些實施方式中，相對電極層之第一及第二子層中之至少一者可包括分級組成。在許多實施例中，相對電極層之第一及第二子層可各自具有非晶形相與奈米晶相之混合物的形態，其中奈米晶體具有小於約50 nm之直徑。

在所揭示之實施例的另一態樣中，提供一種製造電致變色裝置之方法，該方法包括：沈積包括陰極著色電致變色材料之電致變色層；如下沈積相對電極層：沈積第一陽極染色子層，且沈積第二陽極染色子層，其中第一陽極染色子層安置於電致變色層與第二陽極染色子層之間，且其中第一及第二陽極染色子層具有不同組成且各自包括至少一種過渡金屬之氧化物。

在某些實施方式中，第二陽極染色子層可包括不存在於第一子層中

之一或多種金屬。舉例而言，第二陽極染色子層可包括鉍，而第一陽極染色子層可不包括鉍。在多個實施例中，第一陽極染色子層可實質上不含鉍。在一些實施例中，第二陽極染色子層可包括鈮，而第一陽極染色子層可不包括鈮。在多個實施例中，第一陽極染色子層可實質上不含鈮。在某些實施方式中，第二陽極染色子層可包括錫，而第一陽極染色子層可不包括錫。在多個實施例中，第一陽極染色子層可實質上不含錫。在一些實施方式中，第二陽極染色子層可包括鋁，而第一陽極染色子層可不包括鋁。第一陽極染色子層可實質上不含鋁。在此等或其他情況下，第二陽極染色子層可包括矽，而第一陽極染色子層可不包括矽。第一陽極染色子層可實質上不含矽。

在某些實施例中，沈積相對電極層可進一步包括沈積包括至少一種過渡金屬之氧化物的第三陽極染色子層，其中第二陽極染色子層安置於第一陽極染色子層與第三陽極染色子層之間。在一些此類實施例中，第二及第三陽極染色子層可各自包括不存在於第一陽極染色子層中之金屬，且與第二陽極染色子層相比，在第三陽極染色子層中不存在於第一陽極染色子層中之金屬的原子濃度可較高。舉例而言，第一陽極染色子層可實質上由氧化鎳鎢組成，第二及第三陽極染色子層可實質上由氧化鎳鎢鉍組成，且與第二陽極染色子層中相比，在第三陽極染色子層中鉍之濃度可較高。

在一些實施例中，可使用不同條件來沈積不同子層。舉例而言，第一陽極染色子層可以比第二陽極染色子層高之沈積速率來沈積。在此等或其他情況下，第一陽極染色子層可在比用於沈積第二陽極染色子層之濺射功率低的濺射功率下沈積。在一些實施例中，第一陽極染色子層可在約5-20 kW/m²之間的濺射功率下沈積，而第二子層可在約20-45 kW/m²之間的

濺射功率下沈積。在此等或其他實施方式中，在沈積第一陽極染色子層期間部分製造之電致變色裝置的溫度可能比在沈積第二陽極染色子層期間低。

該方法亦可包括將一或多個層及/或子層鋰化。舉例而言，該方法可進一步包括在沈積第二陽極染色子層之前將第一陽極染色子層鋰化。在一個實施例中，該方法進一步包括將鋰沈積於第二陽極染色子層上，且然後視情況將第三陽極染色子層沈積於第二陽極染色子層上。在另一實施例中，該方法進一步包括將第三陽極染色子層沈積於第二陽極染色子層上，且然後將鋰沈積於第三陽極染色子層上。

在所揭示之實施例的另一態樣中，提供一種製造電致變色裝置之方法，該方法包括：沈積包括陰極著色電致變色材料之電致變色層；如下沈積相對電極層：沈積第一陽極染色子層，將第一陽極染色子層鋰化，且在將第一陽極染色子層鋰化之後，沈積第二陽極染色子層，其中第一陽極染色子層安置於電致變色層與第二陽極染色子層之間，且其中第一及第二陽極染色子層具有不同組成且各自包括至少一種過渡金屬之氧化物。

在所揭示之實施例的另一態樣中，提供一種用於製造電致變色裝置之設備，該設備包括：(a)整合沈積系統，其包括：(i)第一沈積站，其包括用於當基板安置於第一沈積站中時在基板上沈積電致變色材料層之一或多個第一靶，(ii)第二沈積站，其含有所用於當基板安置於第二沈積站中時在基板上沈積第一相對電極材料之第一子層的一或多個第二靶；(iii)第三沈積站，含有所用於當基板安置於第三沈積站中時在基板上沈積第二相對電極材料之第二子層的一或多個第三靶，第二相對電極材料具有不同於第一相對電極材料之組成；及(b)控制器，其包括用於使基板以在基板上順序

地沈積堆疊之方式穿過第一、第二及第三沈積站的可執行程式指令，堆疊包括電致變色材料層、第一相對電極材料之第一子層及第二相對電極材料之第二子層。

在某些實施例中，一或多個第二靶及一或多個第三靶可各自包括至少一對可旋轉圓筒形靶。控制器可包括用於在比用於沈積第二相對電極材料之濺射功率低的濺射功率下沈積第一相對電極材料之可執行指令。在一些實施例中，控制器可包括用於在約10-20 kW/m²之間的濺射功率下沈積第一相對電極材料及用於在約20-45 kW/m²之間的濺射功率下沈積第二相對電極材料的可執行指令。

以下將參考相關圖式進一步詳細描述所揭示之實施例的此等及其他特徵及優點。

【圖式簡單說明】

在結合圖式考慮時，可更充分地理解以下詳細描述，在圖式中：

圖1為根據某些實施例之電致變色裝置的示意性截面圖。

圖2為根據某些實施例相對電極層包括兩個子層之電致變色裝置的示意性截面圖。

圖3為根據某些實施例相對電極層包括三個子層之電致變色裝置的示意性截面圖。

圖4A-4I顯示說明根據多個實施例之電致變色裝置中的一或多個層之組成的圖形。

圖5繪示製造作為根據某些實施例之電致變色裝置之一部分的電致變色堆疊的方法。

圖6A說明根據某些實施例之旋轉濺射靶。

圖6B顯示根據某些實施例之將材料沈積在基板上之兩個旋轉濺射靶的自上而下之視圖。

圖7A-7C係關於使用二級濺射靶將材料沈積至一級濺射靶上之實施例，根據某些實施例，該一級濺射靶然後沈積於基板上。

圖8說明用於沈積各種光學可切換材料之滯後曲線。

圖9A-9E說明整合沈積系統之多個實施例。

【實施方式】

電致變色裝置

根據一些實施例之電致變色裝置100的示意性截面圖顯示於圖1中。電致變色裝置包括基板102、導電層(CL) 104、電致變色層(EC) 106 (有時亦稱為陰極著色層或陰極染色層)、離子傳導層(IC) 108、相對電極層(CE) 110及導電層(CL) 114。相對電極層110可為陽極著色/染色層且有時稱為「離子儲存」層，因為在電致變色裝置未染色時離子駐留在那裏。相對電極層在本文中有時稱為陽極著色/染色相對電極層，或甚至稱為陽極著色/染色電致變色層。當將相對電極層110描述為「電致變色」層時，應瞭解當由陽極電位驅動時相對電極層染色，因為離子被驅逐出此層，或者，當由陰極電位驅動時變得清透且實質上透明，因為離子再次嵌入。元件104、106、108、110及114統稱為電致變色堆疊120。可操作以在電致變色堆疊120上施加電位的電壓源116實現電致變色裝置自例如清透狀態至染色狀態之轉變。在其他實施例中，層之順序相對於基板為顛倒的。亦即，各層呈以下順序：基板、導電層、相對電極層、離子傳導層、電致變色材料層、導電層。導電層通常為透明導電層，不過在反射裝置中，導電層可具反射性，諸如金屬層。

應瞭解，提及透明狀態與染色狀態之間的轉變為非限制性的且僅表明可實現之電致變色轉變的許多實例中之一者。除非另作說明，否則在本文中，無論何時提及清透-染色轉變，對應裝置或方法涵蓋其他光學狀態轉變，諸如非反射-反射，透明-不透明等。另外，術語「清透」及「漂白」係指光學中性狀態，例如未染色、透明或半透明。另外，除非本文另外指明，否則電致變色轉變之「顏色」或「色彩」不限於任何特定波長或波長範圍。如熟習此項技術者所理解，適當電致變色及相對電極材料之選擇控制相關光學轉變。在本文中之多個實施例中，相對電極經沈積以包括異質組成及/或形態。舉例而言，相對電極可包括兩個或更多個子層，在一些情況下，子層具有不同組成及/或形態。在此等或其他情況下，整個相對電極或相對電極之子層可在組成中包括梯度。雖然圖1顯示相對電極層110為簡單層，但應瞭解，本文中之多個實施例利用非均質的相對電極層。

在某些實施例中，電致變色裝置在清透狀態與染色狀態之間可逆地循環。在清透狀態中，對電致變色堆疊120施加電位，使得在堆疊中可獲得之可使得電致變色材料106呈染色狀態之離子主要駐留在相對電極110中。當電致變色堆疊上之電位反轉時，離子穿過離子傳導層108運輸至電致變色材料106且使得材料進入染色狀態。

在某些實施例中，製造電致變色堆疊120之所有材料為無機的、固體的(亦即，呈固態)，或無機的與固體的兩者。因為有機材料傾向於隨時間推移而降解，因此無機材料提供可在延長之時間段內起作用的可靠電致變色堆疊之優點。呈固態之材料亦提供不具有像呈液態之材料常常具有的收容及滲漏問題之優點。以下詳細論述電致變色裝置中之各個層。應瞭解，

堆疊中之層中之任何一者或多者可含有一些量之有機材料，但在許多實施方式中，層中之一或多者含有極少有機物或不含有有機物。同樣之情況可適用於在一或多個層中可能少量存在之液體。亦應瞭解，可沈積或以其他方式藉由採用液體組分之法(諸如採用溶膠-凝膠或化學氣相沈積之某些方法)來形成固態材料。

再次參考圖1，電壓源116典型地為低壓電源且可經組態以結合輻射及其他環境傳感器進行操作。電壓源116亦可經組態以與能量管理系統(例如電腦系統)連接，該電腦系統根據諸如年時、日時及測得之環境條件的因素來控制電致變色裝置。此類能量管理系統，結合大面積電致變色裝置(亦即，電致變色窗)，可顯著降低建築物之能量消耗。

具有適合之光學、電學、熱及機械特性之任何材料均可用作基板102。此類基板包括例如玻璃、塑膠及鏡面材料。適合之塑膠基板包括例如丙烯酸、聚苯乙烯、聚碳酸酯、烯丙基二乙二醇碳酸酯、SAN (苯乙烯丙烯腈共聚物)、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚酯、聚醯胺等。若使用塑膠基板，則可使用諸如塑膠上光技術中熟知的例如金剛石樣保護塗層、矽石/矽酮防磨蝕塗層或其類似物之硬膜來對塑膠基板進行障壁保護及防止磨蝕。適合之玻璃包括清透或染色鈉鈣玻璃，包括蘇打石灰浮法玻璃。該玻璃可為經回火或未回火的。在使用玻璃(例如鈉鈣玻璃)作為基板102之電致變色裝置100的一些實施例中，在基板102與導電層104之間存在鈉擴散障壁層(未圖示)，以防止鈉離子自玻璃擴散至導電層104中。基板亦可包括不含鹼(例如鈉)之融合玻璃，諸如來自紐約康寧(Corning, New York)的Corning Incorporated之Gorilla Glass™、Willow Glass™及類似市售產品。若使用此類不含鹼之基板，則不需要擴散障壁，不過在基板與電致變

色裝置之間可使用光調節層，以使例如窗之顏色及反射特性最佳化。

在一些實施例中，基板102之光學透射率(亦即，透過之輻射或光譜與入射輻射或光譜的比率)為約40至95%，例如約90-92%。基板可具有任何厚度，只要其具有適合支撐電致變色堆疊120之機械特性即可。雖然基板102可具有任何尺寸，但在一些實施例中，其為約0.01 mm至10 mm厚，在一些情況下為約3 mm至9 mm厚。

在一些實施例中，基板為建築玻璃。建築玻璃為用作建築材料之玻璃。建築玻璃典型地用於商業建築，但亦可用於住宅，且典型地，不過未必，將室內環境與室外環境分隔開。在某些實施例中，建築玻璃為至少20吋乘20吋，且可大得多，例如大至約72吋乘120吋。建築玻璃典型地為至少約2 mm厚。小於約3.2 mm厚之建築玻璃不能回火。在使用建築玻璃作為基板之一些實施例中，甚至在已在基板上製造電致變色堆疊之後基板仍可回火。在使用建築玻璃作為基板之一些實施例中，基板為來自錫浮法生產線之鈉鈣玻璃。

在基板102之頂部上為導電層104。在某些實施例中，導電層104與114中一者或兩者為無機的及/或固體的。導電層104及114可由許多不同材料製成，包括導電氧化物、薄金屬塗層、導電金屬氮化物及複合導體。典型地，導電層104及114至少在電致變色層展現電致變色之波長範圍內為透明的。透明導電氧化物包括金屬氧化物及摻雜有一或多種金屬之金屬氧化物。此類金屬氧化物及摻雜金屬氧化物之實例包括氧化銦、氧化銦錫、摻雜氧化銦、氧化錫、摻雜氧化錫、氧化鋅、氧化鋁鋅、摻雜氧化鋅、氧化鈦、摻雜氧化鈦及類似物。

由於此等層中常常使用氧化物，故其有時稱為「透明導電氧化物」

(TCO)層。導電層之功能為使電壓源116在電致變色堆疊120之表面上所提供之電位擴散至堆疊之內部區域，而幾乎無歐姆電位降。與TCO層有關之其他細節及實例提供於2009年12月22日申請且標題為「FABRICATION OF LOW DEFECTIVITY ELECTROCHROMIC DEVICES」之美國專利申請案第12/645,111號中，該專利申請案以全文引用之方式併入本文中。

陰極著色層106 (亦稱為電致變色層106)覆蓋導電層104。在某些實施例中，電致變色層106為無機的及/或固體的，在典型實施例中為無機的及固體的。電致變色層可含有包括金屬氧化物之許多不同陰極著色電致變色材料中之任何一者或多者。此類金屬氧化物包括氧化鎢(WO_3)、氧化鉬(MoO_3)、氧化鈮(Nb_2O_5)、氧化鈦(TiO_2)、氧化釩(V_2O_5)、氧化鉭(Ta_2O_5)及類似物。在一些實施例中，金屬氧化物摻雜有一或多種摻雜物，諸如鋰、鈉、鉀、鉬、釩、鈦及/或其他適合之金屬或含金屬之化合物。在某些實施例中亦使用混合氧化物(例如W-Mo氧化物、W-V氧化物)。包含金屬氧化物之陰極著色電致變色層106能夠接收自陽極著色相對電極層110轉移之離子。與陰極著色電致變色層有關之其他細節提供於美國專利申請案第12,645,111號中，該專利申請案在上文以引用之方式併入本文中。

一般而言，在陰極著色電致變色材料中，電致變色材料之著色/染色(或任何光學特性(例如吸光度、反射率及透射率)之改變)係由可逆的離子向材料中之插入(例如嵌入)及對應之電荷平衡電子注入引起。典型地負責光學轉變之一些部分之離子不可逆地束縛在電致變色材料中。如下文所解釋，一些或所有不可逆結合離子用於補償材料中之「盲電荷」。在大多數電致變色材料中，適合之離子包括鋰離子(Li^+)及氫離子(H^+) (亦即，質子)。然而，在一些情況下，其他離子將為適合的。此等離子包括例如氬

離子(D^+)、鈉離子(Na^+)、鉀離子(K^+)、鈣離子(Ca^{++})、鋇離子(Ba^{++})、鋇離子(Sr^{++})及鎂離子(Mg^{++})。在本文所描述之多個實施例中，使用鋰離子來產生電致變色現象。鋰離子嵌入氧化鎢中(WO_{3-y} ($0 < y \leq \sim 0.3$))使得氧化鎢由透明(清透狀態)變為藍色(染色狀態)。

再次參考圖1，在電致變色堆疊120中，離子傳導層108覆蓋電致變色層106。在某些實施例中，在沈積堆疊中之層期間省去此離子傳導層108，且與陽極著色相對電極層110直接物理接觸沈積陰極著色電致變色層106。作為特定加工步驟之結果可形成陰極著色電致變色層106接觸陽極著色相對電極層110之界面區，藉此允許界面區在完成之裝置中充當離子傳導層。

當電致變色裝置在清透狀態與染色狀態之間轉化時，離子傳導層108充當運輸(以電解質方式)離子之介質。在各種情況下，離子傳導層108對電致變色層及相對電極層的相關離子為高傳導的，但具有足夠低的電子傳導性，使得在正常操作期間發生之電子轉移可忽略不計。具有高離子導電率之薄離子傳導層(有時亦稱為離子導體層)允許高性能電致變色裝置之快速離子傳導且因此允許快速切換。在某些實施例中，離子傳導層108為無機的及/或固體的。當由材料且以產生相對少之缺陷的方式製造時，可使得離子導體層非常薄來產生高性能裝置。在各種實施方式中，離子導體材料具有約 10^8 西門子/cm或歐姆 $^{-1}$ cm $^{-1}$ 與約 10^9 西門子/cm或歐姆 $^{-1}$ cm $^{-1}$ 之間的離子導電率及約 10^{11} 歐姆-cm之電阻。

在其他實施例中，可省去離子導體層。在此類實施例中，當形成用於電致變色裝置之電致變色堆疊時，未沈積單獨離子導體材料。替代地，在此等實施例中，可與陽極著色相對電極材料直接物理接觸沈積陰極著色

電致變色材料。陽極著色及陰極著色材料中之一或兩者可經沈積以包括與材料之其餘部分相比富氧之部分。

典型地，富氧部分與其他類型之層接觸。舉例而言，電致變色堆疊可包括與陰極著色材料接觸之陽極著色材料，其中陰極著色材料包括與陽極著色材料直接物理接觸之富氧部分。在另一實例中，電致變色堆疊包括與陰極著色材料接觸之陽極著色材料，其中該陽極著色材料包括與陰極著色材料直接物理接觸之富氧部分。在另一實例中，陽極著色材料與陰極著色材料均包括富氧部分，其中陰極著色材料之富氧部分與陽極著色材料之富氧部分直接物理接觸。

可提供作為不同子層之此等層的富氧部分(例如陰極或陽極著色材料包括富氧子層及較不富氧子層)。層之富氧部分亦可提供於分級層中(例如陰極或陽極著色材料可包括氧濃度梯度，該梯度直接垂直於層之表面)。省去離子導體層且陽極著色相對電極材料與陰極著色電致變色材料直接接觸之實施例進一步論述於以下美國專利中，該等美國專利各自以全文引用之方式併入本文中：美國專利第8,300,298號及美國專利第8,764,950號。

在離子傳導層108 (當存在時)之頂部上為陽極染色層110 (亦稱為相對電極層110)。在此處之多個實施例中，相對電極層經沈積以包括異質結構。該結構就組成及/或形態而言可為異質的。以下提供所揭示之相對電極結構及組成的其他細節。在一些實施例中，相對電極層110為無機的及/或固體的。相對電極層可包含能夠當電致變色裝置在清透狀態中時充當離子儲集器之許多不同材料中之一或多者。在由例如施加適當電位引發之電致變色轉變期間，陽極著色相對電極層將其所擁有之離子中之一些或全部轉移至陰極著色電致變色層，從而使電致變色層變成染色狀態。並行地，

相對電極層在損失離子之情況下染色。

在多個實施例中，可提供一或多個缺陷緩解絕緣層(DMIL)。此類DMIL可提供於圖1中所描述之層之間或此類層內。在一些特定實施例中，DMIL可提供於相對電極層之子層之間，不過DMIL亦可提供於替代或額外位置。DMIL可幫助使製造缺陷型裝置之危險降至最低程度。在某些實施例中，絕緣層具有約1與 5×10^{10} 歐姆-cm之間的電阻率。在某些實施例中，絕緣層含有以下金屬氧化物中之一或多者：氧化鈣、氧化鈦、氧化鋁、氧化鋅、氧化錫、氧化矽、氧化鎢、氧化鎳鎢、氧化鉭及經氧化之氧化鈷。在某些實施例中，絕緣層含有氮化物、碳化物、氧氮化物或氧碳化物，諸如所列氧化物之氮化物、碳化物、氧氮化物或氧碳化物類似物。作為實例，絕緣層包括以下金屬氮化物中之一或多者：氮化鈦、氮化鋁、氮化矽及氮化鎢。絕緣層亦可含有氧化物與氮化物材料之混合物或其他組合(例如氧氮化矽)。DMIL進一步描述於美國專利第9,007,674號中，該專利在上文以引用之方式併入本文中。

