(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월23일
(11) 등록번호 10-2014040
(24) 등록일자 2019년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/15 (2019.01) *G02F 1/155* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G02F 1/15 (2019.01)
G02F 1/155 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7030647(분할)
(22) 출원일자(국제) 2011년04월25일
심사청구일자 2018년10월24일
(85) 번역문제출일자 2018년10월23일
(65) 공개번호 10-2018-0118805
(43) 공개일자 2018년10월31일
(62) 원출원 특허 10-2018-7002491
원출원일자(국제) 2011년04월25일
심사청구일자 2018년01월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/033822
(87) 국제공개번호 WO 2011/137080
국제공개일자 2011년11월03일
(30) 우선권주장
12/772,075 2010년04월30일 미국(US)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
US20101654440 A1
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 85 항

(73) 특허권자
뷰, 인크.
미국, 95035 캘리포니아, 밀피타스, 사우스 밀피타스 볼러버드 195
(72) 발명자
왕, 종천
미국, 95035 캘리포니아, 밀피타스, 비컨 드라이브 169
프라단, 안슈
미국, 94538 캘리포니아, 프레몬트, 파이퍼 스트리트 4772
로즈비키, 로버트
미국, 95125 캘리포니아, 산 호세, 엘리지안 플레이스 1167
(74) 대리인
강명구

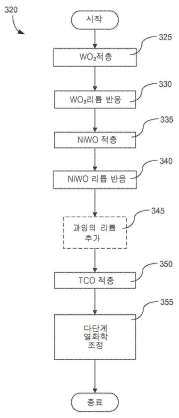
심사관 : 차건숙

(54) 발명의 명칭 **전기변색 디바이스**

(57) 요 약

종래의 전기변색 디바이스는 종종 불량한 신뢰성과 불량한 성능을 나타낸다. 완전히 고체이고 무기물인 물질을 사용하여 개선이 이루어진다. 전기변색 디바이스는 IC 층으로 작용하는 이온 전도성이고 전자 절연성인 계면 영역을 형성하는 것에 의해 제조된다. 일부 방법에서, 이 계면 영역은 전기변색 및 대향 전극 층의 형성 후에 형성된다. 이 계면 영역은 전기변색 및/또는 대향 전극 층의 성분과 함께 이온 전도성이고 전자 절연성인 물질을 포함한다. 전기변색 디바이스의 물질과 마이크로구조는 종래의 디바이스에 비해 성능과 신뢰성에 개선을 제공한다.

대 표 도 - 도3b



(56) 선행기술조사문헌
JP2006235632 A
JP2012523018 A
US20110211247 A1
WO2008154517 A1
WO2009029111 A1
KR1020060092362 A
(30) 우선권주장
12/772,055 2010년04월30일 미국(US)
12/814,279 2010년06월11일 미국(US)
12/814,277 2010년06월11일 미국(US)

명 세 서

청구범위

청구항 1

전기변색 디바이스로서, 상기 전기 변색 디바이스는

(a) 전기변색물질을 포함하는 전기 변색 층,

(b)니켈산화물 기반물질을 포함하는 대향 전극물질 포함하는 대향 전극 층(counter electrode layer), 그리고

(c) 전기 변색 층과 대향 전극 층 사이의 계면 영역으로서, 상기 계면 영역 이 적어도 부분적으로 상기 전기 변색 층의 나머지 부분과 비교하여 산소-풍부한 형태의 전기 변색 물질을 포함하는 전기 변색 층 부분으로부터 형성되거나, 상기 대향 전극 층의 나머지 부분과 비교하여 산소-풍부한 형태의 대향 전극 물질을 포함하는 대향 전극 층 부분으로부터 형성되는, 계면 영역을 포함하는 전기변색 디바이스.

청구항 2

제1항에 있어서, 대향 전극 물질이 니켈 텅스텐 산화물, 니켈 바나듐 산화물, 니켈 크롬 산화물, 니켈 알루미늄 산화물, 니켈 망간 산화물, 니켈 마그네슘 산화물 그리고 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 물질을 포함하는 전기 변색 디바이스.

청구항 3

제1항에 있어서, 대향 전극이 탄탈륨을 더욱 포함하는 전기 변색 디바이스.

청구항 4

제1항에 있어서, 대향 전극이 텅스텐 및/또는 탄탈륨으로 도핑 됨을 특징으로 하는 전기 변색 디바이스.

청구항 5

제1항에 있어서, 전기 변색 물질이 텅스텐 산화물 계 물질, 몰리브덴 산화물 계 물질, 니오븀 산화물 계 물질, 티타늄 산화물 계 물질, 바나듐 산화물 계 물질, 그리고 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 물질을 포함함을 특징으로 하는 전기 변색 디바이스.

청구항 6

제5항에 있어서, 전기 변색 물질이 텅스텐 산화물계 물질을 포함함을 특징으로 하는 전기 변색 디바이스.

청구항 7

제6항에 있어서, 전기 변색 물질이 리튬, 나트륨, 칼륨, 몰리브덴, 니오븀, 바나듐, 티타늄, 그리고 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 물질로 도핑됨을 특징으로 하는 전기 변색 디바이스. ,

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 전기변색 층은 300nm 내지 500nm 두께이며 계면 영역은 10 nm 내지 150nm 두께이고, 그리고 대향 전극 층은 150nm 내지 300nm 두께임을 특징으로 하는 전기 변색 디바이스.

청구항 9

전기변색 디바이스를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은

(a) 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 층 또는 대향 전극 물질을 포함하는 대향 전극 층을 형성하는 단계;

(b) 전기변색 층 또는 대향 전극 층 위에 중간층을 형성하는 단계 - 상기 중간층이, 전기변색 층 또는 대향 전극 층의 나머지 부분과 비교하여 전기변색 물질, 대향 전극 물질, 또는 추가 물질의 산소 풍부 형태를 포함하

며, 상기 추가 물질로는 서로 구분되는 전기 변색 물질 또는 대향 전극 물질을 포함하고, 상기 중간층은 전자적으로 절연되지 않은 상태임-;

(c) 전기 변색 층 그리고 대향 전극 층의 다른 층을 형성하는 단계; 그리고

(d) 중간층 적어도 일부분을 전자적으로 절연되지 않은 상태로부터 전자적으로 절연인 상태로 변환시키는 단계를 포함하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 전기 변색 물질은 텅스텐 산화물임을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, (a) 350㎚ 내지 450㎚의 두께에 도달하기 위해 텅스텐 타깃 그리고 40% 내지 80%의 O_2와 20% 내지 60%의 Ar을 포함하는 제1 스퍼터 가스를 사용하여 텅스텐 산화물을 스퍼터링 함에 의해 전기 변색 층을 형성하고, 전기변색 층의 형성 동안 150℃ 내지 450℃까지, 적어도 간헐적으로 가열하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, (b) 가열 없이 10㎚ 내지 200㎚의 두께에 도달하도록 70% 내지 100%의 O_2 및 0% 내지 30%의 Ar을 포함하는 제2 스퍼터 가스 및 텅스텐 타깃을 이용해 스퍼터링 텅스텐 산화물을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 블라인드 전하(blind charge)가 만족될 때까지 중간 층으로 리튬을 스퍼터링 함을 더욱 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 대향 전극 층이 150㎚ 내지 300㎚ 두께인 NiWO를 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 NiWO이 비정질임을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 16

제9항에 있어서, 대향 전극 층이 탈색되는 때까지 대향 전극 층상으로 리튬을 스퍼터링 함을 더욱 포함하며, 대향 전극 층을 탈색하는 데 필요한 양을 5% 내지 15% 초과하는 리튬의 추가 양을 대향 전극 층 상으로 스퍼터링 함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 17

제9항에 있어서, 투명 전도성 산화물층을 대향 전극 층의 상부로 적층함을 더욱 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 투명 전도성 산화물은 인듐 주석 산화물을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 투명 전도성 산화물을 적층하기 전 또는 후에, 150℃ 내지 450℃로, Ar 하에서 10분 내지 30분 동안 그리고 그 후 O_2 하에서 1분 내지 15분 동안, 상기 형성된 스택 및 가열함을 더욱 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 20

제9항에 있어서, 상기 형성된 스택을 250℃ 내지 350℃에서 20분 내지 40분 동안 공기 중에서 가열함을 더욱 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 21

전기변색 디바이스를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은

텅스텐을 포함하는 타깃을 스퍼터링함으로써 전기변색 층을 적층하고, 스퍼터 가스는 40% 내지 80%의 O_2 및 20% 내지 60%의 Ar을 포함하여 500nm 내지 600nm두께의 WO_3를 생산하도록 하며, WO_3가 적층되는 기판이 전기변색 층의 형성 동안 150℃ 내지 450℃까지, 적어도 간헐적으로 가열되는 단계;

블라인드 전하가 만족될 때까지 전기 변색 층으로 리튬을 스퍼터링하는 단계;

전기 변색 층과 대향 전극 층 사이 절연 층을 먼저 전자적으로 이온 전도시키지 않고 전기 변색 층에 대향 전극 층을 적층시키는 단계 - 상기 대향 전극 층은 NiWO를 포함함-;

대향 전극 층이 표백될 때까지 대향 전극 층에 리튬을 스퍼터링하는 단계; 그리고

전기 변색 층 및 대향 전극 층 모두 또는 이들 중 어느 하나의 구성 성분을 사용하여 형성된, 전기 변색 층과 대향 전극 층 사이에 계면 영역을 형성하는 단계-상기 계면 영역이 이온 전도성이 있으며, 전자적으로 절연임-를 포함하는 전기변색 디바이스를 제조하는 방법.

청구항 22

전기 변색 디바이스를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은:

(i) 화학식 MO_x의 제1 전기 변색 디바이스 물질을 기판에 적층시키고, 이때 M은 금속이고 x의 값은 금속에 대한 산소원소 화학 양론적 양과 동등한 수이며;

(ii) 화학식 NO_y 의 제2 전기 변색 디바이스 물질을 제1 전기 변색 물질 층에 직접 적층시키고, 이때 N은 금속 또는 상이한 금속이고 y의 값은 금속 또는 상이한 금속에 대한 산소원소 화학 양론적 양과 동등한 수이며;

(iii) 대향 전극 물질 층을 제2 전기 변색 물질 층에 직접 적층하고, 상기 대향 전극 물질 층은 니켈 산화물 계 물질, 크롬 산화물 계 물질, 망간 산화물 계 물질, 프루시안 블루 계 물질, 바나듐 산화물 계 물질, 세륨 티타늄 산화물 계 물질, 세륨 티타늄 산화물 계 물질, 세륨 지르코늄 산화물 계 물질, 그리고 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 대향 전극 물질을 포함하며;

(iv) 상기 니켈 산화물 기반 대향 전극 물질에 리튬을 적층하고; 그리고

(v) 제2 전기 변색 물질 층과 상기 대향 전극 물질 층 사이 인터페이스에서 전자적으로 절연성이며 이온적으로 전도성인 물질을 형성함을 포함하는 전기 변색 디바이스 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, (v) 상기 전자적으로 절연이고 이온적으로 전도성 물질을 형성하기 위해 상기 기판을 가열함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 24

제22항에 있어서, 상기 전자적으로 절연이고 이온적으로 전도성 물질이 제2 전기 변색 물질 층 및 대향 전극 물질 층 중 하나 또는 둘 모두를 사용하여 형성됨을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 25

제22항에 있어서, MO_x 및 NO_y 각각이 텅스텐 산화물 계 전기 변색 물질을 포함하며, 상기 대향 전극 물질 층이 니켈 산화물 계 물질을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 26

제22항에 있어서, M 및 N 모두가 텅스텐임을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 27

제22항에 있어서, M은 텅스텐이고, 그리고 N은 니오븀, 실리콘, 탄탈륨, 티타늄, 지르코늄 그리고 세륨으로 구성된 그룹 중에서 선택됨을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 28

제22항에 있어서, 단계 (iii)이 산소 및 불활성 가스 분위기에서 니켈을 포함하는 타깃을 스퍼터링 함을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 29

제22항에 있어서, 단계 (iv)가 불활성 분위기에서 리튬을 스퍼터링 함을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 30

제22항에 있어서, 단계 (v)가 기판을 150ºC 내지 450ºC 사이 온도로 가열함을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 31

제22항에 있어서, 대향 전극 물질 층이 니켈 텅스텐 산화물을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 대향 전극 물질 층이 비정질임을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 33

제31항에 있어서, 대향 전극 물질 층이 탄탈륨을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 34

제33항에 있어서, 대향 전극 물질 층이 비정질임을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 35

제22항에 있어서, 단계 (iv) 이후, 기판상에 투명 전도성 산화물 물질 층을 적층함을 더욱 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 36

제22항에 있어서, 단계 (ii)는 70% 내지 100% 사이 O_2를 포함하는 분위기에서 수행됨을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 37

제22항에 있어서, 단계 (i) 는 150° C 내지 450° C 사이 온도로 기판을 가열함을 더욱 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 38

제22항에 있어서, 대향 전극 물질이 니켈 텅스텐 산화물, 니켈 바나듐 산화물, 니켈 크롬 산화물, 니켈 알루미늄 산화물, 니켈 망간 산화물, 니켈 마그네슘 산화물 그리고 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 물질을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 39

제22항에 있어서, 상기 대향 전극이 텅스텐 및/또는 탄탈륨으로 도핑 됨을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 40

제22항에 있어서, 제1 및 제2 전기 변색 물질 층 중 적어도 하나가 텅스텐 산화물 계 물질, 몰리브덴 산화물 계 물질, 니오븀 산화물 계 물질, 티타늄 산화물 계 물질, 바나듐 산화물 계 물질, 그리고 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 물질을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 41

제22항에 있어서, 제1 및 제2 전기 변색 물질 층 중 적어도 하나가 텅스텐 산화물 계 물질임을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 42

제22항에 있어서, 단계 (i)이 산소 및 불활성 가스의 제1 분위기에서 텅스텐을 포함하는 타깃을 스퍼터링 함을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 43

제22항에 있어서, 단계 (iii)이 산소 및 불활성 가스의 제2 분위기에서 니켈을 포함하는 타깃을 스퍼터링 함을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 44

제22항에 있어서, 단계 (iv)가 불활성 분위기 내에 스퍼터링 리튬을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 45

제22항에 있어서, 단계 (iv)가 기판을 150ºC 내지 450ºC 사이 온도로 가열함을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 46

제22항에 있어서, 제1 및 제2 전기 변색 물질 층 중 적어도 한 층이 텅스텐 몰리브덴 산화물을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 47

제22항에 있어서, 제1 및 제2 전기 변색 물질 층 중 적어도 한 층이 텅스텐 니오븀 산화물을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 48

제22항에 있어서, 제1 및 제2 전기 변색 물질 층 중 적어도 한 층이 텅스텐 바나듐 산화물을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 49

제22항에 있어서, 제1 및 제2 전기 변색 물질 층 중 적어도 한 층이 텅스텐 티타늄 산화물을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 50

제22항에 있어서, 니켈 산화물 계 대향 전극 물질 층이 니켈 텅스텐 산화물을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 51

제50항에 있어서, 상기 대향 전극 물질 층이 비 정질임을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 52

제50항에 있어서, 상기 대향 전극 물질 층이 니켈 및 탄탈륨임을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 53

제52항에 있어서, 상기 대향 전극 물질 층이 비 정질임을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 54

제53항에 있어서, 단계 (iv) 이후, 기판 상에 투명 전도성 산화물 물질 층을 적층함을 더욱 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 55

제42항에 있어서, 산화물 및 불활성 가스의 제1 분위기가 70% 내지 100% 사이 O_2를 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 56

제54항에 있어서, 투명 전도성 산화물 물질 층이 인듐 주석 산화물을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 방법.

청구항 57

통합 적층 시스템을 포함하는 전기변색 디바이스를 제조하기 위한 장치로서,

상기 통합 적층 시스템은

(i) 전기변색 물질을 포함하는 포함하는 전기 변색 층을 적층하도록 구성된 물질 소스를 담고 있는 제1 적층 스테이션;

(iI) 대향 전극 물질을 포함하는 대향 전극 층을 적층하도록 구성된 제2 적층 스테이션; 그리고

(iii) 기판 상에 스택을 순차적으로 적층하는 방식으로 기판을 제1 적층 스테이션 및 제2 적층 스테이션을 통과시키기 위한 프로그램 명령을 포함하는 제어기 - 상기 스택은 전기 변색 층과 대향 전극 층 사이에서 샌드위치된 중간 층을 포함하며, 상기 중간 층은 전자적으로 절연되지 않음-를 포함하며,

제1 적층 스테이션 및 제2 적층 스테이션 어느 하나 또는 모두가 전기 변색 층 또는 대향 전극 층위에 상기 중간층을 적층하도록 구성되며, 상기 중간 층이 전기변색 층 또는 대향 전극 층의 나머지 부분과 비교하여 상기 전기 변색 물질 또는 대향 전극 물질의 산소 풍부 형태를 포함하고, 상기 제1 및 제2 적층 스테이션이 상기 기판을 외부 환경에 노출시키지 않고 한 스테이션에서 다음 스테이션으로 기판을 통과시키도록 직렬로 상호 연결됨을 특징으로 하는 통합 적층 시스템을 포함하는 전기변색 디바이스 제조 장치.

청구항 58

제57항에 있어서, 진공을 파괴함이 없이 하나의 스테이션으로부터 그 다음 스테이션으로 기판을 패스시키도록 동작 가능함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 장치.

청구항 59

제58항에 있어서, 상기 통합된 적층 시스템은 전기변색 층, 중간층 및 대향 전극 층 중 적어도 하나의 층 위에 리튬 포함 물질 소스로부터 리튬을 적층하도록 동작 가능한 하나 이상의 리튬 반응 스테이션을 더욱 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 장치.

청구항 60

제59항에 있어서, 상기 리튬 포함 물질 소스가 하나 이상의 리튬 반응 스테이션 내에 제공된 리튬 타깃을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 장치.

청구항 61

제59항에 있어서, 상기 제어기 그리고 제1 적층 스테이션 및 제2 적층 스테이션이 순차적으로 전기 변색 층을 적층하고, 다음에 중간 층을 적층하며, 다음에 대향 전극 층을 적층함을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 장치.

청구항 62

제61항에 있어서, 상기 제어기가 대향 전극을 적층하기 전에 전기 변색 층 또는 중간 층으로 리튬을 적층하기 위한 프로그램 명령을 더욱 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 장치.

청구항 63

제61항에 있어서, 상기 제어기가 대향 전극 위로 리튬을 적층하기 위한 프로그램 명령을 더욱 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 장치.

청구항 64

제57항에 있어서, 상기 통합 적층 시스템이 72인치×120인치 크기인 건축용 유리 상에 스택을 적층하도록 동작 가능함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 장치.

청구항 65

제64항에 있어서, 상기 통합 적층 시스템이 통합 적층 시스템을 통과하는 동안 수직 방향으로 건축용 유리 기판을 유지하도록 동작 가능한 기판 홀더 및 운반 메커니즘을 더욱 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 장치.

청구항 66

제59항에 있어서, 상기 기판을 외부 환경과 상기 통합 적층 시스템 사이에서 통과시키기 위해 하나 이상의 부하 잠금부(load locks)를 더욱 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 장치.

청구항 67

제66항에 있어서, 제1 적층 스테이션과 제2 적층 스테이션 중 적어도 하나의 스테이션으로부터 하나 이상의 리튬 적층 스테이션을 분리하도록 동작 가능한 적어도 하나의 슬릿 밸브를 더욱 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 장치.

청구항 68

제57항에 있어서, 상기 통합 적층 시스템이 기판을 가열하도록 구성된 하나 이상의 히터 그리고 기판을 냉각시키도록 구성된 하나 이상의 냉각 컴포넌트를 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 장치.

청구항 69

제57항에 있어서, 상기 프로그램 명령이 상기 대향 전극 층을 적층하기 전에 전기 변색 층을 적층하기 위한 명령을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 제조 장치.

청구항 70

(a) 기판;

(b) 상기 기판상의 제1 투명 전도성 산화물 층;

(c) 제1 투명 전도성 산화물 층 상의 스택으로서, 상기 스택이

(i) 전기 변색 물질을 포함하는 전기 변색 층;

(ii) 대향 전극 물질을 포함하는 대향 전극 층을 포함하고, 전기 변색 층 및 대향 전극 층 사이의 이온 전도 및 전기 절연 영역을 포함하지 않는 스택; 그리고

(d) 상기 스택 상부상의 제2 투명 전도성 산화물 층을 포함하며,

전기 변색 물질 및 대향 전극 물질 중 적어도 하나가 리튬을 포함하는 전기 변색 디바이스 프리커서.

청구항 71

제70항에 있어서, 상기 전기 변색 층이 텅스텐 산화물을 포함하고, 상기 대향 전극 층이 니켈 텅스텐 산화물을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 프리커서.

청구항 72

제70항에 있어서, 전기 변색 층이 적어도 대향 전극 층과의 인터페이스에서 화학양론적 산화물 양을 갖는 텅스텐 산화물임을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 프리커서.

청구항 73

제70항에 있어서, 전기 변색 층은 300nm 내지 600nm 사이 두께이고, 대향 전극 층은 150nm 내지 300nm 사이 두께임을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 프리커서.

청구항 74

제70항에 있어서, 상기 전기 변색 물질이 금속 산화물 그리고 불순물을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 프리커서.

청구항 75

제74항에 있어서, 상기 불순물이 몰리브덴, 니오븀, 바나듐, 티타늄 그리고 이들의 조합으로 구성된 그룹 중에서 선택됨을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 프리커서.

청구항 76

제75항에 있어서, 상기 금속 산화물이 텅스텐 산화물, 몰리브덴 산화물, 니오븀 산화물, 티타늄 산화물, 바나듐 산화물, 그리고 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 프리커서.

청구항 77

제76항에 있어서, 상기 금속 산화물이 텅스텐 산화물을 포함하며, 상기 불순물이 몰리브덴임을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 프리커서.

청구항 78

제76항에 있어서, 상기 금속 산화물이 텅스텐 산화물을 포함하며, 상기 불순물이 티타늄임을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 프리커서.

청구항 79

제70항에 있어서, 상기 대향 전극 물질이 니켈 산화물, 니켈 텅스텐 산화물, 니켈 바나듐 산화물, 니켈 크롬 산화물, 니켈 알루미늄 산화물, 니켈 망간 산화물, 니켈 마그네슘 산화물, 크롬 산화물, 망간 산화물, 프루시안 블루, 세륨 티타늄 산화물, 세륨 지르코늄 산화물, 바나듐 산화물, 그리고 이들의 조합으로 구성된 그룹 중에서 선택됨을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 프리커서.

청구항 80

제79항에 있어서, 상기 대향 전극 물질이 탄탈륨 및 텅스텐으로 구성된 그룹으로부터 선택된 불순물을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 프리커서.

청구항 81

제80항에 있어서, 상기 대향 전극 물질이 탄탈륨으로 도핑된 니켈 텅스텐을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 프리커서.

청구항 82

제80항에 있어서, 상기 전기 변색 물질이 몰리브덴 및/또는 티타늄으로 도핑된 텅스텐 산화물을 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 프리커서.

청구항 83

제70항에 있어서, 상기 프리커서가 가열에 의해 전기 변색 디바이스 프리커서가 전기 변색 디바이스로 변환되는 때, 상기 전기 변색 층과 상기 대향 전극 층 사이에서 이온 전도성이며 전기적 절연 영역을 생성하는 구조를 포함함을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 프리커서.

청구항 84

제83항에 있어서, 전기 변색 층이 전기 변색 층의 나머지 부분과 비교하여 산소-풍부한 형태의 전기 변색 물질을 포함하는 한 부분을 포함하거나, 대향 전극 층이 대향 전극 층의 나머지 부분과 비교하여 산소-풍부한 형태의 대향 전극 물질을 포함하는 한 부분을 포함하고, 상기 산소-풍부한 형태의 전기 변색 물질 또는 상기 산소-풍부한 형태의 대향 전극 물질이 전기 변색 층과 대향 전극 층 사이에 이온 전도성이며 전기적 절연 영역에 대한 프리커서임을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 프리커서.

청구항 85

제84항에 있어서, 상기 산소-풍부한 부분이 상기 전기 변색 층 내에 그리고 상기 대향 전극 층에 인접하여 제공됨을 특징으로 하는 전기변색 디바이스 프리커서.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 출원에 대한 상호 참조**

[0002] 본 출원은 그 전체 내용이 본 명세서에 참조 문헌으로 병합된, 2010년 4월 30일에 각각 출원된 미국 출원 제12/772,055호 및 제12/772,075호 및 2010년 6월 11일에 각각 출원된 미국 출원 제12/814,277호 및 제12/814,279호의 이익을 주장하고 이의 우선권을 주장한다.

