

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
G02F 1/1523 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2017103773, 11.07.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
11.07.2014Дата регистрации:  
24.10.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.07.2014

(43) Дата публикации заявки: 15.08.2018 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 24.10.2019 Бюл. № 30

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 13.02.2017(86) Заявка РСТ:  
US 2014/046292 (11.07.2014)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2016/007168 (14.01.2016)Адрес для переписки:  
190000, Санкт-Петербург, BOX-1125,  
"ПАТЕНТИКА"(72) Автор(ы):  
НГҮЕН Пол Фонг (US)(73) Патентообладатель(и):  
КЛИРИСТ ИНК. (US)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 2010243427 A1, 30.09.2010. US  
6664137 B2, 16.12.2003. US 7535624 B2,  
19.05.2009.R U  
2 7 0 4 2 0 7  
C 2

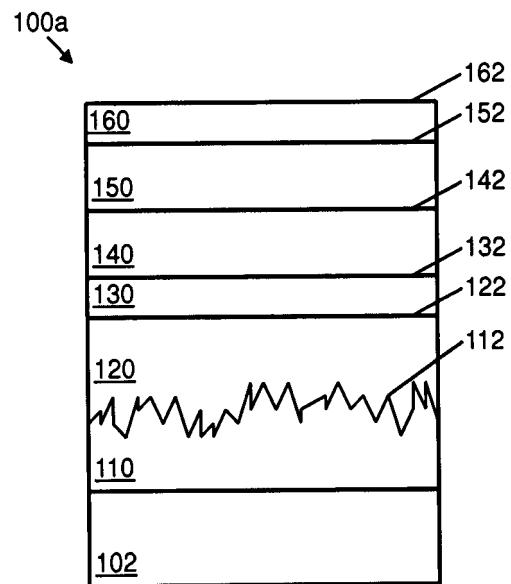
## (54) ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ УСТРОЙСТВА И СПОСОБЫ СОЗДАНИЯ ТАКИХ УСТРОЙСТВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к электрохромным устройствам. Электрохромное устройство, включающее множество слоев, содержит от низа к верху: подложку; нижний прозрачный проводящий слой, содержащий по меньшей мере один подслой разных прозрачных проводящих слоев материалов; первый электрохромный слой, содержащий по меньшей мере один подслой разных электрохромных материалов; ионопроводящий слой, содержащий по меньшей мере один подслой разных ионопроводящих материалов; второй электрохромный слой, содержащий по меньшей мере один подслой разных электрохромных материалов; и верхний

прозрачный проводящий слой, содержащий по меньшей мере один подслой разных прозрачных проводящих слоев материалов. По меньшей мере один из множества слоев содержит выравнивающий слой, шероховатость верхней поверхности которого меньше шероховатости верхней поверхности слоя, расположенного ниже, контактирующего с нижней поверхностью указанного по меньшей мере одного выравнивающего слоя. Впадины слоя, расположенного ниже, заполнены нижней поверхностью по меньшей мере одного выравнивающего слоя. Изобретение обеспечивает повышенную износостойкость. 3 н. и 8 з.п. ф-лы,

R U  
2 7 0 4 2 0 7  
C 2



Фиг. 1А

R U 2704207 C 2

R U 2704207 C 2

R U 2 7 0 4 2 0 7 C 2

RUSSIAN FEDERATION



(19)

RU (11)

2 704 207<sup>(13)</sup> C2

(51) Int. Cl.  
*G02F 1/15* (2006.01)

FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC  
*G02F 1/1523 (2019.05)*

(21)(22) Application: 2017103773, 11.07.2014

(24) Effective date for property rights:  
11.07.2014

Registration date:  
24.10.2019

Priority:

(22) Date of filing: 11.07.2014

(43) Application published: 15.08.2018 Bull. № 23

(45) Date of publication: 24.10.2019 Bull. № 30

(85) Commencement of national phase: 13.02.2017

(86) PCT application:  
US 2014/046292 (11.07.2014)

(87) PCT publication:  
WO 2016/007168 (14.01.2016)

Mail address:  
190000, Sankt-Peterburg, BOX-1125,  
"PATENTIKA"

(72) Inventor(s):  
NGUEN Pol Fong (US)

(73) Proprietor(s):  
KLIRIST INK. (US)

R U 2 7 0 4 2 0 7 C 2

(54) ELECTROCHROMIC DEVICES AND METHODS OF CREATING SUCH DEVICES

(57) Abstract:

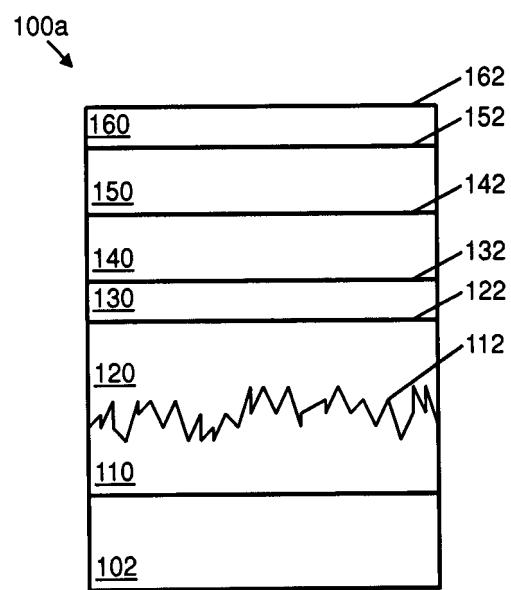
FIELD: optics.

SUBSTANCE: invention relates to electrochromic devices. Electrochromic device comprising a plurality of layers comprises: from bottom to top: substrate; a lower transparent conducting layer comprising at least one sublayer of different transparent conducting layers of materials; first electrochromic layer containing at least one sublayer of different electrochromic materials; an ion-conducting layer comprising at least one sublayer of different ion-conducting materials; a second electrochromic layer comprising at least one sublayer of different electrochromic materials; and an upper

transparent conductive layer containing at least one sublayer of different transparent conducting layers of materials. At least one of the plurality of layers comprises a levelling layer whose upper surface roughness is less than the upper surface roughness of the lower layer in contact with the lower surface of said at least one levelling layer. Depressions of the layer located below are filled with lower surface of at least one levelling layer.

EFFECT: invention provides high wear-resistance.  
11 cl, 11 dwg

R U 2 7 0 4 2 0 7 C 2



Фиг. 1А

R U 2 7 0 4 2 0 7 C 2

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0001] Варианты осуществления изобретения относятся в целом к электрохромным устройствам и материалам, а также к способам создания таких электрохромных устройств и материалов.

### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] Электрохромизм относится к способности определенных материалов изменять цвет в зависимости от приложенного к ним электрического заряда. В 1930-х годах было впервые продемонстрировано, как оксид вольфрама изменяет цвет при электрохимическом воздействии. В 1980-х годах на основе оксида вольфрама или

10 виологенов были разработаны переключающиеся электрохромные зеркала заднего вида, которые широко используются в автомобилях по сей день. В 1990-х годах некоторыми компаниями была начата разработка тонких электрохромных пленок для остекленных архитектурных конструкций, однако результаты этих попыток до сих пор не нашли широкого применения в строительстве в основном из-за высокой

15 стоимости и недостаточной износостойкости.

[0003] Существуют разные типы электрохромных материалов и структур, используемых в различных практических целях. Неорганические и по существу неорганические материалы из тонкой электрохромной пленки, наложенные в виде многослойной структуры, обычно используют для архитектурного остекления из-за

20 высокой устойчивости к воздействию тепла и ультрафиолетового излучения. Хотя автомобильные электрохромные зеркала заднего вида на основе жидких или полимерных электрохромных материалов успешно продаются, электрохромные устройства в таких вариантах применения, как очки, дисплеи, архитектурные окна и мансардные окна и т.п., до сих не так распространены в основном из-за высокой стоимости, низкой

25 долговечность при циклической работе и неприемлемых диапазона и скорости переключения.

[0004] Для создания тонких электрохромных (ЭХ) пленок применяют различные методы осаждения. Одними из наиболее распространенных являются методы вакуумного осаждения, такие как распыление, тепловое и электронно-лучевое испарение и

30 химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ). Эти методы осаждения, особенно применительно к объектам большой площади, характеризуются по меньшей мере одним из следующих недостатков: i) сложная и дорогостоящая вакуумная система; ii) низкая скорость осаждения; iii) дорогостоящие исходные материалы; iv) дорогостоящее техническое обслуживание; v) неоднородность осажденных пленок и vi) низкая

35 производительность.

[0005] В качестве альтернативы также используют методы мокрого осаждения. Для осаждения некоторых слоев в ЭХ-устройстве применяют золь-гель методы. Хотя золь-гель метод является экономичным, к его недостаткам относятся низкая производительность и большой расход химического раствора. Помимо золь-гель

40 методов для осаждения первичных и вторичных ЭХ-слоев также используют электролитическое осаждение. Хотя электролитическое осаждение может характеризоваться невысокой стоимостью, с его помощью затруднительно осаждать смеси оксидов металлов и множество слоев, а также обеспечивать надлежащую однородность пленки в устройствах с большой площадью. Кроме золь-гель методов

45 и электролитического осаждения, для создания отдельных ЭХ-слоев при различных температурах подложки применяют спрей-пиролиз (СП). ЭХ-слои, образованные методом СП, после процесса СП могут подвергать тепловой обработке, что приводит к увеличению стоимости и временных затрат. Для изготовления ЭХ-устройств отдельные

слои обычно накладывают вместе с полимерным ионным проводником или электролитом, модифицированным органическими веществами («ормолитом»). Наслаивание повышает сложность производства и, следовательно, стоимость, а также приводит к увеличению массы, что может быть существенным фактором в случае 5 применения в ЭХ-устройствах стеклянных подложек. Кроме того, органические или ормолитовые ионные проводники повышают риск ухудшения эксплуатационных характеристик при воздействии тепла и/или ультрафиолетового излучения.

[0006] Шероховатость подложки или одного или нескольких из слоев в многослойной 10 электрохромной группе может оказывать влияние на другие слои, осажденные выше, что приводит к увеличению рассеяния света и мутности, а также увеличению количества 15 точечных дефектов и электрических коротких замыканий.

[0007] Таким образом, актуальна задача создания электрохромных устройств и 20 материалов с улучшенными свойствами, такими как большие диапазон переключения, скорость переключения и долговечность при цикличной работе, а также минимум 15 рассеяния света, мутности, количества точечных дефектов, трещин и электрических коротких замыканий. Кроме того, актуальна задача получения способа создания таких 25 электрохромных устройств и материалов, характеризующегося уменьшенной стоимостью изготовления и увеличенной производительностью по сравнению с известными процессами, особенно применительно к объектам большой площади.

## 20 РАСКРЫТИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0008] Варианты осуществления изобретения обеспечивают в целом электрохромные 25 устройства и материалы и процессы для создания таких электрохромных устройств и 30 материалов.

[0009] В соответствии с первым аспектом изобретения предложено электрохромное

устройство, содержащее множество слоев, включающее по меньшей мере один 35 выравнивающий слой, шероховатость верхней поверхности которого меньше шероховатости верхней поверхности слоя, расположенного ниже, контактирующего с нижней поверхностью указанного по меньшей мере одного выравнивающего слоя, или меньше 90%, или меньше 80%, или меньше 50%, или меньше 20% шероховатости верхней поверхности слоя, расположенного ниже.

[0010] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения электрохромное устройство от низа к верху содержит:

подложку;

нижний прозрачный проводящий слой;

первый электрохромный слой;

ионопроводящий слой;

второй электрохромный слой и

верхний прозрачный проводящий слой,

причем: (а) первый электрохромный слой является первичным электрохромным

слоем, а второй электрохромный слой является вторичным электрохромным слоем или (б) первый электрохромный слой является вторичным электрохромным слоем, а второй электрохромный слой является первичным электрохромным слоем.

[0011] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой является одним

или каждым из:

нижнего прозрачного проводящего слоя;

первого электрохромного слоя;

ионопроводящего слоя;

второго электрохромного слоя; и  
верхнего прозрачного проводящего слоя.

[0012] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен по 5 меньшей мере на одной или на каждой из:

верхней поверхности подложки и под нижним прозрачным проводящим слоем;  
верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя и под первым электрохромным слоем;  
верхней поверхности первого электрохромного слоя и под ионопроводящим слоем; 10  
верхней поверхности ионопроводящего слоя и под вторым электрохромным слоем;  
верхней поверхности второго электрохромного слоя и под верхним прозрачным проводящим слоем; и  
верхней поверхности верхнего прозрачного проводящего слоя.

[0013] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен на 15 верхней поверхности ионопроводящего слоя.

[0014] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен на верхней поверхности второго электрохромного слоя.

20 [0015] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен на верхней поверхности второго электрохромного слоя.

[0016] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен на 25 верхней поверхности ионопроводящего слоя и верхней поверхности второго электрохромного слоя.

[0017] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен на верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя.

30 [0018] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен на верхней поверхности первого электрохромного слоя.

[0019] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения шероховатость верхней поверхности определяется как: (а) среднее 35 арифметическое абсолютных значений высот от выступа до впадины (профиля рельефа); (б) среднее квадратическое значений высот от выступа до впадины (профиля рельефа); или (с) максимальная высота от выступа до впадины (профиля рельефа).

[0020] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения шероховатость верхней поверхности составляет от 1 до 300 нм.

40 [0021] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения шероховатость верхней поверхности слоя, расположенного ниже, контактирующего с нижней поверхностью указанного по меньшей мере одного выравнивающего слоя, составляет больше 50 нм, а шероховатость верхней поверхности указанного по меньшей мере одного выравнивающего слоя составляет 50 нм или 45 меньше.

[0022] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой уменьшает по меньшей мере одно из рассеяния света, мутности, количества точечных дефектов,

трещин и электрических коротких замыканий.

[0023] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения на верхней поверхности верхнего прозрачного проводящего слоя дополнительно содержится противоотражающий слой.

5 [0024] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения все слои электрохромного устройства являются выравнивающими.

[0025] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения электрохромное устройство от низа к верху содержит:

подложку;

10 нижний прозрачный проводящий слой, содержащий по меньшей мере один подслой разных прозрачных проводящих материалов;

первый электрохромный слой, содержащий по меньшей мере один подслой разных электрохромных материалов;

ионопроводящий слой, содержащий по меньшей мере один подслой разных

15 ионопроводящих материалов;

второй электрохромный слой, содержащий по меньшей мере один подслой разных электрохромных материалов; и

верхний прозрачный проводящий слой, содержащий по меньшей мере один подслой разных прозрачных проводящих материалов,

20 причем: (а) первый электрохромный слой является первичным электрохромным слоем, а второй электрохромный слой является вторичным электрохромным слоем или (б) первый электрохромный слой является вторичным электрохромным слоем, а второй электрохромный слой является первичным электрохромным слоем.

[0026] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта

25 изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой является одним или каждым из:

нижнего прозрачного проводящего слоя или его по меньшей мере одного подслоя;

первого электрохромного слоя или его по меньшей мере одного подслоя;

ионопроводящего слоя или его по меньшей мере одного подслоя;

30 второго электрохромного слоя или его по меньшей мере одного подслоя; и

верхнего прозрачного проводящего слоя или его по меньшей мере одного подслоя.

[0027] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен по меньшей мере на одном или каждом из:

35 нижнего прозрачного проводящего слоя или его по меньшей мере одного подслоя; первого электрохромного слоя или его по меньшей мере одного подслоя;

ионопроводящего слоя или его по меньшей мере одного подслоя;

второго электрохромного слоя или его по меньшей мере одного подслоя; и

верхнего прозрачного проводящего слоя или его по меньшей мере одного подслоя.

40 [0028] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения второй электрохромный слой содержит два подслоя разных материалов, а указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен между указанными двумя подслоями.

[0029] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта

45 изобретения первый электрохромный слой содержит два подслоя разных материалов, а указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен между указанными двумя подслоями.

[0030] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта

изобретения ионопроводящий слой содержит два подслоя разных материалов, а указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен между указанными двумя подслоями.

[0031] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта

изобретения верхний прозрачный проводящий слой содержит два подслоя разных материалов, а указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен между указанными двумя подслоями.

[0032] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения нижний прозрачный проводящий слой содержит два подслоя разных материалов, а указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен между указанными двумя подслоями.

[0033] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения на верхней поверхности верхнего прозрачного проводящего слоя дополнительно содержится противоотражающий слой, причем указанный

противоотражающий слой содержит по меньшей мере один подслой.

[0034] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления первого аспекта изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой содержит изоляционные материалы, ионопроводящие материалы, электронопроводящие материалы или полупроводниковые материалы.

[0035] В соответствии со вторым аспектом изобретения предложен способ изготовления электрохромного устройства в соответствии с настоящим изобретением, причем указанный способ включает:

создание первого электрохромного слоя на верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя, расположенного на подложке;

создание ионопроводящего слоя на верхней поверхности первого электрохромного слоя;

создание второго электрохромного слоя на верхней поверхности ионопроводящего слоя; и

создание верхнего прозрачного проводящего слоя на верхней поверхности второго электрохромного слоя,

причем указанный по меньшей мере один выравнивающий слой создают при помощи по меньшей мере одного метода, выбранного из группы, состоящей из покрытия окунанием, покрытия центрифугированием, электрофореза, покрытия золь-гель методом, струйной печати, покрытия раскатыванием валика, покрытия распылением, спрей-

пиролиза, электростатического покрытия, покрытия при помощи вибрирующего сита, покрытия путем создания мениска, покрытия поливом, покрытия обливанием, атомно-слоевого осаждения, распыления, испарения или химического осаждения из газовой фазы.

