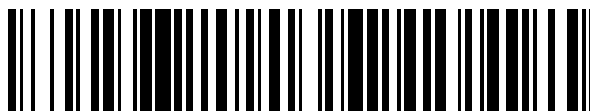


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 673**

51 Int. Cl.:

G02F 1/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2010 PCT/US2010/029458**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.10.2010 WO2010120537**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2010 E 10764874 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2414891**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un dispositivo electrocrómico**

30 Prioridad:

31.03.2009 US 165484 P
22.12.2009 US 645159

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2017

73 Titular/es:

VIEW, INC. (100.0%)
195 South Milpitas Boulevard
Milpitas, CA 95035, US

72 Inventor/es:

WANG, ZHONGCHUN;
KURMAN, ERIC;
KOZLOWSKI, MARK;
SCOBAY, MIKE;
DIXON, JEREMY y
PRADHAN, ANSHU

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 617 673 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de un dispositivo electrocrómico

Antecedentes

- 5 El electrocromismo es un fenómeno en el cual un material exhibe un cambio mediado electroquímicamente reversible en una característica óptica cuando está puesto en un estado electrónico diferente, típicamente al ser sometido a un cambio de voltaje. La propiedad óptica es típicamente una o más de color, transmitancia, absorbancia y reflectancia. Un material electrocrómico bien conocido, por ejemplo, es el óxido de tungsteno (WO_3). El óxido de tungsteno es un material catódico electrocrómico en el que se produce una transición de coloración, transparente a azul, por reducción electroquímica.
- 10 Los materiales electrocrómicos se pueden incorporar, por ejemplo, en ventanas y espejos. El color, la transmitancia, la absorbancia y/o la reflectancia de tales ventanas y espejos pueden cambiarse induciendo un cambio en el material electrocrómico.
- 15 Una aplicación bien conocida de materiales electrocrómicos, por ejemplo, es el espejo retrovisor en algunos coches. En estos retrovisores electrocrómicos, la reflectividad del espejo cambia de noche para que los faros de otros vehículos no distraigan al conductor.
- Aunque el electrocromismo se descubrió en los años sesenta, los dispositivos electrocrómicos, desafortunadamente, sufren diversos problemas y no han comenzado a alcanzar su pleno potencial comercial.
- Los documentos siguientes son conocidos por la técnica anterior y son relevantes para la invención.
- 20 La Solicitud de Patente EP1696261A1 describe un método para fabricar un dispositivo electrocrómico, comprendiendo el método, en particular, la etapa de litiar la capa de contraelectrodo formada de óxido de tungsteno-níquel.
- La Solicitud de Patente US2006/0035021A1 describe un método para fabricar un dispositivo electrocrómico en el que el sustrato se mantiene verticalmente durante el proceso de deposición.
- 25 "Incrementar los rendimientos y ampliación de los mercados: innovaciones de procesos en la fabricación de acristalamiento de ventanas de ahorro de energía", Informe final, número de adjudicación DOE: DE-FC26-99FT40647. Este documento divulga métodos para disminuir el número de defectos en dispositivos electrocrómicos.

Resumen de la invención

- La presente invención se refiere a un método para fabricar un dispositivo electrocrómico sobre un sustrato de vidrio arquitectónico, según se define en la reivindicación 1.
- 30 Los inventores han observado que los dispositivos electrocrómicos previos sufren con frecuencia de una pobre fiabilidad y rendimiento. Algunas de las dificultades resultan de un diseño y construcción inadecuados de los dispositivos. Los inventores han descubierto, entre otras características aquí descritas, que para mejorar la fiabilidad del dispositivo pueden fabricarse dos capas de un dispositivo electrocrómico, la capa de contraelectrodo y la capa electrocrómica incluyendo cantidades definidas de litio. Además, el dispositivo electrocrómico puede someterse a una operación de acondicionamiento termoquímico de etapas múltiples para mejorar el rendimiento. Además, la elección cuidadosa de los materiales y la morfología de algunos componentes del dispositivo electrocrómico proporcionan mejoras en el rendimiento y la fiabilidad. En algunas realizaciones, todas las capas del dispositivo son enteramente sólidas e inorgánicas.
- 35
- 40 También se describe una ventana electrocrómica que incluye un sustrato de vidrio arquitectónico y un apilamiento dispuesto sobre el sustrato. El apilamiento incluye una (i) capa electrocrómica de óxido de tungsteno, (ii) una capa sólida inorgánica de iones de litio, y (iii) una capa de contraelectrodo de óxido de níquel-tungsteno. La capa conductora de iones separa la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo.
- 45 En ciertas realizaciones, a continuación se lleva a cabo un proceso de acondicionamiento termoquímico de etapas múltiples que incluye calentar el apilamiento en un entorno sustancialmente libre de componentes que reaccionan con una o más capas en el apilamiento y calentar el apilamiento en un entorno que comprende un agente que reacciona con una o más capas en el apilamiento.

Estas y otras características y ventajas de la invención se describirán con más detalle a continuación, con referencia

a los dibujos asociados.

Breve descripción de los dibujos

La siguiente descripción detallada se puede entender más completamente cuando se considera en conjunción con los dibujos en los que:

5 La figura 1 es una sección transversal esquemática de un dispositivo electrocrómico fabricado de acuerdo con realizaciones de la invención.

La figura 2 es una sección transversal esquemática de un dispositivo electrocrómico en un estado decolorado fabricado de acuerdo con realizaciones específicas de la invención.

10 La figura 3 es una sección transversal esquemática de un dispositivo electrocrómico en un estado coloreado fabricado de acuerdo con realizaciones específicas de la invención.

La figura 4 es una sección transversal esquemática de un dispositivo electrocrómico con una partícula en la capa conductora de iones que produce un defecto localizado en el dispositivo.

La figura 5A es una sección transversal esquemática de un dispositivo electrocrómico con una partícula sobre la capa conductora antes de depositar el resto del apilamiento electrocrómico.

15 La figura 5B es una sección transversal esquemática del dispositivo electrocrómico de la figura 5A, en la que se forma un defecto de "desprendimiento" durante la formación del apilamiento electrocrómico.

La figura 5C es una sección transversal esquemática del dispositivo electrocrómico de la figura 5B, que muestra un cortocircuito eléctrico que se forma a partir del defecto de desprendimiento una vez que se ha depositado el segundo conductor.

20 La figura 6A muestra una representación en sección transversal de un dispositivo de ventana electrocrómica de acuerdo con la descripción del proceso de pasos múltiples proporcionada en relación con la figura 7A.

La figura 6B representa una vista desde arriba de un dispositivo electrocrómico que muestra la ubicación de las zanjas cortadas en el dispositivo.

La figura 7A representa un flujo de proceso que describe un método para fabricar una ventana electrocrómica.

25 Las figuras 7B-7D representan etapas de métodos de fabricación de un apilamiento electrocrómico que son parte de la invención.

La figura 7E representa un flujo de proceso para un proceso de acondicionamiento usado para fabricar un dispositivo electrocrómico.

La figura 8A representa un sistema de deposición integrado.

30 La figura 8B representa un sistema de deposición integrado en una vista en perspectiva.

La figura 8C representa un sistema de deposición modular integrado.

La figura 8D representa un sistema de deposición integrado con dos estaciones de deposición de litio.

La figura 8E representa un sistema de deposición integrado con una estación de deposición de litio.

Descripción detallada

35 Dispositivos electrocrómicos

En la figura 1 se muestra una sección transversal esquemática de un dispositivo 100 electrocrómico fabricado de acuerdo con algunas realizaciones. El dispositivo electrocrómico incluye un sustrato 102, una capa 104 conductora (CL), una capa 106 electrocrómica (EC), una capa 108 conductora de iones (IC), una capa 110 de contraelectrodo (CE) y una capa 114 conductora (CL). Los elementos 104, 106, 108, 110 y 114 se denominan colectivamente apilamiento 120 electrocrómico. Una fuente 116 de voltaje operable para aplicar un potencial eléctrico a través del

40

apilamiento 120 electrocrómico efectúa la transición del dispositivo electrocrómico de, por ejemplo, un estado decolorado a un estado coloreado. En otros dispositivos fabricados de acuerdo con otras realizaciones, el orden de capas se invierte con respecto al sustrato. Es decir, las capas están en el siguiente orden: sustrato, capa conductora, capa de contraelectrodo, capa conductora de iones, capa de material electrocrómico, capa conductora.

5 Debe entenderse que la referencia a una transición entre un estado decolorado y un estado coloreado no es limitativa y sugiere solo un ejemplo, entre muchos, de una transición electrocrómica que puede ser implementada. A menos que se especifique lo contrario en el presente documento, siempre que se haga referencia a una transición de decolorado a coloreado, el dispositivo o proceso correspondiente abarca otras transiciones de estado óptico tales como no reflectivo-reflectivo, transparente-opaco, etc. Además, el término "decolorado" se refiere a un estado
10 ópticamente neutro, por ejemplo, sin color, transparente o translúcido. Además, a menos que se especifique lo contrario aquí, el "color" de una transición electrocrómica no está limitado a ninguna longitud de onda o intervalo de longitudes de onda particular. Tal como lo entienden los expertos en la materia, la elección de los materiales electrocrómicos y de contraelectrodo adecuados rige la transición óptica relevante.

15 El dispositivo electrocrómico puede cambiar de forma reversible entre un estado decolorado y un estado coloreado. En el estado decolorado, se aplica un potencial al apilamiento 120 electrocrómico de manera que los iones disponibles en el apilamiento que pueden hacer que el material 106 electrocrómico esté en el estado coloreado residan principalmente en el contraelectrodo 110. Cuando el potencial en el apilamiento electrocrómico es invertido, los iones son transportados a través de la capa 108 conductora de iones al material 106 electrocrómico y hacen que el material entre en el estado coloreado. Una descripción más detallada de la transición desde el estado decolorado
20 al estado coloreado y del estado coloreado al decolorado se incluye a continuación en la descripción de las figuras 2 y 3, pero primero se describirán con más detalle las capas individuales del apilamiento 120 en relación con la figura 1.

25 En ciertas realizaciones, todos los materiales que constituyen el apilamiento 120 electrocrómico son inorgánicos, sólidos (es decir, en el estado sólido) o tanto inorgánicos como sólidos. Debido a que los materiales orgánicos tienden a degradarse con el tiempo, los materiales inorgánicos ofrecen la ventaja de un apilamiento electrocrómico fiable que puede funcionar durante largos períodos de tiempo. Los materiales en estado sólido también ofrecen la ventaja de no tener problemas de contención y fugas, como suele ocurrir con los materiales en estado líquido. A continuación se describe en detalle cada una de las capas del dispositivo electrocrómico. Debe entenderse que una o más de las capas del apilamiento pueden contener alguna cantidad de material orgánico, pero en muchas
30 implementaciones una o más de las capas contienen poca o ninguna materia orgánica. Lo mismo puede decirse de los líquidos que pueden estar presentes en una o más capas en pequeñas cantidades. También debe entenderse que el material en estado sólido puede depositarse o formarse de otro modo mediante procedimientos que emplean componentes líquidos tales como ciertos procedimientos que emplean soles-geles o deposición química en fase de vapor.

35 Haciendo referencia de nuevo a la figura 1, la fuente 116 de voltaje es típicamente una fuente eléctrica de bajo voltaje y puede estar configurada para operar conjuntamente con sensores radiantes y otros sensores ambientales. La fuente 116 de voltaje puede configurarse también para interactuar con un sistema de gestión de energía, tal como un sistema informático que controla el dispositivo electrocrómico de acuerdo con factores tales como la época del año, la hora del día y las condiciones ambientales medidas. Tal sistema de gestión de energía, junto con dispositivos
40 electrocrómicos de gran área (es decir, una ventana electrocrómica), puede reducir drásticamente el consumo de energía de un edificio.

45 Los cristales adecuados incluyen vidrio común claro o tintado, incluyendo vidrio flotado común. El vidrio puede ser templado o no templado. En el dispositivo 100 electrocrómico con vidrio, por ejemplo vidrio común, usado como sustrato 102, hay una capa de barrera de difusión de sodio (no mostrada) entre el sustrato 102 y la capa 104 conductora para impedir la difusión de iones de sodio desde el vidrio hacia la capa 104 conductora.

