(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 693 33 252 T2** 2004.08.12

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 676 059 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **693 33 252.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US93/12529**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **94 904 887.0**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 94/015247**
(86) PCT-Anmeldetag: **22.12.1993**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **07.07.1994**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.10.1995**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **15.10.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.08.2004**

(51) Int Cl.[7]: **G02F 1/153**
G02F 1/155

(30) Unionspriorität:
996676 **24.12.1992** **US**

(73) Patentinhaber:
Sage Electrochromics,Inc., Valley Cottage, N.Y., US

(74) Vertreter:
Samson & Partner, Patentanwälte, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:
ELLIS, B., Frank, Princeton, US; VAN DINE, E., John, Mahwah, US; PARKHE, D., V., Edison, US

(54) Bezeichnung: **ELEKTROCHROME VORRICHTUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technischer Bereich

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft elektrochrome Vorrichtungen, durch die Energie, einschließlich Licht, transmittieren bzw. durchgehen kann unter kontrollierten Bedingungen. Spezieller richtet die vorliegende Erfindung an verbesserte elektrochrome Vorrichtungen, die über große Oberfläche verwendbar sind, wie auch Verfahren zur Herstellung dieser Vorrichtungen.

Stand der Technik

[0002] Es ist von gewissen Materialien, die als elektrochrome Materialien bezeichnet werden, bekannt, daß sie ihre optischen Eigenschaften ändern in Reaktion auf die Anwesenheit bzw. das Anlegen eines elektrischen Stroms oder einer elektrischen Spannung. Diese Eigenschaft wurde ausgenutzt, um elektrochrome Vorrichtungen herzustellen, die gesteuert werden können, um wahlweise optische Energie zu transmittieren bzw. durchzulassen. Derartige elektrochrome Vorrichtungen haben typischerweise eine Struktur, bestehend aus aufeinanderfolgenden Schichten, einschließend eine Schicht aus einem elektrisch leitenden Material, einer Elektrode, die aus einer Schicht aus einem elektrochromen Material gebildet ist, einer ionenleitenden Schicht, einer Gegenelektrodenschicht und einer anderen elektrisch leitenden Schicht. In einem ersten Zustand der elektrochromen Vorrichtung ist jede der zuvor erwähnten Schichten derart optisch transparent, daß ein Hauptanteil der auf die Vorrichtung auftreffenden optischen Energie durch sie hindurchgelassen wird. Bei Anlegen einer elektrischen Spannung über diesen Schichten jedoch, ändern sich die optischen Eigenschaften des elektrochromen Materials derart, daß die elektrochrome Schicht weniger transparent wird und dabei die Transmission eines großen Anteils der optischen Energie verhindert.

[0003] Eine elektrochrome Vorrichtung umfassend eine eine erste Elektrode bildende elektrochrome Schicht, eine ionenleitende Schicht und eine Gegenelektrodenschicht, ist in US-A-4 293 194 beschrieben. Die Vorrichtung ist sandwichartig zwischen zwei transparenten, elektrisch leitenden In_2O_3-Schichten angeordnet und beinhaltet antireflektierende Filme, die auf die In_2O_3-Schichten auflaminiert sind, um einen Strahlendurchgang durch sie hindurch zu verstärkern.

[0004] Eine der wesentlichsten potentiellen Verwendungen dieser elektrochromen Vorrichtungen besteht in der Steuerung der Transmission bzw. des Durchgangs optischer Energie durch Fenster und insbesondere den großen Fenstern von Geschäftsgebäuden und anderen derartigen Strukturen. Durch wahlweises Steuern der Transmission optischer Energie durch diese Fenster, können erhebliche Kosteneinsparungen in Bezug auf das Heizen und Kühlen dieser Gebäude realisiert werden. Bis zum heutigen Tage jedoch sind Anstrengungen, diesen potentiellen Vorteil zu kapitalisieren, weitgehend gescheitert. Ein Grund für dieses Scheitern besteht in der Unfähigkeit der Industrie, wirtschaftlich eine elektrochrome Vorrichtung herzustellen, die wirkungsvoll über bzw. bei große(n) Oberflächen verwendet werden kann. Diejenigen Vorrichtungen, die bislang hierzu verfügbar waren, zeigten ein unerwünschtes Mosaik unterschiedlicher Farben oder einen schillernden Effekt bei Verwendung über große Oberflächenbereiche. Da die Farbe dieser Vorrichtung direkt in Beziehung steht zu den Dicken der verschiedenen Schichten, führen Änderungen der Schichtdicke von Bereich zu Bereich zu Farbänderungen, die dabei diesen schillernden Effekt erzeugen. Die extrem engen Toleranzen, die erforderlich sind, um dieser Schwierigkeit beizukommen, machen die Verwendung dieser Vorrichtungen für Anwendungen mit großem Oberflächenbereich sehr unwirtschaftlich.

[0005] Ein weiteres Hindernis bei der weitverbreiteten Kommerzialisierung von elektrochromen Vorrichtungen für große Oberflächenbereiche betrifft das Verständnis in diesem Bereich, insofern, daß optisch transparente, leitende Materialien verwendet werden müssen, um eine elektrische Spannung über diesen Vorrichtungen anzulegen, so daß die optische Transparenz dieser Vorrichtungen nicht ausgeglichen wird. Vorzugsweise haben die aus diesen Materialien gebildeten leitenden Schichten einen niederen Flächenwiderstand, um eine ausreichend schnelle und gleichförmige Änderung der optischen Eigenschaften der Vorrichtung zu bewirken. Diese Schichten sind typischerweise aus teuren, transparenten leitenden Metalloxiden gebildet. Die relativ dicken Schichten dieser Oxide, die erforderlich waren, um einen akzeptablen, niederen Flächenwiderstand für Vorrichtungen großen Oberflächenbereichs zu erhalten, führten zu einer Abnahme ihrer Gesamttransparenz. Überdies gestalten angesichts der hohen Kosten dieser Materialien die relativ großen erforderlichen Mengen die Verwendung dieser Materialien unwirtschaftlich.

[0006] Es besteht daher eine Notwendigkeit nach verbesserten elektrochromen Vorrichtungen, die ein akzeptables Erscheinungsbild bei Verwendung bei großen Oberflächenbereichen vorsehen. Es besteht eine weitere Notwendigkeit nach derartigen elektrochromen Vorrichtungen, die effizient und wirtschaftlich hergestellt werden können und die daher zur breiten kommerziellen Nutzung verfügbar sind.

Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Die vorliegende Erfindung, wie sie in dem Gegenstand des Anspruchs 1 dargestellt ist, kommt diesen Notwendigkeiten bei.

[0008] Die vorliegende Erfindung sieht eine elektrochrome Vorrichtung vor, bestehend aus einer elektrochromen Struktur, beinhaltend eine Elektrode, die

aus einem elektrochromen Material gebildet ist, eine Gegenelektrode und ein Transportmittel zum Transportieren von Ionen zwischen der Elektrode und der Gegenelektrode. Leitende Mittel, beinhaltend wenigstens zwei elektrisch leitende Schichten, ordnen die elektrochrome Struktur sandwichartig dazwischenliegend an, so daß eine elektrische Spannung an der Struktur angelegt werden kann. Die elektrochrome Vorrichtung beinhaltet des weiteren Verbesserungsmittel zum Verbessern des Strahlendurchgangs durch wenigstens eine der elektrisch leitenden Schichten. Die Elektrode, die Gegenelektrode und die ionenleitenden Schichten sind derart ausgewählt, daß sie alle etwa den gleichen Brechungsindex haben.

[0009] In bevorzugten Ausführungsbeispielen umfaßt das Verbesserungsmittel wenigstens eine Schicht aus einem optische transparenten Material in Oberflächenkontakt mit der wenigstens einen elektrisch leitenden Schicht. Vorzugsweise ist das optisch transparente Material ein transparentes Oxid, ein transparentes Nitrid oder eine Kombination deren. In einigen äußerst bevorzugten Ausführungsbeispielen umfaßt das optisch transparente Material ein Gemisch aus Siliciumoxid und Zinnoxid.

[0010] Das Transportmittel beinhaltet vorzugsweise wenigstens eine Schicht, die aus einem ionenleitenden Material gebildet ist und zwischen der Elektrode und der Gegenelektrode sandwichartig angeordnet ist. In diesem Ausführungsbeispiel ist das elektrochrome Material vorzugsweise gebildet aus Wolframoxid, Niobiumoxid, Titanoxid, Molybdänoxid, Nickeloxid, Iridiumoxid oder deren Gemischen. Die Gegenelektrode ist vorzugsweise aus Vanadiumoxid, Niobiumoxid, Indiumoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid, Molybdänoxid oder deren Gemischen gebildet. Das ionenleitende Material kann ein Lithiumionen-leitendes Material wie beispielsweise Lithiumsilicat, Lithiumborosilicat, Lithiumaluminiumsilicat, Lithiumniobat, Lithiumnitrid oder Lithiumaluminiumfluorid sein. Alternativ kann das ionenleitende Material ein Wasserstoffionenleitendes Material sein wie beispielsweise Siliciumdioxid oder Tantalpentoxid. Vorzugsweise werden die Elektrode, die Gegenelektrode und die ionenleitende Schicht derart gewählt, daß sie alle etwa den gleichen Brechungsindex haben. Dies kann bewerkstelligt werden durch Einstellen des Brechungsindexes dieser Materialien durch Hinzugabe von Oxiden, die unterschiedliche Brechungsindize haben.

[0011] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sieht eine elektrochrome Kombination vor, bestehend aus einem transparenten Substrat und einer auf dem transparenten Substrat angeordneten elektrochromen Vorrichtung. Die elektrochrome Vorrichtung kann im allgemeinen aus einer elektrochromen Struktur bestehen, einschließend eine aus einem elektrochromen Material gebildete Elektrode, eine Gegenelektrode und Transportmittel zum Transportieren von Ionen zwischen der Elektrode und der Gegenelektrode. Die elektrochrome Vorrichtung kann des weiteren aus leitenden Mitteln bestehen, einschließlich wenigstens zwei elektrisch leitenden Schichten, zwischen denen die elektrochrome Struktur sandwichartig angeordnet ist, zum Anlegen einer elektrischen Spannung an der elektrochromen Struktur und Verbesserungsmitteln zum Verstärken des Strahlungsdurchgangs durch wenigstens eine der elektrisch leitenden Schichten.

[0012] Bevorzugte Ausführungsbeispiele in Übereinstimmung mit diesem Aspekt der vorliegenden Erfindung können des weiteren ein transparentes Superstrat beinhalten, wobei die elektrochrome Vorrichtung zwischen dem transparenten Substrat und dem transparenten Superstrat sandwichartig dazwischen angeordnet ist. Eine Schicht aus einem Haftmaterial kann dazu verwendet werden, um das transparente Superstrat an die elektrochrome Vorrichtung zu binden. Eine derartige Haftschicht hat vorzugsweise einen Brechungsindex zwischen etwa 1,4 und etwa 1,8, wobei der Brechungsindex vorzugsweise im wesentlichen gleich dem Brechungsindex des Superstrats ist. Wahlweise kann die wenigstens eine elektrisch leitende Schicht eine Schicht aus einem elektrisch leitenden Oxid beinhalten und die Haftschicht kann in Oberflächenkontakt mit der elektrisch leitenden Oxidschicht stehen. In diesem Falle hat die Haftschicht vorzugsweise einen Brechungsindex zwischen dem Brechungsindex der elektrisch leitenden Oxidschicht und dem Brechungsindex des Superstrats.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0013] Ein vollständigeres Verständnis des Gegenstandes der vorliegenden Erfindung und dessen verschiedenster Vorteile kann realisiert werden durch Bezugnahme auf die folgende detaillierte Beschreibung, die sich auf die beigefügten Zeichnungen bezieht, in denen:

[0014] **Fig.** 1 eine hochschematische Querschnittsansicht einer elektrochromen Vorrichtung in Übereinstimmung mit dem Stand der Technik ist;

[0015] **Fig.** 2 eine graphische Darstellung ist, welche die optische Transmission der elektrochromen Vorrichtung der **Fig.** 1 in dem gebleichten Zustand zeigt;

[0016] **Fig.** 3 eine hochschematische Querschnittsansicht einer elektrochromen Vorrichtung in Übereinstimmung mit einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung ist;

[0017] **Fig.** 4 eine hochschematische Querschnittsansicht einer elektrochromen Vorrichtung in Übereinstimmung mit einem anderen Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung ist;

[0018] **Fig.** 5 eine graphische Darstellung ist, welche die optische Transmission der elektrochromen Vorrichtung der **Fig.** 4 in dem gebleichten Zustand zeigt;

[0019] **Fig.** 6 eine hochschematische Querschnittsansicht einer elektrochromen Vorrichtung in Übereinstimmung

stimmung mit einem weiteren Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung ist;

[0020] **Fig.** 7 eine graphische Darstellung ist, welche die optische Transmission der elektrochromen Vorrichtung der **Fig.** 6 in dem gebleichten Zustand zeigt;

[0021] **Fig.** 8 eine hochschematische Querschnittsansicht einer elektrochromen Vorrichtung in Übereinstimmung mit noch einem anderen Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung ist;

[0022] **Fig.** 9 eine graphische Darstellung ist, welche die optische Transmission der elektrochromen Vorrichtung der **Fig.** 8 in dem gebleichten Zustand zeigt;

[0023] **Fig.** 10 eine hochschematische Querschnittsansicht einer elektrochromen Vorrichtung in Übereinstimmung mit noch einem anderen Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung ist; und

[0024] **Fig.** 11 eine hochschematische Querschnittsansicht einer elektrochromen Vorrichtung in Übereinstimmung mit noch einem weiteren Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung ist.