[0036] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления второго аспекта

изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой является одним или каждым из:

нижнего прозрачного проводящего слоя;

первого электрохромного слоя;

ионопроводящего слоя;

второго электрохромного слоя; и

верхнего прозрачного проводящего слоя.

[0037] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления второго аспекта изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен по

меньшей мере на одной или на каждой из:

верхней поверхности подложки и под нижним прозрачным проводящим слоем;

верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя и под первым электрохромным слоем;

5 верхней поверхности первого электрохромного слоя и под ионопроводящим слоем;

верхней поверхности ионопроводящего слоя и под вторым электрохромным слоем;

верхней поверхности второго электрохромного слоя и под верхним прозрачным

проводящим слоем; и

верхней поверхности верхнего прозрачного проводящего слоя.

10 [0038] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления второго аспекта изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен на верхней поверхности ионопроводящего слоя.

[0039] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления второго аспекта изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен на 15 верхней поверхности второго электрохромного слоя.

[0040] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления второго аспекта изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен на верхней поверхности ионопроводящего слоя и верхней поверхности второго электрохромного слоя.

20 [0041] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления второго аспекта изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен на верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя.

[0042] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления второго аспекта изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой расположен на 25 верхней поверхности первого электрохромного слоя.

[0043] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления второго аспекта изобретения шероховатость верхней поверхности определяется как: (a) среднее арифметическое абсолютных значений высот от выступа до впадины; (b) среднее квадратическое значений высот от выступа до впадины; или (c) максимальная высота от выступа до впадины.

[0044] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления второго аспекта изобретения шероховатость верхней поверхности составляет от 1 до 300 нм.

[0045] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления второго аспекта изобретения шероховатость верхней поверхности слоя, расположенного ниже, 35 контактирующего с нижней поверхностью указанного по меньшей мере одного выравнивающего слоя, составляет больше 50 нм, а шероховатость верхней поверхности указанного по меньшей мере одного выравнивающего слоя составляет 50 нм или меньше.

[0046] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления второго аспекта 40 изобретения на верхней поверхности верхнего прозрачного проводящего слоя дополнительно содержится противоотражающий слой.

[0047] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления второго аспекта изобретения все слои электрохромного устройства являются выравнивающими.

[0048] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления второго аспекта 45 изобретения указанный по меньшей мере один выравнивающий слой содержит изоляционные материалы, ионопроводящие материалы, электронопроводящие материалы или полупроводниковые материалы.

[0049] В соответствии с одним вариантом осуществления электрохромное устройство

содержит нижний прозрачный проводящий слой, расположенный на подложке, причем шероховатость верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя составляет больше 50 нм, и на верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя расположена первичный электрохромный слой, обладающий выравнивающими

- 5 свойствами. Шероховатость верхней поверхности первичного электрохромного слоя меньше шероховатости верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя, например составляет приблизительно 50 нм или меньше. Электрохромное устройство дополнительно содержит ионопроводящий слой, расположенный на верхней поверхности первичного электрохромного слоя, вторичный электрохромный слой, расположенный на верхней поверхности ионопроводящего слоя, верхний прозрачный проводящий слой, расположенный на верхней поверхности вторичного электрохромного слоя, и противоотражающий слой, расположенный на верхней поверхности верхнего прозрачного проводящего слоя. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления шероховатость поверхности каждого из вышеупомянутых слоев,
- 10 образующих электрохромное устройство, не превышает шероховатости поверхности прилегающего слоя, расположенного ниже, находящегося под ним.
- 15

[0050] Шероховатость верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя в целом превышает 50 нм, например лежит в диапазоне от свыше 50 до приблизительно 300 нм, точнее в диапазоне от свыше 50 до приблизительно 200 нм и еще точнее в

- 20 диапазоне от свыше 50 до приблизительно 100 нм. Во многих примерах шероховатость верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя лежит в диапазоне от приблизительно 60 до приблизительно 100 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 70 до приблизительно 80 нм, например составляет приблизительно 75 нм. Таким образом, первичный электрохромный слой, обладающий выравнивающими свойствами,
- 25 расположена на нижнем прозрачном проводящем слое или поверх его. Новообразованная область снаружи подложки (т.е. верхняя поверхность первичного электрохромного слоя) является значительно более гладкой или менее шероховатой, нежели оказавшаяся расположенной ниже верхняя поверхность нижнего прозрачного проводящего слоя. Шероховатость верхней поверхности первичного электрохромного слоя составляет
- 30 приблизительно 50 нм или меньше, например лежит в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 50 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 50 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 25 до приблизительно 50 нм. Во многих примерах шероховатость верхней поверхности первичного электрохромного слоя лежит в диапазоне от приблизительно 15 до приблизительно 45 нм, точнее в
- 35 диапазоне от приблизительно 25 до приблизительно 45 нм, например составляет приблизительно 35 нм.

[0051] В соответствии с другим вариантом осуществления способа изготовления электрохромного устройства включает создание нижнего прозрачного проводящего слоя на подложке и создание первичного электрохромного слоя на верхней поверхности

- 40 нижнего прозрачного проводящего слоя, причем шероховатость верхней поверхности первичного электрохромного слоя меньше шероховатости верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя. В целом шероховатость верхней поверхности первичного электрохромного слоя составляет приблизительно 50 нм или меньше, хотя шероховатость верхней поверхности расположенного ниже нижнего прозрачного
- 45 проводящего слоя составляет больше 50 нм. Способ дополнительно обеспечивает создание ионопроводящего слоя на верхней поверхности первичного электрохромного слоя, создание вторичного электрохромного слоя на верхней поверхности ионопроводящего слоя, создание верхнего прозрачного проводящего слоя на верхней

поверхности вторичного электрохромного слоя и создание противоотражающего слоя на верхней поверхности верхнего прозрачного проводящего слоя.

[0052] Нижний прозрачный проводящий слой в целом содержит материал, выбранный из оксида олова, оксида олова, легированного фтором, оксида индия-олова, оксида цинка-алюминия, их вариантов с примесями, их производных или их сочетаний. Нижний прозрачный проводящий слой в целом осажден или создан иным образом посредством процесса, выбранного из спрей-пиролиза, покрытия на основе растворов, распыления, испарения, физического осаждения из газовой фазы (ФОГФ) или химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ). Толщина нижнего прозрачного проводящего слоя в целом лежит в диапазоне от приблизительно 50 до приблизительно 1000 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 700 нм, еще точнее в диапазоне от приблизительно 200 до приблизительно 600 нм, еще точнее в диапазоне от приблизительно 300 до приблизительно 400 нм.

[0053] Первичный электрохромный слой в целом содержит оксид вольфрама и может быть создан на верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя при помощи процесса осаждения, такого как покрытие окунанием, покрытие центрифугированием, электрофорез, струйная печать, покрытие раскатыванием валика, покрытие распылением, покрытие путем создания мениска, покрытие поливом и/или их вариации. Во многих примерах первичный электрохромный слой содержит оксид вольфрама, его варианты с примесями или его производные и может быть создан посредством золь-гель метода или растворного метода. Толщина первичного электрохромного слоя в целом лежит в диапазоне от приблизительно 25 до приблизительно 1000 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 50 до приблизительно 800 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 600 нм.

[0054] Ионопроводящий слой в целом содержит материал, выбранный из фосфата лития-титана, фосфата лития-лантана-титана, титаната лития-лантана, их вариантов с примесями, их производных или их сочетаний. Ионопроводящий слой нанесен или создан иным образом посредством золь-гель метода или растворного метода. Ионопроводящий слой создан на верхней поверхности первичного электрохромного слоя при помощи процесса осаждения, такого как покрытие окунанием, покрытие центрифугированием, электрофорез, струйная печать, покрытие раскатыванием валика, покрытие распылением, покрытие путем создания мениска, покрытие поливом и/или их вариации. В некоторых примерах в процессе осаждения подложку в целом выдерживают при температуре в диапазоне от приблизительно 23 до приблизительно 700°C. Шероховатость верхней поверхности ионопроводящего слоя составляет приблизительно 50 нм или меньше, например лежит в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 50 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 50 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 25 до приблизительно 50 нм. Толщина ионопроводящего слоя в целом лежит в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 500 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 300 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 5 до приблизительно 200 нм.

[0055] Вторичный электрохромный слой в целом содержит материал, выбранный из оксида никеля, оксида лития-никеля, оксида вольфрама-никеля, оксида лития-вольфрама-никеля, их вариантов с примесями, их производных или их сочетаний. Вторичный электрохромный слой может быть создан на верхней поверхности ионопроводящего слоя при помощи процесса осаждения, такого как покрытие окунанием, покрытие центрифугированием, электрофорез, струйная печать, покрытие раскатыванием валика, покрытие распылением, покрытие путем создания мениска, покрытие поливом и/или

их вариации. Во многих примерах вторичный электрохромный слой нанесен или создан иным образом посредством золь-гель метода или растворного метода. Шероховатость верхней поверхности вторичного электрохромного слоя составляет приблизительно 50 нм или меньше, например лежит в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 5. 50 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 50 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 25 до приблизительно 50 нм. Толщина вторичного электрохромного слоя в целом лежит в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 1000 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 20 до приблизительно 400 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 30 до приблизительно 300 нм.

10 [0056] Верхний прозрачный проводящий слой в целом содержит материал, выбранный из оксида индия, оксида индия-олова, оксида индия-титана, оксида индия-вольфрама, оксида индия-циркония, оксида индия-циркония-олова, оксида индия-циркония-титана, оксида индия-циркония-вольфрама, оксида индия с внедрением водорода, оксида индия-циркония с внедрением водорода, оксида алюминия-цинка, их вариантов с примесями, 15 их производных или их сочетаний. Верхний прозрачный проводящий слой может быть создан на верхней поверхности вторичного электрохромного слоя при помощи процесса осаждения, такого как покрытие окунанием, покрытие центрифугированием, электрофорез, струйная печать, покрытие раскатыванием валика, покрытие распылением, покрытие путем создания мениска, покрытие поливом и/или их вариации. 20 Во многих примерах верхний прозрачный проводящий слой нанесен или создан иным образом посредством золь-гель метода или растворного метода. Шероховатость верхней поверхности верхнего прозрачного проводящего слоя составляет приблизительно 50 нм или меньше, например лежит в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 50 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 50 нм и еще точнее 25 в диапазоне от приблизительно 25 до приблизительно 50 нм. Толщина верхнего прозрачного проводящего слоя в целом лежит в диапазоне от приблизительно 50 до приблизительно 1000 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 600 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 500 нм. В процессе отверждения подложку, содержащую верхний прозрачный проводящий слой, 30 нагревают до температуры в диапазоне от приблизительно 200 до приблизительно 700°C, точнее в диапазоне от приблизительно 300 до приблизительно 600°C и еще точнее в диапазоне от приблизительно 500 до приблизительно 600°C. Процесс отверждения в целом включает обработку верхнего прозрачного проводящего слоя для отверждения инфракрасным излучением, ультрафиолетовым излучением, равновесной плазмой, 35 неравновесной плазмой, токами сверхвысокой частоты или их сочетанием.

[0057] В силу своих свойств противоотражающий слой может уменьшать или устранивать отражение света, а также защищать слои, уложенные друг на друга в электрохромном устройстве. Противоотражающий слой предотвращает поступление загрязнений или нежелательных веществ (например, воды или кислорода), которые 40 могут проникать в остальные электрохромные слои, или в значительной мере уменьшают их количество. Противоотражающий слой в целом содержит материал, выбранный из оксида кремния, силиката, оксида алюминия, алюмината, их вариантов с примесями, их производных или их сочетаний. Противоотражающий слой в целом создан посредством золь-гель метода или растворного метода. В некоторых примерах 45 противоотражающий слой создан на верхней поверхности верхнего прозрачного проводящего слоя при помощи процесса осаждения, такого как покрытие окунанием, покрытие центрифугированием, электрофорез, струйная печать, покрытие раскатыванием валика, покрытие распылением, покрытие путем создания мениска,

покрытие поливом и/или их вариации. Шероховатость верхней поверхности противоотражающего слоя составляет приблизительно 50 нм или меньше, например лежит в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 50 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 50 нм и еще точнее в диапазоне от

5 приблизительно 25 до приблизительно 50 нм. Толщина противоотражающего слоя в целом лежит в диапазоне от приблизительно 5 до приблизительно 1000 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 600 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 200 до приблизительно 400 нм.

[0058] В соответствии с другим вариантом осуществления электрохромное устройство

10 содержит нижний прозрачный проводящий слой, расположенный на подложке, причем шероховатость верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя в целом выше 50 нм, первичный электрохромный слой, содержащий оксид вольфрама и расположенный на верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя, причем шероховатость верхней поверхности первичного электрохромного слоя может

15 составлять приблизительно 50 нм или меньше, ионопроводящий слой, расположенный на верхней поверхности первичного электрохромного слоя, вторичный электрохромный слой, расположенный на верхней поверхности ионопроводящего слоя, верхний прозрачный проводящий слой, расположенный на верхней поверхности вторичного электрохромного слоя, и противоотражающий слой, расположенный на верхней

20 поверхности верхнего прозрачного проводящего слоя.

[0059] В соответствии с другим вариантом осуществления электрохромное устройство содержит нижний прозрачный проводящий слой, расположенный на подложке, причем шероховатость верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя в целом выше 50 нм, вторичный электрохромный слой, расположенный на верхней поверхности

25 нижнего прозрачного проводящего слоя, причем шероховатость верхней поверхности вторичного электрохромного слоя может составлять приблизительно 50 нм или меньше, ионопроводящий слой, расположенный на верхней поверхности вторичного электрохромного слоя, первичный электрохромный слой, расположенный на верхней поверхности ионопроводящего слоя, верхний прозрачный проводящий слой,

30 расположенный на верхней поверхности первичного электрохромного слоя, и противоотражающий слой, расположенный на верхней поверхности верхнего прозрачного проводящего слоя.

[0060] В соответствии с другим вариантом осуществления способ создания ионного проводника, содержащего титанат лития-лантана, для электрохромного устройства

35 включает приготовление раствора комплексного соединения пероксититаната путем соединения по меньшей мере металлического титана, раствора перекиси водорода и гидроксида аммония, а затем приготовление осаждающего раствора титаната лития-лантана путем соединения раствора комплексного соединения пероксититаната с источником лития и источником лантана. Способ дополнительно включает

40 использование осаждающего раствора титаната лития-лантана для создания пленки титаната лития-лантана на электрохромном слое, расположенным над подложкой, и затем отверждение пленки титаната лития-лантана для создания ионопроводящего слоя, содержащего материал из титаната лития-лантана, на электрохромном слое во время процесса отверждения.

45 [0061] В некоторых примерах раствор комплексного соединения пероксититаната содержит комплексное соединение пероксититаната аммония. В других примерах способ дополнительно включает соединение с металлическим титаном, раствором перекиси водорода и гидроксидом аммония по меньшей мере одного хелатора при приготовлении

раствора комплексного соединения пероксотитаната. В одном примере хелатор представляет собой лимонную кислоту, а раствор комплексного соединения пероксотитаната содержит комплексное соединение цитратопероксотитаната. В некоторых примерах осаждающего раствора титаната лития-лантана мольное 5 отношение Li:La:Ti (литий : лантан : титан) составляет приблизительно 1:1:2. Во многих примерах источник лития содержит нитрат лития, а источник лантана, отдельно, содержит нитрат лантана. Пленка титаната лития-лантана может быть создана на электрохромном слое при помощи процесса осаждения, такого как покрытие окунанием, покрытие центрифугированием, электрофорез, струйная печать, покрытие 10 раскатыванием валика, покрытие распылением, покрытие путем создания мениска, покрытие поливом и/или их вариации. Шероховатость верхней поверхности ионопроводящего слоя может составлять приблизительно 50 нм, а шероховатость верхней поверхности электрохромного слоя в целом составляет больше 50 нм.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

15 [0062] Для лучшего понимания вышеупомянутых признаков изобретения более подробное описание изобретения, кратко раскрытое выше, может быть приведено со ссылкой на варианты осуществления, некоторые из которых проиллюстрированы в прилагаемых чертежах. Однако следует отметить, что прилагаемые чертежи иллюстрируют только типовые варианты осуществления настоящего изобретения и, 20 следовательно, не подразумевают ограничения его объема, и изобретение может в равной степени допускать другие варианты его осуществления.

[0063] На Фиг. 1А, 1В показаны многослойные электрохромные устройства в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения.

25 [0064] На Фиг. 2 показано многослойное электрохромное устройство в соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения.

[0065] На Фиг. 3А, 3В показаны многослойные электрохромные устройства в соответствии с другими вариантами осуществления настоящего изобретения.

[0066] На Фиг. 4А-4Е показаны электрохромные устройства в соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения.

30 [0067] На Фиг. 5 показан аппарат для изготовления электрохромных устройств в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения.

#### ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

35 [0068] Варианты осуществления изобретения обеспечивают в целом электрохромные устройства и материалы и процессы для создания таких электрохромных устройств и материалов. Варианты осуществления обеспечивают многослойную электрохромную структуру, содержащую один или несколько или все выравнивающие слои, и процесс для осаждения или создания иным образом таких выравнивающих слоев.