배 경 기 술

[0003] 전기변색성은 물질이 일반적으로 전압 변화를 받는 것에 의해 상이한 전자 상태에 놓일 때 광학 상태에 가역적인 전기화학적으로 조정되는 변화를 나타내는 현상이다. 광학 특성은 일반적으로 컬러, 투과율, 흡수율 및 반사율 중 하나 이상이다. 하나의 잘 알려진 전기변색 물질은 예를 들어 텅스텐 산화물(WO_3)이다. 텅스텐 산화물은 청색에 투명한 컬러 전이가 전기화학 환원에 의하여 일어나는 음극 전기변색 물질이다.

[0004] 전기변색 물질은 예를 들어, 윈도우와 미러에 병합될 수 있다. 이 윈도우와 미러의 컬러, 투과율, 흡수율 및/또는 반사율은 전기변색 물질에 변화를 야기하는 것에 의해 변화될 수 있다. 전기변색 물질의 하나의 잘 알려진 응용은 예를 들어 일부 차량에 있는 후방 미러이다. 이들 전기변색 후방 미러에서 미러의 반사율은 다른 차량의 헤드라이트가 운전자의 주의를 산만하게 하지 않도록 밤에는 변경된다.

[0005] 전기변색이 1960년대에 발견되었으나, 전기변색 디바이스는 여전히 불운하게도 여러 문제를 나타내며 그 완전한 상업적인 잠재성을 실현하지 못하였다. 전기변색 기술, 장치 및 이를 제조 및/또는 사용하는 관련된 방법의 개선이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0006] 일반적인 전기변색 디바이스는 전기변색("EC": electrochromic) 전극 층과 대향 전극("CE": counter

electrode) 층을 포함하며, 이들 층들은 전자(electron)에 대해서는 매우 저항적이고 이온(ion)에 대해서는 매우 전도성인 이온 전도성("IC": ionically conductive) 층에 의해 분리되어 있다. 다시 말해, 이온 전도성 층은 이온의 수송은 가능하게 하지만 전자의 흐름은 차단한다. 종래에 이해되는 바와 같이 이온 전도성 층은 그리하여 전기변색 층과 대향 전극 층 사이에 단락을 방지한다. 이온 전도성 층은 전기변색 전극 및 대향 전극이 전하를 보유하게 하여 이에 의해 탈색 또는 컬러 상태(bleached or colored states)를 유지하게 한다. 종래의 전기변색 디바이스에서 구성 요소들은 전기변색 전극과 대향 전극 사이에 샌드위치된 이온 전도성 층을 가지는 스택을 형성한다. 이들 3개의 스택 구성 요소들 사이에 경계는 조성물 및/또는 마이크로구조의 급격한 변화에 의해 한정된다. 따라서, 디바이스는 2개의 급격한 인터페이스를 가지는 3개의 별개의 층을 구비한다.

[0007] 상당히 놀랍게도, 본 발명자는 고품질의 전기변색 디바이스들이 이온 전도성이고 전자 절연성인 층을 적층함이 없이 제조될 수 있다는 것을 발견하였다. 특정 실시예에 따라 대향 전극과 전기변색 전극은 이온 전도성 층을 별도로 적층함이 없이 종종 직접 접촉하며 서로 바로 인접하게 형성된다. 여러 제조 공정 및/또는 물리적 또는 화학적 메커니즘은 접촉하는 전기변색 및 대향 전극 층들 사이에 계면 영역을 생성하며, 이 계면 영역은 종래 디바이스에서 이온 전도성이고 전자 절연성인 층의 적어도 일부 기능을 수행하는 것으로 믿어진다. 계면 영역을 형성하는 키일 수 있는 특정 메커니즘은 아래에 설명된다.

[0008] 계면 영역은, 반드시 그렇지는 않지만 일반적으로, 조성물 및/또는 상이한 상으로 표시된 적어도 2개의 이산 구성 요소를 포함하는 이종 구조를 가진다. 나아가, 계면 영역은 이들 2개 이상의 이산 구성 요소에서 구배(gradient)를 포함할 수 있다. 이 구배는 예를 들어, 가변적인 조성물, 마이크로구조, 저항율, 불순물 농도(예를 들어, 산소 농도) 및/또는 화학량론을 제공할 수 있다.

[0009] 상기 발견에 더하여, 본 발명자는 디바이스의 신뢰성을 개선시키기 위하여, 전기변색 디바이스의 2개의 층, 전기변색(EC) 층 및 대향 전극(CE) 층은 한정된 양의 리튬을 포함하도록 각각 제조될 수 있다는 것을 발견하였다. 추가적으로, 전기변색 디바이스의 일부 구성 요소의 물질과 형태 및/또는 마이크로구조를 주의깊게 선택하면 성능과 신뢰성을 개선시킬 수 있다. 일부 실시예에서, 디바이스의 모든 층은 완전히 고형이고 무기질이다.

[0010] 상기 관찰과 발견과 일치하게, 본 발명자는 EC-IC-CE 스택의 형성이 종래의 순서, EC→IC→CE 또는 CE→IC→EC로 수행될 필요가 없고 오히려 IC 층으로 기능하는 이온 전도성이고 전자 절연성 영역이 전기변색 층과 대향 전극 층을 형성한 후에 형성될 수 있다는 것을 발견하였다. 즉, EC-CE(또는 CE-EC) 스택이 제일 먼저 형성된 후에, IC 층의 일부 목적을 제공하는 계면 영역이 층들의 계면에서 EC 층과 CE 층 중 하나의 층이나 둘 모두의 층들의 구성 요소를 사용하여 EC 층과 CE 층 사이에 형성된다. 본 발명의 방법은 하나 이상의 공정 단계를 제거하는 것에 의해 제조 복잡성과 비용을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 개선된 성능 특성을 나타내는 디바이스를 제공한다.

[0011] 따라서, 본 발명의 일 측면은 전기변색 디바이스를 제조하는 방법이며, 상기 방법은, 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 층을 형성하는 단계; 상기 전기변색 층과 상기 대향 전극 층 사이에 이온 전도성이고 전자 절연성인 층을 제일 먼저 제공함이 없이 전기변색 층과 접촉하게 대향 전극 층을 형성하는 단계; 및 상기 전기변색 층과 상기 대향 전극 층 사이에 실질적으로 이온 전도성이고 실질적으로 전자 절연성인 계면 영역을 형성하는 단계를 포함한다. 전기변색 층과 대향 전극 층은, 반드시 그런 것은 아니지만 일반적으로, 계면 영역보다 더 전자 전도성이지만 일부 전자 저항성인 특성을 구비할 수 있는 하나 이상의 물질로 만들어진다. 계면 영역은 EC 층 및/또는 CE 층의 구성 요소 물질을 포함할 수 있고, 일부 실시예에서, EC 층과 CE 층은 계면 영역의 구성 요소 물질을 포함한다. 일 실시예에서, 전기변색 층은 WO_3을 포함한다. 일부 실시예에서, EC 층은 WO_3을 포함하고, CE 층은 니켈 텅스텐 산화물(NiWO)을 포함하며, IC 층은 리튬 텅스테이트(tungstate)(Li_2WO_4)를 포함한다.

[0012] 전기변색 층의 적어도 일부분을 적층하는 동안 가열이 수행될 수 있다. EC 층이 WO_3을 포함하는 일 실시예에서, 가열은 실질적으로 다결정 마이크로구조를 가지는 EC 층을 형성하기 위하여 스퍼터링을 통한 일련의 적층들 각각 후에 수행된다. 일 실시예에서, 전기변색 층은 약 300㎚ 내지 약 600㎚ 두께이지만, 이 두께는 EC-CE 스택의 적층 후에 계면 영역의 형성을 고려하는 원하는 결과에 따라 변할 수 있다. 일부 실시예에서, WO_3은 실질적으로 다결정이다. 일부 실시예에서 WO_3의 산소가 풍부한 층이 계면 영역에 프리커서(precursor)로서 사용될 수 있다. 다른 실시예에서 WO_3 층은 층에서 산소의 농도가 변하는 그레이디드 층(graded layer)이다. 일부 실시예에서, 리튬은 전기변색 전이를 구동하는데 선호되는 이온 종이고 스택이나 층의 리튬 반응 프로토콜(lithiation protocols)이 설명된다. 형성 파라미터 및 층 특성의 상세사항이 이후 보다 상세히 설명된다.

[0013] 본 발명의 다른 측면은 전기변색 디바이스를 제조하는 방법이며, 상기 방법은 (a) 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 층 또는 대향 전극 물질을 포함하는 대향 전극 층을 형성하는 단계; (b) 전기변색 층 또는 대향 전극 층 위에 중간 층을 형성하는 단계로서, 상기 중간 층은 전기변색 물질, 대향 전극 물질 및 추가적인 물질 중 적어도 하나의 물질의 산소가 풍부한 형태를 포함하며, 상기 추가적인 물질은 별개의 전기변색 및/또는 대향 전극 물질을 포함하고, 상기 중간 층은 실질적으로 전자 절연성이 아닌 것인, 중간층을 형성하는 단계; (c) 상기 전기변색 층과 대향 전극 층 중 다른 하나의 층을 형성하는 단계; 및 (d) 상기 중간 층 중 적어도 일부분이 실질적으로 전자 절연성이고 실질적으로 이온 전도성이 되게 하는 단계를 포함한다. 본 방법을 위한 형성 파라미터와 층 특성의 상세사항은 또한 이하에서 보다 상세히 설명된다.

[0014] 다른 실시예에서, 실질적으로 전자 절연성이고 이온 전도성인 영역은 리튬의 존재에서 전기변색 또는 대향 전극 층의 초화학량론적인 산소 형태(superstoichiometric oxygen form)를 가열한 결과 전기변색 또는 대향 전극 층을 형성한 후에 이 층 위에 형성된다. 전기변색 또는 대향 전극 층 중 다른 층은 이렇게 형성된 실질적으로 전자 절연성이고 이온 전도성 영역 후에 그리고 그 층 위에 형성된다. 일 실시예에서, 전기변색 층이 예를 들어 그 위에 투명한 전도성 산화물을 가지는 유리 기판 위에 제일 먼저 형성된다. 전기변색 층은 산소가 화학량론적이거나 부화학량론적(substoichiometric)인 금속 산화물의 제1 하부 층과, 산소가 초화학량론적인 상부 층을 구비할 수 있으며 또는 전기변색 층은 적어도 초화학량론적인 상부 부분을 가지는 그레이디드 조성물일 수 있다. 초화학량론적인 금속 산화물은 리튬에 노출되고 실질적으로 전자 절연성이고 이온 전도성인 영역을 형성하도록 가열된다. 대향 전극은 기능하는 전기변색 스택의 제조의 일부분으로 그 위에 형성된다. 이들 방법에 대한 상세사항은 아래에 설명된다.

[0015] 다른 실시예에서, 실질적으로 전자 절연성이고 이온 전도성인 계면 영역이 전기변색 또는 대향 전극 층의 초화학량론적인 산소 형태를 리튬에 노출시킨 결과 전기변색 또는 대향 전극 층을 형성하고 이어서 전기변색 또는 대향 전극 층 중 다른 층을 형성한 후에 형성된다. 즉, 제2 전극을 형성하는 동안, 리튬 플럭스는 (리튬에 노출된) 제1 형성된 전극 층으로부터 제2 형성된 또는 형성하는 전극 층으로 구동된다. 이 리튬 플럭스는 실질적으로 전자 절연성이고 이온 전도성인 계면 영역의 형성을 구동하는 것으로 믿어진다. 일례에서, 전기변색 층이 예를 들어 그 위에 투명한 전도성 산화물을 가지는 유리 기판 위에 제일 먼저 형성된다. 전기변색 층은 산소가 화학량론적이거나 부화학량론적인 금속 산화물의 제1 하부 층과, 산소가 초화학량론적인 상부 층을 구비할 수 있으며 또는 전기변색 층은 적어도 초화학량론적인 상부 부분을 가지는 그레이디드 조성물일 수 있다. 초화학량론적인 금속 산화물은 리튬, 예를 들어 스퍼터링 리튬에 노출된다. 대향 전극은 그 위에 형성되며, 여기서 전술된 리튬 플럭스는 전기변색 층과 대향 전극 층 사이에 실질적으로 전자 절연성이고 이온 전도성인 계면 영역을 형성한다. 이들 방법에 대한 상세 사항은 아래에 설명된다.

[0016] 본 발명의 다른 측면은 전기변색 디바이스를 제조하는 장치이며, 상기 장치는, (i) 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 층을 적층하도록 구성된 물질 소스를 포함하는 제1 적층 스테이션; 및 (ii) 대향 전극 물질을 포함하는 대향 전극 층을 적층하도록 구성된 제2 적층 스테이션을 구비하는 통합된 적층 시스템; 및 기판 위에 순차적으로 스택을 적층하는 방식으로 제1 및 제2 적층 스테이션을 통해 기판을 패스(pass)시키기 위한 프로그램 명령을 포함하는 제어기를 포함하며, 상기 스택은 전기변색 층과 대향 전극 층 사이에 샌드위치된 중간 층을 구비하며, 제1 적층 스테이션과 제2 적층 스테이션 중 어느 하나 또는 둘 모두는 또한 전기변색 층 또는 대향 전극 층 위에 중간 층을 적층하도록 더 구성되며 그리고 상기 중간 층은 전기변색 물질 또는 대향 전극 물질의 산소가 풍부한 형태를 포함하며, 그리고 상기 제1 및 제2 적층 스테이션은 직렬로 상호 연결되고 외부 환경에 기판을 노출함이 없이 하나의 스테이션으로부터 그 다음 스테이션으로 기판을 패스시키도록 동작가능하다. 일 실시예에서, 본 발명의 장치는 진공을 파괴함이 없이 하나의 스테이션으로부터 그 다음 스테이션으로 기판을 패스시키도록 동작가능하고, 전기변색 디바이스의 하나 이상의 층 위에 리튬 포함 물질 소스로부터 리튬을 적층하도록 동작가능한 하나 이상의 리튬 반응 스테이션을 포함할 수 있다. 본 발명의 장치는 이온 전도성 층을 제조하기 위해 별도의 타깃을 구비할 필요가 없다.

[0017] 본 발명의 다른 측면은 (a) 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 층; (b) 대향 전극 물질을 포함하는 대향 전극 층; 및 (c) 전기변색 층과 대향 전극 층 사이에 계면 영역을 포함하며, 상기 계면 영역은 전자 절연성이고 이온 전도성인 물질과, 전기변색 물질, 대향 전극 물질 및 추가적인 물질 중 적어도 하나의 물질을 포함하고, 상기 추가적인 물질은 별개의 전기변색 및/또는 대향 전극 물질을 포함하는 것인, 전기변색 디바이스이다. 일부 실시예에서, 추가적인 물질은 포함되지 않고; 이들 실시예에서 계면 영역은 전기변색 물질과 대향 전극 물질 중 적어도 하나의 물질을 포함한다. 계면 영역의 조성과 형태 및/또는 마이크로구조에서의 변화는 본 명세서에서 보다 상세히 설명된다. 본 명세서에서 설명된 전기변색 디바이스는 윈도우, 일 실시예에서 건축용 유리 스케일 윈

도우에 병합될 수 있다.

[0018] 본 발명의 이들 및 다른 특징과 이점은 연관된 도면을 참조하여 이하에서 보다 상세히 설명된다.

도면의 간단한 설명

[0019] 이하 상세한 설명은 도면과 연계하여 고려될 때 보다 완전히 이해될 수 있을 것이다.

도 1a는 전기변색 디바이스 스택의 종래의 형성을 도시한 개략적인 단면도;

도 1b는 종래의 전기변색 스택에서 EC, IC 및 CE 층의 조성을 도시한 그래프;

도 2a 내지 도 2c는 본 발명의 전기변색 디바이스를 위한 대표적인 구성 요소의 조성을 나타내는 그래프;

도 3a 및 도 3b는 본 발명의 실시예에 따른 공정 흐름도;

도 4a 내지 도 4c는 본 발명의 특정 실시예에 따라 전기변색 디바이스의 형성을 도시한 개략 단면도;

도 5는 본 발명의 통합된 적층 시스템의 사시도;

도 6은 본 발명의 실시예에 따라 전기변색 스택의 형성 동안 공정 파라미터와 종료점 판독값을 상관시키는 방법을 도시한 그래프;

도 7 및 도 8a 내지 도 8c는 본 발명의 실시예에 따른 방법을 사용하여 만들어진 전기변색 디바이스의 실제 단면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 도 1a는 종래의 전기변색 디바이스 스택(100)을 도시한 개략적인 단면도이다. 전기변색 디바이스(100)는 기판(102), 전도성 층(CL)(104), 전기변색(EC) 층(106), 이온 전도성(IC) 층(108), 대향 전극(CE) 층(110), 및 전도성 층(CL)(112)을 포함한다. 요소(104, 106, 108, 110, 및 112)들은 집합적으로 전기변색 스택(114)이라고 언급된다. 일반적으로, CL 층은 투명한 전도성 산화물로 만들어지고 일반적으로 "TCO" 층이라고 언급된다. TCO 층이 투명하므로, EC-IC-CE 스택의 컬러링 동작은 TCO 층을 통해 관찰가능하여, 예를 들어, 가역적으로 쉐이딩(shading)하기 위한 윈도우에 이 디바이스를 사용할 수 있게 한다. 전기변색 스택(114) 양단에 전기 전위를 인가하도록 동작가능한 전압 소스(116)는 예를 들어 탈색 상태(즉, 투명한 상태)로부터 컬러 상태로 전기변색 디바이스를 전이하게 한다. 층들의 순서는 기판에 대하여 역전될 수 있다. 즉, 층들은 이하의 순서, 즉 기판, 투명한 전도성 층, 대향 전극 층, 이온 전도성 층, 전기변색 물질 층 및 (다른) 투명한 전도성 층의 순서일 수 있다.

[0021] 도 1a를 다시 참조하면, 전기변색 스택을 제조하는 종래의 방법에서 개개 층들은 도 1a의 좌측에 개략적으로 도시된 순차적인 포맷으로 서로 상하로 적층된다. 즉, TCO 층(104)은 기판(102) 위에 적층된다. 이후 EC 층(106)이 TCO(104) 위에 적층된다. 이후 IC 층(108)이 EC 층(106) 위에 적층되고 이어서 IC 층(108) 위에 CE 층(110)이 적층되고, 마지막으로 CE 층(110) 위에 TCO 층(112)이 적층되어 전기변색 디바이스(100)를 형성한다. 물론, 단계들의 순서는 "역전된" 스택을 만들기 위해 역전될 수 있으나, 종래의 방법에서는 IC 층은 EC 층 위에 적층되고 이어서 IC 층 위에 CE 층이 적층되거나 IC 층이 CE 층 위에 적층되고 이어서 IC 층 위에 EC 층이 적층되는 것이 필요하다는 것이 포인트이다. 스택에서 물질의 층들 사이에 전이는 급격하다.

[0022] 상기 과정에서 하나의 주목할만한 문제는 IC 층을 형성하는데 필요한 공정이다. 일부 사전 접근에서 이것은 EC 층과 CE 층을 형성하는데 사용되는 CVD 또는 PVD 공정에 통합되기 어려운 졸 겔 공정에 의해 형성된다. 나아가, 졸 겔 및 다른 액체 기반 공정에 의해 생성된 IC 층은, 디바이스의 품질을 감소시키고 예를 들어 스크라이빙에 의해 제거될 필요가 있는 결함을 받기 쉽다. 다른 접근에서 IC 층은 제조하고 사용하기에 곤란할 수 있는 세라믹 타깃으로부터 PVD에 의해 적층된다.

[0023] 도 1b는 도 1a의 전기변색 스택, 즉 층(106, 108 및 110), 즉 EC, IC 및 CE 층에서 물질 % 조성 대 위치를 도시한 그래프이다. 언급된 바와 같이, 종래의 전기변색 스택에서, 스택에 있는 물질의 층들 사이의 전이는 급격하다. 예를 들어, EC 물질(106)은 인접한 IC 층으로 조성이 넘어가는 일이 거의 없거나 전혀 없이 별개의 층으로 적층된다. 이와 유사하게, IC 물질(108)과 CE 물질(110)이 인접한 층으로 넘어가는 일이 거의 없거나 전혀 없이 조성이 구별된다. 따라서, 물질은 급격한 계면을 가지고 (아래 설명된 CE 물질의 특정 조성을 제외하고는) 실질적으로 균일하다. 종래의 지식은 3개의 층들 각각이 스택을 형성하는데 별개로 균일하게 적층된 평활한 층

으로 배치되어야 한다는 것이다. 각 층 사이의 계면은 계면에 있는 각 층으로부터 물질들이 상호 혼합이 거의 없는 "클린(clean)"이어야 한다.

[0024] 이 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자라면 도 1b가 이상적인 도면이라는 것과 실제적으로는 층 계면에서 물질이 어느 정도 혼합하는 일이 불가피하게 존재한다는 것을 인식할 수 있을 것이다. 종래의 제조 방법에서 포인트는 이러한 혼합이 의도되지 않은 것이고 최소화되어야 한다는 것이다. 본 발명자는 IC 층으로 기능하는 계면 영역이 형성될 수 있는데 이 계면 영역은 설계에 의해 하나 이상의 전기 변색 및/또는 대향 전극 물질의 상당한 양을 포함하는 것이라는 것을 발견하였다. 이것은 종래의 제조 방법으로부터 근본적으로 벗어난 것이다.

[0025] 전술된 바와 같이, 본 발명자는 EC-IC-CE 스택의 형성이 종래의 순서, EC→IC→CE 또는 CE→IC→EC로 수행될 필요가 없고 오히려 이온 전도성 층으로 기능하는 계면 영역이 전기변색 층과 대향 전극 층을 적층한 후에 형성될 수 있다는 것을 발견하였다. 즉, EC-CE(또는 CE-EC) 스택이 제일 먼저 형성되고 이후 IC 층의 적어도 일부 기능을 소유할 수 있는 계면 영역이 층들의 계면에서 층들(그리고 또는 일부 실시예에서 다른 전기변색 또는 대향 전극 물질) 중 하나 또는 둘 모두의 구성 요소를 사용하여 EC 층과 CE 층 사이에 형성된다. 일부 실시예에서, 상부 층을 포함할 수 있는 초화학량론적인 부분을 포함하는 EC 또는 CE가 형성되고 이후 리튬에 노출되고 가열되어 이온 전도성이고 실질적으로 전자 절연성인 영역을 형성하고 이어서 EC 와 CE 중 다른 것이 형성된다. 이온 전도성이고 실질적으로 전자 절연성인 영역은 EC와 CE 사이에 계면 영역으로 기능한다. 다른 실시예에서, 초화학량론적인 부분 또는 상부 층을 포함하는 EC 또는 CE가 형성되고 이후 예를 들어 스퍼터링 리튬을 통해 리튬에 노출된다. EC와 CE 중 다른 것이 그 위에 형성된다. 제2 전극을 형성하는 것은 제1 형성된 전극으로부터 리튬 플럭스를 제2 전극을 향해 구동하는 것으로 믿어진다. 이어서, 리튬의 이 플럭스는 EC 층과 CE 층 사이에 이온 전도성이고 실질적으로 전자 절연성인 계면 영역의 형성을 구동한다. 계면 영역은 실질적으로 이온 전도성이고 실질적으로 전자 절연성이므로 종래의 IC 층의 적어도 일부 기능을 제공한다. 그러나, 전술된 계면 영역은 종래에 허용된 누설 전류보다 더 높을 수 있으나 이 디바이스는 그럼에도 불구하고 우수한 성능을 보여준다는 것이 주목되어야 한다.

[0026] 일 실시예에서, 전기변색 층은 상기 전기 변색 층의 나머지 부분과 비교하여 산소가 풍부한 영역을 가지게 형성되고 이 산소가 풍부한 영역은 대향 전극 층이 적층된 후에 후속하는 공정시에 IC 층으로 기능하는 계면 영역 또는 층으로 변환된다. 일부 실시 예에서, 전기변색 물질의 산소가 풍부한 형태를 포함하는 별개의 층이 EC 층과 CE 층 사이에 IC 층으로 기능하는 계면 층을 (궁극적으로) 형성하는데 사용된다. 다른 실시 예에서, 대향 전극 물질은 상기 대향 전극 층의 나머지 부분과 비교하여 산소가 풍부한 형태를 포함하는 별개의 층이 (궁극적으로) EC 층과 CE 층 사이에 IC 층으로 기능하는 계면 영역을 형성하는데 사용된다. 산소가 풍부한 CE 층의 전부나 일부는 계면 영역으로 변환된다. 또 다른 실시예에서, 대향 전극 물질의 산소가 풍부한 형태와 전기변색 물질의 산소가 풍부한 형태를 포함하는 별개의 층이 (궁극적으로) EC 층과 CE 층 사이에 IC 층으로 기능하는 계면 영역을 형성하는데 사용된다. 다시 말해, 상기 산소가 풍부한 물질의 일부나 전부는 IC 층으로 기능하는 계면 영역에 프리커서로 기능한다. 본 발명의 방법은 공정 단계를 감소시킬 뿐만 아니라 개선된 성능 특성을 보여주는 전기변색 디바이스를 제조할 수 있다.