Beste Art zur Ausführung der Erfindung

[0025] Zum Zwecke der vorliegenden Beschreibung werden die elektrochromen Vorrichtungen der vorliegenden Erfindung in Zusammenhang mit ihrer Verwendung zur Steuerung der Transmission von Licht durch ein Fenster diskutiert. Es ist jedoch erkennbar, daß diese elektrochromen Vorrichtungen in einem weiten Bereich von Anwendungen nützlich sind, einschließlich Anzeigevorrichtungen, Spiegeln mit variabler Reflexion, Linsen und ähnlichen Vorrichtungen, bei denen die Möglichkeit der wahlweisen Steuerung der Transmission optischer Energie durch eine transparente Struktur vorteilhaft wäre.

[0026] Ein Fenster **10**, das eine elektrochrome Vorrichtung in Übereinstimmung mit dem Stand der Technik beinhaltet, wie er in der WO 8912844 beschrieben ist, ist schematisch im Querschnitt in **Fig.** 1 gezeigt. Das Fenster **10** besteht aus einer Reihe sequentieller Schichten, einschließend ein transparentes Glassubstrat **12**, eine transparente leitende Oxidschicht **20**, eine elektrochrome Elektrodenschicht **30**, eine ionenleitende Schicht **40**, eine Gegenelektrodenschicht **50**, eine andere transparente leitende Oxidschicht **22** und ein transparentes Glassuperstrat **14**. Eine Niederspannungsbatterie **2** und ein Schalter **4** sind mit Hilfe von Leitungsdrähten **6** und **8** an der geschichteten Struktur angeschlossen. Um die optischen Eigenschaften des Fensters **10** zu ändern, wird der Schalter **4** geschlossen, woraufhin die Batterie **2** bewirkt, daß eine elektrische Spannung über der geschichteten Struktur erzeugt ist. Die Polarität der Batterie bestimmt die Natur der erzeugten elektrischen Spannung und daher die Richtung des Ionen- und Elektronenstroms. In dem in **Fig.** 1 gezeigten Ausführungsbeispiel bewirkt die elektrische Spannung, die beim Schließen des Schalters **4** erzeugt wird, daß die Ionen von der Gegenelektrodenschicht **50** durch die ionenleitende Schicht **40** zu der elektrochromen Elektrodenschicht **30** strömen und dabei das elektrochrome Material zu seinen sog. "gefärbten" Zustand reduzieren. In diesem Zustand ist die Transparenz des Fensters **10** im wesentlichen reduziert, da ein großer Anteil der auf das Fenster **10** einfallenden optischen Energie absorbiert und reflektiert wird durch die elektrochrome Elektrodenschicht **30**. Es heißt, daß das Fenster **10** einen "Speicher" insofern hat, als die elektrochrome Schicht **30** bei geöffnetem Schalter **4** in diesem gefärbten Zustand verbleibt, vorausgesetzt, daß die Schicht **40** ebenfalls elektrisch isolierend ist. Wird jedoch die Polarität der Batterie **2** umgekehrt und der Schalter **4** geschlossen, so veranlaßt die angelegte elektrische Spannung Ionen dazu, in die umgekehrte Richtung zu strömen, von der elektrochromen Elektrodenschicht **30** durch die ionenleitende Schicht **40** zu der Gegenelektrodenschicht **50**, wobei das elektrochrome Material in seinen "gebleichten" Zustand oxidiert wird, in dem die Transparenz des Fensters **10** sich auf einem Maximum befindet.

[0027] Beim Herstellen des oben beschriebenen Fensters **10** können die Schichten **20** und **22** aus jeglichen transparenten Oxiden gebildet werden, die hoch elektronenleitend sind wie beispielsweise dotierte Zinnoxide, dotierte Zinkoxide, Zinndotierte Indiumoxide und ähnliche Materialien. Die Materialien zur Bildung der Schichten **20** und **22** müssen nicht die gleichen sein. Die elektrochrome Elektrodenschicht **30** wird typischerweise aus einem Material gebildet, dessen optische Eigenschaften umkehrbar änderbar sind, wenn sich sein Oxidationszustand ändert. Die Dicke der elektrochromen Elektrodenschicht **30** wird normalerweise derart in dem gefärbtem Zustand sein, daß eine annehmbare Reduzierung der Transparenz des Fensters erzielt wird. Ein weit verbreitetes Material in diesem Zusammenhang ist Wolframoxid (WO_3), wenngleich andere geeignete Materialien verwendet werden können, wie beispielsweise Molybdänoxid, Nickeloxid, Iridiumoxid, Niobiumoxid, Titanoxid und Gemische der vorstehenden Oxide. Die ionenleitende Schicht **40** wird dazu verwendet, die Ionen in die und aus der elektrochrome(n) Schicht **30** zu transportieren und muß zwei elektrisch entgegengesetzte Eigenschaften zeigen und aufrechterhalten.

[0028] Das heißt, die ionenleitende Schicht **40** muß leicht Ionen bei Anlegen einer elektrischen Spannung transmittieren, dabei jedoch elektrisch isolierend in Bezug auf die Transmission der Elektronen bleiben. In diesem Zusammenhang muß die ionenleitende Schicht **40** eine Dicke haben, die ausreichend ist, daß die Möglichkeit eines Elektrobogens oder Kurzschlusses zwischen der elektrochromen Elektrodenschicht **30** und der Gegenelektrodenschicht **50** vermieden wird. Geeignete Materialien zur Ausbildung der Schicht **40** für die Transmission von Lithiumionen beinhalten beispielsweise Lithiumsilicat, Lithiumboro-

silicat, Lithiumaluminiumsilicat, Lithiumniobat, Lithiumnitrid und Lithiumaluminiumfluorid; und geeignete Materialien zum Transmittieren von Wasserstoffionen beinhalten Tantalpentoxid und Siliciumdioxid. Alternativ kann die ionenleitende Schicht **40** aus einem Polymerwerkstoff gebildet sein.

[0029] Die Gegenelektrodenschicht **50** des Fensters **10** ist typischerweise aus einem Material gebildet, das fähig ist, Ionen zu speichern und dann diese Ionen freizugeben zur Transmission zu der elektrochromen Schicht **30** in Reaktion auf eine geeignete elektrische Spannung. Die Dicke dieser Schicht ist vorzugsweise derart, daß die Gegenelektrode eine ausreichende Menge an Ionen zu der elektrochromen Elektrodenschicht transmittieren kann, um in dieser Schicht eine annehmbare Änderung der Farbe zu bewirken. Einige Gegenelektrodenmaterialien sind selbst ebenfalls elektrochrom, insofern, als ihre optischen Eigenschaften sich ändern bei Abgabe oder Aufnahme von Ionen in Reaktion auf das Anlegen einer elektrischen Spannung. Diese elektrochromen Gegenelektrodenmaterialien können den Effekt ergänzen bzw. verstärken, den eine elektrische Spannung ausübt auf die optischen Eigenschaften der elektrochromen Elektrodenmaterialien.

[0030] Das heißt, daß diese Gegenelektrodenmaterialien weniger transparent werden können, wenn sie Ionen freigeben, um die elektrochromen Materialien in den gefärbten Zustand umzuwandeln. In gleicher Weise können die Gegenelektrodenmaterialien transparenter werden, wenn sie bei Umwandlung des elektrochromen Materials in den gebleichten Zustand Ionen aufnehmen. Geeignete Materialien zur Ausbildung der Gegenelektrodenschicht **50** beinhalten Vanadiumoxid, Niobiumoxid, Indiumoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid, Molybdänoxid und Gemische der vorstehenden Oxide.

[0031] Jede der oben beschriebenen Schichten kann durch bekannte Techniken abgeschieden werden, vorausgesetzt, daß diskrete und durchgehende individuelle Schichten ausgebildet werden. Das spezielle Abscheideverfahren für jede Schicht hängt von mehreren Parametern ab, einschließlich des abzuscheidenden Materials, der Dicke der abzuscheidenden Schicht, der Materialien, die in vorhergehenden Schichten abgeschieden wurden, etc. Abscheidetechniken beinhalten RF-Sputtern, chemische Dampfabscheidung, Plasma-verstärkte chemische Dampfabscheidung, Elektronenstrahlverdampfung, Gel-Soltechniken und andere bekannte Verfahren zum Abscheiden dünner Filme werden typischerweise verwendet.

[0032] Während des Herstellungsprozesses können die elektrochrome Elektrodenschicht **30** und/oder die Gegenelektrodenschicht **50** mit geeigneten Ionen wie beispielsweise Lithium- oder Wasserstoffionen versetzt werden, wenn diese Ionen nicht schon in einer dieser Schichten in ihrer abgeschiedenen Form vorliegen. Ein Ioneneinführen kann bewerkstelligt werden durch Behandeln der Schicht **30** oder der Schicht **50** mit einem geeigneten Reduktionsmittel. Beispielsweise kann n-Butyl Lithium verwendet werden für das Lithium-Einführen oder wässrige schwefelige Säure für die Wasserstoffeinführung verwendet werden. Alternativ kann die Ioneneinführung bewerkstelligt werden durch einen Vakuumbearbeitungsschritt, wie beispielsweise einem Sputtern von einem Target, das als Quelle geeigneter Ionen dient, beispielsweise einem Lithium-Target, das zerfällt, um Lithium-Atome in der Dampfphase zu erzeugen. Auch kann eine Wasserstoffeinführung bewerkstelligt werden durch Aussetzen gegenüber einem Wasserstoffplasma.

[0033] Eine Ioneneinführung kann auch elektrochemisch bewerkstelligt werden durch Reduktion in einem geeigneten Ionen enthaltenden Elektrolyten. Eine noch weitere Technik besteht im direkten Abscheiden einer Schicht des reduzierten Materials durch Dampfabscheidung in einer reduzierenden Atmosphäre, die mit dem Quellen- oder Targetmaterial reagieren wird, um die gewünschte Zusammensetzung zu bilden oder durch Verwendung einer Quelle oder eines Targets mit der reduzierten Zusammensetzung. Bei einer noch anderen Technik des Einführen wird ein flüchtiger Ausgangsstoff verwendet und zündet eine Entladung bei niedrigem Dampfdruck, um das Einführion von dem Ausgangsstoff zu trennen. Beispielsweise kann eine organische Lithiumverbindung in Form eines gasförmigen Ausgangsstoffs getrennt werden, so daß Lithiumionen in Kontakt gelangen mit dem Material, in das sie eingeführt werden sollen.

