(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112292635 B
(45)授权公告日 2025.01.07

(21)申请号 201980038535.9
(22)申请日 2019.04.17
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112292635 A
(43)申请公布日 2021.01.29
(30)优先权数据
62/662,034 2018.04.24 US
16/384,822 2019.04.15 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.12.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/027931 2019.04.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/209593 EN 2019.10.31
(73)专利权人 唯景公司
地址 美国加利福尼亚州
(72)发明人 R·T·罗兹比金 S·K·凯拉萨姆
(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限责任公司 11287
专利代理师 沈鹏
(51)Int.Cl.
G02F 1/1524(2006.01)
(56)对比文件
US 2017371221 A1,2017.12.28
M.A.Arvizu,G.A.Niklasson,C.G.Granqvist.Electrochromic W1-x-yTixMoyOz Thin Films Made by Sputter Deposition:Large Optical Modulation, Good Cycling Durability, and Approximate Color Neutrality.chemistry or materials.2017,第29卷(第5期),第2246页左栏第1段至第2251页左栏第1段.
审查员 陈宝鑫

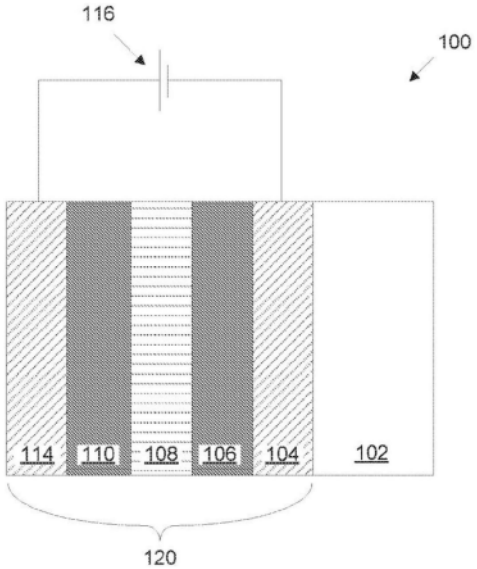
权利要求书4页 说明书31页 附图9页

(54)发明名称

包括钨钛钼氧化物作为电致变色阴极材料的电致变色器件

(57)摘要

本文的各种实施例涉及电致变色器件以及用于制造这种电致变色器件的方法和装置,其中电致变色层(106)的材料包括阴极着色的钨钛钼氧化物。在某些实施例中,电致变色器件可以包括一种或多种特定的对电极材料。对电极材料的材料可以包括电致变色镍钨氧化物、镍钨钽氧化物、镍钨铌氧化物、镍钨锡氧化物或另一种镍基阳极着色材料。



CN 112292635 B

1.一种电致变色器件或电致变色器件前驱体,包括:

第一导电层,所述第一导电层的厚度在10-500nm之间;

包括电致变色材料的电致变色层,所述电致变色材料包括具有组合物$W_{1-x-y}Ti_xMo_yO_z$的钨钛钼氧化物,其中x在0.05-0.25之间,y在0.01-0.15之间,以及z在2.5-4.5之间,所述电致变色层的厚度在200-700nm之间;

包括对电极材料的对电极层,所述对电极材料包括镍钨氧化物,所述对电极层的厚度在100-400nm之间;和

第二导电层,所述第二导电层的厚度在100-400nm之间,

其中,所述电致变色层和所述对电极层被定位在所述第一导电层与所述第二导电层之间,并且其中所述电致变色器件是全固态和无机的。

2.根据权利要求1所述的电致变色器件或电致变色器件前驱体,其中,所述电致变色层是纳米晶体。

3.根据权利要求1所述的电致变色器件或电致变色器件前驱体,其中,所述电致变色层是非晶的。

4.根据权利要求1所述的电致变色器件或电致变色器件前驱体,其中,所述对电极层是纳米晶体。

5.根据权利要求1所述的电致变色器件或电致变色器件前驱体,其中,所述对电极层是非晶的。

6.根据权利要求1所述的电致变色器件或电致变色器件前驱体,其中,所述对电极材料包括镍钨钽氧化物。

7.根据权利要求1所述的电致变色器件或电致变色器件前驱体,其中,所述对电极材料包括镍钨铌氧化物。

8.根据权利要求1所述的电致变色器件或电致变色器件前驱体,其中,所述对电极材料包括镍钨锡氧化物。

9.根据权利要求1-8中任一项所述的电致变色器件或电致变色器件前驱体,其中,所述电致变色层、所述对电极层和所述第二导电层均通过溅射形成。

10.根据权利要求1-8中任一项所述的电致变色器件或电致变色器件前驱体,其中,所述电致变色器件或电致变色器件前驱体在所述电致变色层与所述对电极层之间不包括离子传导电绝缘材料的均质层。

11.根据权利要求1-8中任一项所述的电致变色器件或电致变色器件前驱体,其中,所述电致变色材料与所述对电极材料物理接触。

12.根据权利要求1-8中任一项所述的电致变色器件或电致变色器件前驱体,其中,所述电致变色层和所述对电极层中的至少一个包括两个或更多个层或部分,所述层或部分中的一个相对于氧是超化学计量的。

13.根据权利要求12所述的电致变色器件或电致变色器件前驱体,其中:

(a)所述电致变色层包括两层或更多层,相对于氧超化学计量的层与所述对电极层接触,或

(b)所述对电极层包括两层或更多层,相对于氧超化学计量的层与所述电致变色层接触。

14.根据权利要求12所述的电致变色器件或电致变色器件前驱体,其中:

(a)所述电致变色层包括两个或更多个部分,所述两个或更多个部分一起形成所述电致变色层作为渐变层,所述电致变色层中相对于氧超化学计量的部分与所述对电极层接触,或

(b)所述对电极层包括两个或更多个部分,所述两个或更多个部分一起形成所述对电极层作为渐变层,所述对电极层中相对于氧超化学计量的部分与所述电致变色层接触。

15.根据权利要求1-8中任一项所述的电致变色器件或电致变色器件前驱体,其进一步包括离子传导且基本上电绝缘的材料,所述离子传导且基本上电绝缘的材料是在所述电致变色层与所述对电极层之间的界面处原位形成的。

16.根据权利要求1-8中任一项所述的电致变色器件或电致变色器件前驱体,进一步包括离子传导层,所述离子传导层包括选自由以下项组成的组的材料:硅酸锂、硅酸铝锂、氧化锂、钨酸锂、硼酸铝锂、硼酸锂、硅酸锂锆、铌酸锂、硼硅酸锂、磷硅酸锂、氮化锂、氧氮化锂、氟化铝锂、氮氧化锂磷(LiPON)、钛酸锂镧(LLT)、钽酸锂、氧化锆锂、锂硅碳氧氮化物(LiSiCON)、磷酸锂钛、锂锗钒氧化物、锂锌锗氧化物及其组合。

17.根据权利要求16所述的电致变色器件或电致变色器件前驱体,其中,所述离子传导层的厚度在5-100nm之间。

18.根据权利要求16所述的电致变色器件或电致变色器件前驱体,其中,所述离子传导层包括选自由以下项组成的组的材料:硅酸锂、硅酸铝锂、硅酸锂锆、硼硅酸锂、磷硅酸锂、氮氧化锂磷(LiPON)、锂硅碳氧氮化物(LiSiCON)及其组合。

19.一种制造电致变色器件或电致变色器件前驱体的方法,所述方法包括:

接收基板,所述基板上具有第一导电层;

形成包括电致变色材料的电致变色层,所述电致变色材料包括具有组合物$W_{1-x-y}Ti_xMo_yO_z$的钨钛钼氧化物,其中x在0.05-0.25之间,y在0.01-0.15之间,以及z在2.5-4.5之间;

形成包括对电极材料的对电极层,所述对电极材料包括镍钨氧化物;以及

形成第二导电层,

其中,所述电致变色层和所述对电极层被定位在所述第一导电层与所述第二导电层之间,并且其中所述电致变色器件是全固态和无机的。

20.根据权利要求19所述的方法,其中,所述电致变色层是纳米晶体。

21.根据权利要求19所述的方法,其中,所述电致变色层是非晶的。

22.根据权利要求19所述的方法,其中,所述对电极层是纳米晶体。

23.根据权利要求19所述的方法,其中,所述对电极层是非晶的。

24.根据权利要求19所述的方法,其中,所述对电极材料包括镍钨钽氧化物。

25.根据权利要求19所述的方法,其中,所述对电极材料包括镍钨铌氧化物。

26.根据权利要求19所述的方法,其中,所述对电极材料包括镍钨锡氧化物。

27.根据权利要求19-26中任一项所述的方法,其中,所述电致变色层、所述对电极层和所述第二导电层均通过溅射形成。

28.根据权利要求19-26中任一项所述的方法,其中,所述电致变色器件或电致变色器件前驱体在所述电致变色层与所述对电极层之间不包括离子传导电绝缘材料的均质层。

29.根据权利要求19-26中任一项所述的方法,其中,所述电致变色材料与所述对电极

材料物理接触。

30.根据权利要求19-26中任一项所述的方法,其中,所述电致变色层和所述对电极层中的至少一个被沉积为包括两层或更多层、或两个或更多部分,所述层中的一层、或所述部分中的一部分相对于氧是超化学计量的。

31.根据权利要求30所述的方法,其中:

(a)所述电致变色层包括两层或更多层,相对于氧超化学计量的层与所述对电极层接触,或

(b)所述对电极层包括两层或更多层,相对于氧超化学计量的层与所述电致变色层接触。

32.根据权利要求30所述的方法,其中:

(a)所述电致变色层包括两个或更多个部分,所述两个或更多个部分一起形成所述电致变色层作为渐变层,所述电致变色层中相对于氧超化学计量的部分与所述对电极层接触,或

(b)所述对电极层包括两个或更多个部分,所述两个或更多个部分一起形成所述对电极层作为渐变层,所述对电极层中相对于氧超化学计量的部分与所述电致变色层接触。

33.根据权利要求19-26中任一项所述的方法,进一步包括:原位形成包括离子传导且基本上电绝缘的材料的离子传导层,所述离子传导层位于所述电致变色层与所述对电极层之间的界面处。

34.根据权利要求19-26中的任一项所述的方法,进一步包括:形成离子传导层,所述离子传导层包括选自由以下项组成的组的材料:硅酸锂、硅酸铝锂、氧化锂、钨酸锂、硼酸铝锂、硼酸锂、硅酸锂锆、铌酸锂、硼硅酸锂、磷硅酸锂、氮化锂、氧氮化锂、氟化铝锂、氮氧化锂磷(LiPON)、钛酸锂镧(LLT)、钽酸锂、氧化锆锂、锂硅碳氧氮化物(LiSiCON)、磷酸锂钛、锂锗钒氧化物、锂锌锗氧化物及其组合,其中在形成所述电致变色层和所述对电极层中的至少一层之前形成所述离子传导层。

35.根据权利要求34所述的方法,其中,所述离子传导层的厚度在5-100nm之间。

36.根据权利要求34所述的方法,其中,所述离子传导层包括选自由以下项组成的组的材料:硅酸锂、硅酸铝锂、硅酸锂锆、硼硅酸锂、磷硅酸锂、氮氧化锂磷(LiPON)、锂硅碳氧氮化物(LiSiCON)及其组合。

37.根据权利要求19-26中任一项所述的方法,其中:

使用一种或多种含金属的靶和包含40-80%之间的O_2和20-60%之间的Ar的第一溅射气体通过溅射来形成所述电致变色层,其中在形成所述电致变色层期间,所述基板被至少间歇地加热至150-450℃之间,所述电致变色层的厚度在200-700nm之间,以及

使用一种或多种含金属的靶和包含30-100%之间的O_2和0-30%之间的Ar的第二溅射气体通过溅射来形成所述对电极层,所述对电极层的厚度在100-400nm之间。

38.根据权利要求19-26中任一项所述的方法,进一步包括在:形成所述对电极层之后:

在惰性气氛中在150-450℃之间的温度下加热所述基板10-30分钟之间的持续时间;

在所述惰性气氛中加热所述基板后,在氧气气氛中在150-450℃之间的温度下加热所述基板1-15分钟之间的持续时间;以及

在所述氧气气氛中加热所述基板后,在空气中在250-350℃之间的温度下加热所述基

板20-40分钟之间的持续时间。

39.根据权利要求19-26中任一项所述的方法,其中,在形成所述电致变色层、所述对电极层和所述第二导电层期间,所述基板被维持在竖直取向中。

包括钨钛钼氧化物作为电致变色阴极材料的电致变色器件

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2019年4月15日提交的且标题为“ELECTROCHROMIC CATHODE MATERIALS(电致变色阴极材料)”的美国专利申请号16/384,822的优先权,该美国专利申请要求于2018年4月24日提交的且标题为“ELECTROCHROMIC CATHODE MATERIALS(电致变色阴极材料)”的美国临时专利申请号62/662,034的优先权,上述专利申请中的每一个的全部内容通过引用整体并入本文。

[0003] 此外,本申请通过引用并且出于所有目并入以下申请中的每一个的全部内容:美国专利号9,664,974[代理人案卷号:VIEWP001];美国专利号8,300,298[代理人案卷号VIEWP004];美国专利号8,764,951[代理人案卷号:VIEWP004X2];于2017年2月28日提交的且标题为“COUNTER ELECTRODE FOR ELECTROCHROMIC DEVICES(用于电致变色器件的对电极)”美国专利申请号15/507,734[代理人案卷号:VIEWP066];于2017年5月16日提交的且标题为“COUNTER ELECTRODE FOR ELECTROCHROMIC DEVICES(用于电致变色器件的对电极)”的美国专利申请号15/527,194[代理人案卷号:VIEWP074];于2017年5月15日提交的且标题为“COUNTER ELECTRODE FOR ELECTROCHROMIC DEVICES(用于电致变色器件的对电极)”美国专利申请号15/526,969[代理人案卷号:VIEWP075]。

背景技术

[0004] 电致变色是当材料被置于不同电子状态下(通常是经受电压变化)时在光学特性方面呈现出可逆电化学介导变化的现象。光学特性通常是颜色、透射率、吸光度以及反射率中的一种或多种。一种众所周知的电致变色材料是氧化钨(WO_3)。氧化钨是阴极电致变色材料,其中通过电化学还原发生从透明到蓝色的染色转变。

[0005] 电致变色材料可以结合到例如家用、商用和其它用途的窗户中。可以通过引起电致变色材料的变化来改变这种窗的颜色、透射率、吸收率和/或反射率,即,电致变色窗是可以电子变暗或变亮的窗。施加到窗的电致变色器件的小电压将使它们变暗;反转电压会使它们变亮。这种能力允许控制通过窗的光量,并为电致变色窗提供机会用作节能装置。

[0006] 尽管在20世纪60年代发现了电致变色,但电致变色器件(并且具体地说,电致变色窗)仍然令人遗憾地遭遇各种问题,并且尽管最近在电致变色技术、装置和相关制造方法和/或使用电致变色器件方面取得了许多进展,但尚未开始实现其全部商业潜力。

[0007] 本文提供的背景描述是为了总体上呈现本公开内容的目的。目前命名的发明人在此背景技术部分中所描述的范围内的工作、以及说明书在提交时可能不具有其他资格的方面既没有明确也没有暗示将其作为本公开的现有技术。

发明内容

[0008] 本文的某些实施例涉及电致变色器件和电致变色器件前驱体,以及用于形成这种电致变色器件和电致变色器件前驱体的方法和装置。在各种实施例中,电致变色器件或电致变色器件前驱体包括电致变色层,该电致变色层包括电致变色材料,该电致变色材料包

括钨、钛、钼和氧。该材料通常被称为钨钛钼氧化物。在某些情况下,钨钛钼氧化物电致变色材料可以与特定的对电极材料配对,例如以在器件处于着色状态时提供所需的颜色质量。

[0009] 在所公开的实施例的一个方面,提供了一种电致变色器件或电致变色器件前驱体,包括:第一导电层,该第一导电层的厚度在约10-500nm之间;包括电致变色材料的电致变色层,该电致变色材料包括具有组合物$W_{1-x-y}Ti_xMo_yO_z$的钨钛钼氧化物,其中x在约0.05-0.25之间,y在约0.01-0.15之间,以及z在约2.5-4.5之间,该电致变色层的厚度在约200-700nm之间;包括对电极材料的对电极层,该对电极材料包括镍钨氧化物,该对电极层的厚度在约100-400nm之间;以及第二导电层,该第二导电层的厚度在约100-400nm之间,其中该电致变色层和对电极层被定位在第一导电层与第二导电层之间,并且其中该电致变色器件是全固态和无机的。

[0010] 在一些实施例中,电致变色层可以是晶体的(例如,纳米晶体、微晶体或其组合)。在一些实施例中,电致变色层可以是非晶的。在这些或其他实施例中,对电极材料可以是晶体的(例如,纳米晶体、微晶体或其组合)。在一些实施例中,对电极层可以是非晶的。在某些实施方式中,对电极材料包括镍钨钽氧化物。在某些实施方式中,对电极材料包括镍钨铌氧化物。在某些实施方式中,对电极材料包括镍钨锡氧化物。

[0011] 可以通过溅射形成电致变色器件或电致变色器件前驱体的一层或多层。在某些情况下,电致变色层、对电极层和第二导电层均通过溅射形成。

[0012] 在各种实施方式中,电致变色器件或电致变色器件前驱体在电致变色层与对电极层之间不包括离子传导电绝缘材料的均质层。在某些情况下,电致变色材料与对电极材料物理接触。在这些或其他情况下,电致变色层和对电极层中的至少一个可以包括两个或更多个层或部分,这些层或部分中的一个相对于氧是超化学计量的。在一种实施例中,(a)电致变色层包括两层或更多层,相对于氧超化学计量的层与对电极层接触,或(b)对电极层包括两层或更多层,相对于氧超化学计量的层与电致变色层接触。在另一实施方式中,(a)电致变色层包括两个或更多个部分,这两个或更多个部分一起形成电致变色层作为渐变层,电致变色层中相对于氧超化学计量的部分与接触对电极层,或(b)对电极层包括两个或更多个部分,这两个或更多个部分一起形成对电极层作为渐变层,对电极层中相对于氧超化学计量的部分与电致变色层接触。在一些实施例中,电致变色器件或电致变色器件前驱体进一步包括离子传导且基本上电绝缘的材料,其在电致变色层与对电极层之间的界面处原位形成。

[0013] 在某些实施方式中,电致变色器件或电致变色器件前驱体进一步包括离子传导层,该离子传导层包括选自由以下项组成的组的材料:硅酸锂、硅酸铝锂、氧化锂、钨酸锂、硼酸铝锂、硼酸锂、硅酸锂锆、铌酸锂、硼硅酸锂、磷硅酸锂、氮化锂、氧氮化锂、氟化铝锂、氮氧化锂磷(LiPON)、钛酸锂镧(LLT)、钽酸锂、氧化锆锂、锂硅碳氧氮化物(LiSiCON)、磷酸锂钛、锂锗钒氧化物、锂锌锗氧化物及其组合。在一些这样的情况下,离子传导层的厚度可以在约5-100nm之间。在一些实施例中,离子传导层包括选自由以下项组成的组的材料:硅酸锂、硅酸铝锂、硅酸锂锆、硼硅酸锂、磷硅酸锂、氮氧化锂磷(LiPON)、锂硅碳氧氮化物(LiSiCON)及其组合。

[0014] 在所公开的实施例的另一方面,提供了一种制造电致变色器件或电致变色器件前驱体的方法,该方法包括:接收基板,该基板上具有第一导电层;形成包括电致变色材料的