[0027] 언급된 바와 같이, 계면 영역에 있는 EC 및/또는 CE 층의 일부는 IC 층의 하나 이상의 기능, 특히 이온에 대해서는 높은 전도성을 제공하고 전자에 대해서는 높은 저항성을 제공하는 물질로 변환된다. 계면 영역에 있는 IC 기능 물질은 예를 들어 전도성 양이온의 염, 예를 들어 리튬 염일 수 있다.

[0028] 도 2a, 도 2b, 및 도 2c는 전기변색 디바이스 스택의 3개의 가능한 예(각각은 EC 층, CE 층 및 IC 층으로 작용하는 계면 영역을 포함한다)의 조성 그래프를 도시하며, 여기서 EC 물질은 텅스텐 산화물(여기서 WO_3으로 표시되어 있으나 이것은 WO_x를 포함하는 것을 의미하고, 여기서 x는 약 2.7 내지 약 3.5이며, 일 실시예에서, x는 약 2.7 내지 약 2.9임)이며, CE 물질은 니켈 텅스텐 산화물(NiWO)이고, 계면 영역은 기본적으로 리튬 텅스테이트(여기서 Li_2WO_4로 표시되어 있으나, 다른 실시예에서 계면 영역은 약 0.5 내지 약 50(원자)% Li_2O, 약 5 내지 약 95% Li_2WO_4, 및 약 5 내지 약 70% WO_3의 나노 복합물이다)를 포함하고 EC 및/또는 CE 물질을 일정 양 포함한다. 더 일반적인 용어로, 계면 영역은, 반드시 그런 것은 아니지만 일반적으로, 계면 영역의 폭 위의 농도에 따라 위상이나 조성이 변하는 상이한 위상 및/또는 조성으로 표시되는 적어도 2개의 이산 구성 요소를 포함하는 이종 구조를 구비한다. 이 때문에 IC 층으로 기능하는 계면 영역은 종종 본 명세서에서 "구배 영역", "이종 IC 층" 또는 "분산된 IC 층"으로 언급된다. 도 2a, 도 2b 및 도 2c에서 도시된 것은, 특정 물질 면에서 설명되었으나, 보다 일반적으로 본 발명의 전기변색 디바이스를 위한 임의의 적절한 물질의 조성 변동을 나타낸다.

[0029] 도 2a는 EC 물질은 IC 층으로 기능하는 계면 영역의 상당한 구성 요소인 반면, CE 물질은 상당한 구성 요소가 아닌 것인 본 발명의 전기변색 스택을 도시한다. 도 2a를 참조하면, 원점에서 시작해서 x 축을 따라 좌측으로부터 우측으로 이동하면서, 실질적으로 모두 텅스텐 산화물인 EC 물질(WO_3)의 일부분이 EC 층으로 기능하는 것을 볼 수 있다. 계면 영역에 전이가 있는데 이 전이에서는 점진적으로 더 적은 텅스텐 산화물이 있고 이에 대응하여 점진적으로 더 많은 리튬 텅스테이트가 있는데 이는 텅스텐 산화물의 일부 소량을 가지는 실질적으로 모두 리튬 텅스테이트인 부분이 있는 계면 영역의 종료 부근까지 그리고 그 종료까지 그러하다. EC 층으로부터 계면 영역으로 전이는 실질적으로 모두 텅스텐 산화물과 최소량의 리튬 텅스테이트의 조성으로 구분(demarked)되지만, 이 전이는 종래의 디바이스에서와 같이 급격하지 않은 것이 분명하다. 이 예에서, 물질이 IC 층의 적어도 일부 기능, 예를 들어 이온 전도와 전자 절연을 수행할 수 있을 만큼 충분한 양의 리튬 텅스테이트를 조성이 가지는 경우 전이가 효과적으로 발생하기 시작한다. 명백히, 실질적으로 리튬 텅스테이트이고 CE 층에 훨씬 더 가까운 이 조성은 리튬 텅스텐이 이들 특성을 나타내는 것으로 알려져 있으므로 IC 층의 기능을 수행한다. 그러나, 또한 계면 영역의 다른 부분에 일부 IC 층 기능이 있다. 본 발명자는 이 "이종 IC 층"이 급격한 전이를 가지는 종래의 디바이스에 비해 전기변색 디바이스의 스위칭 특성과 아마도 열적 사이클 안정성을 개선시킨다는 것을 발견하였다. 이 예에서 CE 층은 활성 물질로서 기본적으로 니켈 텅스텐 산화물을 포함하며 계면 영역의 에지에서 니켈 텅스텐 산화물 조성으로 상대적으로 급격한 전이를 가진다. 이러한 계면 영역을 가지는 스택을 만드는 방법은 이하에서 보다 상세히 설명된다.

[0030] 예를 들어, 도 2a에서 니켈 텅스텐 산화물 CE 층이 약 20% 리튬 텅스테이트를 가지는 것으로 도시되어 있는 것이 주목되어야 한다. 이론에 구애되지 않는다면 니켈 텅스텐 산화물 CE 층은 CE 층에 적절히 우수한 이온 전도성을 부여하는 리튬 텅스테이트의 쉘이나 매트릭스에 의해 둘러싸인 니켈 산화물 코어 또는 입자로 존재하며, 이에 의해 전기변색 스택의 동작 동안 CE 층의 전기변색 전이를 도와주는 것으로 믿어진다. CE 층에서 리튬 텅스테이트의 정확한 화학량론은 실시예마다 상당히 변할 수 있다. 일부 실시예에서, CE 층에는 일부 텅스텐 산화물이 또한 있을 수 있다. 또한 리튬 이온이 IC 층으로 기능하는 계면 영역을 통해 EC 층과 CE 층으로 그리고 EC 층과 CE 층으로부터 리튬 이온이 이동하므로, 예를 들어 도 2a에 도시된 바와 같이 EC 층에는 리튬 텅스테이트의 상당한 양이 있을 수 있다.

[0031] 도 2b는 CE 물질이 IC 층으로 기능하는 계면 영역의 상당한 구성 요소인 반면, EC 물질은 상당한 구성 요소가 아닌 것인 본 발명의 전기변색 스택을 도시한다. 도 2b를 참조하면, 원점에서 시작해서 x 축을 따라 좌측으로부터 우측으로 이동하면서, 이 경우에 실질적으로 모두 텅스텐 산화물인 EC 물질이 EC 층으로 기능하는 것을 볼 수 있다. 텅스텐 산화물의 경우 거의 없으나 상당한 양의 리튬 텅스테이트와 적어도 일부 니켈 텅스텐 산화물(CE) 물질)이 있는 계면 영역에 급격한 전이가 있다. 계면 영역의 조성은 x 축을 따라 변하는데 리튬 텅스텐이 점진적으로 점점 더 적어지고 이에 대응하여 니켈 텅스텐 산화물은 점점 더 많아진다. 계면 영역으로부터 CE 층으로 전이는 약 80% 니켈 텅스텐 산화물과 약 20%의 리튬 텅스테이트의 조성에서 임의로 구분되어 있으나, 이것은 그레이디드 조성물에 전이가 발생하는 것을 나타내는 일례일 뿐이다. 계면 영역은 스택을 통해 더 진행할 때 조성물에 추가적인 변화가 전혀 일어나지 않거나 거의 일어나지 않을 때 종료하는 것으로 볼 수 있다. 나아가, 전이는 물질이 더 이상 별개의 IC 층이 작용할 수 있는 적어도 일부 기능을 수행하지 않을 만큼 충분한 양의 니켈 텅스텐 산화물을 가지는 경우에 효과적으로 종료한다. 명백히, 조성이 80%를 초과하는 니켈 텅스텐 산화물이 있는 경우 구분된 CE 층에 훨씬 더 가까운 조성이 CE 층의 기능을 수행한다. 마찬가지로, 리튬 텅스텐이 상당한 구성 요소인 경우 EC 층에 훨씬 더 가까운 계면 영역의 조성이 이온 전도성이고 전자 절연성인 물질로 기능된다.

[0032] 도 2c는 EC 물질과 CE 물질이 IC 층으로 기능하는 계면 영역의 상당한 성분인 것인 본 발명의 전기변색 스택을 도시한다. 도 2c를 참조하면 원점에서 시작하여 x 축을 따라 좌측으로부터 우측으로 이동하면서, 실질적으로 모두 텅스텐 산화물인 EC 물질(WO_3)의 일부분이 EC 층으로 기능하는 것을 볼 수 있다. 텅스텐 산화물이 점진적으로 적어지고 이에 대응하여 리튬 텅스테이트가 점진적으로 더 많아지는 전이가 계면 영역에 있다. 이 예에서, 계면 영역으로 구분된 경로의 약 1/3까지 니켈 텅스텐 산화물의 대향 전극 물질의 성장하는 양이 또한 있다. 계면 영역으로 구분된 경로의 약 중간에는 텅스텐 산화물과 니켈 텅스텐 산화물이 각각 약 10% 있고 리튬 텅스테이트는 80% 있다. 이 예에서, EC 층과 IC 층 사이에 또는 IC 층과 CE 층 사이에 급격한 전이가 없고 오히려 계면 영역은 CE 물질과 EC 물질이 연속적으로 그레이디드 조성을 가진다. 이 예에서 리튬 텅스테이트 성분은 계면 영역의 약 1/2에서 피크를 가지고 이에 이 영역은 계면 영역에서 가장 강한 전자 절연성인 부분일 것 같다.

[0033] 본 명세서에서 발명의 내용 란에서 전술된 바와 같이, EC 층과 CE 층은 EC 층과 CE 층에 일정 전기 저항을 부여

하는 물질 성분을 포함할 수 있다; 도 2a 내지 도 2c에서 설명된, 모두 3개의 영역에 걸쳐 적어도 일정 양으로 포함하는 리튬 텅스테이트는 EC 층과 CE 층에 전기 저항을 부여하는 물질의 일례이다.

[0034] 도 2a 내지 도 2c는 본 발명의 전기변색 디바이스에서 IC 층으로 기능하는 계면 영역의 그레이디드 조성물의 단 3개의 비제한적인 예를 도시한다. 이 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자라면 많은 변형이 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 도 2a 내지 도 2c에 있는 예들 각각에서 단 2개의 물질 성분이 있고 하나의 성분은 최소값인 적어도 하나의 층이 있다. 본 발명은 이런 방식으로 제한되는 것은 아니다. 따라서, 본 발명의 일 실시예는 전기변색 층, IC 층으로 기능하는 계면 영역 및 대향 전극 층을 포함하는 전기변색 디바이스이며, 여기서 전술된 2개의 층들 각각과 디바이스의 하나의 영역의 적어도 하나의 물질 성분이 전기변색 층, 계면 영역 및 대향 전극 층 각각에 적어도 약 25중량%로, 다른 실시예에서 적어도 약 15중량%로, 다른 실시예에서 적어도 약 10중량%로, 다른 실시예에서 적어도 약 5중량%로, 더 다른 실시예에서 적어도 약 2중량%로 존재한다.

[0035] 계면 영역에서 전기변색 및/또는 대향 전극 물질의 양은 일 실시예에서 계면 영역의 50중량%만큼 상당할 수 있다. 그러나, 많은 실시예에서, 이온 전도성이고 전자 절연성인 물질은 일반적으로 다수 성분인 반면, 계면 영역의 나머지 물질은 전기변색 및/또는 대향 전극 물질이다. 일 실시예에서, 계면 영역은 약 60중량% 내지 약 95중량%의 이온 전도성이고 전자 절연성인 물질을 포함하는 반면, 계면 영역의 나머지 물질은 전기변색 및/또는 대향 전극 물질이다. 일 실시예에서, 계면 영역은 이온 전도성이고 전자 절연성인 물질의 약 70중량% 내지 약 95중량%를 포함하는 반면, 계면 영역의 나머지는 전기변색 및/또는 대향 전극 물질이다. 일 실시예에서, 계면 영역은 이온 전도성이고 전자 절연성인 물질의 약 80중량% 내지 약 95중량%를 포함하는 반면, 계면 영역의 나머지 물질은 전기변색 및/또는 대향 전극 물질이다.

[0036] 일부 실시예에서, 본 명세서에서 설명된 디바이스에서 계면 영역은 상대적으로 구별될 수 있는데, 즉 예를 들어 현미경으로 분석될 때 계면 영역이 전기변색 및/또는 대향 전극 물질의 양을 포함하고 있더라도 인접한 층들에 상대적으로 구별가능한 경계들이 있다. 이 실시예에서 계면 영역의 두께는 측정될 수 있다. 계면 영역이 EC 층 및/또는 CE 층의 산소가 풍부한(초화학량론적인) 영역으로부터 형성되는 실시예에서 형성된 층이나 층들에 비해 계면 영역의 두께의 비는 계면 영역을 특징으로 하는 하나의 척도(metric)이다. 예를 들어, 전기변색 층은 산소가 풍부한 상부층으로 적층된다. EC 층은 단일 금속 산화물 또는 층이나 더 많은 확산 영역에서 균일하거나 이종으로 혼합된 2개 이상의 금속 산화물을 포함할 수 있다. EC 층은 산소가 풍부한 층(또는 영역)을 포함하여 550㎚ 두께이다. EC 층의 약 150㎚가 계면 영역으로 변환되는 경우 EC의 약 27%는 계면 영역으로 변환되는데, 즉 150㎚를 550㎚로 나눈 것이다. 다른 예에서, EC 층은 제1 금속 산화물 영역(또는 층) 및 산소가 풍부한 제2 금속 산화물 층(또는 영역)을 포함한다. 산소가 풍부한 금속 산화물 층의 전부나 일부가 계면 영역으로 전환(converted)된다면, 제1 및 제2 금속 산화물 층(계면 영역의 형성 전에)의 총 두께로 나눈 계면 영역의 두께는 계면 영역에 대한 척도이다. 일 실시예에서, 계면 영역은 이를 형성하는데 사용되는 프리커서 영역(EC 및/또는 CE, 산소가 풍부한 부분을 포함하여)의 두께에 의해 약 0.5% 내지 약 50%를 포함하고, 다른 실시예에서 약 1% 내지 약 30%를 포함하며, 또 다른 실시예에서, 약 2% 내지 약 10%를 포함하며, 더 다른 실시예에서 약 3% 내지 약 7%를 포함한다.

[0037] 본 발명자는 IC 층으로 기능하는 그레이디드 조성이 많은 이점을 가지는 것을 발견하였다. 이론에 구애되지 않는다면, 이 그레이디드 영역을 가지는 것에 의해 전기변색 전이의 효율이 크게 개선되는 것으로 믿어진다. 이하 더 상세히 설명되는 다른 이점이 있다.

[0038] 이론에 구애되지 않는다면, 이하 메커니즘 중 하나 이상이 EC 및/또는 CE 물질을 계면 영역에 있는 IC 기능 물질로 변환하게 하는데 영향을 미칠 수 있다. 그러나, 본 발명의 성능이나 응용은 이들 메커니즘 중 임의의 것으로 제한되는 것은 아니다. 이들 메커니즘 각각은 IC 층 물질이 스택의 제조 동안 전혀 적층되지 않는 공정과 일치한다. 본 명세서에서 다른 곳에 명백히 이루어진 바와 같이 본 발명의 장치는 IC 층을 위한 물질을 포함하는 별개의 타깃을 가질 필요가 없다.

[0039] 제1 메커니즘에서 전기변색 물질이나 대향 전극 물질의 직접 리튬 반응은 계면 영역에서 IC 물질(예를 들어, 리튬 텅스테이트)을 생성한다. 아래에서 보다 완전히 설명되는 바와 같이 여러 실시예는 EC 층과 CE 층의 형성 사이에 제조 공정 중 한 지점에서 활성 층들 중 하나의 직접 리튬 반응을 사용한다. 이 동작은 EC 또는 CE 층(어느 것이 먼저 형성되는지 상관없이)을 리튬에 노출하는 것을 수반한다. 이 메커니즘에 따라, EC 또는 CE 층을 패스하는 리튬의 플럭스는 리튬 염과 같은 이온 전도성이고 전자 저항성인 물질을 생성한다. 가열이나 다른 에너지가 이 리튬 플러스를 구동하는데 적용될 수 있다. 이 설명된 메커니즘은 제2 층(CE 또는 EC 층)의 형성 전

에 제1 형성된 층(EC 또는 CE 층)의 상부 또는 노출된 부분을 전환시킨다.

[0040] 따라서, 일 실시예는 전기변색 디바이스를 제조하는 방법이고, 상기 방법은 (a) 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 층 또는 대향 전극 물질을 포함하는 대향 전극 층을 형성하는 단계; (b) 상기 전기변색 층 또는 대향 전극 층 위에 중간 층을 형성하는 단계로서, 상기 중간 층은 전기변색 물질, 대향 전극 물질 및 추가적인 물질 중 적어도 하나의 물질의 산소가 풍부한 형태를 포함하며, 상기 추가적인 물질은 별개의 전기변색 또는 대향 전극 물질을 포함하고, 상기 중간 층은 실질적으로 전자 절연성이 아닌 것인, 중간층을 형성하는 단계; (c) 중간 층을 리튬에 노출시키는 단계; 및 (d) 중간 층의 적어도 일부를 전자 절연성이고 이온 전도성인 물질과 중간 층의 물질을 포함하는 중간층의 영역과 공면(coextensive)에 있는 영역으로 전환하기 위해 형성된 스택을 가열하는 단계를 포함한다. 이 영역은 전자 절연성이고 이온 전도성인 물질과 중간층의 물질의 이종 혼합물을 포함할 수 있다. 언급된 추가적인 물질은 종종 예를 들어 단일 금속 산화물이 아니라 전기변색 및/또는 대향 전극 층에 혼합된 금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하다는 사실에 관련된다. 본 발명의 방법과 디바이스에 따라 혼합된 금속 산화물의 특성은 이후 보다 상세히 설명된다.

[0041] 일 실시예에서, 전기변색 층은 제일 먼저 형성된다. 일 실시예에서 전기변색 층은 적층된 텅스텐 산화물이다. 일 실시예에서 텅스텐 산화물을 적층하는 것은 약 40% 내지 약 80%의 O_2 및 약 20% 내지 약 60%의 Ar을 포함하는 제1 스퍼터 가스와 텅스텐 타깃을 사용하여 약 350㎚ 내지 약 450㎚ 사이의 두께에 이르도록 스퍼터링하는 단계와, 전기변색 층의 형성 동안 약 150℃ 내지 약 450℃까지 적어도 간헐적으로 가열하는 단계를 포함한다. 일 실시예에서 전기변색 층은 실질적으로 다결정 WO_3이다. 일 실시예에서, 전기변색 층은 실질적으로 다결정 WO_3이다.

[0042] 일 실시예에서 중간 층은 WO_3의 초화학량론적인 산소이다. 일 실시예에서 초화학량론적인 텅스텐 산화물이 약 70% 내지 100%의 O_2 및 0% 내지 약 30%의 Ar을 포함하는 제2 스퍼터 가스와 텅스텐 타깃을 가열 없이 약 10㎚ 내지 약 200㎚ 의 두께에 이르도록 스퍼터링하는 것을 통해 적층된다.

[0043] 일 실시예에서, (c)는 블라인드 전하가 만족될 때까지 중간 층 위에 리튬을 스퍼터링하는 단계를 포함하고 (d)는 약 100℃ 내지 450℃로 상기 스택을 가열하는 단계를 포함한다. 다른 실시예에서 (d)는 약 2분 내지 약 30분 동안 약 200℃ 내지 약 350℃까지 상기 스택을 가열하는 단계를 포함한다. 전술된 2개의 실시예에서, (d)는 불활성 분위기 및/또는 산화 분위기 하에서 수행될 수 있다. 불활성 분위기의 예는 아르곤, 질소 등을 포함하고, 산화 분위기는 산소와 다른 산화제를 포함한다.

[0044] 일부 실시예에서, EC 또는 CE 물질 중 하나가 화학량론적이거나 또는 이에 가까운 산소를 가지는 EC 또는 CE 물질의 2개의 층이 아니라, 단일 층이 사용되고, 여기서 이 층의 적어도 일부는 산소가 초화학량론적이다. 일 실시예에서, 그레이디드 층이 사용되고 여기서 이 층은 적어도 초화학량론적인 산소 상부 부분과 점진적으로 변하는 조성을 구비한다. 따라서, 다른 실시예는 전기변색 디바이스를 제조하는 방법이며, 상기 방법은 (a) 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 층 또는 대향 전극 물질을 포함하는 대향 전극 층을 형성하는 단계로서, 형성된 층은 상기 층의 영역의 상부 영역에 그리고 이와 공면에 초화학량론적인 산소를 포함하는 것인, 형성하는 단계; (b) 상기 초화학량론적인 산소 부분을 리튬에 노출하는 단계; 및 (c) 상기 초화학량론적인 산소 부분의 적어도 일부를 초화학량적인 산소 부분의 영역과 공면에 있고 전자 절연성이고 이온 전도성인 물질과 초화학량론적인 산소 부분의 물질을 포함하는 영역으로 전환하도록 가열하는 단계를 포함한다. 일 실시예에서, 이 영역은 전자 절연성이고 이온 전도성인 물질과 상기 초화학량론적인 산소 부분의 물질의 비균일한 혼합물을 포함한다.

[0045] 일 실시예에서, (a)는 텅스텐 산화물을 적층시키는 것에 의해 전기변색 층을 형성하는 단계를 포함한다. 일 실시예에서, 텅스텐 산화물을 적층하는 단계는 텅스텐 타깃과 스퍼터 가스를 사용하여 스퍼터링하는 단계로서, 상기 스퍼터 가스는 전기변색 층의 스퍼터링 개시 시 약 40% 내지 약 80%의 O_2와 약 20% 내지 약 60%의 Ar을 포함하며, 상기 스퍼터 가스는 전기변색 층의 스퍼터링 종료 시 약 70% 내지 100%의 O_2와 0% 내지 약 30%의 Ar을 포함하는 것인, 스퍼터링하는 단계, 및 상기 전기변색 층의 형성 개시 시는 약 200℃ 내지 약 350℃까지 적어도 간헐적으로 가열하지만, 전기변색 층의 적어도 마지막 부분의 적층 동안에는 가열하지 않는 단계를 포함한다.

[0046] 일 실시예에서, (b)는 블라인드 전하가 만족될 때까지 중간 층 위에 리튬을 스퍼터링하거나 그렇지 않으면 전달하는 단계를 포함하고, (c)는 약 100℃ 내지 약 450℃까지 상기 스택을 가열하는 단계를 포함한다. 다른 실시예에서, (c)는 약 2분 내지 약 30분 동안 약 200℃ 내지 약 350℃까지 상기 스택을 가열하는 단계를 포함한다. 전술된 2개의 실시예에서, (c)는 불활성 분위기 및/또는 산화 분위기 하에서 수행될 수 있다. 불활성 분위기의 예

는 아르곤, 질소 등을 포함하고, 산화 분위기는 산소와 다른 산화 작용제를 포함한다.

[0047] 초화학량론적인 산소 상부 영역을 가지는 단일 층 또는 중간 초화학량론적인 산소 층을 가지는 전기변색 물질을 사용하는 2개의 전술된 방법 중 어느 것에서, 다른 처리는 상기 영역 위에 대향 전극 층을 형성하는 단계를 포함한다. 일 실시예에서, 대향 전극 층은 약 150㎚ 내지 약 300㎚ 두께로 NiWO를 포함한다. 일 실시예에서, NiWO는 실질적으로 비정질이다. 다른 처리는 대향 전극 층이 실질적으로 탈색될 때까지 대향 전극 층 위에 리튬을 스퍼터링하거나 전달하는 단계와, 대향 전극 층을 탈색하는데 필요한 양에 기초하여 약 5% 내지 약 15% 초과하는 리튬의 추가적인 양을 상기 대향 전극 층 위에 스퍼터링하는 단계를 포함할 수 있다. 인듐 주석 산화물과 같은 투명한 전도성 산화물 층이 대향 전극 층의 상부에 적층될 수 있다.