50 La transmitancia óptica (es decir, la relación de radiación o espectro transmitidos a radiación o espectro incidentes) del sustrato 102 es de aproximadamente 40 a 95%, por ejemplo, aproximadamente 90-92%. El sustrato puede ser de cualquier grosor, siempre que tenga propiedades mecánicas adecuadas para soportar el apilamiento 120 electrocrómico. Aunque el sustrato 102 puede ser de cualquier tamaño, en algunas realizaciones, tiene un espesor de aproximadamente 0.01 mm a 10 mm, preferiblemente aproximadamente 3 mm a 9 mm de espesor.

55 El sustrato es vidrio arquitectónico. Vidrio arquitectónico es el vidrio que se utiliza como material de construcción. El vidrio arquitectónico se utiliza típicamente en edificios comerciales, pero puede también ser utilizado en edificios residenciales, y típicamente, aunque no necesariamente, separa un ambiente de interior de un ambiente al aire libre. En ciertas realizaciones, el vidrio arquitectónico es de al menos 20 pulgadas por 20 pulgadas, y puede ser mucho mayor, por ejemplo, tan grande como aproximadamente 72 pulgadas por 120 pulgadas. El vidrio arquitectónico tiene típicamente por lo menos un espesor de aproximadamente 2 mm. Vidrio arquitectónico que tenga menos de unos 3.2 mm de espesor no puede ser templado. En algunas realizaciones de la invención, el sustrato puede ser templado incluso después de que el apilamiento electrocrómico se haya fabricado sobre el sustrato. El sustrato

5 puede ser un vidrio común de una línea de flotación de estaño. El porcentaje de transmisión sobre el espectro visible de un sustrato de vidrio arquitectónico (es decir, la transmisión integrada a través del espectro visible) es generalmente mayor que 80% para sustratos neutros, pero podría ser menor para sustratos coloreados. Preferiblemente, el porcentaje de transmisión del sustrato sobre el espectro visible es al menos aproximadamente 90% (por ejemplo, aproximadamente 90-92%). El espectro visible es el espectro al que responderá un ojo humano típico, generalmente alrededor de 380 nm (púrpura) a aproximadamente 780 nm (rojo). En algunos casos, el vidrio tiene una rugosidad superficial entre aproximadamente 10 y 30 nm.

10 Sobre la parte superior del sustrato 102 está la capa 104 conductora. Una o ambas capas 104 y 114 conductoras es inorgánica y/o sólida. Las capas 104 y 114 conductoras pueden estar hechas de una serie de materiales diferentes, incluyendo óxidos conductores, recubrimientos metálicos finos, nitruros metálicos conductores y conductores compuestos. Típicamente, las capas 104 y 114 conductoras son transparentes al menos en el intervalo de longitudes de onda donde el electrocromismo es exhibido por la capa electrocrómica. Los óxidos conductores transparentes incluyen óxidos metálicos y óxidos metálicos dopados con uno o más metales. Ejemplos de tales 15 óxidos metálicos y óxidos metálicos dopados incluyen óxido de indio, óxido de estaño, óxido de indio dopado, óxido de estaño, óxido de estaño dopado, óxido de zinc, óxido de zinc y aluminio, óxido de cinc dopado, óxido de rutenio, óxido de rutenio dopado y similares. Puesto que los óxidos se utilizan a menudo para estas capas, a veces se denominan "capas de óxido conductor transparentes" (TCO). También pueden usarse revestimientos metálicos finos que son sustancialmente transparentes. Ejemplos de metales utilizados para tales revestimientos metálicos delgados incluyen metales de transición que incluyen oro, platino, plata, aluminio, aleación de níquel y similares. 20 También se utilizan recubrimientos metálicos finos a base de plata, bien conocidos en la industria del acristalamiento. Ejemplos de nitruros conductores incluyen nitruros de titanio, nitruros de tantalio, oxinitruros de titanio y oxinitruros de tantalio. Las capas 104 y 114 conductoras pueden ser también conductores compuestos. Dichos conductores compuestos se pueden fabricar colocando conductores altamente conductores de cerámica y metal o patrones de capas conductoras en una de las caras del sustrato y luego recubrimiento excesivo con 25 materiales conductores transparentes tales como óxidos de estaño dopados u óxido de indio y estaño. Idealmente, tales alambres deben ser lo suficientemente delgados como para ser invisibles a simple vista (por ejemplo, aproximadamente 100 um o más delgado).

30 Los sustratos disponibles comercialmente tales como sustratos de vidrio contienen un revestimiento de capa conductora transparente. Tales productos pueden usarse tanto para el sustrato 102 como para la capa 104 conductora. Ejemplos de tales vidrios incluyen vidrios recubiertos de capa conductora vendidos bajo la marca registrada TEC Glass™ por Pilkington de Toledo, Ohio y SUNGATE™ 300 y SUNGATE™ 500 por PPG Industries de Pittsburgh, Pensilvania. TEC Glass™ es un vidrio recubierto con una capa conductora de óxido de estaño fluorado.

La misma capa conductora se puede usar para ambas capas conductoras (es decir, capas 104 y 114 conductoras).

35 Se pueden usar diferentes materiales conductores para cada capa 104 conductora y 114. Por ejemplo, se utiliza TEC Glass™ para el sustrato 102 (vidrio flotado) y la capa 104 conductora (óxido de estaño fluorado) y se utiliza óxido de indio y estaño para la capa 114 conductora. Como se ha indicado anteriormente, cuando se emplea TEC Glass™ hay una barrera de difusión de sodio entre el sustrato de vidrio 102 y la capa 104 conductora de TEC.

40 En algunas implementaciones, la composición de una capa conductora, tal como se proporciona para la fabricación, debe elegirse o adaptarse basándose en la composición de una capa adyacente (por ejemplo, capa 106 electrocrómica o capa 110 de contraelectrodo) en contacto con la capa conductora. Para las capas conductoras de óxido metálico, por ejemplo, la conductividad es una función del número de vacantes de oxígeno en el material de la capa conductora, y el número de vacantes de oxígeno en el óxido metálico es impactado por la composición de la capa adyacente. Los criterios de selección para una capa conductora también pueden incluir la estabilidad electroquímica del material y la capacidad para evitar la oxidación o más comúnmente la reducción por una especie de ión móvil. 45

50 La función de las capas conductoras es diseminar un potencial eléctrico proporcionado por la fuente 116 de voltaje sobre superficies del apilamiento 120 electrocrómico a regiones interiores del apilamiento, con muy poca caída de potencial óhmico. El potencial eléctrico se transfiere a las capas conductoras a través de conexiones eléctricas a las capas conductoras. En algunas realizaciones, las barras colectoras, una en contacto con la capa 104 conductora y una en contacto con la capa 114 conductora, proporcionan la conexión eléctrica entre la fuente 116 de voltaje y las capas 104 y 114 conductoras. Las capas 104 y 114 conductoras también pueden estar conectadas a la fuente 116 de voltaje con otros medios convencionales.

55 El espesor de las capas 104 y 114 conductoras está entre aproximadamente 5 nm y aproximadamente 10.000 nm, entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 1.000 nm, entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 500 nm. Cuando se utiliza TEC Glass™ para el sustrato 102 y la capa 104 conductora, la capa conductora tiene un espesor de aproximadamente 400 nm. Cuando se usa óxido de indio estaño para la capa 114 conductora, la capa conductora tiene un espesor de aproximadamente 100 nm a 400 nm (280 nm en una realización). Más

- 5 generalmente, pueden emplearse capas más gruesas del material conductor siempre que proporcionen las propiedades eléctricas necesarias (por ejemplo, la conductividad) y las propiedades ópticas (por ejemplo, la transmitancia). Generalmente, las capas 104 y 114 conductoras son lo más delgadas posible para aumentar la transparencia y reducir el coste. Las capas conductoras pueden ser sustancialmente cristalinas, o cristalinas con una fracción elevada de granos grandes equiaxiales.
- 10 El espesor de cada capa 104 conductora y 114 es también sustancialmente uniforme. Son deseables capas lisas (es decir, baja rugosidad, Ra) de la capa 104 conductora de modo que otras capas del apilamiento 120 electrocrómico sean más compatibles. En un ejemplo, una capa conductora sustancialmente uniforme varía no más de aproximadamente $\pm 10\%$ en cada uno de los rangos de grosor mencionados anteriormente. En otro ejemplo, una capa conductora sustancialmente uniforme varía no más de aproximadamente $+5\%$ en cada uno de los rangos de grosor antes mencionados. En otro ejemplo, una capa conductora sustancialmente uniforme varía no más de aproximadamente $\pm 2\%$ en cada uno de los rangos de grosor antes mencionados.
- 15 La resistencia de la lámina (R_s) de las capas conductoras también es importante debido a la superficie relativamente grande cubierta por las capas. En algunos ejemplos, la resistencia de la hoja de las capas 104 y 114 conductoras es de aproximadamente 5 a 30 Ohmios por cuadrado. En algunos ejemplos, la resistencia de la hoja de las capas 104 y 114 conductoras es de aproximadamente 15 Ohmios por cuadrado. En general, es deseable que la resistencia de la hoja de cada una de las dos capas conductoras sea aproximadamente la misma. En un ejemplo, las dos capas tienen una resistencia de hoja de aproximadamente 10-15 Ohmios por cuadrado.
- 20 La capa conductora de recubrimiento 104 es una capa 106 electrocrómica de óxido de tungsteno.
- En algunos ejemplos, el óxido de tungsteno está dopado con uno o más dopantes tales como litio, sodio, potasio, molibdeno, vanadio, titanio y/u otros metales o compuestos adecuados que contienen metales. También se usan óxidos mixtos (por ejemplo, óxido de WMo, óxido de W-V) en ciertos ejemplos. Una capa 106 electrocrómica que comprende un óxido metálico es capaz de recibir iones transferidos desde la capa 110 de contraelectrodo.
- 25 El óxido de tungsteno o el óxido de tungsteno dopado se usa para la capa 106 electrocrómica. En un ejemplo, la capa electrocrómica está hecha sustancialmente de WO_x , donde "x" se refiere a una relación atómica de oxígeno a tungsteno en la capa electrocrómica y x es entre aproximadamente 2.7 y 3.5. Se ha sugerido que solo el óxido de tungsteno subestequiométrico presenta electrocromismo; es decir, el óxido estequiométrico de tungsteno WO_3 , no muestra electrocromismo. En un ejemplo más específico, WO_x , donde x es menor que 3.0 y se utiliza al menos aproximadamente 2.7 para la capa electrocrómica. En otro ejemplo, la capa electrocrómica es WO_x , donde x está entre aproximadamente 2.7 y aproximadamente 2.9. Técnicas como Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS) pueden identificar el número total de átomos de oxígeno que incluyen los que están unidos al tungsteno y los que no están unidos al tungsteno. En algunos casos, las capas de óxido de tungsteno en las que x es 3 o superior presentan electrocromismo, presumiblemente debido al exceso de oxígeno no unido junto con óxido de tungsteno subestequiométrico. En otro ejemplo, la capa de óxido de tungsteno tiene oxígeno estequiométrico o mayor, donde x es de 3.0 a aproximadamente 3.5.
- 30
- 35 En ciertos ejemplos, el óxido de tungsteno es cristalino, nanocristalino o amorfo. En algunas realizaciones, el óxido de tungsteno es sustancialmente nanocristalino, con tamaños de grano, en promedio, de aproximadamente 5 nm a 50 nm (o de aproximadamente 5 nm a 20 nm), como se caracteriza por microscopía electrónica de transmisión (TEM). La morfología del óxido de tungsteno también se puede caracterizar como nanocristalino usando difracción de rayos X (XRD); XRD. Por ejemplo, el óxido de tungsteno electrocrómico nanocristalino puede caracterizarse por las siguientes características XRD: un tamaño de cristal de aproximadamente 10 a 100 nm (por ejemplo, aproximadamente 55 nm) Además, el óxido de tungsteno nanocristalino puede exhibir un orden limitado de largo alcance, por ejemplo, del orden de varios (aproximadamente 5 a 20) unidades de óxido de tungsteno.
- 40
- 45 El espesor de la capa 106 electrocrómica depende del material electrocrómico seleccionado para la capa electrocrómica. En algunos ejemplos, la capa 106 electrocrómica es de aproximadamente 50 nm a 2.000 nm, o aproximadamente 200 nm a 700 nm. En algunos ejemplos, la capa electrocrómica es de aproximadamente 300 nm a aproximadamente 500 nm. El espesor de la capa 106 electrocrómica es también sustancialmente uniforme. En un ejemplo, una capa electrocrómica sustancialmente uniforme varía solo aproximadamente $\pm 10\%$ en cada uno de los rangos de grosor mencionados anteriormente. En otro ejemplo, una capa electrocrómica sustancialmente uniforme varía solo aproximadamente el $\pm 5\%$ en cada uno de los rangos de grosor antes mencionados. En otro ejemplo, una capa electrocrómica sustancialmente uniforme varía solo aproximadamente el $\pm 3\%$ en cada uno de los rangos de grosor antes mencionados.
- 50
- 55 Generalmente, en materiales electrocrómicos, la colorización (o cambio en cualquier propiedad óptica -por ejemplo, absorbancia, reflectancia y transmitancia-) del material electrocrómico es causada por inserción reversible de iones en el material (por ejemplo intercalación) y una inyección correspondiente de un electrón de balanceo de carga. Típicamente, una fracción del ion responsable de la transición óptica está irreversiblemente ligada al material electrocrómico. Como se explica a continuación, algunos o todos los iones irreversiblemente enlazados se utilizan