电致变色层,该电致变色材料包括具有组合物$W_{1-x-y}Ti_xMo_yO_z$的钨钛钼氧化物,其中x在约0.05-0.25之间,y在约0.01-0.15之间,以及z在约2.5-4.5之间;形成包括对电极材料的对电极层,该对电极材料包括镍钨氧化物;以及形成第二导电层,其中电致变色层和对电极层被定位在第一导电层与第二导电层之间,并且其中电致变色器件为全固态和无机的。

[0015] 在一些实施例中,电致变色层可以是晶体的(例如,纳米晶体、微晶体或其组合)。在一些实施例中,电致变色层可以是非晶的。在这些或其他实施例中,对电极层可以是晶体的(例如,纳米晶体、微晶体或其组合)。在一些实施例中,对电极层是非晶的。在某些实施方式中,对电极材料包括镍钨钽氧化物。在某些实施方式中,对电极材料包括镍钨铌氧化物。在一些实施方式中,对电极材料包括镍钨锡氧化物。

[0016] 这些层中的一层或多层可以通过溅射形成。例如,在某些情况下,电致变色层、对电极层和第二导电层均通过溅射形成。

[0017] 在某些情况下,电致变色器件或电致变色器件前驱体在电致变色层与对电极层之间不包括离子传导电绝缘材料的均质层。在一些这样的情况下,电致变色材料可以与对电极材料物理接触。在这些或其他情况下,电致变色层和对电极层中的至少一个可以包括两个或更多个层或部分,这些层或部分中的一个相对于氧是超化学计量的。例如,在一个示例中,要么:(a)电致变色层包括两层或更多层,相对于氧超化学计量的层与对电极层接触,要么(b)对电极层包括两层或更多层,相对于氧超化学计量的层与电致变色层接触。在另一个示例中,要么:(a)电致变色层包括两个或更多个部分,电致变色层中相对于氧超化学计量的部分与对电极层接触,要么(b)对电极层包括在两个或更多个部分中,对电极层中相对于氧超化学计量的部分与电致变色层接触。

[0018] 在一些实施例中,该方法可以进一步包括原位形成包括离子传导且基本上电绝缘的材料的离子传导层,该离子传导层被定位在电致变色层与对电极层之间的界面处。在一些实施例中,该方法可以进一步包括形成离子传导层,该离子传导层包括选自由以下项组成的组的材料:硅酸锂、硅酸铝锂、氧化锂、钨酸锂、硼酸铝锂、硼酸锂、硅酸锂锆、铌酸锂、硼硅酸锂、磷硅酸锂、氮化锂、氧氮化锂、氟化铝锂、氮氧化锂磷(LiPON)、钛酸锂镧(LLT)、钽酸锂、氧化锆锂、锂硅碳氧氮化物(LiSiCON)、磷酸锂钛、锂锗钒氧化物、锂锌锗氧化物及其组合,其中在形成电致变色层和对电极层中的至少一层之前形成离子传导层。在这些或其他情况下,离子传导层的厚度可以在约5-100nm之间。在某些情况下,离子传导层可以包括选自由以下项组成的组的材料:硅酸锂、硅酸铝锂、硅酸锂锆、硼硅酸锂、磷硅酸锂、氮氧化锂磷(LiPON)、锂硅碳氧氮化物(LiSiCON)及其组合。

[0019] 在某些实施方式中,可以使用一种或多种含金属的靶和包含约40-80%之间的O_2和约20-60%之间的Ar的第一溅射气体通过溅射来形成电致变色层,其中在形成电致变色层期间,基板被至少间歇地加热至约150-450℃之间,电致变色层的厚度在约200-700nm之间,以及使用一种或多种含金属的靶和包含约30-100%之间的O_2和约0-30%之间的Ar的第二溅射气体通过溅射来形成对电极层,对电极层的厚度在约100-400nm之间。该方法可以包括,在形成对电极层后:在惰性气氛中在约150-450℃之间的温度下加热基板约10-30分钟之间的持续时间;在惰性气氛中加热基板后,在氧气气氛中在约150-450℃的温度下加热基板约1-15分钟之间的持续时间;以及在氧气气氛中加热基板后,在空气中在约250-350℃之间的温度下加热基板约20-40分钟之间的持续时间。在各种实施例中,在形成电致变色层、

对电极层和第二导电层期间,基板可以被维持在竖直取向中。

[0020] 下面将参考相关附图描述这些和其他特征。

附图说明

[0021] 图1描绘了根据某些实施方式的电致变色器件的视图。

[0022] 图2A是描述根据实施例的制造电致变色器件的方法的各方面的工艺流程的流程图。

[0023] 图2B是描绘关于图2A描述的处理流程中的步骤的俯视图。

[0024] 图2C描绘了关于图2B描述的电致变色薄片的横截面。

[0025] 图2D是描述在基板上沉积电致变色堆叠的方法的流程图。

[0026] 图3A描绘了根据某些实施例的集成沉积系统。

[0027] 图3B以透视图描绘了集成沉积系统。

[0028] 图3C描绘了模块化集成沉积系统。

[0029] 图3D描绘了具有两个锂沉积站的集成沉积系统。

[0030] 图3E描绘了具有一个锂沉积站的集成沉积系统。

[0031] 图4A示出了根据某些实施例的旋转溅射靶。

[0032] 图4B示出根据某些实施例的在基板上沉积材料的两个旋转溅射靶的俯视图。

[0033] 图5A至图5C涉及实施例,其中使用次溅射靶将材料沉积到主溅射靶上,然后根据某些实施例该主溅射靶被沉积在基板上。

具体实施方式

[0034] 在以下描述中,阐述许多具体细节以便提供对所呈现的实施例的透彻理解。可以在没有这些具体细节中的一些或全部的情况下实践所公开的实施例。在其它情况下,没有详细描述众所周知的工艺操作,以免不必要地模糊所公开的实施例。虽然所公开的实施例将结合具体细节进行描述,但是应理解,这并不旨在限制所公开的实施例。

[0035] 本文的各种实施例涉及电致变色器件、电致变色器件前驱体、以及用于形成这种电致变色器件和电致变色器件前驱体的方法和装置。在许多实施例中,电致变色器件包括具有特定组合物的电致变色材料,该组合物至少包括钨、钛、钼和氧。材料中的氧量将根据组合物中金属的化学计量而变化,但是可以如下更具体地定义。

[0036] I.电致变色器件的概述

[0037] 图1中示出根据一些实施例的电致变色器件100的示意性横截面。电致变色器件包括基板102、第一导电层(CL)104、电致变色层(EC)106、离子传导层(IC)108、对电极层(CE)110和第二导电层(CL)114。元件104、106、108、110和114被统称为电致变色堆叠120。在某些情况下,可以省略离子导体层108,如下文进一步讨论的。可操作以跨电致变色堆叠120施加电势的电压源116实现电致变色器件从例如清透状态到着色状态的转变。在其它实施例中,层的顺序相对于基板颠倒。也就是说,层的顺序如下:基板、导电层、对电极层、离子传导层、电致变色材料层、导电层。

[0038] 电致变色层106是阴极着色的,而对电极层110可以是阳极着色的或光学钝化的(有时称为“离子存储层”,因为当器件不着色时离子会留在此处)。例如,虽然氧化钨阴极着

色为深蓝色,而氧化镍阳极着色为棕色。串联着色时,将创建更中性的蓝色。尽管如此,仍需要改进。发明人已经发现,当与某些基于氧化镍的阳极材料串联着色时,某些材料变为氧化钨阴极材料,使得电致变色窗的色调更加美观。

[0039] 应该理解的是,对漂白状态与有色状态之间的转变的提及是非限制性的,并且仅提出了许多可以实施电致变色转变的一个示例。除非本文另有说明,否则每当提及漂白着色转变时,相应的器件或工艺包括其他光学状态转变,例如非反射至反射、透明至不透明等。此外,术语"漂白"是指光学中性状态,例如无色、透明或半透明。更进一步,除非本文另有说明,否则电致变色转变的"颜色"不限于任何特定波长或波长范围。如本领域技术人员所理解的,适当的电致变色和反电极材料的选择决定了相关的光学转变。

[0040] 在本文所描述的实施例中,电致变色器件在漂白状态与着色状态之间可逆地循环。在漂白状态下,将电势施加到电致变色堆叠120,使得堆叠中可以使电致变色材料106处于着色状态下的可用离子主要存在于对电极110中。当将电致变色堆叠上的电势反转时,离子横跨离子传导层108被运送到电致变色材料106并使材料进入着色状态。

[0041] 在某些实施例中,构成电致变色堆叠120的所有材料是无机的、固体的(即,处于固态)或无机的和固体的两者。由于有机材料往往随着时间的推移而退化,因此无机材料提供可长时间运行的可靠的电致变色堆叠的优点。处于固态的材料还提供不具有容纳和泄漏问题的优点,因为处于液态的材料经常出现容纳和泄漏问题。下面详细讨论电致变色器件中的层中的每个。应当理解,堆叠中的层中的任何一个或多个可以含有一定量的有机材料,但是在许多实施方式中,这些层中的一个或多个含有很少或不含有机物质。对于可少量存在于一个或多个层中的液体也同样如此。还应理解,固态材料可以通过采用液体组分的工艺沉积或以其它方式形成,如采用溶胶-凝胶或化学气相沉积的某些工艺。

[0042] 再次参考图1,电压源116通常是低压电源(根据所使用的电致变色器件而定,在大约1V与大约20V之间的量级),并且可以被配置为与辐射传感器和其他环境传感器一起操作。电压源116还可以配置成与能量管理系统相接,该能量管理系统诸如根据诸如一年中的时间、一天中的时间和测得的环境条件等因素控制电致变色器件的计算机系统。这种能量管理系统与大面积电致变色器件(即,电致变色窗孔)结合可以显著降低建筑物的能量消耗。

[0043] A.基板

[0044] 具有合适的光学、电学、热学和机械性质的任何材料都可以用作图1中的基板102。此些基板包括例如玻璃、塑料和镜面材料。

[0045] 基板可以具有任何厚度,只要它具有合适的机械性能来支撑电致变色堆叠120即可。尽管基板102可以是任何厚度或透明材料,但是在一些实施例中,它是玻璃或塑料并且厚度在约0.01mm与大约10mm之间。在某些实施例中,基板是玻璃,其厚度在约3mm与9mm之间,并且可以被强化。在其他实施例中,玻璃可以非常薄,厚度在约0.01mm与1mm之间、或者在约0.1mm与1mm之间,并且是无钠的或具有非常低的钠或其他碱含量,例如,这些基板诸如是康宁公司(纽约州康宁)的Gorilla®、Willow®、EagleXG®或商购的其他类似玻璃基板,诸如旭硝子玻璃公司(日本东京的AGC)的玻璃基板。

[0046] 在本发明的一些实施例中,基板是建筑玻璃。建筑玻璃是用作建筑材料的玻璃。建筑玻璃通常在商业建筑物中使用,但是也可以在住宅建筑物中使用,并且通常但不一定,将

室内环境与室外环境分离。在某些实施例中,建筑玻璃至少为20英寸乘20英寸,并且可以更大,例如大到约72英寸乘120英寸。建筑玻璃通常至少约2mm厚。

[0047] B.导电层

[0048] 返回到图1,在基板102的顶部上是导电层104。在某些实施例中,导电层104和114中的一个或两个是无机和/或固态。导电层104和114可以由许多不同的材料制成,包含导电氧化物、薄金属涂层、导电金属氮化物、以及金属氧化物与金属的复合导体。通常,导电层104和114至少在电致变色层表现出电致变色的波长范围内是透明的。透明导电氧化物包含金属氧化物和掺杂有一种或多种金属的金属氧化物。此些金属氧化物和经掺杂金属氧化物的示例包含氧化铟、氧化铟锡、经掺杂的氧化铟、氧化锡、经掺杂的氧化锡、氧化锌、氧化铝锌、经掺杂的氧化锌、氧化钌、经掺杂的氧化钌等。由于氧化物通常用于这些层,因此它们有时被称为“透明导电氧化物”(TCO)层。也可以使用基本上透明的薄金属涂层。用于这种薄金属涂层的金属的示例包括过渡金属,包括金、铂、银、铝、镍合金等。还使用在玻璃工业中众所周知的基于银的薄金属涂层。导电氮化物的示例包括氮化钛、氮化钽、氧氮化钛和氧氮化钽。导电层104和114也可以是复合导体。这样的复合导体可以通过将高导电性的陶瓷和金属线或导电层图案放置在基板的一个表面上,然后用诸如掺杂的氧化锡或氧化铟锡的透明导电材料进行涂覆来制造。理想情况下,此类导线应足够细,以使肉眼不可见(例如,约100μm或更薄)。其他复合导体包括金属氧化物-金属-金属氧化物夹层材料,诸如氧化铟锡-金属-氧化铟锡层,有时统称为“IMI”,其中金属例如是银、金、铜、铝或其合金。

[0049] 在一些实施例中,可商购的基板(诸如,玻璃基板)含有透明导电层涂层。这样的产品可以用于基板102和导电层104这两者。此类玻璃基板的示例包含由俄亥俄州托莱多的Pilkington公司以商标TEC Glass™出售以及由宾夕法尼亚州匹兹堡的PPG Industries公司以商标SUNGATE™300和SUNGATE™500出售的涂覆导电层的玻璃。TEC Glass™是涂覆有氟化氧化锡导电层的玻璃。

[0050] 在本发明的一些实施例中,相同的导电层用于两个导电层(即,导电层104和114)。在一些实施例中,不同的导电材料用于每个导电层104和114。例如,在一些实施例中,TEC Glass™用于基板102(浮法玻璃)和导电层104(氟化氧化锡),并且铟锡氧化物用于导电层114。如上所述,在一些采用TEC Glass™的实施例中,玻璃基板102与TEC导电层104之间存在钠扩散阻挡层。

[0051] 导电层的功能是在相对小的欧姆电势降的情况下将电压源116提供的电势在电致变色堆叠120的表面上散布到堆叠的内部区。通过与导电层的电连接将电势传递到导电层。在一些实施例中,汇流条(一个与导电层104接触,一个与导电层114接触)提供电压源116与导电层104和114之间的电连接。导电层104和114也可以用其它传统方法连接到电压源116。

[0052] 在一些实施例中,导电层104和114的厚度在约5nm至约10,000nm之间。在一些实施例中,导电层104和114的厚度在约10nm至约1,000nm之间。在其他实施例中,导电层104和114的厚度在约10nm至约500nm之间。在将TEC Glass™用于基板102和导电层104的一些实施例中,导电层为约400nm厚。在将铟锡氧化物用于导电层114的一些实施例中,导电层的厚度为约100nm至400nm(在一个实施例中为280nm)。更一般地,可以使用较厚的导电材料层,只要它们提供必要的电性能(例如,导电性)和光学性能(例如,透射率)即可。通常,导电层104和114尽可能地薄以增加透明度并降低成本。在一些实施例中,导电层基本上是晶体。在一

些实施例中,导电层是具有高比例的大等轴晶粒的晶体。

[0053] 导电层的薄层电阻(R_S)也很重要,因为在大电致变色窗中,这些层所覆盖的面积相对较大。在一些实施例中,导电层104和114的薄层电阻为每平方约5至30欧姆。在一些实施例中,导电层104和114的薄层电阻为每平方约15欧姆。通常,期望两个导电层中的每一个的薄层电阻大约相同。在一实施例中,这两层的薄层电阻均为每平方约10-15欧姆。在一个实施例中,这两层的薄层电阻分别为每平方小于10欧姆或每平方小于5欧姆或每平方小于3欧姆。

[0054] C.电致变色层

[0055] 返回到图1,覆盖导电层104是电致变色层106。在本发明的实施例中,电致变色层106是无机和/或固体,在典型的实施例中是无机和固体。多种不同的材料可以用于电致变色层106。在常规的电致变色器件中,电致变色层可以包含例如氧化钨。发明人已经发现,如本文所述,在电致变色层中使用钨钛钼氧化物的电致变色器件具有优于常规器件的性能。电致变色金属氧化物可以进一步包括质子、锂、钠、钾或其他离子以起作用。如本文所述的电致变色层106能够接收从对电极层110转移的这种离子。

[0056] 氧化钨长期以来一直用作电致变色材料。随着时间的流逝,各种材料已被添加到氧化钨中以调节其性能。在本文的各种实施例中,电致变色层106包括电致变色材料,该电致变色材料包括钨、钛、钼和氧。这种材料可以被称为钨钛钼氧化物。与传统器件相比,钨钛钼氧化物既表现出高度的耐用性,又表现出改善的颜色性能,特别是与某些基于氧化镍的对电极材料(例如,包含氧化钨、氧化钽、氧化铌、氧化锡及其混合物中的一种或多种的氧化镍)使用时。

[0057] 电致变色材料中包含钛可提高电致变色层的稳定性/耐久性,这意味着所得的电致变色器件随着时间的推移在离子和电子的反复插入/抽出的情况下不太可能破裂。电致变色材料中包含的钼改变电致变色层的颜色性质,从而导致电致变色器件具有更中性的颜色。例如,氧化钨具有强烈的蓝色外观,这可能是不希望的。包含钼使该蓝色更中性。可以将这两种改进(例如,在基于氧化钨的材料中包括钛和钼两者)组合以产生钨钛钼氧化物,该钨钛钼氧化物材料既表现出高度的耐久性,又表现出所需的颜色特性。

[0058] 本文所述的电致变色器件中使用的钨钛钼氧化物材料可以由下式表示:$W_{1-x-y}Ti_xMo_yO_z$,其中材料中三种金属的总量以相对原子百分比表示,其中x是钛的原子百分比,y是钼的原子百分比,以及1-x-y代表钨的原子百分比。例如,由$W_{0.80}Ti_{0.10}Mo_{0.10}O_z$表示的化合物具有钨为80%(原子)的金属含量和钛和钼均为10%(原子)的金属含量。因此,在此示例中,总金属含量100%为80%W、10%Ti和10%Mo。

[0059] 当然,实际材料包含氧以及三种金属。对于材料,z表示化合物中氧相对于所有三种金属的化学计量。在某些实施例中,z为约2.5至3.5。z的值可能对材料的性能产生很大影响。这些性质可以包括该材料是否表现出电致变色,以及该材料是否可以充当离子传导材料的前驱体。也就是说,正如由WO_z表示的电致变色氧化钨可以具有氧含量(其中z为3或更小,通常在约2.5与3之间)和由WO_z表示的超化学计量的氧化钨(其相对于氧是超化学计量的并且可以用作离子传导材料的前驱体)具有氧含量(其中z大于3,例如在3.1与4之间);本文所述的化合物中的钨钛和钼可共同具有相同的缔合量的氧。例如,对于表现出电致变色的钨钛钼氧化物,该材料的每个金属原子可以具有3个或更少的氧原子,或者相对于氧超化

学计量的钨钛钼氧化物的每个金属原子可以具有3个或更多个氧原子(并且可以起作用作为离子传导材料的前驱体)。因此,当z为3或更小时,代表材料中组合的三种金属的化学计量或亚化学计量的氧水平时,该材料是阴极着色的。值得注意的是,电致变色钨钛钼氧化物比例如电致变色钨氧化物更具颜色中性,电致变色钨钛氧化物在着色时(例如,经由插入诸如质子或锂离子的正离子、和电子)具有深蓝色。在某些实施例中,当z为3或更大时,该材料例如当在用于制造电致变色器件的制造方法中使用时被超化学计量氧化(并且可以诸如在上述制造方法中使用的电致变色器件前驱体中是稳定的),在此更详细地描述。