40 [0069] Согласно настоящему документу выравнивающий слой может представлять собой слой, пленку или материал, шероховатость верхней поверхности которых меньше шероховатости верхней поверхности слоя, расположенныхных ниже, пленки или материала, на которых или поверх которых осаждена, нанесена, создана или иным образом расположена указанная пленка. Во многих примерах выравнивающий слой представляет собой слой, пленку или материал, шероховатость верхней поверхности которых меньше шероховатости верхней поверхности указанных расположенных ниже слоя, пленки или 45 материала. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления шероховатость верхней поверхности выравнивающего слоя меньше 90%, или меньше 80%, или меньше 50%, или меньше 20% шероховатости верхней поверхности слоя, расположенного ниже. Шероховатости поверхности может быть дана количественная оценка при помощи

одного из стандартных параметров, используемых для описания шероховатости поверхности, в том числе  $R_a$ , который является средним арифметическим абсолютных значений высот от выступа до впадины (профиля рельефа), и  $R_{rms}$ , который является средним квадратическим значений высот от выступа до впадины (профиля рельефа).

[0070] Выравнивающие слои могут быть осаждены или иным образом созданы посредством покрытия окунанием, покрытия центрифугированием, электрофореза, струйной печати, покрытия раскатыванием валика, покрытия распылением, покрытия путем создания мениска или покрытия поливом при помощи золь-гель или растворных прекурсоров на подложке, выдерживаемой при температуре от приблизительно 23 (температура окружающей среды или комнатная температура) до приблизительно 700°C. Осажденные влажные пленки затем подвергают отверждению и тепловой обработке. Остальные невыравнивающие слои могут быть осаждены при помощи метода осаждения, такого как спрей-пиролиз, распыление, испарение, ФОГФ или химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ).

[0071] В соответствии с одним вариантом осуществления, описанным в настоящем документе, как показано на фиг. 1А, электрохромное устройство 100а содержит нижний прозрачный проводящий (ПП) слой 110, расположенный на подложке 102, причем шероховатость верхней поверхности 112 нижнего прозрачного проводящего слоя 110 составляет больше 50 нм, и на верхней поверхности 112 нижнего прозрачного проводящего слоя 110 расположен первичный электрохромный (ПЭХ) слой 120, обладающий выравнивающими свойствами. Шероховатость верхней поверхности 122 первичного электрохромного слоя 120 меньше шероховатости верхней поверхности 112 нижнего прозрачного проводящего слоя 110, например составляет приблизительно 50 нм или меньше. Электрохромное устройство 100а дополнительно содержит ионопроводящий (ИП) слой 130, расположенный на верхней поверхности 122 первичного электрохромного слоя 120, вторичный электрохромный (ВЭХ) слой 140, расположенный на верхней поверхности 132 ионопроводящего слоя 130, верхний прозрачный проводящий (ПП) слой 150, расположенный на верхней поверхности 142 вторичного электрохромного слоя 140, и противоотражающий (ПО) слой 160, расположенный на верхней поверхности 152 верхнего прозрачного проводящего слоя 150.

[0072] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления отдельно взятая шероховатость поверхности каждого из первичного электрохромного слоя 120, ионопроводящего слоя 130, вторичного электрохромного слоя 140, верхнего прозрачного проводящего слоя 150 и/или противоотражающего слоя 160 может не превышать шероховатости поверхности прилегающего и расположенного ниже слоя, находящегося под ним. В соответствии с другим вариантом осуществления первичный электрохромный слой 120, ионопроводящий слой 130, вторичный электрохромный слой 140, верхний прозрачный проводящий слой 150 и противоотражающий слой 160 являются выравнивающими слоями. Шероховатость поверхности каждого из последовательно осажденных выравнивающих слоев в группе электрохромного устройства 100а или 100b значительно меньше и постепенно уменьшается по сравнению с шероховатостью поверхности каждого из промежуточных выравнивающих слоев, расположенных ниже. Шероховатость верхней поверхности итоговой группы слоев (например, верхней поверхности 162 противоотражающего слоя 160) меньше (т.е. она более гладкая) шероховатости верхней поверхности 112 нижнего прозрачного проводящего слоя 110.

[0073] В некоторых примерах шероховатость верхней поверхности 122 первичного электрохромного слоя 120 значительно меньше шероховатости верхней поверхности

112 нижнего прозрачного проводящего слоя 110, например более чем в два раза по  
 5 среднему арифметическому значений высот от выступа до впадины (например, значение  
 параметра  $R_a$  верхней поверхности 122 первичного электрохромного слоя 120 меньше  
 половины значения параметра  $R_a$  верхней поверхности 112 нижнего прозрачного  
 проводящего слоя 110). На верхней поверхности 112 нижнего прозрачного проводящего  
 слоя 110 содержатся выступы или неровности, проходящие под острыми углами и  
 имеющие вид зазубрин, а на верхней поверхности 122 первичного электрохромного  
 слоя 120 - выравнивающего слоя - выступы или неровности имеют меньшую  
 10 протяженность и являются скругленными. Однако верхние поверхности последовательно  
 осажденных невыравнивающих слоев характеризуются аналогичной или несколько  
 сниженней шероховатостью по сравнению с верхней поверхностью 122 первичного  
 электрохромного слоя 120 по параметру  $R_a$ .

[0074] В соответствии с другим вариантом осуществления, описанным в настоящем  
 15 документе, как показано на фиг. 1В, электрохромное устройство 100b содержит нижний  
 прозрачный проводящий слой 110, расположенный на подложке 102, причем  
 шероховатость верхней поверхности 112 нижнего прозрачного проводящего слоя 110  
 составляет больше 50 нм, и на верхней поверхности 112 нижнего прозрачного  
 проводящего слоя 110 расположен вторичный электрохромный слой 140, обладающий  
 20 выравнивающими свойствами. Шероховатость верхней поверхности 142 вторичного  
 электрохромного слоя 140 меньше шероховатости верхней поверхности 112 нижнего  
 прозрачного проводящего слоя 110, например составляет приблизительно 50 нм или  
 меньше. Электрохромное устройство 100b дополнителью содержит ионопроводящий  
 25 слой 130, расположенный на верхней поверхности 142 вторичного электрохромного  
 слоя 140, первичный электрохромный слой 120, расположенный на верхней поверхности  
 132 ионопроводящего слоя 130, верхний прозрачный проводящий слой 150,  
 расположенный на верхней поверхности 122 первичного электрохромного слоя 120, и  
 противоотражающий слой 160, расположенный на верхней поверхности 152 верхнего  
 30 прозрачного проводящего слоя 150.

[0075] Аналогичным образом, в некоторых примерах шероховатость верхней  
 поверхности 142 вторичного электрохромного слоя 140 значительно меньше  
 шероховатости верхней поверхности 112 нижнего прозрачного проводящего слоя 110,  
 например более чем в два раза по среднему арифметическому значений высот от выступа  
 35 до впадины (например, значение параметра  $R_a$  верхней поверхности 142 вторичного  
 электрохромного слоя 140 меньше половины значения параметра  $R_a$  верхней  
 поверхности 112 нижнего прозрачного проводящего слоя 110). На верхней поверхности  
 40 112 нижнего прозрачного проводящего слоя 110 содержатся выступы или неровности,  
 проходящие под острыми углами и имеющие вид зазубрин, а на верхней поверхности  
 142 вторичного электрохромного слоя 140 - выравнивающего слоя - выступы или  
 неровности имеют меньшую протяженность и являются скругленными. Однако верхние  
 45 поверхности последовательно осажденных невыравнивающих слоев характеризуются  
 аналогичной или несколько сниженней шероховатостью по сравнению с верхней  
 поверхностью 142 вторичного электрохромного слоя 140 по параметру  $R_a$ .

[0076] В соответствии с другим вариантом осуществления способ изготавления  
 45 электрохромного устройства, такого как электрохромное устройство 100a, включает  
 создание нижнего прозрачного проводящего слоя 110 на подложке 102 и создание  
 первичного электрохромного слоя 120 на верхней поверхности 112 нижнего прозрачного  
 проводящего слоя 110, причем шероховатость верхней поверхности 122 первичного

электрохромного слоя 120 меньше шероховатости верхней поверхности 112 нижнего прозрачного проводящего слоя 110. В целом шероховатость верхней поверхности 122 первичного электрохромного слоя 120 составляет приблизительно 50 нм или меньше, хотя шероховатость верхней поверхности 112 расположенного меньше нижнего

- 5 прозрачного проводящего слоя 110 составляет больше 50 нм. Указанный способ дополнительно обеспечивает создание ионопроводящего слоя 130 на верхней поверхности 122 первичного электрохромного слоя 120, создание вторичного электрохромного слоя 140 на верхней поверхности 132 ионопроводящего слоя 130, создание верхнего прозрачного проводящего слоя 150 на верхней поверхности 142 10 вторичного электрохромного слоя 140 и создание противоотражающего слоя 160 на верхней поверхности 152 верхнего прозрачного проводящего слоя 150.

[0077] В некоторых примерах указанный способ содержит осаждение или создание нижнего прозрачного проводящего слоя 110 на подложке 102 иным образом, причем шероховатость верхней поверхности 112 нижнего прозрачного проводящего слоя 110

- 15 в целом составляет больше 50 нм. В других примерах указанный способ включает обеспечение подложки 102, на которой содержится нижний прозрачный проводящий слой 110, такой как заранее изготовленная подложка, причем шероховатость верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя в целом составляет больше 50 нм. Подложка 102 в целом содержит по меньшей мере один материал, выбранный из 20 стекла, кварца, хрусталия, кремния, оксида кремния, диоксида кремния, арсенида галлия, пластика, полимера, их производных, их вариантов с примесями или их сочетаний.

[0078] Нижний прозрачный проводящий слой 110 в целом содержит материал, выбранный из оксида олова, оксида олова, легированного фтором, оксида индия-олова, оксида цинка-алюминия, их вариантов с примесями, их производных или их сочетаний.

- 25 Нижний прозрачный проводящий слой 110 в целом осажден или создан иным образом посредством процесса, выбранного из спрей-пиролиза, покрытия на основе растворов, распыления, испарения, ФОГФ или ХОГФ. Шероховатость верхней поверхности 112 нижнего прозрачного проводящего слоя 110 в целом превышает 50 нм, например, лежит в диапазоне от свыше 50 до приблизительно 300 нм, точнее в диапазоне от свыше 50 30 до приблизительно 200 нм и еще точнее в диапазоне от свыше 50 до приблизительно 100 нм. Во многих примерах шероховатость верхней поверхности 112 нижнего прозрачного проводящего слоя 110 лежит в диапазоне от приблизительно 60 до приблизительно 100 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 70 до приблизительно 80 нм, например составляет приблизительно 75 нм. Толщина нижнего прозрачного 35 проводящего слоя 110 в целом лежит в диапазоне от приблизительно 50 до приблизительно 1000 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 700 нм, еще точнее в диапазоне от приблизительно 200 до приблизительно 600 нм еще точнее в диапазоне от приблизительно 300 до приблизительно 400 нм.

[0079] Первичный электрохромный слой 120 в целом содержит оксид вольфрама и

- 40 может быть осажден или иным образом создан на верхней поверхности 112 нижнего прозрачного проводящего слоя 110 или на верхней поверхности 132 ионопроводящего слоя 130. Первичный электрохромный слой 120 может быть создан при помощи процесса осаждения, такого как покрытие окунанием, покрытие центрифугированием, электрофорез, струйная печать, покрытие раскатыванием валика, покрытие 45 распылением, покрытие путем создания мениска, покрытие поливом и/или их вариации. Во многих примерах первичный электрохромный слой 120 содержит оксид вольфрама, его варианты с примесями или его производные и может быть создан посредством золь-гель метода или растворного метода. Шероховатость верхней поверхности 122

первичного электрохромного слоя 120 в целом составляет приблизительно 50 нм или меньше, например лежит в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 50 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 50 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 25 до приблизительно 50 нм. Во многих примерах

- 5 шероховатость верхней поверхности 122 первичного электрохромного слоя 120 лежит в диапазоне от приблизительно 15 до приблизительно 45 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 25 до приблизительно 45 нм, например составляет приблизительно 35 нм. Толщина первичного электрохромного слоя 120 в целом лежит в диапазоне от приблизительно 25 до приблизительно 1000 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 10 50 до приблизительно 800 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 600 нм.

[0080] Ионопроводящий слой 130 в целом содержит материал, выбранный из фосфата лития-титана, фосфата лития-лантана-титана, титаната лития-лантана, их вариантов с примесями, их производных или их сочетаний. Ионопроводящий слой 130 нанесен, 15 осажден или создан иным образом посредством золь-гель метода или растворного метода. Ионопроводящий слой 130 может быть создан на верхней поверхности 122 первичного электрохромного слоя 120 или может быть создан на верхней поверхности 142 вторичного электрохромного слоя 140. Ионопроводящий слой 130 создан при помощи процесса осаждения, такого как покрытие окунанием, покрытие 20 центрифугированием, электрофорез, струйная печать, покрытие раскатыванием валика, покрытие распылением, покрытие путем создания мениска, покрытие поливом и/или их вариации. В некоторых примерах в процессе осаждения подложку в целом выдерживают при температуре в диапазоне от приблизительно 23 до приблизительно 700°C. Шероховатость верхней поверхности 132 ионопроводящего слоя 130 составляет 25 приблизительно 50 нм или меньше, например лежит в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 50 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 50 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 25 до приблизительно 50 нм. Во многих примерах шероховатость верхней поверхности 132 ионопроводящего слоя 130 лежит в диапазоне от приблизительно 15 до приблизительно 45 нм, точнее в диапазоне от 30 приблизительно 25 до приблизительно 45 нм, например составляет приблизительно 35 нм. Толщина ионопроводящего слоя 130 в целом лежит в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 500 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 300 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 5 до приблизительно 200 нм.

35 [0081] Вторичный электрохромный слой 140 в целом содержит материал, выбранный из оксида никеля, оксида лития-никеля, оксида вольфрама-никеля, оксида лития-вольфрама-никеля, их вариантов с примесями, их производных или их сочетаний. Вторичный электрохромный слой 140 может быть создан на верхней поверхности 132 ионопроводящего слоя 130 или может быть создан на верхней поверхности 112 нижнего 40 прозрачного проводящего слоя 110. Вторичный электрохромный слой 140 создан при помощи процесса осаждения, такого как покрытие окунанием, покрытие центрифугированием, электрофорез, струйная печать, покрытие раскатыванием валика, покрытие распылением, покрытие путем создания мениска, покрытие поливом и/или их вариации. Во многих примерах вторичный электрохромный слой 140 нанесен или 45 создан иным образом посредством золь-гель метода или растворного метода.

Шероховатость верхней поверхности 142 вторичного электрохромного слоя 140 составляет приблизительно 50 нм или меньше, например лежит в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 50 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 10

до приблизительно 50 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 25 до приблизительно 50 нм. Во многих примерах шероховатость верхней поверхности 142 вторичного электрохромного слоя 140 лежит в диапазоне от приблизительно 15 до приблизительно 45 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 25 до приблизительно

5 45 нм, например составляет приблизительно 35 нм. Толщина вторичного электрохромного слоя 140 в целом лежит в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 1000 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 20 до приблизительно 400 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 30 до приблизительно 300 нм.

[0082] Верхний прозрачный проводящий слой 150 в целом содержит материал,

10 выбранный из оксида индия, оксида индия-олова, оксида индия-титана, оксида индия-вольфрама, оксида индия-циркония, оксида индия-циркония-олова, оксида индия-циркония-титана, оксида индия-циркония-вольфрама, оксида индия с внедрением водорода, оксида индия-циркония с внедрением водорода, оксида алюминия-цинка, их вариантов с примесями, их производных или их сочетаний. Верхний прозрачный

15 проводящий слой 150 может быть осажден или создан иным образом на верхней поверхности 142 вторичного электрохромного слоя 140 или может быть создан на верхней поверхности 122 первичного электрохромного слоя 120. Верхний прозрачный проводящий слой 150 может быть создан при помощи процесса осаждения, такого как покрытие окунанием, покрытие центрифугированием, электрофорез, струйная печать,

20 покрытие раскатыванием валика, покрытие распылением, покрытие путем создания мениска, покрытие поливом и/или их вариации. Во многих примерах верхний прозрачный проводящий слой 150 нанесен или создан иным образом посредством золь-гель метода или растворного метода. Шероховатость верхней поверхности 152 верхнего прозрачного проводящего слоя 150 составляет приблизительно 50 нм или меньше, например лежит

25 в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 50 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 50 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 25 до приблизительно 50 нм. Во многих примерах шероховатость верхней поверхности 152 верхнего прозрачного проводящего слоя 150 лежит в диапазоне от приблизительно 15 до приблизительно 45 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 25 до

30 приблизительно 45 нм, например составляет приблизительно 35 нм. Толщина верхнего прозрачного проводящего слоя 150 в целом лежит в диапазоне от приблизительно 50 до приблизительно 1000 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 600 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 500 нм.

35 [0083] В некоторых примерах в процессе отверждения подложку 102, содержащую верхний прозрачный проводящий слой 150, расположенный в электрохромном устройстве 100a или 100b или на нем, нагревают до температуры в диапазоне от приблизительно 200 до приблизительно 700°C, точнее в диапазоне от приблизительно 300 до приблизительно 600°C и еще точнее в диапазоне от приблизительно 500 до

40 приблизительно 600°C. Процесс отверждения включает обработку верхнего прозрачного проводящего слоя 150 для отверждения инфракрасным излучением, ультрафиолетовым излучением, равновесной плазмой, неравновесной плазмой, токами сверхвысокой частоты или их сочетанием.

[0084] В силу своих свойств противоотражающий слой 160 может уменьшать или 45 устранять отражение света и/или защищать слои, уложенные друг на друга в электрохромном устройстве 100a или 100b. Противоотражающий слой 160 предотвращает, замедляет или значительно уменьшает поступление загрязнений или нежелательных веществ (например, воды, кислорода и/или азота), которые могут

проникать в остальные электрохромные слои. Противоотражающий слой 160 в целом содержит материал, выбранный из оксида кремния, силиката, оксида алюминия, алюмината, их вариантов с примесями, их производных или их сочетаний.