5 para compensar la "carga ciega" en el material. En la mayoría de los materiales electrocromicos, los iones adecuados incluyen iones litio (Li^+) e iones hidrógeno (H^+) (es decir, protones). En algunos casos, sin embargo, serán adecuados otros iones. Éstos incluyen, por ejemplo, iones de deuterio (D^+), iones de sodio (Na^+), iones de potasio (K^+), iones de calcio (Ca^{++}), iones de bario (Ba^{++}), iones de estroncio (Sr^{++}) e iones de magnesio (Mg^{++}). De acuerdo con la presente invención, se usan iones de litio para producir los fenómenos electrocromicos. La intercalación de iones de litio en óxido de tungsteno (WO_{3-y} ($0 < y \leq -0.3$)) hace que el óxido de tungsteno cambie de transparente (estado decolorado) a azul (estado coloreado).

10 Haciendo referencia de nuevo a la figura 1, en el apilamiento 120 electrocromico, la capa 108 conductora de iones recubre la capa 106 electrocromica. Sobre la capa 108 conductora de iones está la capa 110 de contraelectrodo. La capa de contraelectrodo comprende materiales que son capaces de servir como depósitos de iones cuando el dispositivo electrocromico está en estado decolorado. Durante una transición electrocromica iniciada, por ejemplo, mediante la aplicación de un potencial eléctrico apropiado, la capa de contraelectrodo transfiere parte o la totalidad de los iones que retiene a la capa electrocromica, cambiando la capa electrocromica al estado coloreado. Al mismo tiempo, en el caso de NiWO , la capa del contraelectrodo se colorea con la pérdida de iones.

15 El óxido de níquel-tungsteno se utiliza en el contraelectrodo, que es complementario a WO_3 .

También se pueden usar formulaciones dopadas de este óxido, con dopantes que incluyen, por ejemplo, tántalo y tungsteno. Debido a que la capa 110 de contraelectrodo contiene los iones utilizados para producir el fenómeno electrocromico en el material electrocromico cuando el material electrocromico está en estado decolorado, el contraelectrodo tiene preferiblemente alta transmitancia y un color neutro cuando contiene cantidades significativas de estos iones.

20 En ciertos ejemplos, la cantidad de níquel presente en el óxido de níquel-tungsteno puede ser de hasta aproximadamente 90% en peso del óxido de níquel-tungsteno. En una realización específica, la relación de masa de níquel a tungsteno en el óxido de níquel-tungsteno está entre aproximadamente 4:6 y 6:4 (por ejemplo, aproximadamente 1:1). En un ejemplo, el NiWO está entre aproximadamente el 15% (atómico) de Ni y aproximadamente el 60% de Ni; entre aproximadamente el 10% de W y aproximadamente el 40% de W; y entre aproximadamente el 30% de O y aproximadamente el 75% de O. En otro ejemplo, el NiWO está entre aproximadamente el 30% (atómico) de Ni y aproximadamente el 45% de Ni; entre aproximadamente 10% de W y aproximadamente 25% de W; y entre aproximadamente 35% de O y aproximadamente 50% de O. En un ejemplo, el NiWO es aproximadamente 42% (atómico) de Ni, aproximadamente 14% de W y aproximadamente 44% de O.

30 Cuando se elimina la carga de un contraelectrodo 110 hecho de óxido de níquel-tungsteno (es decir, se transportan iones desde el contraelectrodo 110 a la capa 106 electrocromica), la capa de contraelectrodo pasará de un estado transparente a un estado de color marrón.

35 La morfología del contraelectrodo puede ser cristalina, nanocristalina o amorfa. Cuando la capa de contraelectrodo es óxido de níquel-tungsteno, el material de contraelectrodo es amorfo o sustancialmente amorfo. Se ha comprobado que los contraelectrodos de óxido de níquel-óxido de tungsteno amorfos sustancialmente mejoran, en algunas condiciones, en comparación con sus homólogos cristalinos. El estado amorfo del óxido de níquel-tungsteno puede obtenerse mediante el uso de ciertas condiciones de procesamiento, descritas a continuación. Aunque no se desea aferrarse a ninguna teoría o mecanismo, se cree que el óxido de níquel-tungsteno amorfo es producido por átomos de energía relativamente más altos en el proceso de bombardeo catódico. Los átomos de energía superiores se obtienen, por ejemplo, en un procedimiento de bombardeo catódico con potencias blancas superiores, presiones de cámara inferiores (es decir, mayor vacío) y distancias de fuente a sustrato más pequeñas. Bajo las condiciones de proceso descritas, se producen películas de mayor densidad, con una mejor estabilidad bajo exposición UV/calor.

40 El espesor del contraelectrodo es de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 650 nm, o de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 400 nm, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 200 nm a 300 nm. El espesor de la capa 110 de contraelectrodo es también sustancialmente uniforme. En un ejemplo, una capa de contraelectrodo sustancialmente uniforme varía solamente aproximadamente $\pm 10\%$ en cada uno de los rangos de grosor mencionados anteriormente. En otro ejemplo, una capa de contraelectrodo sustancialmente uniforme varía solo aproximadamente el $\pm 5\%$ en cada uno de los rangos de grosor antes mencionados. En otro ejemplo, una capa de contraelectrodo sustancialmente uniforme varía solo aproximadamente el $\pm 3\%$ en cada uno de los rangos de grosor antes mencionados.

45 La cantidad de iones retenidos en la capa de contraelectrodo durante el estado decolorado (y correspondientemente en la capa electrocromica durante el estado coloreado) y disponible para impulsar la transición electrocromica depende de la composición de las capas así como del espesor de las capas y el método de fabricación. Tanto la capa electrocromica como la capa de contraelectrodo son capaces de soportar la carga disponible (en forma de iones de litio y electrones) en la vecindad de varias decenas de milicoulombs por centímetro cuadrado de superficie de la capa. La capacidad de carga de una película electrocromica es la cantidad de carga que se puede cargar y descargar de manera reversible por unidad de área y grosor unitario de la película mediante la aplicación de una

- 5 tensión o potencial externo. En un ejemplo, una capa WO_3 tiene una capacidad de carga de entre aproximadamente 30 y aproximadamente 150 $\text{mC/cm}^2/\text{micrómetro}$. En otro ejemplo, la capa WO_3 tiene una capacidad de carga de entre aproximadamente 50 y aproximadamente 100 $\text{mC/cm}^2/\text{micrómetro}$. En un ejemplo, la capa NiWO tiene una capacidad de carga de entre aproximadamente 75 y aproximadamente 200 $\text{mC/cm}^2/\text{micrómetro}$. En otro ejemplo, la capa de NiWO tiene una capacidad de carga de entre aproximadamente 100 y aproximadamente 150 $\text{mC/cm}^2/\text{micrómetro}$.
- 10 Entre la capa 106 electrocrómica y la capa 110 de contraelectrodo, hay una capa 108 conductora de iones de litio inorgánicos sólidos. La capa 108 conductora de iones sirve como un medio a través del cual los iones son transportados (a modo de un electrolito) cuando el dispositivo electrocrómico se transforma entre el estado decolorado y el estado coloreado. Preferiblemente, la capa 108 conductora de iones es altamente conductora de los iones relevantes para las capas electrocrómicas y de contraelectrodo, pero tiene conductividad de electrones tan suficientemente baja que, durante el funcionamiento normal, tiene lugar una transferencia insignificante de electrones. Una fina capa conductora de iones con alta conductividad iónica permite la conducción rápida de iones y por lo tanto la conmutación rápida para dispositivos electrocrómicos de alto rendimiento.
- 15 Cuando se fabrica a partir de un material y de una manera que produce relativamente pocos defectos, la capa conductora de iones se puede hacer muy fina para producir un dispositivo de alto rendimiento. En varias implementaciones, el material conductor iónico tiene una conductividad iónica de entre aproximadamente 10^8 Siemens/cm u $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ y aproximadamente 10^9 Siemens/cm o $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ y una resistencia electrónica de aproximadamente 10^{11} ohms-cm.
- 20 Ejemplos de capas conductoras de iones adecuadas incluyen silicatos, óxidos de silicio, óxidos de tungsteno, óxidos de tantalio, óxidos de niobio y boratos. Los óxidos de silicio incluyen silicio-óxido de aluminio. Estos materiales pueden estar dopados con diferentes dopantes, incluyendo litio. Los óxidos de silicio dopados con litio incluyen óxido de litio-silicio-aluminio. En algunos ejemplos, la capa conductora de iones comprende una estructura basada en silicato. En otros ejemplos, los conductores iónicos adecuados particularmente adaptados para el transporte de 25 iones de litio incluyen, pero no se limitan a, silicato de litio, silicato de litio y aluminio, borato de litio y aluminio, fluoruro de litio y aluminio, borato de litio, nitruro de litio, silicato de litio y zirconio, niobato de litio, borosilicato, fosfosilicato de litio y otros materiales cerámicos a base de litio, sílices u óxidos de silicio, incluyendo óxido de litio y silicio. Sin embargo, puede utilizarse cualquier material para la capa 108 conductora de iones siempre que se pueda fabricar con bajo nivel de defectos y permita el paso de iones entre la capa 110 de contraelectrodo a la capa 106 30 electrocrómica mientras que impide sustancialmente el paso de electrones. De acuerdo con la invención, se utiliza óxido de tungsteno de níquel para la capa de contraelectrodo.
- En ciertos ejemplos, la capa conductora de iones es cristalina, nanocristalina o amorfa. Típicamente, la capa conductora de iones es amorfa. En otro ejemplo, la capa conductora de iones es nanocristalina. En aún otro ejemplo, la capa conductora de iones es cristalina.
- 35 En algunos ejemplos, se utiliza un óxido de silicio-aluminio (SiAlO) para la capa 108 conductora de iones. En un ejemplo específico, un blanco de silicio/aluminio utilizado para fabricar la capa conductora de iones a través de bombardeo catódico que contiene entre aproximadamente 6 y aproximadamente 20 por ciento de aluminio en átomos. Esto define la relación de silicio a aluminio en la capa conductora de iones. En algunas realizaciones, la capa 108 conductora de iones de óxido de silicio- aluminio es amorfa.
- 40 El espesor de la capa 108 conductora de iones puede variar dependiendo del material. En algunas realizaciones, la capa 108 conductora de iones es de aproximadamente 10 nm a 100 nm de espesor, preferiblemente de aproximadamente 10 nm a 60 nm de grosor. En algunos ejemplos, la capa conductora de iones es de aproximadamente 15 nm a 40 nm de grosor o aproximadamente 25 nm a 30 nm de grosor. El espesor de la capa conductora de iones es también sustancialmente uniforme. En un ejemplo, una capa conductora de iones 45 sustancialmente uniforme varía en no más de aproximadamente $\pm 10\%$ en cada uno de los rangos de grosor mencionados anteriormente. En otro ejemplo, una capa conductora de iones sustancialmente uniforme varía no más de aproximadamente $\pm 5\%$ en cada uno de los rangos de grosor mencionados anteriormente. En otro ejemplo, una capa conductora de iones sustancialmente uniforme varía en no más de aproximadamente $\pm 3\%$ en cada uno de los rangos de grosor antes mencionados.
- 50 Los iones transportados a través de la capa conductora de iones entre la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo sirven para efectuar un cambio de color en la capa electrocrómica (es decir, cambian el dispositivo electrocrómico del estado decolorado al estado coloreado). Dependiendo de la elección de materiales para el apilamiento de dispositivos electrocrómicos, tales iones incluyen iones de litio (Li^+) e iones de hidrógeno (H^+) (es decir, protones). Como se ha mencionado anteriormente, pueden emplearse otros iones. Estos incluyen iones de 55 deuterio (D^+), iones de sodio (Na^+), iones de potasio (K^+), iones de calcio (Ca^{++}), iones de bario (Ba^{++}), iones de estroncio (Sr^{++}) e iones de magnesio (Mg^{++}).