[0060] 对于钨钛钼氧化物$W_{1-x-y}Ti_xMo_yO_z$,在某些实施例中,下标x、y和z处于特定范围内。例如,在一些实施例中,x可以是至少约0.05,或至少约0.10,或至少约0.15。在这些或其他情况下,x可为约0.25或更小,或约0.20或更小,或约0.15或更小。在这些或其他实施例中,y可以是至少约0.01,至少约0.02,至少约0.05,至少约0.10或至少约0.15。在这些或其他实施例中,y可以为约0.25或更小,例如约0.20或更小,约0.15或更小,约0.1或更小,或者约0.08或更小。在这些或其他实施例中,z可以为至少约2.5,例如至少约2.7,或至少约2.9,或至少约3.0,或至少约3.5,或至少约4.0。在这些或其他情况下,z可为约4.5或更小,例如约4.0或更小,或约3.5或更小,或约3.3或更小,或约3.1或更小,或约3.0或更小,或约2.9或更小。在一些实施方式中,x可以在约0.05与0.25之间,或在约0.05与0.15之间,或在约0.10与0.15之间。在这些或其他实施方式中,y可以在约0.01与0.15之间,或者在约0.02与0.10之间,或在约0.02与0.08之间。在这些或其他实施方式中,z可以在约2.5-4.5之间,或在约2.5-3.0之间,或在约2.5-2.9之间,或在约3.0-3.5之间,或在约3.5-4.5之间。

[0061] 在各种实施方式中,电致变色层可以包括具有不同组合物的两种或更多种材料(例如,沉积为双层、渐变层或其他层的组合),组合物之一或两者可以包括钨钛钼氧化物。在电致变色层包括两种或更多种材料的各种实施例中,一种材料可以提供电致变色特性,而另一种材料可以充当离子传导且基本上电绝缘的材料的前驱体。

[0062] 在某些实施例中,钨钛钼氧化物以具有不同量的氧的至少两种不同组合物沉积。在一个示例中,钨钛钼电致变色层被沉积为双层,其中在双层的第一层中,z在约2.5与约3.0之间,并且在双层的第二层中,z大于3。在另一实施例中,钨钛钼电致变色层被沉积为制造的渐变层,使得z的值根据该层的深度而变化。例如,在沉积的初始部分中以第一氧气浓度将钨钛钼氧化物溅射到基板上,然后随着沉积另外的钨钛钼氧化物材料而增加氧气浓度。例如,在沉积对电极材料之后并且在钨钛钼材料与对电极材料之间的界面处,可以使用在多层之间或在渐变层中的这种变化的氧浓度原位制造离子导体材料,如在下面更详细描述的。这种制造方案呈现电致变色层在对电极层之前形成。在对电极层在电致变色层之前形成的情况下,电致变色层的第一层和第二层可以互换(例如,使得充当离子传导并且基本上电绝缘的材料的前驱体的电致变色材料在表现出电致变色的电致变色材料之前被沉积)。

[0063] 在某些情况下,电致变色层被沉积在至少两种不同的组合物中,这些组合物中具有不同的金属或金属组合。在一个示例中,电致变色层被沉积为双层,其中双层的第一层包括在双层的第二层中不存在的至少一种金属。在这些或其他实施例中,双层的第二层可以包括在双层的第一层中不存在的至少一种金属。

[0064] 在一个示例中,双层的第一层是钨钛钼氧化物(例如,$W_{1-x-y}Ti_xMo_yO_z$,其中z约为3或

更小),并且双层的第二层是氧化钨(例如,WO_z,其中z大于3)。在另一个示例中,双层的第一层是钨钛钼氧化物(例如,$W_{1-x-y}Ti_xMo_yO_z$,其中z约为3或更小),并且双层的第二层是钨钛氧化物(例如$W_{1-x}Ti_yO_z$,其中x在约0.05与0.20之间,或在约0.05与0.15之间;以及z大于3)。在另一个示例中,双层的第一层是钨钛钼氧化物(例如,$W_{1-x-y}Ti_xMo_yO_z$,其中z约为3或更小),并且双层的第二层是钨钼氧化物(例如$W_{1-x}Mo_xO_z$,其中x在约0.05与0.10之间,或在约0.05与0.08之间;以及z大于3)。在某些其他示例中,双层的第一层和第二层可以被切换,例如使得双层的第二层为$W_{1-x-y}Ti_xMo_yO_z$(其中z大于3),并且双层的第一层是WO_z,$W_{1-x}Ti_xO_z$或$W_{1-x}Mo_xO_z$(其中x和y如上关于$W_{1-x}Ti_xO_z$或$W_{1-x}Mo_xO_z$描述,并且其中z约为3或更小)。对于在本段中讨论的$W_{1-x-y}Ti_xMo_yO_z$材料,x和y的值可以在本文其他地方描述的范围内。

[0065] 在如上所述使用双层电极的实施例中,双层的每一层可以具有不同的形态。在一些实施例中,双层的第一层和第二层中的每一者具有包括微晶相、纳米晶相或非晶相的形态,其中第一层和第二层的形态中的每一者是不同的。例如,双层的第一层是钨钛钼氧化物(例如,$W_{1-x-y}Ti_xMo_yO_z$,其中z约为3或更小),其是非晶的,并且双层的第二层是氧化钨(例如WO_z,其中z大于3),其是纳米晶体。可以出于特定目的选择这些层的不同形态,或者可以根据用于每个层的特定工艺条件和/或材料来选择不同的形态。

[0066] 可以在下面进一步讨论的对电极层类似地沉积为双层或渐变层,该双层或渐变层包括两种或更多种材料,这些材料在氧含量、金属含量等方面可能具有不同组合物。

[0067] 在许多实施例中,钨钛钼氧化物可以具有至少约3%(原子)、或至少约5%(原子)或至少约8%(原子)的钛含量。在这些或其他情况下,钨钛钼氧化物的钛含量可以为约20%(原子)或更少,例如约15%(原子)或更少、或约12%(原子)或更少。在这些或其他情况下,钨钛钼氧化物的钼含量可以为至少约1%(原子)、至少约2%(原子)、至少约3%(原子)或至少约4%(原子)。在这些或其他情况下,钨钛钼氧化物的钼含量可以为约8%(原子)或更少,例如约6%(原子)或更少、或约5%(原子)或更少。在一个特定的示例中,钨钛钼氧化物具有约8-12%(原子)之间的钛,以及在约2-8%(原子)之间的钼。

[0068] 在某些实施例中,钨钛钼氧化物电致变色材料是晶体、纳米晶体或非晶的。在一些实施例中,电致变色材料基本上是纳米晶体,其晶粒大小平均为约5nm至50nm(或约5nm至20nm),如通过透射电子显微镜(TEM)表征的。电致变色材料的形态也可以用X射线衍射(XRD)被表征为纳米晶体;XRD。例如,纳米晶体电致变色材料可以通过以下XRD特征来表征:约10至100nm(例如,约55nm)的晶体尺寸。此外,纳米晶体电致变色材料可以表现出有限的长程有序,例如,在数个(约5至20)电致变色材料单位晶胞的顺序上。在一些实施例中,钨钛钼氧化物电致变色材料可以是非晶的。许多因素会影响电致变色材料的形态,包括例如材料的组合物以及用于沉积和处理材料的条件。在一些实施例中,不对电致变色材料进行高于特定温度的加热(例如,任何涉及在电致变色材料的沉积期间或之后对基板进行加热的处理可以保持在低于约300℃、低于约250℃、低于约200℃、低于约150℃、低于约100℃、低于约75℃或低于约50℃)。不希望受到理论或作用机理的束缚,这种缺乏加热可能导致钨钛钼氧化物的非晶形态。在一些其他实施例中,加热基板可导致钨钛钼氧化物的形态变为晶体/纳米晶体。尽管不希望受到理论的束缚,但据信钨钛钼氧化物中的钛含量会抑制晶化,但是在本文所述的加工条件下,例如,较高的温度和在惰性气氛下加热然后在空气中加热的组合,可以形成更多的结晶形态。

[0069] 在沉积电致变色层以包括两种或更多种不同材料的实施例中,不同材料可以各自独立地包括微晶相、纳米晶相和/或非晶相。在一个示例中,电致变色层的第一层或下部是微晶体或纳米晶体,而电致变色层的第二层或上部是非晶的。在另一个示例中,电致变色层的第一层或下部是非晶的,而电致变色层的第二层或上部是微晶体或纳米晶体。在另一个示例中,电致变色层的第一层/下部和第二层/上部均为微晶或纳米晶。在另一个示例中,电致变色层的第一层/下部和第二层/上部均是非晶的。

[0070] 电致变色层106的厚度取决于为电致变色层选择的电致变色材料。在一些实施例中,电致变色层106为约50nm至2,000nm,或约200nm至700nm。在一些实施例中,电致变色层为约300nm至约500nm。

[0071] 通常,在电致变色材料中,电致变色材料的着色(或任何光学性质的变化-例如,吸光度、反射率和透射率)是通过可逆离子插入(例如,嵌入)到材料中和相应的电荷平衡电子注入引起的。通常,负责光学转变的一部分离子在电致变色材料中不可逆地结合。一些或所有不可逆结合的离子用于补偿材料中的“盲电荷”。在大多数电致变色材料中,合适的离子包含锂离子(Li^+)和氢离子(H^+)(即,质子)。然而,在某些情况下,其它离子将是合适的。这些包括,例如氘离子(D^+)、钠离子(Na^+)、钾离子(K^+)、钙离子(Ca^{++})、钡离子(Ba^{++})、锶离子(Sr^{++})、以及镁离子(Mg^{++})。在本文所描述的各种实施例中,锂离子被用于产生电致变色现象。

[0072] D.对电极层

[0073] 再次参考图1,在电致变色堆叠120中,离子传导层108覆盖电致变色层106。离子传导层108的顶部上的是对电极层110。在一些实施例中,对电极层110是无机和/或固体。对电极层可以包括多种不同材料中的一种或多种,当电致变色器件处于漂白状态时,所述材料用作离子储库。在通过例如施加适当电位起始的电致变色转变期间,对电极层将其保持的一些或全部离子转移到电致变色层,将电致变色层改变为着色状态。同时,例如在具有电致变色活性的基于氧化镍的材料的情况下,对电极层由于随着离子的损失而着色。

[0074] 在一些实施例中,用于对电极的合适材料包含氧化镍(NiO)、镍钨氧化物(NiWO)、氧化镍钒、氧化镍铬、氧化镍铝、氧化镍锰、氧化镍镁、氧化铬(Cr_2O_3)、氧化锰(MnO_2)、普鲁士蓝、铈钛氧化物(CeO_2-TiO_2)、铈锆氧化物(CeO_2-ZrO_2)、钒氧化物(V_2O_5)和氧化物的混合物(例如,Ni_2O_3和WO_3的混合物)。也可以使用氧化物的掺杂配方,掺杂剂包括例如钽和钨。对电极材料的具体示例包括镍钨钽氧化物、镍钨铌氧化物和镍钨锡氧化物。因为当电致变色材料处于漂白状态时,对电极层110包含用于在电致变色材料中产生电致变色现象的离子,所以当对电极保持大量的这些离子时,对电极优选具有高透射率和中性色。

[0075] 在一些实施例中,镍钨氧化物(NiWO)用作对电极层中的对电极材料。在某些实施例中,镍钨氧化物中存在的镍的量可以按重量计高达镍钨氧化物的约90%。在一个具体的实施例中,镍-钨氧化物中镍与钨的质量比在约4:6与6:4之间(例如,约1:1)。在一个实施例中,NiWO在约15%(原子)Ni与约60%Ni之间;在约10%W与约40%W之间;以及在约30%O与75%O之间。在另一个实施例中,NiWO在约30%(原子)Ni与约45%Ni之间;在约10%W与约25%W之间;以及在约35%O与约50%O之间。在一个实施例中,NiWO为约42%(原子)Ni、约14%W和约44%O。

[0076] 在一些实施例中,镍钨钽氧化物(NiWTaO)被用作对电极层中的对电极材料。镍钨钽氧化物用作对电极材料时可以具有各种组合物。在某些实施例中,可以在NiWTaO的各种

成分之间进行特定的平衡。例如,材料中Ni:(W+Ta)的原子比可以落在约1.5:1与3:1之间,例如在约1.5:1与2.5:1之间,或者在约2:1与2.5:1之间。在一个特定的示例中,Ni:(W+Ta)的原子比在约2∶1与3∶1之间。Ni:(W+Ta)的原子比与(i)材料中的镍原子与(ii)材料中的钨和钽原子数总和之比有关。镍钨钽氧化物材料还可以具有特定的W:Ta原子比。在某些实施例中,W:Ta的原子比在约0.1:1与6:1之间,例如在约0.2:1与5:1之间、或在约1:1至3:1之间、或在约1.5:1与2.5:1之间,或在约1.5:1与2:1之间。在一些情况下,W:Ta的原子比在约0.2:1与1:1之间、或在约1:1与2:1之间、或在约2:1与3:1之间、或在约3:1至4:1之间、或在约4:1与5:1之间。在一些实施方式中,使用Ni:(W+Ta)和W:Ta的特定原子比。尽管考虑所公开的Ni:(W+Ta)组合物和所公开的W:Ta组合物的所有组合,但是本文仅明确列出了某些组合。例如,Ni:(W+Ta)的原子比可以在约1.5:1与3:1之间,其中W:Ta的原子比在约1.5:1与3:1之间。在另一个示例中,Ni:(W+Ta)的原子比可以在约1.5:1与2.5:1之间,其中W:Ta的原子比在约1.5:1与2.5:1之间。在另一个示例中,Ni:(W+Ta)的原子比可以在约2:1与2.5:1之间,其中W:Ta的原子比在约1.5:1与2:1之间、或在约0.2:1与1:1之间、或在约1:1与2:1之间、或在约4:1与5:1之间。

[0077] 在一些实施例中,镍钨铌氧化物(NiWNbO)被用作对电极层中的对电极材料。镍钨铌氧化物用作阳极着色材料时可以具有各种组合物。在某些实施例中,可以在NiWNbO的各种成分之间进行特定的平衡。例如,材料中Ni:(W+Nb)的原子比可以落在约1.5:1与3:1之间,例如在约1.5:1与2.5:1之间、或在约2:1与2.5:1之间。在一个特定的示例中,Ni:(W+Nb)的原子比在约2∶1与3∶1之间。Ni:(W+Nb)的原子比与(i)材料中的镍原子与(ii)材料中的钨和铌原子数的总和之比有关。镍钨铌氧化物材料还可以具有W:Nb的特定原子比。在某些实施例中,W:Nb的原子比在约0.1:1与6:1之间,例如在约0.2:1与5:1之间、或在约1:1与3:1之间、或在约1.5:1与2.5:1之间、或在约1.5:1与2:1之间。在某些情况下,W:Nb的原子比在约0.2:1与1:1之间、或在约1:1与2:1之间、或在约2:1与3:1之间、或在约3:1与4:1之间、或在约4:1与5:1之间。在一些实施方式中,使用Ni:(W+Nb)和W:Nb的特定原子比。尽管考虑了所公开的Ni:(W+Nb)组合物和所公开的W:Nb组合物的所有组合,但是本文仅明确列出了某些组合。例如,Ni:(W+Nb)的原子比可以在约1.5:1与3:1之间,其中W:Nb的原子比在约1.5:1与3:1之间。在另一个示例中,Ni:(W+Nb)的原子比可以在约1.5:1与2.5:1之间,其中W:Nb的原子比在约1.5:1与2.5:1之间。在进一步的示例中,Ni:(W+Nb)的原子比可以在约2:1与2.5:1之间,其中W:Nb的原子比在约1.5:1与2:1之间、或在约0.2:1与1:1之间、或在约1:1与2:1之间、或在约4:1与5:1之间。

[0078] 在一些实施例中,在对电极层中使用镍钨锡氧化物(NiWSnO)。镍钨锡氧化物用作阳极着色材料时可以具有各种组合物。在某些实施例中,可以在NiWSnO的各成分之间进行特定的平衡。例如,材料中Ni:(W+Sn)的原子比可以落在约1:1与4:1之间,例如在约1:1至3:1之间、或在约1.5:1与3:1之间、或在约1.5:1与2.5:1之间、或在约2:1与2.5:1之间。在一个特定的示例中,Ni:(W+Sn)的原子比在约2∶1与3∶1之间。Ni:(W+Sn)的原子比与(i)材料中的镍原子与(ii)材料中的钨和锡原子数总和之比有关。镍钨锡氧化物材料也可以具有W∶Sn的特定原子比。在某些实施例中,W:Sn的原子比在约1:9与9:1之间,例如在约1:1与3:1之间、或在约1.5:1与2.5:1之间、或在约1.5:1与2:1之间。在一些实施方式中,使用Ni:(W+Sn)和W:Sn的特定原子比。例如,Ni:(W+Sn)的原子比可以在约1:1与3:1之间,其中W:Sn的原子比

在约1:1与3:1之间。在另一个示例中,Ni:(W+Sn)的原子比可以在约1.5:1与2.5:1之间,其中W:Sn的原子比在约1.5:1与2.5:1之间。在另一个示例中,Ni:(W+Sn)的原子比可以在约2:1与2.5:1之间,其中W:Sn的原子比在约1.5:1与2:1之间。

[0079] 当从由镍钨氧化物制成的对电极110去除电荷(即,离子从对电极110传送到电致变色层106)时,对电极层将从透明状态转变为褐色着色状态。在去除离子后,其他电致变色活性对电极材料可以表现出相似或其他颜色。

[0080] 如以上关于电致变色层所讨论的,对电极层可以被沉积为包括具有不同组合物的两种或更多种材料(例如,沉积为双层、渐变层或其他的层组合)。在许多这些实施例中,对电极材料之一可以提供电致变色特性,而另一对电极材料可以用作离子传导且基本上电绝缘的材料的前驱体。通常,用作离子传导且基本上电绝缘的材料(如果存在)的前驱体的材料被形成,使其与电致变色材料接触。在电致变色层先于对电极层被形成的情况下,可以将用作离子传导且基本上电绝缘的材料的前驱体的对电极材料沉积为对电极层的第一层或下部。然后,可以将表现出电致变色的对电极材料设置为对电极层的第二层或上部。在对电极层先于电致变色层被沉积的情况下,对电极的第一层或下部可以由表现出电致变色的对电极材料形成,以及对电极的第二层或上部可以由对电极材料形成,该对电极材料用作离子传导且基本上电绝缘的材料的前驱体。

[0081] 在一个示例中,对电极被沉积为包括具有不同氧含量的两种材料。例如,对电极层可以包括两种不同形式的氧化镍,或两种不同形式的镍钨氧化物,或两种不同形式的镍钨钽氧化物,或两种不同形式的镍钨铌氧化物,或两种不同形式的镍钨锡氧化物等,其中两种不同形式的对电极材料具有不同的氧浓度。对电极材料的一种形式可以表现出电致变色,并且可以具有相对较少的氧。对电极材料的另一种形式可以表现出或可能不会表现出电致变色现象,可以用作离子传导且基本上电绝缘的材料的前驱体,并且可以具有相对更多的氧。具有相对更多的氧并且用作离子传导且基本上电绝缘的材料的前驱体的对电极材料可以相对于氧是超化学计量的。本文提供的关于电致变色或对电极层的不同层或部分之间的氧含量差异的细节可以适用,而不管所讨论的两层或部分之间是否存在其他组合物差异(例如,不同的金属)。

[0082] 在某些实施例中,对电极可以被沉积为包括具有不同金属组合物的两种或更多种材料。例如,第一对电极材料可以包括第二对电极材料中不存在的一种或多种金属。同样地,第二对电极材料可以包括一种或多种在第一对电极材料中不存在的金属。示例性第一对电极材料包括但不限于氧化镍、镍钨氧化物、镍钨钽氧化物、镍钨锡氧化物和镍钨铌氧化物。示例性第二对电极材料同样包括但不限于氧化镍、镍钨氧化物、镍钨钽氧化物、镍钨锡氧化物和镍钨铌氧化物。一些示例组合被提供,但并不旨在进行限制。在一个示例中,第一对电极材料是镍钨氧化物,而第二对电极材料是氧化镍。在另一个示例中,第一对电极材料是镍钨钽氧化物,而第二对电极材料是镍钨氧化物。在另一个示例中,第一对电极材料是镍钨锡氧化物,而第二对电极材料是镍钨氧化物。在另一个示例中,第一对电极材料是镍钨铌氧化物,而第二对电极材料是镍钨氧化物。这些示例中的任何一个可以被修改为包括不同的第一/第二对电极材料。