本文之實施例中的電致變色裝置亦可縮放至比建築玻璃小或大的基板。電致變色堆疊可沈積至達至約12吋乘12吋或甚至80吋乘120吋之寬範圍之尺寸的基板上。

在一些實施例中，電致變色玻璃整合至絕緣玻璃單元(IGU)中。絕緣玻璃單元由組裝成一個單元之多片玻璃板組成，一般為希望最大化由該單元形成之空間中所含氣體之絕熱特性同時透過該單元提供清楚的視覺。除了用於連接電致變色玻璃與電壓源之電引線之外，併有電致變色玻璃之絕緣玻璃單元將類似於當前此項技術中已知之絕緣玻璃單元。由於電致變色絕緣玻璃單元可能經歷較高之溫度(歸因於電致變色玻璃對輻射能之吸

收)，與習知絕緣玻璃單元中所用相比較穩健之密封劑可能為必需的。舉例而言，不銹鋼間隔條、高溫聚異丁烯(PIB)、新的二道密封劑、用於間隔條接縫之箔塗佈PIB膠帶及類似物。在某些情況下，電致變色玻璃可併入層壓件中；該層壓件可為獨立構造或作為IGU板中之一者併入IGU中。

相對電極層

在本文之許多實施例中，陽極著色相對電極層在組成或物理特徵(諸如形態)方面為異質的。此類異質相對電極層可展現改良之顏色、切換行為、壽命、均勻性、製程窗口等。

在某些實施例中，相對電極層包括兩個或更多個子層，其中該等子層具有不同組成及/或形態。此類子層中之一或多者亦可具有分級組成。組成及/或形態梯度可具有任何形式之轉變，包括線性轉變、S形轉變、高斯轉變等。藉由提供呈兩個或更多個子層形式之相對電極可實現許多優點。舉例而言，子層可為具有互補特性之不同材料。一種材料可促成較佳之顏色品質，而另一種材料促成高品質、長壽命切換行為。組合材料可促成高程度之膜品質及均勻性，而同時又達成高沈積速率(且因此達成高通量)。本文中所概述之途徑中之一些亦可促成對整個電致變色裝置中之鋰分佈的更好控制，且在一些情況下可產生相對電極之形態的改良(例如，較高之傳輸)及電致變色裝置中缺陷之總體減少。可由本文中之各實施例產生之另一益處為一或多個中間狀態之可獲得性。各個子層之間電位的差異可使得鋰駐留在離散位置中(例如在特定程度上在特定子層內)，藉此使電致變色裝置能夠達成在例如完全染色裝置與完全清透裝置之間的中間色彩狀態。在一些情況下，可藉由對裝置施加不同之電壓來達成中間狀態。在相對電極層內包括多個子層可降低或消除對施加不同電壓以達成不同中

間色彩狀態的需要。以下進一步描述所揭示之實施例的此等及其他益處。

在一些情況下，相對電極包括第一陽極著色相對電極材料之第一子層及第二陽極著色相對電極材料之一或多個額外子層。在各種情況下，CE層之第一子層可處於比CE層之第二(及視情況存在之額外的)子層更靠近陰極著色電致變色材料的位置。在一些實施方式中，第一子層為閃光層，其通常經表徵為薄的且常常為典型地具有不大於約100 nm、在各種情況下不大於約80 nm之厚度的快速沈積層。閃光層可在約5 nm厚與約100 nm厚之間、約10 nm厚與約80 nm厚之間或約10 nm厚與約50 nm厚或約10 nm與約30 nm厚之間。在另外一些情況下，可在電致變色層與相對電極之第一子層之間提供單獨之閃光層(其可為陽極著色相對電極材料)。在一些實施例中，可在第二子層與透明導體層之間提供閃光層。閃光層(若存在)可能或可能不展現電致變色特性。在某些實施例中，閃光層由不隨其餘電致變色/相對電極層改變顏色之相對電極材料製成(不過此層可具有非常類似於其他層(諸如陽極染色層)之組成)。在一些實施例中，第一子層(閃光層或比閃光層厚)具有相對高(例如在約1與 5×10^{10} 歐姆-cm之間)之電阻率。

一般說來，第一及第二陽極著色相對電極材料可各自獨立地為任何陽極著色相對電極材料。第一及/或第二相對電極材料可為二元金屬氧化物(例如包括除鋰或其他運輸離子之外的兩種金屬之氧化物，NiWO為一個實例)、三元金屬氧化物(例如包括三種金屬之氧化物，NiWTaO為一個實例)或甚至更複雜之材料。在許多情況下，該等材料亦包括鋰，其在某程度上可在裝置內移動。以下提供陽極著色相對電極材料之特定實例。如本文所用，術語金屬旨在包括金屬及類金屬(例如B、Si、Ge、As、Sb、

Te及Po)。

在一些實施例中，第一陽極著色材料可包括至少一種選自由以下組成之群的過渡金屬：鉻(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銻(Rh)、鈳(Ru)、釩(V)及銱(Ir)。除剛剛列舉之過渡金屬中之一或多者之外，第一陽極著色材料可包括至少一或多種額外金屬(在許多情況下為至少一種非鹼金屬)。在一些實施例中，額外金屬可選自由以下組成之群：銀(Ag)、鋁(Al)、砷(As)、金(Ag)、鋇(Ba)、鈹(Be)、鉍(Bi)、鈣(Ca)、鎘(Cd)、銈(Ce)、鈷(Co)、鉻(Cr)、銅(Cu)、鎔(Eu)、鐵(Fe)、鎳(Ga)、釷(Gd)、鍺(Ge)、鈦(Hf)、汞(Hg)、銦(In)、銱(Ir)、鐳(La)、鎂(Mg)、錳(Mn)、鉬(Mo)、鈮(Nb)、釹(Nd)、銱(Os)、鑷(Pa)、鉛(Pb)、鈀(Pd)、鐠(Pr)、鉕(Pm)、釷(Po)、鉑(Pt)、鐳(Ra)、銻(Re)、銻(Rh)、鈳(Ru)、銻(Sb)、釷(Sc)、硒(Se)、矽(Si)、釷(Sm)、錫(Sn)、銦(Sr)、鉭(Ta)、鉕(Tb)、鐳(Tc)、碲(Te)、釷(Th)、鈦(Ti)、鉍(Tl)、鈾(U)、釩(V)、鎢(W)、釷(Y)、鋅(Zn)、鋯(Zr)及其組合。

在此等或其他實施例中，第二陽極著色材料可為摻雜或以其他方式與一或多種額外元素組合之第一陽極著色材料。額外元素在各種情況下可包括至少一種非鹼金屬。在一些實施例中，一或多種額外元素係選自由以下組成之群：銀(Ag)、鋁(Al)、砷(As)、金(Ag)、鋇(Ba)、鈹(Be)、鉍(Bi)、鈣(Ca)、鎘(Cd)、銈(Ce)、鈷(Co)、鉻(Cr)、銅(Cu)、鎔(Eu)、鐵(Fe)、鎳(Ga)、釷(Gd)、鍺(Ge)、鈦(Hf)、汞(Hg)、銦(In)、銱(Ir)、鐳(La)、鎂(Mg)、錳(Mn)、鉬(Mo)、鈮(Nb)、釹(Nd)、銱(Os)、鑷(Pa)、鉛(Pb)、鈀(Pd)、鐠(Pr)、鉕(Pm)、釷(Po)、鉑(Pt)、鐳(Ra)、銻(Re)、銻(Rh)、鈳(Ru)、銻(Sb)、釷(Sc)、硒(Se)、矽(Si)、釷(Sm)、錫(Sn)、銦

(Sr)、鉭(Ta)、鉕(Tb)、鐳(Tc)、碲(Te)、釷(Th)、鈦(Ti)、鉍(Tl)、鈾(U)、釷(V)、鎢(W)、釷(Y)、鋅(Zn)、鋇(Zr)及其組合。在某些實施例中，額外元素可包括至少一種選自由以下組成之群的元素：鉭、錫、鈮、鋇、矽、鋁及其組合。雖然在第二陽極著色材料中額外元素可為摻雜物，但並非必然如此。在一些組合物中，額外元素與該材料之其他元素形成化合物或鹽。

在一特定實例中，第一陽極著色材料為NiWO。在此等或其他實例中，第二陽極著色材料可為摻雜有或以其他方式包括額外金屬(例如非鹼金屬、過渡金屬、後過渡金屬或在某些情況下為類金屬)之NiWO，其中額外金屬係選自上文所呈現之列表，且一種示例性材料為NiWTaO。第一陽極著色材料為NiWO之第二陽極著色材料之其他實例包括但不限於NiWSnO、NiWNbO、NiWZrO、NiWAlO及NiWSiO。在一些類似實施例中，第一陽極著色材料可為NiWO且第二陽極著色材料可為摻雜有或以其他方式包括額外金屬(例如非鹼金屬、過渡金屬、後過渡金屬或在某些情況下為類金屬)之氧化鎳，其中額外金屬係選自上文所呈現之列表。第二陽極著色材料之示例性材料包括但不限於NiTaO、NiSnO、NiNbO、NiZrO、NiAlO、NiSiO及其組合。在一個實例中，第二陽極著色材料可選自由以下組成之群：NiTaO、NiSnO、NiNbO、NiAlO、NiSiO及其組合。在另一實例中，第二陽極著色材料可選自由NiAlO及NiSiO組成之群。

在一些實施例中，第一及第二陽極著色材料含有相同元素，但呈不同比例。舉例而言，兩種材料可含有Ni、W及Ta，但該等元素中之兩者或三者以不同質量或原子比存在。以下實例進一步說明此選擇方案。

在另外一些實施例中，第一及第二子層可彼此在組成上更顯著地不同。舉例而言，第一及第二子層(及任何額外子層)可各自為任何陽極著色材料，此與其他子層之組成無關。如所提及，以下提供陽極著色材料之其他實例。

兩個或更多個子層可具有不同物理特性。在各種情況下，子層之一或多者中所用的材料為若未與伴隨子層一起提供則將不會像相對電極材料般表現良好(例如將展現不良顏色品質、不良壽命效能、緩慢切換速度、緩慢沈積速率等)的材料。

圖2提供如根據一個實施例沈積之電致變色堆疊的截面視圖。堆疊包括透明導電氧化層204及214。陰極著色電致變色層206與透明導電氧化層204接觸。陽極著色相對電極層210與透明導電氧化層214接觸，該陽極著色相對電極層包括兩個子層210a及210b。相對電極之第一子層210a與電致變色層206接觸，而第二子層210b與透明導電氧化層214接觸。在此實施例中，未沈積單獨之離子導體層(不過如本文更詳細描述可由此構造原位形成充當離子導體層之界面區)。

陽極著色相對電極層210之第一及第二子層210a及210b可具有不同組成及/或形態。在各個實例中，第二子層210b包括不存在於第一子層210a中之至少一種金屬及/或金屬氧化物。在一特定實例中，第一子層210a為NiWO而第二子層210b為摻雜或以其他方式與另一金屬組合之NiWO(例如NiWTaO、NiWSnO、NiWNbO、NiWZrO、NiWAlO、NiWSiO等)。在另一實例中，第一子層210a為NiWO而第二子層210b為摻雜或以其他方式與另一金屬組合之氧化鎳(NiO)(例如NiTaO、NiSnO、NiNbO、NiZrO、NiAlO、NiSiO等)。在另一實施例中，第一及第二子層210a及210b包括

不同相對濃度之相同元素。

在一些實施例中，第一子層210a為閃光層。閃光層典型地為薄層(且因此其典型地但未必相對快速地沈積)。在一些實施例中，陽極著色相對電極之第一子層為在約5 nm厚與約100 nm厚之間、約10 nm厚與約80 nm厚之間、約10 nm厚與約50 nm厚或約10 nm與約30 nm厚之間的閃光層。

閃光層(或未沈積為閃光層之其他相對電極子層)之厚度可視經選擇用於各個子層之材料而定。可能影響各子層之最大厚度的一個考慮因素為與其餘子層之顏色品質相比各子層之顏色品質。在許多情況下，其餘子層將與第一子層/閃光層相比具有優良顏色效能(例如較不黃之清透狀態)。在一特定實例中，NiWTaO子層與NiWO子層(其可經沈積作為閃光層)相比具有優良顏色效能。因此，需要使NiWO子層相對薄以在裝置中達成所需總顏色效能，例如NiWO之薄閃光層與較厚之NiWO層相比將具有較不黃之顏色。

一個與各子層之厚度有關之競爭擔憂為子層中材料之相對沈積速率。在許多實施例中，第一子層/閃光層可為與其餘子層之材料相比以較高沈積速率沈積的材料。類似地，第一子層/閃光層可與其餘子層相比在較低功率下沈積。此等因素使得有利的是使用相對較厚之第一子層，以藉此達成較高通量及/或降低所用功率量。此等擔憂係用上文所描述之彼等來平衡以選擇適當子層厚度。

在許多實施例中其餘子層可比第一子層210a厚。在相對電極層210包括兩個子層(諸如210a及210b)之某些實施例中，第二子層210b可在約20 nm與約300 nm厚之間，例如在約150 nm與約250 nm厚之間，或在約125 nm與約200 nm厚之間。

在某些實施例中，第二子層210b就組成而言為均質的。圖4A呈現顯示在第一子層為NiM1O而第二子層為在組成上均質的NiM1M2O的特定實施例中，存在於圖2之第一及第二子層210a及210b中之各種元素之濃度的圖形。第一子層210a標記為CE1而第二子層210b標記為CE2。在此實施例中，第一子層具有約25%鎳、約8% M1及約66%氧之組成，而第二子層具有約21%鎳、約3% M1、約68%氧及約8% M2之組成。在多個實施例中M2可為金屬。

在其他實施例中，第二子層210b可包括分級組成。組成可就其中金屬之相對濃度而言進行分級。舉例而言，在一些情況下，第二子層210b就不存在於第一子層中之金屬而言具有分級組成。在一個特定實施例中，第一子層為NiWO而第二子層為NiWTaO，其中在整個第二子層中鉭之濃度為分級的。其餘元素(排除鉭)之相對濃度在整個第二子層中可為均勻的，或在整個此子層中其亦可變化。在一特定實施例中，在第二子層210b內(及/或在第一子層210a內)氧之濃度亦可為分級的。

圖4B呈現顯示在第一子層為NiM1O而第二子層為分級NiM1M2O層的特定實施例中，存在於圖2之第一及第二子層210a及210b中之M2之濃度的圖形。至於圖4A，第一子層210a標記為CE1而第二子層標記為CE2。在此實施例中，在第二子層之厚度上M2之濃度增加，在第二子層最遠離EC層之面達到約15% (原子)之值。圖中省去了其他元素；不過在一個實施例中，其反映實質上如關於圖4A或4D所描述之組成，其適當時經調整以適應變化之M2濃度。在某些實施例中，在第二子層之厚度上M2之濃度降低，亦即，在第二子層最靠近EC層之面M2之濃度最高且降低，在第二子層最遠離EC層之面達到最低濃度。在另一實施例中，在第二子層之厚度

上在中間區域M2之濃度最高，亦即，例如在第二子層之中心M2之濃度最高且在第二子層中朝向第二子層之兩面降低。在此實施例中，在第二子層之各面M2之濃度未必相同。

在某些實施例中，第一及第二子層可具有更彼此不同之組成。圖4C呈現顯示在第一子層為NiM1O而第二子層為NiM2O之實施例中，存在於圖2之第一及第二子層210a及210b中之各種元素之濃度的圖形。在一特定情況下，M1為鎢而M2為鈳，不過亦可使用其他金屬及材料。雖然圖4C顯示氧及鎳之濃度在相對電極層之兩個子層中保持恆定，但情況並非總如此。關於圖4A-4C所描述之特定組成僅僅作為實例而提供且不旨在具限制性。亦可使用不同材料及濃度/組成。

圖3顯示類似於圖2中所示之電致變色堆疊的其他實例。圖3中之堆疊包括透明導電氧化層304及314、陰極著色電致變色層306及陽極著色相對電極層311。在此，相對電極層311由三個子層311a-c構成。第一子層311a可為如上文關於圖2之第一子層210a所描述之閃光層。子層311a-c各自可具有不同組成。在一些實施例中，第二及第三子層311b及311c可包括不同相對濃度之相同元素。在另一實施例中，所有子層311a-c包括不同相對濃度之相同元素。在電致變色層306與相對電極層311之間可能存在IC層(圖3中未顯示)。

在一個實例中，第一子層311a為第一陽極著色相對電極材料，而第二及第三子層311b及311c為第二陽極著色相對電極材料(各自以不同組成進行沈積)。在各子層內第二及第三子層311b及311c之組成可為均質的。

圖4D呈現顯示存在於圖3之第一、第二及第三子層311a-c中之M2之濃度的圖形，其中第一子層為NiM1O而第二及第三子層為均質NiM1M2O

之不同組合物。第一子層標記為CE1，第二子層標記為CE2，而第三子層標記為CE3。圖4D中省去了其他元素(M1、Ni及O)。在一個實施例中，此等元素反映實質上如關於圖4A或4C所描述之組成，其適當時針對變化之M2濃度進行調整。在一相關實施例中，在第三子層中M2之濃度可比在第二子層中低。

在其他情況下，在第二及第三子層311b及311c中之一或多者內組成可例如就金屬(在一些情況下為不存在於第一子層311a中之金屬)之濃度而言為分級的。圖4E呈現顯示存在於圖3之第一、第二及第三子層311a-c中之M2之濃度的圖形，其中第一子層(CE1)為NiM1O，第二子層(CE2)為具有分級M2組成之NiM1M2O，而第三子層(CE3)為在組成上均質的NiM1M2O。圖4E中省去了其他元素(M1、Ni及O)。在一個實施例中，此等元素反映實質上如關於圖4A或4C所描述之組成，其適當時經調整以適應變化之M2濃度。在一相關實施例中，組成可為沿相反方向分級的。舉例而言，在整個第二子層中M2之濃度可降低而非增加(當自CE1移動至CE3時)。

如所提及，在一些實施方式中，第二陽極著色相對電極材料可為具有額外金屬的第一相對電極材料。在一特定實施例中，在第二子層311b中此額外金屬的濃度較低而在第三子層311c中則較高。在一特定實例中，第一子層311a為NiWO，第二子層311b為NiWTaO，第三子層311c為NiWTaO，且在第三子層311c中鉭之濃度比在第二子層311b中高。在一類似實例中，第一子層311a為NiWO，第二及第三子層311b及311c為NiWSnO，且在第三子層311c中錫之濃度比在第二子層311b中高。可使用許多陽極著色材料及材料組合。在一不同實施例中，在第二子層中額外金

屬的濃度可比在第三子層中高。在許多子層中此等趨勢(增加或降低濃度之額外金屬)可持續。

參考圖2，在另一實例中，第一子層210a為NiWO，而第二子層210b為NiAlO或NiWAlO。在另一實例中，第一子層210a為NiWO，而第二子層210b為NiSiO或NiWSiO。參考圖3，在一個實例中，第一子層311a為NiWO，第二子層311b為NiAlO，第三子層311c為NiAlO，且在第三子層311c中鋁之濃度比在第二子層311b中高(或低)。在另一實例中，第一子層311a為NiWO，第二子層311b為NiSiO，第三子層311c為NiSiO，且在第三子層311c中矽之濃度比在第二子層311b中高(或低)。如上文所提及，在許多子層中額外(或不同)金屬(例如在此等實例中為鋁或矽)之濃度的趨勢可持續。

在一些情況下，在第三子層311c中額外金屬的濃度(原子%)為第二子層311b中額外金屬的濃度的至少1.2倍。舉例而言，在第三子層311c中額外金屬的濃度可為第二子層311b中額外金屬的濃度的至少約1.5倍、或至少約2倍、或至少約2.5倍。在一些實施例中，可在第二及/或第三子層311b/311c中提供超過一種不存在於第一子層311a中之額外的金屬。在一些特定實施例中，第三子層311c可包括不存在於第一或第二子層311a及311b中之另一額外材料(例如金屬或另一元素)。

詳述以上所提供之實例，在一個實施例中，第一子層311a可為NiWO (在任何適當組成下)，第二子層311b可為NiWTaO (具有包括約7% (原子) 鉭之組成及鎳、鎢及氧之任何適當的相對組成)，且第三子層311c亦可為NiWTaO (具有包括約14% (原子) 鉭之組成及鎳、鎢及氧之任何適當的相對組成)。此實例顯示於圖4D中(其中M1為鎢而M2為鉭)。在一類似實例

中，鉬及/或鎢可換成不同金屬。

如所提及，可為第一子層提供許多不同材料。在多個實施例中，第一子層為NiM1O。在第一子層為NiM1O之情況下，其可以任何適當的組成提供。在某些實施方式中，NiM1O子層具有組合物 $Ni_xM1_yO_z$ ，其中 $0.2 < x < 0.3$ ， $0.02 < y < 0.1$ 且 $0.5 < z < 0.75$ 。在許多實施方式中，M1為鎢(W)，不過實施例不限於此。在M1為鎢且第一子層為NiWO之情況下，NiWO可具有組合物 $Ni_xW_yO_z$ ，其中 $0.2 < x < 0.3$ ， $0.05 < y < 0.1$ ，且 $0.6 < z < 0.7$ 。