Противоотражающий слой 160 в целом создан посредством золь-гель метода,

- 5 растворного метода или метода спрей-пиролиза. В некоторых примерах противоотражающий слой 160 в целом создан на верхней поверхности 152 верхнего прозрачного проводящего слоя 150 при помощи процесса осаждения, такого как покрытие окунанием, покрытие центрифугированием, электрофорез, струйная печать, покрытие раскатыванием валика, покрытие распылением, покрытие путем создания
- 10 мениска, покрытие поливом и/или их вариации. Шероховатость верхней поверхности 162 противоотражающего слоя 160 составляет приблизительно 50 нм или меньше, например лежит в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 50 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 50 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 25 до приблизительно 50 нм. Во многих примерах шероховатость
- 15 верхней поверхности 162 противоотражающего слоя 160 лежит в диапазоне от приблизительно 15 до приблизительно 45 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 25 до приблизительно 45 нм, например составляет приблизительно 35 нм. Толщина противоотражающего слоя 160 в целом лежит в диапазоне от приблизительно 5 до приблизительно 1000 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно
- 20 600 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 200 до приблизительно 400 нм.

[0085] В соответствии с другим вариантом осуществления электрохромное устройство содержит нижний прозрачный проводящий слой, расположенный на подложке, причем шероховатость верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя в целом составляет больше 50 нм, первичный электрохромный слой, содержащий оксид

- 25 вольфрама и расположенный на верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя, причем шероховатость верхней поверхности первичного электрохромного слоя может составлять приблизительно 50 нм или меньше, ионопроводящий слой, расположенный на верхней поверхности первичного электрохромного слоя, вторичный электрохромный слой, расположенный на верхней
- 30 поверхности ионопроводящего слоя, верхний прозрачный проводящий слой, расположенный на верхней поверхности вторичного электрохромного слоя, и противоотражающий слой, расположенный на верхней поверхности верхнего прозрачного проводящего слоя.

#### Пример А

- 35 [0086] Многослойная электрохромная группа ПП/ПЭХ/ИП/ВЭХ/ПП/ПО-слоев (необязательно) (или с обратной (ПП/ВЭХ/ИП/ПЭХ/ПП/ПО) последовательностью слоев (необязательно)) может быть осаждена посредством метода, такого как распыление, испарение или ХОГФ, которые являются невыравнивающими методами. В некоторых примерах в качестве нижнего ПП-слоя может быть использован имеющийся
- 40 в продаже оксид олова, легированный фтором (FTO). Такой коммерческий оксид олова, легированный фтором, является поликристаллическим и имеет грубую поверхность, с большими размерами зерен, для низкого удельного сопротивления. Средняя высота от выступа до впадины слоя или пленки толщиной в диапазоне от приблизительно 300 до приблизительно 4000 нм по параметру  $R_a$  лежит в диапазоне от приблизительно 50 до приблизительно 100 нм.
- 45

[0087] В соответствии с одним вариантом осуществления ПЭХ-слой может являться выравнивающим, хотя один или несколько или все остальные слои также могут быть выравнивающими. Конкретно, ПЭХ-слой может содержать оксид вольфрама (например,

WO<sub>3</sub>) или состоять из него, причем этот оксид может быть приготовлен золь-гель методом. Раствор золя приготавливают путем растворения этилата вольфрама (99,99%) в этиловом спирте (99,5%) в отношении приблизительно 1 г этилата вольфрама к приблизительно 500 мл этилового спирта и конденсации приблизительно 3% масс. 5 оксида вольфрама. Этот раствор затем осаждают на подложку для получения конечной оксидной пленки толщиной приблизительно от 50 до приблизительно 800 нм посредством покрытия окунанием, покрытия центрифугированием, электрофореза, струйной печати, покрытия раскатыванием валика, покрытия распылением, покрытия путем создания мениска или покрытия поливом. Покрытие высушивают при комнатной 10 температуре и затем подвергают тепловой обработке при приблизительно 300°C в течение 2 часов. Шероховатость поверхности полученного ПЭХ-слоя, содержащего оксид вольфрама, значительно меньше (поверхность более гладкая) шероховатости расположенной ниже грубой поверхности оксида олова, легированного фтором, поскольку материал оксида вольфрама осаждается в большей степени во впадинах и 15 в меньшей степени на выступах поверхности оксида олова, легированного фтором. Кроме того, углы на поверхности оксида олова, легированного фтором, острее, нежели на поверхности оксида вольфрама, характеризующейся скругленными выступами. Средняя высота Ra от выступа до впадины оксида вольфрама может лежать в диапазоне от приблизительно 5 до приблизительно 50 нм. Последующие невыравнивающие слои 20 соответствуют поверхности оксида вольфрама, в результате чего полученная группа слоев характеризуется меньшей мутностью, меньшим количеством точечных дефектов, трещин и электрических коротких замыканий.

### Пример В

[0088] Все слои многослойной электрохромной группы являются выравнивающими, 25 кроме нижнего слоя оксида олова, легированного фтором, с грубой поверхностью. Как пример, каждый из выравнивающих слоев может быть приготовлен при помощи золь-гель метода нижеследующим образом.

[0089] ПЭХ-слой может содержать оксид вольфрама, который может быть осажден при помощи такого же золь-гель метода, что и в Примере А.

[0090] ИП-слой может содержать неорганический фосфат лития-титана, который может быть осажден при помощи золь-гель методов, описанных в настоящем документе.

[0091] ВЭХ-слой может содержать оксид никеля, который может быть осажден нижеследующим образом.

[0092] Спиртовой золь-гель прекурсор приготавливают из прекурсоров ацетата никеля (NiC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, Aldrich) и ацетата лития (LiC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, Aldrich). Ацетат никеля и ацетат лития смешивают при мольном отношении Ni/Li 2, 1 и 0,5 с постепенным добавлением водного раствора (приблизительно 30% об.) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fluka).

Высокоэкзотермическую реакцию контролируют при помощи охлаждения смеси 40 водопроводной водой. После завершения реакции и добавления H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> результирующий

раствор подвергают вакуум-сублимационной сушке. Осадок вакуум-сублимационной сушки затем растворяют в приблизительно 100 мл этилового спирта (95%). Зеленый золь Li/Ni осаждают на подложку посредством покрытия окунанием, покрытия центрифугированием, электрофореза, струйной печати, покрытия раскатыванием

валика, покрытия распылением, покрытия путем создания мениска или покрытия поливом. Выравнивающую пленку затем отверждают и подвергают тепловой обработке при температуре подложки от приблизительно 330 до приблизительно 400°C при помощи инфракрасного излучения, ультрафиолетового излучения, равновесной (или 45

неравновесной) плазмы или токов сверхвысокой частоты.

[0093] Верхний ПП-слой может содержать оксид индия-олова (ITO), который может быть осажден нижеследующим образом. Ацетат индия с мольным отношением 90% и хлоридом олова 10% растворяют в метилцеллозольве. После добавления этилендиамина

5 в качестве хелатирующего агента раствор перемешивают при комнатной температуре в течение приблизительно 2 часов до получения прозрачной и однородной структуры, а затем фильтруют через шприцевой фильтр с размером пор 0,22 мкм. Раствор осаждают на подложку посредством покрытия окунанием, покрытия центрифугированием, электрофореза, струйной печати, покрытия раскатыванием валика, покрытия

10 распылением, покрытия путем создания мениска или покрытия поливом.

Выравнивающую пленку затем отверждают и подвергают тепловой обработке при температуре подложки от приблизительно 500 до приблизительно 600°C при помощи инфракрасного излучения, ультрафиолетового излучения, равновесной (или неравновесной) плазмы или токов сверхвысокой частоты.

15 [0094] Необязательно, выравнивающий прозрачный ПО-слой может быть нанесен на верх группы в качестве барьера, препятствующего проникновению кислорода и влаги, а также в качестве противоотражающего покрытия. Выравнивающий прозрачный ПО-слой может содержать оксид кремния, оксид алюминия, их производные или их сочетания и может быть осажден посредством золь-гель метода.

20 [0095] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления рядом друг с другом осаждены два или несколько выравнивающих слоев (например, первичный электрохромный слой 120, ионопроводящий слой 130, вторичный электрохромный слой 140, верхний прозрачный проводящий слой 150 и/или противоотражающий слой 160), причем соответствующие золь-гель прекурсоры выбирают так, чтобы эти

25 прекурсоры не ухудшали характеристики данного слоя или слоев, расположенных ниже. Кроме того, перед осаждением следующего слоя каждый выравнивающий слой отверждают или подвергают тепловой обработке для увеличения его прочности и устойчивости к воздействию последующих прекурсоров.

30 [0096] В некоторых примерах для создания многослойной электрохромной группы во время термического процесса для тепловой обработки выравнивающих слоев, осажденных из растворных или золь-гель прекурсоров, температура подложки может достигать значения выше 200°C. В соответствии с другим вариантом осуществления для обработки выравнивающих слоев может быть применена плазменная обработка. Атмосферная низкотемпературная или равновесная плазма (низкого давления) или

35 атмосферная высокотемпературная или равновесная плазма (низкого давления) может быть создана из одного или нескольких технологических газов, таких как кислород, водород, аргон, водяной пар, азот, гелий или их смеси. Такие плазмы могут быть использованы при тепловой обработке при пониженных температурах подложки для удаления растворителей и органических добавок и способствования обжигу и/или

40 спеканию.

#### Альтернативный вариант осуществления

[0097] В соответствии с альтернативным вариантом осуществления, описанным в настоящем документе, предложены неорганические твердотельные ионопроводящие материалы, характеризующиеся следующими требуемыми свойствами: i) высокая ионная

45 проводимость и низкая электронная проводимость, ii) низкая температура обработки и iii) выравнивающие свойства. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления способ создания ионного проводника, содержащего титанат лития-лантана (LLTO), для электрохромного устройства включает приготовление раствора комплексного

соединения перокситаната при помощи соединения по меньшей мере металлического титана, раствора перекиси водорода и гидроксида аммония, а затем приготовление осаждающего раствора титаната лития-лантана при помощи соединения раствора комплексного соединения перокситаната с источником лития и источником лантана.

5 Способ дополнительно включает использование осаждающего раствора титаната лития-лантана для создания пленки титаната лития-лантана на электрохромном слое, расположенному над подложкой, и затем отверждение пленки титаната лития-лантана для создания ионопроводящего слоя, содержащего материал из титаната лития-лантана на электрохромном слое, во время процесса отверждения.

10 [0098] В соответствии с некоторыми вариантами осуществления, описанными в настоящем документе, электрохромные устройства, такие как электрохромное устройство 100a или 100b, могут быть изготовлены так, что будут иметь ионопроводящий слой, такой как ионопроводящий слой 130, содержащий материал из титаната лития-лантана. Материалы из титаната лития-лантана и ионопроводящие 15 материалы на основе LLTO и золь-гель методы при низкой температуре подложки используют для их изготовления в виде выравнивающих тонких пленок (а также порошка и монолитного материала).

[0099] Объемная удельная проводимость кристаллического перовскитного титаната лития-лантана  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  (LLTO, где  $x=0\dots 2/3$  с максимальной удельной 20 проводимостью при  $x$ , равном приблизительно 0,1) является одной из наивысших среди неорганических твердотельных ионопроводящих материалов. В настоящей заявке качестве новых ионопроводящих материалов с высокой ионной проводимостью и низкой электронной проводимостью предложены аморфные LLTO и LLTO, легированный Al и/или Si. Эти аморфные ионопроводящие материалы могут быть 25 осаждены или созданы иным образом в виде выравнивающих пленок при низких температурах подложки, меньше 400°C, посредством золь-гель методов. Ионопроводящие материалы также могут быть изготовлены посредством золь-гель методов в виде порошка и монолитов.

[00100] В некоторых примерах раствор комплексного соединения перокситаната 30 содержит комплексное соединение перокситаната аммония. В других примерах способ дополнительно включает соединение с металлическим титаном, раствором перекиси водорода и гидроксидом аммония по меньшей мере одного хелатора при приготовлении раствора комплексного соединения перокситаната. В одном примере хелатор представляет собой лимонную кислоту, а раствор комплексного соединения 35 перокситаната содержит комплексное соединение цитратоперокситаната. В некоторых примерах осаждающего раствора титаната лития-лантана мольное отношение Li:La:Ti составляет приблизительно 1:1:2. Во многих примерах источник лития содержит нитрат лития, а источник лантана, отдельно, содержит нитрат лантана. Пленка титаната лития-лантана может быть создана на электрохромном слое при 40 помощи процесса осаждения, такого как покрытие окунанием, покрытие центрифугированием, электрофорез, струйная печать, покрытие раскатыванием валика, покрытие распылением, покрытие путем создания мениска, покрытие поливом и/или их вариации. Шероховатость верхней поверхности ионопроводящего слоя может составлять приблизительно 50 нм или меньше, а шероховатость верхней поверхности 45 электрохромного слоя в целом составляет больше 50 нм.

[00101] В некоторых примерах раствор комплексного соединения перокситаната может быть приготовлен при помощи соединения металлического титана, раствора перекиси водорода и гидроксида аммония в смеси по объему в соотношении

приблизительно 9:1:1. В целом раствор перекиси водорода содержит водный раствор перекиси водорода с объемной долей перекиси водорода в диапазоне от приблизительно 10% до приблизительно 50%, точнее в диапазоне от приблизительно 20% до приблизительно 40% и еще точнее в диапазоне от приблизительно 28% до

- 5 приблизительно 32%, а гидроксид аммония содержит гидроксид аммония с объемной долей аммиака в диапазоне от приблизительно 10% до приблизительно 50%, точнее в диапазоне от приблизительно 20% до приблизительно 40% и еще точнее в диапазоне от приблизительно 28% до приблизительно 32%. В некоторых примерах растворов перекиси водорода содержит водный раствор перекиси водорода с объемной долей
- 10 перекиси водорода приблизительно 30%, а гидроксид аммония содержит гидроксид аммония с объемной долей аммиака приблизительно 30%. Шероховатость верхней поверхности ионопроводящего слоя, содержащего материал из титаната лития-лантана, составляет приблизительно 50 нм или меньше, например лежит в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 50 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 10
- 15 до приблизительно 50 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 25 до приблизительно 50 нм. Толщина ионопроводящего слоя, содержащего материал из титаната лития-лантана, в целом лежит в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 500 нм, точнее в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 300 нм и еще точнее в диапазоне от приблизительно 5 до приблизительно 200 нм.

- 20 [00102] Подложку, содержащую нанесенную на электрохромный слой пленку титаната лития-лантана, нагревают до температуры в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 1500°C. В соответствии с одним вариантом осуществления в процессе отверждения подложку нагревают до температуры в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 500°C, точнее в диапазоне от приблизительно 200 до приблизительно 25 400°C и еще точнее в диапазоне от приблизительно 300 до приблизительно 350°C. В соответствии с другим вариантом осуществления в процессе отверждения подложку нагревают до температуры в диапазоне от приблизительно 150 до приблизительно 1500°C, точнее в диапазоне от приблизительно 300 до приблизительно 1200°C и еще точнее в диапазоне от приблизительно 500 до приблизительно 1000°C. Процесс
- 30 отверждения в целом включает обработку нанесенной пленки титаната лития-лантана на электрохромном слое для отверждения инфракрасным излучением, ультрафиолетовым излучением, равновесной плазмой, неравновесной плазмой, токами сверхвысокой частоты или их сочетанием.

#### Пример 1: Осаждение LLTO прекурсором из пероксититаната

- 35 [00103] Неорганический прекурсор, содержащий комплексное соединение пероксититаната, смешанное с Li и La, может быть приготовлен следующим образом. В одном примере при помощи растворения требуемого количества порошка Ti в смеси перекиси водорода (приблизительно 30% об.) и гидроксида аммония (приблизительно 30% об.) в отношении приблизительно 9:1:1 приготавливают приблизительно 1 моль (по Ti) исходного пероксититаната аммония. Для обеспечения мольного отношения Li:La:Ti, приблизительно равного 0,5:0,5:1,0 соответственно, в исходном цитратопероксититанате аммония, разведенном до приблизительно 0,1 моля, растворяют необходимые количества нитрата лития (до 0,05 моля) и нитрата лантана (до 0,05 моля). Раствор осаждают на подложку посредством покрытия окунанием, покрытия центрифугированием, электрофорезом, струйной печати, покрытия раскатыванием валика, покрытия распылением, покрытия путем создания мениска или покрытия поливом. LLTO-пленку (выравнивающую) затем осаждают и подвергают тепловой обработке при температуре подложки от приблизительно 100 до приблизительно 350°C.

В других вариантах LLTO-пленку могут подвергать тепловой обработке при температуре подложки от приблизительно 150 до приблизительно 1500°C при помощи инфракрасного излучения, ультрафиолетового излучения, равновесной или неравновесной плазмы или токов сверхвысокой частоты.