[0083] 对电极形态可以是结晶的、非晶的或它们的某种混合物。晶相可以是纳米晶。在一些实施例中,对电极材料是非晶的或基本上是非晶的。已经发现,各种基本上非晶的对电极

在某些条件下与其晶体对应物相比性能更好。对电极氧化物材料的非晶态可以通过使用如下所述的某些处理条件来获得。尽管不希望受到任何理论或机制的束缚,但据信某些非晶态对电极氧化物是在溅射工艺中由相对较低的能量原子产生的。例如,在溅射工艺中以较低的靶功率、较高的腔室压力(即,较低的真空)和/或较大的源到基板距离获得低能原子。在重原子(例如,W)的分数/浓度相对较高之处,也更可能形成非晶膜。在所述的工艺条件下,产生在UV/热暴露下具有更好稳定性的膜。基本上非晶材料可以具有分散在非晶基质中的一些晶体,通常但不一定是纳米晶体。

[0084] 在沉积对电极以包括两种或更多种不同材料的实施例中,不同材料可以各自独立地包括微晶相、纳米晶相和/或非晶相。在一个示例中,对电极层的第一层或下部是微晶体或纳米晶体,而对电极层的第二层或上部是非晶的。在另一示例中,对电极层的第一层或下部是非晶的,而对电极层的第二层或上部是微晶体或纳米晶体。在另一个示例中,对电极层的第一层/下部和第二层/上部均为微晶体或纳米晶体。在另一个示例中,对电极层的第一层/下部和第二层/上部均是非晶的。

[0085] 在一些实施例中,对电极形态可以包括微晶相、纳米晶相和/或非晶相。例如,对电极可以是例如具有非晶基质的材料,该非晶基质具有遍布各处的纳米晶体。在某些实施例中,纳米晶体构成对电极材料的约50%或更少、对电极材料的约40%或更少、对电极材料的约30%或更少、对电极材料的约20%或更少、或对电极材料的约10%或更少(按重量或体积计,取决于实施例)。在某些实施例中,纳米晶体的最大直径小于约50nm,在某些情况下小于约25nm、小于约10nm、或小于约5nm。在一些情况下,纳米晶体的平均直径为约50nm或更小、或约10nm或更小、或约5nm或更小(例如,约1-10nm)。

[0086] 在某些实施例中,期望具有纳米晶体尺寸分布,其中至少约50%的纳米晶体的直径在平均纳米晶体直径的1个标准偏差之内,例如,其中至少约75%的纳米晶体的直径在平均纳米晶体直径的1个标准偏差内,或者其中至少约90%的纳米晶体的直径在平均纳米晶体直径的1个标准偏差内。

[0087] 已经发现,与晶体相对较多的对电极相比,包含非晶基质的对电极往往会更有效地操作。在某些实施例中,添加剂可以形成主体基质,其中可以发现基础阳极着色材料的区域。在各种情况下,主体基质是基本上非晶的。在某些实施例中,对电极中唯一的晶体结构由例如以氧化物形式的基础阳极着色电致变色材料形成。呈氧化物形式的基础阳极着色电致变色材料的一个示例是镍钨氧化物。添加剂可以有助于形成基本上不是晶体的、但结合了基础阳极着色电致变色材料的域(例如,在某些情况下为纳米晶体)的非晶主体基质。示例性添加剂包括但不限于锡、钽和铌。在其他实施例中,添加剂和阳极着色基础材料一起形成具有共价和/或离子键的化合物。该化合物可以是晶体、非晶的或它们的组合。在其他实施例中,阳极着色基础材料形成主体基质,其中添加剂的区域以离散相或袋存在。例如,某些实施例包括非晶对电极,该非晶对电极具有第一材料的非晶基质和第二材料,该第二材料也是非晶的、分布在袋中的整个第一材料中,例如本文所述直径的袋用于用于分布在整个非晶基质中的晶体材料。

[0088] 在一些实施例中,对电极的厚度为约50nm与约650nm之间。在一些实施例中,对电极的厚度为约100nm至约400nm,优选在约200nm至300nm的范围内。

[0089] 在漂白状态下保持在对电极层中(以及在着色状态期间相应地在电致变色层中)、

并且可驱动电致变色转变的离子数量取决于这些层的组合物以及这些层的厚度和制造方法。电致变色层和对电极层均能够在每平方厘米层表面积数十毫微仑的附近支持可用电荷(以锂离子和电子的形式)。电致变色膜的电荷容量是通过施加外部电压或电势可以在膜的每单位面积和每单位厚度上可逆地加载和卸载的电荷量。在一个实施例中,电致变色层具有约30与约150mC/cm^2/微米之间的电荷容量。在另一个实施例中,电致变色层具有在约50与约100mC/cm^2/微米之间的电荷容量。在一个实施例中,对电极层具有约75与约200mC/cm^2/微米的电荷容量。在另一个实施例中,对电极层具有约100至约150mC/cm^2/微米的电荷容量。

[0090] E.离子传导层

[0091] 在各种实施例中,诸如图1中所示,在电致变色层106与对电极层110之间提供离子导体层108。在这种情况下,以常规的方式,例如经由例如溅射、蒸发、溶胶-凝胶技术等在电致变色层之上沉积离子导体材料,然后沉积对电极材料。在其他实施例中,可以省略常规的离子导体层。在这种情况下,电致变色层和对电极层可以彼此直接接触地沉积,并且在这两层之间的界面处原位形成的离子传导材料可以用作常规离子导体层的目的。电致变色器件前驱体可以在离子导体材料的原位形成之前包括前述层的堆叠。这些实施例中的每一个将依次讨论。

[0092] i.利用分开沉积的离子传导层的实施例

[0093] 如图1所示,在电致变色层106与对电极层110之间,存在离子传导层108。当电致变色器件在漂白状态与着色状态之间转变时,离子传导层108用作通过其传送离子(以电解质的方式)的介质。优选地,离子传导层108对于电致变色层和对电极层的相关离子具有高传导性,但是具有足够低的电子传导性,使得在正常操作期间发生可忽略的电子转移。具有高离子传导性的薄离子传导层允许快速离子传导并因此快速切换以用于实现高性能电致变色器件。在某些实施例中,离子传导层108是无机和/或固体。当用一种材料制造并且以一种产生相对较少缺陷的方式制造时,可以将离子导体层做得很薄以生产一种高性能的器件。在各种实施方式中,离子导体材料具有约10^8西门子/厘米(Siemens/cm)或欧姆$^{-1}$厘米$^{-1}$($ohm^{-1}cm^{-1}$)与约10^9Siemens/cm或$ohm^{-1}cm^{-1}$的离子传导性和约10^{11}欧姆-厘米(ohms-cm)的电子电阻。

[0094] 用于锂离子导体层的合适材料的示例包括硅酸锂、硅酸锂铝、氧化锂、钨酸锂、硼酸铝锂、硼酸锂、硅酸锆锂、铌酸锂、硼硅酸锂、磷硅酸锂、氮化锂、氧氮化锂、氟化铝锂、氮氧化锂磷(LiPON)、钛酸锂镧(LLT)、钽酸锂、锂氧化锆、锂硅碳氮氧化物(LiSiCON)、磷酸钛锂、锂锗钒氧化物、锂锌锗氧化物,以允许锂离子通过它们,同时具有较高的电阻(阻止电子通过其中移动)。然而,任何材料可以被用于离子传导层108,只要它可以以低缺陷率制造并且允许离子在对电极层110与电致变色层106之间通过,而基本上防止电子通过。

[0095] 在某些实施例中,离子传导层是晶体、纳米晶体或非晶的。通常,离子传导层是非晶的。在另一个实施例中,离子传导层是纳米晶体。在又一个实施例中,离子传导层是晶体。

[0096] 在一些实施例中,硅-铝-氧化物(SiAlO)用于离子传导层108。在具体的实施例中,用于经由溅射制造离子导体层的硅/铝靶包含约6与约20原子%的铝。这限定了离子传导层中硅与铝的比率。在一些实施例中,硅铝氧化物离子传导层108是非晶的。

[0097] 离子传导层108的厚度可以根据材料而变化。在一些实施例中,离子传导层108的

厚度为约5nm至100nm、优选地为约10nm至60nm。在一些实施例中,离子传导层的厚度为约15nm至40nm、或约25nm至30nm。

[0098] 跨电致变色层与对电极层之间的离子传导层传输的离子用于实现电致变色层的颜色变化(即,将电致变色器件从漂白状态改变为着色状态)。取决于用于电致变色器件堆叠的材料的选择,这些离子包括锂离子(Li^+)和氢离子(H^+)(即,质子)。如上所述,在某些实施例中可以采用其他离子。这些包括氘离子(D^+)、钠离子(Na^+)、钾离子(K^+)、钙离子(Ca^{++})、钡离子(Ba^{++})、锶离子(Sr^{++})和镁离子(镁$^{++}$)。

[0099] ii.省略单独沉积的离子传导层的实施例

[0100] 在大多数常规电致变色器件中,离子传导层在不同的沉积步骤中作为不同材料沉积,以提供电致变色层与对电极层之间的分隔。然而,在本文的某些实施例中,可以省略离子传导层。在这种情况下,可以将电致变色层的电致变色材料与对电极层的对电极材料直接物理接触地沉积。电致变色层与对电极层之间的界面区域可以形成并且起到离子导体层的作用(例如,允许离子通过,但不允许电子在电致变色层与对电极层之间通过),而无需沉积该层作为独特的材料。因为不需要提供用于形成离子导体层的单独的沉积步骤,所以这简化了电致变色器件的形成。

[0101] 在这样的实施例中,电致变色层和对电极层中的一者或两者可以被沉积为包括与该层的其余部分相比富氧的部分。富氧部分相对于氧可以是超化学计量的。通常,富氧部分与另一类型的层接触。例如,电致变色堆叠可以包括与电致变色材料接触的对电极材料,其中电致变色材料包括与对电极材料直接物理接触的富氧部分。在另一个示例中,电致变色堆叠包括与电致变色材料接触的对电极材料,其中对电极材料包括与电致变色材料直接物理接触的富氧部分。在又一个示例中,电致变色材料和对电极材料均包括富氧部分,其中电致变色材料的富氧部分与对电极材料的富氧部分直接物理接触。

[0102] 这些材料的富氧部分可以作为不同的层提供。例如,电致变色和/或对电极材料可以包括富氧的第一层和不富氧的第二层(或与第一层相比具有相对较少的氧)。除非另有说明,否则本文所用的术语“富氧”是指相对于氧是超化学计量的材料。此外,与第二材料相比“富氧”的材料与第二材料相比具有更高的化学计量比的氧。在一些示例中,电致变色层包括两层的钨钛钼氧化物,其中与钨钛钼氧化物的第一层相比,钨钛钼氧化物的第二层是富氧的。钨钛钼氧化物的第二层相对于氧可以是超化学计量的。钨钛钼氧化物的第二层可以与对电极层直接物理接触以及与钨钛钼氧化物的第一层直接物理接触。如上所述,对电极层可以是均质的,或者也可以包括富氧部分。

[0103] 这些层的富氧部分也可以被设置在渐变层中。例如,电致变色和/或对电极材料可以包括氧浓度的渐变,该渐变在正交于这些层的表面的方向上。在一些示例中,电致变色层是钨钛钼氧化物的渐变层,其在正交于该层的表面的方向上具有渐变的氧浓度。例如,渐变钨钛钼氧化物层中的最高氧浓度可以靠近对电极层。如上所述,对电极层可以是均质的,或者也可以包括富氧部分。

[0104] 在以下美国专利中进一步讨论了省略离子导体层沉积步骤并且沉积对电极材料与电致变色材料直接接触的实施例,这些美国专利在此通过引用以其全部内容并入本文:美国专利号8,300,298、美国专利号8,764,950和美国专利号9,261,751。

[0105] F.附加层

[0106] 电致变色器件100可以包含一个或多个附加层(未在图1中示出),诸如一个或多个钝化层。用于改善某些光学性质的钝化层可以包含在电致变色器件100中。用于提供防潮或抗划伤性的钝化层也可包含在电致变色器件100中。例如,可以用抗反射或保护性氧化物或氮化物层处理导电层。其它钝化层可以用于气密密封电致变色器件100。也可以存在一个或多个缓解缺陷的绝缘层以最小化器件中的缺陷数量,如在2013年2月8日提交的且标题为“DEFECT-MITIGATION LAYERS IN ELECTROCHROMIC DEVICES(电致变色器件中的缺陷缓解层)”的美国专利申请号13/763,505中所讨论的,该美国专利通过引用以其全部内容并入本文。

[0107] II.制造电致变色器件和前驱体的方法

[0108] 电致变色器件和电致变色器件前驱体的形成涉及在基板上沉积许多不同的层。这些层中的每一个在上面进行讨论。例如,如图2A中所描述的,在制造电致变色器件或前驱体时,还可以采取许多其他步骤。

[0109] 如本文所用,电致变色器件前驱体是部分制造的电致变色器件,其尚不适合用作最终电致变色器件。通常,电致变色器件前驱体至少包括第一导电层、电致变色层、对电极层和第二导电层。在某些情况下,可能存在附加层。在一些实施例中,电致变色器件前驱体在其结构内具有材料,尽管该材料不适合用作最终器件,但被配置或适合于物理和/或化学转化以成为功能器件。这样的器件前驱体可能是期望的,例如在基板用前驱体材料涂覆、被存储或被运输到另一设施以供以后和/或下游处理的情况下。

[0110] 例如,在某些实施例中可能不存在单独的离子传导层。在省略离子传导层的情况下,电致变色器件前驱体可能缺少任何可用于离子传导层目的的层或区域(例如,允许离子通过而不允许电子在电致变色层与对电极层之间通过)。可以进一步处理电致变色器件前驱体以形成电致变色器件。在省略离子传导层的情况下,该进一步处理可以形成在电致变色层与对电极层之间的界面区域中离子传导并且基本上电绝缘的材料。在各种实施例中,该进一步处理可以涉及热调节,如下文进一步所述。在某些实施例中,电致变色和对电极材料中的一者或两者在这些层的界面处被超化学计量地氧合,或者否则,在这些层之间存在过量的氧或其他活性种。超化学计量地氧合的材料可以随后转化为离子传导且基本上电绝缘的材料。在这些或其他实施例中,进一步处理可以包括涉及通过直接锂沉积或通过扩散来对电致变色器件中的一个或多个层进行锂化。例如,添加的锂在界面处与氧或其他活性种反应或以其他方式结合,从而在电致变色材料层与对电极材料层之间的界面处形成离子传导且电绝缘的材料。在这些或其他实施例中,该进一步处理可以涉及使电流在电致变色层与对电极层之间流动。在某些实施方式中,这些进一步处理步骤中的任何一个或多个步骤可涉及由电致变色器件前驱体形成电致变色器件。

[0111] 图2A是工艺流程200,其描述了制造电致变色器件或其他光学器件的方法的各方面,所述电致变色器件或其他光学器件具有相对的汇流条,每个汇流条均施加至光学器件的导电层之一。虚线表示工艺流程中的可选步骤。如关于图2B-图2C所描述的,示例性器件240被用于示出处理流程。图2B提供了描绘器件240的制造的俯视图,该器件的制造包括关于图2A描述的工艺流程200的数字指示符。图2C示出了包括关于图2B描述的器件240的薄片的横截面。器件240是矩形器件,但是处理流程200适用于具有相对的汇流条的任何形状的光学器件,每个汇流条在导电层之一上。

[0112] 参照图2A和图2B,在接收其上具有第一导电层的基板之后,工艺流程200开始于第一导电层的可选抛光,参见201。如果要执行,抛光可以在处理流程中的边缘去除之前(参见205)和/或在边缘去除之后进行。

[0113] 再次参考图2A,如果不执行抛光201,则工艺200开始于边缘去除基板的一部分周边附近的第一宽度,参见205。边缘去除可以仅移除第一导电层,或者也可以移除扩散阻挡层(如果存在的话)。在一个实施例中,基板是玻璃,并且包括钠扩散阻挡层和在其上的透明传导层,例如,基于氧化锡的透明金属氧化物传导层。图2B中的虚线区域表示第一导电层。因此,在根据工艺205的边缘去除之后,从基板230的周边的三个侧面移除宽度A。该宽度通常是但不一定是均匀的宽度。下面描述第二宽度B。在宽度A和/或宽度B不均匀的情况下,则它们相对于彼此的相对大小是就其平均宽度而言的。

[0114] 作为在205处移除第一宽度A的结果,存在下部导电层的新暴露的边缘。在某些实施例中,第一导电层的该边缘的至少一部分可以可选地成锥形,参见207和209。下层的扩散阻挡层也可以是锥形的。在其上制造后续层之前,使一个或多个器件层的边缘成锥形,在器件结构和性能方面具有意想不到的优势。在美国专利号9,454,053中更详细地描述了边缘成锥形工艺,该专利的全文通过引用并入本文。尽管在图2A中的207和209处都示出了边缘成锥形,但是如果执行,则边缘成锥形通常将执行一次(例如,在207或209处)。

[0115] 在某些实施例中,在边缘成锥形之前或之后,可选地抛光下部导电层,参见208。

[0116] 在如上所述的移除第一宽度A以及可选的抛光和/或可选的边缘成锥形之后,将EC器件沉积在基板230的表面上,参见210。相对于图2D进一步描述了该EC堆叠沉积。该沉积包括光学器件的一个或多个材料层和第二传导层,例如透明传导层,诸如铟锡氧化物(ITO)。所描绘的覆盖范围是整个基板,但是由于必须将玻璃固定在适当位置的载体,可能存在一些遮盖。在一个实施例中,覆盖第一导电层的其余部分的整个区域,包括使第一导体与先前移除的第一宽度A重叠。这允许重叠最终器件架构中的区域。

[0117] 在特定实施例中,电磁辐射被用于执行边缘去除并且提供基板的外围区域,例如以移除透明导电层或更多层(直至并且包括顶部导电层和施加于其上的任何蒸汽阻挡层),这取决于工艺步骤。在一个实施例中,至少执行边缘去除以移除包括基板上的透明导电层的材料,并且还可选地移除扩散阻挡层(如果存在的话)。在某些实施例中,边缘去除被用于移除基板(例如,浮法玻璃)的表面部分,并且可以达到不超过压缩区的厚度的深度。执行边缘去除,例如以形成用于通过IGU的主密封和副密封的至少一部分进行密封的良好表面。例如,尽管存在副密封,但是当导电层跨过基板的整个区域并因此具有暴露的边缘时,透明导电层有时会失去粘附力。同样,据信当金属氧化物和其他功能层具有这样的暴露边缘时,它们可以用作湿气进入整体器件的路径,从而损害主密封和副密封。

[0118] 边缘去除在本文中被描述为在已经被切成一定尺寸的基板上执行。然而,在其他公开的实施例中,可以在从整体玻璃板上切下基板之前进行边缘去除。例如,未回火的浮法玻璃可以在EC器件在其上图案化之后被切割成单个薄片。可以在整体块上执行本文所述的方法,然后将该块切割成单独的EC薄片。在某些实施例中,可以在切割EC薄片之前,以及再次在将它们从整体块切割之后,在一些边缘区域中执行边缘去除。在某些实施例中,在从整体块切下薄片之前执行所有边缘去除。在切割窗格之前采用“边缘去除”的实施例中,可以预期新形成的EC薄片的切口(以及边缘)将位于何处而移除玻璃板上的部分涂层。换句话