[0048] 일 실시예에서, 이런 방식으로 형성된 스택이 Ar 하에서 약 10분 내지 약 30분 동안 그리고 O_2 하에서 약 1분 내지 약 15분 동안 약 150℃ 내지 약 450℃에서 투명한 전도성 산화물을 적층하기 전에 또는 후에 가열된다. 이 처리 후에, 스택은 약 20분 내지 약 40분 동안 약 250℃ 내지 약 350℃에서 공기 중에서 상기 스택을 가열하는 것에 의해 더 처리된다. 전기변색 디바이스의 초기 활성 사이클의 일부로서 전기변색 층과 대향 전극 층 사이에 전류를 흐르게 하는 것이 또한 수행될 수 있다.

[0049] 다시 계면 영역 형성 메커니즘을 참조하면, 제2 메커니즘에서 EC 또는 CE 중 하나의 층으로부터 다른 층으로 리튬을 확산시키는 것은 EC와 CE 층이 형성된 후에 및/또는 리튬 반응된 제1 층 위에 제2 층을 형성하는 동안 IC 기능 물질을 가지는 계면 영역과 계면에서 EC 및/또는 CE 중 하나의 일부의 전환을 야기한다. 리튬 확산은 제2 층의 일부분만이 형성된 후에 또는 모든 제2 층만이 형성된 후에 발생할 수 있다. 나아가, IC 기능 물질로 리튬의 확산과 그로 인한 전환이 EC 또는 CE 층에 그리고 제1 또는 제2 적층된 층에 발생한다. 일례에서, EC 층이 제일 먼저 형성되고 이후 리튬 반응된다. CE 층이 EC 층의 상부에 후속하여 적층되므로 일부 리튬이 하부 EC 층으로부터 CE 층 쪽으로 및/또는 CE 층 내로 확산하여, IC 기능 물질을 포함하는 계면 영역으로 변환을 야기한다. 다른 예에서, EC 층이 제일 먼저 형성되고(선택적으로 산소가 풍부한 상부 영역을 가지게), 이후 CE 층이 형성되고 리튬 형성된다. 후속하여 CE 층으로부터 일부 리튬이 EC 층으로 확산되며 여기서 EC 층은 IC 기능 물질을 가지는 계면 영역을 형성한다. 또 다른 예에서, EC 층은 제일 먼저 적층되고 이후 리튬 반응되어 전술된 제1 메커니즘에 따라 일부 IC 기능 물질을 생성하게 한다. 이후 EC 층이 형성될 때, 일부 리튬은 하부 EC 층으로부터 CE 층 쪽으로 확산하여 CE 층의 계면 영역에 일부 IC 물질을 생성한다. 이런 방식으로, IC 기능 물질은 명목상으로 그 계면에 인접한 CE 층과 EC 층에 존재한다.

[0050] 따라서, 다른 실시예는 전기변색 디바이스를 제조하는 방법이며, 상기 방법은 (a) 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 층 또는 대향 전극 물질을 포함하는 대향 전극 층을 형성하는 단계; (b) 상기 전기변색 층 또는 대향 전극 층 위에 중간 층을 형성하는 단계로서, 상기 중간 층은 전기 변색 물질, 대향 전극 물질 및 추가적인 물질 중 적어도 하나의 물질의 산소가 풍부한 형태를 포함하며, 상기 추가적인 물질은 별개의 전기변색 또는 대향 전극 물질을 포함하며, 상기 중간 층은 실질적으로 전자 절연성이 아닌 것인, 중간층을 형성하는 단계; (c) 상기 중간 층을 리튬에 노출시키는 단계; 및 (d) 상기 중간 층 위에 상기 전기변색 층과 대향 전극 층 중 다른 층을 적층하여, 상기 중간 층의 적어도 일부를 상기 중간 층의 영역과 공면에 있고 전자 절연성이고 이온 전도성인 물질과 중간 층 물질을 포함하는 영역으로 전환하는 단계를 포함한다. 일 실시예에서, 상기 영역은 상기 전자 절연성이고 이온 전도성인 물질과 상기 중간 층 물질의 불균일한 혼합물을 포함한다.

[0051] 일 실시예에서, 전기변색 층이 제일 먼저 형성되고 텅스텐 산화물을 적층하는 단계를 포함한다. 일 실시예에서, 텅스텐 산화물을 적층하는 단계는 약 40% 내지 약 80%의 O_2 및 약 20% 내지 약 60%의 Ar을 포함하는 제1 스퍼터 가스와 텅스텐 타깃을 사용하여 약 350㎚ 내지 약 450㎚의 두께에 이르도록 스퍼터링하는 단계와, 전기변색 층을 형성하는 동안 약 150℃ 내지 약 450℃까지 적어도 간헐적으로 가열하는 단계를 포함한다. 이 실시예에서, 전기변색 층은 실질적으로 다결정 WO_3이다. 이 실시예에서 중간 층은 WO_3의 초화학량론적인 산소 형태이며, 예를 들어 일 실시예에서 (b)는 가열 없이 약 10㎚와 약 200㎚의 두께에 이르도록 약 70% 내지 100%의 O_2와 0% 내지 약 30%의 Ar을 포함하는 제2 스퍼터 가스와 텅스텐 타깃을 사용하여 WO_3을 스퍼터링하는 단계를 포함한다.

[0052] 일부 실시예에서, EC 또는 CE 물질 중 하나가 화학량론적이거나 이에 가까운 산소를 가지는 EC 또는 CE 물질의 2개의 층이 아니라, 단일 층이 사용되고 여기서 이 층은 산소가 초화학량론적인 적어도 일부를 구비한다. 일 실시예에서, 그레이디드 층이 사용되고 이 층은 적어도 초화학량론적인 산소 상부 부분을 구비한다. 따라서, 다른 실시예는 전기변색 디바이스를 제조하는 방법이며, 상기 방법은 (a) 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 층 또는 대향 전극 물질을 포함하는 대향 전극 층을 형성하는 단계로서, 형성된 층은 상기 층의 영역의 상부 영역에

있고 이와 공면에 있는 초화학량론적인 산소 부분을 포함하는 것인, 형성하는 단계; (b) 초화학량론적인 산소 부분을 리튬에 노출시키는 단계; 및 (c) 상기 초화학량론적인 산소 부분 위에 상기 전기변색 층과 대향 전극 층 중 다른 층을 적층하여, 상기 초화학량론적인 산소 부분의 적어도 일부를 초화학량론적인 산소 부분의 영역과 공면에 있고 전자 절연성이고 이온 전도성인 물질과 초화학량론적인 산소 부분의 물질을 포함하는 영역으로 전환하는 단계를 포함한다. 일 실시예에서, 상기 영역은 전자 절연성이고 이온 전도성인 물질과 초화학량론적인 산소 부분의 물질의 불균일한 혼합물을 포함한다.

[0053] 일 실시예에서, 전기변색 층이 제일 먼저 형성된다. 이 하나의 실시예에서, 전기변색 층은 텅스텐 산화물을 적층하는 단계를 포함한다. 일 실시예에서, 텅스텐 산화물을 적층하는 단계는, 텅스텐 타깃과 스퍼터 가스를 사용하여 스퍼터링하는 단계로서, 상기 스퍼터 가스는 전기변색 층의 스퍼터링 개시 시 약 40% 내지 약 80%의 O_2와 약 20% 내지 약 60%의 Ar을 포함하고, 상기 스퍼터 가스는 전기변색 층의 스퍼터링 종료 시 약 70% 내지 100%의 O_2와 0% 내지 약 30%의 Ar을 포함하는 것인, 스퍼터링하는 단계, 및 전기변색 층의 형성 개시 시 약 200℃ 내지 약 350℃까지 적어도 간헐적으로 가열하지만 전기변색 층의 적어도 마지막 부분을 적층하는 동안에는 가열하지 않는 단계를 포함한다. 이 EC 층은 또한 실질적으로 다결정일 수 있다.

[0054] 중간 초화학량론적인 산소층 또는 초화학량론적인 산소 상부 영역을 가지는 단일 층을 가지는 전기변색 물질을 사용하는 2개의 전술된 방법 중 어느 것에서, 중간 층 또는 초화학량론적인 산소 부분을 리튬에 노출시키는 단계는 전술된 층 또는 부분 위에 리튬을 스퍼터링하거나 그 밖에 전달하는 단계를 포함할 수 있다. 전기변색 층과 대향 전극 층 중 다른 것을 적층하는 단계는 초화학량론적인 산소 부분 또는 중간 층 위에 대향 전극 층을 형성하는 단계를 포함한다. 일 실시예에서, 대향 전극 층은 약 150㎚ 내지 약 300㎚ 두께 사이에 NiWO를 포함한다. 일 실시예에서, NiWO는 실질적으로 비정질이다. 다른 처리는 대향 전극 층이 실질적으로 탈색될 때까지 대향 전극 층 위에 리튬을 스퍼터링하거나 그 밖에 전달하는 단계와, 대향 전극 층을 탈색시키는데 필요한 양에 기초하여 약 5% 내지 약 15% 초과하는 리튬의 추가적인 양을 상기 대향 전극 층 위에 스퍼터링하는 단계를 포함할 수 있다. 인듐 주석 산화물과 같은 투명한 전도성 산화물 층이 대향 전극 층의 상부 위에 적층될 수 있다.

[0055] 일 실시예에서, 이런 방식으로 형성된 스택은 Ar 하에서 약 10분 내지 약 30분 동안 그리고 이후 O_2 하에서 약 1 분 내지 약 15분 동안 약 150℃ 내지 약 450℃에서 투명한 전도성 산화물을 적층하기 전에 또는 적층한 후에 가열된다. 이 처리 후에 스택은 약 20분 내지 약 40분 동안 약 250℃ 내지 약 350℃으로 공기 중에서 스택을 가열하는 것에 의해 더 처리된다. 전기변색 디바이스의 초기 활성 사이클의 일부로서 전기변색 층과 대향 전극 층 사이에 전류를 흐르게 하는 것이 또한 수행될 수 있다.

[0056] 제3 메커니즘에서, EC 층과 CE 층이 완료시에 (또는 적어도 제2 형성된 층이 부분적으로 완료된 시점에) 형성된다. 이후 디바이스 구조가 가열되고 이 가열은 계면 영역에 있는 물질의 적어도 일부를 IC 기능 물질(예를 들어, 리튬 염)로 전환시킨다. 본 명세서에 더 설명된 바와 같이 예를 들어 다단계 열화학 조정(MTCC)의 일부로서 가열하는 것이 적층이 수행되는 동안이나 적층이 완료된 후 수행될 수 있다. 일 실시예에서, 가열은 투명한 전도성 산화물이 스택 위에 형성된 후에 수행된다. 다른 실시예에서 가열은 제2 층이 부분적으로 또는 전체적으로 완료된 후에 그러나 투명한 전도성 산화물이 적용되기 전에 가해진다. 일부 경우에 가열은 직접 그리고 기본적으로 변환을 담당한다. 다른 경우에 가열은 기본적으로 리튬의 확산이나 플럭스를 용이하게 하고 이는 제2 메커니즘에서 설명된 IC 기능 물질을 형성한다.

[0057] 마지막으로, 제4 메커니즘에서 EC 층과 CE 층 사이에 흐르는 전류는 전기변색 물질과 대향 전극 물질 중 적어도 하나의 물질을 계면 영역에 있는 IC 기능 물질로 변환하는 것을 구동한다. 이것은 예를 들어 흐르는 전류와 연관된 이온 플러스가 너무 커서 EC 및/또는 CE 물질을 계면 영역 내 IC 물질로 화학적으로 변환하는 것을 구동하므로 발생할 수 있다. 예를 들어, 후술되는 바와 같이, EC 층에 있는 텅스텐 산화물을 통해 큰 리튬 플럭스가 IC 물질로 작용하는 리튬 텅스테이트를 생성할 수 있다. 리튬 플럭스는 예를 들어 새로이 형성된 디바이스의 초기 활성 사이클 동안 도입될 수 있다. 일 실시예에서, 초기 활성 사이클에서 전류 흐름은 화학적 변환을 구동하기 위해 가열 대신에 사용된다. 그러나, 이것은 높은 이온 플럭스를 구동하는 다른 가능성이 전환을 수행하는데 더 적절할 수 있으므로 반드시 그래야만 하는 것은 아니다. 보다 일반적으로, 이것은 물질을 이온 전도성이고 전자 절연성인 계면 영역으로 전환을 구동하는 에너지 형태, 예를 들어, 열 및/또는 전기 전류의 적용이다. 진동 에너지, 복사 에너지, 음향 에너지, 역학적 에너지 등과 같은 다른 에너지 형태도 사용될 수 있다. 본 명세서에 설명된 방법은 상기 메커니즘들 중 임의의 하나 이상에 의지함이 없이 이 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자라면 수행할 수 있다.

[0058] 도 3a는 본 발명의 방법에 따른 공정 흐름(300)이다. 구체적으로, EC 층이 (CL 위에, 예를 들어, TCO 위에) 적층된다((305) 참조). 이후 CE 층이 적층된다(310 참조). EC 층과 CE 층이 적층된 후에 IC 층으로 작용하는 계면 영역이 그 사이에 형성된다(315 참조). 본 발명의 일 실시예는 단계(305)와 단계(310)가 역전된 것과 유사한 방법이다(미도시). 본 방법의 요점은 IC 층으로 기능하는 계면 영역이 일부 실시예에서 계면 영역을 만들기 위해 EC 층과 CE 층 중 하나의 층의 적어도 일부를 사용하여 EC 층과 CE 층 후에 형성된다는 것이다. 이런 이유로 이런 방식으로 형성된 계면 영역은 종종 "진성(intrinsic)" IC 층이라고 언급된다. 다른 실시예에서, 별개의 층이 예를 들어 EC 물질이나 CE 물질의 산소가 풍부한 형태를 사용하여 EC 층과 CE 층 사이에 형성되며, 이 층은 계면 영역으로 전체적으로 또는 부분적으로 전환되나 다시 EC 층과 CE 층의 형성 후에 그러하다. EC-CE 스택이 형성된 후에 계면 영역을 형성하는 여러 방법이 후술된다.

[0059] 따라서, 전술된 바와 같이 본 발명의 일 측면은 전기변색 디바이스를 제조하는 방법이며, 상기 방법은 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 층을 형성하는 단계; 대향 전극 물질을 포함하는 대향 전극 층과 전기변색 층 사이에 이온 전도성이고 전자 절연성인 층을 제일 먼저 제공하지 않고 전기변색 층과 접촉하게 대향 전극 층을 형성하는 단계; 및 상기 전기변색 층과 상기 대향 전극 층 사이에 실질적으로 이온 전도성이고 실질적으로 전자 절연성인 계면 영역을 형성하는 단계를 포함한다. 이 계면 영역은 EC 층, CE 층 또는 이들 둘 모두의 성분 물질을 포함할 수 있다. 이 계면 영역은 아래에서 보다 상세히 설명된 바와 같이 다수의 방법으로 형성될 수 있다.

[0060] 도 3b는 도 3a와 관련하여 설명된 방법에 따른 공정 흐름, 특히 EC 층을 적층한 후에 CE 층을 적층하여 궁극적으로 그 사이에 IC 층으로 작용하는 계면 영역을 형성하는 공정 흐름을 도시한 공정 흐름(320)이다. 더 보다 구체적으로, 이 실시예에서 EC 층은 산소의 여러 양(amounts), 특히 조성과 구성을 구비하는 WO_3을 포함하고; CE 층은 NiWO을 포함하며, 계면 영역은 Li_2WO_4을 포함하고, 인듐 주석 산화물과 플루오르화 주석 산화물과 같은 TCO 물질이 사용된다. 전기변색 디바이스의 층들이 고체 상태의 물질 면에서 후술되어 있다는 것이 주목되어야 한다. 고체 상태의 물질은 신뢰성, 일관된 특성 및 공정 파라미터 및 디바이스 성능 때문에 바람직하다. 예시적인 고체 상태의 전기변색 디바이스, 이를 제조하는 방법 및 장치 및 이 디바이스를 구비하는 전기변색 윈도우를 제조하는 방법은 그 전체 내용이 모든 목적을 위해 본 명세서에 참조 문헌으로 병합된, Kozlowski 등에 의한 발명의 명칭이 "Fabrication of Low Defectivity Electrochromic Devices"인 미국 정식 특허 출원 제12/645,111호 및 Wang 등에 의한 발명의 명칭이 "Electrochromic Devices"인 미국 정식 특허 출원 제12/645,159호에 기술되어 있다. 특정 실시예에서 본 발명의 전기변색 디바이스는 모두 고체 상태이고, 제어된 주변 환경에서 스택의 하나 이상의 층의 적층을 가능하게 하는 장치에서 이루어진다. 즉, 장치를 떠나지 않고 예를 들어 적층 단계들 사이에 진공을 파괴하지 않고 층들이 적층되는 장치에서 이에 의해 오염물을 감소시키고 궁극적으로 디바이스 성능을 개선시킨다. 특정 실시예에서 본 발명의 장치는 종래의 장치에서 필요한 것처럼 IC 층을 적층하기 위한 별도의 타깃을 필요로 하지 않는다. 이 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명이 이들 물질과 방법으로 제한되지 않는다는 것을 알 수 있으므로 특정 실시예에서 전기변색 스택과 프리커서 스택(후술됨)을 구성하는 물질 전부는 무기물, 고체(즉, 고체 상태에 있는), 또는 무기물이면서 고체이다.

[0061] 예를 들어 윈도우 응용과 연관하여 자외선 광과 열에 노출될 때 유기 물질은 시간에 따라 퇴화하는 경향이 있으나, 무기 물질은 연장된 시간 기간 동안 작동할 수 있는 신뢰할만한 전기변색 스택의 이점을 제공한다. 고체 상태의 물질은 액체 상태의 물질이 종종 가지는 것과 같은 오염과 누출 문제를 가지지 않는 이점을 또한 제공한다. 스택에 있는 층들 중 하나 이상의 층이 일정 양의 유기 물질을 포함할 수 있으나 많은 구현예에서 하나 이상의 층은 유기물을 전혀 포함하지 않거나 거의 포함하지 않는다는 것이 이해되어야 할 것이다. 이는 소량으로 하나 이상의 층에 존재할 수 있는 액체에 대해서도 그러할 수 있다. 또한 고체 상태 물질이 졸 겔 또는 화학적 증기 증착을 사용하는 특정 공정과 같은 액체 성분을 사용하는 공정에 의해 적층되거나 그밖에 형성될 수 있다는 것이 또한 이해되어야 할 것이다.

[0062] 다시 도 3b를 참조하면, WO_3의 EC 층이 먼저 적층된다((325) 참조). 도 4a 내지 도 4c는 본 발명의 특정 방법 및 장치에 따라 그리고 구체적으로 공정 흐름(320)에 따라 전기변색 디바이스의 형성을 도시한 개략 단면도이다. 구체적으로, 도 4a 내지 도 4c는 IC 층으로 기능하는 계면 영역이 스택의 다른 층이 적층된 후에 형성된, WO_3을 포함하는 EC 층이 스택의 일부로 형성될 수 있는 방법의 3개의 비제한적인 예를 도시하는데 사용된다. 도 4a 내지 도 4c 각각에서 기판(402), 제1 TCO 층(404), CE 층(410) 및 제2 TCO 층(412)은 본질적으로 동일하다. 또한 3개의 실시예 각각에서 스택은 IC 층 없이 형성되고, 이후 스택은 EC 층과 CE 층 사이 스택 내 IC 층으로 작용하는 계면 영역을 형성하기 위하여 더 처리된다.

[0063] 도 4a 내지 도 4c 각각을 참조하면 층상 구조(400, 403, 409)가 각각 도시된다. 이들 층상 구조 각각은 예를 들어 유리인 기판(402)을 포함한다. 적절한 광학, 전기적, 열적 및 기계적 특성을 가지는 임의의 물질이 기판(402)으로 사용될 수 있다. 이 기판은 예를 들어, 유리, 플라스틱 및 미러 물질을 포함한다. 적절한 플라스틱 기판은 예를 들어, 아크릴, 폴리스타이렌, 폴리카보네이트, 알릴 다이글라이콜 카보네이트, SAN(스타이렌 아크릴로나이트릴 코폴리머), 폴리(4-메틸-1-펜텐), 폴리에스터, 폴리아마이드 등을 포함하며, 플라스틱은 고온 처리 조건에 견딜 수 있는 것이 바람직하다. 플라스틱 기판이 사용되는 경우 이것은 플라스틱 그레이징 분야에서 잘 알려진 바와 같이 예를 들어 다이아몬드 같은 보호 코팅, 실리카/실리콘 마모 방지 코팅 등의 하드 코팅을 사용하여 장벽 보호되고 마모 보호되는 것이 바람직하다. 적절한 유리는 소다 라인 플로우트 유리를 포함하는 투명 또는 색조 소다 라임 유리를 포함한다. 유리는 템퍼링되거나 템퍼링되지 않은 것일 수 있다. 일정 실시예에서, 유리 기판과 같은 상업적으로 이용가능한 기판은 투명한 전도성 층 코팅을 포함한다. 이 유리의 예는 오하이오주의 토레도시에 소재하는 Pilkington사에 의한 상표 TEC Glass(상표명) 및 펜실바니아주의 피츠버그시에 소재하는 PPG Industries사에 의한 SUNGATE(상표명) 300 및 SUNGATE(상표명) 500 하에서 시판되는 전도성 층으로 코팅된 유리를 포함한다. TEC Glass(상표명)은 플루오르화 주석 산화물 전도성 층으로 코팅된 유리이다.

[0064] 일부 실시예에서, 기판(402)의 광학 투과율(즉, 입사하는 복사선 또는 스펙트럼에 대해 투과되는 복사선 또는 스펙트럼의 비율)은 약 90 내지 95%, 예를 들어 약 90% 내지 92%이다. 기판은 전기변색 디바이스를 지지하기 위해 적절한 기계적 특성을 가지는 한 임의의 두께일 수 있다. 기판(402)이 임의의 사이즈일 수 있으나, 일부 실시예에서 이것은 약 0.01㎜ 내지 10㎜ 두께이고 바람직하게는 약 3㎜ 내지 9㎜ 두께이다.

[0065] 본 발명의 일부 실시예에서, 기판은 건축용 유리이다. 건축용 유리는 빌딩 재료로 사용되는 유리이다. 건축용 유리는 일반적으로 상업용 빌딩에 사용되지만 거주용 빌딩에서도 사용될 수 있고, 반드시 그런 것은 아니지만 일반적으로, 실내 환경과 실외 환경을 분리한다. 특정 실시예에서, 건축용 유리는 적어도 20인치×20인치이고, 이보다 훨씬 더 클 수 있는데 예를 들어 약 72인치×120인치만큼 클 수 있다. 건축용 유리는 일반적으로 적어도 약 2㎜ 두께이다. 약 3.2㎜ 미만의 두께인 건축용 유리는 템퍼링될 수 없다. 기판으로 건축용 유리를 가지는 본 발명의 일부 실시예에서 기판은 기판 위에 전기변색 스택이 제조된 후에도 여전히 템퍼링될 수 있다. 기판으로 건축용 유리를 구비하는 일부 실시예에서 기판은 주석 플로우트 라인으로부터 소다 라임 유리이다. 건축용 유리 기판의 가시 스펙트럼에 대한 퍼센트 투과율(즉, 가시 스펙트럼에 대한 통합된 투과율)은 중성 기판(neutral substrate)에 대한 80%보다 일반적으로 더 크지만, 컬러 기판에 대해서는 더 낮을 수 있다. 바람직하게는 가시 스펙트럼에 대한 기판의 퍼센트 투과율은 적어도 약 90%(예를 들어 약 90-92%)이다. 가시 스펙트럼은 일반적인 사람의 눈이 응답할 수 있는 스펙트럼, 일반적으로 약 380㎚(보라색) 내지 약 780㎚(적색)이다. 일부 경우에 유리는 약 10㎚ 내지 약 30㎚의 표면 거칠기를 구비한다. 일 실시예에서, 기판(402)은 나트륨 이온이 전기변색 디바이스로 확산하는 것을 방지하기 위해 나트륨 확산 장벽(미도시)을 구비하는 소다 유리이다. 본 설명을 위하여 이러한 배열은 "기판(402)"이라고 언급된다.