[0034] **Fig.** 2 zeigt die Transmission bzw. den Durchgang optischer Energie als Funktion der Wellenlänge in dem gebleichten Zustand für ein Fenster **10**, bei dem das Glassubstrat **12** einen Brechungsindex von 1,5, die transparente, leitende Oxidschicht **20** einen Brechungsindex von 2,1 und eine Dicke von 450 nm, die elektrochrome Elektrodenschicht **30** einen Brechungsindex von 2,1 und eine Dicke von 300 nm, die Ionen leitende Schicht **40** einen Brechungsindex von 1,5 und eine Dicke von 200 nm, die Gegenelektrodenschicht **50** einen Brechungsindex von 2,0 und eine Dicke von 200 nm, die transparente leitende Oxidschicht **22** einen Brechungsindex von 2,1 und eine Dicke von 450 nm und das Glas-Superstrat **14** einen Brechungsindex von 1,5 haben. Der gebleichte Zustand ist gezeigt, da er empfindlicher ist in Bezug auf Schwierigkeiten bei der Erzielung gleichförmiger optischer Transmission als Funktion der Wellenlänge. Wie klar erkennbar ist, besteht sehr geringe Ungleichförmigkeit bzgl. der optischen Transmission durch diese geschichtete Struktur, was zu einem Fenster führt mit einem gefärbten Mosaik oder schillernden Effekt.

[0035] Ein Fenster **100**, das eine elektrochrome Vorrichtung beinhaltet und schematisch im Querschnitt in **Fig.** 3 gezeigt ist, kommt dem wirtschaftlichen Nachteil bei und reduziert die optischen Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der Verwen-

dung transparenter leitender Oxide in optisch transparenten elektrochromen Vorrichtungen großer Oberfläche. Das Fenster **100** ist gleich dem oben beschriebenen Fenster **10**, wobei die Positionen der elektrochromen Elektrodenschicht und der Gegenelektrodenschicht umgekehrt sind. Daher beinhaltet das Fenster **100** das transparente Glassubstrat **12**, die transparente leitende Oxidschicht **20**, die Gegenelektrodenschicht **50**, die Ionen leitende Schicht **40** und die elektrochrome Elektrodenschicht **30**. Diese Schichten sind aus im wesentlichen dem gleichen Material gebildet, wie dies oben in Verbindung mit Fenster **10** beschrieben wurde. Eher als eine zweite transparente leitende Oxidschicht **22** jedoch hat das Fenster **100** eine Kombination an Schichten einschließlich einer Schicht **21**, die aus einem elektrisch leitenden Metall gebildet ist und einer Schicht **60**, die aus einem transparenten Oxid gebildet ist, das als optische Einstell- bzw. Tuning-Schicht dient. Optional kann das Fenster **100** auch eine Sperrschicht **80** beinhalten, die aus einem inerten oder stabilen elektrisch leitenden Metall, wie beispielsweise Nickel, gebildet ist, um Ionen daran zu hindern, von der elektrochromen Elektrodenschicht **30** zur leitenden Metallschicht **31** zu migrieren, sowie eine zweite Schicht **90**, die ein Haften der optischen Einstellschicht **60** an der leitenden Metallschicht **21** unterstützt oder als Barriere wirken kann, um die Trennung bzw. Lösung des leitenden Metalls in der Schicht **21** in die transparente Oxidschicht **60** zu verhindern. Der Aufbau wird durch ein transparentes Glas Superstrat **14** vervollständigt.

[0036] In der oben beschriebenen Struktur kann die Schicht **21** aus Silber oder einem anderen stark leitenden Metall wie beispielsweise Kupfer oder Aluminium gebildet sein. Durch Verwendung eines stark leitenden Metalls können dünne Schichten mit geringer optischer Absorption und geringem Flächenwiderstand gebildet werden, welche den Kosten- und Herstellungsproblemen im Zusammenhang mit der Verwendung relativ dicker Schichten aus transparenten leitenden Oxiden beikommen. Vorzugsweise hat die Schicht **21** eine Dicke von zwischen etwa 5 nm und etwa 15 nm und bevorzugter zwischen etwa 7 nm und etwa 12 nm. Obwohl selbst sehr dünne Schichten aus Silber und anderen leitenden Metallen aufgrund ihrer hohen Reflektion nicht stark optisch transparent sind, kann eine optische Transmission bzw. ein Durchgang durch sie hindurch verbessert werden durch die Anwesenheit einer geeignet gewählten optischen Einstellschicht **60**. Optische Einstellschichten wie beispielsweise die Schicht **60**, die in Kombination mit leitenden Metallschichten verwendet werden, haben vorzugsweise eine Dicke zwischen etwa 10 nm und etwa 50 nm und bevorzugter zwischen etwa 23 nm und etwa 40 nm. Bevorzugte Materialien zur Ausbildung der optischen Einstellschicht **60** haben einen Brechungsindex, der größer ist als etwa 1,9 und bevorzugter zwischen etwa 1,9 und etwa 2,8. Wird eine optische Einstellschicht **60** mit einer Dicke von etwa 30–40 nm ausgebildet und mit einem Brechungsindex, der im wesentlichen der gleiche oder größer ist wie der für die Gegenelektrode **30**, so daß die leitende Metallschicht **21** mit einem geringen Brechungsindex sandwichartig zwischen den Schichten **60** und **30** mit höheren Brechungsindizes angeordnet ist, so werden die reflektierten Signale an den verschiedenen Schnittstellen zwischen den Schichten **14**, **60**, **21**, **30** und **40** reduziert und verringern dabei die Reflektion und maximieren die Transmission. Als Folge dessen wird das Fenster **100** in dem gebleichten Zustand der elektrochromen Elektrodenschicht **30** weitgehend optisch transparent sein.

[0037] Weitere Verbesserungen bei der Transmission optischer Energie durch elektrochrome Vorrichtungen können realisiert werden durch Verwendung des Prinzips einer optischen Einstellschicht, wie sie oben beschrieben wurde, in Kombination mit transparenten leitenden Oxidschichten. Ein Fenster **110**, das ein derartiges Merkmal aufweist, ist in dem schematischen Querschnitt in **Fig.** 4 gezeigt. Das Fenster **110** besteht aus einem Glassubstrat **12**, einer transparenten optischen Einstellschicht **61**, einer transparenten leitenden Oxidschicht **20**, einer elektrochromen Elektrodenschicht **30**, einer Ionen leitenden Schicht **41**, einer Gegenelektrodenschicht **50**, einer transparenten leitenden Oxidschicht **22**, einer transparenten optischen Einstellschicht **62**, einer Laminatschicht **70** und einem transparenten Glassuperstrat **14**. Jede der Schichten **12**, **20**, **30**, **50** und **14** ist die gleiche, wie sie oben beschrieben wurde im Zusammenhang mit dem Fenster **100**, wobei die Positionen der elektrochromen Elektrodenschicht **30** und der Gegenelektrodenschicht **50** umgekehrt sind, so daß sie wieder in der in **Fig.** 1 gezeigten Orientierung sind. In diesem Ausführungsbeispiel wurden die leitende Metallschicht **21** und die optische Einstellschicht **60** ersetzt durch eine transparente leitende Oxidschicht **22**, die aus dem selben transparenten leitenden Oxid wie die Schicht **20** sein kann oder nicht, und einer geeigneten optischen Einstellschicht **62**. Zudem wurde eine optische Einstellschicht **61** eingeführt, um die optische Transmission durch das Fenster **110** zu verbessern und spezieller, um die Gleichförmigkeit der optischen Transmission als Funktion der Wellenlänge zu verbessern.

[0038] Die Auswahl geeigneter optischer Einstellschichten **61** und **62** wird vorgenommen unter Bezugnahme auf die Gleichung

Brechungsindex = n × ik,

wobei n die reelle Komponente des Brechungsindex ist, i die Quadratwurzel von –1 und k die imaginäre Komponente des Brechungsindex bezogen auf die Absorption. Um den optischen Einstelleffekt zu optimieren, werden die Schichten **61** und **62** derart gewählt, daß sie gegenüber sichtbarem Licht transparent sind (d. h., die imaginäre Komponente des Bre-

chungsindexes, k, ist etwa gleich 0, so daß wenig Absorption vorliegt), und die reelle Komponente des Brechungsindexes dieser Schichten, n, ist gleich dem geometrischen Mittel der Brechungsindize der Schichten auf beiden Seiten dieser optischen Einstellschichten. Dadurch wird die optische Einstellschicht **61** vorzugsweise aus einem transparenten Material gebildet, das einen Brechungsindex hat, der gleich dem geometrischen Mittel des Brechungsindexes des Glassubstrats **12** und des Brechungsindexes der transparenten leitenden Oxidschicht **20** ist. In gleicher Weise wird die optische Einstellschicht **62** vorzugsweise aus einem transparenten Material gebildet, das einen Brechungsindex hat, der gleich dem geometrischen Mittel der Brechungsindize von der leitenden Oxidschicht **22** und der Laminatschicht **70** ist. So wie es hier verwendet wird, bedeutet "geometrisches Mittel" die Quadratwurzel des mathematischen Produkts der beiden Brechungsindize.

[0039] Eine richtige optische Einstellung ist auch eine Funktion der Dicke der optischen Einstellschichten **61** und **62**, die vorzugsweise gleich einem Viertel der optischen Wellenlänge des einfallenden Lichtes ist. Die optische Wellenlänge durch eine Schicht wird bestimmt durch Teilen der Wellenlänge des zur Rede stehenden Lichts durch den Brechungsindex des Mediums, durch das es gelangt, d. h. die Schichten **61** und **62**. Für sichtbares Licht mit Wellenlängen zwischen etwa 400 bis 650 nm, kann eine sinnvolle Näherung der optischen Wellenlänge vorgenommen werden durch Teilen einer Wellenlänge von 540 mm durch den Brechungsindex der optischen Einstellschicht. Die Dicke der optischen Einstellschicht kann dann bestimmt werden durch Teilen der optischen Wellenlänge durch vier. Vorzugsweise haben optische Einstellschichten, die verwendet werden in Kombination mit transparenten leitenden Oxidschichten, wie beispielsweise die Schichten **20** und **22**, eine Dicke von zwischen etwa 60 nm und etwa 90 nm.

[0040] Als ein Beispiel des Vorstehenden zeigt das folgende das Verfahren zur Auswahl des Brechungsindexes und der Dicke der optischen Einstellschicht **61**. Als erstes wird der gewünschte Brechungsindex bestimmt durch Multiplizieren von 1,5 (dem Brechungsindex des Glassubstrats **12**) × 2,1 (dem Brechungsindex der transparenten, leitenden Oxidschicht **20**) und durch Ziehen der Quadratwurzel des Produktes. Diese Berechnung ergibt einen Brechungsindex von 1,77. Die Dicke der optischen Einstellschicht **61** wird dann bestimmt durch Teilen von 540 nm durch 1,77, um eine optische Wellenlänge von etwa 300 nm zu erhalten. Vorzugsweise ist die Dicke der optischen Einstellschicht **61** ein Viertel dieses Wertes oder etwa 75 nm. Die Berechnung der optischen Einstellschicht **62** wird in der gleichen Weise durchgeführt.

[0041] Bevorzugte Materialien zur Ausbildung der diskreten optischen Einstellschichten nach der vorliegenden Erfindung beinhalten transparente Oxide, transparente Nitride und eine Kombination aus transparenten Oxiden und transparenten Nitriden. Besonders bevorzugt sind Gemische der Oxide von Silicium und Zinn. In diesen Gemischen bestimmt das Silicium-zu-Zinn-Verhältnis den Brechnungsindex, wobei ein höheres Silicium-zu-Zinn-Verhälntis den Brechungsindex mindert und ein niedrigeres Silicium-zu-Zinn-Verhältnis den Brechungsindex erhöht. Andere Materialien, die für die optischen Einstellschichten Verwendung finden können, werden wiedergegeben in Gordon's US-Patenten Nr. 4,187,336 und 4,308,316, deren Offenbarungen hierbei beinhaltet sind. Eine geeignete Wahl der optischen Einstellschichten **61** und **62** wird die optische Interferenz an der Schnittstelle zwischen der leitenden Oxidschicht **20** und dem Substrat **12** im Falle der Einstellschicht **61** minimieren und an der Schnittstelle zwischen der leitenden Oxidschicht **22** und der Laminatschicht 70 im Falle der Einstellschicht **62**.