同樣地，可為第二(及視情況存在之額外)子層提供許多不同材料。如所提及，此等子層將常常包括第一子層之材料加上額外金屬(M2)及/或金屬氧化物。在第一子層包括NiM1O且第二/額外子層包括NiM1M2O之情況下，第二/額外子層可具有組合物 $Ni_aM1_bM2_cO_d$ ，其中 $0.2 < a < 0.3$ ， $0.05 < b < 0.1$ ， $0.01 < c < 0.1$ ，且 $0.5 < d < 0.75$ 。在許多實施例中，在較靠近電致變色層安置之子層中下標c較低，而在距離電致變色層較遠安置之子層中則較高。

子層之厚度通常由CE層之總所需厚度及所用于子層之數目決定。所需總CE層厚度係至少部分由CE層之所需電荷容量決定，且以下提供示例性厚度。在如圖3中所示提供呈三個子層形式之相對電極層的情況下，第一子層311a可為如上文所描述相對薄之閃光層。第二及第三子層311b及311c可具有任何相對厚度。舉例而言，第二子層311b可與第三子層311c相比更薄、更厚或約同等厚度。

在一些實施例中，可提供額外子層。額外子層就組成而言可為均質的，或如上文所描述其可為分級的。關於圖2及3之第一、第二及第三子層

描述之趨勢亦可適用於在提供此類額外子層之多個實施例中之所有額外子層。在一個實例中，相對電極經沈積以包括四個子層，其中第一子層(最靠近電致變色層安置)包括第一材料(例如NiM1O)，而第二、第三及第四子層包括第二材料(例如NiM1M2O)，該第二材料包括不存在於第一子層中之額外元素(例如金屬)。在遠離電致變色層之子層中此額外元素之濃度可能較高，而在靠近電致變色層之子層中則較低。作為一個特定實例，第一子層(最靠近電致變色層)為NiWO，第二子層為具有3% (原子) Ta之NiWTaO，第三子層為具有7% (原子) Ta之NiWTaO，而第四子層(距離電致變色層最遠)為具有10% (原子) Ta之NiWTaO。

在另一實施例中，可提供呈單層形式之相對電極，但相對電極層之組成可為分級的。組成可就存在於材料中之一或多種元素而言為分級的。在一些實施例中，相對電極就材料中之一或多種金屬而言具有分級組成。在此等或其他實施例中，相對電極可就一或多種非金屬(例如氧)而言具有分級組成。圖4F呈現顯示存在於相對電極係以具有分級組成之單層形式提供的相對電極層中之M2之濃度的圖形。在此實例中，組成就其中之金屬(M2)而言為分級的。圖4F中省去了其他元素(Ni、M1及O)。在一個實施例中，此等元素反映實質上如關於圖4A或4C所描述之組成，其適當時經調整以適應變化之M2組成。

在不希望受理論或作用機制限制之情況下，鹹信所揭示之第一子層可幫助保護離子傳導及/或電致變色層不發生在沈積相對電極層期間因過度加熱或其他惡劣條件引起之損壞。第一子層可在比用於沈積其餘子層之條件溫和的條件下沈積。舉例而言，在一些實施例中，第一子層可在約5-20 kW/m²之間的濺射功率下沈積，而第二子層可在約20-45 kW/m²之間的

濺射功率下沈積。在第一子層為NiWO而第二子層為NiWTaO之一個特定實例中，NiWTaO可使用比NiWO高之濺射功率進行沈積。若執行此高功率製程以在離子傳導及/或電致變色層上直接沈積，則在一些實施方式中，可能例如歸因於過度加熱及相關材料之過早結晶及/或歸因於離子傳導及/或電致變色層中之氧損失而降解離子傳導及/或電致變色層。然而，在提供NiWO之薄閃光層作為第一子層之情況下，此NiWO層可在更溫和之條件下沈積。然後，NiWO子層可在沈積後續NiWTaO子層期間保護下面之離子傳導及/或電致變色層。此保護可使得電致變色裝置更可靠、更好地發揮作用。

在一些實施例中，電致變色裝置包括基於之氧化鎢的電極層，其為陰極著色的；及基於氧化鎳之相對電極層，其為陽極著色的；其中基於氧化鎳之相對電極層至少包括第一子層及第二子層，相對電極層之第一及第二子層各自具有式子 $\text{Li}_a\text{NiW}_x\text{A}_y\text{O}_z$ ，其中： a 為1至10； x 為0至1； y 為0至1；且 z 為至少1；且其中 a 、 x 、 y 、 z 及 A 係針對相對電極層之第一及第二子層中之每一者獨立地進行選擇。

在某些實施例中，對於相對電極層之第一及第二子層中之至少一者， y 可大於0。在一些實例中，在相對電極層之第一子層中 y 可為零，而在相對電極層之第二子層中則大於零。在此等或其他實施例中，對於相對電極層之第一及第二子層中之至少一者， x 可大於0。舉例而言，在相對電極層之第一子層中 x 可大於零，而在相對電極層之第二子層中則為零。

在多個實施例中，第一及第二子層具有不同組成。對於相對電極層之第一及第二子層中之每一者， A 可獨立地選自由以下組成之群：銀(Ag)、鋁(Al)、砷(As)、金(Ag)、硼(B)、鋇(Ba)、鈹(Be)、鉍(Bi)、鈣

(Ca)、鎘(Cd)、鈰(Ce)、鈷(Co)、鉻(Cr)、銅(Cu)、鎔(Eu)、鐵(Fe)、鎵(Ga)、釓(Gd)、鍮(Ge)、鈱(Hf)、汞(Hg)、銦(In)、銱(Ir)、鐳(La)、鎂(Mg)、錳(Mn)、鉬(Mo)、鈮(Nb)、釹(Nd)、銱(Os)、鑷(Pa)、鉛(Pb)、鈀(Pd)、鐳(Pr)、鉕(Pm)、釷(Po)、鉑(Pt)、鐳(Ra)、銼(Re)、銻(Rh)、鈳(Ru)、銻(Sb)、釷(Sc)、硒(Se)、矽(Si)、釷(Sm)、錫(Sn)、銦(Sr)、鉭(Ta)、鉕(Tb)、鐳(Tc)、碲(Te)、釷(Th)、鈦(Ti)、鉭(Tl)、鈾(U)、釩(V)、鎢(W)、釔(Y)、鋅(Zn)、鋯(Zr)及其組合。在許多實施例中，A可為第一子層中之第一金屬及第二子層中之第二金屬，第一金屬不同於第二金屬。在一些實施方式中，第一子層中y可為零使得第一子層為LiNiWO。在一些實施例中，在相對電極層之第一及/或第二子層中之A可選自由以下組成之群：Ta、Nb、Sn、Al及Si。在此等或其他實施例中，相對電極層之第一及第二子層中之每一者中的A可選自由以下組成之群：Ta、Nb、Sn、Al及Si，其中相對電極層之第一子層中之A不同於相對電極層之第二子層中之A。在一些實施方式中，對於相對電極層之第一及/或第二子層中之至少一者，y可在約0.1-1之間。在一特定實施例中，對於相對電極層之第一及第二子層中之每一者，y可在約0.1-1之間。

在一些實施例中，相對電極之第一子層可為NiWO，而相對電極之第二子層可為選自由以下組成之群的材料：NiWTaO、NiWNbO、NiWSnO、NiWAlO、NiWSiO、NiTaO、NiNbO、NiSnO、NiAlO、NiSiO及其組合。在某些實施方式中，相對電極之第二子層可為選自由以下組成之群的材料：NiWTaO、NiWNbO、NiWSnO、NiWAlO、NiWSiO及其組合。相對電極之第二子層可為選自由以下組成之群的材料：NiTaO、NiNbO、NiSnO、NiAlO、NiSiO及其組合。在各種實施方

式中，相對電極之第一及第二子層可各獨立地選自由以下組成之群：
NiWO、NiWTaO、NiWNbO、NiWSnO、NiWAlO、NiWSiO、NiTaO、
NiNbO、NiSnO、NiAlO、NiSiO及其組合，其中第一子層之材料不同於
第二子層之材料。在某些實施例中，相對電極之第一及第二子層可各獨立
地選自由以下組成之群：NiWO、NiWTaO、NiWNbO、NiWSnO、
NiWAlO、NiWSiO及其組合，其中第一子層之材料不同於第二子層之材
料。在一些情況下，相對電極之第一及第二子層可各獨立地選自由以下組
成之群：NiWO、NiTaO、NiNbO、NiSnO、NiAlO、NiSiO及其組合，
其中第一子層之材料不同於第二子層之材料。

所揭示之實施例亦可展現因更高品質形態及在陽極著色材料內改良
之形態控制而引起的改良之效能。如本文所描述，相對電極材料可為結晶
的、奈米晶的、非晶形的或其某一組合。常常需要結晶度為相對低的，且
任何存在之晶體為相對小的。藉由提供呈兩個或更多個子層形式之相對電
極，在相對電極內引入一或多個額外界面(例如子層彼此接觸之界面)。此
等界面可例如歸因於核植入及相關晶粒生長效應而干擾晶體之形成。此類
效應可起到防止晶體生長得更大且限制所形成之任何晶體之尺寸的作用。
此對形態之影響可使得裝置之製造具有較少空隙或其他缺陷。

類似地，在以一或多個子層之形式沈積相對電極之情況下，子層可
起到消除下面之層中的突起/凹陷/條紋的作用。在以單一步驟以單一均質
層形式沈積相對電極層之情況下，存在於下面之層上的突起/凹陷/條紋(在
一些情況下其可來源於基板)很大程度上轉移至/穿過相對電極層。相比之
下，藉由以若干步驟(例如使用多個子層)沈積相對電極層，子層可促成較
光滑表面，因為在所沈積之各額外層存在之情況下突起/凹陷/條紋較不明

顯。藉由降低此類表面不均勻性通過裝置之層的轉移，可實現若干益處。舉例而言，密封性可得以改良，此產生改良之濕度控制。相關地，製造期間之排隊時間可減少，藉此改良通量。

在不希望受理論或作用機制限制之情況下，亦鹹信所揭示之方法可用於達成改良之對鋰在電致變色裝置內之分佈的控制。不同相對電極材料對鋰展現不同親和力，且因此相對電極材料之選擇影響鋰離子在電致變色裝置中如何分佈。藉由選擇特定材料及材料組合，可控制鋰在裝置內之分佈。在未沈積單獨之離子傳導層而製造之裝置中，鋰在裝置內之分佈可為尤其重要的。在此類實施例中，鋰在整個裝置中之分佈可影響在沈積電致變色堆疊且堆疊經進一步加工之後在電致變色與相對電極層之間的界面區中是否形成離子傳導/實質上電子絕緣區。在某些實施例中，相對電極之子層包括對鋰具有不同親和力之材料。舉例而言，與相對電極之第二(或額外)子層之材料相比，第一子層之材料可對鋰具有較高或較低親和力。

相關地，所揭示之方法可用於達成改良之對用於製造電致變色裝置之鋰的總量的控制。在各種情況下，鋰可在沈積相對電極層期間添加。在一些實施例中，鋰可在沈積相對電極之一或多個子層期間添加。在此等或其他實施例中，鋰可在沈積相對電極之後續子層之間添加。藉由控制電致變色裝置內之鋰的分佈及鋰的總量，裝置均勻性及外觀可得以改良。

使用所揭示之技術可產生之另一益處為改良之顏色及切換效能。如上文所提及，某些相對電極材料在顏色(例如更清透之清透狀態、更有吸引力之染色狀態等)、切換速度、壽命及其他特性方面展現較佳效能。然而，就一個特性而言促成高品質結果之某些材料就其他特性而言可能具有缺點。舉例而言，因展現非常透明且未著色之清透狀態而理想的材料可具

有與緩慢切換速度及/或短壽命有關之問題。在各種實施方式中，藉由將此材料與另一相對電極材料(其可能具有其自身之諸如相對更黃之清透狀態的問題)組合有可能達成具有改良特性之相對電極。與一種相對電極材料有關之缺點可藉由另一相對電極材料來緩解。

舉例而言，在一特定實施例中，第一子層/閃光層可由在清透狀態中具有可接受(但不卓越)之顏色品質的材料製成，而第二子層(及視情況存在之額外子層)可由在清透狀態中具有優良顏色品質(與閃光層之材料相比)之材料製成。顏色品質可基於材料之 a^* 及/或 b^* 值進行評估，且較高品質之顏色通常對應於接近零之 a^* 及 b^* 值，而較低品質之著色通常對應於距離零較遠之 a^* 及 b^* 值。在多個實施例中，第一及第二子層(在其清透狀態中)之 a^* 及/或 b^* 值可相差約6或至少約3。在此等或其他情況下，第一及第二子層(在其清透狀態中)之 a^* 及/或 b^* 值可相差約10或更小。

在一些情況下，閃光層可使用低濺射功率以相對高之速率沈積，而第二子層可使用更高濺射功率以相對較低速率沈積。第一子層可有助於更快地製造裝置，同時亦在形成相對電極期間保護離子傳導及/或電致變色層(例如藉由防止離子傳導及/或電致變色層暴露於在高濺射功率沈積第二子層期間所產生之高溫)，而第二子層可幫助為裝置提供高品質顏色效能。

在一些情況下，相對電極分離成多個層可通過調節膜中之膜應力產生改良之可靠性或降低之缺陷率。相對電極層內之膜應力可改良後續層之黏著或使其變差，此可在裝置經歷電壓、溫度、濕度、周圍光等之改變時影響其長期可靠性。膜應力之改變同樣可影響裝置之表觀缺陷率。在裝置沈積之前或期間存在於基板上之粒子可能引起電極層之間的短路，此導致

局部區域之著色減少。可使用缺陷緩解層(DMIL)來減少此等短路之出現，且DMIL之一些實施例需要操縱相對電極內之應力以在施加DMIL之前排出粒子。此描述於2013年2月8日申請及標題為「DEFECT-MITIGATION LAYERS IN ELECTROCHROMIC DEVICES」之美國專利申請案第13/763,505號中。多層相對電極可併有高應力初始層，其可使得粒子變形或排出，且低應力最終層可填充由所排出之粒子產生的任何開放區域。

在一些實施例中，陽極著色相對電極層(或其中之一或多個子層)為包括鎳、鎢、鉭及氧之材料。該等材料可以NiWTaO形式以任何適當組成(或在整個相對電極中組成之組合/排列)一起提供。基於鎳鎢鉭氧之材料作為陽極著色材料尤其有益，因為其在清透狀態中可特定而言為清透的或顏色中性的。許多相對電極材料甚至在其清透狀態中亦為略微染色(著色)的。舉例而言，NiWO在清透狀態中通常具有略微黃色。出於美觀性原因，在各種情況下有益的是電致變色裝置中之陰極著色與陽極著色材料當裝置在清透狀態中時均為非常清透(透明)且無色的。

另外，一些相對電極材料展現良好顏色品質(亦即，在其清透狀態中非常清透)，但不適合用於商業用途，因為材料經歷快速光學轉變之能力隨時間推移減弱。換言之，對於此等材料，光學轉變之持續時間隨裝置之壽命/使用而增加。在此情況下，新製造之窗將展現比已使用例如六個月之相同窗高之切換速度。顯示良好顏色品質但隨時間推移降低轉變速度之陽極著色相對電極材料之一個實例為氧化鎳鉭(NiTaO)。已顯示此類材料中包括鎢使隨時間推移之切換速度降低顯著減少。因此，對於陽極著色相對電極材料中之一或多者，NiWTaO為有價值之候選材料。

NiWTaO在用作陽極著色材料時可具有各種組成。在某些實施例中，可在NiWTaO之各個組分之間形成特定平衡。舉例而言，材料中之Ni:(W+Ta)之原子比可落在約1.5:1與3:1之間，例如在約1.5:1與2.5:1之間，或在約2:1與2.5:1之間。在一特定實例中，Ni:(W+Ta)之原子比在約2:1與3:1之間。Ni:(W+Ta)之原子比與(i)材料中之鎳原子與(ii)材料中之鎢與鉭原子之數目之總和的比率有關。

NiWTaO材料亦可具有特定W:Ta原子比。在某些實施例中，W:Ta之原子比在約0.1:1與6:1之間，例如在約0.2:1與5:1之間，或在約1:1與3:1之間，或在約1.5:1與2.5:1之間，或在約1.5:1與2:1之間。在一些情況下，W:Ta之原子比在約0.2:1與1:1之間，或在約1:1與2:1之間，或在約2:1與3:1之間，或在約3:1與4:1之間，或在約4:1與5:1之間。在一些實施方式中，使用特定之Ni:(W+Ta)及W:Ta原子比。涵蓋所揭示之Ni:(W+Ta)組合物及所揭示之W:Ta組合物之所有組合，不過僅某些組合明確列於本文中。舉例而言，Ni:(W+Ta)之原子比可在約1.5:1與3:1之間，其中W:Ta之原子比在約1.5:1與3:1之間。在另一實例中，Ni:(W+Ta)之原子比可在約1.5:1與2.5:1之間，其中W:Ta之原子比在約1.5:1與2.5:1之間。在另一實例中，Ni:(W+Ta)之原子比可在約2:1與2.5:1之間，其中W:Ta之原子比在約1.5:1與2:1之間，或在約0.2:1與1:1之間，或在約1:1與2:1之間，或在約4:1與5:1之間。

用於相對電極之其他示例性材料包括但不限於氧化鎳、氧化鎳鎢、氧化鎳鈮、氧化鎳鉻、氧化鎳鋁、氧化鎳錳、氧化鎳鎂、氧化鉻、氧化鐵、氧化鈷、氧化銻、氧化銻、氧化錳、普魯士藍(Prussian blue)。該等材料(例如金屬及氧)對於給定應用適當時可以不同化學計量比提供。在另

外一些實施方式中，相對電極材料可包括氧化銻鈦、氧化銻鋅、氧化鎳、鎳-鎢氧化物、氧化鈮及氧化物之混合物(例如 Ni_2O_3 與 WO_3 之混合物)。亦可使用此等氧化物之經摻雜調配物，其中摻雜物包括例如鉭及鎢及上文所列之其他元素。

因為陽極著色相對電極層含有用於當陰極著色電致變色材料在清透狀態中時在陰極著色電致變色材料中產生電致變色現象之離子，故陽極著色相對電極當其擁有大量此等離子時可具有高透射率及中性顏色。

當電荷自陽極著色相對電極移除(亦即，離子自相對電極運輸至電致變色層)時，相對電極層將自(或多或少)透明狀態轉為染色狀態。

相對電極層或其中之任何一或多個子層之形態可為結晶的、非晶形的或其某一混合物。結晶相可為奈米晶的。在一些實施例中，相對電極材料層(或其中之一或多個子層)為非晶形或實質上非晶形的。已發現在一些條件下各種實質上非晶形之相對電極與其結晶體對應物相比表現更佳。一或多種相對電極氧化物材料之非晶形狀態可通過使用以下描述之某些加工條件來獲得。雖然不希望受任何理論或機制限制，但鹹信非晶形相對電極材料(諸如鎳-鎢氧化物或鎳-鎢-鉭氧化物)係在濺射製程中由相對低能量之原子產生。低能量原子係例如在濺射製程中使用較低目標功率、較高腔室壓力(亦即，較低真空)及/或較大源與基板距離來獲得。在存在相對較高分數/濃度之重原子(例如W)之情況下，亦更可能形成非晶形膜。在所描述之製程條件下，產生了在UV/熱暴露下具有更佳穩定性的膜。實質上非晶形材料可具有一些結晶體，典型地但未必為分散於非晶形基質中之奈米晶材料。以下更詳細描述此類結晶材料之晶粒尺寸及量。

在一些實施例中，相對電極或其中之任何子層之形態可包括微晶

的、奈米晶及/或非晶形相。舉例而言，相對電極可為例如具有奈米晶體分佈於其中之非晶形基質的材料。在某些實施例中，奈米晶體構成相對電極材料之約50%或更少、相對電極材料之約40%或更少、相對電極材料之約30%或更少、相對電極材料之約20%或更少或相對電極材料之約10%或更少(視實施例而定按重量計或按體積計)。在某些實施例中，奈米晶體具有小於約50 nm、在一些情況下小於約25 nm、小於約10 nm或小於約5 nm之最大直徑。在一些情況下，奈米晶體具有約50 nm或更小或約10 nm或更小或約5 nm或更小(例如約1-10 nm)之平均直徑。

在某些實施例中，需要具有如下奈米晶體尺寸分佈，其中至少約50%之奈米晶體具有與平均奈米晶體直徑在1個標準偏差內的直徑，例如其中至少約75%之奈米晶體具有與平均奈米晶體直徑在1個標準偏差內的直徑，或其中至少約90%之奈米晶體具有與平均奈米晶體直徑在1個標準偏差內的直徑。

已發現包括非晶形基質之相對電極材料與相對更具結晶性之相對電極材料相比傾向於更有效地起作用。在某些實施例中，一種材料/添加物可形成可發現基礎陽極著色材料之晶疇的主體基質。在各種情況下，主體基質為實質上非晶形的。在某些實施例中，在相對電極中僅結晶結構係由呈例如氧化物形式之基礎陽極著色電致變色材料形成。呈氧化物形式之基礎陽極著色電致變色材料之一個實例為氧化鎳鎢。添加物可有助於形成不實質上為結晶體的非晶形主體基質，但其併入基礎陽極著色電致變色材料之晶疇(例如在一些情況下為奈米晶體)。一種示例性添加物為鉬。在其他實施例中，添加物與陽極著色基礎材料一起形成具有共價及/或離子鍵合之化合物。該化合物可為結晶的、非晶形的或其組合。在其他實施例中，