说,还没有实际的基板边缘,仅是将进行切割以产生边缘的限定区域。因此,“边缘去除”是指包括在预期存在基板边缘的区域中移除一个或多个材料层。在2010年11月8日提交的美国专利申请序号12/941,882(现为美国专利号8,164,818)和2012年4月25日提交的美国专利申请序列号13/456,056中描述了通过在整体块上制造EC器件之后从整体块切割来制造EC薄片的方法,这两个美国专利中的每个的标题均为“Electrochromic Window Fabrication Methods(电致变色窗户的制造方法)”,并且每一个通过引用整体并入本文。本领域的普通技术人员将理解,如果要在整体玻璃板上执行本文所述的方法,然后从中切割出单个薄片,则在某些实施例中,可能必须使用掩模,而在具有期望最终尺寸的薄片上进行时,掩模是可选的。

[0119] 示例性的电磁辐射包括UV、激光等。例如,可以在波长248nm、355nm(UV)、1030nm(IR,例如磁盘激光器)、1064nm(例如Nd:YAG激光器)和532nm(例如绿色激光器)的波长中的一个或多个下使用定向和聚焦能量去除材料。使用例如光纤或开放光束路径将激光辐照传送到基板。取决于基板处理装备的选择和配置参数,可以从基板侧或EC膜侧执行消融。消融膜厚度所需的能量密度是通过使激光束穿过光学透镜来实现的。透镜将激光束聚焦成所需的形状和大小。在一个实施例中,使用“平顶”光束配置,例如,其聚焦区域在约0.005mm^2至约2mm^2之间。在一实施例中,光束的聚焦水平用于实现消融EC膜堆叠所需的能量密度。在一个实施例中,在消融中使用的能量密度在约2J/cm^2与约6J/cm^2之间。

[0120] 在激光边缘去除工艺中,在EC器件的表面上沿外围扫描激光斑点。在一个实施例中,使用扫描Fθ透镜来扫描激光斑点。例如,通过在扫描期间重叠斑点的区域来实现EC膜的均质移除。在一个实施例中,重叠在约5%与约100%之间,在另一实施例中在约10%与约90%之间,在又一实施例中在约10%与约80%之间。可以使用各种扫描图案,例如,以直线、曲线进行扫描,并且可以扫描各种图案,例如扫描矩形或其他形状的部分,共同创建外围边缘去除区域。在一个实施例中,扫描线(或“笔”,即由相邻或重叠的激光斑点(例如,正方形,圆形等)形成的线)以上针对斑点重叠描述的水平处被重叠。即,由先前扫描的线的路径限定的消融材料的区域与后来的扫描线重叠,从而存在重叠。即,通过重叠或相邻的激光斑点消融的图案区域与随后的消融图案的区域重叠。对于使用重叠的实施例,可以使用斑点、线或图案、例如在约11KHz与约500KHz之间的范围内的更高频率的激光。为了使与热相关的EC器件在暴露边缘(受热影响的区域或“HAZ”)的损坏最小化,使用更短的脉冲持续时间激光器。在一个示例中,脉冲持续时间在约100fs(飞秒)与约100ns(纳秒)之间,在另一实施例中,脉冲持续时间在约1ps(皮秒)与约50ns之间,在又一实施例中,脉冲持续时间为在约20ps与约30ns之间。在其他实施例中,可以使用其他范围的脉冲持续时间。

[0121] 再次参考图2A和图2B,工艺流程200继续基本上在基板的整个周边周围移除比第一宽度A窄的第二宽度B,参见215。这可以包括移除材料直至玻璃或扩散阻挡层(如果存在的化)。在完成工艺流程200直至215之后,例如在如图2B所示的矩形基板上,存在宽度为B的周边区域,其中没有第一透明导体、器件的一个或多个材料层、或第二导电层-移除宽度B已经暴露扩散阻挡层或基板。在该周边区域内的是器件堆叠,包括在三个侧面上通过重叠一个或多个材料层和第二导电层而包围的第一透明导体。在其余侧(例如,图2B中的底侧)上,一个或多个材料层和第二导电层不存在重叠部分。紧邻该剩余侧(例如,图2B中的底侧),移除一个或多个材料层和第二导电层,以便暴露第一导电层的一部分(汇流条垫暴露,或

“BPE”)235,参见220。BPE 235不需要延行该侧的整个长度,它仅需要足够长以容纳汇流条并在汇流条与第二导电层之间留一些空间,从而不会在第二导电层上短路。在一个实施例中,BPE 235在该侧上跨越第一导电层的长度。

[0122] 在各种实施例中,BPE是将材料层的一部分向下移除至下部电极或其他导电层(例如,透明导电氧化物层),以便创建用于要应用的汇流条的表面,从而使与电极电接触。所应用的汇流条可以是焊接的汇流条,以及墨汇流条等。BPE通常具有矩形区域,但是这不是必需的;BPE可以是任何几何形状或不规则形状。例如,根据需要,BPE可以是圆形、三角形、椭圆形、梯形和其他多边形。形状可以取决于EC器件的配置、承载EC器件的基板(例如,不规则形状的窗口)、或者甚至用于创建它的更有效的激光消融图案(例如,在材料移除、时间等方面)。在一个实施例中,BPE跨越EC器件的一侧的长度的至少约50%。在一个实施例中,BPE跨越EC器件的一侧的长度的至少约80%。通常,但并非必须如此,BPE的宽度足以容纳汇流条,但是应当至少在有源EC器件堆叠与汇流条之间留一定的空间。在一个实施例中,BPE是大致矩形的,长度近似于EC器件的一侧,以及宽度在约5mm与约15mm之间,在另一实施例中宽度在约5mm与约10mm之间,并且在又一个实施例中宽度在约7mm与约9mm之间。如提及的,汇流条的宽度可以在约1mm与约5mm之间、通常为约3mm。

[0123] 如提及的,BPE的制造宽度足以容纳汇流条的宽度,并且在汇流条与EC器件之间还留有空间(因为汇流条仅应接触下部导电层)。只要在汇流条与EC器件之间有空间(在具有L3隔离划痕的实施例中,汇流条可能会接触停用的部分),汇流条宽度可能会超过BPE的宽度(因此,汇流条材料接触区域241的下部导体和玻璃(和/或扩散阻挡层))。在BPE完全容纳汇流条宽度的实施例中,也就是说,汇流条完全位于下部导体的顶部,沿着汇流条的长度,汇流条的外边缘可以与BPE的外边缘对齐,或插入约1mm至约3mm。同样,汇流条与EC器件之间的空间在约1mm与约3mm之间,在另一实施例中在约1mm与2mm之间,并且在另一实施例中为约1.5mm。下面关于具有下部电极为TCO的EC器件更详细地描述BPE的形成。这仅是为了方便起见,电极可以是用于光学装置的任何合适的电极,透明的或不透明的。

[0124] 为了制造BPE,底部TCO(例如,第一TCO)的区域要清除沉积的材料,以便可以在TCO上制造汇流条。在一个实施例中,这是通过激光处理来实现的,该激光处理选择性地移除沉积的膜层,同时使底部TCO暴露在限定位置处的限定区域中。在一个实施例中,利用底部电极和沉积层的吸收特性以便在激光消融期间实现选择性,即,使得选择性地移除TCO上的EC材料,同时使TCO材料保持完整。在某些实施例中,例如,通过移除可能在沉积期间发生的TCO和EC材料的任何混合物,还移除TCO层的上部(深度)以确保汇流条的良好电接触。在某些实施例中,当对BPE边缘进行激光机加工以最小化在这些边缘处的损坏时,可以避免使用L3隔离划线来限制泄漏电流-这省去了工艺步骤,同时获得了所需的器件性能结果。

[0125] 在某些实施例中,用于制造BPE的电磁辐射与上述用于执行边缘去除的电磁辐射相同。使用光纤或开放光束路径将(激光)辐射传输到基板。取决于电磁辐射波长的选择,可以从玻璃侧或膜侧执行消融。消融膜厚度所需的能量密度是通过使激光束穿过光学透镜来实现的。在一个实施例中,透镜将激光束聚焦到期望的形状和尺寸,例如具有上述尺寸的“平顶”,其能量密度在约0.5J/cm^2与约4J/cm^2之间。在一个实施例中,针对BPE进行激光扫描重叠,如上针对激光边缘去除描述的。在某些实施例中,可变深度消融被用于BPE制造。

[0126] 在某些实施例中,例如由于在EC膜中吸收的选择性性质,在焦平面处的激光处理

导致一定量(约10nm与约100nm之间)的残留物(例如,氧化钨)残留在下部导体的暴露区域上。由于许多EC材料的导电性不如下面的导电层,因此在此残留物上制造的汇流条无法与下面的导体完全接触,从而导致汇流条上的电压降到下部导体界面。电压降会影响器件的颜色以及汇流条与下部导体的附着。解决该问题的一种方式是增加用于膜移除的能量,但是,该方法导致在斑点重叠处形成沟槽,从而使下部导体耗尽,这是不可接受的。为了克服该问题,在焦平面上方进行激光消融,即使激光束散焦。在一个实施例中,激光束的散焦轮廓是改进的平顶或"类似平顶"。通过使用散焦的激光轮廓,可以增加传递到表面的影响,而不会损坏斑点重叠区域处的下面的TCO。该方法使残留在暴露的下部导电层上的残留物的量最小化,从而使汇流条更好地接触下部导电层。

[0127] 再次参考图2A和图2B,在形成BPE之后,汇流条被施加到器件,一个在第一导电层(例如,第一TCO)的暴露区域235上以及一个在器件的相对侧上、在第二导电层(例如,第二TCO)上、在第二导电层的不在第一导电层上方的部分上,参见225。汇流条1在第二导电层上的这种布置避免了在汇流条下方的变色以及在该汇流条下方具有功能器件的其他相关问题。在此示例中,在器件的制造工艺中不需要激光隔离划痕-这与传统的制造方法完全不同,在传统的制造方法中,一个或多个隔离划痕将无功能器件部分保留在最终构造中。

[0128] 图2B指示器件240的截面Z-Z′和W-W′。在图2C中示出器件240在Z-Z′和W-W′处的截面图。所描绘的层和尺寸不是按比例绘制的,而是旨在从功能上表示配置。在该示例中,当制造宽度A和宽度B时,移除扩散阻挡层。具体地,周边区域241没有第一导电层和扩散阻挡层;尽管在一个实施例中,扩散阻挡层在一个或多个侧面的周边周围完整地留在基板的边缘。在另一实施例中,扩散阻挡层与一个或多个材料层和第二导电层共同延伸(因此,宽度A被制造在扩散阻挡层的深度处,以及宽度B被制造到足以移除扩散阻挡层的深度)。在该示例中,在功能器件的三个侧面附近存在一个或多个材料层的重叠部分245。在这些重叠部分之一上,在第二TCO上,制造汇流条1。在一个实施例中,与第二导电层共同延伸地制造蒸汽阻挡层。蒸汽阻挡层通常是高度透明的,例如氧化铝、氧化锌、氧化锡、二氧化硅及其混合物,非晶的、晶体或混合的非晶-晶体。在该实施例中,移除蒸汽阻挡层的一部分以便暴露用于汇流条1的第二导电层。此暴露部分类似于区域235、用于汇流条2的BPE。在某些实施例中,蒸汽阻挡层也是导电的,并且不需要进行第二导电层的暴露,即,可以在蒸汽阻挡层上制造汇流条。例如,蒸汽阻挡层可以是ITO,例如非晶ITO,并且因此为此目的具有足够的导电性。蒸汽阻挡层的非晶形态可以提供比晶体形态更大的气密性。在某些情况下,可以使用化学气相沉积(CVD)或原子层沉积(ALD)来沉积蒸汽阻挡层,并且可以包括导电的金属氮化物、氮化硅、氧化硅或其混合物。

[0129] 图2D提供了描述根据某些实施例的制造电致变色器件或前驱体的方法的另一流程图。图2D中描述的方法关注于沉积步骤。方法260通过(a)接收其上具有第一导电层的基板或(b)在基板上沉积第一导电层开始,参见261。如上所述,在各种实施例中,基板在其上包括第一导电层,并且不需要单独沉积第一导电层。在其他实施例中,可以在沉积剩余层之前沉积导电层。第二导电层的沉积在下面进一步讨论。在某些实施例中,这些细节也可以应用于第一导电层的沉积。

[0130] 该方法继续电致变色层的沉积,参见263。在许多情况下,电致变色层是通过溅射形成的。在电致变色层是均质的某些实施例中,可以使用以下条件来沉积电致变色层。可以

使用一种或多种含金属的靶和包含约40％与约80％之间的O_2和约20％与约60％之间的Ar的溅射气体通过溅射来形成电致变色层。每个靶可以包括一种或多种金属，诸如钨、钛和钼。可以在形成电致变色层期间，至少间歇地将其上沉积有电致变色层的基板加热到约150℃与约450℃之间(在某些情况下，约250℃与350℃之间)。可以将电致变色层沉积至约500与600nm之间的厚度。

[0131] 在省略离子导体层的一些实施例中，电致变色层可以被沉积为两层或更多层或渐变层。这些层中的一层或渐变层的一部分与另一层或渐变层的其余部分相比可以富氧。富氧部分相对于氧可以是超化学计量的。通常，富氧层或富氧部分与对电极层接触。在其他实施例中，代替或除了电致变色材料之外，界面处的富氧材料可以对电极材料的形式提供。

[0132] 在电致变色层被沉积为两层或更多层(这些层中的一层是富氧的)的情况下，可以使用以下条件。在一些这样的情况下，电致变色层的第一层的厚度可以在约350nm与约450nm之间。可以使用一个或多个靶和包括约40％与约80％之间的O_2和约20％Ar与约60％之间的Ar的第一溅射气体通过溅射形成第一层。靶可以包括一种或多种金属，例如钨、钛和钼。第二层的厚度可以在约100nm与约200nm之间。可以使用一个或多个靶和包括在大约70％与100％之间的O_2和在0％Ar与约30％之间的Ar的第二溅射气体通过溅射来形成第二层。在该实施例中，可以例如通过在第一电致变色层的沉积期间至少间歇地将基板加热至约150℃与约450℃之间来施加热量，而在第二电致变色层的沉积期间不(或者基本上不)进行加热。在更具体的实施例中，第一电致变色层为约400nm厚；第一溅射气体包含约50％与约60％之间的O_2和约40％与约50％之间的Ar；第二电致变色层约150nm厚；以及第二溅射气体是基本上纯的O_2。在该实施例中，在第一电致变色层的形成期间至少间歇地将热施加到约200℃与约350℃之间，而在第二电致变色层的形成期间不(或基本上不)施加热。

[0133] 在将电致变色层沉积为具有渐变的氧组合物的渐变层的情况下，可以使用以下条件来沉积电致变色层。可以使用一种或多种含金属的靶和溅射气体通过溅射来形成电致变色层，其中在溅射电致变色层开始时，溅射气体包含约40％与约80％之间的O_2和约20％与约60％之间的Ar，而在溅射电致变色层结束时，溅射气体包含约70％与100％之间的O_2和0％与约30％之间的Ar。在电致变色层的形成开始时，基板可以被至少间歇地加热至约200℃与约350℃之间，但是在沉积电致变色层的至少最后部分期间不进行加热。该描述呈现电致变色层先于对电极层被沉积，如图2D中所示。在形成对电极层之后将电致变色层沉积为渐变层的情况下，关于溅射的“初始”/“开始”和“最终”/“结束”部分的细节可以颠倒。在任一种情况下，具有较高氧浓度的电致变色材料可以与对电极层接触。

[0134] 不管电致变色层的结构如何，在形成电致变色层的过程中，沉积站或沉积腔室中的压力可以在约1与约75毫托(mTorr)之间、或在约5与约50mTorr之间、或在约10至约20mTorr之间。在一个实施例中，用于溅射一个或多个靶的功率密度可以在约2瓦特/平方厘米(W/cm^2)与约50W/cm^2之间(基于所施加的功率除以靶的表面积确定)；在另一个实施例中，在约10W/cm^2与约20W/cm^2之间；以及在又一个实施例中，在约15W/cm^2与约20W/cm^2之间。在一些实施例中，经由直流电流(DC)提供传递以实现溅射的功率。在其他实施例中，使用脉冲式DC/AC反应性溅射。在一个实施例中，在使用脉冲式DC/AC反应性溅射的情况下，频率在约20kHz与约400kHz之间，在另一实施例中在约20kHz与约50kHz之间，在又一实施例中在约40kHz与约50kHz之间，在另一个实施例中约为40kHz。上述条件可以彼此组合使用，以实现

高质量电致变色层的沉积。在一个实施例中,靶(阴极或源极)至基板表面之间的距离在约35mm与约150mm之间;在另一个实施例中,在约45mm与约130mm之间;以及在另一个实施例中,在约70mm与约100mm之间。这些相同的距离可能适用于用于沉积器件的其他层的其他靶。

[0135] 接下来,该方法继续进行离子传导层的可选沉积,参见263。当存在时,可以多种不同方式提供离子传导层。例如,可以通过溅射、基于蒸汽的技术、溶胶-凝胶技术等形成离子导体层。在许多情况下,省略离子传导层。

[0136] 然后,该方法继续进行对电极层的沉积,参见267。与电致变色层非常相似,对电极层可以被沉积为均质层、两层或更多层或渐变层。在对电极被沉积为两层或更多层或渐变层的情况下,这些层中的一层或渐变层的一部分与另一层或渐变层的其余部分相比可以富氧。富氧层或富氧部分可以被定位成与电致变色层中的电致变色材料直接物理接触。在这种情况下,沉积条件可以在沉积第一层与第二层之间、或者在沉积渐变层的初始部分与渐变层的最终部分之间改变。在各种实施例中,以上关于电致变色层的沉积所列举的氧浓度和基板温度也可以应用于对电极层的沉积。通常,与用于沉积另一层或渐变层的其余部分的溅射气体相比,可以使用具有较高氧浓度和较低惰性气体浓度的溅射气体来形成富氧的层或渐变层的一部分。

[0137] 在某些实施方式中,被用于形成对电极的溅射气体可以包括约30%与约100%之间的氧,在另一个实施例中在约80%与约100%之间的氧,在又一个实施例中在约95%与约100%之间的氧,在另一个实施例中约为100%的氧。在一个实施例中,用于溅射CE靶的功率密度在约2W/cm^2与约50W/cm^2之间(基于所施加的功率除以靶的表面积确定);在另一个实施例中在约5W/cm^2与约20W/cm^2之间;以及在又一个实施例中在约8W/cm^2与约10W/cm^2之间,在另一实施例中为约8W/cm^2。在一些实施例中,经由直流电流(DC)提供传递以实现溅射的功率。在其他实施例中,使用脉冲式DC/AC反应性溅射。在一个实施例中,在使用脉冲式DC/AC反应性溅射的情况下,频率在约20kHz与约400kHz之间,在另一实施例中在约20kHz与约50kHz之间,在又一实施例中在约40kHz与约50kHz之间,在另一个实施例中约为40kHz。沉积站或腔室中的压力在一个实施例中在约1与约50mTorr之间,在另一实施例中在约20与约40mTorr之间,在另一实施例中在约25至约35mTorr之间,在另一实施例中为约30mTorr。在某些实施例中,对电极层被沉积至约150与350nm之间的厚度;在又一个实施例中,在约200与约250nm之间的厚度。