- 5 Пример 2: Осаждение LLTO прекурсором из цитратоперокситаната [00104] Путем растворения требуемого количества порошка Ti в смеси перекиси водорода (приблизительно 30% об.) и гидроксида аммония (приблизительно 30% об.) в отношении приблизительно 4:1:1 приготавливают приблизительно 1 моль (по Ti) исходного перокситаната аммония. Для создания комплексного соединения 10 цитратоперокситаната добавляют лимонную кислоту (до 2 молей) при мольном отношении лимонной кислоты/Ti, равном приблизительно 2. Для обеспечения мольного отношения Li:La:Ti, приблизительно равного 0,5:0,5:1,0 соответственно, в исходном цитратоперокситанате аммония, разведенном до 0,1 моля, растворяют необходимые количества нитрата лития (до 0,05 моля) и нитрата лантана (до 0,05 моля). Раствор 15 осаждают на подложку посредством покрытия окунанием, покрытия центрифугированием, электрофореза, струйной печати, покрытия раскатыванием валика, покрытия распылением, покрытия путем создания мениска или покрытия поливом. LLTO-пленку (выравнивающую) затем осаждают и подвергают тепловой обработке при температуре подложки от приблизительно 100 до приблизительно 350°C, 20 например от приблизительно 300 до приблизительно 350°C, для дожигания остаточного цитрата. В другом варианте LLTO-пленку могут подвергать тепловой обработке при температуре подложки от приблизительно 150 до приблизительно 1500°C при помощи инфракрасного излучения, ультрафиолетового излучения, равновесной или неравновесной плазмы или токов сверхвысокой частоты.
- 25 Пример 3: Осаждение LLTO прекурсором из цитратоперокситанатадиола [00105] Путем растворения требуемого количества порошка Ti в смеси перекиси водорода (приблизительно 30% об.) и гидроксида аммония (приблизительно 30% об.) в отношении 4:1 приготавливают приблизительно 1 моль (по Ti) исходного перокситаната аммония. Для создания комплексного соединения 30 цитратоперокситаната добавляют лимонную кислоту (до 2 молей) при мольном отношении лимонной кислоты/Ti, равном 2. Для обеспечения мольного отношения Li: La:Ti, приблизительно равного 0,5:0,5:1,0 соответственно, в исходном цитратоперокситанате аммония, разведенном до приблизительно 0,1 моля, растворяют необходимые количества нитрата лития (до 0,05 моля) и нитрата лантана (до 0,05 моля). 35 В раствор добавляют этиленгликоль (приблизительно 1,6 моля) для получения мольного отношения этиленгликоль/лимонная кислота, равного приблизительно 4. LLTO-пленку (выравнивающую) затем осаждают и подвергают тепловой обработке при температуре подложки от приблизительно 100 до приблизительно 350°C, например от приблизительно 300 до приблизительно 350°C, для дожигания органических остатков. В другом варианте 40 LLTO-пленку могут подвергать тепловой обработке при температуре подложки от приблизительно 150 до приблизительно 1500°C при помощи инфракрасного излучения, ультрафиолетового излучения, равновесной или неравновесной плазмы или токов сверхвысокой частоты.

Несколько альтернативных вариантов осуществления

- 45 [00106] Ниже описаны альтернативные варианты осуществления, в том числе варианты осуществления А-Д.
- Альтернативный вариант осуществления А
- [00107] В соответствии с одним вариантом осуществления, описанным в настоящем

документе, как показано на фиг. 2, предложено электрохромное устройство 200, такое как многослойная электрохромная группа, содержащая нижний прозрачный проводящий (ПП) слой 210, расположенный на подложке 202, и первичный электрохромный (ПЭХ) слой 220, расположенный на верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя 210. Электрохромное устройство 200 дополнительно содержит ионопроводящий (ИП) слой 230, расположенный на верхней поверхности первичного электрохромного слоя 220, вторичный электрохромный (ВЭХ) слой 240, расположенный на верхней поверхности ионопроводящего слоя 230, верхний прозрачный проводящий (ПП) слой 250, расположенный на верхней поверхности вторичного электрохромного слоя 240, и противоотражающий (ПО) слой 260, расположенный на верхней поверхности верхнего прозрачного проводящего слоя 250.

[00108] В одном примере, проиллюстрированном на фиг. 2, многослойная электрохромная структура может содержать 5 или большее количество слоев, расположенных на подложке, с необязательным верхним противоотражающим или 15 защитным слоем, или расположенных между двумя подложками в слоистой конфигурации. Подложки обычно представляют собой стекло или пластик. Оба слоя, наиболее удаленные от центра многослойной электрохромной структуры, являются прозрачными электрическими проводниками, проводящими электроны через 20 поверхность окна для зарядки и разрядки внутренних слоев. В настоящее время наиболее широко используемыми ПП-материалами для электрохромных средств являются прозрачные проводящие оксиды  $\text{SnO}_2:\text{F}$  и ITO.

[00109] К внутренней стороне каждого из обоих ПП-слоев примыкает ПЭХ-слой, характеризующийся достаточной электронной проводимостью и ионной проводимостью (например, смешанный проводник), так что скорости его окрашивания/обесцвечивания 25 приемлемо высоки. Рядом с внутренней стороной второго ПП-слоя находится ВЭХ-слой, который служит накопителем ионов и в идеале по электрохромным свойствам взаимодополняет ПЭХ-слой.

[00110] Между катодным ЭХ-слоем и анодным ЭХ-слоем расположен ИП-слой, также называемый электролитным слоем. ИП-слой может быть неорганическим 30 (например, оксидом, таким как  $\text{ZrO}_2$  или Li-P-O-N) или органическим (например, клейким полимером). В идеале ИП-слой должен иметь высокую ионную проводимость и низкую электронную проводимость для электронной изоляции катодного и анодного слоев друг от друга при пропускании ионов. Задействуемые ионы должны быть достаточно 35 малы и подвижны, например это могут быть протоны ( $\text{H}^+$ ) или ионы лития ( $\text{Li}^+$ ). Когда ток утечки электронов слишком велик (из-за внутренних или внешних дефектов), становится затруднительным поддерживать локальные электрические поля, являющиеся достаточно сильными для перемещения ионов для зарядки/разрядки электрохромных слоев, особенно в электрохромных окнах большой площади. Функционирование 40 вышеупомянутой 5-слойной электрохромной структуры аналогично работе аккумуляторной батареи, изменяющей цвет при зарядке/разрядке.

[00111] В соответствии с одним вариантом осуществления, описанным в настоящем документе, в литий-ионное устройство введено небольшое количество воды (от приблизительно 0,1% масс. до приблизительно 30% масс.), которая улучшает 45 подвижность ионов лития, не приводя к значительной реакции лития с водой. Следовательно, для контроля количества введенной воды в ИП-слой должна быть включена небольшая доля (от приблизительно 1% масс. до приблизительно 30% масс., например от приблизительно 1% масс. до приблизительно 10% масс., где «% масс.»

обозначает процентное содержание по массе) «высокотемпературных» гигроскопичных материалов, содержащих воду при высоких температурах (например, свыше приблизительно 120°C). В некоторых примерах температура воды в гигроскопичных материалах может лежать в диапазоне от приблизительно 120 до приблизительно 600°C.

5 В этом случае процесс изготовления устройства предусматривает стадию введения воды, удерживаемой гигроскопичными материалами. ИП-слой с водосодержащими гигроскопичными высокотемпературными материалами должен иметь повышенную ионную проводимость для обеспечения более быстрого переключения и более высокой долговечности при цикличной работе. Данное Решение A.1 также применимо к 10 протонным ЭХ-устройствам.

[00112] ИП-слой может быть осажден посредством таких методов, как спрей-пиролиз, золь-гель методы, распыление, ХОГФ, гальванотехника, тепловое или электронно-лучевое испарение или другие процессы.

15 [00113] В соответствии с другим вариантом осуществления (Вариантом осуществления A.1), описанным в настоящем документе, ИП-слой в целом содержит ИП-материал, такой как оксиды тантала, такие как пентаоксид тантала (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), оксиды циркония, такие как диоксид циркония (ZrO<sub>2</sub>), оксиды бора, такие как B<sub>2</sub>O или B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, фосфор-оксинитрид лития (Li-P-O-N), силикат лития (Li-Si-O), алюминат лития (Li-Al-O), алюминат лития-кремния (Li-Si-Al-O), их сплавы, их гидраты, их производные или их 20 сочетания. В некоторых примерах ИП-слой может иметь высокотемпературные гигроскопичные материалы с концентрацией в диапазоне от приблизительно 1% масс. до приблизительно 30% масс., точнее от приблизительно 1% масс. до приблизительно 10% масс. Приведенные для примера высокотемпературные гигроскопичные материалы 25 содержат оксид бора (который может сохранять способность удержания воды до приблизительно 300°C) и оксид циркония (который может сохранять способность удержания воды до приблизительно 550°C). В обработку материала может быть включена стадия введения в ИП-материал воды перед герметизацией устройства для использования. Вода в ИП-материал может быть введена посредством намачивания/ 30 полива ИП-материала или ИП-слоя при помощи помещения в водосодержащий воздух окружающей среды и/или при помощи непосредственного введения парообразной или жидкой воды во время или после стадии осаждения.

[00114] В соответствии с другим вариантом осуществления (Вариантом осуществления A.2), описанным в настоящем документе, указанные один или несколько гигроскопичных высокотемпературных материалов добавляют или в первичный, или во вторичный 35 электрохромные слои, или в оба этих слоя для увеличения ионной проводимости этих слоев с целью обеспечения более быстрого переключения, более высокой долговечности при цикличной работе и большего диапазона переключения (ввиду того, что ионы могут проникать глубже в первичный и/или вторичный электрохромные слои).

40 [00115] Слои могут быть осаждены посредством таких методов, как спрей-пиролиз, золь-гель методы, распыление, ХОГФ, гальванотехника, тепловое или электронно-лучевое испарение, а также другие процессы осаждения.

[00116] В соответствии с некоторыми аспектами первичный и/или вторичный 45 электрохромные слои легированы оксидом бора или оксидом циркония (например, с концентрацией в диапазоне от приблизительно 1% масс. до приблизительно 30% масс., точнее в диапазоне от приблизительно 1% масс. до приблизительно 10% масс.) для удержания небольшого количества воды, способствующей перемещению ионов лития и других ионов внутрь этих активных слоев и через эти активные слои.

[00117] В соответствии с другим вариантом осуществления (Вариантом осуществления

А.3), описанным в настоящем документе, поверх ПП-слоя многослойной электрохромной группы может быть расположен неорганический защитный слой или полимерный защитный слой, состоящий из гидрофобного материала, для предотвращения выхода воды из устройства. В некоторых примерах неорганический

5 защитный слой содержит по меньшей мере один гидрофобный материал, выбранный из оксидов цинка, таких как диоксид цинка ( $ZnO_2$ ), оксидов титана, таких как диоксид титана ( $TiO_2$ ), оксидов кремния, таких как диоксид кремния ( $SiO_2$ ), их производных, их вариантов с примесями или их сочетаний.

10 [00118] В некоторых примерах гидрофобный слой может быть одновременно использован в качестве противоотражающего слоя, хотя в других примерах гидрофобный слой может быть использован совместно с другим находящимся на нем противоотражающим слоем. Толщина гидрофобного слоя может лежать в диапазоне от приблизительно 30 нм до приблизительно 1 мкм. Гидрофобные слои могут быть осаждены посредством таких методов, как спрей-пиролиз, золь-гель методы, распыление, 15 ХОГФ, гальванотехника, тепловое или электронно-лучевое испарение, а также другие процессы осаждения. Вариант осуществления А.3 применим к литий-ионным и/или протонным устройствам.

20 [00119] В соответствии с другим вариантом осуществления (Вариантом осуществления А.4), описанным в настоящем документе, может быть использовано сочетание двух или большего количества Вариантов осуществления А.1-А.3. В частности, в ионопроводящий слой и/или один или оба из первичного и вторичного электрохромных слоев может быть добавлена небольшая доля высокотемпературных гигроскопичных материалов. Кроме того, вместе с введением небольшой доли высокотемпературных 25 гигроскопичных материалов в один или несколько слоев из ионопроводящего слоя, первичного электрохромного слоя или вторичного электрохромного слоя поверх ПП-слоя многослойной электрохромной группы может быть расположен неорганический или полимерный защитный материал, содержащий один или несколько гидрофобных материалов. Все вышеупомянутые Варианты осуществления А.1-А.3 применимы не только к средствам, в которых используются электрохромные устройства, но и к литий-ионным и протонным батареям, особенно тонкопленочным батареям.

Альтернативный вариант осуществления В

30 [00120] В соответствии с другим вариантом осуществления (Вариантом осуществления В), описанным в настоящем документе, структуры электрохромных материалов могут содержать крупнозернистую тонкопленочную смесь из первого катодного электрохромного материала (например, становящегося более прозрачным при интеркаляции ионов) и второго катодного электрохромного материала с аналогичным показателем преломления в обесцвеченном состоянии и отличающимся показателем преломления в окрашенном состоянии. В соответствии с другим вариантом осуществления структуры электрохромных материалов могут содержать 35 крупнозернистую тонкопленочную смесь из первого катодного электрохромного материала и ионопроводящего материала, показатель преломления которого аналогичен показателю преломления первого катодного электрохромного материала в обесцвеченном состоянии, но отличается от показателя преломления первого катодного электрохромного материала в окрашенном состоянии. Следует отметить, что показатель преломления ионопроводящего материала в целом не переключается или не изменяется, 40 как в случае электрохромного материала.

45 [00121] В другом варианте новые структуры материала могут содержать крупнозернистую (порядка от приблизительно 20 до приблизительно 400 нм по ширине

зерна) тонкопленочную смесь из первого анодного электрохромного материала (например, становящегося более мутным при интеркаляции ионов) и второго анодного электрохромного материала с аналогичным показателем преломления в обесцвеченном состоянии и отличающимся показателем преломления в окрашенном состоянии. В

5 соответствии с другим вариантом осуществления показатель преломления ионопроводящего материала может быть аналогичен показателю преломления первого анодного электрохромного материала в обесцвеченном состоянии, но отличен от показателя преломления первого анодного электрохромного материала в окрашенном состоянии.

10 [00122] Катодные электрохромные материалы содержат оксиды вольфрама, такие как триоксид вольфрама ( $WO_3$ ), оксиды молибдена, такие как триоксид молибдена ( $MoO_3$ ), оксиды ниobia, такие как пентаоксид ниobia ( $Nb_2O_5$ ), их производные или их сочетания. Анодные электрохромные материалы содержат оксиды ниobia, такие как монооксид ниobia (например,  $NiO$ ), оксиды иридия, такие как диоксид иридия ( $IrO_2$ ), оксиды хрома, такие как триоксид хрома ( $Cr_2O_3$ ), их производные или их сочетания.

15 Ионный проводник может содержать материал, такой как оксиды такната, такие как пентаоксид тантала ( $Ta_2O_5$ ), оксиды циркония, такие как диоксид циркония ( $ZrO_2$ ), оксиды бора, такие как  $B_2O$  или  $B_2O_3$ , фосфор-оксинитрид лития (Li-P-O-N), силикат лития (Li-Si-O), алюминат лития (Li-Al-O), алюминат лития-кремния (Li-Si-Al-O), их сплавы, их производные или их сочетания. В соответствии с другими вариантами осуществления ионный проводник может содержать полимеры, олигомер. Крупные зерна создают посредством спрей-пиролиза, который является наиболее подходящим методом. В обесцвеченном состоянии все зерна имеют аналогичные показатели

20 преломления, благодаря чему минимизируется мутность. В окрашенном состоянии зерна разных материалов имеют разные показатели преломления, благодаря чему общая мутность увеличивается, что находит применение в окнах с защитой от просмотра.

25 [00123] В соответствии с другим вариантом осуществления 5-слойное электрохромное устройство с ПП/ПЭХ/ИП/ВЭХ/ПП-слоями (фиг. 3А) или, в ином случае, с ПП/ВЭХ/ИП/ПЭХ/ПП-слоями (фиг. 3В) содержит ВЭХ-слой с крупнозернистой тонкопленочной смесью, содержащей зерна оксида ванадия-вольфрама ( $V-WO_3$ ) или диоксида титана ( $TiO_2$ ) размером от приблизительно 20 до приблизительно 400 нм, включенные в

30 тонкопленочную матрицу  $WO_3$  размером приблизительно 300-500 нм. Приблизительные показатели преломления приведены в Таблице 1.

35

Показатель преломления при длине волны 550 нм	Обесцвеченное состояние	Окрашенное состояние
45 $TiO_2$	2,05	2,08
$V-WO_3$	2,00	1,85
$WO_3$	1,99	1,69

45 [00124] При обесцвеченном состоянии разница показателей преломления  $TiO_2$  и  $V-$

WO<sub>3</sub> по сравнению с WO<sub>3</sub> составляет приблизительно 0,06 и 0,01 соответственно, что характеризуется относительно низкой мутностью. При окрашенном состоянии эта разница составляет 0,39 и 0,16 соответственно, что характеризуется относительно высокой мутностью.

<sup>5</sup> [00125] В соответствии с одним вариантом осуществления, описанным в настоящем документе, как показано на фиг. 3А, электрохромное устройство 300а, такое как многослойная электрохромная группа, содержит нижний прозрачный проводящий (ПП) слой 310, расположенный на подложке 302, и первичный электрохромный (ПЭХ) слой 320, расположенный на верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя 310. Электрохромное устройство 300а дополнительно содержит ионопроводящий (ИП) слой 330, расположенный на верхней поверхности первичного электрохромного слоя 320, вторичный электрохромный (ВЭХ) слой 340, расположенный на верхней поверхности ионопроводящего слоя 330, верхний прозрачный проводящий (ПП) слой 350, расположенный на верхней поверхности вторичного электрохромного слоя 340, и противоотражающий (ПО) слой 360, расположенный на верхней поверхности верхнего прозрачного проводящего слоя 350.