陽極著色基礎材料形成添加物之晶疇以離散相或囊形式存在之主體基質。舉例而言，某些實施例包括具有第一材料之非晶形基質的非晶形相對電極，其中第二材料(亦為非晶形的)以囊(例如具有本文關於分佈在整個非晶形基質中之結晶材料所描述之直徑的囊)的形式分佈於整個第一材料中。

在多個實施例中，相對電極層內之子層可具有不同結晶度。舉例而言，第一子層可與相對電極之第二(或額外)子層相比更具結晶性、更不具結晶性或具約同等結晶性。舉例而言，第一子層可與第二(或額外)子層相比具有更大、更小或約相等之平均晶體尺寸。與第二(或額外)子層相比，第一子層亦可具有更大、更小或約相等比例之結晶材料。

在一些實施例中，相對電極之厚度為約50 nm至約650 nm。在一些實施例中，相對電極之厚度為約100 nm至約400 nm，有時在約150 nm至300 nm範圍內，或在約200 nm至300 nm之間。相對電極層之厚度亦為實質上均勻的。在一個實施例中，實質上均勻之相對電極層僅在各個上述厚度範圍內變化約 $\pm 10\%$ 。在另一實施例中，實質上均勻之相對電極層僅在各個上述厚度範圍內變化約 $\pm 5\%$ 。在另一實施例中，實質上均勻之相對電極層僅在各個上述厚度範圍內變化約 $\pm 3\%$ 。

在相對電極層中在清透狀態期間(及相應地在電致變色層中在染色狀態期間)所擁有且可用於驅動電致變色轉變之離子的量取決於層之組成以及層之厚度及製造方法。電致變色層與相對電極層能夠支持每平方公分之層表面積大約幾十毫庫侖之可用電荷(呈鋰離子及電子形式)。電致變色膜之電荷容量為藉由施加外加電壓或電位每單位面積及單元厚度之膜可可逆地裝載及卸載之電荷的量。在一個實施例中， WO_3 層具有約30與約150毫

庫侖/平方公分/微米之間的電荷容量。在另一實施例中， WO_3 層具有約50與約100毫庫侖/平方公分/微米之間的電荷容量。在一個實施例中，相對電極層具有約75與約200毫庫侖/平方公分/微米之間的電荷容量。在另一實施例中，相對電極層具有約100與約150毫庫侖/平方公分/微米之間的電荷容量。

相對電極層及/或電致變色裝置當考慮其中之所有層/子層時可具有特定特性。舉例而言，在一些實施例中，當相對電極在其最清透狀態中時(當相對電極保持在其最陰極電位且離子完全駐留在裝置之相對電極層中時)，相對電極將具有在約2-10之間或在約4-6之間的 b^* 值。根據所揭示之實施例製造的電致變色裝置當裝置在其最清透狀態中時可具有在約6-14之間或在約9-12之間的 b^* 值。此等值將可能由相對電極層以及電致變色層引起之顏色考慮在內。根據所揭示之技術製造的電致變色窗當電致變色窗在其最清透狀態中時可具有在約6-14之間或在約9-12之間的 b^* 值。此類窗之 b^* 值可小於10。在各種情況下，根據所揭示之實施例的電致變色裝置及/或電致變色窗當裝置或窗在其最清透狀態中時可具有約14或14以下、12或12以下或10或10以下之透射 b^* 值。此等值將可能由相對電極層、電致變色層、基板(例如玻璃等)、傳導氧化層及存在於窗中之任何其他層引起的顏色考慮在內。

類似地，相對電極層及/或電致變色裝置當在其最清透狀態中時可具有特定透射率。在一些實施例中，相對電極層當在其最清透狀態中時將具有至少約65%之可見光透射率。如本文所揭示之電致變色裝置當在其最清透狀態中時可具有至少約55%之可見光透射率。如本文所揭示製造之電致變色窗當在其最清透狀態中時可具有至少約50%之可見光透射率。

在某些實施例中，如關於相對電極層所描述，電致變色層可以兩個或更多個子層形式實現。與子層之間的差異有關之細節以及與層內變化有關之細節亦可適用於電致變色層(替代相對電極層，或除相對電極層之外)。

與EC裝置內變化之組成有關之其他態樣

以上論述大部分集中於包括具有異質組成之相對電極層的實施例。相對電極之組成就其中之金屬而言常常為異質。或者或此外，相對電極(或電致變色裝置中之另一層/區)可經製造以包括就另一元素(諸如氧)而言異質之組成。在多個實施例中，舉例而言，電致變色及/或相對電極層可經沈積以包括富氧部分。富氧部分(在一些情況下，提供此部分作為不同子層，而在其他情況下，不提供不同子層)可與其他電極層接觸(例如電致變色層之富氧部分可與相對電極層直接接觸進行沈積，且/或相對電極層之富氧部分可與電致變色層直接接觸進行沈積)。電致變色及/或相對電極層之異質結構可促進在此兩個層之間形成界面區，其中(在進一步加工後)界面區充當離子傳導及實質上電子絕緣之區域。界面區本身就組成及/或形態而言可為異質的。

一般說來，在某些實施例中，界面區可具有包括由不同相及/或組成表示之至少兩種離散組分的異質結構。另外，界面區可在此兩種或更多種離散組分諸如離子導電材料及電致變色材料(例如鎢酸鋰與氧化鎢之混合物)中包括梯度。該梯度可提供例如可變之組成、微觀結構、電阻率、摻雜物濃度(例如氧濃度)、化學計量、密度及/或晶粒尺寸方案。該梯度可具有許多不同形式之轉變，包括線性轉變、S形轉變、高斯轉變等。

因為界面區可由電致變色及/或相對電極層之一部分形成，故此等層

亦可經沈積以包括此類異質結構。

在某些實施方式中，可提供電致變色堆疊作為分級電致變色元件。EC元件在EC層與IC層之間或IC層與CE層之間不具有突然轉變，而是為具有EC區之單層分級組成，該EC區轉變為IC區(界面區)，該IC區轉變為CE區。由於EC元件為具有分級組成之單層，故EC元件可以包括以下彼等之許多方式加以描述。以下描述意在說明EC元件之某些實施例。

一個實施例為單層分級組成之EC元件，其分別包括EC區、IC區及CE區。在一個實施例中，EC元件為純固態的及無機的。單一EC元件可以許多方式加以描述，以便理解其所包含之分級組成。在多個實施例中，單層分級組成EC元件在EC/IC之間或IC/CE之間不具有突變邊界。更確切地說，此等界面兩者之特徵均為如本文所論述之分級組成。在一些情況下，單層分級組成EC元件在元件之所有區具有連續可變組成。在其他情況下，元件具有組成恆定之至少一個區或至少兩個區。圖4G-4I為可如何度量一種類型之EC元件之組成的實例。在此等特定實例中，EC元件之EC區包括第一過渡金屬；IC區包括鹼金屬，而CE區包括混合過渡金屬氧化物。可在EC及CE區之後形成之IC區係彼此接觸進行沈積。在一特定實例中，混合過渡金屬氧化物包括第一過渡金屬及額外過渡金屬，而在其他實例中，混合過渡金屬氧化物不包括第一過渡金屬。在一些裝置中，圖4G-4I描述相同EC元件，但以不同方式進行。此等方式各自例示可如何描述根據本文所描述之實施例的許多EC元件。在此實例中，圖中所展示組分中的一些存在於整個分級組成中，一些則不。舉例而言，一種過渡金屬自EC區，通過CE區以顯著濃度連續地存在於整個裝置中。本發明不限於此方式。在一些實施例中，該等組分中的一些或全部至少以某一最低量(或

甚至大量)存在於整個EC元件中。在某些實例中，在圖4G-4I範圍內，各組分在EC元件之各區中具有至少一些存在。

參考圖4G，EC元件係以構成其之元素組分隨存在該等組分之區EC、IC或CE而變之莫耳分數加以描述。自起點開始且在圖形上自左向右移，在EC區中，存在與第一過渡金屬(TM₁)相比較高莫耳分數之氧(O)。舉例而言，此可表示氧與鎢比率為約3:1之氧化鎢。再向右移，在EC區中之某處第一過渡金屬之莫耳分數開始下降。在CE區中之一些點，氧及第一過渡金屬之莫耳分數齊平。舉例而言，此可表示在CE區中具有穩定組成之氧化鎢鎢。在此實例中，第二過渡金屬(TM₂)存在於整個EC元件中，在此特定實例中，在CE區中具有比EC元件之其他區高之莫耳分數。另外，鹼金屬(M_鹼)存在於EC元件中。出於本說明書之目的，「鹼金屬」意在涵蓋中性元素鹼金屬與其陽離子兩者，其例如結合於材料基質中或未結合且因此能夠在裝置操作期間嵌入/運輸。在此實例中，鹼金屬在IC區中具有最高莫耳分數。此可對應於在一個實例中存在於此區域中之鎢酸鋰的鋰。如圖4G中所示，在IC區中氧濃度亦可為最高的。此高氧濃度可為在IC區中沈積材料相對於氧超化學計量之結果。在某些實施例中，IC區之材料可包括超化學計量(相對於氧)形式之在EC區及/或CE區中之材料。重要的是注意到，展示於圖4G中之莫耳分數的組分為固定於EC元件中之彼等組分，例如鹼金屬組分不包括可移動鋰離子，該等可移動的鋰離子可用於驅使EC元件著色或漂白(因此，離子為可移動的且其在EC元件中之位置將視例如所施加之電荷而改變)。此實例說明可如何描述EC元件之組成。

一個實施例為包括以下之EC元件：a)第一過渡金屬，其在EC區中之組成具有比在EC區中之第二過渡金屬(若存在)高之莫耳分數，b)鹼金屬，

其在IC區中之組成具有與EC區及CE區相比較最大之莫耳分數；及c)第二過渡金屬，其在EC元件之任何區域之組成在CE區中具有其最大莫耳分數。

參考圖4H，若要考慮與關於圖4G所描述相同之EC元件之組成，但不考慮氧含量，則其為另一種描述本文所描述之實施例的方式。舉例而言，在此圖形中，y軸不為莫耳分數，而為金屬濃度；亦即，為各金屬 TM_1 、 $M_{\text{鹼}}$ 及 TM_2 在分級組成之各區中之濃度。在此實例中，第一過渡金屬及鹼金屬各自以其相對於其他兩種金屬之濃度加以描述。第二過渡金屬以其絕對濃度加以描述。參考圖4H，在EC區中，第一過渡金屬相對於其他金屬具有其最大濃度。鹼金屬在IC區中相對於其他金屬具有其最大濃度。第二過渡金屬在CE區中具有其最大(絕對)濃度。在此實例中， TM_1 及 TM_2 在CE區中具有實質上相同之濃度，例如此可表示NiWO。

一個實施例為EC元件，包括：a)第一過渡金屬，其在EC區中相對於EC元件中之其他金屬具有最大濃度，b)鹼金屬，其在IC區中相對於EC元件中之其他金屬具有最大濃度，及c)第二過渡金屬，其在EC元件之CE區中具有其絕對最大濃度。

圖4I描述與關於圖4G及4H所描述相同之EC元件之組成，但看構成各區之實際組成，例如化合物。舉例而言，在此圖形中y軸為在具有分級組成之各區中以下各化合物之組成%：第一過渡金屬之氧化物(TM_1 -氧化物)、包括鹼金屬以及第一及第二過渡金屬之氧化物混合物($M_{\text{鹼}}-TM_1-TM_2$ 氧化物混合物)及混合過渡金屬氧化物(TM_1-TM_2 氧化物)。如所提及，混合過渡金屬氧化物不需要包括第一過渡金屬(例如其可包括第二及第三過渡金屬)，但在此實例中其包括。在此實例中， TM_1 -氧化物在EC區中最豐

富，且其為EC區之主要組分。 $M_{\text{鹼}}\text{-TM}_1\text{-TM}_2$ 氧化物混合物為IC區之主要組分且 $\text{TM}_1\text{-TM}_2$ 氧化物為CE區之主要組分。注意， $M_{\text{鹼}}\text{-TM}_1\text{-TM}_2$ 氧化物混合物可包括材料基質中之超過一種化合物，例如此氧化物混合物可表示鎢酸鋰、氧化鎢及氧化鎳鎢之分級混合物。在層中EC元件之形態可變化，亦即在該等區域中之任何一者或多者中分級區域可具有非晶形部分、結晶部分及/或混合非晶形結晶部分。在一些實施例中，CE區為實質上非晶形的。

一個實施例為包括以下之EC元件：a)第一過渡金屬氧化物，其為EC區之主要組分，b)混合過渡金屬氧化物，其為CE區之主要組分，及c)包括第一過渡金屬及混合過渡金屬氧化物之混合物，該混合物為IC區之主要組分。一個實施例為包括以下之EC元件：a)第一過渡金屬氧化物，其為EC區之主要組分，b)混合過渡金屬氧化物，其為CE區之主要組分，及c)包括鹼金屬化合物、第一過渡金屬及混合過渡金屬氧化物之混合物，該混合物為IC區之主要組分。在一個實施例中，混合過渡金屬氧化物包括第一過渡金屬及選自由以下組成之群的第二過渡金屬：鎳、鈮、鈦、釩、鉻、鈾、鈷、銅、銻、鐵、錳、鋁、鈮、鈹、鐳、銻及鈦。在一個實施例中，混合過渡金屬氧化物不包括第一過渡金屬。在一個實施例中，鹼金屬為在EC元件操作期間作為可運輸離子與化合物締合或與材料基質締合之鋰陽離子。

一個實施例為一種製造電致變色裝置之方法，其包括：(a)形成包括電致變色材料之電致變色層或包括相對電極材料之相對電極層；(b)在電致變色層或相對電極層上形成中間層，其中中間層包括電致變色材料、相對電極材料及額外材料中之至少一者的富氧形式，其中額外材料包括不同

之電致變色或相對電極材料，中間層不為實質上電子絕緣的；(c)使中間層暴露於鋰；及(d)加熱所形成之堆疊以將中間層之至少一部分轉化為與中間層之區域同延之區域，該區域包括電子絕緣離子傳導材料及中間層之材料。

因為中間層可由EC及/或CE材料之富氧形式形成，故EC層及/或CE層可理解為經形成以包括異質組成(例如包括富氧部分與不富氧部分兩者)。

製造電致變色窗之方法

電致變色堆疊之沈積

如上文所提及，實施例之一個態樣為一種製造電致變色窗之方法。在廣義上，該方法包括在基板順序地沈積(i)陰極著色電致變色層，(ii)情況存在之離子傳導層，及(iii)陽極著色相對電極層，以形成堆疊，其中(a)離子傳導層將陰極著色電致變色層與陽極著色相對電極層分隔開，或(b)陰極著色電致變色層與陽極著色相對電極層物理接觸。在多個實施例中，相對電極層經沈積以就組成及/或形態而言為異質的。舉例而言，在一些情況下相對電極可經沈積以包括子層。在一些實施例中，相對電極層經沈積以包括分級組成。梯度可沿垂直於層之表面的方向。

順序沈積可採用單一整合沈積系統，該系統具有受控制之周圍環境，其中壓力、溫度及/或氣體組成獨立於整合沈積系統外之外部環境而受控制，且基板可在順序沈積電致變色層、視情況存在之離子傳導層及相對電極層期間之任何時間均不離開整合沈積系統。(以下就圖9A-9E更詳細描述維持受控制之周圍環境的整合沈積系統之實例。)氣體組成可藉由受控制之周圍環境中的各種組分之分壓來表徵。受控制之周圍環境亦可以

粒子數目或粒子密度來表徵。在某些實施例中，受控制之周圍環境含有每立方公尺少於350個粒子(具有0.1微米或更大尺寸)。在某些實施例中，受控制之周圍環境滿足1000級潔淨室(US FED STD 209E)，或100級潔淨室(US FED STD 209E)之要求。在某些實施例中，受控制之周圍環境滿足10級潔淨室(US FED STD 209E)之要求。基板可進入及/或離開滿足1000級、100級或甚至10級要求之潔淨室中之受控制之周圍環境。

典型地，但未必，將此製造方法整合至用於使用建築玻璃作為基板來製備電致變色窗之多步製程中，但方法不限於此。電致變色鏡及其他裝置可使用本文所描述之操作及途徑中之一些或全部來製造。與用於製造電致變色窗之方法有關之其他細節論述於在上文以引用之方式併入本文中的美國專利申請案第12/645,111號中。

用於沈積電致變色堆疊之方法可包括在基板上順序地沈積(i)陰極著色EC層，(ii)情況存在之IC層，及(iii)陽極著色CE層，以形成堆疊，其中(a) IC層將EC層與CE層分隔開，或(b) EC層與CE層彼此物理接觸。該方法可在單一整合沈積系統中執行，該系統具有受控制之周圍環境，其中壓力及/或氣體組成獨立於整合沈積系統外之外部環境而受控制，且基板可在各種情況下在順序沈積EC層、視情況存在之IC層及CE層期間之任何時間均不離開整合沈積系統。在一個實施例中，順序地沈積之層各自經物理氣相沈積。一般而言，電致變色裝置之層可藉由包括以下(僅舉幾個例子)之各種技術來沈積：物理氣相沈積、化學氣相沈積、電漿增強化學氣相沈積及原子層沈積。如本文所用，術語物理氣相沈積包括此項技術中公認之PVD技術之整個範圍，包括濺射、蒸發、燒蝕及類似技術。

圖5展示用於形成電致變色堆疊之方法720的一個實施例。首先，在

基板上沈積陰極著色EC層(製程722)，然後可沈積視情況存在之IC層(製程724) (如上文所提及，在某些實施例中，省去IC層，且因此省去製程724)，然後可沈積異質陽極著色CE層(製程726)。可在一些情況下以兩個或更多個步驟沈積異質CE層。舉例而言，在CE層包括子層之情況下，可以不同方法/步驟沈積各個子層。相反順序之沈積亦為一實施例，亦即，其中首先沈積CE層，然後視情況存在之IC層且然後EC層。在一個實施例中，電致變色層、視情況存在之離子傳導層及相對電極層中之每一者均為固相層。在此等或其他實施例中，電致變色層、視情況存在之離子傳導層及相對電極層中之每一者均可僅包括無機材料。

應瞭解，雖然某些實施例係以相對電極層、離子導體層及電致變色層加以描述，但此等層中之任何一者或多者可由一或多個子層組成，該一或多個子層可具有不同組成、尺寸、形態、電荷密度、光學特性等。另外，裝置層中之任何一者或多者可具有分級組成或分級形態，其中組成或形態分別在層厚度之至少一部分內發生變化。

本文中之許多實施例係在包括異質組成及/或形態之相對電極層之背景下呈現。所描述之異質相對電極層可與包括具有不同組成及/或形態之分級及/或子層的其他層或區(例如電致變色層、EC層接觸CE層之界面區等)結合使用。

在一個實例中，氧、摻雜物或電荷載體之濃度至少在製造給定層時在該層內變化。在另一實例中，層之形態自結晶體變化至非晶形。此類分級組成或形態可經選擇以影響裝置之功能特性。在一些情況下，可添加額外層至堆疊中。在一個實例中，在一個或兩個TCO層與EC堆疊之間插入散熱層。散熱層由具有高導熱率之材料製成且因此可使熱量有效地穿過堆

疊擴散。

另外，如上文所描述，某些實施例之電致變色裝置利用離子經由離子傳導層在電致變色層與相對電極層之間的移動。在一些實施例中，以最終嵌入堆疊之一或多個層的形式將此等離子(或其中性前驅體)引入堆疊。此類層可在沈積堆疊中之其他層(例如EC層、IC層、CE層)之前、期間及/或之後沈積。或者(或此外)，可以在為沈積電極而執行之步驟之間進行的中間步驟的形式執行一或多個鋰化步驟。舉例而言，可藉由沈積第一子層，隨後在其上沈積鋰，且然後藉由沈積一或多個額外子層而結束來沈積相對電極層。在一個實施例中，依次沈積第一子層(視情況為閃光層)及第二子層，隨後鋰化，然後在第二子層上沈積第三子層。在另一實施例中，依次沈積第一子層(視情況為閃光層)及第二子層，然後在第二子層上沈積第三子層，然後將鋰沈積於第三子層上。在一些實施例中，在第三子層上沈積DMIL或蓋層。

相較於在鋰化之後沈積子層，在鋰化之前沈積子層可具有相同或不同之組成及/或形態。鋰化亦可在沈積單一子層期間執行，例如子層之材料包括過量鋰，使得彼子層之沈積提供例如對於電致變色裝置堆疊之其餘部分而言充足的鋰。此結果可例如藉由共濺射鋰與子層材料或在子層材料已包括鋰之情況下達成。此類途徑可具有某些優點，諸如更好地將鋰與氧化銦錫(ITO)或導電層之其他材料分離，此改良黏著且防止不希望之副反應。

在一些實施例中，離子係與電致變色層、離子傳導層及相對電極層中之一或多者並行地引入堆疊。在一個實施例中，在使用鋰離子之情況下，鋰係例如與用於製備堆積層中之一或多者之材料一起濺射或作為包括