Como se ha indicado, la capa 108 conductora de iones debe tener muy pocos defectos. Entre otros problemas, los

defectos en la capa conductora de iones pueden dar lugar a cortocircuitos entre la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo (descrita con más detalle más adelante en relación con la figura 4). Se produce un cortocircuito cuando se establece comunicación eléctrica entre capas conductoras cargadas de forma opuesta, por ejemplo una partícula conductora hace contacto con cada una de dos capas conductoras y cargadas eléctricamente (en oposición a un "agujero pasador" que es un defecto que no crea un cortocircuito entre capas conductoras cargadas de forma opuesta). Cuando ocurre un cortocircuito, migran electrones en vez de iones entre la capa electrocrómica y el contraelectrodo, dando lugar típicamente a manchas brillantes (es decir, manchas donde la ventana no cambia, sino que mantiene la coloración de circuito abierto que a menudo es mucho más ligera que en el estado coloreado) en la posición del cortocircuito cuando el dispositivo electrocrómico está de otra manera en el estado coloreado. La capa conductora de iones es preferiblemente tan delgada como sea posible, sin ningún cortocircuito entre la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo. Como se ha indicado, la baja defectibilidad en la capa 108 conductora de iones (o en otra parte en el dispositivo electrocrómico) permite una capa 108 conductora de iones más delgada. El transporte de iones entre la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo con ciclo electroquímico es más rápido cuando se usa una capa delgada conductora de iones. Para generalizar, los criterios de defectibilidad especificados aquí pueden aplicarse a cualquier capa específica (capa conductora de iones o de otro modo) en el apilamiento o en el apilamiento como un todo o en cualquier parte del mismo. Los criterios de defectibilidad se analizarán más adelante.

El dispositivo 100 electrocrómico puede incluir una o más capas adicionales (no mostradas) tales como una o más capas pasivas. Las capas pasivas utilizadas para mejorar ciertas propiedades ópticas pueden incluirse en el dispositivo 100 electrocrómico. También pueden incluirse capas pasivas para proporcionar resistencia a la humedad o al rayado en el dispositivo 100 electrocrómico. Por ejemplo, las capas conductoras pueden tratarse con un óxido antirreflejante o protector o capas de nitruro. Otras capas pasivas pueden servir para sellar herméticamente el dispositivo 100 electrocrómico.

La Figura 2 es una sección transversal esquemática de un dispositivo electrocrómico en un estado decolorado (o transición a un estado decolorado). El dispositivo 200 electrocrómico incluye una capa 206 electrocrómica de óxido de tungsteno (EC) y una capa 210 de contraelectrodo de óxido de níquel-óxido (CE). En algunos casos, la capa 206 electrocrómica de óxido de tungsteno tiene una morfología nanocrystalina o sustancialmente nanocrystalina. En algunos ejemplos, la capa 210 de contraelectrodo de óxido de níquel-tungsteno tiene una morfología amorfa, o sustancialmente amorfa. En algunas realizaciones, la relación en porcentaje en peso de tungsteno a níquel en el óxido de níquel y tungsteno es de aproximadamente 0.40 a 0.60.

El dispositivo 200 electrocrómico también incluye el sustrato 202, la capa 204 conductora (CL), la capa 208 conductora de iones (IC) y la capa 214 conductora (CL). En algunas realizaciones, el sustrato 202 y la capa 204 conductora comprenden conjuntamente un TEC-Glass™. Como se ha indicado, los dispositivos electrocrómicos descritos en la presente memoria, como los de la figura 2, a menudo encuentran una aplicación beneficiosa en vidrio arquitectónico. Por lo tanto, el sustrato 202 tiene las dimensiones tales que puede clasificarse como vidrio arquitectónico. La capa 214 conductora es óxido de indio y estaño (ITO), la capa 208 conductora de iones es un óxido de silicio y aluminio.

La fuente 216 de voltaje está configurada para aplicar un potencial al apilamiento 220 electrocrómico a través de conexiones adecuadas (por ejemplo, barras) a capas 204 y 214 conductoras. La fuente de tensión está configurada para aplicar un potencial de aproximadamente 2 voltios para impulsar una transición del dispositivo de un estado óptico a otro. La polaridad del potencial como se muestra en la figura 2 es tal que los iones (iones de litio en este ejemplo) residen principalmente en la capa 210 de contraelectrodo de óxido de níquel-óxido de tungsteno.

Con el óxido de tungsteno como la capa electrocrómica y el óxido de níquel-tungsteno como la capa de contraelectrodo, la relación del espesor de la capa electrocrómica con respecto al espesor de la capa de contraelectrodo puede ser de aproximadamente 1.7:1 a 2.3:1 (por ejemplo, 2:1). La capa electrocrómica de óxido de tungsteno es de aproximadamente 200 nm a 700 nm de espesor, o de aproximadamente 400 nm a 500 nm de espesor. La capa de contraelectrodo de óxido de níquel-tungsteno tiene un espesor de aproximadamente 100 nm a 350 nm o aproximadamente 200 nm a 250 nm de espesor o aproximadamente 240 nm de espesor. Además, la capa conductora de iones óxido de silicio-óxido de aluminio 208 tiene un espesor de aproximadamente 10 nm a 100 nm, o aproximadamente 20 nm a 50 nm de grosor.

Como se ha indicado anteriormente, los materiales electrocrómicos contienen carga ciega. La carga ciega en un material electrocrómico es la carga (por ejemplo, carga negativa en los casos de material electrocrómico de óxido de tungsteno) que existe en el material como compensación ausente fabricada por iones cargados de forma opuesta u otros portadores de carga. Con óxido de tungsteno, por ejemplo, la magnitud de la carga ciega depende del exceso de concentración de oxígeno durante la bombardeo catódico del óxido de tungsteno. Funcionalmente, la carga ciega debe compensarse antes de que los iones empleados para transformar el material electrocrómico puedan cambiar efectivamente una propiedad óptica del material electrocrómico. Sin compensación previa de la carga ciega, los iones suministrados a un material electrocrómico se incorporarán irreversiblemente en el material y no tendrán ningún efecto sobre el estado óptico del material. Por lo tanto, un dispositivo electrocrómico se provee típicamente

de iones, tales como iones de litio o protones, en una cantidad suficiente tanto para compensar la carga ciega como para proporcionar un suministro de iones para conmutar reversiblemente el material electrocrómico entre dos estados ópticos. En muchos dispositivos electrocrómicos conocidos, la carga se pierde durante el primer ciclo electroquímico para compensar la carga ciega.

5 De acuerdo con la presente invención, el litio está presente en el apilamiento 220 electrocrómico en una cantidad suficiente para compensar la carga ciega en la capa 206 electrocrómica y luego una cantidad adicional de 1.5 a 2.5 veces la cantidad usada para compensar la carga ciega (en masa) en el apilamiento (inicialmente en la capa 210 de contraelectrodo por ejemplo). Es decir, hay 1.5 a 2.5 veces la cantidad de litio necesaria para compensar la carga ciega que se proporciona para el ciclo reversible entre la capa 206 electrocrómica y la capa 210 de contraelectrodo en el apilamiento 220 electrocrómico. En algunas realizaciones, hay suficiente cantidad de litio en el apilamiento 220 electrocrómico para compensar la carga ciega en la capa 206 electrocrómica y luego aproximadamente dos veces esta cantidad (en masa) en la capa 210 de contraelectrodo o en cualquier otra parte en el apilamiento.

15 La figura 3 es una sección transversal esquemática del dispositivo 200 electrocrómico mostrado en la figura 2 pero en un estado coloreado (o en transición a un estado coloreado). En la figura 3, la polaridad de la fuente 216 de voltaje se invierte, de manera que la capa electrocrómica se hace más negativa para aceptar iones de litio adicionales y, por tanto, la transición al estado coloreado. Como se muestra, los iones de litio son transportados a través de la capa 208 conductora de iones a la capa 206 electrocrómica de óxido de tungsteno. La capa 206 electrocrómica de óxido de tungsteno se muestra en el estado coloreado. El contraelectrodo de óxido de níquel-óxido de tungsteno 210 también se muestra en el estado coloreado. Como se ha explicado, el óxido de níquel-tungsteno se vuelve progresivamente más opaco a medida que abandona (desintercala) los iones de litio. En este ejemplo, existe un efecto sinérgico en el que la transición a estados coloreados para ambas capas 206 y 210 es aditiva para reducir la cantidad de luz transmitida a través del apilamiento y el sustrato.

25 Los dispositivos electrocrómicos de los tipos descritos anteriormente son muy fiables, a menudo sustancialmente más que los dispositivos de contrapartida de la técnica anterior. La fiabilidad puede caracterizarse por varias métricas. Algunos de ellos se describen en ASTM E2141-06 (Standard Test Methods for Assessing the Durability of Absorptive Electrochromic Coatings on Sealed Insulating Glass Units). En algunos casos específicos, los dispositivos son capaces de alternar entre dos estados ópticos distintos (por ejemplo, entre decolorado y coloreado) más de 50.000 veces mientras se mantiene una proporción de T_{vis} decolorado a T_{vis} coloreado (también conocido como PTR o relación de transmisión fotópica) de >4 . La longevidad de estos dispositivos electrocrómicos los hace adecuados para su uso en aplicaciones donde se espera que los dispositivos electrocrómicos estén en su lugar durante decenas de años. Además, los dispositivos electrocrómicos son capaces de alternar entre estados decolorados y no decolorados sin perder transmisividad en el estado decolorado y sin degradación del color u otra propiedad en estado no decolorado. En algunos casos, la alta fiabilidad de un dispositivo electrocrómico.

35 Lo descrito en la presente memoria se debe en parte a un diseño en el que el espesor de la capa electrocrómica y/o el espesor de la capa de contraelectrodo en un apilamiento no cambian sustancialmente durante el ciclo electroquímico del dispositivo electrocrómico a medida que son depositados, espesor postlitación (por ejemplo, no más de aproximadamente 4%).

40 Como se ha indicado anteriormente, muchos dispositivos electrocrómicos como se describe aquí tienen un número reducido de defectos; es decir, considerablemente menos que los que están presentes en dispositivos anteriores comparables. Tal como se usa en la presente memoria, el término "defecto" se refiere a un punto o región defectuosa de un dispositivo electrocrómico. Los defectos pueden ser causados por cortocircuitos eléctricos o por agujeros. Además, los defectos pueden caracterizarse como visibles o no visibles. En general, un defecto en un dispositivo electrocrómico no cambia el estado óptico (por ejemplo, el color) en respuesta a un potencial aplicado que es suficiente para causar que las regiones no defectuosas del dispositivo electrocrómico colorean o cambien de otro modo el estado óptico. A menudo un defecto se manifiesta como anomalías visualmente discernibles en la ventana electrocrómica u otro dispositivo. Tales defectos se denominan en la presente memoria defectos "visibles". Otros defectos son tan pequeños que no son visualmente perceptibles para el observador en uso normal (por ejemplo, tales defectos no producen un punto de luz notable cuando el dispositivo está en el estado coloreado durante el día). Un cortocircuito es una vía conductora electrónicamente localizada que atraviesa la capa conductora de iones (por ejemplo, una vía conductora electrónicamente entre las dos capas TCO). Un agujero pasante es una región en la que una o más capas del dispositivo electrocrómico están ausentes o dañadas de modo que no se exhibe el electrocromo. Los agujeros pasantes no son cortos eléctricos. Tres tipos de defectos son de interés primario: (1) agujeros pasantes visibles, (2) cortocircuitos visibles, y (3) cortocircuitos no visibles. Típicamente, aunque no necesariamente, un corto visible tendrá una dimensión de defecto de al menos aproximadamente 3 micrómetros que da como resultado una región, por ejemplo de aproximadamente 1 cm de diámetro, donde el efecto electrocromático está perceptiblemente disminuido -estas regiones se pueden reducir significativamente aislando el defecto que causa el cortocircuito visible de modo que a simple vista el corto visible parecerá solamente un agujero pasante visible-. Un agujero pasante visible tendrá una dimensión de defecto de al menos aproximadamente 100 micrómetros.