[0066] 층상 구조(400, 403, 및 409)를 다시 참조하면 기판(402)의 상부에는 예를 들어 플루오르화 주석 산화물 또는 다른 적절한 물질, 즉 특히 전도성이고 투명한 물질로 만들어진 제1 TCO 층(404)이 적층된다. 투명한 전도성 산화물은 금속 산화물, 및 하나 이상의 금속을 가지게 도핑된 금속 산화물을 포함한다. 이 금속 산화물 및 도핑된 금속 산화물의 예는 인듐 산화물, 인듐 주석 산화물, 도핑된 인듐 산화물, 주석 산화물, 도핑된 주석 산화물, 아연 산화물, 알루미늄 아연 산화물, 도핑된 아연 산화물, 루테늄 산화물, 도핑된 루테늄 산화물 등을 포함한다. 일 실시예에서, 제2 TCO 층은 약 20㎚ 내지 약 1200㎚ 두께이고, 다른 실시예에서 약 100㎚ 내지 약 600㎚ 두께이며, 다른 실시예에서 약 350㎚ 두께이다. TCO 층은 층들이 걸쳐있는 상대적으로 큰 영역으로 인해 적절한 시트 저항(R_s)을 구비하여야 한다. 일부 실시예에서, TCO 층의 시트 저항은 약 5 내지 약 30 Ohm/square이다. 일부 실시예에서, TCO 층의 시트 저항은 약 15 Ohm/square이다. 일반적으로, 2개의 전도성 층들 각각의 시트 저항은 약 동일한 것이 바람직하다. 일 실시예에서, 2개의 층(예를 들어 404 및 412) 각각은 약 10 내지 15 Ohm/square의 시트 저항을 가진다.

[0067] 층상 구조(400, 403, 및 409) 각각은 스택(414a, 414b 및 414c)을 각각 포함하며, 이들 각각은 기판(402), CE 층(410) 및 제2 TCO 층(412)의 상부에 제1 TCO 층(404)을 포함한다. 층상 구조(400, 403, 및 409) 각각의 차이는 EC 층이 형성된 방법에 있으며 이에 각 시나리오에서 최종 계면 영역의 형태에 영향을 미친다.

[0068] 도 3b의 공정 흐름(325)과 일치하게 스택(414a, 414b, 및 414c) 각각은 제1 TCO 층(404)의 상부에 적층된 전기변색 층을 포함한다. 전기변색 층은 금속 산화물을 포함하는 다수의 상이한 전기변색 물질 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 이러한 금속 산화물은 텅스텐 산화물(WO_3), 몰리브덴 산화물(MoO_3), 니오븀 산화물(Nb_2O_5), 티타늄

산화물(TiO_2), 구리 산화물(CuO), 이리듐 산화물(Ir_2O_3), 크롬 산화물(Cr_2O_3), 망간 산화물(Mn_2O_3), 바나듐 산화물(V_2O_5), 니켈 산화물(Ni_2O_3), 코발트 산화물(Co_2O_3) 등을 포함한다. 일부 실시예에서, 금속 산화물은 리튬, 나트륨, 칼륨, 몰리브덴, 니오븀, 바나듐, 티타늄과 같은 하나 이상의 불순물 및/또는 금속을 포함하는 다른 적절한 금속 또는 화합물로 도핑된다. 혼합된 산화물(예를 들어, W-Mo 산화물, W-V 산화물)이 또한 특정 실시예에서 사용되는데, 즉 전기변색 층은 전술된 금속 산화물 중 2개 이상을 포함한다. 금속 산화물을 포함하는 전기변색 층은 대향 전극 층으로부터 전달된 이온을 수용할 수 있다.

[0069] 일부 실시예에서, 텅스텐 산화물 또는 도핑된 텅스텐 산화물이 전기변색 층에 사용된다. 본 발명의 일 실시예에서, 전기변색 층은 실질적으로 WO_x로 만들어지며, 여기서 "x"는 전기변색 층에서 텅스텐에 대한 산소의 원자비를 말하고, x는 약 2.7 내지 3.5이다. 부화학량론적인 텅스텐 산화물만이 전자변색성을 나타내는데, 즉 화학량론인 텅스텐 산화물 WO_3은 전기변색성을 나타내지 않는다는 것이 제안되었다. 더 특정 실시예에서, WO_x가 전기변색 층에 사용되는데 여기서 x는 3.0 미만이고 적어도 약 2.7이다. 다른 실시예에서, 전기변색 층은 WOx이고 여기서 x는 약 2.7 내지 약 2.9이다. 러더퍼드 후방산란 분광기(RBS: Rutherford Backscattering Spectroscopy)와 같은 기술은 텅스텐에 접합된 것과 텅스텐에 접합되지 않은 것을 포함하는 산소 원자의 총 수를 식별할 수 있다. 일부 경우에 x가 3 이상인 텅스텐 산화물 층은 추측컨대 부화학량론인 텅스텐 산화물과 함께 구속되지 않은 초과 산소로 인해 전기변색성을 나타낸다. 다른 실시예에서, 텅스텐 산화물 층은 화학량론적이거나 산소를 더 많이 가지는데 여기서 x는 3.0 내지 약 3.5이다. 본 발명의 일부 실시예에서 EC 층의 적어도 일부는 산소를 초과하여 가진다. EC 층의 이러한 매우 높은 산소화된 영역은 IC 층으로 작용하는 이온 전도성이고 전자 절연성인 영역을 형성하는 프리커서로서 사용된다. 다른 실시예에서, 매우 산소화된 EC 물질의 별개의 층은 궁극적으로 적어도 부분적으로 이온 전도성이고 전자 절연성인 계면 영역으로 전환하기 위해 EC 층과 CE 층 사이에 형성된다.

[0070] 특정 실시예에서, 텅스텐 산화물은 결정, 나노결정 또는 비정질이다. 일부 실시예에서, 텅스텐 산화물은 투과 전자 현미경(TEM: transmission electron microscopy)으로 특징화지어지는 평균 입자 사이즈가 약 5nm 내지 50nm(또는 약 5nm 내지 20nm)인 실질적으로 나노 결정이다. 텅스텐 산화물 형태 또는 마이크로구조는 또한 선택된 영역의 전자 회절(SAED: selected area electron diffraction)과 같은 x 선 회절(XRD: x-ray diffraction) 및/또는 전자 회절을 사용하여 나노 결정으로 특징지어질 수 있다. 예를 들어, 나노 결정 전기변색 텅스텐 산화물은 이하 XRD 특징, 즉 약 10 내지 100nm, 예를 들어, 약 55nm의 결정 사이즈를 특징으로 할 수 있다. 나아가, 나노 결정 텅스텐 산화물은 예를 들어 여러(약 5 내지 20)개의 텅스텐 산화물 유닛 셀 정도로 제한된 긴 범위의 순서를 나타낼 수 있다.

[0071] 따라서, 편의를 위하여 도 3b에서 공정 흐름(320)의 나머지는 도 4a에서 제시된 EC 층(406)의 형성을 포함하는 제1 실시예에 대하여 더 설명된다. 이때 도 4b 및 도 4c에 제시된 제2 및 제3 실시예는 각각 이후 각 EC 층의 형성과 형태 및/또는 마이크로구조에 특히 강조점을 두고 설명된다.

[0072] 도 3b에 대하여 설명된 바와 같이 EC 층이 적층된다((325) 참조). 제1 실시예(도 4a에 도시)에서, WO_3을 포함하는 실질적으로 균일한 EC 층(406)이 스택(414a)의 일부분으로 형성되며, 여기서 EC 층은 CE 층(410)과 직접 접촉한다. 일 실시예에서, EC 층은 전술된 WO_3을 포함한다. 일 실시예에서, 가열은 WO_3의 적어도 일부분의 적층 동안 적용된다. 하나의 특정 실시예에서, 스퍼터 타깃을 지나는 여러 패스(pass)가 이루어지는데, 여기서 WO_3의 일부가 각 패스시에 적층되고, 가열이 예를 들어 기판(402)에 적용되는데, 각 적층 후에 층(406)의 WO_3의 그 다음 부분의 적층 전에 WO_3을 조정하기 위해 패스된다. 다른 실시예에서, WO_3 층은 적층 동안 연속적으로 가열될 수 있으며, 적층은 스퍼터 타깃과 여러 패스를 하는 것이 아니라 연속적인 방식으로 수행될 수 있다. 일 실시예에서, EC 층은 약 300nm 내지 약 600nm 두께이다. 언급된 바와 같이 EC 층의 두께는 원하는 결과와 IC 층을 형성하는 방법에 따라 좌우된다.

[0073] 도 4a에 대하여 설명된 실시예에서, EC 층은 약 500nm 내지 약 600nm 두께인 WO_3인데, 이는 약 40% 내지 약 80%의 O_2와 약 20% 내지 약 60%의 Ar을 포함하는 스퍼터 가스와 텅스텐 타깃을 사용하여 스퍼터링되고, WO_3이 적층된 기판은 EC 층을 형성하는 동안 약 150℃ 내지 약 450℃까지 적어도 간헐적으로 가열된 것이다. 특정 실시예에서 EC 층은 텅스텐 타깃을 사용하여 스퍼터링된 약 550nm 두께인 WO_3인데 여기서 스퍼터 가스는 약 50% 내지 약 60%의 O_2 및 약 40% 내지 약 50%의 Ar을 포함하고 WO_3이 적층된 기판은 전기변색 층의 형성 동안 약 250℃ 내지 약 350℃로 적어도 간헐적으로 가열된 것이다. 이들 실시예에서 WO_3 층은 실질적으로 균일하다. 일 실시예

에서 WO_3은 실질적으로 다결정이다. WO_3을 가열하면 적층 동안 적어도 간헐적으로 WO_3의 다결정 형태의 형성이 촉진되는 것으로 믿어진다.

[0074] 설명된 바와 같이, 다수의 물질이 EC 층에 적합하다. 일반적으로, 전기변색 물질에서 전기변색 물질의 컬러(또는 임의의 광학 특성, 예를 들어, 흡수율, 반사율 및 투과율의 변화)는 이 물질에 가역적으로 이온을 삽입(예를 들어, 인터칼레이션)하고 이에 대응하여 전하 밸런싱 전자를 주입하는 것에 의하여 야기된다. 일반적으로, 광학 전이를 담당하는 이온의 일부 부분은 전기변색 물질에 비가역적으로 구속된다. 본 명세서에서 설명된 바와 같이 비가역적으로 구속된 이온의 일부나 전부는 물질에 "블라인드 전하(blind charge)"를 보상하는데 사용된다. 대부분의 전기변색 물질에서 적절한 이온은 리튬 이온(Li^+)과 수소 이온(H^+)(즉, 양성자)을 포함한다. 그러나, 일부 경우에 다른 이온이 적절할 수 있다. 이들은 예를 들어 중수소 이온(D^+), 나트륨 이온(Na^+), 칼륨 이온(K^+), 칼슘 이온(Ca^{++}), 바륨 이온(Ba^{++}), 스트론튬 이온(Sr^{++}), 및 마그네슘 이온(Mg^{++})을 포함한다. 본 명세서에 설명된 여러 실시예에서 리튬 이온은 전기변색 현상을 생성하는데 사용된다. 리튬 이온을 텅스텐 산화물{WO_{3-y} ($0 < y \leq \sim 0.3$)}에 인터칼레이션하는 것은 텅스텐 산화물이 투명한 색(탈색 상태)에서 청색(컬러 상태)으로 변하게 한다. EC 층이 텅스텐 산화물을 포함하거나 텅스텐 산화물인 일반적인 공정에서 리튬이 예를 들어 스퍼터링을 통해 EC 층(406) 위에 적층되어 블라인드 전하를 만족시킨다(도 6 및 도 7에 대해 보다 상세히 후술됨)(도 3b에서 공정 흐름의 (330) 참조). 일 실시예에서, 리튬 반응이 진공이 적층 단계들 사이에 파괴되지 않는 통합된 적층 시스템에서 수행된다. 일부 실시예에서 리튬이 이 단계에서 추가되지 않으나 대신 대향 전극 층의 적층 후에 추가되거나 또는 다른 실시예에서 리튬은 TCO가 적층된 후에 추가된다는 것을 주목해야 할 것이다.

[0075] 도 4a를 다시 참조하면, 다음으로 CE 층(410)이 EC 층(406) 위에 적층된다. 일부 실시예에서 대향 전극 층(410)이 무기물 및/또는 고체이다. 대향 전극 층은 전기변색 디바이스가 탈색된 상태에 있을 때 이온의 저장소 역할을 할 수 있는 다수의 상이한 물질 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어 적절한 전기 전위의 인가에 의해 개시되는 전기변색 전이 동안, 대향 전극 층은 이온의 일부나 전부를 전기변색 층으로 전달하고 전기변색 층을 컬러 상태로 변화시킨다. 동시에 NiO 및/또는 NiWO의 경우에 대향 전극 층은 이온의 손실시 컬러로 된다.

[0076] 일부 실시예에서 대향 전극을 위한 적절한 물질은 니켈 산화물(NiO), 니켈 텅스텐 산화물(NiWO), 니켈 바나듐 산화물, 니켈 크롬 산화물, 니켈 알루미늄 산화물, 니켈 망간 산화물, 니켈 마그네슘 산화물, 크롬 산화물(Cr_2O_3), 망간 산화물(MnO_2) 및 프루시안 블루(Prussian blue)를 포함한다. 광학적으로 수동적인 대향 전극은 세륨 티타늄 산화물(CeO_2-TiO_2), 세륨 지르코늄 산화물(CeO_2-ZrO_2), 니켈 산화물(NiO), 니켈-텅스텐 산화물(NiWO), 바나듐 산화물(V_2O_5), 및 산화물의 혼합물(예를 들어 Ni_2O_3 및 WO_3의 혼합물)을 포함한다. 이들 산화물의 도핑된 제제가 또한 사용될 수 있는데, 불순물은 예를 들어 탄탈륨과 텅스텐을 포함한다. 대향 전극 층(410)은 전기변색 물질이 탈색 상태에 있을 때 전기변색 물질에 전기변색 현상을 생성하는데 사용되는 이온을 포함하므로, 대향 전극은 바람직하게는 이들 이온의 상당한 양을 보유할 때 높은 투과율과 중성 컬러(neutral color)를 가진다. 대향 전극 형태는 결정, 나노 결정 또는 비정질일 수 있다.

[0077] 대향 전극 층이 니켈-텅스텐 산화물인 일부 실시예에서, 대향 전극 물질은 비정질이거나 실질적으로 비정질이다. 실질적으로 비정질인 니켈-텅스텐 산화물 대향 전극은 일부 상태 하에서 결정질 전극에 비해 더 우수하게 수행되는 것으로 발견되었다. 니켈-텅스텐 산화물의 비정질 상태는 후술되는 특정 처리 상태의 사용을 통해 획득될 수 있다. 이론이나 메커니즘에 구애되지 않는다면, 비정질 니켈-텅스텐 산화물은 스퍼터링 공정에서 상대적으로 더 높은 에너지 원자에 의해 생성되는 것으로 믿어진다. 더 높은 에너지 원자는 예를 들어 더 높은 타깃 전력, 더 낮은 챔버 압력(즉, 더 높은 진공) 및 더 작은 소스 대 기판 거리를 가지는 스퍼터링 공정에서 획득된다. 전술된 공정 조건 하에서 더 높은 밀도의 박막이 UV/열 노출 하에서 더 우수한 안정성을 가지게 생성된다.

[0078] 특정 실시예에서, 니켈-텅스텐 산화물에 존재하는 니켈의 양은 니켈 텅스텐 산화물의 약 90중량%까지 이를 수 있다. 특정 실시예에서, 니켈 텅스텐 산화물에서 니켈 대 텅스텐의 질량비는 약 4:6 내지 6:4, 일례에서 약 1:1이다. 일 실시예에서, NiWO는 약 15%(원자) 내지 약 60%의 Ni와 약 10% 내지 약 40%의 W이다. 다른 실시예에서 NiWO는 약 30%(원자) 내지 약 45%의 Ni와 약 15% 내지 약 35%의 W이다. 다른 실시예에서, NiWO는 약 30%(원자) 내지 약 45%의 Ni와 약 20% 내지 약 30%의 W이다. 일 실시예에서, NiWO는 약 42%(원자) 내지 약 14%의 W이다.

[0079] 일 실시예에서, CE 층(410)은 전술된 NiWO이다(도 3b의 (335) 참조). 일 실시예에서 CE 층은 약 150nm 내지 약 300nm 두께이고, 다른 실시예에서 약 200nm 내지 약 250nm 두께이며, 다른 실시예에서 약 230nm 두께이다.

[0080] 일반적인 공정에서, 리튬은 또한 CE 층이 탈색될 때까지 CE 층에 적용된다. 컬러 상태와 탈색 상태 사이에서 전이 한다는 말은 발명을 제한하는 것이 아니며 구현될 수 있는 많은 전기변색 전이들 중 단지 하나의 예를 제시하는 것이라는 것이 이해되어야 할 것이다. 본 명세서에 달리 언급되지 않는 한, 탈색된 전이를 언급할 때마다 이는 대응하는 디바이스 또는 공정은 비반사성-반사성, 투명한-불투명한 등과 같은 다른 광학 상태로의 전이를 포함하는 것이다. 나아가, "탈색"이라는 용어는 광학적으로 중성 상태, 예를 들어, 비컬러, 투명한 또는 반투명한 것을 말한다. 더 나아가, 본 명세서에 달리 언급되지 않는 한, 전기변색 전이의 "컬러"는 임의의 특정 파장 또는 파장 범위로 제한되지 않는다. 이 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자라면 이해할 수 있는 바와 같이 적절한 전기변색 및 대향 전극 물질을 선택하는 것에 의해 관련 광학적 전이를 결정할 수 있다.

[0081] 특정 실시예에서, 리튬, 예를 들어 스퍼터링을 통해 NiWO CE 층에 추가된다(도 3b의 (340) 참조). 특정 실시예에서, 리튬의 추가되는 양은 NiWO를 완전히 탈색시키기에 충분한 리튬이 도입된 후에 추가된다(도 3b의 (345) 참조)(이 공정은 선택적이고, 일 실시예에서는 초과 리튬이 이 공정의 이 단계에서 추가되지 않는다). 일 실시예에서, 이 추가적인 양은 대향 전극 층을 탈색시키는데 필요한 양에 기초하여 약 5% 내지 약 15% 초과한다. 다른 실시예에서, CE 층에 추가되는 초과 리튬은 대향 전극 층을 탈색시키는데 필요한 양에 기초하여 약 10% 초과한다. CE 층(410)이 적층된 후에 리튬과 추가적인 리튬이 추가되어 탈색되고, 제2 TCO 층(412)이 대향 전극 층의 상부에 적층된다(도 3b의 (350) 참조). 일 실시예에서, 투명한 전도성 산화물은 인듐 주석 산화물을 포함하며, 다른 실시예에서 TCO 층은 인듐 주석 산화물이다. 일 실시예에서, 제2 TCO 층은 약 20㎚ 내지 약 1200㎚ 두께이고, 다른 실시예에서 약 100㎚ 내지 약 600㎚ 두께이고, 또 다른 실시예에서 약 350㎚ 두께이다.

[0082] 도 4a를 더 참조하면, 층상 구조(400)가 완료되면, 이 구조는 열화학 조정을 받는데 이 열화학 조정은 (이 구조가 리튬 확산이나 다른 메커니즘으로 인해 아직 전환되지 않았다면) 스택(414a)의 적어도 일부분을 IC 층으로 변환시킨다. 스택(414a)은 이 스택이 EC 층(406)과 CE 층(410) 사이에 이온 전도성/전자 절연성인 층(또는 영역)을 아직 가지지 않으므로 프리커서일 뿐 전기변색 디바이스는 아니다. 특정 실시예에서, 2개의 단계 공정에서 EC 층(406)의 일부분은 IC 층(408)으로 전환되어 기능성 전기변색 디바이스(401)를 만든다. 도 3b를 참조하면, 층상 구조(400)는 MTCC를 거친다(355 참조). 일 실시예에서, 스택은 제일 먼저 약 10분 내지 약 30분 동안 약 150℃ 내지 약 450℃로 불활성 분위기(예를 들어, 아르곤) 하에서 가열을 받고, 이후 O_2 하에서 약 1분 내지 약 15분 동안 가열된다. 다른 실시예에서, 스택은 불활성 분위기 하에서 약 15분 동안 약 250℃로 가열된 후 O_2 하에서 약 5분 동안에 가열된다. 다음으로, 층상 구조(400)는 공기에서 가열된다. 일 실시예에서, 스택은 약 20분 내지 약 40분 동안 약 250℃ 내지 약 350℃에서 공기 중에서 가열되고, 다른 실시예에서, 스택은 약 30분 동안 약 300℃로 공기 중에서 가열된다. MTCC를 구현하는데 필요한 에너지는 복사 열 에너지일 필요가 없다. 예를 들어, 일 실시예에서, 자외선 복사선이 MTCC를 구현하는데 사용된다. 에너지의 다른 소스들이 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 더 사용될 수 있다.

[0083] 다단계 열화학 조정 후에 공정 흐름(320)은 완료되고 기능성 전기변색 디바이스가 생성된다. 설명된 바와 같이 이론에 구속되지 않는다면, EC 층(406) 및/또는 CE 층(410)의 일부분과 함께 스택(414a)에 있는 리튬은 IC 층으로 작용하는 계면 영역(408)을 형성하도록 결합되는 것으로 믿어진다. 계면 영역(408)은 기본적으로 전통적인 IC 층 물질에 대해 우수한 이온 전도성이고 전자 절연성인 특성을 가지는 것으로 알려진 리튬 텅스테이트(Li_2WO_4)인 것으로 믿어진다. 전술된 바와 같이 이 현상이 발생하는 정확한 방식은 아직 알려져 있지 않다. EC 층과 CE 층 사이에 이온 전도성이고 전자 절연성인 영역(408)을 형성하도록 다단계 열화학 조정 동안 일어나야 하는 화학 반응이 있으나, 이것은 또한 예를 들어 전술된 바와 같이 CE 층에 추가된 초과 리튬에 의해 제공되는 스택을 통해 진행하는 리튬의 초기 플럭스가 IC 층(408)을 형성하는 역할을 하는 것으로 생각된다. 이온 전도성이고 전자 절연성인 영역의 두께는 층을 형성하기 위한 공정 조정과 사용되는 물질에 따라 변할 수 있다. 일부 실시예에서, 계면 영역(408)은 약 10㎚ 내지 약 150㎚ 두께이고, 다른 실시예에서 약 20㎚ 내지 약 100㎚ 두께이며, 또 다른 실시예에서 약 30㎚ 내지 약 50㎚ 두께이다.

[0084] 전술된 바와 같이, EC 층을 만들기에 적절한 물질은 많다. 그리하여, 예를 들어, 전술된 방법에서 리튬이나 다른 적절한 이온을 사용하면 산소가 풍부한 EC 물질로부터 시작하여 IC 층으로 작용하는 다른 계면 영역을 만들 수 있다. 이를 위한 적절한 EC 물질은 SiO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5, TiO_2, ZrO_2 및 CeO_2를 포함하나 이로 제한되지 않는다. 리튬 이온이 사용되는 특정 실시예에서, 리튬 실리케이트, 리튬 알루미늄 실리케이트, 리튬 알루미늄 보레이트, 리튬 알루미늄 플루오라이드, 리튬 보레이트, 리튬 니트라이드, 리튬 지르코늄 실리케이트, 리튬 니오베이트, 리튬 보로실리케이트, 리튬 포스포실리케이트, 및 다른 이러한 리튬 기반 세라믹 물질, 실리카, 또는 리튬 실리콘 산화물을 포함하는 실리콘 산화물을 포함하나 이로 제한되지 않는 이온 전도성 물질이 IC 층으로

작용하는 계면 영역으로 만들어질 수 있다.

[0085] 언급된 바와 같이, 일 실시예에서, 이온 전도성 영역의 프리커서는 본 명세서에 설명된 바와 같이 리튬 반응 및 MTCC를 통해 이온 전도성/전자 절연성 영역으로 변환되는 산소가 풍부한 (초화학량론적인) 층이다. 이론에 구애되지 않는다면, 리튬 반응시에 초과 산소는 리튬 산화물을 형성하는 것으로 믿어지고 이는 리튬 염, 즉 리튬 텅스테이트($L1_2WO_4$), 리튬 몰리브데이트(Li_2MoO_4), 리튬 니오베이트($LiNbO_3$), 리튬 탄탈레이트($LiTaO_3$), 리튬 티타네이트(Li_2TiO_3), 리튬 지르코네이트(Li_2ZrO_3) 등을 포함하는 리튬 전해질을 더 형성한다. 일 실시예에서, 계면 영역은 텅스텐 산화물(WO_{3+x}, $0 \leq x \leq 1.5$), 몰리브덴 산화물(MoO_{3+x}, $0 \leq x \leq 1.5$), 니오븀 산화물(Nb_2O_{5+x}, $0 \leq x \leq 2$), 티타늄 산화물(TiO_{2+x}, $0 \leq x \leq 1.5$), 탄탈륨 산화물(Ta_2O_{5+x}, $0 \leq x \leq 2$), 지르코늄 산화물(ZrO_{2+x}, $0 \leq x \leq 1.5$) 및 세륨 산화물(CeO_{2+x}, $0 \leq x \leq 1.5$) 중 적어도 하나를 포함한다.