鋰之材料的一部分(例如藉由採用氧化鋰鎳鎢鈹或另一含鋰材料之方法)而濺射。在一個實施例中，IC層係經由濺射氧化鋰矽鋁靶而沈積。在另一實施例中，Li係與矽鋁一起共濺射以達成所需膜。

再次參考圖5中之製程722，在一個實施例中，沈積電致變色層包括沈積 WO_x ，例如其中 x 小於3.0且至少為約2.7。在此實施例中， WO_x 具有實質上奈米晶形態。在一些實施例中，電致變色層係沈積至約200 nm與700 nm之間的厚度。在一個實施例中，沈積電致變色層包括自含鎢靶濺射鎢。用於形成 WO_x 電致變色層之特定沈澱條件進一步論述於美國專利申請案第12/645,111號中，該專利申請案係在上文以引用之方式併入本文中。

應瞭解，雖然EC層之沈積係以自靶濺射加以描述，但在一些實施例中採用其他沈積技術。舉例而言，可採用化學氣相沈積、原子層沈積及類似技術。如熟習此項技術者所已知，此等技術中之每一者以及PVD具有其自己之材料源形式。

再次參考圖5 (操作724)，EC層一經沈積，即可沈積視情況存在之IC層。藉由鋰離子嵌入進行操作之電致變色裝置非常適合於建築窗要求之條件。適合之鋰離子導體層材料包括矽酸鋰、矽酸鋰鋁、氧化鋰、鎢酸鋰、硼酸鋰鋁、硼酸鋰、矽酸鋰鋅、鈮酸鋰、矽硼酸鋰、磷矽酸鋰、氮化鋰、氧氮化鋰、氟化鋰鋁、鋰磷氧氮化物(LiPON)、鈦酸鋰鏷(LLT)、氧化鋰鈹、氧化鋰鋅、鋰矽碳氧氮化物(LiSiCON)、磷酸鋰鈦、氧化鋰鍺鈮、氧化鋰鋅鍺及允許鋰離子穿過同時具有高電阻(阻止穿過其之電子移動)之其他陶瓷材料。用於原位形成IC層之特定沈積條件進一步論述於美國專利申請案第12/645,111號及美國專利第9,261,751號中，該等專利各自在上文

以引用之方式併入本文中。在某些實施例中，沈積離子傳導層包括沈積離子傳導層至約10與100 nm之間的厚度。

再次參考圖5 (操作726)，在沈積視情況存在之IC層之後，沈積陽極著色CE層。在省去IC層之一些實施例中，操作726可在操作722之後。如上文所描述，陽極著色CE層可經沈積以包括異質組成及/或形態。在各種情況下，操作726涉及沈積陽極著色相對電極材料之兩個或更多個子層。如上文所描述，此等子層中之一者可為閃光層。在此等或其他情況下，相對電極可經沈積以包括分級組成。

在一個實施例中，沈積相對電極層包括沈積鎳-鎢-鉭氧化物(NiWTaO)層或子層。在一特定實施例中，沈積相對電極層包括在含氧環境中對包括鎳及/或鉭中約30% (按重量計)至約70%之鎢的靶進行濺射，以產生氧化鎳鎢鉭層(鉭係由適當組成之鎢/鎳/鉭靶或由另一靶或通過諸如蒸發鉭源之另一源來提供)。在另一實施例中，靶為鎳(及/或鉭)中約40%與約60%之間的鎢，在另一實施例中，為鎳(及/或鉭)中約45%及約55%之間的鎢，且在另一實施例中，為鎳(及/或鉭)中約51%鎢。

在陽極著色相對電極層包括NiWTaO層或子層的某些實施例中，可使用許多沈積靶或靶組合來沈積NiWTaO材料。舉例而言，可使用鎳、鎢及鉭之個別金屬靶。在其他情況下，靶中之至少一者包括合金。舉例而言，鎳-鎢之合金靶可與金屬鉭靶一起使用。在另一情況下，鎳-鉭之合金靶可與金屬鎢靶一起使用。在另一情況下，鎢-鉭之合金可與金屬鎳靶一起使用。在另一情況下，可使用含有鎳-鎢-鉭材料之合金靶。此外，可以氧化物形式提供所列靶中之任一者。時常地，濺射在氧存在下發生，且此類氧併入材料中。可替代地或除含氧濺射氛圍之外，使用含有氧之濺射

靶。

用於形成陽極著色相對電極材料之濺射靶可具有允許按本文所描述之組成中之任一者形成相對電極層或子層的組成。另外，用於形成陽極著色相對電極材料之濺射靶可以允許按需要形成材料例如以如本文所描述形成異質相對電極層(例如具有異質組成、異質形態、子層、分級組成等)之方式加以安置。在一個使用單一濺射靶來形成NiWTaO材料之實例中，濺射靶可具有匹配本文所揭示之NiWTaO材料中之任一者之組成的組成。在其他實例中，使用濺射靶之組合且組合靶之組成允許以本文所揭示之NiWTaO組合物(或其他相對電極材料)中之任一者進行沈積。

在一個實施例中，當形成CE (或其中之子層)時所用之氣體組成含有約30%與約100%之間的氧，在另一實施例中約75%與約100%之間的氧，在另一實施例中約95%與約100%之間氧，在另一實施例中約100%氧。在一個實施例中，用於濺射CE靶之功率密度在約2瓦特/cm²與約50瓦特/cm²之間(基於所施加之功率除以靶之表面積進行測定)；在另一實施例中在約5瓦特/cm²與約20瓦特/cm²之間；及在另一實施例中在約8瓦特/cm²與約10瓦特/cm²之間，在另一實施例中在約8瓦特/cm²。在一些實施例中，為實現濺射而遞送之功率係經由直流電(DC)提供。在其他實施例中，使用脈衝DC/AC反應濺射。在一個實施例中，在使用脈衝DC/AC反應濺射之情況下，頻率在約20 kHz與約400 kHz之間，在另一實施例中在約20 kHz與約50 kHz之間，在另一實施例中在約40 kHz與約50 kHz之間，在另一實施例中為約40 kHz。

在一個實施例中，沈積站或腔室中之壓力在約1與約50毫托之間，在另一實施例中在約20與約40毫托之間，在另一實施例中在約25與約35毫

托之間，在另一實施例中為約30毫托。在一些情況下，使用例如氬及氧濺射氧化鎳鎢NiWO陶瓷靶。在一個實施例中，NiWO為約15% (原子)與約60%之間的Ni；約10% 與約40%之間的W；及約30% 與約75%之間的O。在另一實施例中，NiWO為約30% (原子)與約45%之間的Ni；約10% 與約25%之間的W；及約35% 與約50%之間的O。在一個實施例中，NiWO為約42% (原子) Ni、約14% W及約44% O。在另一實施例中，沈積相對電極層包括沈積相對電極層至約150與350 nm之間的厚度；在另一實施例中為約200與約250 nm之間厚。以上條件可以彼此之任何組合用於實現異質相對電極層之沈積。

用於形成CE層之各部分的濺射製程可利用一或多個濺射靶。可使用不同濺射靶來形成多種CE材料。一般而言，用於形成CE層之濺射靶包括要存在於所沈積之CE層中的元素(加上視情況提供於靶本身中及/或由濺射氣體提供之氧)。在一些情況下，CE層之元素全部一起提供於單一靶中。在其他情況下，除氧外CE層之所有元素係一起提供於單一靶中。在其他情況下，不同濺射靶可包括不同材料，且靶可一起使用以形成所需CE材料。本文關於濺射靶之論述大部分係在形成NiWTaO材料之情形下。然而，本文之教示適用於形成所揭示之材料中的任一者，只要所提供之靶包括適當組成之適當元素即可。

在一個使用一個濺射靶來形成NiWTaO層之實例中，靶可包括鎳、鎢及鉭。在一些情況下，濺射靶亦包括氧。在一些情況下，可提供多個靶，且靶之組成彼此相同或不同。在形成NiWTaO層之情形下的一個實例中，鎳、鎢及鉭材料中之至少一者可提供於單獨之靶中。類似地，在使用一個濺射靶來形成NiWO層之情況下，靶可包括鎳及鎢，視情況加上氧。

鎳及鎢亦可提供於單獨之靶中。其他CE材料可類似地使用彼此相比可具有相同或不同組成之一或多個靶來沈積。

濺射靶可包括柵格或其他重疊形狀，其中柵格之不同部分包括不同相關材料(例如在形成NiWTaO層或子層之情形下，柵格之某些部分可包括元素鎳、元素鎢、元素鉭、鎳-鎢合金、鎳-鉭合金及/或鎢-鉭合金)。在一些情況下，濺射靶可為相關材料之合金(例如在形成NiWTaO層或子層之情形下，可以合金形式提供鎳、鎢及鉭中之兩者或更多者)。在使用兩個或更多個濺射靶之情況下，各濺射靶可包括相關材料中之至少一者(例如在形成NiWTaO層或子層之情形下，各靶中可存在至少一種元素及/或合金形式之鎳、鎢及/或鉭，其中之任一者可以氧化物形式提供)。在一些情況下，濺射靶可重疊。在一些實施例中，濺射靶亦可旋轉。如所提及，相對電極層典型地為氧化物材料。氧可作為濺射靶之一部分及/或濺射氣體而提供。在某些情況下，濺射靶為實質上純之金屬，且濺射係在氧存在下進行以形成氧化物。

在一個實施例中，為正規化CE層之沈積速率，使用多個靶，以便排除對用於增加沈積速率之不適當地高之功率(或其他對所需製程條件之不適當調節)的需要。在一個實施例中，CE靶(陰極或源)與基板表面之間的距離在約35 mm與約150 mm之間；在另一實施例中在約45 mm與約130 mm之間；且在另一實施例中在約70 mm與約100 mm之間。

如所提及，在一些情況下可使用一或多個旋轉靶。在各種情況下，旋轉靶可包括內部磁鐵。圖6A呈現旋轉靶900之視圖。旋轉靶900內部為磁鐵902，其(當向靶供給適當功率時)使得材料濺射離開濺射錐體906 (濺射錐體有時亦稱為濺射電漿)中之靶表面904。磁鐵902可沿濺射靶900之

長度延伸。在多個實施例中，磁鐵902可經定向徑向地向外延伸，使得所得濺射錐體906自濺射靶900沿與靶表面904垂直之方向(該方向係沿濺射錐體906之中心軸線量測，其典型地對應於濺射錐體906之平均方向)射出。濺射錐體906當自上方觀察時可為v形的，且可沿靶900之高度(或磁鐵902之高度，若其不與靶900之高度相同)延伸。旋轉靶900內部之磁鐵902可為固定的(亦即，雖然靶900之表面904旋轉，但靶900內之磁鐵902不旋轉)，使得濺射錐體906亦為固定的。描繪於濺射錐體906中之小圓圈/點表示自濺射靶900射出之濺射材料。旋轉靶可按需要與其他旋轉靶及/或平面靶組合。

在一個實施例中，使用兩個旋轉靶來沈積NiWTaO陽極著色CE層(或陽極著色CE層內之子層)：第一靶包括鎳及鎢，而第二靶包括鉭(任一者或兩者視情況呈氧化物形式)。圖6B呈現用於以此方式沈積陽極染色層或子層之沈積系統之自上而下的視圖。鎳鎢靶910及鉭靶912各自包括內部磁鐵914。磁鐵914朝向彼此形成角度，使得分別來自鎳鎢靶910及鉭靶912之濺射錐體916及918重疊。圖6B亦顯示基板920在靶910及912前面經過。如所示，濺射錐體916及918在其撞擊基板920處緊密重疊。在一些實施例中，來自各個濺射靶之濺射錐體可彼此緊密重疊(例如當沈積於基板上時僅單一濺射錐體到達之不重疊區域小於任一濺射錐體所到達之總面積的約10%，例如小於約5%)。在其他實施例中，濺射錐體可在更大程度上彼此叉開，使得濺射錐體中之任一者或兩者具有任一濺射錐體所到達之總面積的至少約10% (例如至少約20%或至少約30%或至少約50%)的不重疊區域。

在類似於圖6B中所示之實施例的亦在形成NiWTaO CE層(或子層)之

情形下呈現的實施例中，一個濺射靶為鎢，而另一個為鎳與鉭之合金(任一個或兩個靶視情況呈氧化物形式)。類似地，一個濺射靶可為鎳，而另一個可為鎢與鉭之合金(任一個或兩個靶視情況呈氧化物形式)。在一相關實施例中，使用三個濺射靶：鉭靶、鎳靶及鎢靶(其中之任一者可視情況呈氧化物形式)。來自三個靶中之每一者的濺射錐體可適當時藉由與磁鐵形成角度而重疊。另外，可使用遮擋、格柵及/或其他額外電漿成形元件來幫助形成適當的血漿混合物以形成NiWTaO。類似地，在可使用其他陽極著色相對電極材料、包括元素金屬、合金及/或氧化物之靶的任何組合之情形下，假定靶包括要併入所形成之相關層或子層之材料(除了氧)。

各種濺射靶設計、定向及實施方式進一步論述於美國專利第9,261,751號中，該專利在上文以引用之方式併入本文中。

濺射離開濺射靶之材料的密度及定向/形狀取決於多種因素，包括例如用於產生濺射電漿之磁場形狀及強度、壓力及功率密度。相鄰靶之間的距離以及各靶與基板之間的距離亦會影響濺射電漿將如何混合及所得材料如何沈積於基板上。

在某些實施例中，提供兩種不同類型之濺射靶以沈積電致變色堆疊中之單一層或子層：(a)一級濺射靶，其將材料濺射至基板上，及(b)二級濺射靶，其將材料濺射至一級濺射靶上。一級及二級濺射靶可包括在沈積層中達成所需要組成之金屬、金屬合金及金屬氧化物之任何組合。在一個特定實例中，在NiWTaO相對電極材料之情形下，一級濺射靶包括鎳與鎢之合金，而二級濺射靶包括鉭。在另一實例中，一級濺射靶包括鉭，而二級濺射靶包括鎳與鎢之合金。此等濺射靶可一起使用以沈積NiWTaO之陽極染色層(或子層)。亦可適當時使用合金(例如鎳-鉭、鎢-鉭及其他金屬之

合金)及金屬(例如鎳、鎢及其他金屬)之其他組合以形成NiWTaO或其他所需材料。可以氧化物形式提供任何濺射靶。

當使用一級與二級濺射靶時許多不同構造均為可能的。圖7A及7B呈現用於沈積多組分陽極著色相對電極材料之沈積站之一個實施例的自上而下之視圖。雖然係在沈積相對電極材料之特定情形下呈現，本文所論述之濺射靶組態可用於沈積電致變色堆疊中之任何材料，前提條件為靶具有適合用於沈積堆疊中之所需材料的組成。提供一級濺射靶1001及二級濺射靶1002，其各自具有內部磁鐵1003。此實例中之各濺射靶為旋轉濺射靶，不過同樣可使用平面或其他形狀之靶。靶可沿相同方向或沿相反方向旋轉。如圖7A中所示，當在兩個靶之間不存在基板1004時，二級濺射靶1002將材料濺射至一級濺射靶1001上。此舉將材料自二級濺射靶1002沈積至一級濺射靶1001上。然後，如圖7B中所示，當基板1004移至兩個靶之間的位置時，自二級濺射靶1002之濺射停止且開始自一級濺射靶1001濺射至基板1004上。

當材料濺射離開一級濺射靶1001且沈積至基板1004上時，沈積材料包括分別源於一級與二級濺射靶1001與1002之材料。事實上，此方法涉及在一級濺射靶1001上原位形成混合濺射靶表面。此方法之一個優點為來自二級濺射靶1002之材料的新鮮塗層定期沈積於一級濺射靶1001之表面上。然後混合材料一起遞送至基板1004。在一特定實例中，在形成NiWTaO相對電極材料之情形下，一級與二級濺射靶各自可包括視情況呈氧化物形式之鈹、鎢、鎳及/或其合金之任何組合。

在圖7C中所示之一相關實施例中，二級濺射靶1022安置於一級濺射靶1021後面，且基板1024在一級濺射靶1021前面經過，使得其不阻斷兩

個靶1021與1022之間的視線。濺射靶各自可包括磁鐵1023。在此實施例中，不需要定期停止由二級濺射靶1021至一級濺射靶1022上之濺射。替代地，此類濺射可連續地進行。在一級濺射靶1021位於基板1024與二級濺射靶1022之間(例如在二級濺射靶1022與基板1024之間無視線)的情況下，一級濺射靶1021將旋轉，使得沈積至一級濺射靶1021上之材料可濺射至基板1024上。在二級濺射靶1022之設計中存在更多靈活性。在一相關實施例中，二級濺射靶可為平面的或其他非旋轉靶。在使用兩個旋轉靶之情況下，靶可沿相同方向或沿相反方向旋轉。

在類似實施例中，二級濺射靶(例如圖7A-7C中之二級靶)可用另一二級材料源代替。二級材料源可通過不是濺射之手段將材料提供至一級濺射靶。在一個實例中，二級材料源提供蒸發材料至一級濺射靶。蒸發材料可為所沈積之層的任何組分。在各個實例中，蒸發材料為元素金屬或金屬氧化物。蒸發材料之特定實例包括鈮、鎢及鎳，其可用於形成NiWTaO陽極著色相對電極材料。在一個實施例中，元素鈮係蒸發至包括鎳與鎢之混合物及/或合金之一級濺射靶上。亦可以此方式提供其他材料以形成其他組合物之層或子層。在二級材料源提供蒸發材料之情況下，二級材料源可相對於一級濺射靶及基板在任何位置提供。在一些實施例中，提供二級材料源，使得其在一級濺射靶後面且主要沈積於一級濺射靶上，很像圖7C中所示之構造。

在使用一級與二級濺射靶之情況下，二級濺射靶可在與一級濺射靶之電位(其已為陰極的)相比為陰極之電位下操作。或者，靶可獨立操作。另外，不管相對靶電位如何，自二級靶射出之中性物質將沈積於一級靶上。中性原子將為通量之一部分，且其不管相對電位如何均將沈積於陰極

一級靶上。

在多個實施例中，可使用反應濺射來沈積電致變色堆疊中之一或多種材料。圖8為顯示在固定功率下濺射靶之濺射沈積速率隨氧濃度而變之圖。如圖8中所示，存在與靶已暴露於/在其中操作之氧濃度型態有關的強滯後效應。舉例而言，當自低氧濃度開始且增加至較高氧濃度時，沈積速率保持相當高，直至氧濃度到達濺射靶形成不能足夠快速地自靶移除之氧化物的點為止。在此點上，沈積速率下降，且濺射靶基本上形成金屬氧化物靶。在所有其他條件相同之情況下，氧化物靶之沈積速率通常比金屬靶之沈積速率低得多。圖8中之相對高沈積速率區域對應於金屬沈積方案，而相對低沈積速率區域對應於金屬氧化物沈積方案。當靶最初暴露於高氧濃度/在高氧濃度下操作，然後暴露於相對較低濃度/在相對較低濃度下操作時，沈積速率保持相當低，直至氧濃度到達沈積速率突然上升至更高水準之點時為止。如圖8中所示，使此等改變發生之氧濃度視氧濃度為增加或降低而不同。使方案改變發生之確切氧濃度可藉由改變靶功率密度及內部磁鐵1003之磁場強度來加以控制。舉例而言，與濺射非常低通量之金屬原子之靶相比，若一個靶自表面濺射實質上較高通量之金屬原子(歸因於較高功率及/或磁場強度)，則該靶將可能保持在金屬沈積方案。可使用此類滯後效應來促進沈積製程。

在使用兩個或更多個濺射靶來沈積電致變色堆疊中之材料的某些實施例中，一個靶可以金屬沈積方案操作，而另一靶可以金屬氧化物沈積方案操作。藉由隨時間推移控制靶功率密度、內部磁鐵1003之磁場強度及各靶所暴露/在其下操作之氛圍，有可能同時以此等方案中之兩者進行操作。在一個實例中，第一鎳鎢靶暴露於相對低濃度之氧且然後來到中等水

準濃度之氧，使得其以金屬沈積方案操作。第二鉮靶暴露於相對高濃度之氧且然後來到中等水準濃度之氧，使得其以金屬氧化物沈積方案操作。然後，可將兩個靶放在一起，仍暴露於中等水準氧濃度，其中其用於在兩種方案下沈積材料至基板上(第一靶繼續在金屬沈積方案下操作，而第二靶繼續在金屬氧化物沈積方案下操作)。

在許多情況下可能不需要各靶之不同氛圍暴露。除不同歷史氧暴露之外的其他因素亦可導致靶在不同沈積方案下操作。舉例而言，靶可歸因於靶中之不同材料而具有不同滯後曲線。因此，靶也許能在不同方案下操作，即使其歷史上暴露於相同大氣氧條件且在相同大氣氧條件下操作。另外，對各靶施加之功率的量可顯著影響各靶所經歷之沈積方案。因此，在一個實例中，歸因於對各靶施加不同功率，一個靶在金屬沈積方案下操作，而另一靶在金屬氧化物沈積方案下操作。此途徑可為更容易的，因為其不需要將靶彼此分開以使得其可暴露於不同氧濃度。在滯後曲線中之不同點操作靶的一個優點為可嚴格控制沈積材料之組成。