5 En algunos casos, se crea un cortocircuito eléctrico por una partícula conductora que se aloja en la capa conductora de iones, provocando de este modo una trayectoria electrónica entre la capa de contraelectrodo y la capa electrocrómica o el TCO asociado con cualquiera de ellos. En algunos otros casos, un defecto es causado por una partícula sobre el sustrato (en la que se fabrica el apilamiento electrocrómico) y tal partícula provoca una deslaminación de la capa.

10 (A veces llamado "desprendimiento") o las capas no se adhieren al sustrato. Ambos tipos de defectos se ilustran a continuación en las figuras 4 y 5A-5C. Un defecto de deslaminación o desprendimiento puede llevar a un cortocircuito si ocurre antes de que se deposite un TCO o EC o CE asociados. En estos casos, la capa de TCO o EC/CE depositada posteriormente se pondrá en contacto directamente con una capa TCO o CE/EC subyacente que proporciona una vía conductora electrónica directa. En la siguiente tabla se presentan algunos ejemplos de fuentes de defectos. La siguiente tabla pretende proporcionar ejemplos de mecanismos que conducen a los diferentes tipos de defectos visibles y no visibles. Existen factores adicionales que pueden influir en cómo la ventana EC responde a un defecto dentro del apilamiento.

	Localización de Partículas	El peor caso de falla	Efecto
15	En flotador	Desprendimiento del agujero pasante	Agujero pasante
	En TEC	Desprendimiento permitiendo ITO- TEC corto	Corto visible Caída de voltaje
20	En EC	Fuga a través de IC	Corto visible Caída de voltaje
	En IC	Desprendimiento del agujero pasante	Agujero pasante
25	En CE	Desprendimiento del agujero pasante	Agujero pasante

30 Un corto eléctrico, incluso uno no visible, puede causar corriente de fuga a través de la capa conductora de iones y dar lugar a una caída de potencial en la proximidad del cortocircuito. Si la caída de potencial es de magnitud suficiente, evitará que el dispositivo electrocrómico experimente una transición electrocrómica en la proximidad del cortocircuito. En el caso de un cortocircuito visible, el defecto aparecerá como una región central ligera (cuando el dispositivo está en el estado coloreado) con un límite difuso de tal manera que el dispositivo oscurezca gradualmente con la distancia desde el centro del cortocircuito. Si hay un número significativo de cortocircuitos eléctricos (visibles o no visibles) concentrados en un área de un dispositivo electrocrómico, pueden impactar colectivamente una región amplia del dispositivo por lo que el dispositivo no puede conmutar en dicha región. Esto se debe a que la diferencia de potencial entre las capas CE y CE en tales regiones no puede alcanzar un nivel de umbral requerido para impulsar iones a través de la capa conductora de iones. En ciertas implementaciones descritas en el presente documento, los cortos (tanto visibles como no visibles) son suficientemente bien controlados para que la corriente de fuga no tenga este efecto en ninguna parte del dispositivo. Debe entenderse que la corriente de fuga puede ser el resultado de fuentes distintas a defectos de tipo corto. Tales otras fuentes incluyen fugas de base amplia a través de la capa conductora de iones y defectos de borde tales como defectos de desenrollamiento como se describe en otra parte del presente documento y defectos de líneas de corte. Aquí se hace énfasis en la fuga causada solo por puntos de cortocircuito eléctrico a través de la capa conductora de iones en las regiones interiores del dispositivo electrocrómico.

45 La figura 4 es una sección transversal esquemática de un dispositivo 400 electrocrómico con una partícula en la capa conductora de iones que produce un defecto localizado en el dispositivo. El dispositivo 400 electrocrómico incluye los mismos componentes que se representan en la figura 2 para el dispositivo 200 electrocrómico. Sin embargo, en la capa 208 conductora de iones del dispositivo 400 electrocrómico hay una partícula 402 conductora u otro artefacto que causa un defecto. La partícula 402 conductora da como resultado un cortocircuito entre la capa 206 electrocrómica y la capa 210 de contraelectrodo. Este cortocircuito no permite el flujo de iones entre la capa 206 electrocrómica y la capa 210 de contraelectrodo, permitiendo en cambio que los electrones pasen localmente entre las capas, dando como resultado una región 404 transparente en la capa 206 electrocrómica y una región 406 transparente en la capa 210 de contraelectrodo cuando el resto de las capas 210 y 206 están en estado coloreado. Es decir, si el dispositivo 400 electrocrómico está en el estado coloreado, la partícula 402 conductora hace que las regiones 404 y 406 del dispositivo electrocrómico no puedan entrar en el estado coloreado. A veces las regiones de defecto se denominan "constelaciones" porque aparecen como una serie de puntos brillantes (o estrellas) contra un fondo oscuro (el resto del dispositivo está en el estado de color). Los seres humanos, naturalmente, dirigen su atención a las constelaciones y, a menudo las encuentran distrayentes o no atractivas.

La figura 5A es una sección transversal esquemática de un dispositivo 500 electrocrómico con una partícula 502 u

5 otro residuo en la capa 204 conductora antes de depositar el resto del apilamiento electrocrómico. El dispositivo 500 electrocrómico incluye los mismos componentes que el dispositivo 200 electrocrómico. La partícula 502 hace que las capas del apilamiento 220 electrocrómico abulten en la región de la partícula 502, debido a que las capas conformes 206-210 se depositan secuencialmente sobre la partícula 502 como se representa (en este ejemplo, la capa 214 todavía no se ha depositado). Aunque no se desea estar limitado por una teoría particular, se cree que la superposición sobre dichas partículas, dada la naturaleza relativamente delgada de las capas, puede causar estrés en la zona donde se forman los abultamientos. Más particularmente, en cada capa, alrededor del perímetro de la región abultada, puede haber defectos en la capa, por ejemplo en la disposición de red o a un nivel más macroscópico, grietas o huecos. Una consecuencia de estos defectos sería, por ejemplo, un cortocircuito eléctrico entre la capa 206 electrocrómica y la capa 210 de contraelectrodo o la pérdida de conductividad iónica en la capa 208. Sin embargo, estos defectos no se representan en la figura 5A.

15 Haciendo referencia a la figura 5B, otra consecuencia de los defectos causados por la partícula 502 se denomina "desprendimiento". En este ejemplo, antes de la deposición de la capa 214 conductora, una parte por encima de la capa 204 conductora en la región de la partícula 502 se desprende, llevando consigo porciones de capa 206 electrocrómica, capa 208 conductora de iones y capa 210 de contraelectrodo. La capa "pop-off" es la pieza 504, que incluye la partícula 502, una parte de la capa 206 electrocrómica, así como la capa 208 conductora de iones y la capa 210 de contraelectrodo. El resultado es un área expuesta de la capa 204 conductora. Con referencia a la figura 5C, después de que se deposita una capa 214 conductora, se forma un cortocircuito eléctrico en el que la capa 214 conductora entra en contacto con la capa 204 conductora. Este cortocircuito eléctrico dejaría una región transparente en el dispositivo 500 electrocrómico cuando está en estado coloreado, similar en apariencia al defecto creado por el cortocircuito descrito anteriormente en relación con la figura 4.

20 También pueden producirse defectos de desprendimiento debidos a partículas o desechos sobre el sustrato 202 o 204 (como se ha descrito anteriormente), sobre la capa 208 conductora de iones y sobre la capa 210 de contraelectrodo, provocando defectos de agujero pasante cuando el dispositivo electrocrómico está en estado coloreado. Además, si la partícula 502 es lo suficientemente grande y no causa un desprendimiento, puede ser visible cuando el dispositivo 500 electrocrómico está en estado decolorado.

25 Los dispositivos electrocrómicos son también escalables a sustratos más pequeños o más grandes que el vidrio arquitectónico. Un apilamiento electrocrómico se puede depositar sobre sustratos que son una amplia gama de tamaños, hasta alrededor de 12 por 12 pulgadas, o incluso 80 por 120 pulgadas. La capacidad de fabricar dispositivos electrocrómicos de 20 por 20 pulgadas permite la fabricación de vidrio arquitectónico electrocrómico para muchas aplicaciones.

30 Incluso los defectos muy pequeños, los que no crean puntos visibles de luz o constelaciones, pueden causar serios problemas de rendimiento. Por ejemplo, los cortocircuitos pequeños, particularmente las múltiples instancias de ellos en un área relativamente pequeña, pueden causar una corriente de fuga relativamente grande. Como resultado, puede haber una gran caída de potencial local que impida que el dispositivo electrocrómico se conmute en la proximidad de la corriente de fuga. Por lo tanto, los pequeños defectos pueden limitar la escalabilidad de los dispositivos electrocrómicos y, a veces, impedir el despliegue en vidrio arquitectónico.

35 En un ejemplo, el número de defectos de agujero pasante visible no es mayor que aproximadamente 0.04 por centímetro cuadrado. En otro ejemplo, el número de defectos del agujero pasante visible no es mayor que aproximadamente 0.02 por centímetro cuadrado, y en un ejemplo más específico, el número de tales defectos no es mayor que aproximadamente 0.01 por centímetro cuadrado. Típicamente, los defectos de tipo corto visibles se tratan individualmente después de la fabricación para dejar los agujeros cerrados relacionados como los únicos defectos visibles. En un ejemplo, el número de defectos de agujero pasante relacionados con el cortocircuito visible no es mayor que aproximadamente 0.005 por centímetro cuadrado. En otro ejemplo, el número de defectos de agujero pasante cortos visibles no es mayor que aproximadamente 0.003 por centímetro cuadrado, y en ejemplos más específicos, el número de tales defectos no es mayor que aproximadamente 0.001 por centímetro cuadrado. En un ejemplo, el número total de defectos visibles, agujeros pasantes y agujeritos relacionados con el cortocircuito creados a partir de aislar defectos relacionados con corto visibles, es menor de aproximadamente 0.1 defectos por centímetro cuadrado, en otro ejemplo menos de aproximadamente 0.08 defectos por centímetro cuadrado, en otro ejemplo menos de aproximadamente 0.045 defectos por centímetro cuadrado (menos de unos 450 defectos por metro cuadrado de ventana).

40 En algunos ejemplos, el número de defectos cortos eléctricos no visibles da lugar a corrientes de fuga de menos de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a $\pm 2\text{V}$ de polarización. Estos valores se aplican a través de toda la cara del dispositivo electrocrómico (es decir, no hay región del dispositivo (en cualquier parte del dispositivo) que tenga una densidad de defectos mayor que el valor indicado).

45 En algunos ejemplos, el dispositivo electrocrómico no presenta defectos visibles mayores de aproximadamente 1.6 mm de diámetro (la dimensión transversal más grande del defecto). En otro ejemplo, el dispositivo no tiene defectos visibles mayores de aproximadamente 0.5 mm de diámetro, en otro ejemplo el dispositivo no tiene defectos visibles

mayores que aproximadamente 100 μm de diámetro.