[0042] Die Laminatschicht **70** ist eine Haftschicht um das Glassuperstrat **14** an der optischen Einstellschicht **62** anzuhaften. Damit die Laminatschicht **70** die optische Transmissionsfähigkeit des Fensters **110** nicht mindert, ist die Laminatschicht **70** vorzugsweise derart gewählt, daß sie einen Brechungsindex hat, der im wesentlichen der gleiche ist wie der Brechungsindex des Glassuperstrats **14**, wodurch Interferenzeffekte zwischen diesen Schichten minimiert sind. In dieser Beziehung sind besonders geeignete Haftmittel für die Laminatschicht **70** Ethylenvinylacetat und Polyvinylbutyral.

[0043] Die elektrochrome Struktur des Fensters **110** unterscheidet sich des weiteren von derjenigen des Fensters **100** und Elektrochromenvorrichtungen nach dem Stand der Technik insofern, als das Prinzip der optischen Einstellung auf die ionenleitende Schicht **41** angewandt wird. In diesem Falle kann eine optische Interferenz an den Schnittstellen zwischen der ionenleitenden Schicht **41** und den angrenzenden elektrochromen Elektrodenschicht **30** und Gegenelektrodenschicht **50** im wesentlichen ausgeschaltet werden, indem die ionenleitende Schicht **41** aus einem transparenten Material gebildet wird, das einen Brechungsindex hat, der etwa gleich den Brechungsindize der elektrochromen Elektrodenschicht **30** und der Gegenelektrodenschicht **50** ist. Die Brechungsindize der elektrochromen Elektrodenschicht **30**, der ionenleitenden Schicht **41** und der Gegenelektrodenschicht **50** können eingestellt werden durch Mischen der Materialien zur Ausbildung dieser Schichten mit Materialien, die höhere oder niedrigere Brechungsindize haben, um das gewünschte Resultat zu erzielen. Dort, wo es gewünscht ist, eine ionenleitende Schicht **41** mit einem Brechungsindex zu haben, der größer ist als der durch Lithiumsilicat vorgesehene, können beispielsweise Gemische aus Lithiumsilicat und Titan oder Zirkonium Verwendung finden. Wenn die Brechungsindize aller dieser drei Schichten etwa gleich sind, wird eine Interferenz an diesen Schnittstellen im wesentlichen ausgeschaltet und eine optische Transmission maximiert sein.

[0044] Bei besonders bevorzugten Ausführungsbeispielen werden die Brechungsindize der elektrochromen Elektrodenschicht **30**, der ionenleitenden Schicht **41** und der Gegenelektrodenschicht **50** so eingestellt, daß sie im wesentlichen ähnlich bzw, gleich den Brechungsindize der leitenden Oxidschichten **20** und **22** sind. Aufgrund der komplementären Natur obiger optischer Einstellprozesse sind des weiteren die Dicken der Schichten **20** bis **22** nicht mehr länger kritisch in Bezug auf die optische Interferenz und liefern dabei eine viel größere Dickentoleranz während der Ausbildung dieser Schichten.

[0045] **Fig.** 5 zeigt die Transmission der optischen Energie als Funktion der Wellenlänge für ein Fenster **110** in dem gebleichten Zustand, in dem das Glassubstrat einen Brechungsindex von 1,5, die optische Einstellschicht **61** einen Brechungsindex von 1,77 und eine Dicke von 75 nm, die transparente leitende Oxidschicht **20** einem Brechungsindex von 2,1 und eine Dicke von 450 nm, die elektrochrome Elektrodenschicht **30** einen Brechungsindex von 2,1 und eine Dicke von 300 nm, die ionenleitende Schicht **41** einen Brechungsindex von 2,0 und eine Dicke von 200 nm, die Gegenelektrodenschicht 50 einem Brechungsindex von 2,0 und eine Dicke 200 nm, die transparente leitende Oxidschicht **22** einen Brechungsindex von 2,1 und eine Dicke von 450 nm, die optische Einstellschicht einen Brechungsindex von 1,77 und eine Dicke von 75 nm, die Laminatschicht **70** einen Brechungsindex von 1,5 und das Glassuperstrat **14** einen Brechungsindex von 1,5 haben. Wie eindeutig in **Fig.** 5 gezeigt ist, erzeugen die vorstehenden Eigenschaften ein Fenster **110**, das exzellente Gleichförmigkeit in Bezug auf die optische Transmission bzw. den optischen Durchgang zeigt.

[0046] Ein Fenster **120** in Übereinstimmung mit einem alternativen Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung ist schematisch in **Fig.** 6 gezeigt. Das Fenster **120** ist im wesentlichen das gleiche wie das oben beschriebene Fenster **110**, mit der Ausnahme, daß die optische Einstellschicht **61** ersetzt wurde durch ein Paar optische Einstellschichten **63** und **63** und die optische Einstellschicht **62** entfernt wurde. Die Verwendung zweier optischer Einstellschichten **63** und **64** liefert Vorteile gegenüber der Verwendung einer einzelnen optischen Einstellschicht. Ein erster Vorteil besteht darin, daß zwei optische Einstellschichten die Möglichkeit eröffnen für die Erzielung einer effektiveren optischen Einstellung mit einer kombinierten Einstellschichtdicke, die geringer ist als die Dicke, die erforderlich ist für eine einzelne optische Einstellschicht. Ein anderer Vorteil der Verwendung der beiden optischen Einstellschichten besteht darin, daß jede Schicht aus einfacheren Materialien gebildet werden kann, als dies möglich ist bei einer einzelnen optischen Einstellschicht, wodurch die komplexe Chemie vermieden wird, die erforderlich ist, um derartige einzelne Schichten auszubilden. Techniken, bei denen zwei Schichten für die optische Einstellung verwendet werden, sind in Gordon's US-Patenten Nr. 4,377,613 und 4,419,386 offenbart, deren Offenbarungen hierin beinhaltet sind.

[0047] Dort wo zwei optische Einstellschichten **63** und **64** aneinander angrenzend verwendet werden, kann eine optische Einstellung erzielt werden durch Wahl einer optischen Einstellschicht **64**, die einen Brechungsindex hat, der wesentlich kleiner ist als der Brechungsindex der Schicht **20** und durch Wahl einer optischen Einstellschicht **63**, die einen Brechungsindex hat, der wesentlich größer als der Brechungsindex der optischen Einstellschicht **64** und am bevorzugtesten, der im wesentlichen gleich dem Brechungsindex der transparenten leitenden Oxidschicht **20** ist.

[0048] Bei einer derartigen Kombination löscht sich die Interferenz zwischen den verschiedenen Schnittstellen im wesentlichen aus und eine Transmission durch die verschiedenen Schichten wird maximiert, wenn die Schichten **63** und **64** geeignete Dicken haben. Vorzugsweise hat die Schicht **64** einen Brechungsindex zwischen etwa 1,4 und 1,7 und die Schichten **63** und **64** eine kombinierte Dicke von zwischen etwa 30 nm und etwa 70 nm, wobei die Schicht **64** eine größere Dicke hat als die Schicht **63**.

[0049] **Fig.** 7 zeigt die optische Transmission durch das Fenster **120** in dem gebleichten Zustand als Funktion der Wellenlänge, wobei das Glassubstrat **12** einen Brechungsindex von 1,5, die optische Einstellschicht **63** einen Brechungsindex von 2,1 und eine Dicke von 20 nm, die optische Einstellschicht **64** einen Brechungsindex von 1,5 und eine Dicke von 29 nm, die transparente leitenden Oxidschicht **20** einen Brechungsindex von 2,1 und eine Dicke von 450 nm, die elektrochrome Elektrodenschicht **30** einen Brechungsindex von 2,1 und eine Dicke von 300 nm, die ionenleitende Schicht **41** einen Brechungsindex von 2,0 und eine Dicke von 200 nm, die Gegenelektrodenschicht **50** einen Brechungsindex von 2,0 und eine Dicke von 200 nm, die transparente leitende Oxidschicht **22** einen Brechungsindex von 2,1 und eine Dicke von 450 nm, die Laminatschicht **70** einen Brechungsindex von 1,5 und das Glassuperstrat **14** einen Brechungsindex von 1,5 haben. Wie aus dieser Figur erkennbar ist, ist die optische Transmission durch das Fenster **120** gleichförmiger als durch die Fenster, welche ohne optische Einstellschicht gebildet sind (beispielsweise das Fenster **10**), jedoch weniger gleichförmig als durch das Fenster **110**. Der Hauptgrund für diese geringere Leistung ist die Abwesenheit einer optischen Einstellschicht zwischen der leitenden Oxidschicht **22** und der Laminatschicht **70** in dem hinteren Ende der Vorrichtung.

[0050] Eine Verbesserung der optischen Transmissionseigenschaften des Fensters **120** kann erzielt werden durch Einstellung der Brechungsindize der elektrochromen Elektrodenschicht **30**, der ionenleitenden Schicht **41** und der Gegenelektrodenschicht **50**, so daß sie einander mehr gleich sind und zu den Brechungsindize der transparenten leitenden Oxidschichten **20** und **22**.

[0051] Eine weitere leichte Verbesserung der optischen Transmissionseigenschaften des Fensters **120** kann erzielt werden durch Optimieren des Brechungsindexes der Laminatschicht **70**. Dies kann erreicht werden durch Verwendung einer Laminatschicht **70** mit einem Brechungsindex, der das geometrische Mittel der Brechungsindize der transparenten leitenden Oxidschicht **22** und des Glassuperstrats **14** ist. Da die Laminatschicht **70** dazu dient, das Superstrat **14** an der transparenten leitenden Oxidschicht **22** anzuhaften, besteht wenig Möglichkeit, die Dicke dieser Schicht zu verändern.

[0052] Eher als bei den vorstehenden Verfahren zum optischen Einstellen der transparenten leitenden Oxidschicht **20**, kann diese Schicht optisch eingestellt werden durch die Verwendung von zwei oder mehreren optischen Einstellschichten, die derart gewählt sind, daß die Brechungsindize der verschiedenen Schichten allmählich größer werden, ausgehend von dem Brechungsindex des Substrats **12** zu dem Brechungsindex der transparenten leitenden Oxidschicht **20**. In dieser Hinsicht können die Schichten **63** und **64** des Fensters **120** ersetzt werden durch zwei oder mehr Schichten monoton zunehmender Brechungsindize. Beispielsweise wird bei einer Vorrichtung, die ein Glassubstrat **12** mit einem Brechungsindex von 1,5 und eine transparente leitende Oxidschicht **20** mit einen Brechungsindex von 1,9 beinhaltet, die optische Einstellschicht **63** vorzugsweise einem Brechungsindex von etwa $(1{,}5^2 \times 1{,}9)^{1/3}$ oder 1,62 haben und die optische Einstellschicht **64** wird vorzugsweise einen Brechungsindex von etwa $(1{,}5 \times 1{,}9^2)^{1/3}$ oder 1,76 haben. Die Dicken der Schichten **63** und **64** sind vorzugsweise etwa 60 nm bzw. 53 nm, wie dies bestimmt wird durch optisches Modellieren zur Erzielung maximaler Transmission. Wo dies wünschenswert ist, kann eine Serie von mehr als zwei angrenzenden optischen Einstellschichten verwendet werden, um weiter den optischen Einstellaffekt zu verstärken.