應瞭解，雖然圖5中所展示之沈積操作之順序為第一EC層、第二IC層且最後CE層，但在多個實施例中，該順序可為反向的。換言之，當如本文所描述敘述堆疊層之「順序」沈積時，其旨在涵蓋以下「反向」順序：第一CE層、第二IC層及第三EC層，以及上文所描述之「正向」順序。正向與反向順序均可起到可靠高品質電致變色裝置之作用。另外，應瞭解，所敘述之用於沈積在此敘述之各種EC、IC及CE材料的條件不限於沈積此類材料。在一些情況下，可在相同或相似條件下沈積其他材料。此外，在某些情況下可省去IC層。另外，在一些實施例中可採用非濺射沈積條件以產生與本文所描述之彼等相同或類似之沈積材料。

由於EC及CE層各自可安全擁有之電荷的量視所用材料而變化，故可適當時控制各個層之相對厚度以匹配容量。在一個實施例中，電致變色層包括氧化鎢，且相對電極包括氧化鎳鎢鈦(提供於相對電極層或子層中)，且電致變色層與相對電極層之厚度比率在約1.7:1與2.3:1之間，或在約1.9:1與2.1:1之間(其中約2:1為一特定實例)。

如所提及，EC堆疊係在基板在製造堆疊期間之任何時候均不離開整合沈積系統之整合沈積系統中製造。在一個實施例中，亦使用基板在沈積EC堆疊及TCO層期間不離開整合沈積系統之整合沈積系統來形成第二TCO層。在一個實施例中，所有層均在基板在沈積期間不離開整合沈積系統之整合沈積系統中沈積；亦即，在一個實施例中，基板為玻璃薄片，且夾在第一與第二TCO層之間的包括EC層、視情況存在之IC層及CE層之堆疊係在玻璃上製造，其中玻璃在沈積期間不離開整合沈積系統。在此實施例之另一實施方式中，基板為具有在進入整合沈積系統之前沈積之擴散障壁的玻璃。在另一實施方式中，基板為玻璃，且擴散障壁；夾在第一與第二TCO層之間的包括EC層、視情況存在之IC層及CE層之堆疊全部沈積於玻璃上，其中玻璃在沈積期間不離開整合沈積系統。

如上文所提及，在EC、CE及/或IC層形成於基板上時，鋰可與EC、CE及/或IC層一起提供。此可涉及例如鋰與給定層之其他材料(例如鎢及氧，在一些情況下適當時加上額外或不同元素)一起共濺射。在某些實施例中，鋰係經由單獨製程遞送且允許擴散或以其他方式併入EC、CE及/或IC層。在一些實施例中，電致變色堆疊中僅單一層經鋰化。舉例而言，在一些實例中，僅陽極著色CE層(或其中之子層)經鋰化。在其他情況下，僅陰極著色EC層經鋰化。在其他情況下，僅IC層經鋰化。在其他實施例

中，EC、IC及CE層(包括子層)中之兩者或更多者經鋰化。鋰化之特定條件進一步論述於美國專利申請案第12/645,111號中，該專利申請案在上文以引用之方式併入本文中。

在一些實施例中，電致變色堆疊包括與電致變色層直接物理接觸之相對電極層或子層，其間沒有離子傳導層。在一些此類情況下，電致變色及/或相對電極層可包括與其他此等層接觸之富氧部分(例如在各種情況之下分級層的富氧子層或富氧部分)。富氧部分可包括具有比在電致變色層及/或相對電極層之其餘部分中高之氧濃度的電致變色材料或相對電極材料。根據此類設計製造之電致變色裝置進一步論述及描述於2010年4月30日申請之美國專利第8,300,298號中，該專利在上文以引用之方式併入本文中。

在所揭示之實施例的一個態樣中，提供一種製造電致變色裝置之方法，該方法包括：沈積包含陰極著色電致變色材料之電致變色層；及如下沈積相對電極層：沈積包含 $\text{Ni}_a\text{W}_b\text{A}_c\text{O}_d$ 之第一陽極染色子層，其中a、b及d大於零，沈積包含 $\text{Ni}_e\text{W}_f\text{B}_g\text{O}_h$ 之第二陽極染色子層，其中e、f及h大於零，其中c及g中之至少一者大於零，且其中A及B當存在時各自獨立地選自由以下組成之群：銀(Ag)、鋁(Al)、砷(As)、金(Au)、硼(B)、鋇(Ba)、鈹(Be)、鉍(Bi)、鈣(Ca)、鎘(Cd)、鈰(Ce)、鈷(Co)、鉻(Cr)、銅(Cu)、鎔(Eu)、鐵(Fe)、鎵(Ga)、釷(Gd)、鍺(Ge)、鈪(Hf)、汞(Hg)、銦(In)、銱(Ir)、鐳(La)、鎂(Mg)、錳(Mn)、鉬(Mo)、鈮(Nb)、釹(Nd)、銱(Os)、釷(Pa)、鉛(Pb)、鈀(Pd)、鐠(Pr)、鉕(Pm)、釷(Po)、鉑(Pt)、鐳(Ra)、錒(Re)、銑(Rh)、鈳(Ru)、銻(Sb)、釷(Sc)、硒(Se)、矽(Si)、釷(Sm)、錫(Sn)、銦(Sr)、鉭(Ta)、鉕(Tb)、鐳(Tc)、碲(Te)、釷(Th)、鈦

(Ti)、鉍(Tl)、鈾(U)、釩(V)、鎢(W)、釔(Y)、鋅(Zn)及鋇(Zr)，及將相對電極層之一或多個陽極染色子層鋰化，其中第一陽極染色子層安置於電致變色層與第二陽極染色子層之間，且其中第一及第二陽極染色子層具有不同組成。電致變色裝置可經製造以包括本文所描述之材料/材料組合/結構中之任一者。

如上文所提及，在某些實施例中，電致變色堆疊之製造係在整合沈積系統中進行。此類整合系統可允許沈積堆疊中之各個層而不會破壞真空。在其他情況下，堆疊中之一或多個層可藉由需要自受保護真空環境中移除之方法來沈積。舉例而言，在一些情況下，在真空下使用物理氣相沈積在基板上沈積一或多個層(例如陰極著色EC層)，然後自真空中移除基板，且使用溶膠-凝膠(或其他非真空)方法沈積離子導體層，且然後使基板回到真空環境以便沈積陽極著色相對電極層。溶膠-凝膠方法涉及由小分子產生固體材料。單體轉化成膠體溶液，該膠體溶液充當離散粒子或網狀聚合物之整合網狀物的前驅體。可沈積之離子導體材料之實例包括例如基於矽酸鹽之結構；矽酸鋰、矽酸鋰鋁、硼酸鋰鋁、硼酸鋰、矽酸鋰鋇、鋰酸鋰、硼矽酸鋰、磷矽酸鋰、氮化鋰、氟化鋰鋁及其他此類基於鋰之陶瓷材料；矽石或氧化矽、二氧化矽及氧化鋁。

多步熱化學條件調節

堆疊一經沈積，即可對裝置進行多步熱化學調節(MTC)製程。因此，在沈積不具有單獨離子傳導層之裝置的實施例中，此調節製程可促進裝置內形成離子傳導區。MTC製程進一步描述於在上文以引用之方式併入本文中的美國專利申請案第12/645,111號中。

在某些實施例中，可使用不同方法流程來製造電致變色裝置。替代

方法流程進一步論述於2014年6月4日申請且標題為「THIN-FILM DEVICES AND FABRICATION」之美國專利申請案第14/362,863號中，該專利申請案以全文引用之方式併入本文中。

整合沈積系統

如上文所解釋，可採用整合沈積系統在例如建築玻璃上製造電致變色裝置。如上文所描述，使用電致變色裝置來製備IGU，IGU又用於製備電致變色窗。術語「整合沈積系統」意謂用於在光學透明及半透明基板上製造電致變色裝置之設備。該設備具有多個站，其各自致力於特定單元操作，諸如沈積電致變色裝置之特定組件(或組件之部分)，以及此類裝置或其部分之清潔、蝕刻及溫度控制。該多個站經完全整合，使得上面製造電致變色裝置之基板可自一個站傳送至下一個站而不會暴露於外部環境。整合沈積系統在系統內部製程站所在之受控制周圍環境存在下操作。充分整合之系統允許更好地控制所沈積之層之間的界面品質。界面品質係指層間之黏著品質及界面區中缺少污染物以及其他因素。術語「受控制之周圍環境」意謂與諸如開放大氣環境或潔淨室之外部環境分隔開之密封環境。在受控制之周圍環境中，壓力及氣體組成中之至少一者獨立於外部環境中之條件而受控制。一般而言(不過未必)，受控制之周圍環境具有低於大氣壓之壓力；例如至少為部分真空。受控制之周圍環境中之條件可在加工操作期間保持恆定或可隨時間推移而變化。舉例而言，電致變色裝置之層可在受控制之周圍環境中在真空下沈積，且當沈積操作結束時，可用吹洗或試劑氣體回填該環境，且壓力增加至例如大氣壓，以便在另一站處進行加工，且然後重建真空以便進行下一操作等。

在一個實施例中，系統包括複數個沈積站，該複數個沈積站串聯對

齊且互連且可操作以將基板自一個站傳送至下一個站而不會使基板暴露於外部環境。該複數個沈積站包括(i)第一沈積站，其含有用於沈積陰極著色電致變色層之一或多個靶；(ii)第二(視情況存在之)沈積站，其含有用於沈積離子傳導層之一或多個靶；及(iii)第三沈積站，其含有用於沈積相對電極層之一或多個靶。在某些情況下，第二沈積站可省去。舉例而言，該設備可不包括任何用於沈積單獨離子導體層之靶。

另外，堆疊之層中之任一者可在兩個或更多個站中沈積。舉例而言，在相對電極經沈積以包括兩個或更多個子層之情況下，各個子層可在不同站中沈積。或者或此外，層內之兩個或更多個子層可在同一站內沈積，在一些情況下，使用同一站中之不同靶。在一個實例中，相對電極係在單一站中沈積且包括具有不同組合物之子層(例如NiWO子層及一或多個NiWTaO子層，不過亦可使用材料之其他組合)。具有不同組成之靶可提供在站之不同部分以按需要沈積子層。在另一實例中，相對電極可在兩個站中沈積：沈積第一相對電極材料(例如NiWO或另一陽極著色相對電極材料)之第一子層(例如薄閃光層)的第一站及沈積第二(或額外)相對電極材料(例如NiWTaO或另一陽極著色相對電極材料之一或多個子層)之一或多個額外子層的第二站。在另一實施例中，提供專用站以沈積具有不同組成之各層或子層。舉例而言，可提供第一站以沈積具有第一組合物(例如NiWO)之第一子層，可提供第二站以沈積具有第二組合物(例如包括約7%鉬之NiWTaO)之第二子層，且可提供第三站以沈積具有第三組合物(例如包括約14%鉬之NiWTaO)之第三子層。

系統亦包括含有程式指令之控制器，其用於使基板以將以下各層順序地沈積於基板上以形成堆疊之方式穿過該複數個站：(i)電致變色層，

(ii)(視情況存在之)離子傳導層，及(iii)相對電極層(如本文所描述)。在一個實施例中，該複數個沈積站可操作以使基板自一個站傳送至下一個站而不會破壞真空。在另一實施例中，該複數個沈積站經組態以在建築玻璃基板上沈積電致變色層、視情況存在之離子傳導層及相對電極層。在另一實施例中，整合沈積系統包括可操作以在處於該複數個沈積站中時將建築玻璃基板以垂直定向固持之基板固持器及運輸機構。在另一實施例中，整合沈積系統包括用於使基板在外部環境與整合沈積系統之間傳送之一或多個裝載腔(load lock)。在另一實施例中，該複數個沈積站包括用於沈積選自由以下組成之群的層之至少兩個站：陰極著色電致變色層、離子傳導層及陽極著色相對電極層。

在一些實施例中，整合沈積系統包括一或多個鋰沈積站，其各自包括含鋰靶。在一個實施例中，整合沈積系統含有兩個或更多個鋰沈積站。在一個實施例中，整合沈積系統具有用於在操作期間將個別製程站彼此隔開之一或多個隔離閥。在一個實施例中，一或多個鋰沈積站具有隔離閥。在此文獻中，術語「隔離閥」意謂在整合沈積系統中用於將在一個站中正在進行之沈積或其他製程與其他站之製程隔開的裝置。在一個實施例中，隔離閥為在整合沈積系統內在沈積鋰時嚙合之物理(固體)隔離閥。實際物理固體閥可嚙合以將鋰沈積與整合沈積系統中之其他製程或站完全或部分地隔離(或屏蔽)。在另一實施例中，隔離閥可為氣刀或遮罩，例如在鋰沈積站與其他站之間的區域上方傳送氬氣或其他惰性氣體之分壓以阻止離子流動至其他站。在另一實施例中，隔離閥可為鋰沈積站與其他製程站之間的抽空區域，使得進入抽空區域之鋰離子或來自其他站之離子移至例如廢液流中而不污染鄰近製程。此係例如經由整合沈積系統之鋰化站中的差異壓力

經由受控制之周圍環境中的流動動態來達成，使得鋰沈積與整合沈積系統中之其他製程充分地隔開。再次，隔離閥不限於鋰沈積站。

圖9A以示意性方式展示根據某些實施例之整合沈積系統800。在此實例中，系統800包括用於將基板引入系統之進樣裝載腔802，及用於將基板自系統中移出之出樣裝載腔804。裝載腔允許基板引入系統且自其中移除而不會擾亂系統之受控制之周圍環境。整合沈積系統800具有模組806，其具有複數個沈積站；EC層沈積站、IC層沈積站及CE層沈積站。在最廣泛之意義上，整合沈積系統不需要具有裝載腔，例如模組806可單獨充當整合沈積系統。舉例而言，可將基板裝載至模組806中，建立受控制之周圍環境且然後使基板經加工穿過系統內之各個站。整合沈積系統內之個別站可含有加熱器、冷卻器、各種濺射靶及用於使其移動之構件、RF及/或DC電源及電力遞送機構、蝕刻工具(例如電漿蝕刻)、氣體源、真空源、輝光放電源、製程參數監測器及傳感器、機器人、電源及類似物。

圖9B以透視圖且更詳細地展示了整合沈積系統800之區段(或簡化型式)包括內部之剖視圖。在此實例中，系統800為模組化的，其中進樣裝載腔802及出樣裝載腔804連接至沈積模組806。存在用於裝載例如建築玻璃基板825之進口810 (裝載腔804具有對應出口)。基板825由托板820支撐，其沿軌道815行進。在此實例中，托板820經由懸掛而由軌道815支撐，但托板820亦可支撐在位於設備800之底部附近的軌道或例如位於設備800之頂部與底部之間的中間位置的軌道的頂上。托板820可向前及/或向後平移(如由雙頭箭頭所指示)通過系統800。舉例而言，在鋰沈積期間，基板可在鋰靶830的前面向前及向後移動，從而實現多次傳送以達成所需鋰化。托板820及基板825呈實質上垂直之定向。實質上垂直之定向不具限制

性，但其可有助於防止缺陷，因為可例如因來自濺射之原子的聚結而產生之微粒物質將傾向於屈服於重力且因此不沈積於基板825上。另外，因為建築玻璃基板傾向於為大的，因此基板在橫穿整合沈積系統之站時的豎直定向使得能夠塗佈較薄之玻璃基板，因為在較厚熱玻璃中發生之下垂方面的問題較少。

在此情況下，靶830 (圓筒形靶)經定向實質上平行於發生沈積之基板表面及在發生沈積之基板表面前面(為方便起見，在此不展示其他濺射構件)。基板825可在沈積期間平移穿過靶830及/或靶830可在基板825前面移動。靶830之移動路徑不限於沿基板825之路徑平移。靶830可沿穿過其長度之軸線旋轉，沿基板之路徑平移(向前及/或向後)，沿垂直於基板路徑之路徑平移，在平行於基板825之平面沿圓形路徑移動等。靶830不需要為圓筒形，其可為平面的或為沈積具有所需特性之所需層所必需之任何形狀。另外，在各沈積站中可能存在超過一個靶及/或靶可視所需製程而定在站間移動。

整合沈積系統800亦具有在系統內建立及維持受控制之周圍環境的各種真空泵、氣體入口、壓力傳感器及類似物。此等組件未顯示，而是一般熟習此項技術者將瞭解的。系統800係例如經由電腦系統或在圖9B中由LCD及鍵盤835表示之其他控制器控制。一般熟習此項技術者將瞭解，本文中之實施例可採用涉及存儲在一或多個電腦系統中或通過一或多個電腦系統轉移之資料的各種製程。實施例亦係關於用於執行此等操作之設備、此類電腦及微控制器。此等設備及製程可用於沈積本文之方法及經設計用於實施此等方法之設備的電致變色材料。控制設備可經專門構造用於所需目的，或其可為通用電腦，該通用電腦經電腦程式及/或儲存於電腦中之

資料結構選擇性活化或再組態。本文所呈現之製程不固有地與任何特定電腦或其他設備有關。特定而言，各種通用機器可與根據本文教示所編寫之程式一起使用，或可能更方便的是構造更專門的設備以執行及/或控制所需方法及製程。

如所提及，整合沈積系統之各個站可為模組化的，但一經連接，即可形成連續系統，其中建立且維持受控制之周圍環境以在系統內之各個站加工基板。圖9C展示整合沈積系統800a，其類似於系統800，但在此實例中，站各自為模組化的，特定而言，為EC層站806a、視情況存在之IC層站806b及CE層站806c。在一類似實施例中，省去IC層站806b。模組化形式不為必需的，但其為適宜的，因為視需要而定，可根據常規需要及正在出現之方法進步來組裝整合沈積系統。舉例而言，可在相關位置插入鋰沈積站(未圖示)以按各個層及子層之需要提供鋰。

圖9D顯示整合沈積系統800d之一實施例。在此實施例中，整合沈積系統800d包括進樣裝載腔802、用於沈積陰極著色電致變色材料之子層的兩個站850及851、用於沈積陽極著色相對電極材料之子層的兩個站852及853及出樣裝載腔804。陰極著色電致變色材料之第一子層係在站850內沈積。陰極著色電致變色材料之第二子層係在站851內沈積，且在某些情況下可為沈積於站850內之電致變色材料的富氧形式。在此實施例中，不存在用於沈積離子導體層之單獨的站。在沈積電致變色材料之第二子層之後，陽極著色相對電極材料之第一子層可在站852內沈積。如本文所描述，第一子層可為例如NiWO或另一陽極著色材料之閃光層。接著，可在站853內沈積陽極著色相對電極材料之第二子層。此層可具有如本文所描述之任何組合物，且在一個實施例中為NiWTaO。在各種情況下，第二

CE層站853 (或經組態以沈積CE材料之任何其他站)經組態以沈積具有分級組成之子層。

圖9E顯示整合沈積系統800e之另一實施例。此實施例類似於圖9D中所示之實施例，且為了簡潔起見，將僅描述差異。在圖9E之沈積系統中，在第二相對電極站853之後包括鋰化站854。在相似實施例中，可提供額外鋰化站。另外，鋰化站可安置於圖9E中所示之各對站之間，例如在站850與851之間、在站851與852之間、在站852與853之間、在站853之間及/或在站855與856之間。

另外，在鋰化站854之後包括蓋層站855。蓋層站855可用於沈積蓋層。蓋層定義為在EC或CE層與TCO之間添加至電致變色裝置中的層。在一些實施例中，蓋層為陽極著色材料。舉例而言，在一些情況下，蓋層包括與相對電極層之子層中之一或多者中的陽極著色材料相同之元素(例如蓋層可包括存在於第一子層、第二子層等中之相同元素)。在一個實施例中，蓋層由NiWO製成，其中在蓋層中NiWO之組成可與裝置中其他地方(例如在相對電極層之第一子層中)所用之NiWO的組成相同或不同。在另一實施例中，蓋層可由NiWTaO、NiWSnO、NiWNbO或另一陽極著色相對電極材料製成，其中蓋層之組成可與裝置之其他部分中(例如在相對電極層之第二子層中)所用之此材料的組成相同或不同。雖然蓋層可由陽極著色材料製成，但在多個實施例中，在完成之裝置中此蓋層不展現電致變色行為。在某些實施例中，蓋層可具有約1與 5×10^{10} 歐姆-cm之間的電阻率。整合沈積系統800e亦包括用於沈積透明導電氧化物(TCO)層之站856。在一些實施例中，此層可為銦-錫氧化物(ITO)。

諸如圖9A-9E中所示之整合沈積系統的整合沈積系統亦可具有用於在

EC堆疊上沈積TCO層之TCO層站(在9A-9D中未圖示)。視方法需要而定，可添加額外站至整合沈積系統中，例如用於加熱/退火製程、清洗製程、雷射刻線、旋轉製程、蓋層、缺陷緩解絕緣層(DMIL)、MTC等之站。

雖然已較為詳細地描述了前述實施例以促進理解，但所描述之實施例應視為說明性而非限制性的。一般熟習此項技術者將顯而易知的是，在隨附申請專利範圍範圍內可實踐某些改變及修改。