<sup>10</sup> [00126] В соответствии с другим вариантом осуществления, описанным в настоящем документе, как показано на фиг. 3В, электрохромное устройство 300b, такое как многослойная электрохромная группа, содержит нижний прозрачный проводящий слой 310, расположенный на подложке 302, и вторичный электрохромный слой 340, расположенный на верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя 310. Электрохромное устройство 300b дополнительно содержит ионопроводящий слой 330, расположенный на верхней поверхности вторичного электрохромного слоя 340, первичный электрохромный слой 320, расположенный на верхней поверхности ионопроводящего слоя 330, верхний прозрачный проводящий слой 350, расположенный на верхней поверхности первичного электрохромного слоя 320, и противоотражающий слой 360, расположенный на верхней поверхности верхнего прозрачного проводящего слоя 350.

<sup>15</sup> [00127] Способ изготовления устройства в варианте осуществления В. Сначала посредством спрей-пиролиза, часто применяемого для создания частиц, восстановленный растворитель распыляют на стеклянную подложку, покрытую SnO<sub>2</sub>:F, для создания крупных зерен (например, с размером зерна в диапазоне от приблизительно 20 до приблизительно 400 нм) V-WO<sub>3</sub> или TiO<sub>2</sub>. Далее, при спрей-пиролизе WO<sub>3</sub> должно быть использовано больше растворителя, чем обычно, для разброса распыляемых капель и сглаживания шероховатостей с целью образования относительно гладкой пленки. Затем сверху осаждают последующие ИП/ВЭХ/ПП-слои пленки.

#### Альтернативный вариант осуществления С

<sup>20</sup> [00128] В соответствии с другим вариантом осуществления (Вариант осуществления С), описанным в настоящем документе, при помощи использования двух наборов изолирующих линий, некоторые из которых для верхнего ПП-слоя перекрывают некоторые из линий для нижнего ПП-слоя, на верхний и нижний ПП-слои могут быть недорогим образом нанесены токопроводящие шины с минимальными токами утечки на краях. В другом варианте для повышения возможности перекрытия количество <sup>25</sup> нижних изолирующих линий может быть увеличено (например, в три раза) в областях перекрытия с верхними изолирующими линиями.

<sup>30</sup> [00129] На фиг. 3А, 3В показаны электрохромные устройства 300а и 300b соответственно, которые могут быть использованы в качестве многослойной

электрохромной группы в вариантах осуществления, проиллюстрированных на фиг. 4А-4Е.

[00130] В соответствии с одним вариантом осуществления нанесение токопроводящих шин предусматривает осаждение ПП- и ПЭХ-(или ВЭХ-) слоев через первый трафарет.

5 Далее, для осаждения ИП-слоя может быть использован второй трафарет, область открытия которого больше, чем у первого трафарета. В довершение для осаждения остальных слоев используют третий трафарет, область открытия которого меньше, чем у первого трафарета. Эти три трафарета используют для предотвращения короткого замыкания между верхними ПП-слоями и нижними ПП-слоями и для обеспечения 10 возможности нанесения токопроводящих шин на верхний и нижний ПП-слой без коротких замыканий. Такая структура устройства является громоздкой и дорогостоящей в изготовлении.

[00131] В соответствии с другим вариантом осуществления нанесение токопроводящей шины может предусматривать использование единственного трафарета и 2 наборов 15 изолирующих линий. Сначала нижние изолирующие линии могут быть выгравированы в подложке, предварительно покрытой ПП-слоем, в результате чего создаются 2 электрически изолированные зоны (фиг. 4А). Затем поверх нижних изолирующих линий через теневую маску (фиг. 4В) могут быть осаждены последующие ЭХ-слои ПЭХ/ИП/ ВЭХ/ПП. Далее, может быть нанесена верхняя изолирующая линия, прорезающая 20 верхний ПП-слой, но не прорезающая нижний ПП-слой, в результате чего создаются 2 электрически изолированные зоны для верхнего ПП-слоя. В довершение могут быть нанесены необязательный противоотражающий и защитный слой и токопроводящие 25 шины, соединяющие верхний и нижний ПП-слой (фиг. 4С). Изолирующие линии могут быть выгравированы или созданы иным образом посредством пескоструйной обработки, шлифовки, лазерной абляции или других методов. Токопроводящие шины могут быть 30 нанесены посредством трафаретной печати, гальванотехники, ультразвуковой пайки или других методов. Процесс создания этой структуры устройства может быть проще и экономичнее, чем у вышеописанной структуры, если не принимать во внимание ток утечки на краях в областях между верхними и нижними изолирующими линиями, как 35 показано на фиг. 4С. В зависимости от метода осаждения пленки и особенно в случае спрей-пиролиза ток утечки, возникающий из-за контакта многослойных пленок друг с другом на краях, может быть значительным.

[00132] В соответствии с другим вариантом осуществления структура устройства может предусматривать уменьшение такого тока утечки на краях. В первой структуре 35 верхняя изолирующая линия перекрывает 2 короткие нижние изолирующие линии, как показано на фиг. 4Д. Дополнительно, 2 короткие нижние изолирующие линии шире верхней изолирующей линии для повышения возможности или вероятности перекрытия. Во второй структуре количество нижних изолирующих линий увеличено с 2 до 6 или 40 большего количества рядом расположенных линий (расположенных как можно ближе друг к другу), как показано на фиг. 4Е, с целью повышения возможности перекрытия с верхней изолирующей линией.

Альтернативный вариант осуществления D

[00133] В соответствии с другим вариантом осуществления (Вариантом осуществления D.1), описанным в настоящем документе, способ обработки ЭХ-устройства включает 45 следующее:

[00134] а) для осаждения 2, 3 или большего количества идущих друг за другом слоев на 1 подложке с целью создания монолитных полностью твердотельных электрохромных устройств могут быть использованы процессы спрей-пиролиза (СП). Применение СП

для создания 2 или большего количества идущих друг за другом слоев позволяет использовать одни и те же параметры и компоновку для дополнительного уменьшения производственных затрат;

[00135] б) каждый из идущих друг за другом слоев, получаемых при помощи СП,

5 осаждают при аналогичной температуре, такой как приблизительно 100°C. Выбор процессов осаждения идущих друг за другом слоев при помощи СП с аналогичными рабочими температурами позволяет избежать сложности и трудоемкости процесса равномерного изменения температуры подложки;

[00136] в) тепловой обработке после осаждения подвергают все слои, получаемые

10 при помощи СП. Выбор процессов осаждения идущих друг за другом слоев при помощи СП с аналогичными температурами тепловой обработки позволяет избежать сложности и трудоемкости процесса равномерного нагрева подложки до определенной температуры, поскольку нагрев приходится выполнять только один раз.

[00137] В соответствии с другим вариантом осуществления (Вариантом осуществления

15 D.2), описанным в настоящем документе, способ обработки ЭХ-устройства включает следующее:

[00138] а) для осаждения 2, 3 или большего количества идущих друг за другом слоев на 1 подложке с целью создания монолитных полностью твердотельных электрохромных устройств могут быть использованы процессы СП. Применение СП для создания 2 или 20 большего количества идущих друг за другом слоев позволяет использовать одни и те же параметры и компоновку для дополнительного уменьшения производственных затрат;

[00139] б) идущие друг за другом слои, получаемые при помощи СП, осаждают и подвергают тепловой обработке при разных температурах. Хотя могут быть

25 использованы сильные изменения температуры (нагрев и охлаждение), выбор оптимального процесса СП для каждого слоя характеризуется большей гибкостью.

[00140] В соответствии с другим вариантом осуществления (Вариантом осуществления D.3), описанным в настоящем документе, способ обработки ЭХ-устройства включает следующее:

30 [00141] а) для осаждения 2, 3 или большего количества идущих друг за другом слоев на 1 подложке с целью создания монолитных полностью твердотельных электрохромных устройств могут быть использованы процессы СП. Применение СП для создания 2 или большего количества идущих друг за другом слоев позволяет использовать одни и те же параметры и компоновку для дополнительного уменьшения производственных 35 затрат;

[00142] б) каждый из идущих друг за другом слоев, получаемых при помощи СП, осаждают при аналогичной температуре, такой как приблизительно 100°C. Выбор процессов осаждения идущих друг за другом слоев при помощи СП с аналогичными рабочими температурами позволяет избежать сложности и трудоемкости процесса 40 равномерного изменения температуры подложки;

[00143] в) после каждого осаждения слоя при помощи СП применяют отдельную тепловую обработку. Хотя может быть использовано больше изменений температуры, выбор оптимального процесса тепловой обработки для каждого слоя характеризуется большей гибкостью.

45 [00144] В соответствии с другим вариантом осуществления (Вариантом осуществления D.4), описанным в настоящем документе, способ обработки ЭХ-устройства включает следующее:

[00145] а) для осаждения 2, 3 или большего количества идущих друг за другом слоев

на 1 подложке с целью создания монолитных полностью твердотельных электрохромных устройств могут быть использованы процессы СП. Применение СП для создания 2 или большего количества идущих друг за другом слоев позволяет использовать одни и те же параметры и компоновку для дополнительного уменьшения производственных затрат;

[00146] б) идущие друг за другом слои, получаемые при помощи СП, осаждают при разных температурах. Хотя может быть использовано больше температурных циклов, выбор оптимального процесса СП для каждого слоя характеризуется большей гибкостью.

[00147] с) тепловой обработке после осаждения подвергают все слои, получаемые при помощи СП. Выбор процессов осаждения идущих друг за другом слоев при помощи СП с аналогичными температурами тепловой обработки позволяет избежать сложности и трудоемкости процесса равномерного нагрева подложки до определенной температуры, поскольку нагрев приходится выполнять только один раз.

[00148] Модификации Вариантов осуществления D.1-D.4 включают, кроме прочего, следующее:

[00149] - Процессы СП могут предусматривать применение обычных распылителей на основе давления, электростатики, ультразвука или сочетаний перечисленного.

[00150] - Осаждение верхнего ПП-слоя посредством СП, распыления или других методов осаждения.

[00151] - Осаждение необязательного верхнего защитного и/или ПО-слоя посредством СП, распыления или других методов осаждения. В другом варианте к верху многослойной группы может быть прикреплен прозрачный лист пластика или стекла.

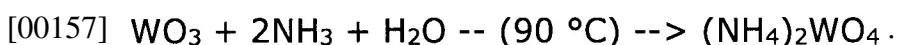
[00152] - Ионы в целом представляют собой  $\text{Li}^+$  и/или  $\text{H}^+$ .

[00153] - Во время процессов СП ионы вводят в один или несколько слоев.

[00154] Вариант осуществления D.1: осаждение посредством СП многослойного ПЭХ/ИП/ВЭХ/ПП/необязательного противоотражающего слоя на стеклянную подложку, покрытую нижним ПП-слоем.

[00155] Первый слой: нижний ПП-слой осаждают пиролитическим путем, при этом используют стекло, изготовленное стекольным предприятием. ПП-слой со стеклом представляет собой общедоступный и имеющийся в свободной продаже оксид олова, легированный фтором (FTO). Нижний ПП-слой также может быть осажден на стеклянной подложке посредством распыления, теплового испарения или ХОГФ.

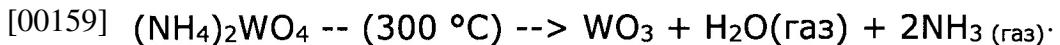
[00156] Второй слой: первичный или вторичный ЭХ-слой, осажденный посредством СП. При введении ионов катодный электрохромный материал темнеет. Несколько примеров первичных электрохромных материалов могут содержать оксиды вольфрама, такие как триоксид вольфрама ( $\text{WO}_3$ ), оксиды молибдена, такие как триоксид молибдена ( $\text{MoO}_3$ ), оксиды ниobia, такие как пентаоксид ниobia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), их производные или их сочетания. В одном примере процесс осаждения  $\text{WO}_3$  при помощи СП может быть реализован нижеследующим образом. Может быть приготовлен прекурсор при помощи растворения порошка  $\text{WO}_3$  в горячем аммиаке и дистиллированной воде с общей концентрацией раствора, составляющей приблизительно 0,2 моля. Раствор нагревают до приблизительно 90°C, в результате чего протекает следующая реакция с образованием вольфрамата аммония:



[00158] Раствор затем пиролитическим путем распыляют на стеклянную подложку,

покрытую ПП-материалом, с газом-носителем, таким как воздух или азот. Во время процесса распыления температуру подложки поддерживают на уровне приблизительно 300°C (+/-100°C) и пиролитическим путем разлагают вольфрамат аммония для создания ровной пленки оксида вольфрама, не содержащей точечных дефектов, толщиной от

5 приблизительно 200 до приблизительно 600 нм посредством следующей реакции:



[00160] Третий слой: ИП-слой, содержащий катионы, такие как  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ , или  $\text{Na}^+$ , может быть осажден посредством процесса СП. Некоторые типовые ионопроводящие материалы содержат диоксид кремния, оксид алюминия, алюмосиликаты, силикат лития, алюмосиликат лития, пентаоксид тантала или монооксид тантала, оксид циркония, фосфор-оксинитрид лития (Li-P-O-N), их сплавы, их производные, их оксиды, их силикаты или их сочетания. Пример процесса осаждения силиката лития при помощи СП состоит в нижеследующем. Может быть приготовлен раствор прекурсора, содержащий алcoxид

10 лития, органический растворитель, такой как простой эфир, кетон, сложный эфир, этиловый спирт или углеводород и тетраметоксисилан или тетраэтоксисилан. Затем раствор могут распылять на подложку, нагретую до приблизительно 300°C (+/-100°C). Толщина полученной пленки силиката лития может лежать в диапазоне от

15 приблизительно 5 до приблизительно 500 нм.

[00161] Поскольку частицы пыли могут привести к образованию в ИП-слое точечных дефектов, в распыляемый раствор могут быть добавлены поверхностно-активные вещества. В этом случае могут быть увеличены размеры капель (или могут быть уменьшены температуры подложки), так что во время осаждения слоя поверхность подложки будет смачиваться жидкой тонкой пленкой раствора. Часть раствора проходит

20 под частицами пыли вследствие капиллярного эффекта, что приводит к улучшению покрытия пленкой и уменьшению размеров и количества точечных дефектов. Кроме того, поскольку раствор под частицами пыли испаряется и разлагается, образующийся газ может поднимать частицы, способствуя дополнительному поступлению раствора под частицы грязи. После испарения и разложения от приблизительно 0,1% масс.

25 (процентного содержания по массе) до приблизительно 10% масс. итогового ИП-слоя может содержать остатки поверхностно-активных веществ.

[00162] Необязательно, после осаждения первого ИП-слоя посредством спрей-пиролиза для удаления или перемещения частиц пыли подложку могут обдувать инертным газом, таким как Ar или  $\text{N}_2$ . Затем, также посредством спрей-пиролиза, сверху

35 может быть осажден второй ИП-слой для покрытия точечных дефектов в первом ИП-слое, так как исходные положения частиц пыли были изменены.

[00163] Четвертый слой: вторичный (или первичный) ЭХ-слой, осажденный посредством СП. При введении ионов анодный электрохромный материал становится более прозрачным. Некоторые типовые анодные электрохромные материалы

40 представляют собой оксиды никеля (например,  $\text{NiO}$  или  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ),  $\text{IrO}_2$ , и берлинскую лазурь ( $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ). Для примера процесса осаждения  $\text{NiO}$  посредством СП приготавливают 0,25 моля спиртового раствора  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в качестве прекурсора. Раствор затем распыляют на подложку при температуре приблизительно 300°C (+/-

45 100°C) для создания покрытий, толщина которых лежит в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 300 нм, например составляет приблизительно 150 нм.

[00164] В случае использования ионов  $\text{Li}^+$  их вводят в многослойную пленку на этой стадии. Одним из способов это сделать является добавление литийсодержащего

соединения в прекурсор анодного ЭХ-слоя. Другим способом является электрохимическая интеркаляция  $\text{Li}^+$  (например, цикличная работа во влажной среде) в анодный ЭХ-слой после его осаждения. Во время электрохимического процесса необходимо точно регулировать уровни напряжения для предотвращения выхода  $\text{Li}^+$  в другой ЭХ-слой, а также протекания нежелательных побочных реакций.

[00165] Пятый слой: ПП-слой могут осаждать посредством необязательного СП или посредством других стандартных методов, таких как распыление или испарение. Материал может представлять собой оксид индия-олова (ITO), оксид олова, 10 легированный фтором (FTO), оксид цинка, легированный алюминием (AZO), их оксиды, их производные, их варианты с примесями, их сплавы или их сочетания. Поверхностное сопротивление ( $R_s$ ) прозрачного проводящего слоя может лежать в диапазоне от приблизительно 1 Ом/квадрат (Ом на квадрат) до приблизительно 50 Ом/квадрат.

[00166] Шестой слой (необязательно): противоотражающий (ПО) и защитный слой, 15 осажденный посредством, необязательно, СП или посредством другого метода осаждения тонкой пленки, такого как испарение, распыление и ХОГФ. Материал может быть одним из изолирующих и прозрачных оксидов, таких как оксиды кремния (например,  $\text{SiO}_2$ ), оксиды алюминия (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), алюминат кремния, их силикаты, их алюминаты, их оксиды, их производные, их варианты с примесями, их сплавы или 20 их сочетания. Толщину слоя выбирают так, чтобы улучшилась оптическая передача (ПО-эффект) всей многослойной пленки, особенно в спектре, относящемся к дневному зрению. До или после осаждения этого шестого слоя подложку вместе с ее многослойной пленкой подвергают тепловой обработке при температуре в диапазоне от 25 приблизительно 300 до приблизительно 700°C в вакууме, инертном газе, таком как аргон, или воздухе в течение интервала времени в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 30 минут.