[0053] Bei den Ausführungsbeispielen der Erfindung mit der oben beschriebenen Struktur des Fensters **110** oder des Fensters **120**, war es wünschenswert, daß die transparenten leitenden Oxidschichten **20** und **22**, die elektrochrome Elektrodenschicht **30**, die ionenleitende Schicht **41** und die Gegenelektrodenschicht **50** alle den gleichen Brechungsindex haben. Wenn dies der Fall ist, sind die Dicken dieser Schichten stark untergeordnet, und eine optimale optische Einstellung wird erreicht, d. h., diese Fenster zeigen einen minimalen Schilleranteil. Falls jedoch eine wesentliche Nicht-Übereinstimmung der Brechungsindize für diese Schichten besteht, kann immer noch eine gewisse optische Einstellung bewerkstellig werden durch Einstellen der Dicken der Schichten. Zu Zwecken der Darstellung kann jede der Schichten des Fensters **120** die oben in Verbindung mit **Fig.** 7 beschriebenen Brechungsindize und Dicken haben, mit der Ausnahme, daß die ionenleitende Schicht **41** einen Brechungsindex von 1,5 haben kann. Um in diesem Szenario das Schillern zu minimieren, sollte die Dicke der ionenleitenden Schicht **41** reduziert werden auf zwischen etwa 130 nm und etwa 160 nm, wie dies bestimmt wird durch optisches Modellieren, um eine maximale Transmission durch das Fenster zu erzielen.

[0054] Ein Fenster **130** in Übereinstimmung mit noch einem weiteren Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung ist in dem schematischen Querschnitt in **Fig.** 8 gezeigt. Das Fenster **130** ist gleich dem oben beschriebenen Fenster **120**, mit der Ausnahme, daß die transparente leitende Oxidschicht **22** ersetzt wurde durch eine leitende Metallschicht **21** und eine optische Einstellschicht **64**. Die Schichten **21** und **64** können im wesentlichen gleich den Schichten **21** und **60** des oben beschriebenen Fensters **100** sein und wirken mit den anderen Schichten in derselben Weise wie in dem Fenster **120** zusammen, um ein optisch eingestelltes, optisch transparentes elektrochromes Fenster vorzusehen.

[0055] **Fig.** 9 zeigt die optische Transmission als Funktion der Wellenlänge in dem gebleichten Zustand eines Fensters **130**, dessen Schichten die gleichen Brechungsindize und Dicken haben, wie dies oben in Verbindung mit Fenster **120** beschrieben wurde, und wobei die leitende Metallschicht **21** Silber mit einer Dicke von 10 mm ist und die optische Einstellschicht **64** ein transparentes Oxid mit einem Brechungsindex von 2,5 und einer Dicke von 30 nm ist. Wie aus dieser Figur erkennbar ist, liefert die Struktur des Fensters **130** eine gute Gleichförmigkeit der optischen Transmission in Bezug auf die Wellenlänge. Überdies zeigt ein Vergleich der **Fig.** 7 und 9, daß Fenster, welche leitende Metallschichten beinhalten, eine optische Transmission zeigen, die gleich der optischen Transmission durch Fenster ist, die eher transparente leitende Oxidschichten verwenden als leitende Metallschichten.

[0056] Noch ein anderes Ausführungsbeispiel eines Fensters **140** in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung ist schematisch in **Fig.** 10 gezeigt. Das Fenster **140** ist im wesentlichen das gleiche wie das oben beschriebene Fenster **130**, mit der Ausnahme, daß eine zwischenliegende Schicht **22** zwischen der leitenden Metallschicht **21** und der Gegenelektrodenschicht **50** hinzugefügt wurde. In einem Ausführungsbeispiel ist die zwischenliegende Schicht **22** aus einem transparenten elektrisch leitenden Oxid gebildet und kombiniert mit der leitenden Metallschicht **21**, um ein Laminat vorzusehen mit geringerem Gesamtflächenwiderstand, was die Schaltzeit zwischen dem gebleichten und dem gefärbten Zustand verbessert. Dieses verbesserte Schalten kann daher bewerkstelligt werden, ohne die optischen Eigenschaften der Vorrichtung zu verschlechtern, wie dies der Fall wäre, falls die Dicke der leitenden Metallschicht **21** wesentlich vergrößert würde. Des weiteren kann eine transparente elektrisch leitende Oxidschicht **22** als Diffusionsbarriere dienen, um eine unerwünschte Diffusion zwischen der Gegenelektrodenschicht **50** und der lei-

tenden Metallschicht **21** zu verhindern.

[0057] Bei einem anderen Ausführungsbeispiel kann die zwischenliegende Schicht **22** die Form einer Metallschicht mit einer Dicke von weniger als etwa 2 mm haben. In diesem Ausführungsbeispiel dient die Metallschicht typischerweise einer der gleichen Funktionen wie die Schichten, die aus transparenten elektrisch leitenden Oxiden gebildet sind, d. h., sie verhindert eine unerwünschte Diffusion zwischen der Gegenelektrodenschicht **50** und der leitenden Metallschicht **21**. Bevorzugte Metalle zur Ausbildung der Schicht **22** beinhalten Metalle, die hochstabil oder inert sind. Ein besonders bevorzugtes Metall in dieser Hinsicht ist Nickel. Ungeachtet des Metalls zur Ausbildung der zwischenliegenden Schicht **22** hat die optische Einstellschicht **64** wieder vorzugsweise einen Brechungsindex größer als 1,9 und eine Dicke zwischen etwa 10 nm und etwa 50 nm.

[0058] Ein Fenster **150** in Übereinstimmung mit noch einem anderen Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung ist schematisch in **Fig.** 11 dargestellt. Das Fenster **150** ist im wesentlichen das gleiche wie das Fenster **130** mit der Ausnahme, daß die transparente Oxidschicht **20** und die optischen Einstellschichten **63** und **64** ersetzt wurden durch die leitende Metallschicht **23** bzw. die optische Einstellschicht **65**, um dabei einen Zwang auf die kombinierte Dicke der Schichten **30**, **41** und **50** auszuüben. Es ist in diesem Ausführungsbeispiel wünschenswert, daß die Schichten **30**, **41** und **51** gleiche Brechungsindize haben und daß die kombinierte Dicke dieser Schichten so dünn wie möglich ist, die dem Zwang unterliegt einer maximalen Transmission bei einer gewählten Wellenlänge zwischen etwa 400 nm und 650 nm. Falls beispielsweise die Schichten **30**, **41** und **50** jeweils Brechungsindize von etwa 2,2 haben, so wäre dann ihre kombinierte Dicke vorzugsweise etwa 50 nm oder etwa 300 nm, bestimmt durch optisches Modulieren, um eine maximale optische Transmission zu erzielen. In diesem Ausführungsbeispiel ist die leitende Metallschicht **23** gleich der leitenden Metallschicht **21** und die optische Einstellschicht **65** gleich der optischen Einstellschicht **64**.

[0059] Bei einem anderen Ausführungsbeispiel der Erfindung (nicht gezeigt) kann die optische Einstellschicht **64** der Fenster **130**, **140** oder **150** aus einem elektrisch leitenden transparenten Oxid gebildet sein. In diesem Falle kann die Herstellung dieser Vorrichtungen vereinfacht werden, indem eher Drähte **6** und **8** mit der Schicht **64** verbunden werden, als mit der leitenden Metallschicht **21**, wodurch die Maskier- oder Ätzschritte vermieden werden, die andernfalls erforderlich wären.

[0060] Wie oben erläutert, werden die elektrochromen Vorrichtungen nach der vorliegenden Erfindung typischerweise auf einem Substrat wie beispielsweise Glassubstrat **12**, aufgebaut. Dieses Substrat trägt nicht nur die sehr dünnen Schichten dieser Vorrichtungen während der Herstellung und dem Gebrauch, sondern schützt auch die Schichten gegenüber einer Beschädigung, die herrührt, wenn sie der Umwelt ausgesetzt sind. Ein Superstrat wie beispielsweise Glassuperstrat **14** liefert eine weitere Tragfähigkeit und einen Schutz. Obgleich alle Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung beschrieben wurden in Verbindung mit einem Substrat und einem Superstrat aus Glas, können andere Substrat- und Superstratmaterialien Verwendung finden, einschließlich transparenter Keramikmaterialien und steifer und flexibler transparenter Kunststoffe. In dieser Beziehung ist das in **Fig.** 11 gezeigte Ausführungsbeispiel speziell verwendbar für Kunststoffsubstrate, da die leitende Metallschicht **23** bei relativ niedrigen Temperaturen aufgetragen werden kann. Des weiteren ist vorgesehen, daß elektrochrome Vorrichtungen anfänglich auf Kunststoffsubstraten ausgebildet sein können und die gesamte Anordnung dann bei Fenstern oder anderen derartigen Strukturen verwendet wird.

[0061] Des weiteren beabsichtigen die oben erläuterten Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung das Abscheiden von Schichten aufeinanderfolgend von dem Substrat **12** auf das Superstrat **14** unter Verwendung von ionenleitenden Schichten, die aus keramischen Werkstoffen gebildet sind. Es ist jedoch selbstverständlich, daß optisch eingestellte Vorrichtungen gebildet werden können durch Zusammenbau zweier "hälftiger" Strukturen an gegenüberliegenden Seiten eines Polymerbogen, der dann als ionenleitende Schicht dienen wird. Beispielsweise kann das Fenster **110** hergestellt werden durch Ausbilden der Schichten **61**, **20** und **30** auf dem Substrat **12**, Ausbilden der Schichten **62**, **22** und **50** auf dem Superstrat **14** (Schicht **70** wird in dieser Anordnung nicht mehr länger notwendig sein) und dann sandwichartiges Anordnen dieser zwei Abschnitte miteinander um einen ionenleitenden, elektrisch isolierendem Polymerbogen, der dann dadurch als ionenleitende Schicht **41** dienen würde.

[0062] Obgleich die Erfindung hier beschrieben wurde unter Bezugnahme auf die speziellen Ausführungsbeispiele, ist es selbstverständlich, daß diese Ausführungsbeispiele lediglich der Darstellung der Prinzipien und Anwendungen der vorliegenden Erfindung dienen. Es ist daher selbstverständlich, daß viele Modifikationen bezüglich der dargestellten Ausführungsbeispiele vorgenommen werden können und daß andere Anordnungen vorgesehen sein können, ohne von dem Bereich der vorliegenden Erfindung abzuweichen, wie er in den beigefügten Ansprüchen ausgeführt ist.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0063] Die elektrochromen Vorrichtungen nach der vorliegenden Erfindung zeigen eine optische Transmission über weite Oberflächenbereiche, die besser ist als bei zuvor bekannten Vorrichtungen.

Patentansprüche

1. Elektrochrome Vorrichtung bestehend aus einer elektrochromen Struktur, beinhaltend eine Elektrode (**30**), die aus einem elektrochromen Material gebildet ist, eine Gegenelektrode (**50**) und ein Transportmittel (**41**) zum Transportieren von Ionen zwischen der Elektrode und der Gegenelektrode, leitende Mittel beinhaltend wenigstens zwei elektrisch leitende Schichten (**20**, **22**), welche die elektrochrome Struktur sandwichartig dazwischenliegend angeordnet haben, um über der elektrochromen Struktur eine elektrische Spannung anzulegen, und ein Verbesserungsmittel (**61**) zum Verbessern des Strahlendurchgangs durch wenigstens eine der elektrisch leitenden Schichten, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrode einen ersten Brechungsindex, die Gegenelektrode einen zweiten Brechungsindex und das Transportmittel einen dritten Brechungsindex haben, wobei der erste, zweite und dritte Brechungsindex im wesentlichen gleich sind.

2. Elektrochrome Vorrichtung nach Anspruch 1, bei welcher das elektrochrome Material ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wolframoxid, Niobiumoxid, Titanoxid, Molybdänoxid, Nickeloxid, Iridiumoxid und deren Gemischen.

3. Elektrochrome Vorrichtung nach Anspruch 1, bei welcher die Gegenelektrode gebildet ist aus einem Material, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vanadiumoxid, Niobiumoxid, Indiumoxid, Nickeloxid, Cobaltoxid, Molybdänoxid und deren Gemischen.

4. Elektrochrome Vorrichtung nach Anspruch 1, bei welcher das Transportmittel wenigstens eine Schicht beinhaltet, die gebildet ist aus einem Ionen-leitenden Material, das sandwichartig zwischen der Elektrode und der Gegenelektrode angeordnet ist, wobei das Ionen-leitende Material gekennzeichnet ist durch ein Lithiumionen-leitendes, Lithium-basierendes Keramikmaterial.