5 En algún ejemplo, el vidrio electrocrómico está integrado en una unidad de vidrio aislante (IGU). Una unidad de vidrio aislante consta de múltiples paneles de vidrio montados en una unidad, generalmente con la intención de maximizar las propiedades de aislamiento térmico de un gas contenido en el espacio formado por la unidad mientras que al mismo tiempo proporciona una visión clara a través de la unidad. Las unidades de vidrio aislante que incorporan vidrio electrocrómico serían similares a las unidades de vidrio aislante conocidas actualmente en la técnica, excepto los cables eléctricos para conectar el cristal electrocrómico a la fuente de voltaje. Debido a las mayores temperaturas (debido a la absorción de energía radiante por un vidrio electrocrómico) que pueden experimentar las unidades de vidrio aislante electrocrómico, pueden ser necesarios unos calibres más robustos que los utilizados en las unidades de vidrio aislante convencionales. Por ejemplo, barras de acero inoxidable, polioisobutileno de alta temperatura (PIB), nuevos sellantes secundarios, cinta de PIB revestida con lámina para costuras de barras, y similares.

Método de fabricación de ventanas electrocrómicas

Deposición del apilamiento electrocrómico

15 Como se menciona en el resumen anterior, la invención se refiere a un método para fabricar una ventana electrocrómica. El método incluye, en particular, depositar secuencialmente sobre un sustrato (i) una capa electrocrómica, (ii) una capa conductora de iones, y (iii) una capa de contraelectrodo para formar un apilamiento en la que la capa conductora de iones separa la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo. La deposición secuencial emplea un único sistema de deposición integrado que tiene un ambiente controlado en el que la composición de presión, temperatura y/o gas se controla independientemente de un entorno externo fuera del sistema de deposición integrado y el sustrato no abandona el sistema de deposición integrado en cualquier momento durante la deposición secuencial de la capa electrocrómica, la capa conductora de iones y la capa de contraelectrodo. (Los ejemplos de sistemas de deposición integrados que mantienen ambientes del entorno controlados se describen con más detalle a continuación en relación con las figuras 8A-E.) La composición de gas puede caracterizarse por las presiones parciales de los diversos componentes en el ambiente del entorno controlado. El ambiente del entorno controlado también puede caracterizarse en términos del número de partículas o densidades de partícula. En ciertas realizaciones, el ambiente del entorno controlado contiene menos de 350 partículas (de tamaño 0.1 micrómetros o más) por m^3 . En ciertas realizaciones, el ambiente del entorno controlado cumple los requisitos de una habitación limpia Clase 100 (US FED STD 209E). En ciertas realizaciones, el ambiente del entorno controlado cumple los requisitos de una habitación limpia de clase 10 (US FED STD 209E). El sustrato puede entrar y/o salir del ambiente del entorno controlado en una habitación limpia que cumpla con los requisitos de clase 100 o incluso clase 10.

35 El método de fabricación se integra en un proceso de varios pasos para fabricar una ventana electrocrómica que utiliza vidrio arquitectónico como sustrato. Por conveniencia, la siguiente descripción contempla el método y sus diversas realizaciones en el contexto de un proceso de varios pasos para fabricar una ventana electrocrómica, pero los métodos de la invención no están limitados. Se pueden fabricar espejos electrocrómicos y otros dispositivos usando algunos o todos las operaciones y enfoques descritos en la presente memoria.

40 La figura 6A es una representación en sección transversal de un dispositivo 600, de ventana electrocrómica, de acuerdo con un proceso de varias etapas tal como el descrito en relación con la figura 7A. La figura 7A representa un flujo de proceso que describe un método 700 de fabricación de una ventana electrocrómica que incorpora el dispositivo 600 electrocrómico. La figura 6B es una vista desde arriba del dispositivo 600 que muestra la ubicación de las zanjas cortadas en el dispositivo. Así, las figuras 6A-B y 7A se describirán conjuntamente. Un aspecto de la descripción es una ventana electrocrómica que incluye el dispositivo 600 y otro aspecto de la descripción es un método 700 de fabricar una ventana electrocrómica que incluye el dispositivo 600. En la siguiente descripción se incluyen descripciones de las figuras 7B-7E. Las figuras 7B-7D representan métodos específicos para fabricar un apilamiento electrocrómico que es parte del dispositivo 600. La figura 7E representa un flujo de proceso para un proceso de acondicionamiento usado en la fabricación, por ejemplo, el dispositivo 600.

50 La figura 6A muestra un ejemplo específico de un dispositivo 600 electrocrómico que se fabrica a partir de un sustrato hecho de vidrio 605 que opcionalmente tiene un recubrimiento de barrera 610 de difusión y un primer recubrimiento de óxido 615 conductor transparente (TCO) sobre la barrera de difusión. El método 700 emplea un sustrato que es, por ejemplo, vidrio flotado con barrera de difusión de sodio y capas antirreflectantes seguidas por una capa conductora transparente, por ejemplo un óxido 615 conductor transparente. Como se mencionó anteriormente, los sustratos adecuados para dispositivos de la invención incluyen vidrios vendidas bajo las marcas registradas TEC Glass[®] por Pilkington de Toledo, Ohio, y SUNGATE[®] 300 y SUNGATE[®] 500 por PPG Industries, de Pittsburgh, Pennsylvania. La primera capa TCO 615 es la primera de dos capas conductoras utilizadas para formar los electrodos del dispositivo 600 electrocrómico fabricados sobre el sustrato.

El método 700 comienza con un proceso de limpieza, 705, donde el sustrato se limpia para prepararlo para su

posterior procesamiento. Como se mencionó anteriormente, es importante eliminar contaminantes del sustrato porque pueden causar defectos en el dispositivo fabricado sobre el sustrato. Un defecto crítico es una partícula u otro contaminante que crea una vía conductora a través de la capa de IC y por lo tanto pone en cortocircuito el dispositivo localmente causando anomalías visualmente discernibles en la ventana electrocrómica. Un ejemplo de un procedimiento y aparato de limpieza adecuado para los métodos de fabricación de la invención es Lisec™ (un nombre comercial para un aparato de lavado de vidrio y un procedimiento disponible de LISEC Maschinenbau GmbH de Seitenstetten, Austria). Así como el acondicionamiento ultrasónico para eliminar las partículas no deseadas como se ha mencionado, las partículas pueden dar lugar a defectos cosméticos, así como a un cortocircuito local dentro del dispositivo.

Una vez que se limpia el sustrato, se realiza un primer proceso de trazado con láser, 710, con el fin de eliminar una línea de la primera capa de TCO sobre el sustrato. En una realización, la zanja resultante se somete a ablación a través tanto del TCO como de la barrera de difusión (aunque en algunos casos la barrera de difusión no se penetra sustancialmente). La figura 6A representa esta primera zanja 620 de trazado con láser. Se marca una zanja en el sustrato a lo largo de toda la longitud de un lado del sustrato con el fin de aislar un área del TCO cerca de un borde del sustrato, lo que finalmente hará contacto con una primera barra 640 utilizada para proporcionar corriente a una segunda capa 630 TCO que se deposita sobre el apilamiento 625 electrocrómico (EC) (que incluye las capas electrocrómicas, conductora de iones y contraelectrodo, como se ha descrito anteriormente). La figura 6B muestra esquemáticamente (no a escala) la ubicación de la zanja 620. En la realización representada, la porción no aislada (principal) de la primera capa de TCO, en la barrera de difusión, hace contacto últimamente con una segunda barra colectora, 645. La zanja 620 de aislamiento puede ser necesaria porque, en ciertas realizaciones, el método de fijación de la primera barra colectora al dispositivo incluye presionarla a través de las capas de apilamiento de dispositivos después de que estén colocadas (tanto en la parte aislada de la primera capa TCO como en la parte principal de la primera capa de TCO). Los expertos en la técnica reconocerán que son posibles otras disposiciones para proporcionar corriente a los electrodos, en este caso capas TCO, en el dispositivo electrocrómico. El área TCO aislada por el primer trazado con láser es típicamente un área a lo largo de un borde del sustrato que, en última instancia, junto con las barras colectoras, se oculta cuando se incorpora en la unidad integrada de vidrio (IGU) y/o panel de ventana, marco o cortina pared. El láser o los láseres utilizados para el primer trazado con láser son típicamente, pero no necesariamente, láseres de tipo de impulsos, por ejemplo láseres de estado sólido bombeados con diodos. Por ejemplo, los trazados con láser se pueden realizar usando un láser adecuado de IPG Photonics (de Oxford Massachusetts), o de Ekspla (de Vilnius Lituania).

La zanja de láser se cavó a lo largo de un lado del sustrato de extremo a extremo para aislar una porción de la primera capa de TCO; las dimensiones de profundidad y anchura de la zanja 620 hechas a través del primer trazado con láser 710 deberían ser suficientes para aislar la primera capa de TCO del TCO en masa una vez que el dispositivo se deposita posteriormente. La profundidad y la anchura de la zanja deben ser suficientes para evitar que las partículas hagan corto a través de la zanja. En una realización, la zanja está entre aproximadamente 300 nm y 500 nm de profundidad y entre aproximadamente 20 μm y 50 μm de anchura. En otra realización, la zanja está entre aproximadamente 350 nm y 450 nm de profundidad y entre aproximadamente 30 μm y 45 μm de anchura. En otra realización, la zanja tiene aproximadamente 400 nm de profundidad y aproximadamente 40 μm de anchura.

Después del primer trazado con láser 710, el sustrato se limpia nuevamente (operación 715), típicamente pero no necesariamente, usando los métodos de limpieza descritos anteriormente. Este segundo proceso de limpieza se realiza para eliminar cualquier escombros causado por el primer trazado con láser. Una vez completada la operación de limpieza 715, el sustrato está listo para depositar el apilamiento EC 625. Esto se representa en el flujo de proceso 700 como el proceso 720. Como se ha mencionado anteriormente, el método incluye depositar secuencialmente sobre un sustrato (i) una capa EC, (ii) una capa de CI y (iii) una capa de CE para formar un apilamiento en la que la capa de IC separa la capa de CE y la capa de CE usando un único sistema de deposición integrado que tiene un entorno de ambiente controlado en el que la composición de presión y/o gas se controlada independientemente de un entorno externo fuera del sistema de deposición integrado, y el sustrato no abandona el sistema de deposición integrado en ningún momento durante la deposición secuencial de la capa EC, la capa IC y la capa CE. En una realización, cada una de las capas depositadas secuencialmente se deposita en fase física. En general, las capas del dispositivo electrocrómico pueden depositarse mediante diversas técnicas, incluyendo la deposición física en fase vapor, la deposición química en fase vapor, la deposición de vapor químico mejorada por plasma y la deposición en capa atómica, por nombrar algunos. La expresión deposición física en fase de vapor según se usa en la presente memoria incluye la gama completa de técnicas de PVD comprendidas en la técnica, incluyendo bombardeo catódico, evaporación, ablación y similares. La figura 7B representa una realización del proceso 720. Primero se deposita la capa EC sobre el sustrato, proceso 722, después se deposita la capa IC, proceso 724, después la capa CE, proceso 726. El orden inverso de deposición es también una realización de la invención, es decir, donde primero se deposita la capa CE, después la capa IC y luego la capa EC. En una realización, cada una de la capa electrocrómica, la capa conductora de iones y la capa de contraelectrodo es una capa de fase sólida. En otra realización, cada una de la capa electrocrómica, la capa conductora de iones y la capa de contraelectrodo incluye solo material inorgánico.

Debe entenderse que aunque ciertas realizaciones se describen en términos de una capa de contraelectrodo, una

capa conductora de iones y una capa electrocrómica, una o más de estas capas pueden estar compuestas de una o más subcapas, que pueden tener distintas composiciones, tamaños, morfologías, densidades de carga, propiedades ópticas, etc. Además, una o más de las capas de dispositivo pueden tener una composición graduada o una morfología graduada en la que la composición o la morfología, respectivamente, cambia sobre al menos una parte del espesor de la capa. En un ejemplo, la concentración de un contaminante o portador de carga varía dentro de una capa dada, al menos a medida que se fabrica la capa. En otro ejemplo, la morfología de una capa varía de cristalina a amorfa. Dicha composición graduada o morfología puede elegirse para afectar las propiedades funcionales del dispositivo. En algunos casos, se pueden añadir capas adicionales al apilamiento. En un ejemplo, una capa separadora de calor está interpuesta entre una o ambas capas TCO y el apilamiento EC.