【符號說明】

100:電致變色裝置

102:基板

104:導電層(CL)

106:電致變色層(EC)/陰極著色層/陰極著色電致變色層/電致變色材料

108:離子傳導層(IC)

110:相對電極層(CE)/相對電極/陽極著色相對電極層/陽極染色層

114:導電層(CL)

116:電壓源

120:電致變色堆疊

204:透明導電氧化層

206:陰極著色電致變色層/電致變色層

210:陽極著色相對電極層/相對電極層

210a:第一子層

210b:第二子層

214:透明導電氧化層

304:透明導電氧化層

306:陰極著色電致變色層/電致變色層

311:陽極著色相對電極層/相對電極層

311a:第一子層

311b:第二子層

311c:第三子層

314:透明導電氧化層

720:用於形成電致變色堆疊之方法

722:製程(沈積EC層)

724:製程(視情況沈積IC層)

726:製程(沈積異質CE層)

728:製程(沈積TCO層)

800:整合沈積系統

800a:整合沈積系統

800d:整合沈積系統

800e:整合沈積系統

802:進樣裝載腔

804:出樣裝載腔

806:沈積模組

806a:EC層站

806b:IC層站

806c:CE層站

810:進口
 815:軌道
 820:托板
 825:基板
 830:靶
 835:鍵盤
 850:EC層站1
 851:EC層站2
 852:CE層站1
 853:CE層站2
 854:鋰化站
 855:蓋層站
 856:TCO站
 900:旋轉靶/濺射靶
 902:磁鐵
 904:靶表面
 906:濺射錐體
 910:鎳鎢靶
 912:鉭靶
 914:內部磁鐵
 916:濺射錐體
 918:濺射錐體
 920:基板

- 1001:一級濺射靶
- 1002:二級濺射靶
- 1003:內部磁鐵
- 1004:基板
- 1021:一級濺射靶
- 1022:二級濺射靶
- 1023:磁鐵

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種用於製造電致變色堆疊於基板上之設備，該設備包括：

第一電致變色(EC)層站，其經組態以沈積EC層之第一EC子層，該第一EC子層包含陰極著色電致變色材料；

第一鋰化站，其經組態以自含鋰源沈積金屬鋰於該EC層上；

第二EC層站，其經組態以沈積該EC層之第二EC子層，該第二EC子層包含陰極著色電致變色材料；

第一相對電極(CE)層站，其經組態以沈積CE層或該CE層之第一CE子層，該CE層或該第一CE子層包含陽極著色電致變色材料；
及

控制器，其經組態以使該基板在不破真空的情況下穿過該設備中之站，且使該設備順序地沈積該電致變色堆疊之層於該基板上。

【請求項2】

如請求項1之設備，其進一步包含第二鋰化站，其經組態以自含鋰源沈積金屬鋰於該CE層或該第一CE子層上。

【請求項3】

如請求項1之設備，其進一步包含第二CE層站，其經組態以沈積該CE層之第二CE子層，其中該第一CE層站係經組態以沈積該CE層之該第一CE子層。

【請求項4】

一種製造電致變色堆疊之方法，該方法包括：

沈積電致變色(EC)層之第一EC子層；

沈積金屬鋰於該第一EC子層上；

沈積該EC層之第二EC子層；及
沈積相對電極(CE)層。

【請求項5】

如請求項4之方法，其中該方法包含僅一次沈積金屬鋰之操作。

【請求項6】

如請求項4之方法，其中該第一EC子層、該第二EC子層及該CE層係在整合沈積系統中沈積，其中該整合沈積系統包含僅一鋰化站。

【請求項7】

如請求項4之方法，其中每一EC子層包含陰極著色電致變色材料。

【請求項8】

如請求項7之方法，其中該陰極著色電致變色材料包含氧化鎢。

【請求項9】

如請求項4之方法，其中該第一EC子層及該第二EC子層之一子層相較於該第一EC子層及該第二EC子層之另一子層為富氧，該富氧子層係接近該CE層。

【請求項10】

如請求項4之方法，其中該第一EC子層或該第二EC子層為不厚於100 nm之閃光層。

【請求項11】

如請求項4之方法，其中該CE層包含陽極著色電致變色材料。

【請求項12】

如請求項11之方法，其中該陽極著色電致變色材料包含氧化鎳鎢組合物。

【請求項13】

如請求項4之方法，其中該CE層包含第一CE子層及第二CE子層。

【請求項14】

如請求項4之方法，其中沈積CE層包含利用CE靶沈積該CE層。

【請求項15】

如請求項14之方法，其中該CE靶為陶瓷靶。

【請求項16】

如請求項15之方法，其中該陶瓷靶包含氧化鎳鎢組合物。

【請求項17】

如請求項15之方法，其中該陶瓷靶包含鋰。

【請求項18】

如請求項17之方法，其中該陶瓷靶包含氧化鋰鎳鎢鈦組合物。

【請求項19】

如請求項4之方法，其進一步包含加熱該電致變色堆疊。

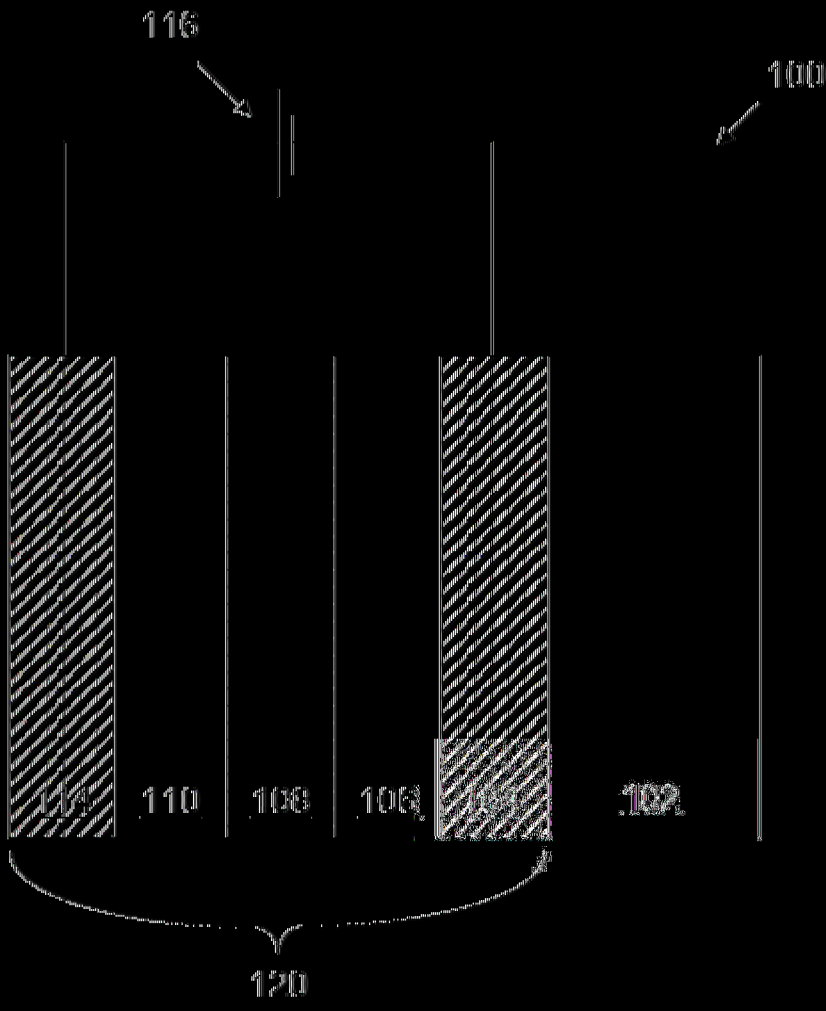
【請求項20】

一種製造電致變色堆疊之方法，該方法包括：

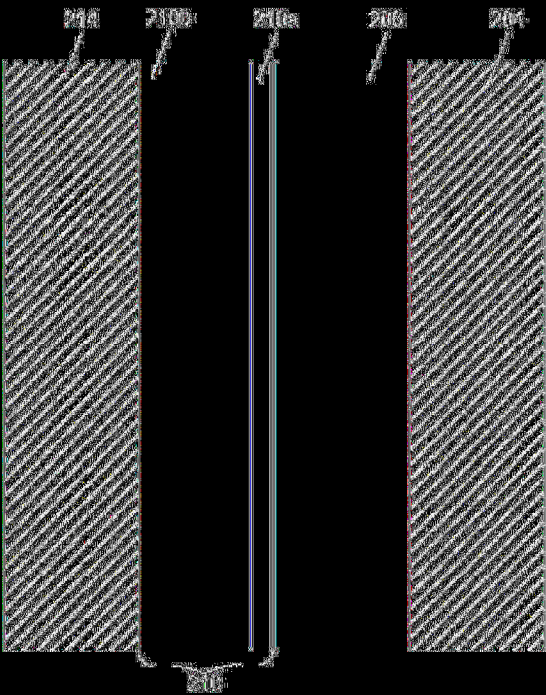
沈積該電致變色堆疊之電致變色(EC)層；

沈積金屬鋰於該EC層上；及

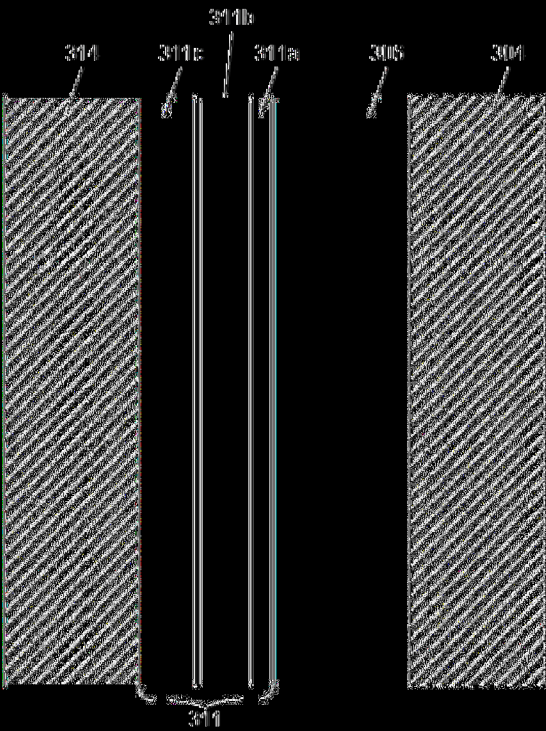
利用相對電極(CE)靶沈積該電致變色堆疊之CE層。



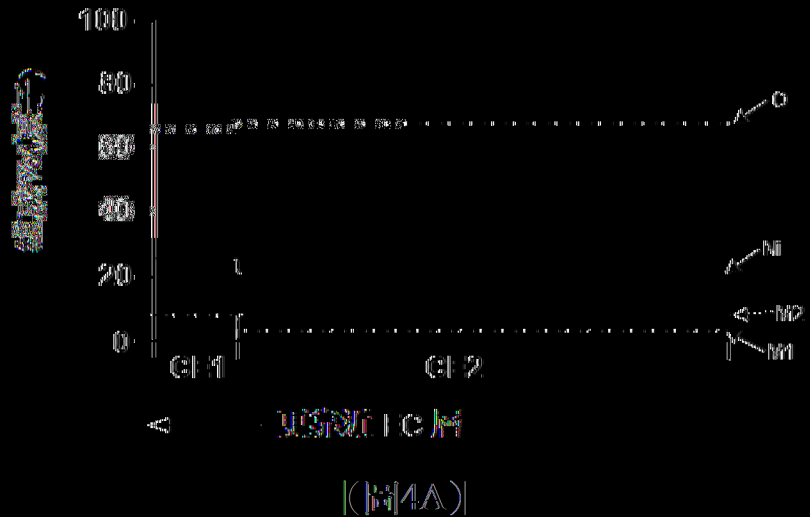
|(圖1)|



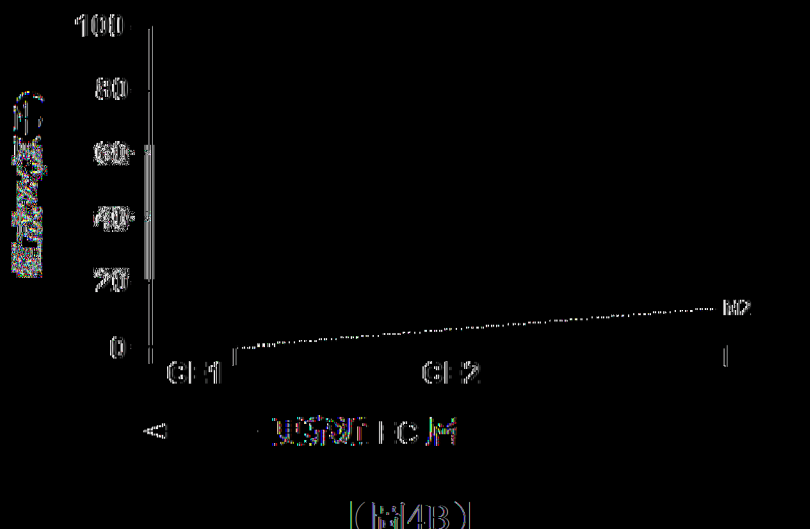
|(圖2)|



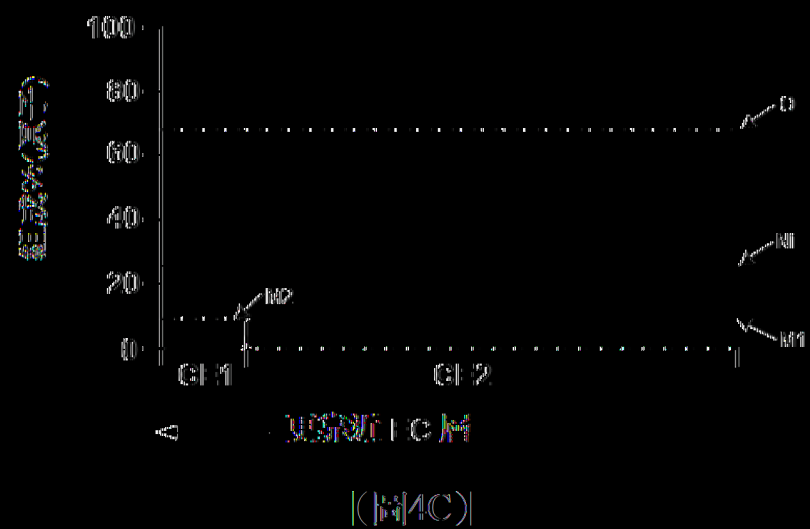
|(圖3)|



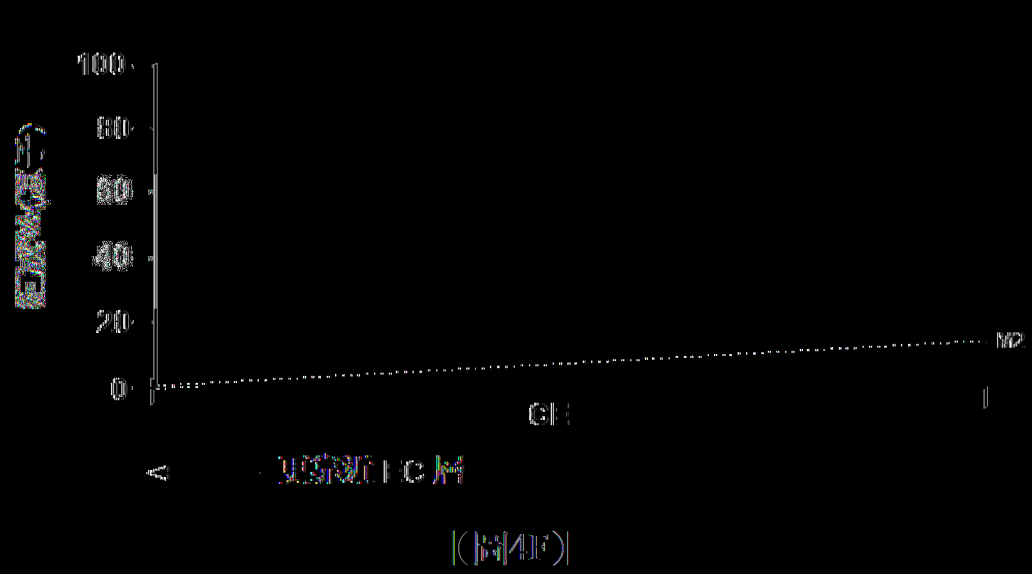
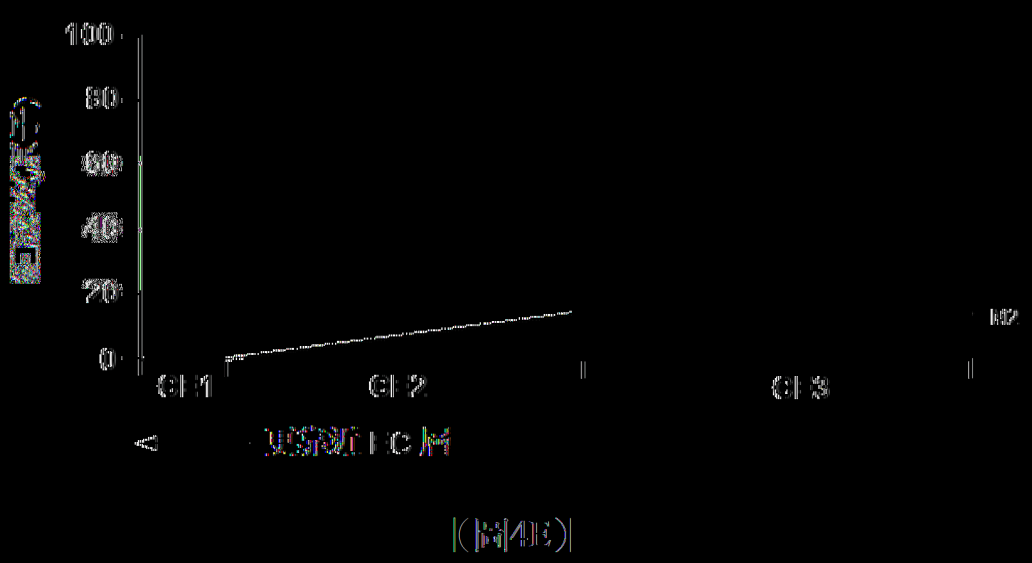
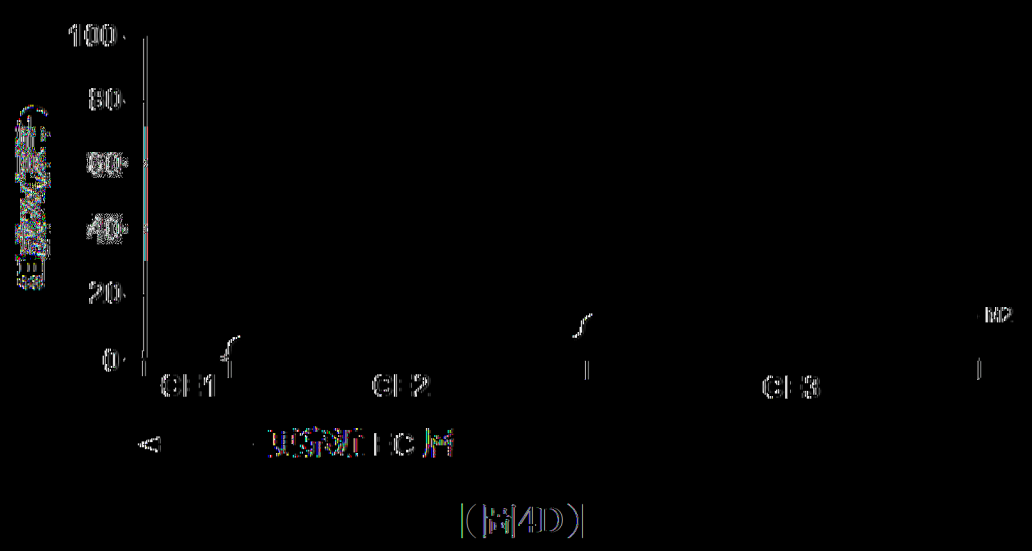
|(圖4A)|