[0138] 接下来,该方法继续进行第二导电层的沉积,参见269。可以采用所陈述的条件,通过例如在具有或没有氧的氩气溅射气体的情况下通过溅射在氧化锡中包含氧化铟的靶来形成铟锡氧化物的薄低缺陷层。这仅是一个示例,在其他情况下可以使用其他材料和条件。在一个实施例中,TCO层的厚度在约5nm与约10,000nm之间,在另一实施例中,在约10nm与约1,000nm之间;在又一个实施例中,在约10nm与约500nm之间。在一个实施例中,在沉积第二导电层期间的基板温度在约20℃与约300℃之间,在另一实施例中在约20℃与约250℃之间,并且在另一实施例中在约80℃与约225℃之间。在一个实施例中,沉积TCO层包括使用惰性气体、任选地利用氧气溅射包括在约80%(按重量计)至约99%的In_2O_3和在约1%与约20%之间的SnO_2的靶。在更具体实施例中,靶为在约85%(按重量计)至约97%的In_2O_3,以及在约3%与约15%之间的SnO_2。在另一个实施例中,靶为在约90%的In_2O_3与约10%之间的

SnO_2。在一个实施例中,气体组合物包含约0.1%与约3%之间的氧,在另一实施例中约0.5%与约2%之间的氧,在又一个实施例中约1%与约1.5%之间的氧,在另一实施例中为约1.2%的氧。在一个实施例中,用于溅射TCO靶的功率密度在约0.5W/cm^2与约10W/cm^2之间(基于所施加的功率除以靶的表面积确定);在另一个实施例中在约0.5W/cm^2与约2W/cm^2之间;以及在又一个实施例中在约0.5W/cm^2与约1W/cm^2之间,在另一实施例中为约0.7W/cm^2。在一些实施例中,经由直流电流(DC)提供传递以实现溅射的功率。在其他实施例中,使用脉冲式DC/AC反应性溅射。在一个实施例中,在使用脉冲式DC/AC反应性溅射的情况下,频率在约20kHz与约400kHz之间,在另一实施例中在约50kHz与约100kHz之间,在又一实施例中在约60kHz与约90kHz之间,在另一个实施例中为约80kHz。在一个实施例中,沉积站或腔室中的压力在一个实施例中在约1与约10mTorr之间,在另一实施例中在约2与约5mTorr之间,在另一实施例中在约3与约4mTorr之间,在另一实施例中为约3.5mTorr。在一个实施例中,铟锡氧化物层为在约20%的(原子)In与约40%的In之间;在约2.5%的Sn与约12.5%的Sn之间;以及在约50%的O与约70%的O之间;在另一个实施例中,在约25%的In与约35%的In之间;在约5.5%的Sn与约8.5%的Sn之间;以及在约55%的O与约65%的O之间;以及在另一实施例中,约30%的In、约8%的Sn以及约62%的O。上述条件可以彼此组合使用以实现高质量铟锡氧化物层的沉积。

[0139] 当实践图2D的方法时,可以在沉积下一层之前对沉积层中的一个或多个层进行锂化。例如,电致变色层、可选的离子传导层和对电极层中的一个或多个可以被锂化。在一示例中,电致变色层被锂化。在另一个示例中,对电极层被锂化。在另一个示例中,离子导体层被锂化。在另一个示例中,电致变色层和对电极层均被锂化。在另一个示例中,电致变色层、对电极层和离子传导层均被锂化。在另一个示例中,电致变色层和离子导体层被锂化。在另一个示例中,对电极层和离子传导层被锂化。此外,这些层中的任何一层可以在该层的沉积过程中被锂化。在某些情况下,一层的一部分可以被沉积、然后被锂化,且然后该层的其余部分可以被沉积。在一个示例中,电致变色层的第一部分被沉积、然后被锂化,且然后电致变色层的第二部分被沉积。在另一个示例中,对电极层的第一部分被沉积、然后被锂化,且然后对电极层的第二部分被沉积。可以根据相同条件或不同条件来沉积相关层的这些第一和第二部分。在某些情况下,相关层的第一和第二部分可以具有不同的成分。

[0140] 在省略离子传导层的情况下,电致变色和/或对电极层的锂化可以促进在电致变色层与对电极层之间的界面区域的形成,其中界面区域包括离子传导并且基本上电绝缘的材料。例如,在一些这样的实施例中,当电致变色和对电极材料邻接并且材料中的一种或两种均包含过量的氧(例如,高于化学计量水平)时,锂的嵌入和随后的加热允许两种电极材料之间(例如,电致变色材料与对电极材料之间)的界面处发生化学变化,从而在电致变色层与对电极层之间的界面区域形成离子传导并且电绝缘的材料。例如,本文所述的多步骤热调节可以促进离子传导并且电绝缘材料的形成。

[0141] 在各种实施例中,图2D中所示的操作可以被用于形成电致变色器件前驱体。为了由电致变色器件前驱体形成电致变色器件,可以如上所述进行一个或多个步骤。如上所述,可以被用于由电致变色器件前驱体形成电致变色器件的一种技术是多步骤热调节。调节可以包括一系列加热操作,包括在惰性气氛下加热基板、在氧气气氛下加热基板以及在空气中加热基板。

[0142] 在一个实施例中,如图2D中所述形成的堆叠在约150℃与约450℃之间(在269处沉积第二导电层之前或之后)在Ar下加热约10分钟与约30分钟之间,且然后在O_2下加热约1分钟与约15分钟之间。在这种处理之后,通过在空气中在约250℃与约350℃之间将堆叠加热约20分钟与约40分钟之间来进一步处理堆叠。在一个特定的示例中,通过在惰性气氛下在约250℃下将堆叠加热约15分钟,然后在O_2气氛下加热5分钟,然后在空气中在约300℃下将堆叠加热约30分钟来处理堆叠。还可以执行使电流在电致变色层与对电极层之间流动,作为电致变色器件的初始激活循环的一部分。

[0143] 尽管图2D呈现电致变色层先于对电极层被沉积,但是并非总是如此。在某些实施方式中,操作263和267可以被颠倒,使得对电极层先于电致变色层被沉积。

[0144] III.用于制造电致变色器件和前驱体的装置

[0145] 可以采用集成沉积系统在例如建筑玻璃或其他基板上制造电致变色器件。电致变色器件可以用于被制造绝缘玻璃单元(IGU),该绝缘玻璃单元进而可以被用于制造电致变色窗。术语"集成沉积系统"是指用于在光学透明和半透明的基板上制造电致变色器件的装置。该装置具有多个站,每个站专用于特定的单元操作,诸如沉积电致变色器件的特定部件(或部件的一部分),以及对该器件或其一部分进行清洁、蚀刻和温度控制。多个站被完全集成在一起,使得在其上制造电致变色器件的基板可以从一个站传递到下一个站,而不会暴露于外部环境。集成沉积系统在工艺站所处的系统内部的受控周围环境中操作。完全集成的系统允许更好地控制被沉积的层之间的界面质量。界面质量除其他因素外是指这些层之间的粘合质量和界面区域中污染物的缺乏。术语"受控周围环境"是指与外部环境(诸如,开放的大气环境或无尘室)分开的密封环境。在受控周围环境中,独立于外部环境中的条件来控制压力和气体成分中的至少一者。通常,虽然不是必须的,但是受控周围环境的压力低于大气压力,例如至少部分真空。受控周围环境中的条件在处理操作期间可以保持不变,或者可以随时间变化。例如,可以在受控周围环境中并且在沉积操作结束时在真空下沉积电致变色器件层,可以用吹扫气或反应气回填环境,并且压力会增加到例如大气压,以便在另一站处进行处理,且然后为下一操作重新建立真空度,依此类推。

[0146] 在一个实施例中,该系统包括多个串联对准并相互连接且可操作的沉积站,以将基板从一个站传递到下一个站而不将基板暴露于外部环境。多个沉积站包括:(i)第一沉积站,其包含一个或多个用于沉积阴极着色电致变色层的靶;(ii)第二可选的沉积站,其包含一个或多个用于沉积离子传导层的靶;(iii)第三沉积站,其包含一个或多个用于沉积对电极层的靶。在某些情况下,可以省略第二沉积站。例如,该装置可以不包括用于沉积单独的离子导体层的任何靶。该系统还包括控制器,该控制器包含程序指令,用于以如下方式使基板通过多个站:将(i)电致变色层、(ii)(可选的)离子传导层和(iii)对电极层顺序地沉积在基板上以形成堆叠。在电致变色层或对电极层包括两层或更多层的情况下,取决于各层的期望组合物以及其他因素,这些层可以形成在不同的位置或在同一位置。在一个示例中,可以使用第一站来沉积电致变色层,可以使用第二站来沉积对电极层的第一层,并且可以使用第三站来沉积对电极层的第二层。

[0147] 在一个实施例中,多个沉积站可操作以使基板从一个站传递至下一站而不会破坏真空。在另一个实施例中,多个沉积站被配置为将电致变色层、可选的离子传导层和对电极层沉积在建筑玻璃基板上。在另一个实施例中,集成沉积系统包括基板保持器和输送机构,

该基板保持器和输送机构可操作以使建筑玻璃基板在多个沉积站中时保持在竖直方向上。在又一个实施例中,集成沉积系统包括一个或多个加载锁,用于使基板在外部环境与集成沉积系统之间通过。在另一个实施例中,多个沉积站包括至少两个站,用于沉积选自由电致变色层、离子传导层和对电极层组成的组的层。

[0148] 在一些实施例中,集成沉积系统包括一个或多个锂沉积站,每个锂沉积站包括含锂靶。在一个实施例中,集成沉积系统包含两个或更多个锂沉积站。在一实施例中,集成沉积系统具有一个或多个隔离阀,用于在操作期间将各体处理站彼此隔离。在一个实施例中,一个或多个锂沉积站具有隔离阀。在本文中,术语"隔离阀"是指将一个站执行的沉积或其他工艺与集成沉积系统中的其他站处的工艺隔离的装置。在一个示例中,隔离阀是集成沉积系统内的在沉积锂时参与的物理(固体)隔离阀。实际的物理固体阀可能会参与将集成沉积系统中的锂沉积与其他工艺或站完全或部分隔离(或屏蔽)。在另一个实施例中,隔离阀可以是气刀或防护罩,例如,氩气或其他惰性气体的分压在锂沉积站与其他站之间的区域上通过,以阻止离子流向其他站。在另一个示例中,隔离阀可以是锂沉积站与其他工艺站之间的抽空区域,从而锂离子或来自其他站进入疏散区域的离子被去除到例如废物流,而不是污染相邻的工艺。这例如通过在集成沉积系统的锂化站中的压差经由下在受控周围环境中的动态流动来实现,使得集成沉积系统中的锂沉积与其他工艺充分隔离。同样,隔离阀不限于锂沉积站。

[0149] 在一些实施例中,集成沉积系统包括一个或多个站,用于沉积导电层(例如,透明导电氧化物层,有时称为TCO)。在第一导电层和第二导电层均被沉积在基板上的情况下,可以提供两个站,每个站专用于沉积导电层中的一个。在其他实施例中,可以使用单个站来沉积两个导电层。在仅沉积单个导电层的情况下,仅需要单个导电层沉积站。例如,在许多情况下,在基板上设置有第一导电层的情况下接收基板,并且在电致变色器件的制造期间仅沉积第二导电层。

[0150] 图3A以示意性方式描绘了根据某些实施例的集成沉积系统300。在该示例中,系统300包括用于将基板引入系统的进入加载锁302,以及用于从系统移除基板的退出加载锁304。加载锁允许基板被引入系统或从系统中移除,而不会干扰系统的受控周围环境。集成沉积系统300具有模块306,模块具有多个沉积站:EC层沉积站、IC层沉积站和CE层沉积站。在最广泛的意义中,集成沉积系统无需具有加载锁功能,例如,模块306可以单独用作集成沉积系统。例如,基板可以被加载到模块306中,建立受控周围环境,且然后通过系统内的各个站来处理基板。集成沉积系统内的各个站可以包含加热器、冷却器、各种溅射靶和移动它们的仪器、RF和/或DC电源和功率传输机构、蚀刻工具(例如,等离子蚀刻)、气体源、真空源、辉光放电源、工艺参数监视器和传感器、机器人、电源等。

[0151] 图3B以透视图描绘了集成沉积系统300的一部分(或简化版本),以及具有更多细节(包括内部的剖视图)。在该示例中,系统300是模块化的,其中进入加载锁302和退出加载锁304被连接到沉积模块306。存在用于加载例如建筑玻璃基板325的进入端口310(加载锁304具有对应的退出端口)。基板325由沿着轨道315行进的托盘320支撑。在该示例中,托板320经由悬挂由轨道315支撑,但是托板320也可以被支撑在位于设备300的底部附近的轨道、或例如在设备300的顶部与底部间的中途的轨道上。托盘320可以通过系统300向前和/或向后平移(如双箭头所示)。例如,在锂沉积期间,可以使基板在锂靶330的前面向前和向

后移动,进行多次通过以实现期望的锂化。托盘320和基板325处于基本竖直的取向。基本竖直的取向不是限制性的,但是可以帮助防止缺陷,因为可能例如由于溅射的原子团聚而产生的微粒物质将趋于屈服于重力,因此不会沉积在基板325上。而且,因为建筑玻璃基板趋于变大,所以当基板横穿集成沉积系统的站时的竖直方向能够涂覆较薄的玻璃基板,因为对于较厚的热玻璃发生下垂的担忧较少。

[0152] 靶330(在这种情况下是圆柱形靶)被定向成与要发生沉积的基板表面基本平行并且在其前面(为方便起见,在此未示出其他溅射仪器)。基板325可以在沉积期间平移经过靶330,和/或靶330可以在基板325的前面移动。靶330的运动路径不限于沿基板325的路径平移。靶330可以沿通过其长度的轴线旋转、沿基板的路径(向前和/或向后)平移、沿垂直于基板的路径的路径平移、在平行于基板325的平面中的圆形路径中移动等等。靶330不必是圆柱形的,它可以是平面的或沉积具有期望特性的期望层所需的任何形状。同样,在每个沉积站中可能具有一个以上的靶,和/或这些靶可能会根据期望的工艺从一个站移动到另一个站。

[0153] 集成沉积系统300还具有各种真空泵、气体入口、压力传感器等,它们在系统内建立并维持受控周围环境。这些部件未被示出,但是将被本领域普通技术人员所理解。系统300例如经由计算机系统或其他控制器(在图3B中由LCD和键盘335表示)来控制。本领域普通技术人员将理解,本文的实施例可以采用各种工艺,这些工艺涉及存储在一个或多个计算机系统中或通过一个或多个计算机系统传输的数据。实施例还涉及用于执行这些操作的装置,例如计算机和微控制器。这些装置和工艺可以被用于沉积本文方法的电致变色材料以及被设计用于实施它们的装置。控制装置可以被特殊地构造用于所需目的,或者可以是由计算机程序和/或存储在计算机中的数据结构选择性地激活或重新配置的通用计算机。本文提出的工艺与任何特定的计算机或其他装置并不固有地相关。特别地,各种通用机器可以与根据本文的教导编写的程序一起使用,或者构造更专门的装置来执行和/或控制所需的方法和工艺可能更方便。

[0154] 如提及的,集成沉积系统的各个站可以是模块化的,但是一旦连接就形成连续系统,在该系统建立并维持受控周围环境,以便在系统内的各个站处处理基板。图3C描绘了类似于系统300的集成沉积系统300a,但是在该示例中,每个站都是模块化的,具体为EC层站304a、IC层站304b和CE层站306c。在类似的实施例中,IC层站304b被省略。模块化形式不是必需的,但它很方便,因为根据需要,集成沉积系统可以根据定制需求和新兴工艺进展被组装。例如,图3D描绘了具有两个锂沉积站307a和307b的集成沉积系统300b。系统300b例如被装备以执行如上所述的本文的方法,诸如双重锂化方法。系统300b还可以用于执行单一的锂化方法,例如通过在基板的处理期间仅利用锂站307b。但是以模块化格式,例如,如果期望单次锂化,则锂化站之一是冗余的,并且可以使用如图3E所示的系统300c。系统300c仅具有一个锂沉积站307。

[0155] 系统300b和300c还具有一个或多个TCO层站308,用于将TCO层沉积在EC堆叠上。TCO是指透明导电氧化物。参考图1,导电层104和114可以是TCO层。尽管图3D和图3E仅示出了单个TCO层站308,但是应当理解,在第一导电层被沉积在基板上的情况下(例如,而不是在基板上设置第一导电层),例如可以在进入加载锁302与EC层站306a之间(或者在对电极层先于电致变色层沉积的情况下,在进入加载锁302与CE层站306c之间)提供附加TCO站。根

据工艺要求,附加站可以被添加到集成沉积系统,例如用于清洁工艺、激光划线、封盖层等的站。

[0156] 用于形成层(例如,电致变色层或对电极层)的溅射工艺可以利用一个或多个溅射靶。在使用一个溅射靶的情况下,靶可以包括沉积层中所需的所有金属(例如,针对NiWO层的镍和钨;针对NiWTaO层的镍、钨和钽;针对NiWNbO层的镍、钨和铌;针对NiWSnO层的镍、钨和锡;针对WTiMoO层的钨、钛和钼;等)。在这种情况下,靶可以是金属合金、金属间混合物、金属氧化物材料或其组合的形式。在采用金属合金或金属间混合物的情况下,靶的组合物使用变量x和y反映了本文所述的金属比,而没有氧(z为0)。例如,金属溅射靶的成分可以是84%(原子)的钨、10%(原子)的钛和6%(原子)的钼(x=0.10和y=0.06,相当于按重量计93.6%的钨、按重量计2.9%的钛和按重量计3.5%的钼)。可以理解的是,在溅射的钨钛钼氧化物中,金属靶的原子比可能不能直接转化为金属比,因为这三种金属可能以不同的速率与氧反应、以不同的速率从靶溅射出,等等。在使用一个以上的靶的情况下,靶可以具有相同的组合物或不同的组合物(例如,每个靶上具有不同的金属或金属的组合)。

[0157] 溅射靶可以包括栅格或其他重叠形状,其中栅格的不同部分包括不同的相关材料(例如,栅格的某些部分可以包括元素金属或金属合金,它们一起形成期望的成分)。例如,在使用两个靶形成钨钛钼氧化物电致变色层的情况下,每个靶可包括钨、钛和钼中的一种或多种。在一个示例中,第一靶包括钨和钛,并且第二靶包括钼。在另一个示例中,第一靶包括钨和钼,并且第二靶包括钛。在另一个示例中,第一靶包括钛和钼,并且第二靶包括钨。在某些实施例中,使用两个靶形成镍钨钼氧化物对电极。在这种情况下,第一靶可以包括镍,并且第二靶可以包括钨和钼;或者第一靶可以包括镍和钨,并且第二靶可以包括钼;或者第一靶可以包括镍和钼,并且第二靶可以包括钨。对于其他材料,包括但不限于镍钨锡氧化物和镍钨铌氧化物,类似的示例也是可能的,在某些实施例中,它们各自可以用作对电极材料。在将两种或更多种金属被一起提供在同一靶上的任何情况下,金属可以被单独地提供(例如,以网格或其他方式一起提供的元素金属),作为合金或它们的组合。

[0158] 在某些情况下,溅射靶可以包括相关材料的合金(例如,钨、钛和钼中的两种或更多种,用于形成钨钛钼氧化物层;镍、钨和钼中的两种或更多种,用于形成镍钨钼氧化物层;镍、钨和锡中的两种或更多种,用于形成镍钨锡氧化物层;镍、钨和铌中的两种或更多种,用于形成镍钨铌氧化物层)。在使用两个或更多个溅射靶的情况下,每个溅射靶可以包括相关材料中的至少一种(例如,相关金属的元素和/或合金形式,可以以氧化物形式提供任何一种)。在某些情况下,溅射靶可能会重叠。在一些实施例中,溅射靶也可以旋转。如所指出的,电致变色和对电极层通常各自是氧化物材料。可以提供氧作为溅射靶和/或溅射气体的一部分。在某些情况下,溅射靶是基本上纯的金属或合金(例如,缺乏氧),并且在氧的存在下进行溅射以形成氧化物。