[0086] 그러나, 임의의 물질이 낮은 결함을 가지게 제조될 수 있는 한 그리고 대향 전극 층(410)과 전기변색 층(406) 사이에 이온의 통과를 허용하는 반면, 전자의 통과는 실질적으로 방지하는 한, 이온 전도성인 계면 영역에 사용될 수 있다. 이 물질은 실질적으로 이온에 전도성이 있고 실질적으로 전자에는 저항성이 있는 것을 특징으로 할 수 있다. 일 실시예에서, 이온 전도체 물질은 약 10^{-10} Siemen/cm(또는 ohm^{-1} cm^{-1}) 내지 약 10^{-3} Siemen/cm의 이온 전도율 및 10^5 ohm-cm보다 더 큰 전자 저항율을 구비한다. 다른 실시예에서, 이온 전도체 물질은 약 10^{-8} Siemen/cm 내지 약 10^{-3} Siemen/cm의 이온 전도율 및 10^{10} ohm-cm보다 더 큰 전자 저항율을 구비한다. 이온 전도성 층이 일반적으로 누설 전류를 저지(예를 들어, 약 15 ㎂/㎠보다 크지 않은 누설 전류를 제공)하여야 하지만, 본 명세서에 설명된 바와 같이 제조되는 일부 디바이스는 놀랍게 높은 누설 전류, 예를 들어 약 40 ㎂/cm 내지 약 150 ㎂/cm를 가지고 있으면서도 디바이스에 걸쳐 여전히 우수한 컬러 변화를 제공하고 효율적으로 동작한다는 것이 발견되었다.

[0087] 전술된 바와 같이, 스택의 형성 후에 EC 층과 CE 층 사이에 이온 전도성이고 전자 절연성인 영역을 생성하는 적어도 2개의 다른 방법이 있다. 이들 추가적인 실시예는 텅스텐 산화물이 EC 층에 사용되는 특정 예를 참조하여 후술된다. 또한, 전술된 바와 같이, IC 특성을 가지는 계면 영역은 예를 들어 리튬 확산이나 열이 EC 층 및/또는 CE 층 중 일부를 계면 영역으로 전환시킬 때 스택의 제조 동안 제 자리에 형성될 수 있다.

[0088] 일반적으로, 공정에서 이온 전도성 영역을 차후에 생성하는 것에는 특정 이점들이 있다. 첫째, 이온 전도성 물질이 EC 층과 CE 층의 적층 및 리튬 반응 동안 발생하는 일부 혹독한 처리로부터 보호될 수 있다. 예를 들어, 플라즈마 공정에 의해 이들 층을 적층하는 것은 빈번히 15 내지 20 볼트 인근의 스택에 근접한 큰 전압 강하를 종종 동반한다. 이러한 큰 전압은 민감한 이온 전도성 물질을 손상시키거나 항복(breakdown)시킬 수 있다. 이 공정에서 IC 물질을 차후에 형성하는 것으로 이동시키는 것에 의해 이 물질은 잠재적으로 손상을 주는 극한 전압에 노출되지 않는다. 둘째, 이 공정에서 IC 물질을 차후에 형성하는 것에 의해 EC 층과 CE 층을 완료하기 전에 가능하지 않은 일부 공정 조건에 비해 더 우수한 제어를 할 수 있다. 이들 조건은 전극들 사이에 리튬 확산 및 전류 흐름을 포함한다. 이 공정에서 이들 및 다른 조건들을 차후 제어하는 것은 IC 물질의 물리적 및 화학적 특성을 특정 응용에 맞춤 제작할 수 있는 추가적인 유연성을 제공한다. 따라서, 본 발명의 이점들은, 전부는 아니지만, IC 층으로 작용하는 고유한 계면 영역으로 인한 것이며, 즉 제조상의 이점과 다른 이점이 또한 존재한다.

[0089] 본 명세서에 설명된 실시예들 중 일부에 따라 형성된 이온 전도성 물질은 IC 층(예를 들어, IC 물질 타깃으로부터 PVD)을 형성하는 종래의 기술을 사용하여 제조된 디바이스에 비해 우수한 성능을 가지는 것으로 관찰되었다. 예를 들어 디바이스 스위칭 속도는 전통적인 디바이스에서 20 내지 25분 이상이었던 것에 비해 종료 상태의 약 80%를 달성할 만큼 매우 빠른, 예를 들어 10분 미만, 일례에서 약 8분인 것으로 발견되었다. 일부 경우에, 본 명세서에 설명된 디바이스는 종래의 디바이스보다 더 우수한 차수(orders of magnitude)의 스위칭 속도를 가진다. 이것은 예를 들어 EC 및 계면 영역 사이에 및/또는 CE 및 계면 영역 사이에 계면 영역 및/또는 그레이디드 계면에 배치된 용이하게 전달가능한 리튬의 양이 더 많은 것으로 인해 기인된 것일 수 있다. 이러한 리튬은 계면 영역에 존재하는 IC 위상과 상호 혼합된 EC 및/또는 CE 위상에 있을 수 있다. 또한 이것은 계면 영역에 존재하는 IC 물질의 상대적으로 박막인 층이나 네트워크로 인한 것일 수 있다. 이 시각을 지지하는 것으로, 본 명세서에 있는 내용에 따라 제조된 일부 디바이스는 높은 누설 전류를 가져서, 여전히 놀랍게도 우수한 컬러 변화와 우수한 효율을 나타내는 것으로 관찰되었다. 일부 경우에, 고체로 수행되는 디바이스의 누설 전류 밀도는 적어도 약 100㎂/cm인 것으로 발견되었다.

[0090] 이제 도 4b를 참조하면, 제2 실시예에서 스택(414b)의 초기에 배치된 EC 물질은 실제로 2개의 층, 즉 도 4a에서 층(406)과 유사하지만 약 40% 내지 약 80%의 O_2와 약 20% 내지 약 60%의 Ar을 포함하는 제1 스퍼터 가스와 텅스텐 타깃을 사용하여 스퍼터링된 약 350nm 내지 약 450nm 두께인 제1 WO_3 층(406), 및 약 70% 내지 100%의 O_2와 0% 내지 약 30%의 Ar을 포함하는 제2 스퍼터 가스와 텅스텐 타깃을 사용하여 스퍼터링된 약 100nm 내지 약 200nm 두께인 제2 WO_3 층(405)이다. 이 실시예에서, 예를 들어, 제1 WO_3 층(406)의 적층 동안 약 150℃ 내지 약 450℃까지 적어도 간헐적으로 기판(402)을 가열하는 것에 의해 열이 적용되지만 제2 WO_3 층(405)의 적층 동안에는 가열되지 않거나 실질적으로 가열되지 않는다. 보다 특정 실시예에서, 층(406)은 약 400nm 두께이고 제1 스퍼터 가스는 약 50% 내지 약 60%의 O_2와 약 40% 내지 약 50%의 Ar를 포함하고, 제2 WO_3 층(405)은 약 150nm 두께이고 제2 스퍼터 가스는 실질적으로 순수 O_2이다. 이 실시예에서 제1 WO_3 층(406)의 형성 동안 약 200℃ 내지 약 350℃까지 적어도 간헐적으로 열이 적용되지만, 제2 WO_3 층(405)의 형성 동안에는 가열되지 않거나 실질적으로 가열되지 않는다. 이런 방식으로 제1 WO_3 층은 실질적으로 다결정인 반면, 제2 WO_3 층은 반드시 그런 것은 아니다.

[0091] 도 4b를 다시 참조하면, 도 3b 및 도 4a와 관련하여 전술된 바와 같이 스택은 블라인드 전하를 대략적으로 또는 실질적으로 만족시키도록 EC 층(406, 405)의 리튬 반응, CE 층(410)의 적층, 탈색 상태로 CE 층의 리튬 반응, 추가적인 리튬의 추가, 및 완료된 층상 스택(403)으로 제2 TCO 층(412)의 적층에 의해 완료된다. 유사한 열화학 조정은 층상 스택(407)을 제공하기 위해 층상 스택(403) 위에 수행되고 기능성 전기변색 디바이스는 이온 전도성이고 전자 절연성인 영역(408a)을 포함한다. 이론에 구애되지 않는다면, 이 예에서, WO_3의 산소가 풍부한 층(405)은 기본적으로 계면 영역(408a)을 형성하는 프리커서 물질의 소스로서 작용하는 것으로 믿어진다. 이 예에서, 전체 산소가 풍부한 WO_3 층은 계면 영역(408a)으로 전환되는 것으로 도시되어 있지만, 이것은 항상 그런 것은 아닌 것으로 발견되었다. 일부 실시예에서, 산소가 풍부한 층의 일부분만이 IC 층의 기능을 하는 계면 영역을 형성하도록 전환된다.

[0092] 이제 도 4c를 참조하면, 제3 실시예에서, 층상 스택(409)은 WO_3의 그레이드 조성물을 구비하고 스택(414c)의 일부분으로 형성된 EC 층(406a)을 포함하며, 여기서 그레이디드 조성물은 가변적인 산소 레벨을 포함한다. 하나의 비제한적인 실시예에서, 예를 들어 EC 층(406a)을 가지는 TCO 층(404)의 계면에서보다 EC-CE 층(410) 계면에서 EC 층(406a) 내 산소의 농도가 더 높다.

[0093] 일 실시예에서, EC 층(406a)은 스퍼터 가스와 텅스텐 타깃을 사용하여 스퍼터링된 약 500nm 내지 약 600nm 두께의 그레이디드 조성물 WO_3 층이며, 여기서 스퍼터 가스는 전기변색 층의 스퍼터링 개시 시 약 40% 내지 약 80%의 O_2와 약 20% 내지 약 60%의 Ar을 포함하고, 스퍼터 가스는 전기변색 층을 스퍼터하는 종료 시에 약 70% 내지 100%의 O_2와 0% 내지 약 30%의 Ar을 포함하고, 예를 들어 기판(402)에 EC 층(406a)을 형성하는 시작시에 약 150℃ 내지 약 450℃까지 적어도 간헐적으로 열이 적용되지만, EC 층(406a)의 적어도 마지막 부분을 적층하는 동안에는 열이 적용되지 않거나 실질적으로 적용되지 않는다. 보다 특정 실시예에서, 그레이디드 조성물(WO_3) 층은 약 550nm 두께이고; 스퍼터 가스는 전기변색 층의 스퍼터링 개시 시 약 50% 내지 약 60%의 O_2와 약 40% 내지 약 50%의 Ar를 포함하고, 스퍼터 가스는 전기변색 층의 스퍼터링 종료 시 실질적으로 순수 O_2이고, 예를 들어 기판(402)에는 전기변색 층의 형성 개시 시 약 200℃ 내지 약 350℃까지 적어도 간헐적으로 열이 적용되지만, 전기변색 층의 적어도 마지막 부분을 적층하는 동안에는 열이 적용되지 않거나 실질적으로 적용되지 않는다. 일 실시예에서, 적층 개시시에는 설명된 온도 범위에서 열이 적용되고 EC 층의 약 절반이 적층된 시점에서는 점진적으로 감소되어 열이 적용되지 않게 하면서, 스퍼터 가스 조성물은 약 50% 내지 약 60%의 O_2와 약 40% 내지 약 50%의 Ar로부터 EC 층을 적층하는 동안 실질적으로 선형 비율을 따라 실질적으로 순수 O_2로 조절되게 한다.

[0094] 보다 구체적으로, 계면 영역은 반드시 그런 것은 아니지만 일반적으로 상이한 위상 및/또는 조성물로 표시된 적어도 2개의 이산 성분을 포함하는 이종 구조를 가진다. 나아가, 계면 영역은 이온 전도성 물질과 전기변색 물질과 같은 이들 2개 이상의 이산 성분(예를 들어 리튬 텅스테이트와 텅스텐 산화물의 혼합물)에 구배를 포함할 수 있다. 구배는 예를 들어 가변하는 조성, 마이크로구조, 저항율, 불순물 농도(예를 들어, 산소 농도), 화학량론, 밀도, 및/또는 그레인 사이즈 조직을 제공할 수 있다. 구배는 선형 전이, S자형 전이, 가우시안 전이 등을 포함하는 많은 다른 형태의 전이를 가질 수 있다. 일 예에서, 전기변색 층은 초화학량론적 텅스텐 산화물 영역으로

전이하는 텅스텐 산화물 영역을 포함한다. 초화학량론적 산화물 영역의 일부나 전부는 계면 영역으로 전환된다. 마지막 구조에서, 텅스텐 산화물 영역은 실질적으로 다결정이고 마이크로 구조는 계면 영역에서 실질적으로 비정질로 전이한다. 다른 예에서, 전기변색 층은 니오븀(초화학량론적) 산화물 영역으로 전이하는 텅스텐 산화물 영역을 포함한다. 니오븀 산화물 영역의 일부나 전부는 계면 영역으로 전환된다. 마지막 구조에서, 텅스텐 산화물 영역은 실질적으로 다결정이고, 마이크구조는 계면 영역에서 실질적으로 비정질로 전이한다.

[0095] 도 4c를 다시 참조하면, 도 3b 및 도 4a와 관련하여 전술된 바와 같이, 스택은 블라인드 전하를 대략적으로 또는 실질적으로 만족시키기 위해 EC 층(406a)의 리튬 반응, CE 층(410)의 적층, 탈색 상태로 CE 층의 리튬 반응, 추가적인 리튬의 추가, 및 완료된 층상 구조(409)로 제2 TCO 층(412)의 적층에 의해 완료된다. 유사한 다단계 열화학 조정은 층상 스택(411)을 제공하기 위해 층상 스택(409) 위에 수행되고 기능성 전기변색 디바이스는 이온 전도성이고 전자 절연성인 영역(408b)과, 기능성 전기변색 디바이스(411)에서 EC 층으로 작용하는 원래의 그레이디드 EC 층(406a)의 적어도 일부분을 포함한다. 이론에 구애되지 않는다면, 이 예에서 WO_3의 그레이디드 층의 최상위 산소가 풍부한 부분은 기본적으로 그레이디드 계면 영역(408b)을 형성하는 것으로 믿어진다. 이론에 구애되지 않는다면, 계면 영역의 형성은 자체 한정적이고 스택에서 산소, 리튬, 전기변색 물질 및/또는 대향 전극 물질의 상대적인 양에 따라 좌우된다.

[0096] 본 명세서에 설명된 여러 실시예에서, 전기변색 스택은 특정 처리 위상 동안 가열되지 않거나 실질적으로 가열되지 않는 것으로 설명된다. 일 실시예에서, 스택은 가열 단계 후에 능동적으로 또는 수동적으로(예를 들어 히트 싱크를 사용하여) 냉각된다. 본 발명의 장치는 능동 및 수동 냉각 컴포넌트를 포함하고, 예를 들어, 능동 냉각은 유체 순환을 통해 냉각되거나 냉각된 가스(예를 들어 팽창을 통해)에 노출을 통해 냉각되거나 냉동 유닛 등을 통해 냉각되는 플래튼(platen)을 포함할 수 있다. 수동 냉각 컴포넌트는 금속 블록 등과 같은 히트 싱크를 포함하거나 또는 단순히 기판이 열에 노출되는 것을 제거하는 것을 포함할 수 있다.

[0097] 본 발명의 다른 측면은 전기변색 디바이스를 제조하는 방법이며, 상기 방법은 (a) 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 층 또는 대향 전극 물질을 포함하는 대향 전극 층을 형성하는 단계; (b) 전기변색 층이나 대향 전극 층 위에 중간 층을 형성하는 단계로서, 상기 중간 층은 전기변색 물질, 대향 전극 물질 및 추가적인 물질 중 적어도 하나의 물질의 산소가 풍부한 형태를 포함하며, 상기 추가적인 물질은 별개의 전기변색 또는 대향 전극 물질을 포함하며, 상기 중간 층은 실질적으로 전자 절연성이 아닌 것인, 중간층을 형성하는 단계; (c) 전기변색 층과 대향 전극 층 중 다른 것을 형성하는 단계; 및 (d) 상기 중간층의 적어도 일부분을 실질적으로 전자 절연성이 되게 하는 단계를 포함한다. 일 실시예에서, 전기변색 물질은 WO_3이다. 다른 실시예에서, (a)는 약 40% 내지 약 80%의 O_2와 약 20% 내지 약 60%의 Ar을 포함하는 제1 스퍼터 가스와 텅스텐 타깃을 사용하여 약 350nm 내지 약 450nm의 두께에 이르도록 WO_3을 스퍼터링하는 단계와, 전기변색 층을 형성하는 동안 약 150℃ 내지 약 450℃로 적어도 간헐적으로 가열하는 단계를 포함한다. 다른 실시예에서, (b)는 가열 없이 약 70% 내지 100%의 O_2와 0% 내지 약 30%의 Ar을 포함하는 제2 스퍼터 가스와 텅스텐 타깃을 사용하여 약 100nm 내지 약 200nm의 두께에 이르도록 WO_3을 스퍼터링하는 단계를 포함한다. 또 다른 실시예에서, 본 방법은 블라인드 전하가 대략적으로 또는 실질적으로 만족될 때까지 중간 층 위에 리튬을 스퍼터링하는 단계를 더 포함한다. 일 실시예에서, 대향 전극 층은 약 150nm 내지 약 300nm 두께인 NiWO를 포함한다. 다른 실시예에서, 리튬은 대향 전극 층이 탈색될 때까지 대향 전극 층 위에 스퍼터링된다. 다른 실시예에서, 대향 전극 층을 탈색시키는데 필요한 양에 기초하여 약 5% 내지 약 15% 초과하는 리튬의 추가적인 양이 대향 전극 층 위에 스퍼터링된다. 다른 실시예에서, 투명한 전도성 산화물 층이 대향 전극 층의 상부 위에 적층된다. 일 실시예에서, 투명한 전도성 산화물은 인듐 주석 산화물을 포함하고, 다른 실시예에서, 투명한 전도성 산화물은 인듐 주석 산화물이다. 또 다른 실시예에서, 상기 실시예들로부터 형성된 스택은 Ar 하에서 약 10분 내지 약 30분 동안 그리고 이후 O_2 하에서 약 1분 내지 약 15분 동안 약 150℃ 내지 약 450℃에서 가열되고 이후 약 20분 내지 약 40분 동안 약 250℃ 내지 약 350℃에서 공기 중에서 가열된다.

[0098] 다른 실시예에서, (a)는 식 MO_x의 제1 전기변색 물질을 스퍼터링하는 단계를 포함하며, 여기서 M은 금속 또는 금속성 요소이며, x는 M에 대한 화학양론적인 산소 비를 나타내며, (b)는 중간 층으로서 식 NO_y의 제2 전기변색 물질을 스퍼터링하는 단계를 포함하며, 여기서 N은 동일하거나 상이한 금속 또는 금속성 요소이고 y는 N에 대한 산소의 초화학량론적인 비를 나타낸다. 일 실시예에서, M은 텅스텐이고 N은 텅스텐이다. 다른 실시예에서, M은 텅스텐이고 N 은 니오븀, 실리콘, 탄탈륨, 티타늄, 지르코늄 및 세륨으로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

[0099] 본 발명의 다른 실시예는 (a) 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 층; (b) 대향 전극 물질을 포함하는 대향 전극 층; 및 (c) 전기변색 층과 대향 전극 층 사이에 계면 영역을 포함하며, 상기 계면 영역은 전기변색 물질, 대향 전극 물질, 및 추가적인 물질 중 적어도 하나의 물질과, 전자 절연성이고 이온 전도성인 물질을 포함하며, 상기 추가적인 물질은 별개의 전기변색 또는 대향 전극 물질을 포함하는 것인, 전기변색 디바이스이다.

[0100] 일 실시예에서, 전기변색 물질, 대향 전극 물질, 및 추가적인 물질 중 적어도 하나의 물질과, 전자 절연성이고 이온 전도성인 물질은 계면 영역 내에 실질적으로 균일하게 분배된다. 다른 실시예에서, 전기변색 물질, 대향 전극 물질, 및 추가적인 물질 중 적어도 하나의 물질과, 전자 절연성이고 이온 전도성인 물질은 층에 수직인 방향으로 조성물 구배를 포함한다. 다른 실시예에서, 2개의 전술된 실시예 중 어느 것에 따라, 전자 절연성이고 이온 전도성인 물질은 리튬 텅스테이트를 포함하고, 전기변색 물질은 텅스텐 산화물을 포함하고, 대향 전극 물질은 니켈 텅스텐 산화물을 포함한다. 전술된 실시예의 특정 구현예에서, 추가적인 물질이 없다. 하나의 실시예에서, 전기변색 층은 약 300㎚ 내지 약 500㎚ 두께이고, 계면 영역은 약 10㎚ 내지 약 150㎚ 두께이며, 대향 전극 층은 약 150㎚ 내지 약 300㎚ 두께이다. 다른 실시예에서, 전기변색 층은 약 400㎚ 내지 약 500㎚ 두께이고, 계면 영역은 약 20㎚ 내지 약 100㎚ 두께이며, 대향 전극 층은 약 150㎚ 내지 약 250㎚ 두께이다. 또 다른 실시예에서, 전기변색 층은 약 400㎚ 내지 약 450㎚ 두께이고, 계면 영역은 약 30㎚ 내지 약 50㎚ 두께이며, 대향 전극 층은 약 200㎚ 내지 약 250㎚ 두께이다.

[0101] 다른 실시예는 전기변색 디바이스를 제조하는 방법이며, 상기 방법은, 약 40% 내지 약 80%의 O_2와 약 20% 내지 약 60%의 Ar을 포함하는 스퍼터 가스로 약 500㎚ 내지 약 600㎚의 두께로 WO_3을 형성하도록 텅스텐 타깃을 스퍼터링하는 것에 의해 전기변색 층을 적층하는 단계로서, WO_3이 적층된 기판은 전기변색 층을 형성하는 동안 약 150℃ 내지 약 450℃까지 적어도 간헐적으로 가열되는 것인, 적층하는 단계; 블라인드 전하가 만족될 때까지 전기변색 층 위에 리튬을 스퍼터링하는 단계; NiWO를 포함하는 대향 전극 층과 전기변색 층 사이에 이온 전도성이고 전자 절연성인 층을 먼저 제공하지 않고 전기변색 층 위에 대향 전극 층을 적층하는 단계; 상기 대향 전극 층이 실질적으로 탈색될 때까지 대향 전극 층 위에 리튬을 스퍼터링하는 단계; 및 상기 전기변색 층과 상기 대향 전극 층 사이에 계면 영역을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 계면 영역은 실질적으로 이온 전도성이고 실질적으로 전자 절연성이다. 일 실시예에서, 계면 영역을 형성하는 단계는 기판, 전도성 층 및/또는 캡슐 층을 따라 또는 단독으로 스택의 MTCC를 포함한다.

[0102] 본 발명의 전기변색 디바이스는 전기변색 디바이스 등을 밀폐되게 실링하기 위해 수분 또는 스크래치 저항을 제공하는 예를 들어 특정 광학 특성을 개선하기 위해 하나 이상의 수동 층과 같은 하나 이상의 추가적인 층(미도시)을 포함할 수 있다. 일반적으로, 반드시 그런 것은 아니지만, 캡핑 층이 전기변색 스택 위에 적층된다. 일부 실시예에서, 캡핑 층은 SiAlO이다. 일부 실시예에서, 캡핑 층은 스퍼터링에 의하여 적층된다. 하나의 실시예에서, 캡핑 층의 두께는 약 30㎚ 내지 약 100㎚이다.

[0103] 전술된 바로부터, 본 발명의 전기변색 디바이스는 산소와 아르곤 스퍼터 가스와 함께 예를 들어 텅스텐 타깃, 니켈 타깃 및 리튬 타깃을 가지는 단일 챔버 장치, 예를 들어 스퍼터 도구에서 이루어질 수 있다는 것이 이해되어야 할 것이다. 전술된 바와 같이, 종래의 별개의 IC 층의 목적으로 작용하도록 형성된 계면 영역의 특성으로 인해 IC 층을 스퍼터링하는 별개의 타깃은 반드시 필요한 것은 아니다. 본 발명자에 특히 관심이 있는 것은 예를 들어 고처리량 방식으로 본 발명의 전기변색 디바이스를 제조하는 것이어서, 기판이 통합된 적층 시스템을 통과할 때 순차적으로 본 발명의 전기변색 디바이스를 제조할 수 있는 장치를 가지는 것이 바람직하다. 예를 들어, 본 발명자는 윈도우, 특히 건축용 유리 스케일 윈도우(상기 참조) 위에 전기변색 디바이스를 제조하는데 특히 관심이 있다.