5. Elektrochrome Vorrichtung nach Anspruch 1, bei welcher das Transportmittel wenigstens eine Schicht beinhaltet, die gebildet ist aus einem Ionen-leitenden Material, das sandwichartig zwischen der Elektrode und der Gegenelektrode angeordnet ist, wobei das Ionen-leitende Material gekennzeichnet ist durch ein Wasserstoffionenleitendes Material.

6. Elektrochrome Vorrichtung nach Anspruch 1, bei welcher das Transportmittel wenigstens eine Schicht beinhaltet, die gebildet ist aus einem Ionen-leitenden Material, das sandwichartig zwischen der Elektrode und der Gegenelektrode angeordnet ist, wobei das Ionen-leitende Material gekennzeichnet ist durch einen Polymer.

7. Elektrochrome Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verbesserungsmittel wenigstens eine Schicht (**61**) aus einem optisch transparenten Material beinhaltet zum Verbessern des Strahlendurchgangs durch die wenigstens eine elektrisch leitende Schicht, sowie wenigstens eine andere Schicht (**62**) aus einem optisch transparenten Material zum Verbessern des Strahlendurchgangs durch eine andere der elektrisch leitenden Schichten.

8. Elektrochrome Vorrichtung nach Anspruch 1, des weiteren gekennzeichnet durch ein transparentes Substrat (**12**), wobei die elektrochrome Vorrichtung auf dem transparenten Substrat angeordnet ist.

9. Elektrochrome Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Verbesserungsmittel wenigstens eine Schicht (**61**) aus einem optisch transparenten Material beinhaltet, die zwischen dem transparenten Substrat und der elektrochromen Vorrichtung angeordnet ist zum Verbessern des Strahlendurchgangs durch die wenigstens eine elektrisch leitende Schicht.

10. Elektrochrome Vorrichtung nach Anspruch 8, des weiteren gekennzeichnet durch ein transparentes Superstrat (**14**), wobei die elektrochrome Vorrichtung sandwichartig zwischen dem transparenten Substrat und dem transparenten Supersubstrat angeordnet ist.

11. Elektrochrome Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Verbesserungsmittel wenigstens eine Schicht (**61**) aus einem optisch transparenten Material beinhaltet, die zwischen dem transparenten Substrat und der elektrochromen Vorrichtung angeordnet ist zum Verbessern des Strahlendurchgangs durch die wenigstens eine elektrisch leitende Schicht, sowie wenigstens eine andere Schicht (**62**) aus einem optisch transparenten Material, die zwischen dem transparenten Substrat und der elektrochromen Vorrichtung angeordnet ist zum Verbessern des Strahlendurchgangs durch eine andere der elektrisch leitenden Schichten.

12. Elektrochrome Vorrichtung nach Anspruch 10, des weiteren gekennzeichnet durch eine Schicht aus einem haftenden Material (**70**) zum Binden des transparenten Substrats an die elektrochrome Vorrichtung.

13. Elektrochrome Vorrichtung nach Anspruch 12, bei welcher die haftende Schicht einen Brechungsindex zwischen etwa 1,4 und etwa 1,8 hat.

14. Elektrochrome Vorrichtung nach Anspruch 12, bei welcher das transparente Substrat einen Brechungsindex und die haftende Schicht einen Brechungsindex haben, der im wesentlichen gleich dem

Brechungsindex des transparenten Substrats ist.

15. Elektrochrome Vorrichtung nach Anspruch 12, bei welcher eine andere der elektrisch leitenden Schichten eine Schicht beinhaltet aus einem elektrisch leitenden Oxid, und die haftende Schicht mit der elektrisch leitenden Oxidschicht in Oberflächenkontakt ist.

16. Elektrochrome Vorrichtung nach Anspruch 15, bei welcher die elektrisch leitende Oxidschicht einen Brechungsindex hat, das transparente Substrat einen anderen Brechungsindex hat und die haftende Schicht einen Brechungsindex zwischen dem einen und dem anderen Brechungsindex hat.

17. Elektrochrome Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der elektrisch leitenden Schichten eine Schicht beinhaltet aus einem elektrisch leitenden Oxid, wobei die elektrisch leitende Oxidschicht einen vierten Brechungsindex hat, wobei der erste, der zweite, der dritte und der vierte Brechungsindex im wesentlichen gleich sind.

18. Elektrochrome Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Verbesserungsmittel wenigstens eine Schicht (**61**) beinhaltet aus einem optisch transparenten Material zum Verbessern des Strahlendurchgangs durch die elektrisch leitende Oxidschicht und wenigstens eine andere Schicht (**62**) aus einem optisch transparenten Material zum Verbessern des Strahlendurchgangs durch eine andere der elektrisch leitenden Schichten.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1
(STAND DER TECHNIK)

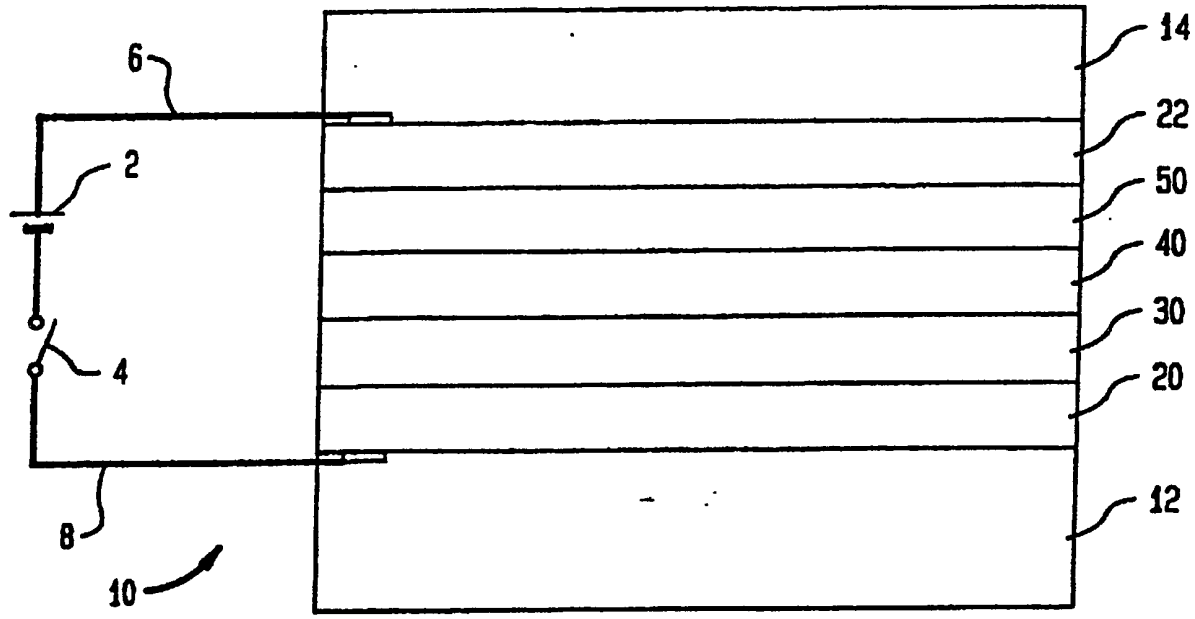


FIG. 2
(STAND DER TECHNIK)