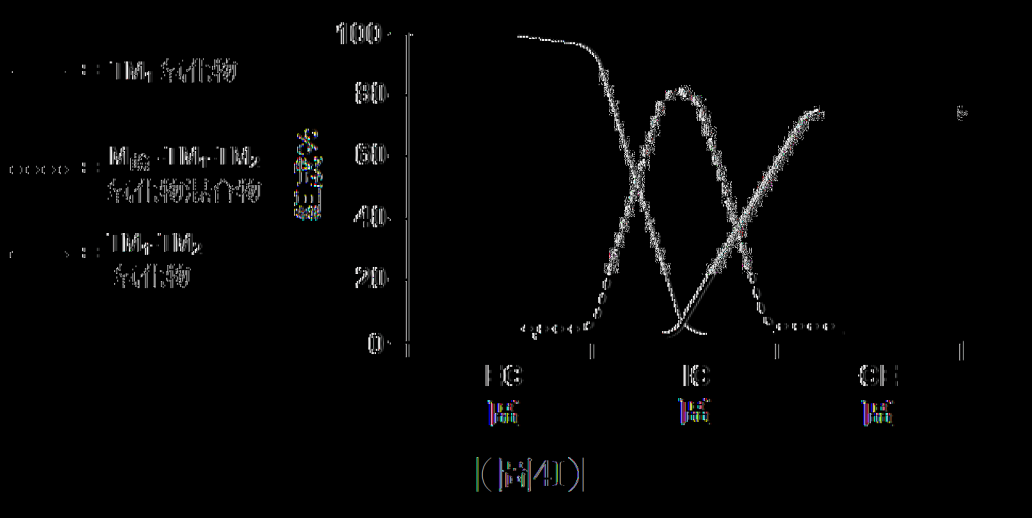
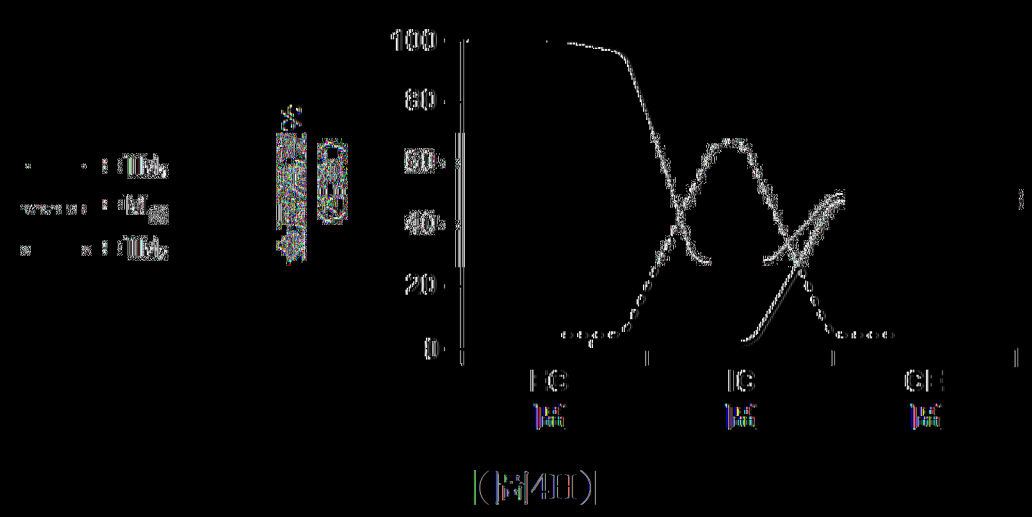
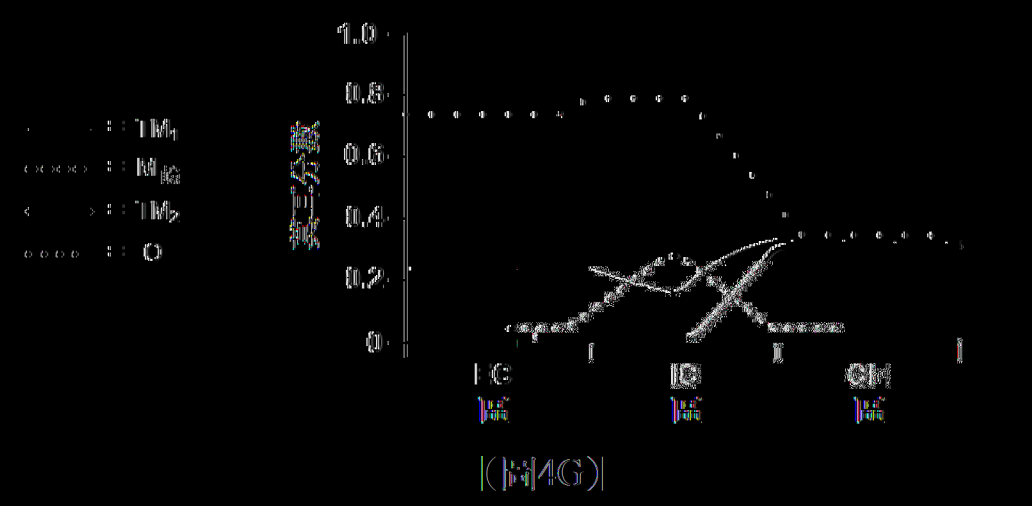


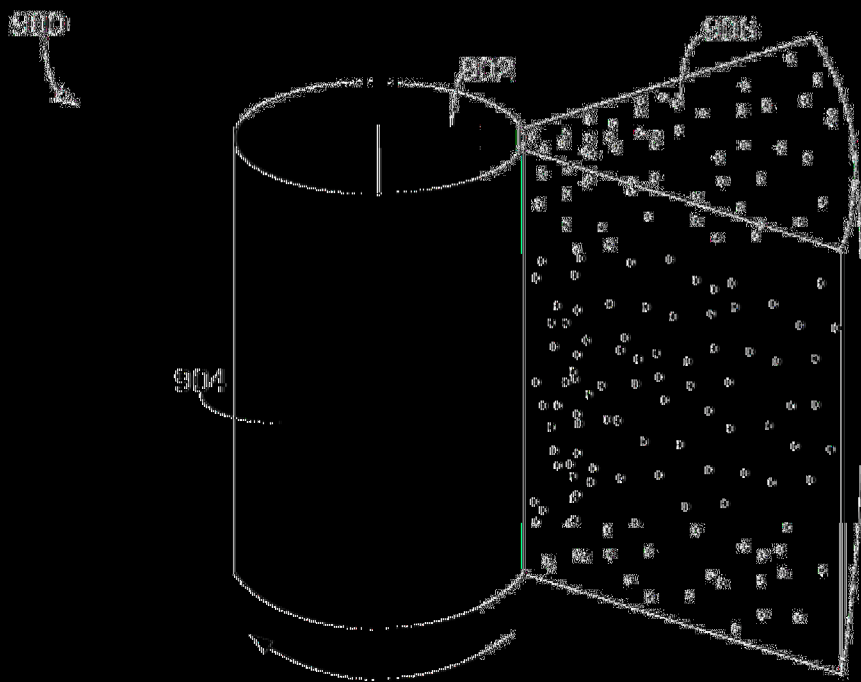
|(圖4B)|



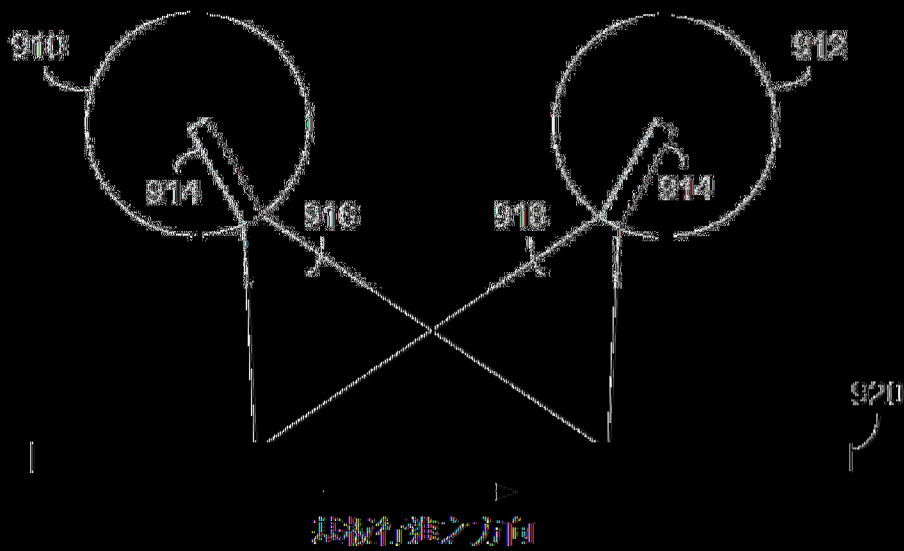
|(圖4C)|



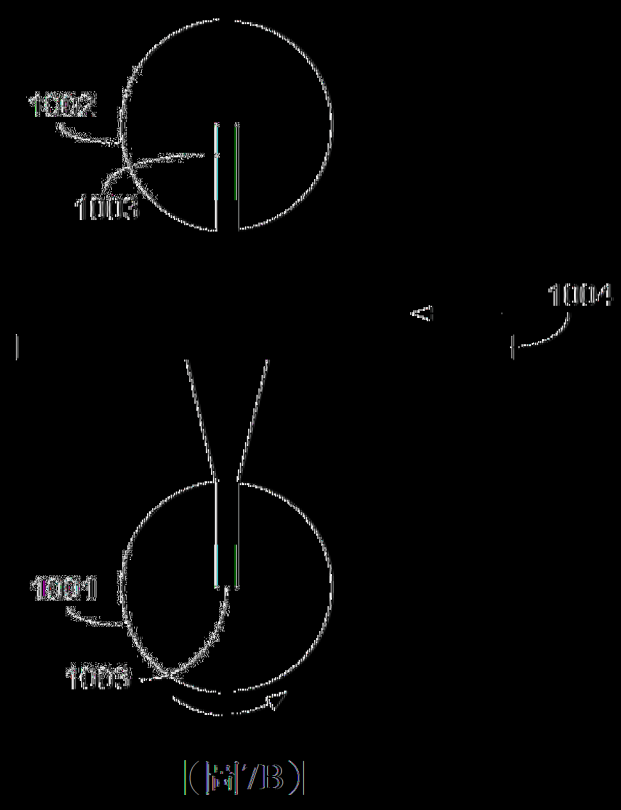
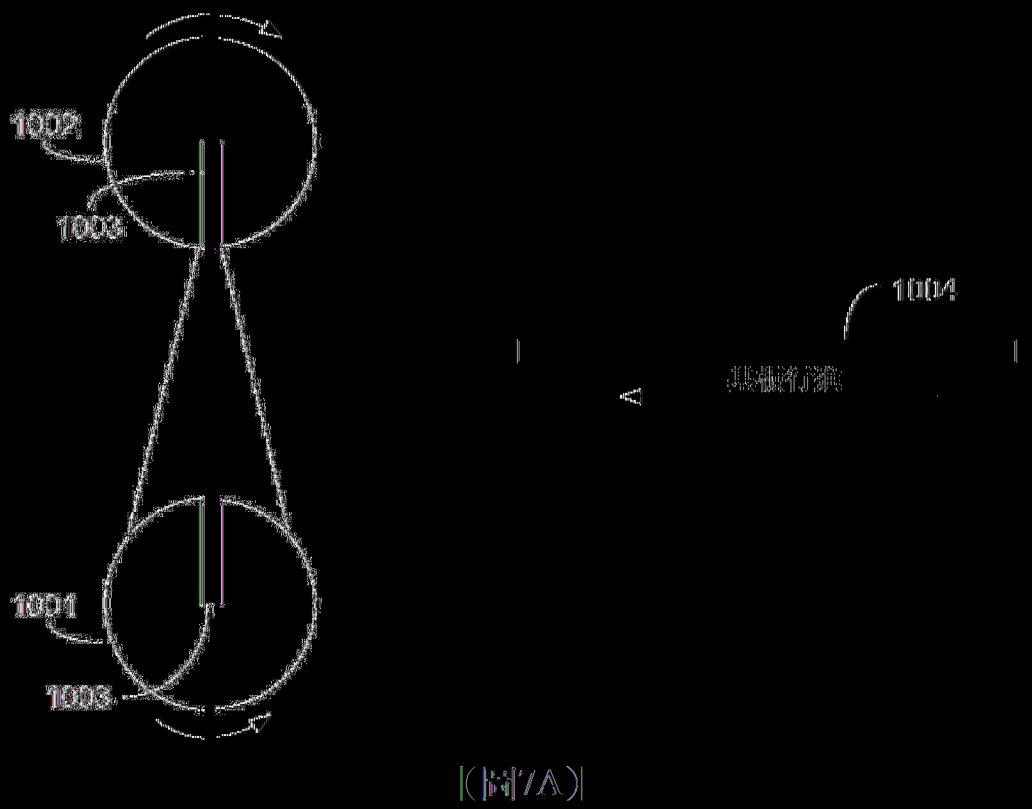


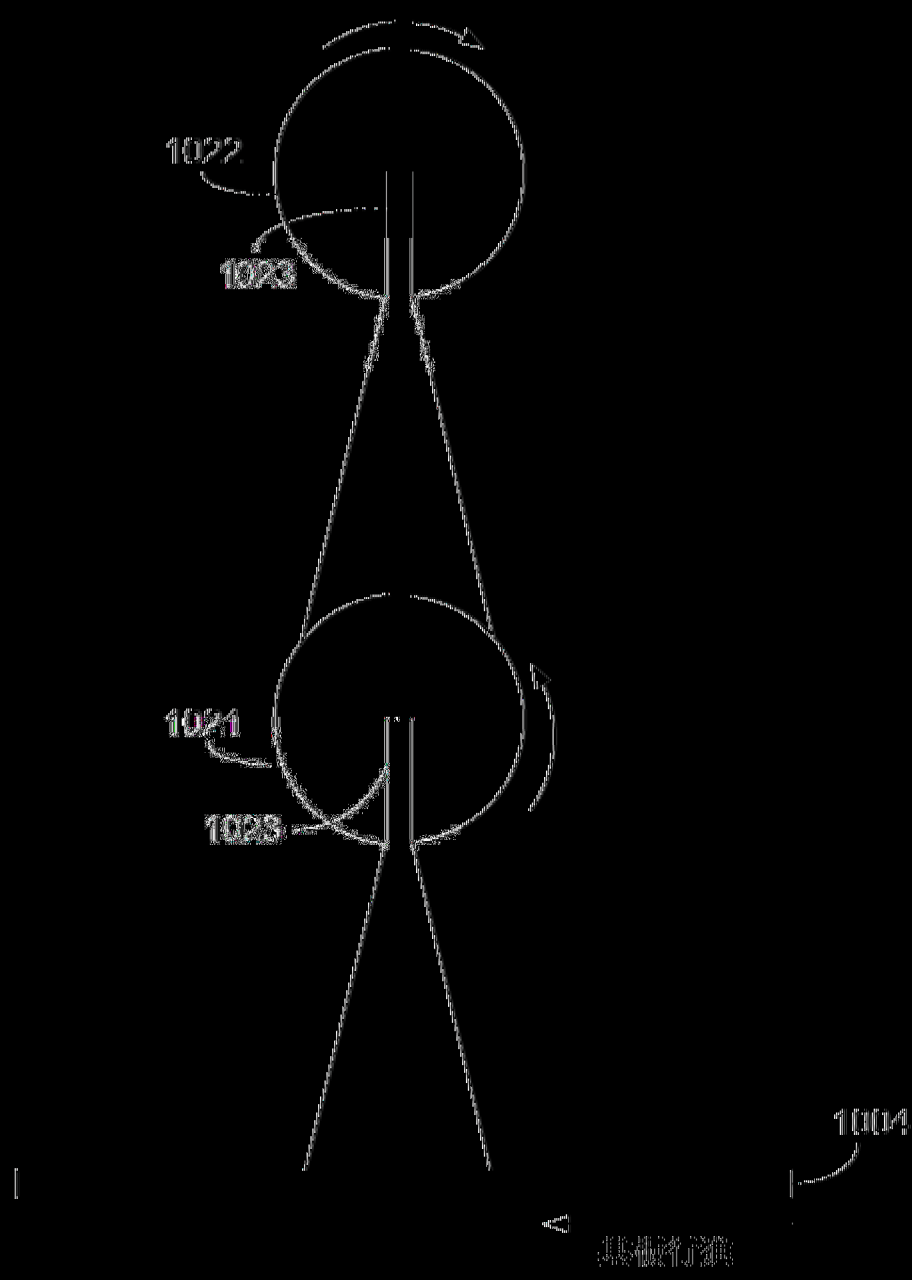


[(圖6A)]



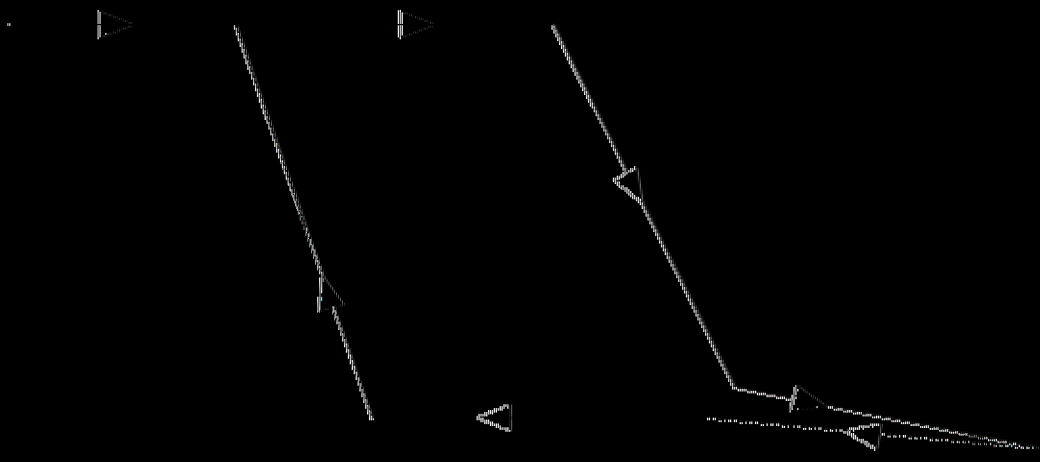
[(圖6B)]





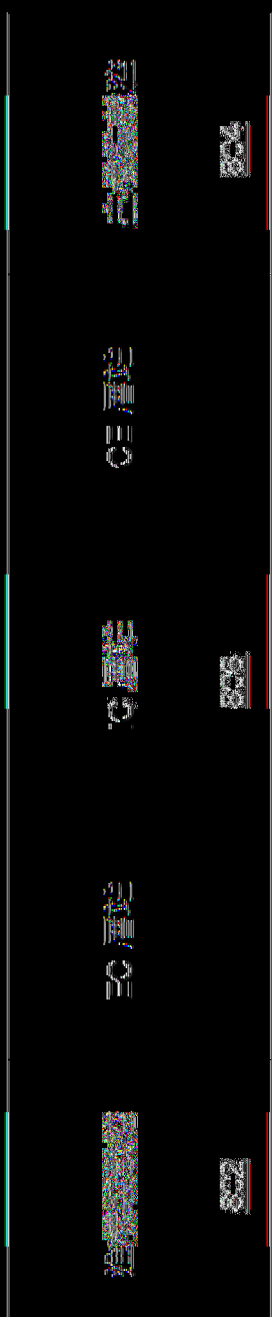
[(圖)C]

力對速度

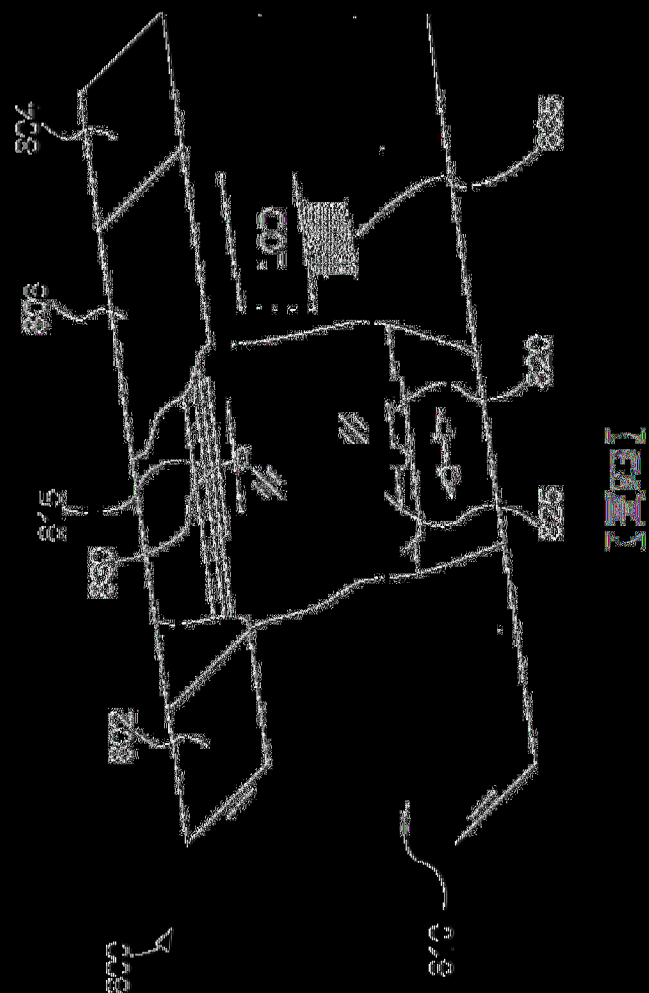


濃射氣中中之氣濃度(%)

[(圖8)]



1967-68



8003

油壓傳動油	EG 層2	IC 層2	CE 層2	油壓傳動油
802	803a	803b	803c	804

〔圖9C〕

8004

油壓傳動油	EG 層2	EG 層2	CE 層2	油壓傳動油
802	850	851	853	804

〔圖9D〕

8005

油壓傳動油	EG 層2	EG 層2	CE 層2	油壓傳動油
802	850	852	853	804

〔圖9E〕