Además, como se ha descrito anteriormente, los dispositivos electrocrómicos fabricados de acuerdo con la invención utilizan el movimiento de iones entre la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo a través de una capa conductora de iones. En algunas realizaciones, estos iones (o sus precursores neutros) se introducen en el apilamiento como una o más capas (como se describe más adelante con más detalle en relación con las figuras 7C y 7D) que finalmente se intercalan en el apilamiento. En algunas realizaciones estos iones se introducen en el apilamiento concurrentemente con una o más de la capa electrocrómica, la capa conductora de iones y la capa de contraelectrodo. En una realización, el litio es, por ejemplo, pulverizado junto con el material usado para fabricar una o más de las capas de apilamiento o pulverizado como parte de un material que incluye litio (por ejemplo, mediante un método que emplea óxido de litio y óxido de tungsteno). En una realización, la capa IC se deposita mediante bombardeo catódico de un blanco de óxido de aluminio de litio y silicio. En otra realización, el Li es copulverizado junto con aluminio de silicio con el fin de lograr la película deseada.

Haciendo referencia de nuevo al proceso 722 de la figura 7B, en una realización, depositar la capa electrocrómica comprende depositar WO_x , por ejemplo donde x es menor que 3.0 y al menos aproximadamente 2.7. En esta realización, la WO_x tiene una morfología sustancialmente nanocrystalina. En algunas realizaciones, la capa electrocrómica se deposita hasta un espesor comprendido entre aproximadamente 200 nm y 700 nm. En una realización, depositar la capa electrocrómica incluye pulverizar tungsteno de un blanco que contiene tungsteno. En una de tales realizaciones, se utiliza un blanco de tungsteno metálico de (o aleación de tungsteno). En otra realización (que también puede emplear un blanco de tungsteno metálico), el gas pulverizador es un gas inerte (por ejemplo, argón o xenón) con algo de gas que contiene oxígeno (por ejemplo, oxígeno molecular o atómico) presente. Esto es parte del ambiente del entorno controlado que puede estar presente en una cámara de deposición o una estación dentro de una cámara más grande. En una realización, la composición gaseosa contiene entre aproximadamente 30% y aproximadamente 100% de oxígeno, en otra realización entre aproximadamente 50% y aproximadamente 80% de oxígeno, en otra realización más entre aproximadamente 65% y aproximadamente 75% de oxígeno. En una realización, el blanco que contiene tungsteno contiene entre aproximadamente el 80% y el 100% (en peso) de tungsteno, en otra realización entre aproximadamente 95% y 100% de tungsteno, y en otra realización entre aproximadamente 99% y 100% de tungsteno. En una realización, la composición gaseosa es aproximadamente 70% oxígeno 30% argón y el blanco es tungsteno metálico de una pureza de entre aproximadamente 99% y 100%. En otra realización, un blanco de cerámica W(O) de óxido de tungsteno es pulverizado con, por ejemplo, argón. La presión en la estación o cámara de deposición, en una realización, está entre aproximadamente 1 y aproximadamente 75 mTorr, en otra realización entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50 mTorr, en otra realización entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20 mTorr. En una realización, la temperatura del sustrato para el procedimiento 722 está entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 500°C, en otra realización entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 300°C, y en otra realización entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 250°C. La temperatura del sustrato se puede medir *in situ*, por ejemplo, un termopar tal como un termopar de infrarrojos (IR t/c). En una realización, la densidad de potencia utilizada para pulverizar el blanco EC está entre aproximadamente 2 vatios/cm² y aproximadamente 50 vatios/cm² (determinada sobre la base de la potencia aplicada dividida por el área superficial del blanco); en otra realización entre aproximadamente 10 vatios/cm² y aproximadamente 20 vatios/cm²; y en aún otra realización entre aproximadamente 15 vatios/cm² y aproximadamente 20 vatios/cm². En algunas realizaciones, la potencia suministrada para efectuar el bombardeo catódico se proporciona a través de corriente continua (DC). En otras realizaciones, se usa bombardeo reactivo DC/AC pulsado. En una realización, en la que se usa bombardeo reactivo DC/AC pulsado, la frecuencia está entre aproximadamente 20 kHz y aproximadamente 400 kHz, en otra realización entre aproximadamente 20 kHz y aproximadamente 50 kHz, en otra realización más entre aproximadamente 40 kHz y aproximadamente 50 kHz, en otra realización de aproximadamente 40 kHz. Las condiciones anteriores pueden utilizarse en cualquier combinación entre sí para efectuar la deposición de una capa electrocrómica de óxido de tungsteno de alta calidad.

En una realización, con el fin de normalizar la velocidad de deposición de tungsteno, se utilizan blancos múltiples para obviar la necesidad de una potencia inapropiadamente alta (u otro ajuste inadecuado a las condiciones de proceso deseadas) para aumentar la velocidad de deposición. La distancia entre el blanco y el sustrato también puede ser importante. En una realización, la distancia entre el blanco (cátodo o fuente) a la superficie del sustrato está entre aproximadamente 35 mm y aproximadamente 150 mm; en otra realización entre aproximadamente 5 mm y aproximadamente 130 mm; y en otra forma de realización entre aproximadamente 70 mm y aproximadamente 100 mm.

Debe entenderse que mientras que la deposición de la capa EC se describe en términos de bombardeo catódico desde un blanco, se emplean otras técnicas de deposición en algunas realizaciones. Por ejemplo, se pueden emplear deposición química en fase vapor, deposición en capas atómicas y similares. Cada una de estas técnicas, junto con PVD, tiene su propia forma de fuente de material como es conocido por los expertos en la técnica.

5 Con referencia de nuevo a la Figura 7B, operación 724, una vez depositada la capa EC, se deposita la capa IC. En una realización, depositar la capa conductora de iones incluye depositar un material seleccionado del grupo que
 10 consiste en un óxido de tungsteno, un óxido de tantalio, un óxido de niobio y un óxido de silicio y aluminio. En otra realización, depositar la capa conductora de iones incluye pulverizar un blanco que incluye entre aproximadamente 2% y 20% en peso de aluminio (resto de silicio) en un entorno que contiene oxígeno para producir una capa de óxido
 15 de silicio y aluminio. En una realización más específica, el blanco es entre aproximadamente 5% y aproximadamente 10% de aluminio en silicio, en otra realización, entre aproximadamente 7% y aproximadamente 9% de aluminio en silicio. En una realización, la composición de gas contiene entre aproximadamente 15% y aproximadamente 70% de oxígeno, en otra realización entre aproximadamente 20% y aproximadamente 50% de oxígeno, en otra realización
 20 entre aproximadamente 25% y aproximadamente 45% de oxígeno, en otra realización aproximadamente 35% de oxígeno. En otra realización, depositar la capa conductora de iones incluye depositar la capa conductora de iones a un espesor de entre aproximadamente 10 y 100 nm. En otra realización más, depositar la capa conductora de iones incluye depositar la capa conductora de iones a un espesor de entre aproximadamente 20 y 50 nm. En una
 25 realización, la densidad de potencia utilizada para pulverizar el blanco de Cl está entre aproximadamente 1 vatio/cm² y aproximadamente 20 vatios/cm² (determinado sobre la base de la potencia aplicada dividida por la superficie del blanco); en otra realización entre aproximadamente 5 vatios/cm² y aproximadamente 7 vatios/cm²; y en todavía otra realización entre aproximadamente 6 vatios/cm² y aproximadamente 6,5 vatios/cm². En algunas realizaciones, la potencia suministrada para efectuar la bombardeo catódico se proporciona a través de corriente continua (DC). En otras realizaciones, se usa bombardeo reactivo DC/AC pulsado. En una realización, en la que se usa bombardeo reactivo DC/AC pulsado, la frecuencia está entre aproximadamente 20 kHz y aproximadamente 400 kHz, en otra
 30 realización entre aproximadamente 20 kHz y aproximadamente 50 kHz, en otra realización más entre aproximadamente 40 kHz y aproximadamente 50 kHz, en otra realización de aproximadamente 40 kHz. La presión en la estación o cámara de deposición, en una realización, está entre aproximadamente 5 y aproximadamente 40 mTorr, en otra realización entre aproximadamente 10 y aproximadamente 30 mTorr, en otra realización de aproximadamente 20 mTorr. En una realización, los rangos de temperatura del sustrato para la operación 724 están entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 200°C, en algunas realizaciones entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 150°C, y aún otras realizaciones entre aproximadamente 25°C y aproximadamente 100°C. Las condiciones anteriores pueden utilizarse en cualquier combinación entre sí para efectuar la deposición de una capa conductora de iones de alta calidad.

35 Con referencia de nuevo a la figura 7B, operación 726, después de que se deposita la capa IC, se deposita la capa CE. De acuerdo con la invención, depositar la capa de contraelectrodo incluye depositar una capa de óxido de níquel-tungsteno (NiWO), preferentemente NiWO amorfo. En una realización específica, depositar la capa de contraelectrodo incluye pulverizar un blanco que incluye aproximadamente 30% (en peso) a aproximadamente 70%
 40 de tungsteno en níquel en un entorno que contiene oxígeno para producir una capa de óxido de níquel-tungsteno. En otra realización, el blanco está entre aproximadamente 40% y aproximadamente 60% de tungsteno en níquel, en otra realización entre aproximadamente 45% y aproximadamente 55% de tungsteno en níquel, y en otra realización aproximadamente 51% de tungsteno en níquel. En una realización, la composición gaseosa contiene entre aproximadamente 30% y aproximadamente 100% de oxígeno, en otra realización entre aproximadamente 80% y aproximadamente 100% de oxígeno, en otra realización entre aproximadamente 95% y aproximadamente 100% de oxígeno, en otra realización aproximadamente 100% de oxígeno. En una realización, la densidad de potencia usada para pulverizar el blanco CE está entre aproximadamente 2 vatios/cm² y aproximadamente 50 vatios/cm² (determinado sobre la base de la potencia aplicada dividida por la superficie del blanco); en otra realización entre aproximadamente 5 vatios/cm² y aproximadamente 20 vatios/cm²; y en aún otra realización entre aproximadamente 8 vatios/cm² y aproximadamente 10 vatios/cm², en otra realización aproximadamente 8 vatios/cm². En algunas realizaciones, la potencia suministrada para efectuar la bombardeo catódico se proporciona a través de corriente continua (DC). En otras realizaciones, se usa bombardeo reactivo DC/AC pulsado. En una realización, en la que se usa bombardeo reactivo DC/AC pulsado, la frecuencia está entre aproximadamente 20 kHz y aproximadamente 400 kHz, en otra realización entre aproximadamente 20 kHz y aproximadamente 50 kHz, en otra realización más entre aproximadamente 40 kHz y aproximadamente 50 kHz, en otra realización de aproximadamente 40 kHz. La presión en la estación o cámara de depósito, en una realización, está entre aproximadamente 1 y aproximadamente 50 mTorr, en otra realización entre aproximadamente 20 y aproximadamente 40 mTorr, en otra realización entre aproximadamente 25 y aproximadamente 35 mTorr, en otra realización de aproximadamente 30 mTorr. En algunos casos, un blanco de cerámica NiWO de óxido de tungsteno de níquel se pulveriza con, por ejemplo, argón y oxígeno. En una realización, el NiWO está entre aproximadamente el 15% (atómico) de Ni y aproximadamente el 60% de Ni; entre aproximadamente 10% de W y aproximadamente 40% de W; y entre aproximadamente el 30% de O y aproximadamente el 75% de O. En otra realización, el NiWO está entre aproximadamente el 30% (atómico) de Ni y aproximadamente el 45% de Ni; entre aproximadamente 10% de W y aproximadamente 25% de W; y entre aproximadamente 35% de O y aproximadamente 50% de O. En una realización, el NiWO es aproximadamente 42% (atómico) de Ni, aproximadamente 14% de W y aproximadamente 44% de O. En otra realización, depositar la capa

de contraelectrodo incluye depositar el contraelectrodo en un espesor entre aproximadamente 150 y 350 nm; en aún otra realización entre aproximadamente 200 y aproximadamente 250 nm de espesor. Las condiciones anteriores pueden utilizarse en cualquier combinación entre sí para efectuar la deposición de una capa de NiWO de alta calidad.