[00167] В соответствии с альтернативным вариантом осуществления шестой слой может представлять собой защитный прозрачный пластиковый лист (например, толщиной в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 1000 мкм), наслойенный 30 на группу посредством прозрачного клея. Если шестой слой представляет собой защитный прозрачный пластиковый лист, в некоторых примерах вся группа может быть подвергнута тепловой обработке до прикрепления пластикового листа к группе во избежание плавления защитного прозрачного пластикового листа.

[00168] Способ изготовления для варианта осуществления D.1

[00169] В соответствии с другим вариантом осуществления, описанным в настоящем документе, на фиг. 5 показан аппарат для изготовления электрохромных устройств в соответствии с вариантами осуществления, описанными в настоящем документе, такими как Вариант осуществления D.1.

[00170] Как схематически показано на фиг. 5, подложки могут быть очищены и 40 помещены на ленточный транспортер для перемещения через разные зоны. В зоне предварительного нагрева подложки могут равномерно нагреваться до требуемой температуры (например, 300°C в соответствии с этим вариантом осуществления) и перемещаться в следующие три зоны, где могут быть последовательно осаждены первичный ЭХ-, ИП- и вторичный ЭХ-слои. Затем подложки могут поступать в зону 45 охлаждения порциями для экономии времени перед дальнейшей обработкой (не показано на фиг. 5), предусматривающей тепловую обработку после осаждения и создание прозрачного проводящего, защитного и/или противоотражающего покрытий. Необязательно, для осуществления этих дополнительных процессов в систему на фиг.

5 может быть введено больше зон. Кроме того, между зонами осаждения, необязательно, могут быть добавлены зоны нагрева для поддержания или изменения температуры подложки, особенно применительно к вариантам осуществления, в которых могут быть использованы разные температуры пиролиза для разных слоев.

- 5 [00171] Следует отметить, что вышеописанные способы изготовления электрохромных устройств могут быть, в частности, подходящими для применения в массовом производстве архитектурных окон. Обычно, хотя и не обязательно, архитектурные окна могут иметь относительно большие размеры, например длину или ширину более приблизительно 0,1 метра и до приблизительно 5 метров или даже больше.
- 10 [00172] Например, кроме прочего, практический диапазон размеров (длины и ширины) архитектурных окон, содержащих электрохромные устройства, тип которых описан в настоящем документе, может составлять от приблизительно 2,5 до приблизительно 3 метров.

[00173] Вариант осуществления D.2, соответствующий Решению D.2

- 15 [00174] Элементы этого Варианта осуществления D.2 аналогичны элементам Варианта осуществления D.1, за исключением следующего:

[00174] - температуры пиролиза при СП не аналогичны друг другу, в связи с тем что между каждым осаждением слоя используют нагрев или охлаждение подложки. Для одних и тех же химических растворов, описанных выше в Варианте осуществления 1.1, 20 могут быть использованы разные температуры пиролиза: первичный ЭХ-слой → приблизительно 250°C, ионопроводящий слой → приблизительно 650°C, вторичный ЭХ-слой → приблизительно 400°C;

[00175] - окончательная тепловая обработка, проводящаяся при температуре в диапазоне от приблизительно 300 до приблизительно 700°C, заменена необязательными 25 отдельными тепловыми обработками после осаждения каждого слоя, причем каждую температуру тепловой обработки выбирают экспериментально для достижения наилучших характеристик пленки.

[00176] Вариант осуществления D.3, соответствующий Решению D.3

- [00177] Элементы этого Варианта осуществления D.3 аналогичны элементам Варианта 30 осуществления D.1, за исключением следующего:

[00178] - окончательная тепловая обработка, проводящаяся при температуре в диапазоне от приблизительно 300 до приблизительно 700°C, заменена необязательными 35 отдельными тепловыми обработками после осаждения каждого слоя, причем каждую температуру тепловой обработки выбирают экспериментально для достижения наилучших характеристик пленки.

[00179] Вариант осуществления D.4, соответствующий Решению D.4

- [00180] Элементы этого Варианта осуществления D.4 аналогичны элементам Варианта 40 осуществления D.1, за исключением следующего:

[00181] - температуры пиролиза при СП не аналогичны друг другу, в связи с тем что между каждым осаждением слоя используют нагрев или охлаждение подложки. Для одних и тех же вышеописанных химических растворов будут использованы разные температуры пиролиза: первичный ЭХ-слой → приблизительно 250°C, ионопроводящий слой → приблизительно 650°C, вторичный ЭХ-слой → приблизительно 400°C.

Несколько других альтернативных Вариантов осуществления и Примеров

- 45 [00182] В соответствии с одним вариантом осуществления в электрохромном устройстве, содержащем ИП-слой, расположенный между первичным электрохромным (ПЭХ) слоем и вторичным электрохромным (ВЭХ) слоем и содержащий высокотемпературные гигроскопичные материалы при концентрации от приблизительно

1% масс. до приблизительно 30% масс., эти материалы введены в один или несколько из ИП-слоя, ПЭХ-слоя или ВЭХ-слоя.

[00183] В одном примере гигроскопичные материалы содержат и удерживают воду.

В другом примере устройство представляет собой литий-ионное электрохромное

5 устройство. В другом примере устройство представляет собой протонное электрохромное устройство. В другом примере ИП-слой содержит один или несколько ионопроводящих материалов, причем пример ионопроводящего материала может быть выбран из оксида tantalа, оксида циркония, оксида бора, фосфор-оксинитрида лития (Li-P-O-N), силиката лития (Li-Si-O), алюмината лития (Li-Al-O), алюминат лития-кремния

10 (Li-Si-Al-O), их сплавов, их гидратов, их производных или их сочетаний. В другом примере ионопроводящий материал выбирают оксида бора, оксида циркония, их производных или их сочетаний. В другом примере концентрация по массе

ионопроводящего материала в ИП-слое лежит в диапазоне от приблизительно 0,5% до приблизительно 30%. В другом примере концентрация ионопроводящего материала

15 лежит в диапазоне от приблизительно 1% до приблизительно 10%. В другом примере ИП-слой содержит воду. В другом примере концентрация по массе воды в ИП-слое лежит в диапазоне от приблизительно 0,1% до приблизительно 30%. В другом примере ПЭХ-слой или ВЭХ-слой содержит гигроскопичный материал. В другом примере

гигроскопичный материал выбирают из оксида бора, оксида циркония, их производных

20 или их сочетаний. В другом примере концентрация по массе гигроскопичного материала в ПЭХ-слое или ВЭХ-слое лежит в диапазоне от приблизительно 0,5% до приблизительно 30%. В другом примере концентрация гигроскопичного материала лежит в диапазоне

25 от приблизительно 1% до приблизительно 10%. В другом примере ПЭХ-слой или ВЭХ-слой содержит воду. В другом примере концентрация по массе воды в ПЭХ-слое или

ВЭХ-слое лежит в диапазоне от приблизительно 0,1% до приблизительно 30%.

[00184] В соответствии с другим вариантом осуществления электрохромное устройство содержит: электрохромную группу, имеющую ИП-слой, расположенный между ПЭХ-слоем и вторичным электрохромным (ВЭХ) слоем; верхний и нижний проводящие слои, причем электрохромная группа расположена между верхним и

30 нижним проводящими слоями; гидрофобный защитный слой, расположенный на верхнем проводящем слое, для предотвращения вытекания воды из электрохромной группы.

[00185] В одном примере гидрофобный защитный слой содержит гидрофобный материал, выбранный из диоксида цинка, оксида титана, оксида кремния, их

производных, их вариантов с примесями или их сочетаний. В другом примере

35 гидрофобный материал содержит гидрофобный полимер. В другом примере верхний и нижний проводящие слои являются прозрачными. В другом примере толщину слоя из гидрофобного материала выбирают так, чтобы слой из гидрофобного материала действовал как противоотражающий слой. В другом примере способ дополнительно включает использование противоотражающего слоя, расположенного на верхнем

40 проводящем слое. В других примерах устройство представляет собой батарею. В другом примере батарея представляет собой литий-ионную батарею, протонную батарею или тонкопленочную батарею.

[00186] В соответствии с другим вариантом осуществления способ изготавления электрохромного устройства включает: создание ИП-слоя на ПЭХ-слое, расположенным

45 на подложке; и создание вторичного электрохромного (ВЭХ) слоя на ИП-слое; причем ИП-слой, ПЭХ-слой или ВЭХ-слой по отдельности содержат высокотемпературный гигроскопичный материал, концентрация которого лежит в диапазоне от приблизительно 1% масс. до приблизительно 30% масс.

[00187] В другом примере способ дополнительно включает введение воды, удерживаемой гигроскопичным материалом. В другом примере ИП-слой осаждают посредством спрей-пиролиза, осаждения золь-гель методом, распыления, ХОГФ, гальванотехники, теплового или электронно-лучевого испарения. В другом примере 5 ИП-слой содержит один или несколько ионопроводящих материалов, выбранных из оксида тантала, оксида циркония, оксида бора, фосфор-оксинитрида лития (Li-P-O-N), силиката лития (Li-Si-O), алюмината лития (Li-Al-O), алюминат лития-кремния (Li-Si-Al-O), их сплавов, их гидратов, их производных или их сочетаний. В другом примере способ дополнительно включает введение в ИП-материал воды перед герметизацией 10 устройства для использования.

[00188] В другом примере ИП-слой содержит высокотемпературный гигроскопичный материал. В другом примере ПЭХ-слой или ВЭХ-слой также содержит гигроскопичный материал. В другом примере ПЭХ-слой или ВЭХ-слой также содержит гигроскопичный материал.

15 [00189] В соответствии с другим вариантом осуществления способа изготовления электрохромного устройства включает: создание электрохромной группы, имеющей ИП-слой между ПЭХ-слоем и вторичным электрохромным (ВЭХ) слоем; расположение электрохромной группы между верхним и нижним проводящими слоями; расположение гидрофобного материала на верхнем и нижнем проводящих слоях для предотвращения 20 вытекания воды из электрохромной группы.

[00190] В другом примере гидрофобный материал выбирают из диоксида цинка, оксида титана, оксида кремния, их производных, их вариантов с примесями или их сочетаний. В другом примере гидрофобный материал содержит гидрофобный полимер.

25 [00191] В соответствии с другим вариантом осуществления структура электрохромных материалов содержит крупнозернистую тонкопленочную смесь из первого катодного электрохромного материала, становящегося более прозрачным при интеркаляции ионов, и второго катодного электрохромного материала с аналогичным показателем преломления в обесцвеченном состоянии и отличающимся показателем преломления в окрашенном состоянии.

30 [00192] В соответствии с другим вариантом осуществления структура электрохромных материалов содержит крупнозернистую тонкопленочную смесь из первого катодного электрохромного материала, становящегося более прозрачным при интеркаляции ионов, и ионопроводящего материала с аналогичным показателем преломления в обесцвеченном состоянии и отличающимся показателем преломления в окрашенном состоянии. В другом примере катодные электрохромные материалы содержат  $WO_3$ , 35  $MoO_3$  или  $Nb_2O_5$ . В другом примере размер зерен первого катодного электрохромного материала лежит в диапазоне от приблизительно 20 до приблизительно 400 нм.

40 [00193] В соответствии с другим вариантом осуществления структура электрохромных материалов содержит: крупнозернистую тонкопленочную смесь из первого анодного электрохромного материала, темнеющего при интеркаляции ионов, и второго анодного электрохромного материала с аналогичным показателем преломления в обесцвеченном состоянии и отличающимся показателем преломления в окрашенном состоянии.

45 [00194] В соответствии с другим вариантом осуществления структура электрохромных материалов содержит: крупнозернистую тонкопленочную смесь из первого анодного электрохромного материала, темнеющего при интеркаляции ионов, и ионопроводящего материала с аналогичным показателем преломления в обесцвеченном состоянии и отличающимся показателем преломления в окрашенном состоянии.

[00195] В другом примере анодные электрохромные материалы содержат  $\text{NiO}$ ,  $\text{IrO}_2$  или  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В другом примере размер зерен анодного электрохромного материала лежит в диапазоне от приблизительно 20 до приблизительно 400 нм. В другом примере ионопроводящий материал выбирают из оксида тантала, оксида циркония, оксида бора, фосфор-оксинитрида лития ( $\text{Li-P-O-N}$ ), силиката лития ( $\text{Li-Si-O}$ ), алюмината лития ( $\text{Li-Al-O}$ ), алюминат лития-кремния ( $\text{Li-Si-Al-O}$ ), их сплавов, их гидратов, их производных или их сочетаний.

[00196] В соответствии с другим вариантом осуществления способа изготовления электрохромной структуры включает: использование спрей-пиролиза для распыления восстановленного растворителя с целью создания крупных зерен  $\text{V-WO}_3$  или  $\text{TiO}_2$  на стеклянной подложке, покрытой  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ; и использование спрей-пиролиза для  $\text{WO}_3$ , содержащего больше растворителя, чем обычно, для разброса распыляемых капель и сглаживания шероховатостей с целью образования относительно гладкой пленки.

[00197] В другом примере способ дополнительно включает осаждение ИП-слоев пленки, взаимодополняющего электрохромного слоя и ПП-слоя сверху электрохромной структуры. В другом примере размер зерен лежит в диапазоне от приблизительно 20 до приблизительно 400 нм.

[00198] В соответствии с другим вариантом осуществления электрохромное устройство содержит: электрохромную группу, имеющую ИП-слой, расположенный между ПЭХ-слоем и вторичным электрохромным (ВЭХ) слоем, взаимодополняющим ПЭХ-слой; первый и второй ПП-слои, причем электрохромная группа расположена между первым и вторым ПП-слоями, причем первый ПП-слой, находящийся внизу электрохромной группы рядом с подложкой, разделен на два электрически изолированных участка одной или несколькими изолирующими линиями и причем второй ПП-слой, находящийся вверху, разделен на два электрически изолированных участка одной или несколькими изолирующими линиями, причем некоторые из линий для первого ПП-слоя перекрывают некоторые из линий для второго ПП-слоя; и на первый ПП-слой недорогим образом нанесена первая токопроводящая шина, а на второй ПП-слой недорогим образом нанесена вторая токопроводящая с минимальными токами утечки на краях.

[00199] В другом примере количество изолирующих линий в первом ПП-слое внизу увеличено благодаря одной или нескольким областям перекрытия изолирующими линиями во втором ПП-слое наверху. В другом примере указанные одна или несколько линий во втором ПП-слое перекрывают 2 изолирующие линии в первом ПП-слое. В другом примере указанные 2 изолирующие линии в первом ПП-слое шире изолирующих линий во втором ПП-слое для повышения возможности перекрытия. В другом примере указанные одна или несколько нижних изолирующих линий в первом ПП-слое содержат 6 или большее количество рядом расположенных линий для повышения возможности перекрытия с верхней изолирующей линией.

[00200] В соответствии с другим вариантом осуществления способа изготовления электрохромного устройства при помощи спрей-пиролиза включает: осаждение первого ПП-слоя и электрохромного (ЭХ) слоя через первый трафарет; осаждение ИП-слоя на ЭХ-слое через второй трафарет, область открытия которого больше области открытия первого трафарета; осаждение одного или нескольких дополнительных слоев, в том числе второго ЭХ-слоя, взаимодополняющего первый ЭХ-слой, и второго ПП-слоя на ЭХ-слое через третий трафарет, область открытия которого меньше, чем у первого трафарета, причем указанные три трафарета выполнены с возможностью

предотвращения возникновения короткого замыкания между первым ПП-слоем и вторым ПП-слоем и обеспечения возможности нанесения токопроводящих шин на первый и второй ПП-слои без коротких замыканий.

[00201] В соответствии с другим вариантом осуществления способа изготовления

- 5 электрохромного устройства при помощи единственного трафарета и 2 наборов изолирующих линий включает: создание нижних изолирующих линий в подложке, предварительно покрытой первым ПП-слоем, для создания 2 электрически изолированных участков; осаждение ПЭХ-слоя, ИП-слоя, вторичного электрохромного (ВЭХ) слоя и второго ПП-слоя поверх нижних изолирующих линий через трафарет;
- 10 нанесение верхней изолирующей линии, прорезающей второй ПП-слой, но не прорезающей первый ПП-слой, в результате чего создаются 2 электрически изолированных участка для второго ПП-слоя; соединение первой токопроводящей шины с первым ПП-слоем и второй токопроводящей шиной со вторым ПП-слоем.

[00202] В другом примере способ дополнительно включает создание

- 15 противоотражающего и защитного слоя на первом и втором ПП-слоях. В другом примере изолирующие линии создают в первом или втором ПП-слое посредством пескоструйной обработки, шлифовки или лазерной абляции. В другом примере токопроводящие шины наносят посредством трафаретной печати, гальванотехники или ультразвуковой пайки. В другом примере применительно к устройствам и способам
- 20 по меньшей мере 1 из слоев осаждают при помощи спрей-пиролиза.

[00203] В соответствии с другим вариантом осуществления на подложку нанесено электрохромное устройство, содержащее ионный проводник, расположенный между первичным электрохромным слоем и вторичным электрохромным слоем, причем все три слоя осаждены спрей-пиролизом при аналогичных температурах пиролиза подложки,

- 25 подвергнуты совместной тепловой обработке при одной и той же температуре после этих трех осаждений и имеют пористые структуры для улучшения ионной проводимости. В соответствии с другим вариантом осуществления на подложку нанесено электрохромное устройство, содержащее ионный проводник, расположенный между первичным электрохромным слоем и вторичным электрохромным слоем, причем все
- 30 три слоя осаждены спрей-пиролизом и имеют пористые структуры для способствования повышенной ионной проводимости.