[0159] 在一个实施例中,为了规范电致变色层或对电极层的沉积速率,使用了多个靶,从而消除了对不适当的高功率(或对期望的工艺条件进行其他不适当的调整)以增加沉积速率的需要。

[0160] 如所指出的,在某些情况下可以使用一个或多个旋转靶。在各种情况下,旋转靶可以包括内部磁体。图4A示出了旋转靶400的视图。在旋转的靶400内部是磁体402,该磁体(当向靶提供适当的功率时)使材料从溅射锥406(溅射锥有时也称为溅射等离子体)中的靶表

面404上溅射下来。磁体402可以沿溅射靶400的长度延伸。在各种实施例中，磁体402可以被定向为径向向外延伸，以使得所得的溅射锥406在正交于靶的表面404的方向（该方向沿溅射锥406的中心轴线测量，该中心轴线通常对应于溅射锥406的平均方向）上从溅射靶400发出。溅射锥406当从上方观察时可以是V形的，并且可以沿着靶400的高度（或者如果不与靶400的高度相同，则沿着磁体402的高度）延伸。旋转的靶400内部的磁体402可以被固定（即，尽管靶400的表面404旋转，但是靶400内的磁体402不旋转），使得溅射锥406也被固定。溅射锥406中描绘的小圆圈/点表示从溅射靶400发出的溅射材料。旋转的靶可以根据需要与其他旋转的靶和/或平面靶组合。

[0161] 在一个示例中，使用两个旋转的靶来沉积钨钛钼氧化物电致变色层：包括钨和钛的第一靶，以及包括钼的第二靶（任选地以氧化物形式中的任一个或两者）。如上所述，这些金属的其他组合可以被用于生产相同的材料。在另一个示例中，使用两个旋转的靶来沉积镍钨钽氧化物对电极层：包括镍和钨的第一靶，以及包括钽的第二靶（任选地以氧化物形式中的任一个或两者）。如上所讨论的，这些金属的其他组合可以被用于生产相同的材料。类似地，这些示例可以被应用于沉积其他期望的材料，包括但不限于镍钨氧化物、镍钨铌氧化物和镍钨锡氧化物。

[0162] 图4B示出了用于以这种方式沉积电致变色器件的层的沉积系统的俯视图。在使用包括钨和钛的第一靶和包括钼的第二靶形成钨钛钼氧化物电致变色层的背景下给出该示例。但是，这些技术可以使用提供期望组合物的靶的任何组合（例如，包括相关层的所有期望金属的靶的组合）应用于形成本文所述的任何混合金属氧化物。第一靶410和第二靶412均包括内部磁体414。磁体414彼此成角度，使得分别来自第一靶410和第二靶412的溅射锥416和418重叠。以此方式，从第一靶410溅射的钨和钛与从第二靶412溅射的钼混合，以形成期望的钨钛钼氧化物。图4B还示出了在靶410和412前面通过的基板420。如图所示，溅射锥416和418在它们撞击基板420的地方紧密重叠。在一些实施例中，来自各种溅射靶的溅射锥可彼此紧密重叠（例如，当沉积在基板上时，仅单个溅射锥到达的非重叠区域小于任一溅射锥到达的总面积的约10％、例如小于约5％）。在其他实施例中，溅射锥可以彼此更大程度地发散，使得溅射锥中的一个或两个具有任一溅射锥到达的总面积的至少约10％，例如至少约20％、或至少大约30％或至少大约50％。

[0163] 在与图4B所示的实施例类似的实施例中，一个溅射靶是钨和钼（分别地或作为合金）而另一靶是钛（靶中的任一个或两个可选地呈氧化物形式）。类似地，一个溅射靶可以是钨而另一溅射靶可以是钛和钼的组合（单独地或作为合金）（靶中的任一个或两个可选地呈氧化物形式）。在相关的实施例中，使用三个溅射靶来形成钨钛钼氧化物：钨靶、钛靶和镍靶（它们中的任一个可以任选地呈氧化物形式）。来自三个靶中的每个靶的溅射锥可以通过适当地倾斜磁体而重叠。而且，屏蔽、光栅和/或其他附加的等离子体成形元件可以用于帮助产生适当的等离子体混合物以形成期望的成分。如上所述，只要选择靶以提供期望的组合物，这些示例就可以应用于在电致变色器件中形成其他材料。

[0164] 表1提供根据某些实施例可一起用于形成钨钛钼氧化物的靶组的各种示例。这些材料中的任何一种均可以氧化物形式提供。当两种金属被一起提供时，它们可以作为元素金属（例如，以网格或其他图案）提供，或者可以作为合金提供。

[0165] 表1

[0166]

第一靶的组合物	第二靶的组合物	第三靶的组合物
钨和钛	钼	-

[0167]

钨和钼	钛	-
钨	钼	钛

[0168] 表2提供根据某些实施例可以一起用于形成镍钨钽氧化物的靶组的各种示例。这些材料中的任何一种均可以氧化物形式提供。当两种金属被一起提供时，它们可以作为元素金属(例如，以网格或其他图案)提供，或者可以作为合金提供。

[0169] 表2

[0170]

第一靶的组合物	第二靶的组合物	第三靶的组合物
镍和钨	钽	-
镍和钽	钨	-
镍	钽	钨

[0171] 表3提供根据某些实施例可以一起用于形成镍钨铌氧化物的靶组的各种示例。这些材料中的任何一种均可以氧化物形式提供。当两种金属被一起提供时，它们可以作为元素金属(例如，以网格或其他图案)提供，或者可以作为合金提供。

[0172] 表3

[0173]

第一靶的组合物	第二靶的组合物	第三靶的组合物
镍和钨	铌	-
镍和铌	钨	-
镍	铌	钨

[0174] 表4提供根据某些实施例可以一起用于形成镍钨锡氧化物的靶组的各种示例。这些材料中的任何一种均可以氧化物形式提供。当两种金属被一起提供时，它们可以作为元素金属(例如，以网格或其他图案)提供，或者可以作为合金提供。

[0175] 表4

[0176]

第一靶的组合物	第二靶的组合物	第三靶的组合物
镍和钨	锡	-
镍和锡	钨	-
镍	锡	钨

[0177] 表1至表4描述与形成钨钛钼氧化物、镍钨钽氧化物、镍钨铌氧化物和镍钨锡氧化物有关的各种示例。这些值仅仅是示例，并不希望具有限制性。在其他示例中，可以使用不同的电致变色和/或对电极材料。

[0178] 在美国专利号9,261,751中进一步讨论了各种溅射靶的设计、取向和实施方式，该美国专利通过引用整体并入本文。

[0179] 从溅射靶溅射出的材料的密度和取向/形状取决于各种因素，包括例如磁场形状和强度、压力以及用于产生溅射等离子体的功率密度。相邻靶之间的距离以及每个靶与基板之间的距离也会影响溅射等离子体如何混合以及所产生的材料如何沉积在基板上。

[0180] 在某些实施例中,提供两种不同类型的溅射靶以在电致变色堆叠中沉积单层:(a)主溅射靶,其将材料溅射到基板上;和(b)次溅射靶,其将材料溅射到主溅射靶上。主溅射靶和次溅射靶可以包括在沉积层中实现期望组合物的金属、金属合金和金属氧化物的任何组合(包括但不限于表1至表4中描述的组合中的任一种,其中这些表中列出的"第一靶"对应于主靶或次靶)。在靶被用于形成钨钛钼氧化物的一个特定示例中,主溅射靶包括钨和钛的合金,并且次溅射靶包括钼。在类似的示例中,主溅射靶包括钛,并且次溅射靶包括钼和钨的合金。这些溅射靶可以被一起使用以沉积包含钨钛钼氧化物的电致变色层。根据需要,也可以使用元素金属和合金的其他组合。

[0181] 当使用主溅射靶和次溅射靶这两者时,可能存在许多不同的设置。图5A和图5B呈现了用于沉积电致变色器件的层(例如,电致变色层和/或对电极层)的沉积站的一个实施例的俯视图。如果靶具有适当的组合物以将期望的材料沉积在堆叠中,则本文讨论的溅射靶配置可以被用于在电致变色堆叠中沉积任何材料。主溅射靶501和次溅射靶502均设置有内部磁体503。每个溅射靶在该示例中是旋转的溅射靶,但是也可以使用平面的或其他形状的靶。靶可以沿相同方向或沿相反方向旋转。如图5A中所示,当在两个靶之间没有基板504时,次溅射靶502将材料溅射到主溅射靶501上。这将材料从次溅射靶502沉积到主溅射靶501上。然后,随着基板504移动到两个靶之间的位置,从次溅射靶502的溅射停止,并且从主溅射靶501到基板504的溅射开始,如图5B中所示。

[0182] 当材料从主溅射靶501溅射出并且被沉积到基板504上时,沉积的材料包括分别源自主溅射靶501和次溅射靶502的材料。实际上,此方法涉及在主溅射靶501上原位形成相互混合溅射靶表面。该方法的一个优点是,来自次溅射靶502的新材料涂层被定期沉积在主溅射靶501的表面上。然后将相互混合的材料一起输送到基板504。

[0183] 在图5C中所示的相关实施例中,次溅射靶522被定位在主溅射靶521的后面,并且基板504在主溅射靶521的前面穿过,使得不会阻挡两个靶521和522之间的视线。每个溅射靶可以包括磁体523。在该实施例中,不需要周期性地停止从次溅射靶521到主溅射靶522上的溅射。相反,这种溅射可以连续发生。在主溅射靶521位于基板504与次溅射靶522之间的情况下(例如,次溅射靶522与基板504之间没有视线),主溅射靶521应该旋转使得可以被沉积在主溅射靶521上的材料可以被溅射到基板504上。次溅射靶522的设计具有更大的灵活性。在相关的实施例中,次溅射靶可以是平面的或其他非旋转的靶。在使用两个旋转的靶的情况下,靶可以沿相同方向或相反方向旋转。

[0184] 在类似的实施例中,次溅射靶(例如,图5A至图5C中的次靶)可以被另一次材料源代替。次材料源可以通过溅射以外的手段将材料提供至主溅射靶。在一个示例中,次材料源将蒸发的材料提供给主溅射靶。蒸发的材料可以是正被沉积的层的任何组分。在各种示例中,蒸发的材料是元素金属或金属氧化物。蒸发的材料的特定示例包括镍、钨、钽、铌、锡、钛和钼,它们可以被用于形成本文所述的各种材料。在一个实施例中,将元素钼蒸发到包括钨和钛的混合物和/或合金的主溅射靶上,以形成钨钛钼氧化物。在另一个实施例中,将元素钽蒸发到包括镍和钨的混合物和/或合金的主溅射靶上,以形成镍钨钽氧化物。在次材料源提供蒸发的材料的情况下,可以在相对于主溅射靶和基板的任何位置处提供次材料源。在一些实施例中,提供次材料源,使得其在后面并且主要沉积在主溅射靶上,非常类似于图5C中所示的设置。

[0185] 在使用主溅射靶和次溅射靶这两者的情况下,次溅射靶可以在与主溅射靶的电势相比的是阴极(已经是阴极)的电势下操作。替代地,可以独立地操作靶。更进一步地,无论相对靶电势如何,从次靶喷射的中性物质将沉积在主靶上。中性原子将是通量的一部分,并且无论相对电势如何,这些原子将会被沉积在阴极主靶上。

[0186] 应理解,本文描述的配置和/或方法本质上为示例性的,并且这些具体实施例或示例不被认为是限制性的,因为许多变化是可能的。本文描述的特定例程或方法可以表示任何数量的处理策略中的一个或多个。因而,所说明的各种动作可以以说明的序列、以其它序列、并行地来执行,或者在一些情况下被省略。同样地,可以改变上述处理的次序。某些参考文献已经以引用的方式并入本文中。应当理解,在这类参考文献中做出的任何免责声明或否认不一定适用于本文描述的实施例。类似地,在本文的实施例中可以省略在这些参考文献中描述为必要的任何特征。

[0187] 本公开的主题包括本文公开的各种方法、系统和配置以及其它特征、功能、动作和/或特性以及其任何和所有等效物的所有新颖和非显而易见的组合和子组合。

[0188] 除非针对特定参数另外定义,否则本文所用术语“约”和”大约“旨在表示相对于相关值的±10%。

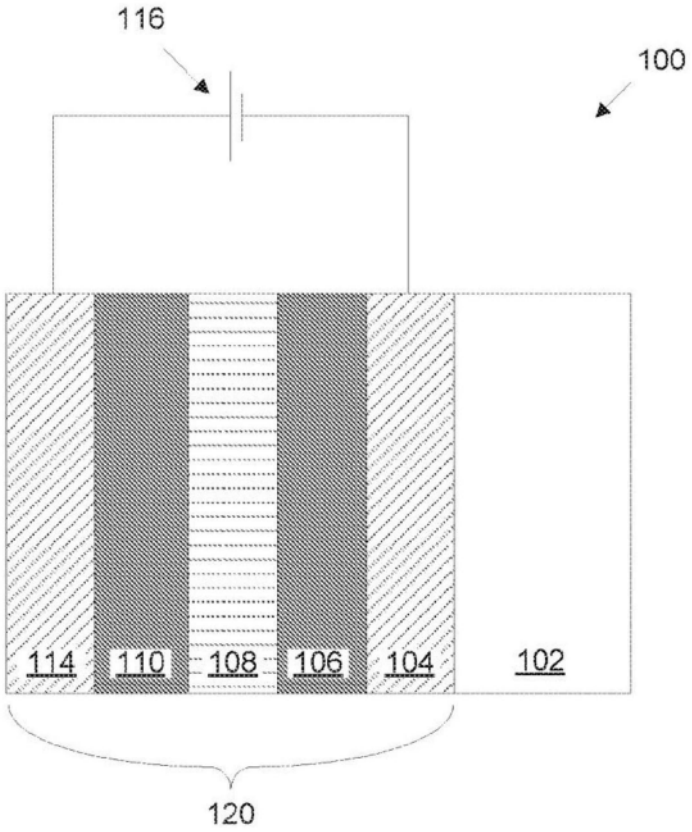


图1

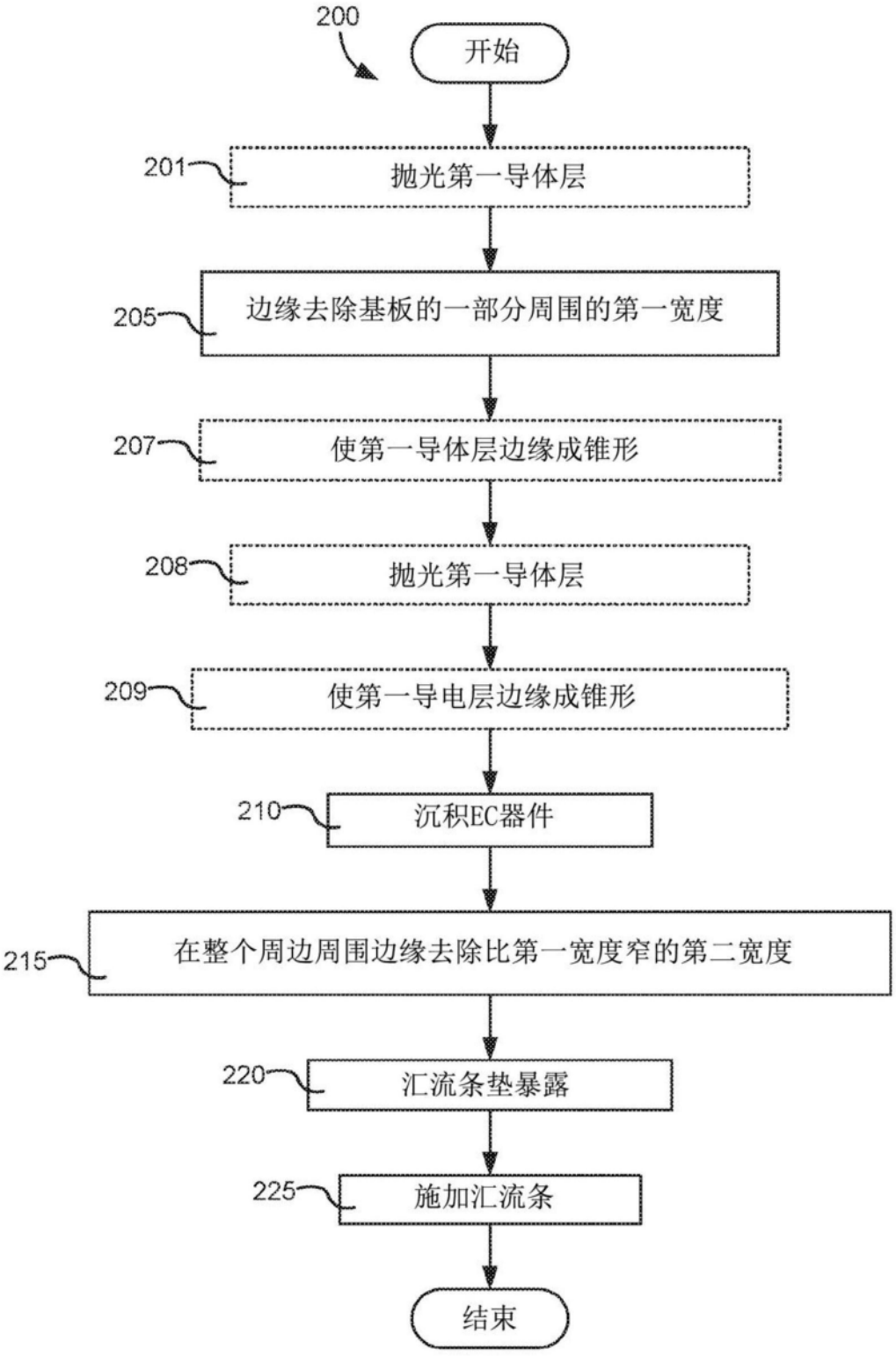

200
开始
201
抛光第一导体层
205
边缘去除基板的一部分周围的第一宽度
207
使第一导体层边缘成锥形
208
抛光第一导体层
209
使第一导电层边缘成锥形
210
沉积EC器件
215
在整个周边周围边缘去除比第一宽度窄的第二宽度
220
汇流条垫暴露
225
施加汇流条
结束