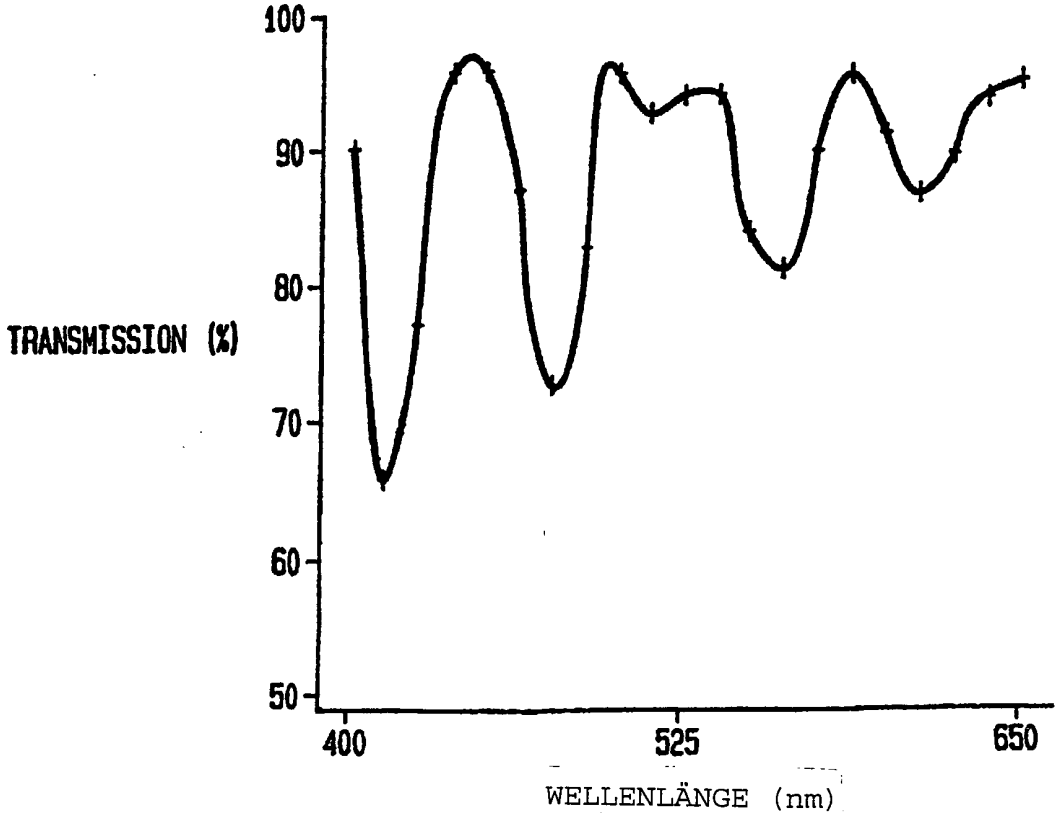


FIG. 3

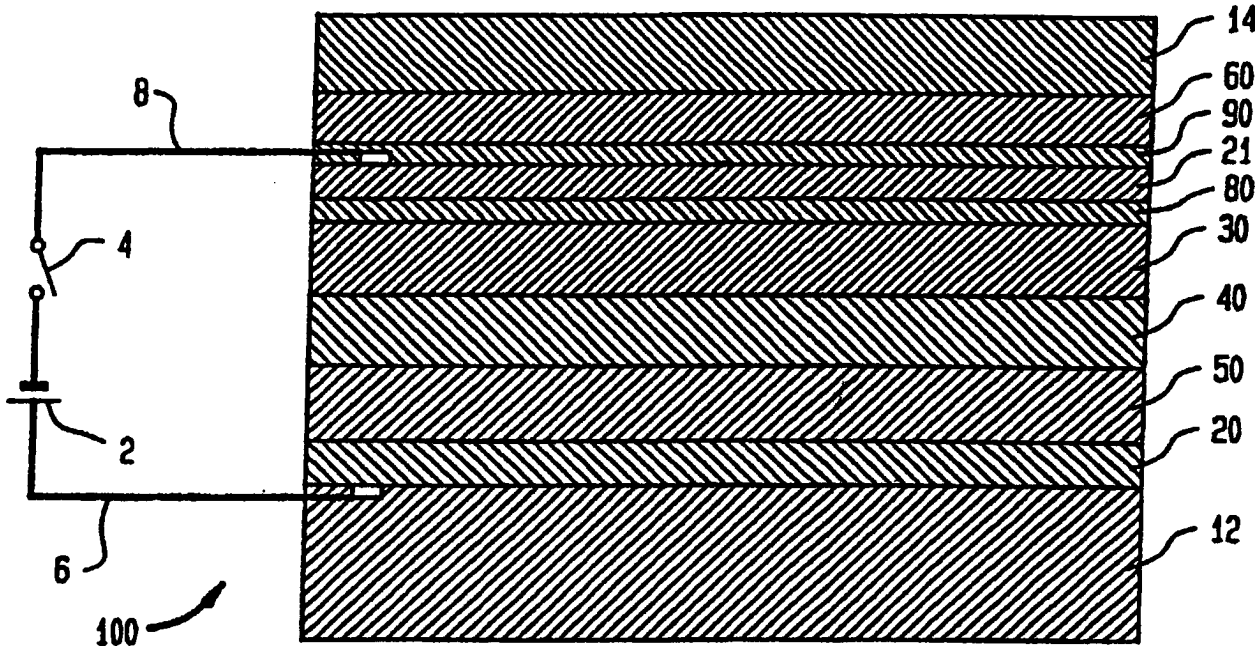


FIG. 4

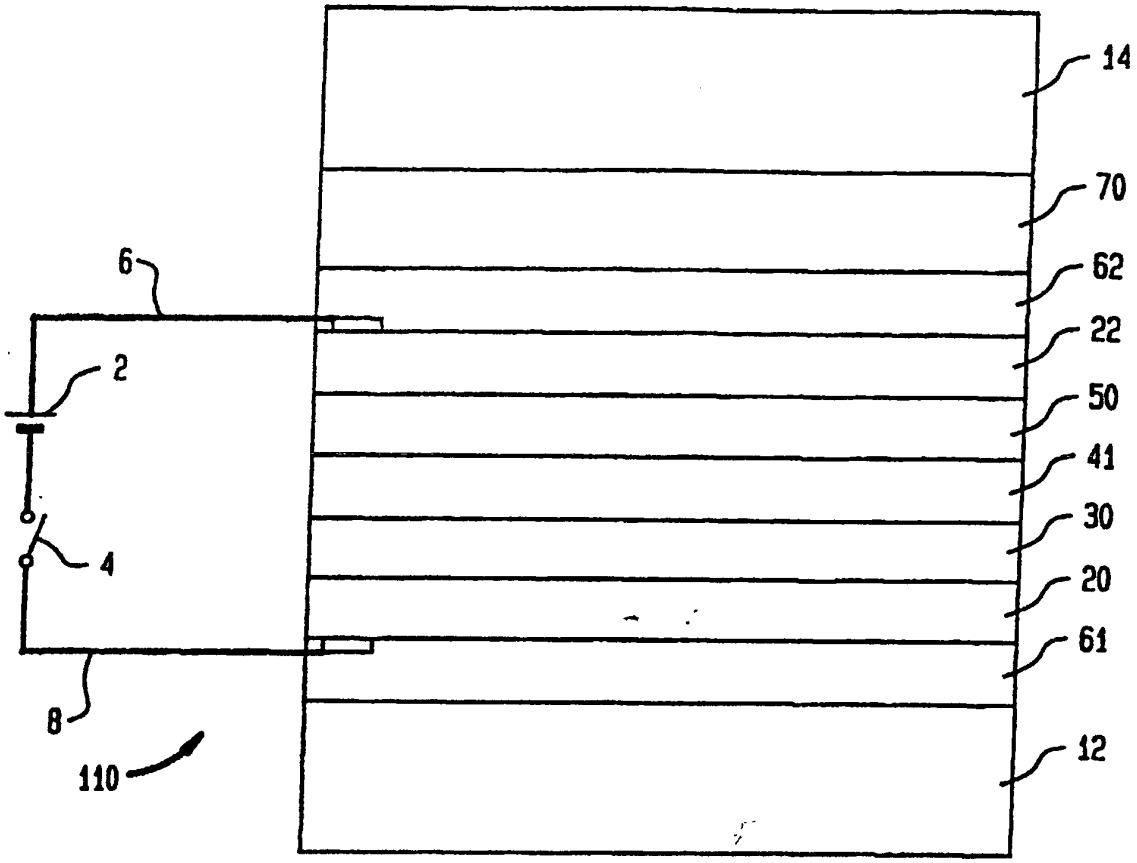

14
70
62
22
50
41
30
20
61
12
6
2
4
8
110

FIG. 5

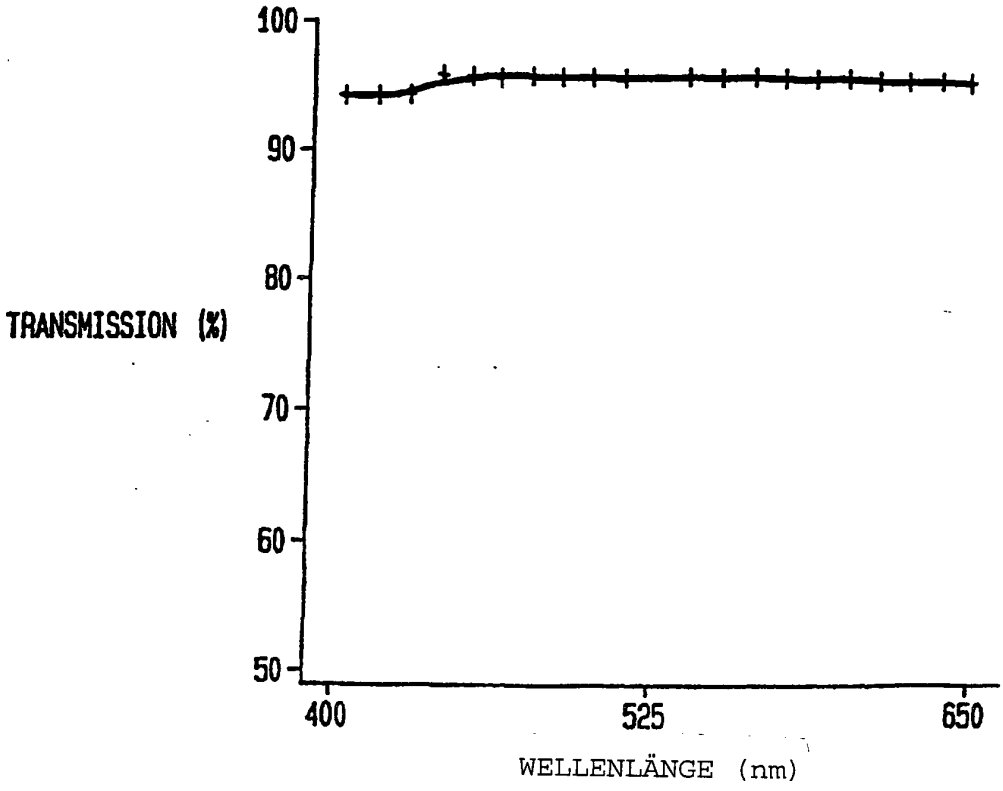

100
90
80
70
60
50
TRANSMISSION (%)
400
525
650
WELLENLÄNGE (nm)

FIG. 6

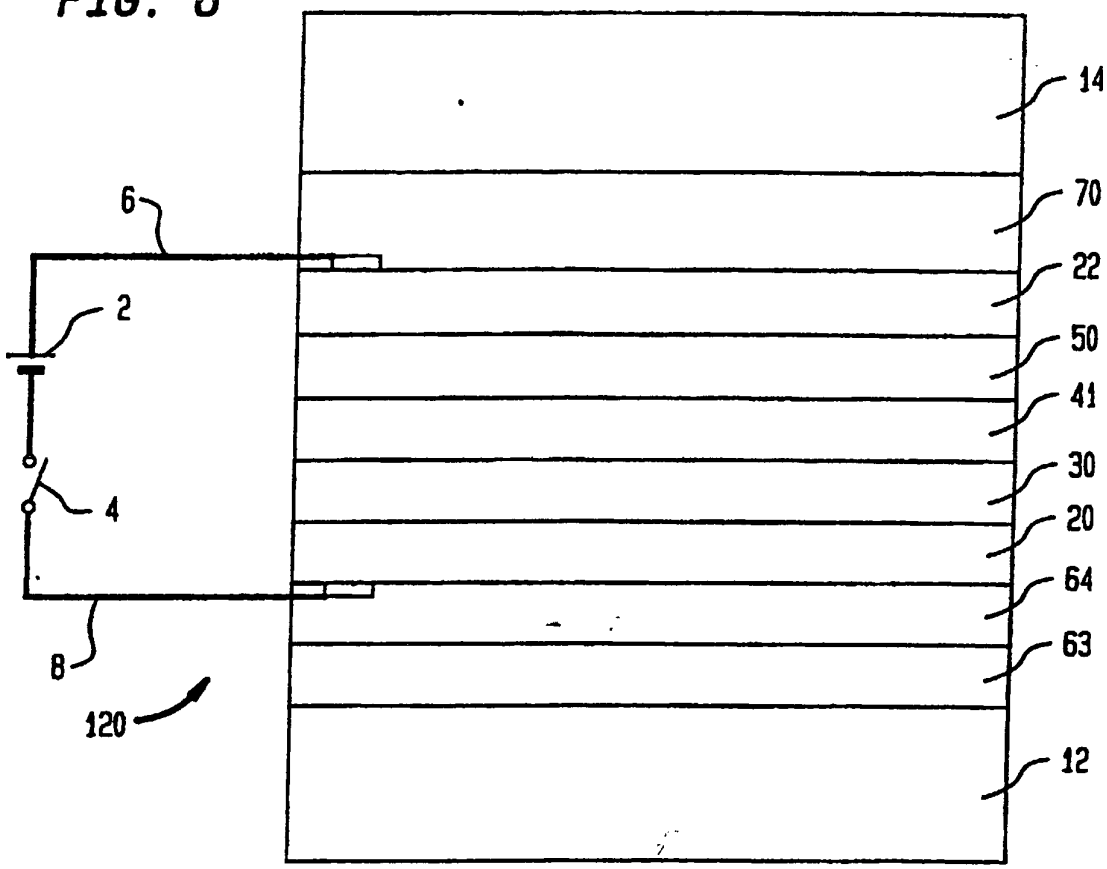

14
70
22
50
41
30
20
64
63
12
6
2
4
8
120

FIG. 7

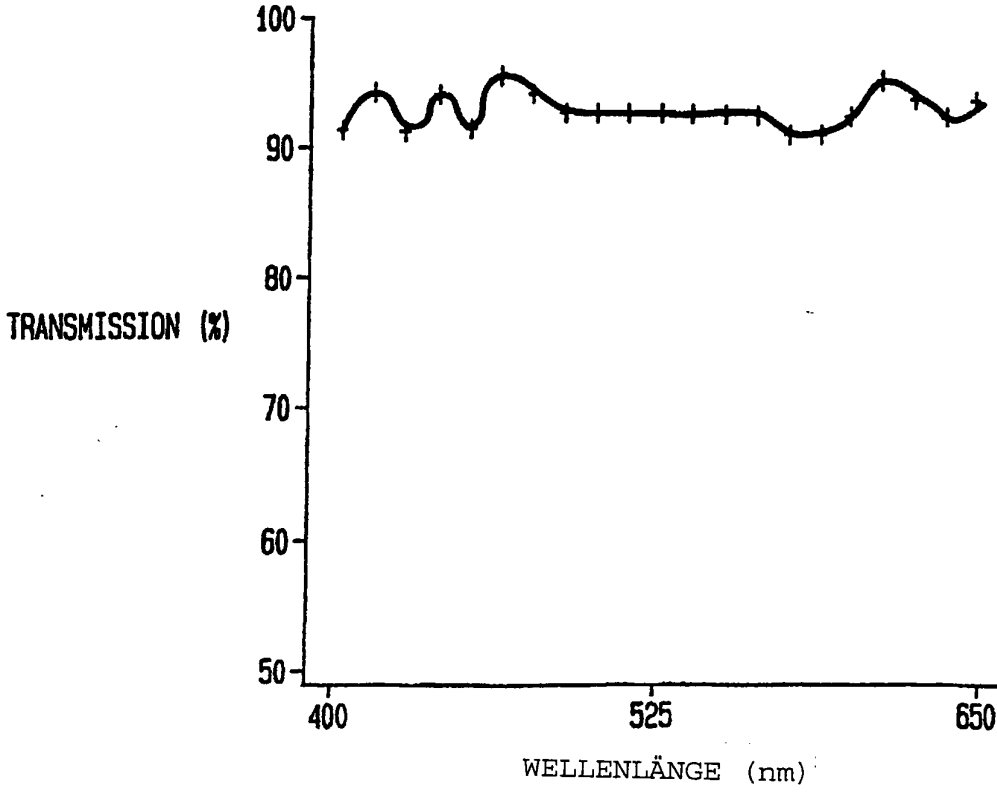

100
90
80
70
60
50
TRANSMISSION (%)
400
525
650
WELLENLÄNGE (nm)