[00204] В соответствии с другим вариантом осуществления на подложку нанесено электрохромное устройство, содержащее ионный проводник, расположенный между первичным электрохромным слоем и вторичным электрохромным слоем, причем все

- 35 три слоя осаждены спрей-пиролизом при аналогичных температурах пиролиза подложки и имеют пористые структуры для способствования повышенной ионной проводимости. В соответствии с другим вариантом осуществления на подложку нанесено электрохромное устройство, содержащее ионный проводник, расположенный между первичным электрохромным слоем и вторичным электрохромным слоем, причем все
- 40 три слоя осаждены спрей-пиролизом, подвергнуты тепловой обработке при одной и той же температуре после этих трех осаждений и имеют пористые структуры для способствования повышенной ионной проводимости.

[00205] В другом примере толщина ионопроводящего слоя лежит в диапазоне от приблизительно 5 до приблизительно 1000 нм. В другом примере ионопроводящий

- 45 слой имеет низкую электронную проводимость по сравнению со своей ионной проводимостью. Например, в настоящем документе под «низкой электронной проводимостью» имеется в виду, что ионная проводимость по меньшей мере в 5 раз меньше электронной проводимости. В другом примере ИП-материал выполнен с

возможностью проведения ионов лития и/или протонов. В другом примере ионы вводят в один или несколько слоев во время процессов спрей-пиролиза. В другом примере указанный по меньшей мере один из трех слоев изначально содержит материал из неорганического оксида. В другом примере один или оба из первичного и вторичного 5 электрохромных слоев содержат ионы лития и/или протоны. В другом примере указанные три слоя расположены между первым и вторым прозрачными проводящими слоями. В другом примере указанный по меньшей мере один из двух прозрачных проводящих слоев осажден спрей-пиролизом для создания 5-слойной группы. В другом примере сверху 5-слойной группы осажден защитный и/или ПО-слой. В другом примере 10 верхний слой осажден спрей-пиролизом. В другом примере в процессах спрей-пиролиза применен распылитель на основе давления, электростатики, ультразвука или сочетания перечисленного. В другом примере все три слоя покрывают область на подложке длиной и/или шириной более 0,1 метра.

[00206] В соответствии с другим вариантом осуществления способа изготовления

15 нанесенного на подложку электрохромного устройства, имеющего по меньшей мере три слоя, в том числе ионный проводник, расположенный между первичным электрохромным слоем и вторичным электрохромным слоем, включает: осаждение первичного электрохромного слоя на подложке, осаждение ионного проводника и вторичного электрохромного слоя на первичном электрохромном слое, так чтобы 20 ионопроводящий слой был расположен между первичным и вторичным электрохромными слоями, причем два или более слоев из первичного электрохромного слоя, ионопроводящего слоя и вторичного электрохромного слоя осаждаются спрей-пиролизом при аналогичных температурах пиролиза подложки; и совместную тепловую обработку указанных двух или более слоев при одной температуре после указанных 25 трех осаждений. В соответствии с другим вариантом осуществления способа изготовления нанесенного на подложку электрохромного устройства, имеющего по меньшей мере три слоя, в том числе ионный проводник, расположенный между первичным электрохромным слоем и вторичным электрохромным слоем, включает осаждение двух или более из указанных трех слоев поверх друг друга спрей-пиролизом. В 30 соответствии с другим вариантом осуществления способа изготовления нанесенного на подложку электрохромного устройства, имеющего по меньшей мере три слоя, в том числе ионный проводник, расположенный между первичным электрохромным слоем и вторичным электрохромным слоем, включает осаждение двух или более из указанных трех слоев поверх друг друга спрей-пиролизом при аналогичных температурах пиролиза 35 подложки.

[00207] В соответствии с другим вариантом осуществления способа изготовления нанесенного на подложку электрохромного устройства, имеющего по меньшей мере три слоя, в том числе ионный проводник, расположенный между первичным электрохромным слоем и вторичным электрохромным слоем, включает: осаждение двух или более из указанных трех слоев поверх друг друга спрей-пиролизом; и 40 совместную тепловую обработку указанных двух или более слоев при одной температуре после указанных трех осаждений.

[00208] В другом примере толщина ионопроводящего слоя лежит в диапазоне от приблизительно 5 до приблизительно 1000 нм. В другом примере ионопроводящий 45 слой имеет низкую электронную проводимость по сравнению со своей ионной проводимостью. Например, в настоящем документе под «низкой электронной проводимостью» имеется в виду, что ионная проводимость по меньшей мере в 5 раз меньше электронной проводимости. В другом примере ИП-материал выполнен с

возможностью проведения ионов лития и/или протонов. В другом примере ионы вводят в один или несколько слоев во время процессов спрей-пиролиза. В другом примере по меньшей мере один из трех слоев изначально содержит материал из неорганического оксида. В другом примере один или оба из первичного и вторичного электрохромных

5 слоев содержат ионы лития и/или протоны. В другом примере ионы вводят в один или несколько слоев во время спрей-пиролиза. В другом примере указанные три слоя расположены между первым и вторым прозрачными проводящими слоями. В другом примере указанный по меньшей мере один из двух прозрачных проводящих слоев осажден спрей-пиролизом для создания 5-слойной группы. В другом примере сверху

10 5-слойной группы осажден защитный и/или ПО-слой. В другом примере верхний слой осажден спрей-пиролизом. В другом примере в процессах спрей-пиролиза применен распылитель на основе давления, электростатики, ультразвука или сочетания перечисленного. В другом примере спрей-пиролизом и процессами тепловой обработки получают пористые структуры, характеризующиеся высокой ионной проводимостью.

15 [00209] В соответствии с другим вариантом осуществления в ИП-слой, содержащий ИП-материал, введены материалы из поверхностно-активные веществ.

[00210] В соответствии с другим вариантом осуществления способ изготавления ИП-слоя включает: осаждение первого ИП-слоя при помощи спрей-пиролиза; добавление 20 поверхностно-активных веществ в распыляемый при спрей-пиролизе раствор для ИП-слоя с целью уменьшения в получаемом ИП-слое количества и размера точечных дефектов. В соответствии с другим вариантом осуществления способ изготавления ИП-слоя включает: осаждение первого ИП-слоя при помощи спрей-пиролиза; обдувание первого ИП-слоя инертным газом для удаления или перемещения с ИП-слоя частиц пыли; и осаждение второго ИП-слоя на первом ИП-слое при помощи спрей-пиролиза.

25 [00211] В соответствии с другими вариантами осуществления предложены структуры электрохромных материалов, способы изготавления структур электрохромных материалов, электрохромные устройства, способы изготавления электрохромного устройства при помощи единственного трафарета и 2 наборов изолирующих линий, электрохромное устройство, нанесенное на подложку, способ изготавления устройства, 30 нанесенного на подложку, и способ изготавления ИП-материала, причем множество слоев осаждают спрей-пиролизом на обычной подложке и подвергают совместной тепловой обработке при одной температуре, как описано выше. Кроме того, предложена монолитная полностью твердотельная электрохромная группа, в которой один или несколько или все слои являются выравнивающими слоями для уменьшения 35 шероховатости, мутности, количества точечных дефектов, трещин и электрических коротких замыканий.

[00212] Хотя вышеупомянутое относится к указанным вариантам осуществления изобретения, могут быть разработаны другие и будущие варианты осуществления без отклонения от основного объема настоящего изобретения, и этот его объем 40 ограничивается нижеприведенной формулой изобретения.

(57) Формула изобретения

1. Электрохромное устройство, содержащее множество слоев, содержащее от низа к верху:

45 подложку;  
нижний прозрачный проводящий слой, содержащий по меньшей мере один подслой разных прозрачных проводящих слоев материалов;  
первый электрохромный слой, содержащий по меньшей мере один подслой разных

электрохромных материалов;

ионопроводящий слой, содержащий по меньшей мере один подслой разных ионопроводящих материалов;

5 второй электрохромный слой, содержащий по меньшей мере один подслой разных электрохромных материалов; и

верхний прозрачный проводящий слой, содержащий по меньшей мере один подслой разных прозрачных проводящих слоев материалов,

причем

(a) (1) первый электрохромный слой является первичным электрохромным слоем, а

10 второй электрохромный слой является вторичным электрохромным слоем или (2) первый электрохромный слой является вторичным электрохромным слоем, а второй электрохромный слой является первичным электрохромным слоем;

(b) по меньшей мере один из множества слоев содержит выравнивающий слой, шероховатость верхней поверхности которого меньше шероховатости верхней

15 поверхности слоя, расположенного ниже, контактирующего с нижней поверхностью указанного по меньшей мере одного выравнивающего слоя; и

(c) по меньшей мере впадины слоя, расположенного ниже, заполнены нижней поверхностью по меньшей мере одного выравнивающего слоя.

2. Электрохромное устройство по п. 1, в котором указанный по меньшей мере один

20 выравнивающий слой является частью из:

нижнего прозрачного проводящего слоя;

первого электрохромного слоя;

ионопроводящего слоя;

второго электрохромного слоя и

25 верхнего прозрачного проводящего слоя.

3. Электрохромное устройство по п. 1, в котором указанный по меньшей мере один

выравнивающий слой расположен по меньшей мере на одной или на каждой из:

верхней поверхности подложки и под нижним прозрачным проводящим слоем;

верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя и под первым

30 электрохромным слоем;

верхней поверхности первого электрохромного слоя и под ионопроводящим слоем;

верхней поверхности ионопроводящего слоя и под вторым электрохромным слоем;

верхней поверхности второго электрохромного слоя и под верхним прозрачным

проводящим слоем и

35 верхней поверхности верхнего прозрачного проводящего слоя.

4. Электрохромное устройство по п. 1, в котором шероховатость верхней поверхности

составляет от 1 нм до 300 нм.

5. Электрохромное устройство по п. 1, в котором указанный по меньшей мере один

выравнивающий слой уменьшает по меньшей мере одно из следующего: рассеяние

40 света, мутность, количество точечных дефектов, трещин и электрических коротких замыканий.

6. Электрохромное устройство по п. 1, дополнительно содержащее

противоотражающий слой на верхней поверхности верхнего прозрачного проводящего

слоя.

45 7. Электрохромное устройство по п. 1, в котором по меньшей мере один из слоев

содержит два подслоя разных материалов, а указанный по меньшей мере один

выравнивающий слой расположен между этими двумя подслоями.

8. Электрохромное устройство по п. 1, дополнительно содержащее

противоотражающий слой на верхней поверхности верхнего прозрачного проводящего слоя, причем этот противоотражающий слой содержит по меньшей мере один подслой.

9. Электрохромное устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный по меньшей мере один выравнивающий слой содержит изоляционные материалы, ионопроводящие материалы, электронопроводящие материалы или полупроводниковые материалы.

10. Электрохромное устройство, содержащее множество слоев, в котором каждый из множества слоев представляет собой выравнивающий слой, шероховатость верхней поверхности которого меньше шероховатости верхней поверхности слоя,

10 расположенного ниже, контактирующего с нижней поверхностью указанного по меньшей мере одного выравнивающего слоя.

11. Способ изготовления электрохромного устройства по п. 1, включающий:

создание первого электрохромного слоя на верхней поверхности нижнего прозрачного проводящего слоя, расположенного на подложке;

15 создание ионопроводящего слоя на верхней поверхности первого электрохромного слоя;

создание второго электрохромного слоя на верхней поверхности ионопроводящего слоя и

20 создание верхнего прозрачного проводящего слоя на верхней поверхности второго электрохромного слоя,

причем указанный по меньшей мере один выравнивающий слой создают при помощи по меньшей мере одного метода, выбранного из группы, состоящей из покрытия окунанием, покрытия центрифугированием, электрофореза, покрытия золь-гель методом, струйной печати, покрытия раскатыванием валика, покрытия распылением, спрей-

25 пиролиза, электростатического покрытия, покрытия при помощи вибрирующего сита, покрытия путем создания мениска, покрытия поливом, покрытия обливанием, атомно-слоевого осаждения, распыления, испарения или химического осаждения из газовой фазы.

30

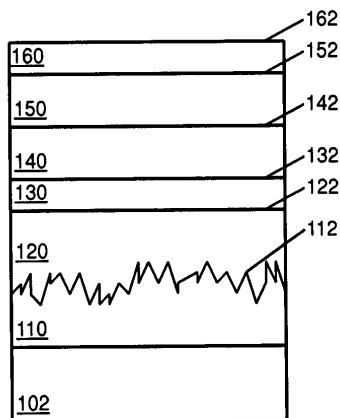
35

40

45

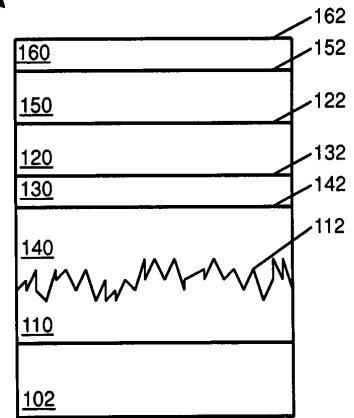
1/4

100a



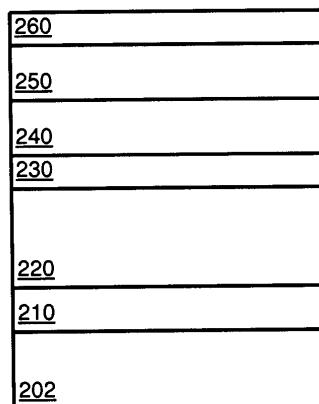
Фиг. 1А

100b



Фиг. 1В

200



Фиг. 2

2/4

300a

<u>360</u>
<u>350</u>
<u>340</u>
<u>330</u>
<u>320</u>
<u>310</u>
<u>302</u>

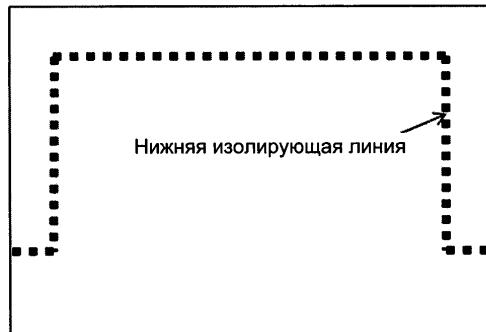
Фиг. 3А

300b

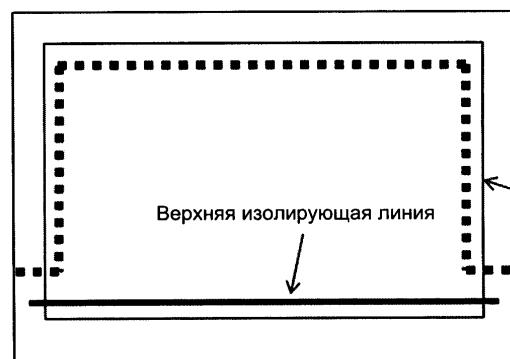
<u>360</u>
<u>350</u>
<u>320</u>
<u>330</u>
<u>340</u>
<u>310</u>
<u>302</u>

Фиг. 3В

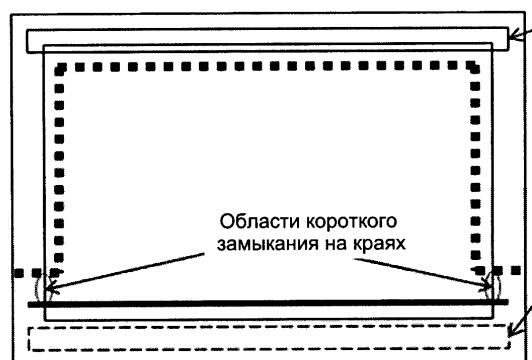
3/4



Фиг. 4А

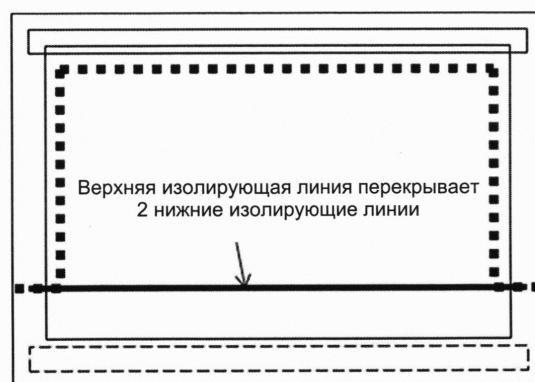


Фиг. 4В

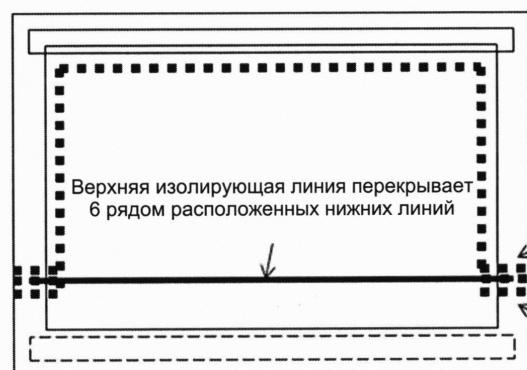


Фиг. 4С

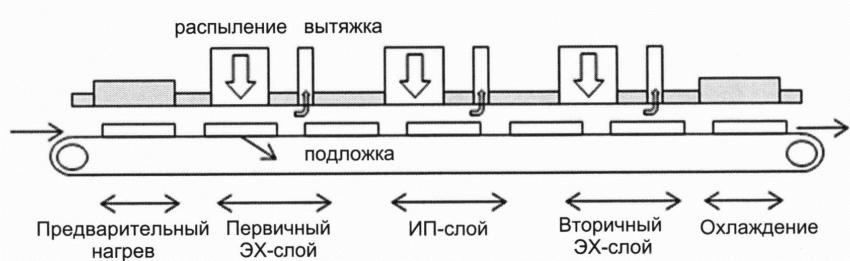
4/4



Фиг. 4Д



Фиг. 4Е



Фиг. 5