[0104] 따라서, 본 발명의 다른 측면은 전기변색 디바이스를 제조하는 장치이며, 상기 장치는, 통합된 적층 시스템으로서, (i) 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 층을 적층하도록 구성된 물질 소스를 포함하는 제1 적층 스테이션; 및 (ii) 대향 전극 물질을 포함하는 대향 전극 층을 적층하도록 구성된 제2 적층 스테이션을 포함하는, 통합된 적층 시스템과; 기판 위에 스택을 순차적으로 적층하는 방식으로 상기 제1 및 제2 적층 스테이션을 상기 기판이 패스시키게 하는 프로그램 명령을 포함하는 제어기를 포함하며, 상기 스택은 상기 전기변색 층과 상기 대향 전극 층 사이에 샌드위치된 중간 층을 구비하며, 상기 제1 적층 스테이션과 상기 제2 적층 스테이션 중 어느 하나 또는 둘 모두는 전기변색 층 또는 대향 전극 층 위에 중간 층을 적층하도록 더 구성되고, 상기 중간 층은 전기변색 물질 또는 대향 전극 물질의 산소가 풍부한 형태를 포함하며, 상기 제1 및 제2 적층 스테이션은 직렬로 상호 연결되고 외부 환경에 상기 기판을 노출하지 않고 하나의 스테이션으로부터 그 다음 스테이션으로 기판을 패스시키도록 동작가능하다. 일 실시예에서, 본 발명의 장치는 진공을 파괴하지 않고 하나의 스테이션으로부터 그

다음 스테이션으로 기판을 패스시키도록 동작가능하며 전기변색 디바이스의 하나 이상의 층 위에 리튬 포함 물질 소스로부터 리튬을 적층하도록 동작가능한 하나 이상의 리튬 반응 스테이션을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 본 발명의 장치는 건축용 유리 기판 위에 전기변색 스택을 적층하도록 동작가능하다.

[0105] 일 실시예에서, 상기 장치는 진공을 파괴함이 없이 하나의 스테이션으로부터 그 다음 스테이션으로 기판을 패스시키도록 동작가능하다. 다른 실시예에서, 통합된 적층 시스템은 전기변색 층, 중간 층 및 대향 전극 층 중 적어도 하나의 층 위에 리튬 포함 물질 소스로부터 리튬을 적층하도록 동작가능한 하나 이상의 리튬 반응 스테이션을 더 포함한다. 또 다른 실시예에서, 통합된 적층 시스템은 건축용 유리 기판 위에 스택을 적층하도록 동작가능하다. 다른 실시예에서, 통합된 적층 시스템은 통합된 적층 시스템을 패스하는 동안 수직 방향으로 건축용 유리 기판을 유지하도록 동작가능한 기판 홀더 및 운송 메커니즘을 더 포함한다. 다른 실시예에서, 본 장치는 외부 환경과 통합된 적층 시스템 사이에 기판을 패스시키기 위한 하나 이상의 부하 잠금부(load lock)를 더 포함한다. 다른 실시예에서, 본 장치는 제1 적층 스테이션과 제2 적층 스테이션 중 적어도 하나의 스테이션으로부터 하나 이상의 리튬 적층 스테이션을 분리하도록 동작가능한 적어도 하나의 슬릿 밸브를 더 포함한다. 일 실시예에서, 통합된 적층 스테이션은 기판을 가열하도록 구성된 하나 이상의 히터를 포함한다.

[0106] 도 5는 내부 절단 상세를 포함하는 통합된 적층 시스템(500)의 간략화된 사시도를 도시한다. 이 예에서, 시스템(500)은 모듈식이며 여기서 진입 부하 잠금부(502)와 진출 부하 잠금부(504)는 적층 모듈(506)에 연결된다. 예를 들어 건축용 유리 기판(525)을 로딩하기 위한 진입 포트(510)가 있다{부하 잠금부(504)는 대응하는 진출 포트를 구비한다}. 기판(525)은 트랙(515)을 따라 이동하는 팰릿(520)에 의해 지지된다. 이 예에서, 팰릿(520)은 매달림에 의하여 트랙(515)에 의해 지지되지만, 팰릿(520)은 장치(500) 또는 트랙의 하부 부근에 위치된 트랙 위에, 예를 들어 장치(500)의 상부와 하부 사이 중간에 지지될 수도 있다. 팰릿(520)은 시스템(500)을 따라 전방으로 및/또는 후방으로 (이중 화살표로 지시된 바와 같이) 병진이동할 수 있다. 예를 들어 리튬 적층 동안 기판은 리튬 타깃(530)의 전방에 전방으로 그리고 후방으로 이동될 수 있으며 원하는 리튬 반응을 달성하기 위하여 다수회 패스할 수 있다. 이 기능은 리튬 타깃으로 제한되지 않으나, 예를 들어 텅스텐 타깃은 기판을 지나 다수회 패스할 수 있거나 또는 기판은 텅스텐 타깃의 앞에서 전방/후방으로 운동 경로를 통해 패스하며 예를 들어 전기변색 층을 적층할 수 있다. 팰릿(520)과 기판(525)은 실질적으로 수직인 배향이다. 실질적으로 수직인 배향으로 제한되지 않으나, 이것은 스퍼터링으로부터 예를 들어 원자 덩어리로 생성될 수 있는 입자 물이 중력에 의해 굴곡되어서 기판(525)에 적층되지 않을 수 있으므로 결함을 방지하는 것을 도울 수 있다. 또한 건축용 유리 기판은 큰 경향이 있기 때문에, 이것이 통합된 적층 시스템의 스테이션들을 횡단할 때 기판의 수직 배향은 더 두꺼운 고온 유리에서 발생하는 처짐에 대해 덜 염려할 수 있으므로 더 얇은 유리 기판의 코팅을 가능하게 한다.

[0107] 타깃(530), 이 경우에 원형 타깃이 적층이 발생하는 기판면에 실질적으로 평행하게 그리고 기판면 앞에 배향된다(편의상, 다른 스퍼터 수단은 여기에 도시되지 않는다). 기판(525)은 적층 동안 타깃(530)을 지나 병진이동할 수 있고 및/또는 타깃(530)은 기판(525) 앞으로 이동할 수 있다. 타깃(530)의 이동 경로는 기판(525)의 경로를 따라 병진이동하는 것으로 제한되지 않는다. 타깃(530)은 그 길이를 통한 축을 따라 회전하고, 기판의 경로를 따라 (전방으로 및/또는 후방으로) 병진이동하고, 기판의 경로에 수직인 경로를 따라 병진이동하고, 기판(525)에 평행한 면에서 원형 경로 등으로 이동할 수 있다. 타깃(530)은 반드시 원통일 필요가 없으며 이것은 원하는 특성을 가지는 원하는 층의 적층에 필요한 임의의 형상이거나 평면일 수 있다. 또한 각 적층 스테이션에서 하나를 초과하는 타깃이 있을 수 있고 및/또는 타깃은 원하는 공정에 따라 스테이션마다 이동할 수 있다. 본 발명의 통합된 적층 시스템의 여러 스테이션은 모듈식이지만 일단 연결되면 시스템 내에 여러 스테이션에서 기판을 처리하도록 제어된 주변 환경이 수립되고 유지되는 연속적인 시스템을 형성한다.

[0108] 전기변색 물질이 통합된 적층 시스템(500)을 사용하여 적층되는 방법의 보다 상세한 측면은 미국 정식 특허 출원 일련 번호 12/645,111 및 12/645,159(상기 참조)에 설명되어 있다.

[0109] 통합된 적층 시스템(500)은 또한 시스템 내 제어된 주변 환경을 수립하고 유지하는 여러 진공 펌프, 가스 입구, 압력 센서 등을 구비한다. 이들 성분들은 도시되어 있지 않으나 이 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자라면 이해할 수 있는 것이다. 시스템(500)은 예를 들어 LCD 및 키보드(535)에 의하여 도 5에 도시된 컴퓨터 시스템 또는 다른 제어기를 통해 제어된다. 이 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 실시예들이 하나 이상의 컴퓨터 시스템에 저장되거나 이를 통해 전달된 데이터를 수반하는 여러 공정을 수행할 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 본 발명의 실시예는 또한 이들 동작을 수행하기 위해 장치, 컴퓨터 및 마이크로제어기에 관한 것이다. 이들 장치와 공정은 이를 구현하도록 설계된 장치와 본 발명의 방법의 전기변색 물질을 적층하도록 사용될 수 있다. 본 발명의 제어 장치는 특히 요구되는 목적을 위해 구성될 수 있으며 또는 이것은 컴퓨터에

서 저장된 컴퓨터 프로그램 및/또는 데이터 구조에 의하여 선택적으로 작동되거나 재구성된 범용 컴퓨터일 수 있다. 본 명세서에서 제시된 공정은 임의의 특정 컴퓨터 또는 다른 장치와 고유하게 관련된 것이 아니다. 특히, 여러 범용 기계들이 본 명세서의 내용에 따라 기록된 프로그램으로 사용될 수 있으며 또는 필요한 방법과 공정을 수행 및/또는 제어하기 위해 더 특별한 장치를 구성하는 것이 더 편리할 수 있다.

[0110] 특히 도 3a 내지 도 3b의 상기 설명으로부터, 본 발명의 방법으로 전기변색 디바이스를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 일부 경우에 예를 들어 본 명세서에 설명된 바와 같은 후속 공정을 통해 전기변색 디바이스로 전환될 수 있는 층상 스택(예를 들어 400, 403, 및 409)을 제조할 수도 있는 것을 볼 수 있다. 기능성 전기변색 디바이스가 아니더라도, EC 층과 CE 층 사이에 이온 전도성이고 전자 절연성인 영역을 가지지 않는 것에 의해 이 "전기변색 디바이스 프리커서"는 특히 가치가 있을 수 있다. 이것은, 예를 들어 진공이 전혀 파괴되지 않는 제어된 주변 환경 하에서 물질 층들이 모두 적층되는 본 명세서에서 설명된 바와 같이 디바이스 프리커서가 매우 순수한, 통합된 처리 장치에서 제조될 수 있는 경우 특히 그러하다. 이 방식에서 매우 순수한 낮은 결함의 물질이 적층되고 통합된 시스템을 떠나기 전에 예를 들어 마지막 TCO 층 및/또는 캡핑 층에 의해 본질적으로 "실링"된다.

[0111] 전술된 본 발명의 전기변색 디바이스와 같이 전기변색 디바이스 프리커서는 디바이스 프리커서 등을 밀폐하게 실링하도록 수분이나 스크래치 저항을 제공하는 예를 들어 특정 광학 특성을 개선시키도록 하나 이상의 수동 층과 같은 하나 이상의 추가적인 층(미도시)을 더 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 캡핑 층은 프리커서 스택의 TCO 층 위에 적층된다. 일부 실시예에서, 캡핑 층은 SiAlO이다. 일부 실시예에서, 캡핑 층은 스퍼터링에 의하여 적층된다. 일 실시예에서, 캡핑 층의 두께는 약 30㎚ 내지 약 100㎚이다. 제 위치에 캡핑 층을 가지는 후속하는 처리는 환경으로부터 오염 없이, 즉 캡핑 층의 추가적인 보호를 가지고 IC 층을 형성한다.

[0112] 기능성 전기변색 디바이스로의 전환은 내부 스택 구조가 외부 환경으로부터 보호되고 다소 낮은 엄격한 순수 조건이 프리커서 스택을 기능성 디바이스로 전환하는 마지막 조정 단계에 필요하므로 원하는 경우 통합된 시스템 외부에서 일어날 수 있다. 이 적층된 전기변색 디바이스 프리커서는 예를 들어 필요할 때에만 전기변색 디바이스로 전환하는 것으로 인해 더 긴 수명, 예를 들어 전환 파라미터들이 개선되거나 상이한 전환 챔버에 공급될 때 저장되고 사용될 수 있는 단일 프리커서 스택을 가지는 것에 의한 유연성 및/또는 마지막 제품에 대한 요구사항 및 충족되어야 할 품질 표준에 따라 전환하기 위한 소비자 위치를 제공하는 이점을 가질 수 있다. 또 이러한 프리커서 스택은 테스트 목적에, 예를 들어 품질 제어 또는 연구 노력에 사용가능하다.

[0113] 따라서, 본 발명의 일 실시예는 전기변색 디바이스 프리커서이며, 상기 전기변색 디바이스 프리커서는, (a) 기판; (b) 상기 기판 위에 제1 투명한 전도성 산화물 층; (c) 상기 제1 투명한 전도성 산화물 층 위의 스택으로서, 상기 스택은, (i) 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 층, 및 (ii) 대향 전극 물질을 구비하는 대향 전극 층을 포함하며, 상기 스택은 상기 전기변색 층과 상기 대향 전극 층 사이에 이온 전도성이고 전자 저항성인 영역을 포함하지 않는 것인, 스택; (d) 상기 스택 위에 제2 투명한 전도성 산화물 층을 포함한다. 일 실시예에서, 상기 전기변색 층은 텅스텐 산화물을 포함하고, 상기 대향 전극 층은 니켈 텅스텐 산화물을 포함한다. 일 실시예에서, 상기 스택과 상기 전기변색 층 중 적어도 하나는 리튬을 포함한다. 다른 실시예에서, 전기변색 층은 적어도 대향 전극 층과의 계면에서 초화학량론적인 산소 함량을 가지는 텅스텐 산화물이다. 다른 실시예에서, 상기 스택은 대향 전극 층과 전기변색 층 사이에 IC 프리커서 층을 포함하고, 상기 IC 프리커서 층은 전기변색 층의 것보다 더 높은 산소 함량을 가지는 텅스텐 산화물을 포함한다. 일 실시예에서, EC 층과 CE 층 사이에 IC 프리커서 층이 없는 경우, 전기변색 층은 약 500㎚ 내지 약 600㎚ 두께이고, 대향 전극 층은 약 150㎚ 내지 약 300㎚ 두께이다. 다른 실시예에서, EC 층과 CE 층 사이에 IC 프리커서 층이 있는 경우, 전기변색 층은 약 350㎚ 내지 약 400㎚ 두께이며, IC 프리커서 층은 약 20㎚ 내지 약 100㎚ 두께이고, 대향 전극 층은 약 150㎚ 내지 약 300㎚ 두께이다. 일 실시예에서, 본 명세서에 설명된 프리커서 디바이스는 이를 기능성 전기변색 디바이스로 전화하도록 가열된다. 일 실시예에서, 가열은 MTCC의 일부이다.

[0114] 다른 실시예는 (a) 전기변색 물질을 포함하는 전기변색 층, 및 (b) 대향 전극 물질을 포함하는 대향 전극 층을 포함하는 전기 디바이스이며, 여기서 상기 디바이스는 전기변색 층과 대향 전극 층 사이에 전자 절연성이고 이온 전도성인 물질의 조성이 균일한 층을 포함하지 않는다. 일 실시예에서, 전기변색 물질은 텅스텐 산화물이고, 대향 전극 물질은 니켈 텅스텐 산화물이고, 상기 전기변색 층과 대향 전극 층 사이에는 텅스텐 산화물과 니켈 텅스텐 산화물 중 적어도 하나의 산화물과 리튬 텅스테이트의 혼합물을 포함하는 계면 영역이 있다. 다른 실시예에서 전기변색 층은 약 300㎚ 내지 약 500㎚ 두께이고, 계면 영역은 약 10㎚ 내지 약 150㎚ 두께이고, 대향 전극 층은 약 150㎚ 내지 약 300㎚ 두께이다.

[0115] **실시예**

[0116] 도 6은 본 발명의 전기변색 디바이스를 제조하기 위한 프로토콜로서 사용되는 공정 흐름의 그래프이다. y 축 단위는 광학 밀도이고, x 축 단위는 시간/공정 흐름이다. 이 예에서, 전기변색 디바이스는 도 4a와 관련하여 설명된 것과 유사하게 제조되며, 여기서 기판은 제1 TCO로서 플루오르화 주석 산화물을 가지는 유리이고, EC 층은 매트릭스에서 초과 산소를 가지는 WO_3이고(예를 들어, 텅스텐 타깃을 사용하여 스퍼터링된 것, 여기서 스피터 가스는 약 60%의 O_2와 약 40%의 Ar이다), CE 층은 EC 층 위에 형성되고 NiWO로 만들어지고 제2 TCO는 인듐 주석 산화물(ITO)이다. 리튬은 전기변색 전이를 위한 이온 소스로서 사용된다.

[0117] 광학 밀도는 전기변색 디바이스의 제조 동안 종료점을 결정하는데 사용된다. 그래프의 원점에서 시작하여, 광학 밀도는 EC 층으로 측정되고 WO_3은 기판 위에 적층된다(유리 + TCO). 유리 기판의 광학 밀도는 약 0.07(흡수율 단위)의 베이스라인 값 광학 밀도를 가진다. 광학 밀도는 EC 층이 형성될 때 이 점으로부터 증가하는데 그 이유는 텅스텐 산화물이 실질적으로는 투명하더라도 일부 가시광을 흡수하기 때문이다. 전술된 바와 같이 약 550nm 두께인 텅스텐 산화물 층의 원하는 두께에 대해, 광학 밀도는 약 0.2로 상승한다. 텅스텐 산화물 EC 층의 적층 후에, 리튬이 "Li"로 표기된 제1 시간 기간에 의해 지시된 대로 EC 층 위에 스퍼터링된다. 이 기간 동안, 광학 밀도는 곡선을 따라 약 0.4로 더 상승하며 이는 텅스텐 산화물의 블라인드 전하가 리튬이 추가되어 텅스텐 산화물이 컬러화될 때 만족된 것을 나타낸다. "NiWO"라고 언급된 시간 기간은 NiWO 층의 적층을 나타내며, 이 동안 광학 밀도는 NiWO가 컬러화되므로 증가한다. 광학 밀도는 약 230nm 두께의 NiWO 층의 추가에 대해 약 0.4로부터 약 0.9로 NiWO 적층 동안 더 증가한다. 일부 리튬이 NiWO가 적층될 때 EC 층으로부터 CE 층으로 확산될 수 있다는 것이 주목된다. 이것은 NiWO 적층 동안 또는 적어도 적층의 초기 단계 동안 상대적으로 더 낮은 값으로 광학 밀도를 유지하는 기능을 한다.

[0118] "Li"라 표기된 제2 시간 기간은 NiWO EC 층에 리튬의 추가를 나타낸다. 광학 밀도는 NiWO의 리튬 반응이 NiWO를 탈색시키므로 이 단계 동안 약 0.9로부터 약 0.4로 감소한다. 리튬 반응은 약 0.4 광학 밀도에서 국부적으로 최소값을 포함하여 NiWO가 탈색될 때까지 수행된다. 광학 밀도는 WO_3 층이 여전히 리튬 반응하므로 약 0.4에서 바닥이며 이는 광학 밀도를 설명한다. 그 다음으로, "과잉 Li" 시간 기간으로 지시된 바와 같이 추가적인 리튬이 NiWO 층 위에 스퍼터링되고, 이 예에서, 이를 탈색시키기 위해 NiWO에 추가된 것에 비해 약 10%의 추가적인 리튬이 추가된다. 이 단계 동안, 광학 밀도는 약간 증가한다. 다음으로, 인듐 주석 산화물 TCO가 그래프에서 "ITO"로 지시된 바와 같이 추가된다. 다시, 광학 밀도는 인듐 주석 산화물 층의 형성 동안 약 0.6으로 약간 상승한다. 다음으로, "MSTCC"로 지시된 시간 기간에 의해 지시된 바와 같이 디바이스는 Ar 하에서 약 15분 동안 그리고 O_2 하에서 약 5분 동안 약 250℃로 가열된다. 이후 디바이스는 약 30분 동안 약 300℃에서 공기 중에서 어닐링된다. 이 시간 동안 광학 밀도는 약 0.4로 감소한다. 따라서, 광학 밀도는 본 발명의 디바이스를 제조하기 위해 예를 들어, 적층된 물질과 형태에 기초하여 층 두께를 결정하기 위해 그리고 특별히 블라인드 전하를 만족시키고 및/또는 탈색된 상태에 이르게 하기 위해 여러 층들 위에 리튬을 적정(titrating)하기 위해 유용한 도구이다.

[0119] 도 7은 도 6과 관련하여 설명된 프로토콜에 따라 본 발명의 방법을 사용하여 제조된 전기변색 디바이스(700)의 단면 TEM을 도시한다. 디바이스(700)는 전기변색 스택(714)이 형성된 유리 기판(702)을 구비한다. 기판(702)은 ITO 층(704)을 구비하며 이 층은 제1 TCO로 작용한다. 텅스텐 산화물 EC 층(706)이 TCO (704) 위에 적층된다. 층(706)은 도 6과 관련하여 전술된 바와 같이 산소와 아르곤으로 텅스텐을 스퍼터링하는 것을 통해 약 550nm의 두께로 형성된 WO_3 이다. 이 EC 층에는 리튬이 추가되었다. 이후, 약 230nm 두께인 NiWO의 CE 층(710)이 추가되고 이어서 리튬이 추가되어 탈색되었으며 이후 약 10% 초과되었다. 마지막으로, 인듐 주석 산화물 층(712)이 적층되었고 이 스택은 도 4a와 관련하여 전술된 바와 같이 다단계 열화학 조정을 받았다. MSTCC 후에 이 TEM이 촬영되었다. 볼 수 있는 바와 같이, 이온 전도성이고 전자 절연성인 새로운 영역(708)이 형성되었다.

[0120] 도 7은 여러 층에 대해 5개의 선택된 영역 전자 회절(SAED: selected area electron diffraction) 패턴을 더 도시한다. 첫째, 704a는 ITO 층이 매우 결정질이라는 것을 나타낸다. 패턴(706a)은 EC 층이 다결정이라는 것을 보여준다. 패턴(708a)은 IC 층이 실질적으로 비정질이라는 것을 보여준다. 패턴(710a)은 CE 층이 다결정이라는 것을 보여준다. 마지막으로, 패턴(712a)은 인듐 주석 산화물(TCO) 층이 매우 결정질이라는 것을 보여준다.

[0121] 도 8은 스캐닝 투과 전자 현미경(STEM: scanning transmission electron microscopy)에 의하여 분석된 본 발명의 디바이스(800)의 단면이다. 이 예에서, 디바이스(800)는 도 4b와 관련하여 설명된 바와 같은 프로토콜에 따라 본 발명의 방법을 사용하여 제조되었다. 디바이스(800)는 유리 기판(미도시) 위에 형성된 전기변색

스택이다. 유리 기판 위에는 플루오르화 주석 산화물 층(804)이 있고 이 층은 제1 TCO(종종, 투명한 전자 전도체를 위한 "TEC" 층이라고 언급된다)로 작용한다. 텅스텐 산화물 EC 층(806)이 TCO (804) 위에 적층되었다. 이 예에서, 층(806)은 도 6과 관련하여 전술된 바와 같이 산소와 아르곤으로 텅스텐을 스퍼터링하는 것을 통해 약 400㎚의 두께로 형성된 WO_3이고, 이후 산소가 풍부한 프리커서 층(805)이 약 150㎚의 두께로 적층되었다. 이 층(805)에는 리튬이 추가되었다. 이후 약 230㎚ 두께의 NiWO의 CE 층(810)이 추가되었으며, 이어서 리튬이 추가되어 탈색되었고 이후 약 10% 초과되었다. 마지막으로, 인듐 주석 산화물 층(812)이 적층되었으며, 스택은 도 4b와 관련하여 전술된 바와 같이 다단계 열화학 조정을 받았다. MSTCC 후에 이 STEM이 촬영되었다. 볼 수 있는 바와 같이, 이온 전도성이고 전자 절연성인 새로운 영역(808)이 형성되었다. 이 예와 도 4b와 관련하여 전술된 실시예 사이의 차이는 도 4b에 있는 유사한 층(405)과는 달리 여기서는 산소가 풍부한 층(805)이 단지 부분적으로만 계면 영역(808)으로 전환되었다는 것이다. 이 경우에 산소가 풍부한 프리커서 층(405) 약 150㎚ 중 약 40㎚만이 이온 전도성 층으로 작용하는 영역으로 전환되었다.