FIG. 8

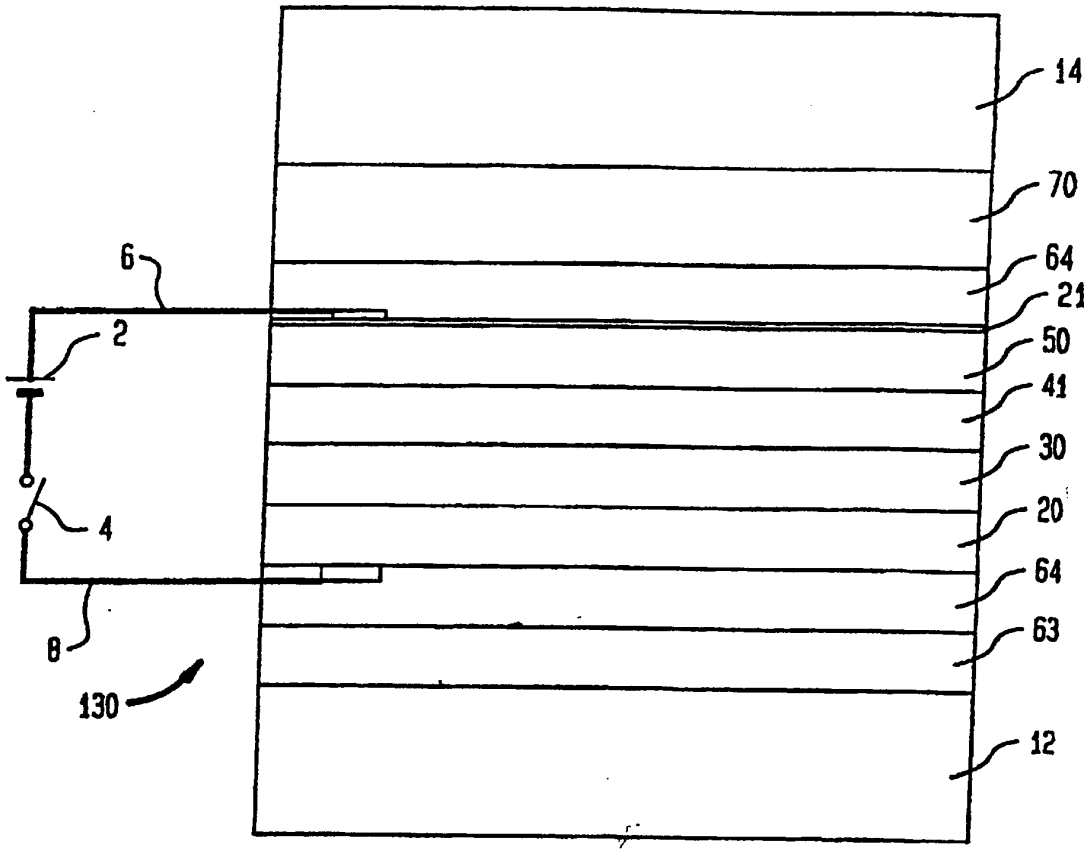

14
70
64
21
50
41
30
20
64
63
12
6
2
4
8
130

FIG. 9

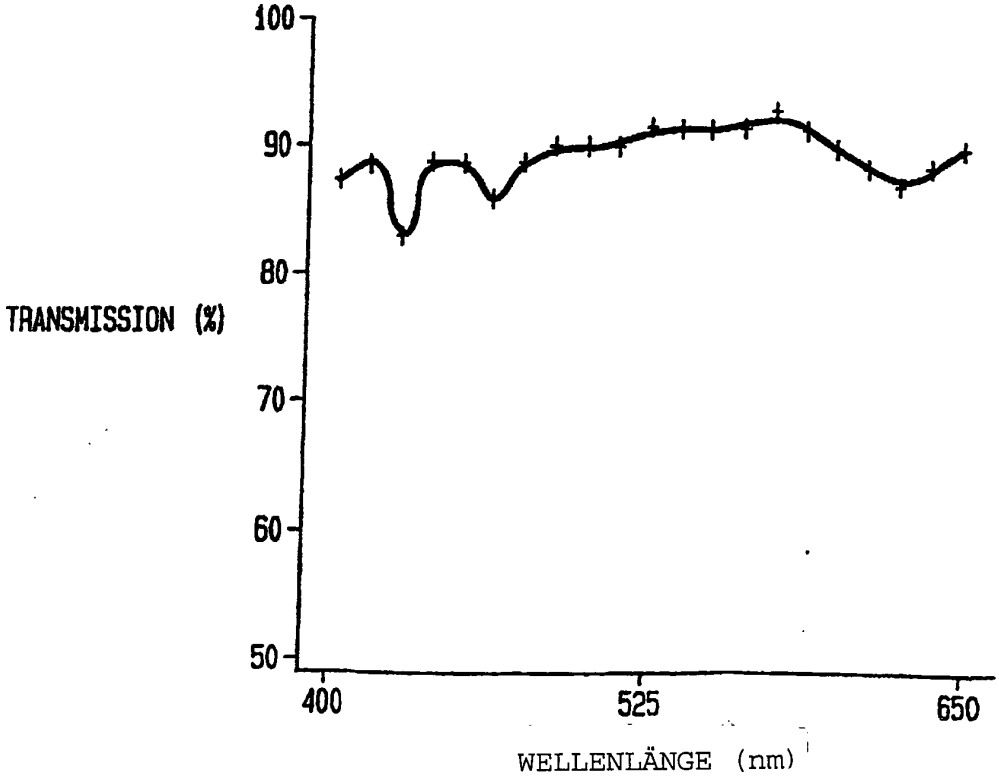

100
90
80
70
60
50
TRANSMISSION (%)
400
525
650
WELLENLÄNGE (nm)

FIG. 10

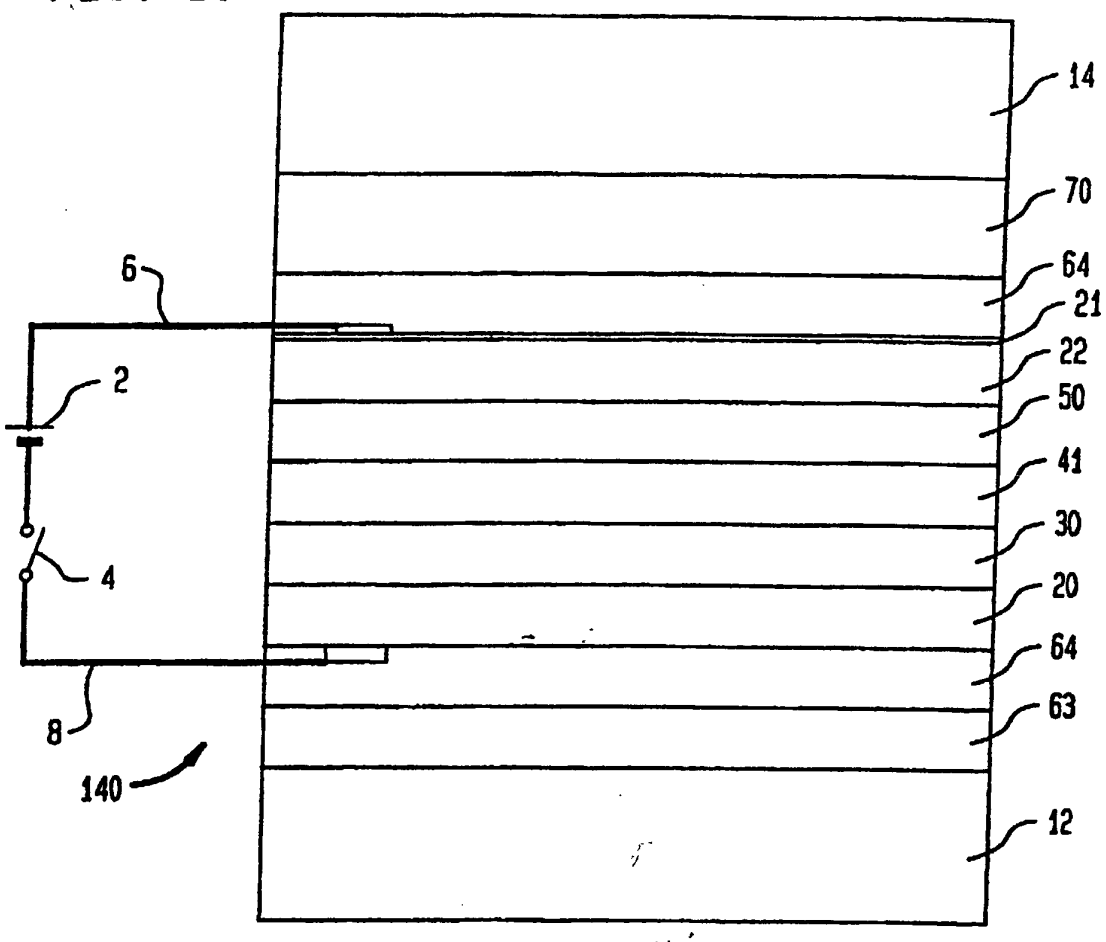
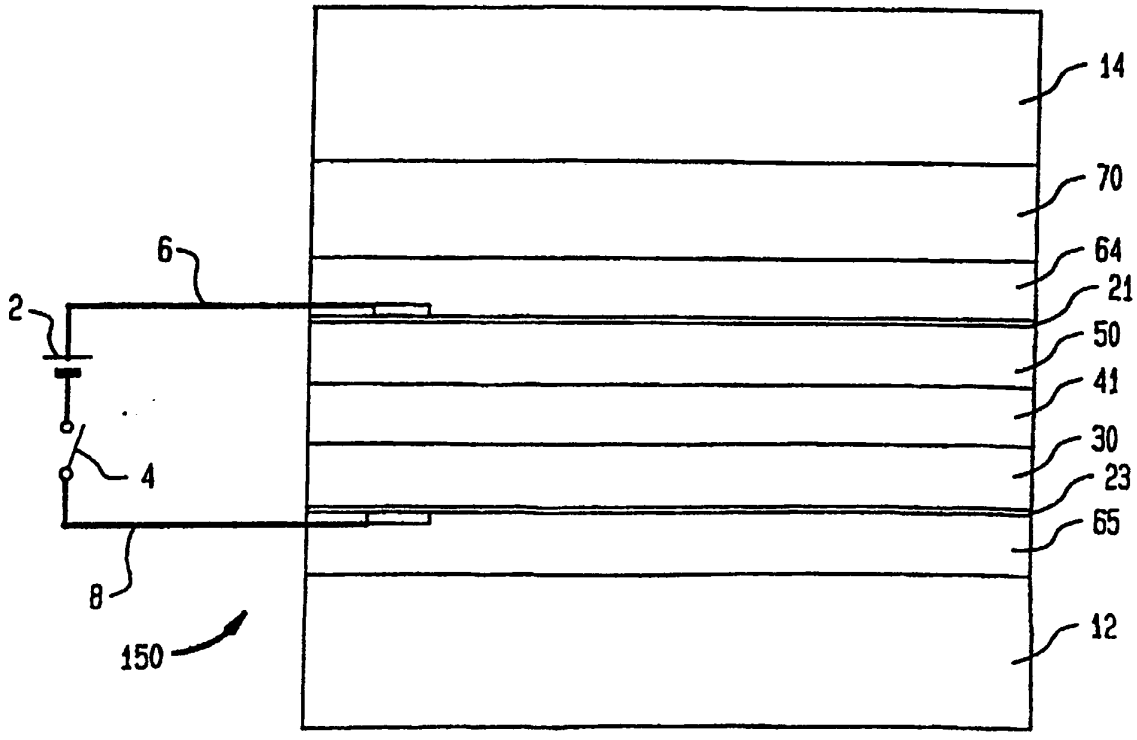

14
70
64
21
22
50
41
30
20
64
63
12
6
2
4
8
140

FIG. 11


14
70
64
21
50
41
30
23
65
12
6
2
4
8
150