图2A

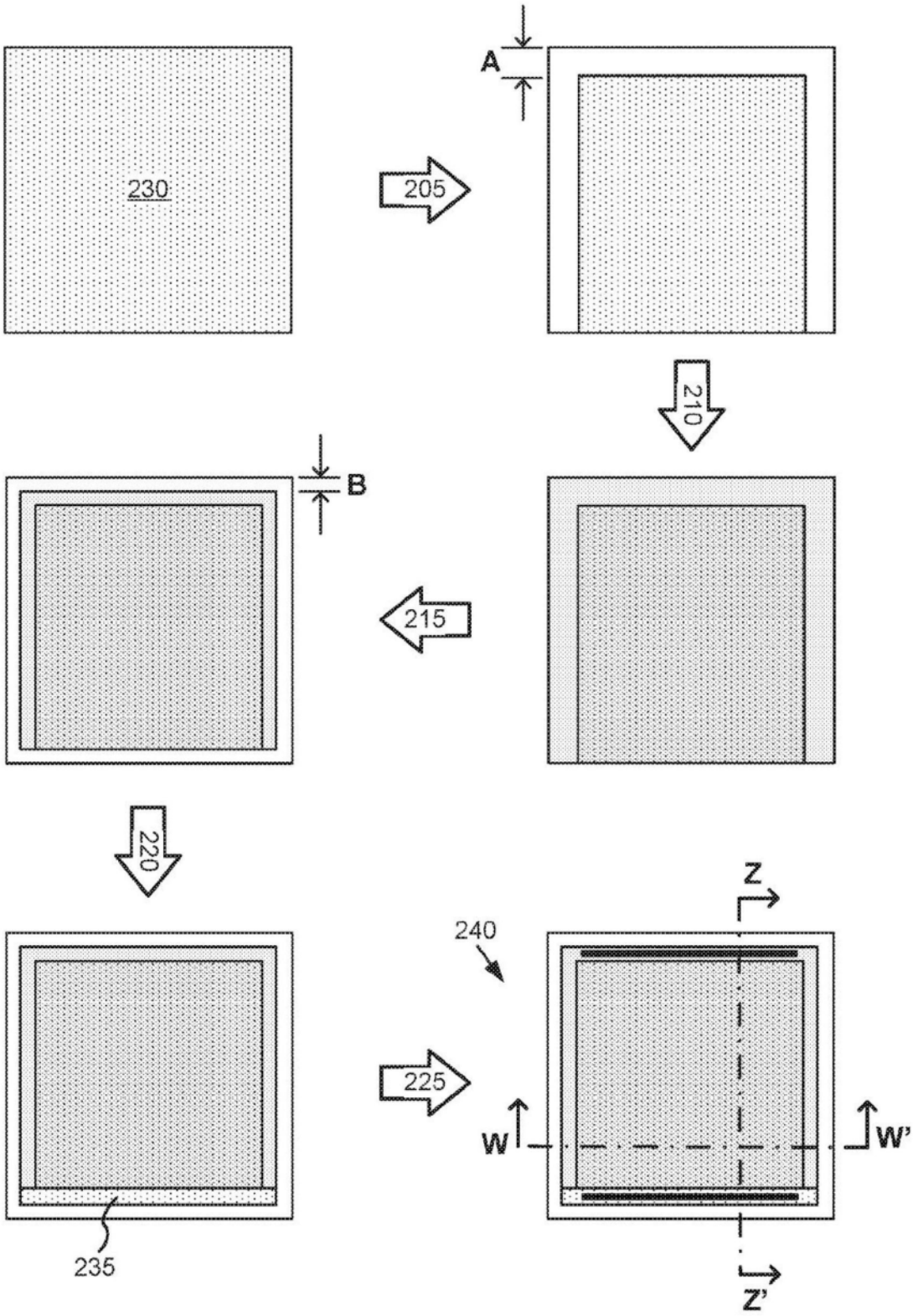


图2B

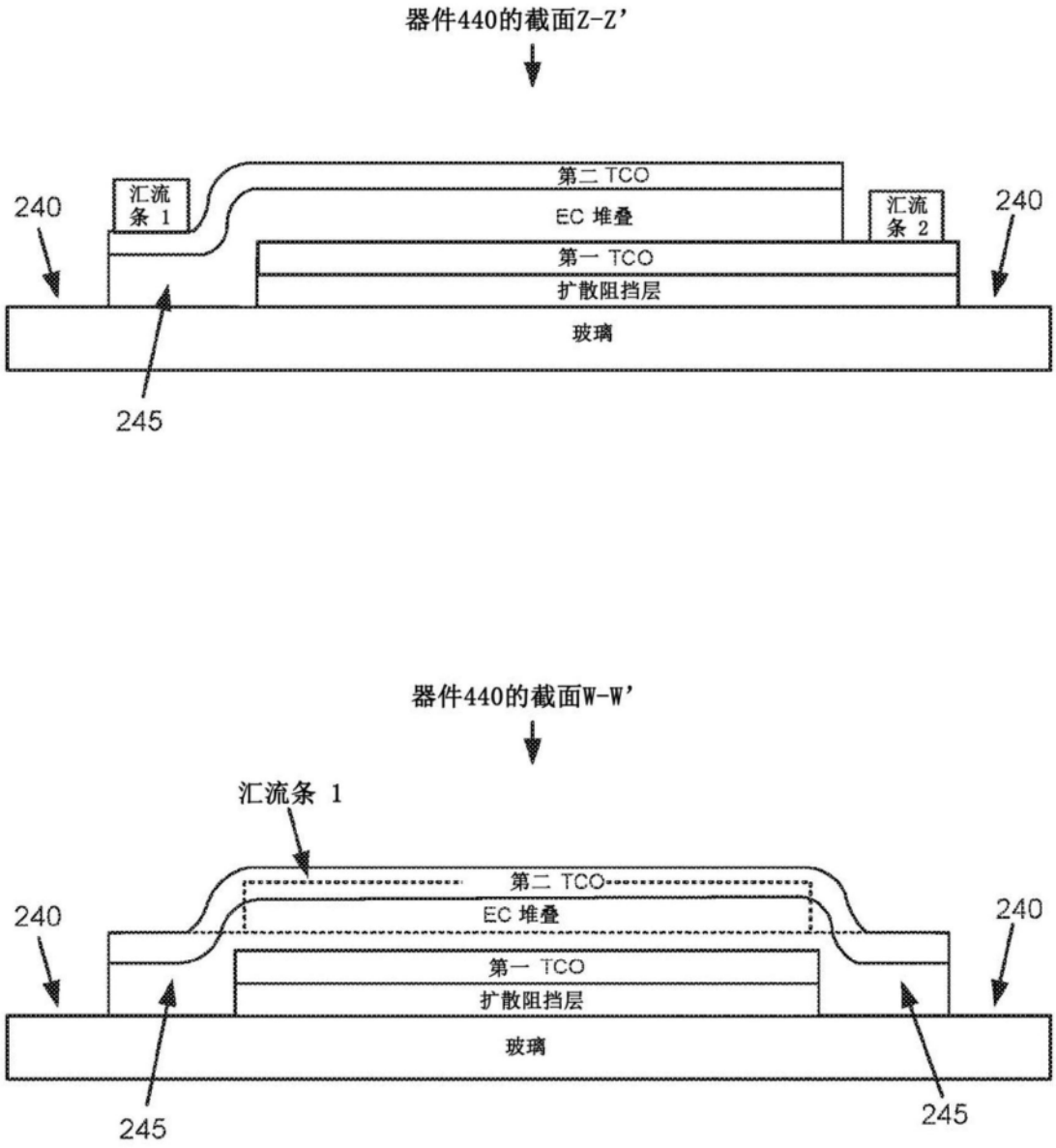

器件440的截面Z-Z'
240
汇流条 1
第二 TCO
EC 堆叠
汇流条 2
240
第一 TCO
扩散阻挡层
玻璃
245
器件440的截面W-W'
汇流条 1
240
第二 TCO
EC 堆叠
240
第一 TCO
扩散阻挡层
玻璃
245
245

图2C

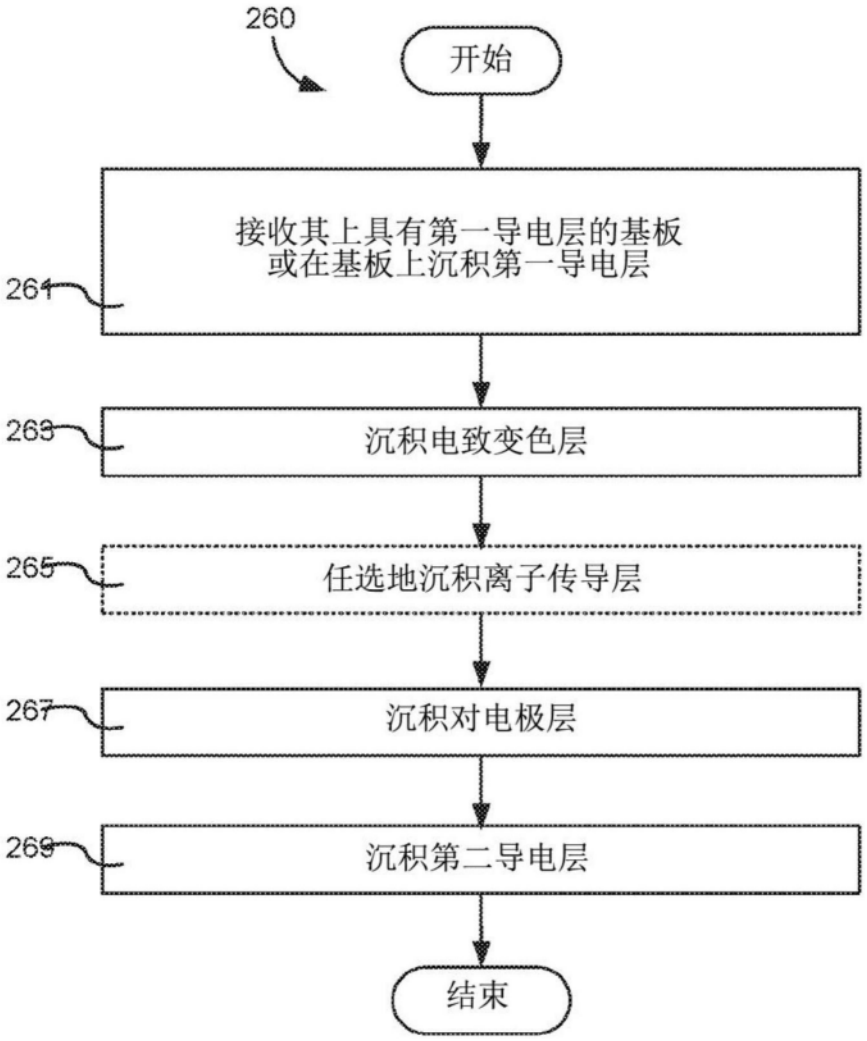

260
开始
接收其上具有第一导电层的基板
或在基板上沉积第一导电层
261
263
沉积电致变色层
265
任选地沉积离子传导层
267
沉积对电极层
269
沉积第二导电层
结束

图2D


300
进入
加载锁
302
EC
层站
IC
层站
CE
层站
306
退出
加载锁
304

图3A

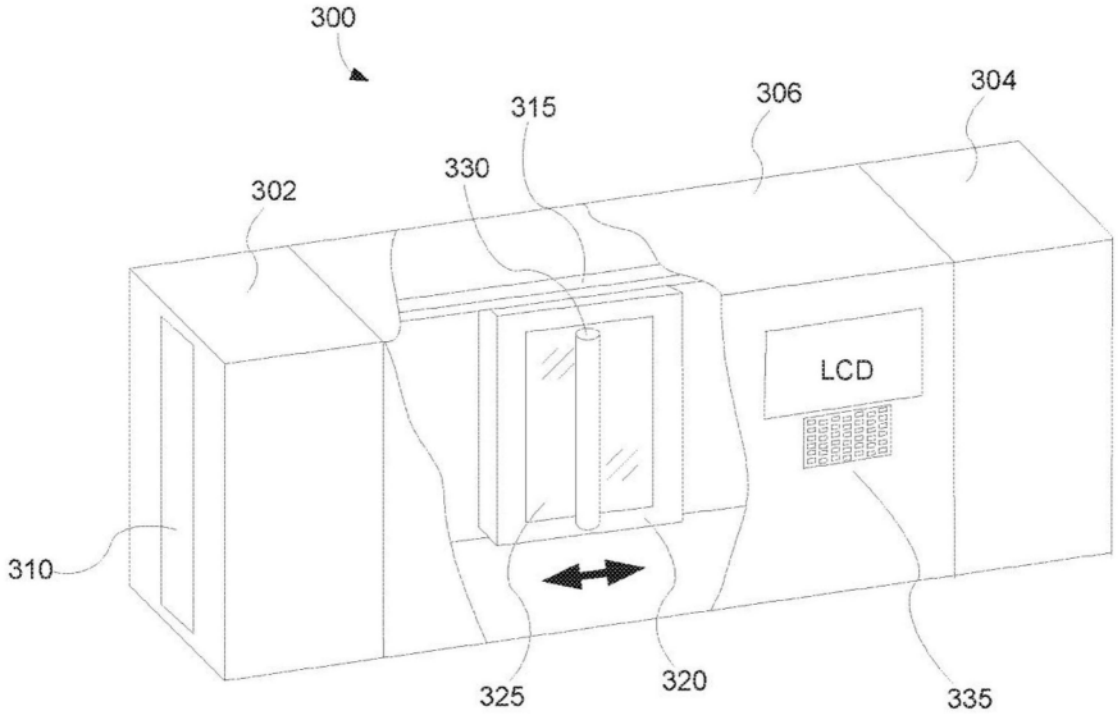

300
315
306
304
330
302
LCD
310
325
320
335

图3B


300a
进入
加载锁
302
EC
层站
306a
IC
层站
306b
CE
层站
306c
退出
加载锁
304

图3C


300b
进入
加载锁
302
EC
层站
306a
锂站
307a
IC
层站
306b
CE
层站
306c
锂站
307b
TCO
层站
308
退出
加载锁
304

图3D

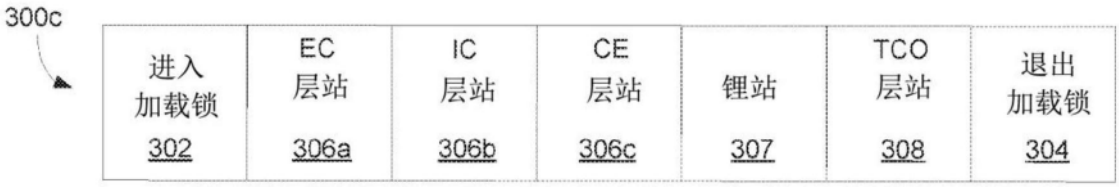

300c
进入加载锁 302
EC层站 306a
IC层站 306b
CE层站 306c
锂站 307
TCO层站 308
退出加载锁 304

图3E

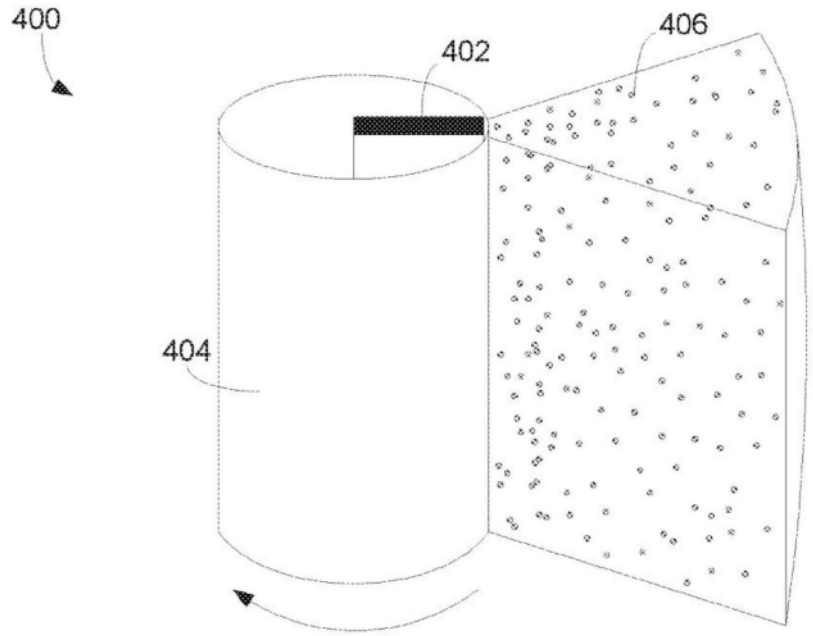

400
402
406
404

图4A

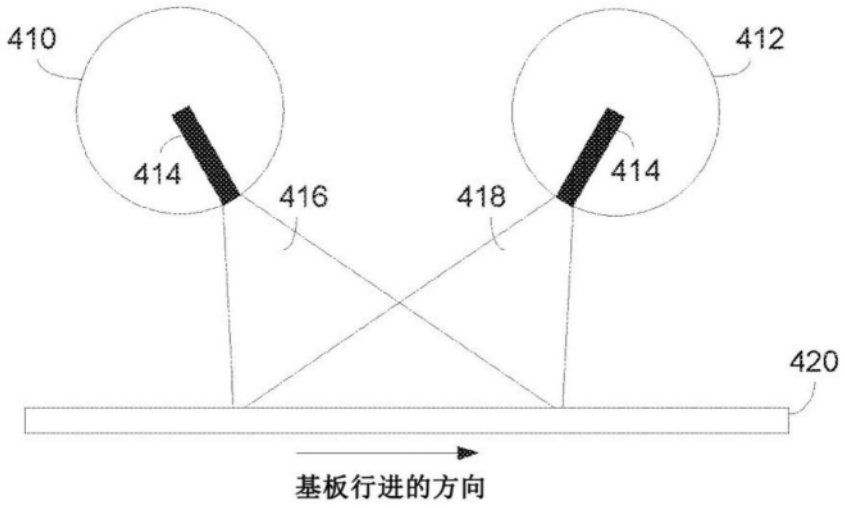

410
412
414
416
418
414
420
基板行进的方向

图4B

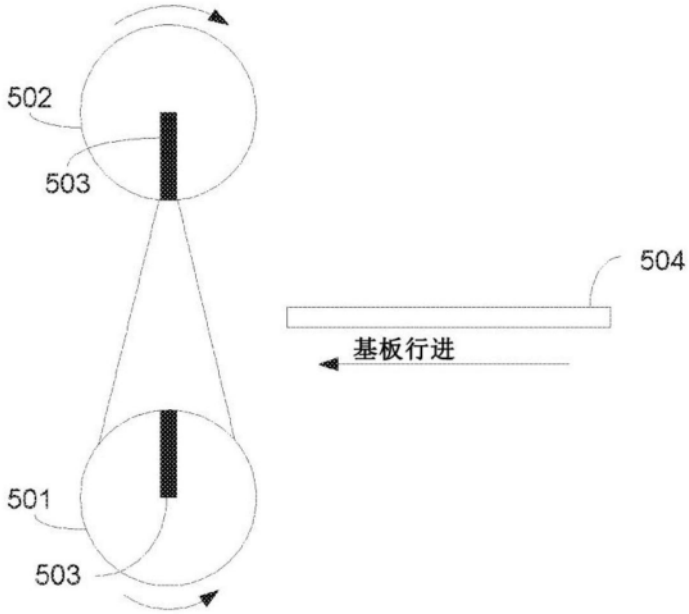


图5A

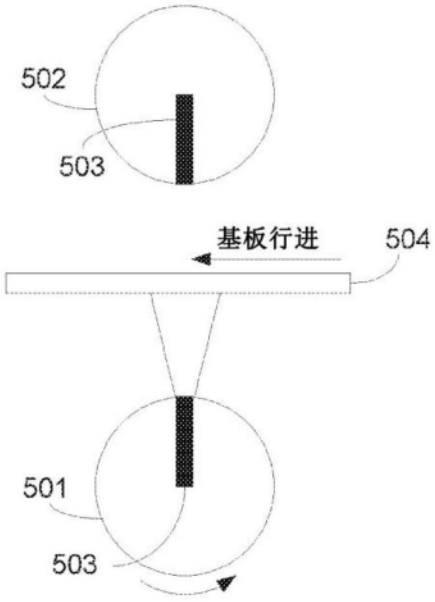


图5B

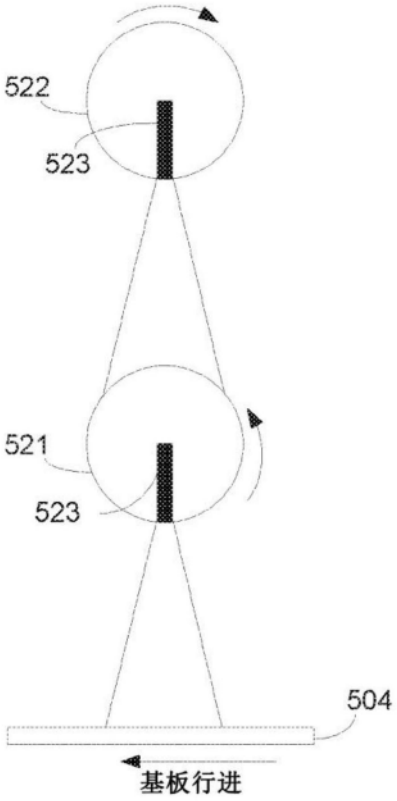


图5C