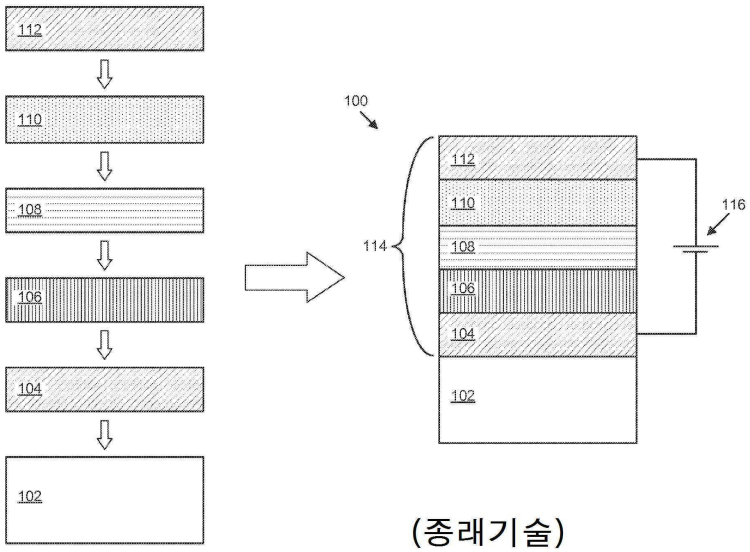
[0122] 도 8b 및 도 8c는 STEM에 의해 분석된 다단계 열화학 조정 전에 본 발명(도 8c) 및 디바이스 프리커서(도 8b)의 디바이스(800)의 비교 "전과 후"를 도시한다. 이 예에서, 단지 층(804 내지 810, EC 내지 CE)만이 도시된다. 이들 층은 몇몇 예외를 제외하고는 도 8a에서와 동일하게 넘버링된다. 도 8b에서 점선은 EC 층(806)과 산소가 풍부한 층(805)의 계면(이것은 도 8c에서 보다 분명하다)을 대략적으로 구분하는데 사용된다. 다시 도 8b를 참조하면, CE 층(810)과 산소가 풍부한 층(805)의 계면에 집중된 (대략 10 내지 15㎚ 두께의 영역) 여기에는 (808a)로 표시된 리튬이 적어도 있는 것으로 보인다. MTCC 후에는 도 8c에서 계면 영역(808)이 형성된 것이 분명하다.

[0123] 전술된 발명이 이해를 돕기 위해 일부 상세하게 설명되었으나, 설명된 실시예는 단지 예시를 위해 고려된 것일 뿐 발명을 제한하려는 것이 아니다. 이 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자라면 특정 변화와 변경이 첨부된 청구범위 내에서 실시될 수 있다는 것을 알 수 있을 것이다.

[0124] 삭제

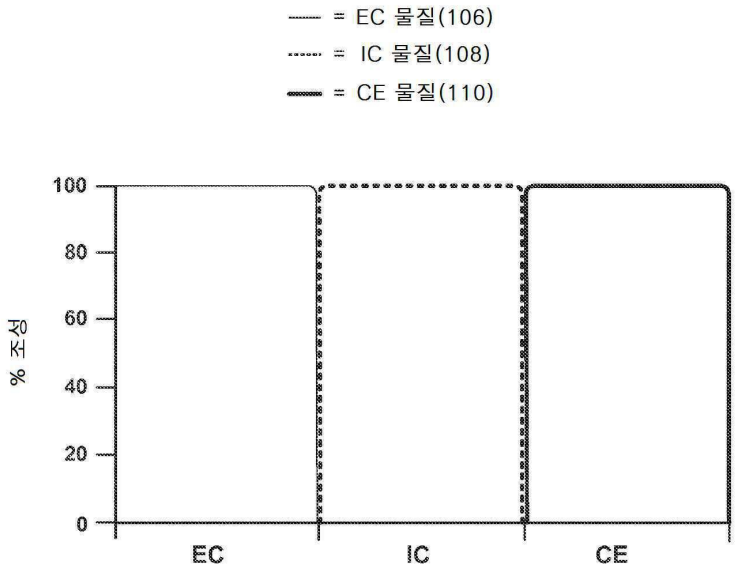
도면

도면1a



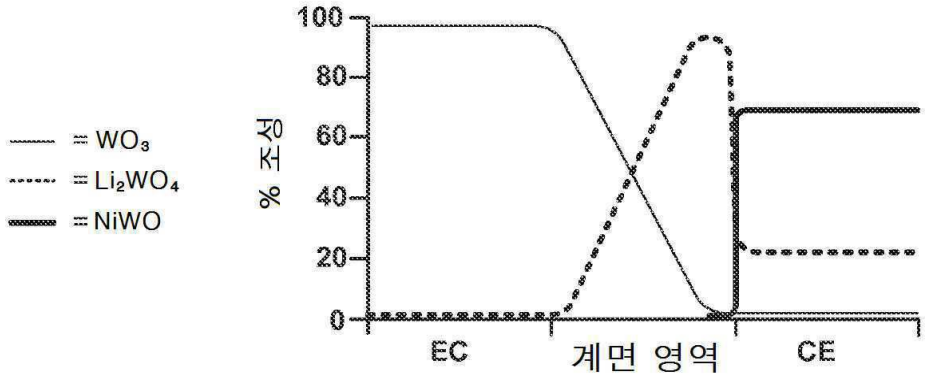
(종래기술)

도면1b

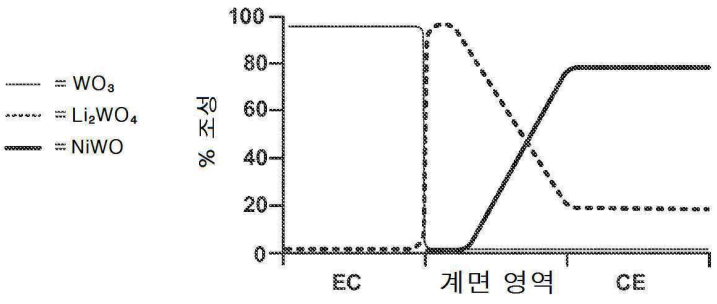


(종래 기술)

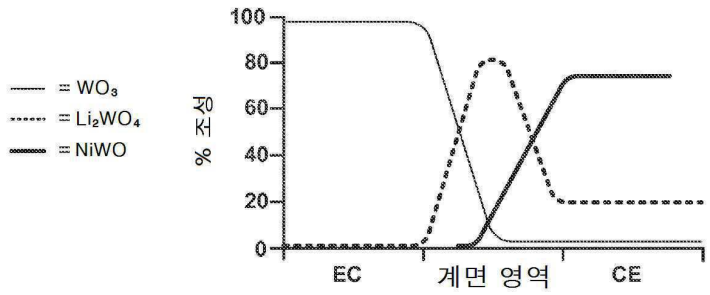
도면2a



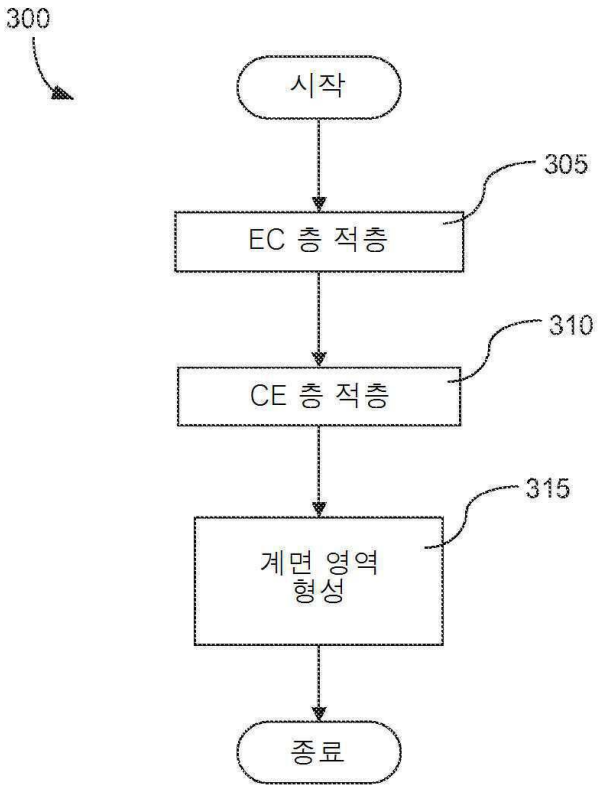
도면2b



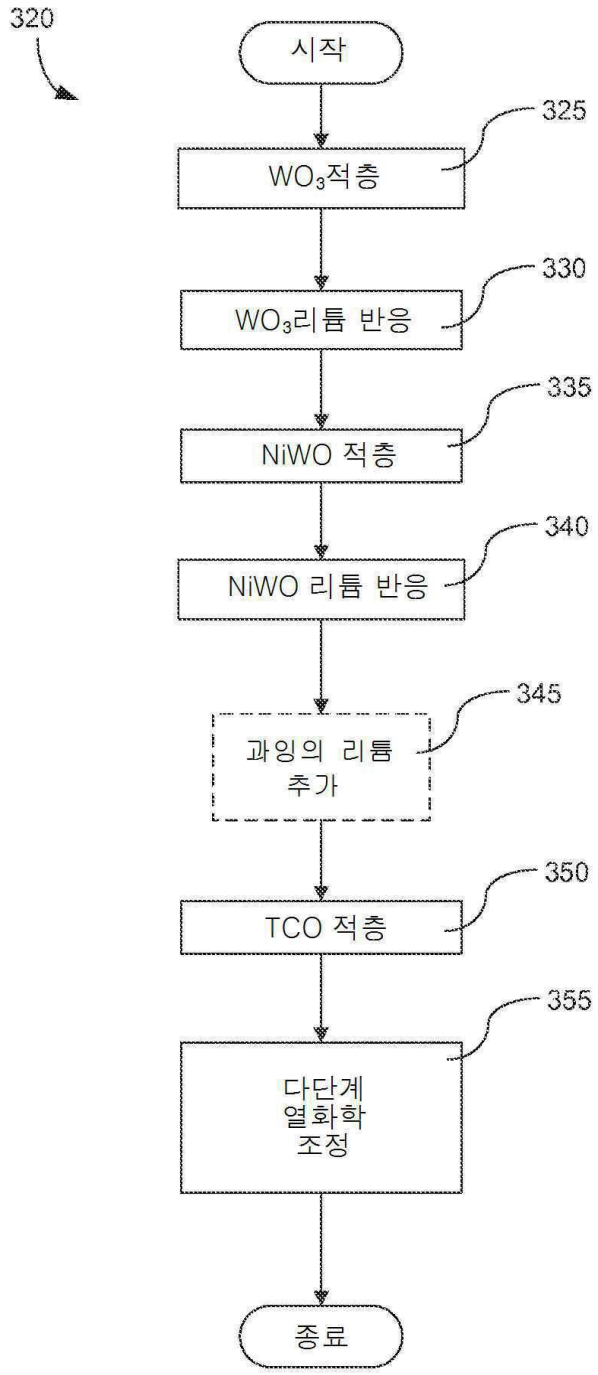
도면2c


= WO_3
= Li_2WO_4
= NiWO
% 조성
100
80
60
40
20
0
EC
계면 영역
CE

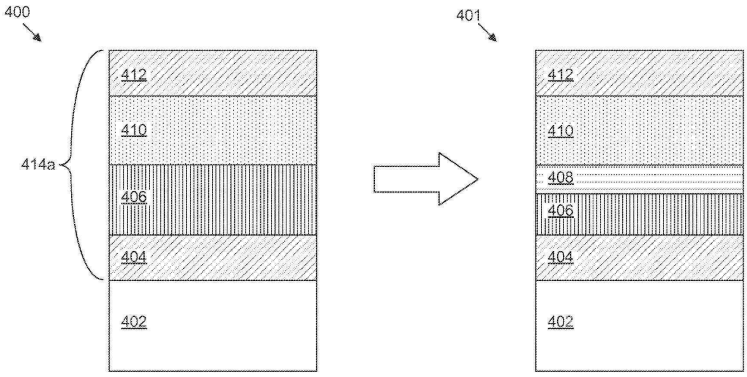
도면3a


300
시작
305
EC 층 적층
310
CE 층 적층
315
계면 영역
형성
종료

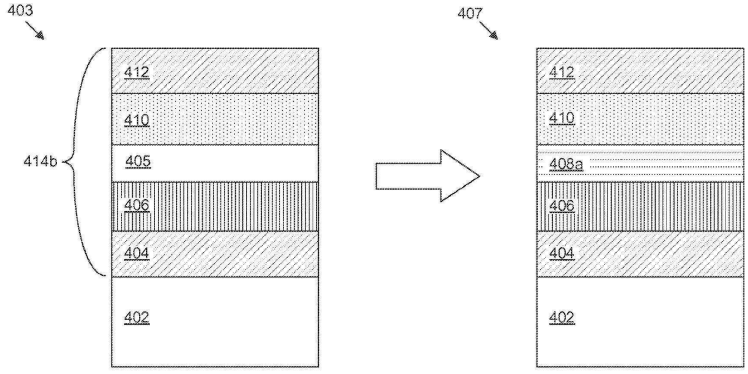
도면3b


320
시작
325
WO_3적층
330
WO_3리튬 반응
335
NiWO 적층
340
NiWO 리튬 반응
345
과잉의 리튬 추가
350
TCO 적층
355
다단계 열화학 조정
종료

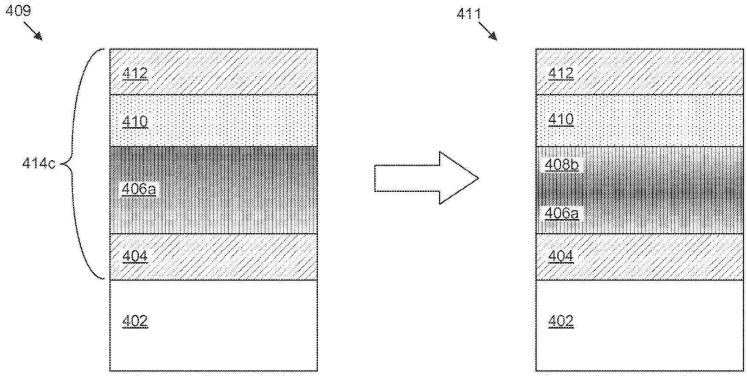
도면4a



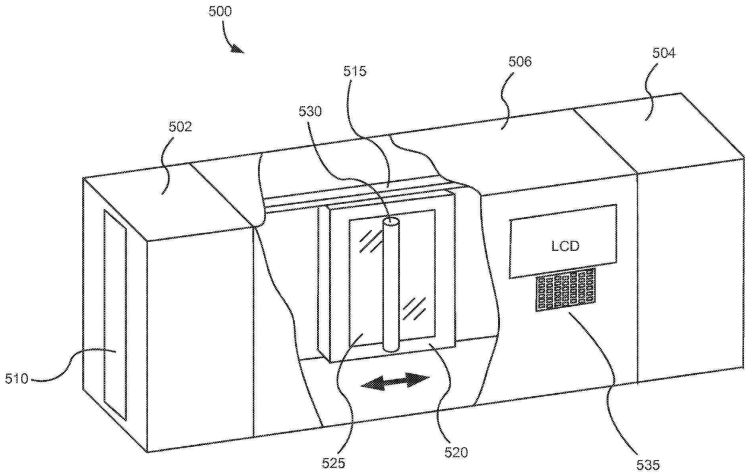
도면4b



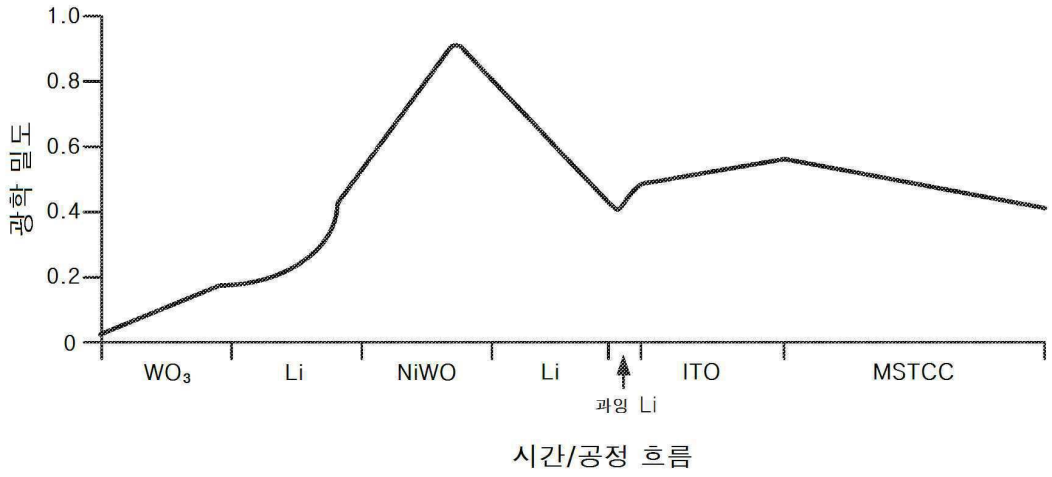
도면4c



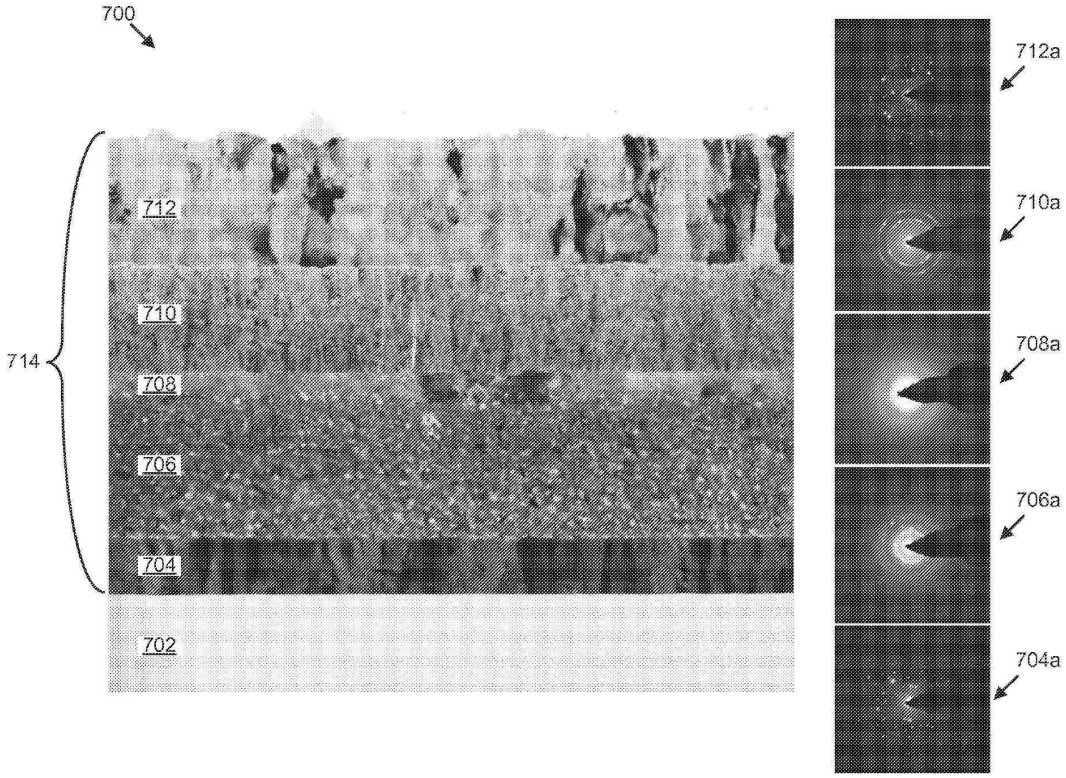
도면5


500
515
506
504
502
530
LCD
510
525
520
535

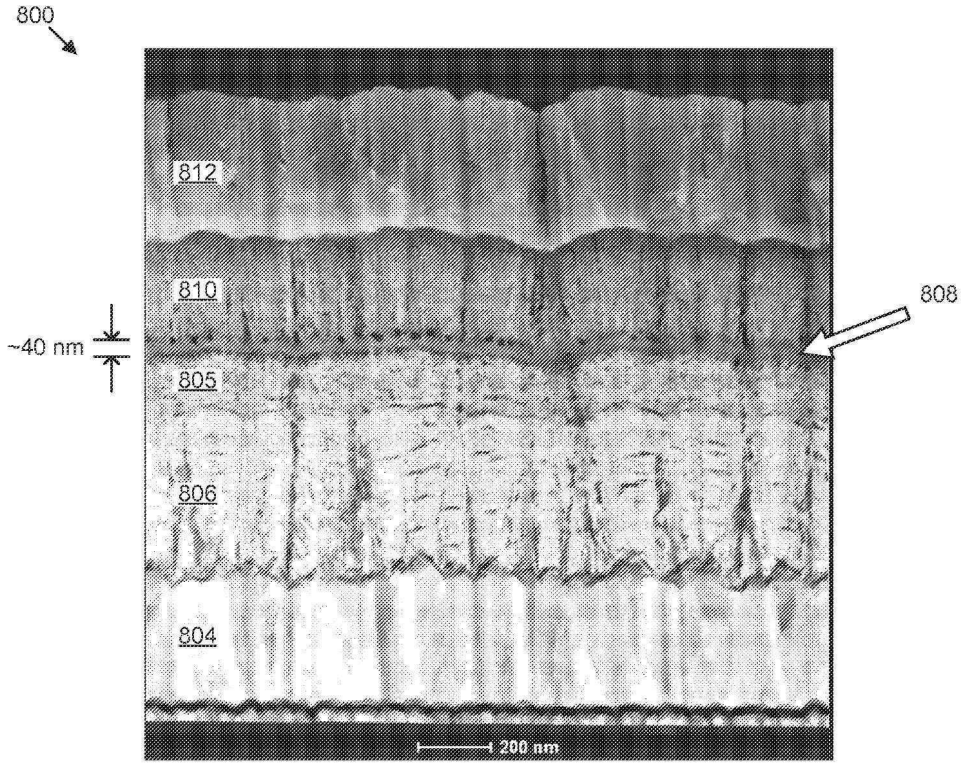
도면6


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
광학 밀도
WO3
Li
NiWO
Li
ITO
MSTCC
과잉 Li
시간/공정 흐름

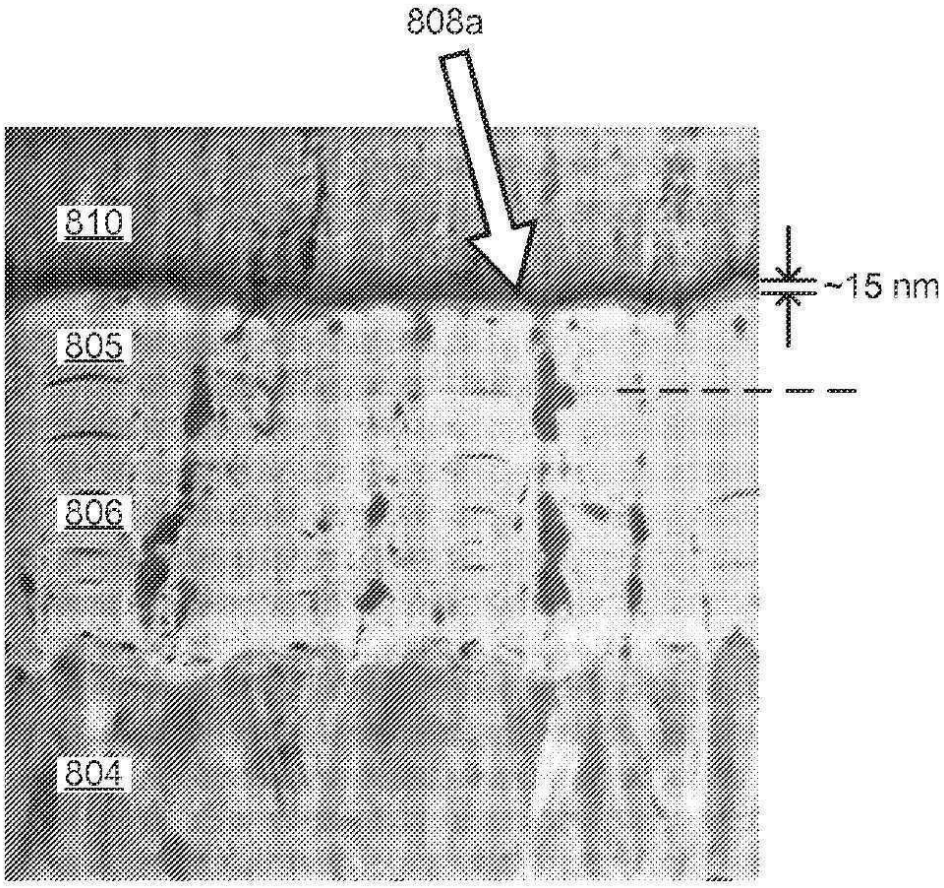
도면7


700
712
710
708
706
704
702
714
712a
710a
708a
706a
704a

도면8a


800
812
810
805
806
804
~40 nm
808
200 nm

도면8b



도면8c