5 En una realización, con el fin de normalizar la velocidad de deposición de la capa CE, se utilizan blancos múltiples para obviar la necesidad de una potencia inapropiadamente alta (u otro ajuste inapropiado a las condiciones de proceso deseadas) para aumentar la velocidad de deposición. En una realización, la distancia entre el blanco CE (cátodo o fuente) y la superficie del sustrato está entre aproximadamente 35 mm y aproximadamente 150 mm; en otra realización entre aproximadamente 45 mm y aproximadamente 130 mm; y en otra realización entre
10 aproximadamente 70 mm y aproximadamente 100 mm.

Debe entenderse que mientras que el orden de las operaciones de deposición está representado en la figura 7B (e implícita en la figura 6A) para ser la primera capa EC, la segunda capa IC y finalmente la capa CE, el orden se puede invertir en diversas realizaciones. En otras palabras, cuando se describe aquí la deposición "secuencial" de las capas de apilamiento, se pretende cubrir la siguiente secuencia "inversa", la primera capa de CE, la segunda
15 capa de CI y la tercera capa de EC, así como la secuencia de "avance" descritas anteriormente. Tanto las secuencias de avance como las de retroceso pueden funcionar como dispositivos electrocrómicos fiables de alta calidad. Además, debe entenderse que las condiciones recitadas para depositar los diversos materiales de CE, IC y CE citados aquí, no se limitan a depositar tales materiales. Otros materiales pueden, en algunos casos, ser depositados bajo las mismas condiciones o similares. Además, pueden emplearse condiciones de deposición no
20 pulverizadoras en algunas realizaciones para crear los materiales depositados iguales o similares a los descritos en el contexto de las figuras 6 y 7.

Puesto que la cantidad de carga que cada una de las capas EC y CE puede retener con seguridad varía, dependiendo del material utilizado, el espesor relativo de cada una de las capas puede controlarse para que coincida con la capacidad según sea apropiado. En una realización, la capa electrocrómica incluye óxido de tungsteno y el contraelectrodo incluye óxido de níquel-tungsteno, y la relación de espesores de la capa electrocrómica a la capa de contraelectrodo está entre aproximadamente 1.7:1 y 2.3:1, o entre aproximadamente
25 1.9:1 y 2.1:1 (siendo aproximadamente 2:1 un ejemplo específico).

Con referencia de nuevo a la figura 7B, operación 720, después de que se deposita la capa CE, el apilamiento EC está completa. Debe observarse que en la figura 7A, la operación de proceso 720 que se refiere al " apilamiento de depósito" significa en este contexto el apilamiento de EC más la segunda capa de TCO (a veces denominada "ITO" cuando se usa óxido de indio y estaño para hacer la segunda TCO). En general, "apilamiento" en esta descripción se refiere a las capas EC-IC-CE; es decir, el " apilamiento EC". Con referencia de nuevo a la figura 7B, en una realización, representada por el proceso 728, se deposita una capa TCO sobre el apilamiento. Haciendo referencia a la figura 6A, esto correspondería a la segunda capa TCO 630 en el apilamiento EC 625. El flujo de proceso 720 se
30 termina una vez que el proceso 728 está completo. Típicamente, pero no necesariamente, una capa de recubrimiento se deposita en el apilamiento de EC. En algunas realizaciones, la capa de recubrimiento es SiAlO, similar a la capa de IC. En algunas realizaciones, la capa de recubrimiento se deposita por bombardeo catódico, similar a las condiciones bajo las cuales se deposita la capa de IC. El espesor de una capa de recubrimiento es típicamente de aproximadamente 30 nm a 100 nm. En una realización, la deposición de la capa de óxido conductor transparente se lleva a cabo en condiciones en las que el óxido conductor transparente tiene una resistencia de la hoja de entre aproximadamente 10 y 30 ohmios/cuadrado. En una realización como se ha expuesto anteriormente, las capas TCO primera y segunda son de resistencia de lámina adaptada para una eficiencia óptima del dispositivo electrocrómico. Idealmente, la primera morfología de la capa TCO debe ser lisa para capas mejor conformadas en el apilamiento depositado. En una realización, una capa de TCO sustancialmente uniforme varía solo
35 aproximadamente $\pm 10\%$ en cada uno de los rangos de grosor antes mencionados. En otra realización, una capa de TCO sustancialmente uniforme varía solo aproximadamente el $\pm 5\%$ en cada uno de los rangos de grosor antes mencionados. En otra realización, una capa de TCO sustancialmente uniforme varía solo aproximadamente el $\pm 2\%$ en cada uno de los rangos de grosor antes mencionados.

En ciertas realizaciones específicas, la segunda capa 630 TCO se deposita utilizando algunas o todas las condiciones siguientes. Las condiciones citadas pueden emplearse para formar una capa delgada, de bajo defecto, de óxido de indio y estaño por bombardeo catódico de un blanco que contiene óxido de indio en óxido de estaño, por ejemplo con un gas argón de bombardeo catódico con o sin oxígeno. En una realización, el espesor de la capa de TCO está entre aproximadamente 5 nm y aproximadamente 10.000 nm, en otra realización entre aproximadamente
40 10 nm y aproximadamente 1.000 nm. En aún otra realización entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 500 nm. En una realización, la temperatura del sustrato para la operación 728 está entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 300°C, en otra realización entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 250°C, y en otra realización entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 225°C. En una realización, depositar la capa de TCO incluye pulverizar un blanco que incluye entre aproximadamente 80% (en peso) y aproximadamente 99% de In_2O_3 y entre aproximadamente 1% y aproximadamente 20% de SnO_2 usando un gas inerte, opcionalmente con oxígeno. En una realización más específica, el blanco está entre aproximadamente 85% (en peso) y aproximadamente 97% de
60

In₂O₃ y entre aproximadamente 3% y aproximadamente 15% de SnO₂. En otra realización, el blanco es aproximadamente 90% de In₂O₃ y aproximadamente 10% de SnO₂. En una realización, la composición gaseosa contiene entre aproximadamente 0.1% y aproximadamente 3% de oxígeno, en otra realización entre aproximadamente 0.5% y aproximadamente 2% de oxígeno, en otra realización entre aproximadamente 1% y aproximadamente 1.5% de oxígeno, en otra realización aproximadamente 1.2% de oxígeno. En una realización, la densidad de potencia usada para pulverizar el blanco de TCO está entre aproximadamente 0.5 vatios/cm² y aproximadamente 10 vatios/cm² (determinada en base a la potencia aplicada dividida por el área superficial del blanco); en otra realización entre aproximadamente 0.5 vatios/cm² y aproximadamente 2 vatios/cm²; y en aún otra realización entre aproximadamente 0.5 vatios/cm² y aproximadamente 1 vatio/cm², en otra realización aproximadamente 0.7 vatios/cm². En algunas realizaciones, la potencia suministrada para efectuar la bombardeo catódico se proporciona a través de corriente continua (DC). En otras realizaciones, se usa bombardeo reactivo DC/AC pulsado. En una realización, en la que se usa bombardeo reactivo con corriente continua DC/AC, la frecuencia está entre aproximadamente 20 kHz y aproximadamente 400 kHz, en otra realización entre aproximadamente 10 kHz y aproximadamente 100 kHz, en otra realización más entre aproximadamente 60 kHz y aproximadamente 90 kHz, en otra realización de aproximadamente 80 kHz. La presión en la estación o cámara de depósito, en una realización, está entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 mTorr, en otra realización entre aproximadamente 2 y aproximadamente 5 mTorr, en otra realización entre aproximadamente 3 y aproximadamente 4 mTorr, en otra realización de aproximadamente 3.5 mTorr. En una realización, la capa de óxido de indio de estaño está entre aproximadamente 20% (atómico) de In y aproximadamente 40% de In; entre aproximadamente 2.5% de Sn y aproximadamente 12.5% de Sn; y entre aproximadamente 50% de O y aproximadamente 70% de O; en otra realización, entre aproximadamente 25% en y aproximadamente 35% In; entre aproximadamente 5.5% de Sn y aproximadamente 8.5% de Sn; y entre aproximadamente 55% de O y aproximadamente 65% de O; y en otra realización, aproximadamente 30% de Na, aproximadamente 8% de Sn; y aproximadamente 62% de O. Las condiciones anteriores pueden utilizarse en cualquier combinación entre sí para efectuar la deposición de una capa de óxido de indio y estaño de alta calidad. Como se ha mencionado, el apilamiento EC se fabrica en un sistema de deposición integrado en el que el sustrato no abandona el sistema de deposición integrado en ningún momento durante la fabricación del apilamiento. En una realización, la segunda capa TCO también se forma usando el sistema de deposición integrado en el que el sustrato no abandona el sistema de deposición integrado durante la deposición del apilamiento EC y la capa TCO. En una realización, todas las capas se depositan en el sistema de deposición integrado en el que el sustrato no sale del sistema de deposición integrado durante la deposición; es decir, en una realización el sustrato es una hoja de vidrio y un apilamiento que incluye la capa EC, la capa IC y la capa CE, intercaladas entre una primera y una segunda capa TCO, se fabrica sobre el vidrio donde el vidrio no sale del sistema de deposición integrado durante la deposición. En otra implementación de esta realización, el sustrato es de vidrio con una barrera de difusión depositada antes de la entrada en el sistema de deposición integrado. En otra realización, el sustrato es de vidrio y la barrera de difusión, un apilamiento que incluye la capa EC, la capa IC y la capa CE, intercaladas entre una primera y una segunda capa TCO, se depositan sobre el vidrio donde el vidrio no sale del sistema de deposición integrado durante la deposición.

Aunque sin querer limitarse la teoría, se cree que los dispositivos electrocrómicos de la técnica anterior sufrieron una alta defectibilidad por diversas razones, una de las cuales es la integración de un número inaceptablemente elevado de partículas en la capa IC durante la fabricación. No se tomó el cuidado de asegurar que cada capa EC, capa IC y capa CE se depositaran en un solo aparato de deposición integrado bajo un ambiente del entorno controlado. En un proceso, la capa IC se deposita mediante un proceso sol gel, que se realiza necesariamente aparte de otros procesos integrados al vacío. En este proceso, incluso si la capa EC y/o la capa CE se depositan en un ambiente del entorno controlado, promoviendo así capas de alta calidad, el sustrato tendría que ser retirado del ambiente del entorno controlado para depositar la capa IC. Esto implicaría normalmente pasar el sustrato a través de un bloqueo de carga (desde el vacío u otro ambiente del entorno controlado a un entorno externo) antes de la formación de la capa IC. El paso a través de un bloqueo de carga típicamente introduce numerosas partículas sobre el sustrato. La introducción de tales partículas inmediatamente antes de que se deposite la capa IC aumenta en gran medida la probabilidad de que se formen defectos en la capa IC crítica. Tales defectos conducen a puntos brillantes o constelaciones como se ha discutido anteriormente.

Como se ha mencionado anteriormente, el litio puede proporcionarse con las capas EC, CE y/o IC cuando se forman sobre el sustrato. Esto puede implicar, por ejemplo, cobombardamiento catódico de litio junto con los otros materiales de una capa dada (por ejemplo, tungsteno y oxígeno). En ciertas realizaciones descritas a continuación, el litio se suministra mediante un proceso separado y se deja difundir o incorporar de otro modo en las capas EC, CE y/o IC.

55 Litiación directa del apilamiento electrocrómico

Como se mencionó anteriormente, la intercalación de iones de litio es responsable de conmutar el estado óptico de un apilamiento de dispositivos electrocrómicos. Debe entenderse que el litio necesario puede introducirse en el apilamiento por diversos medios. Por ejemplo, se puede proporcionar litio a una o más de estas capas simultáneamente con la deposición del material de la capa (por ejemplo, deposición concurrente de óxido de litio y de tungsteno durante la formación de la capa EC). En algunos casos, sin embargo, el proceso de la figura 7B puede estar puntualizado con una o más operaciones para suministrar litio a la capa EC, la capa IC y/o la capa CE. Por

ejemplo, el litio puede introducirse también a través de una o más etapas de litación separadas en las que se suministra litio elemental sin deposición sustancial de otro material. Tales etapas de litación pueden tener lugar después de la deposición de la capa EC, la capa IC y/o la capa CE. De acuerdo con la invención, se realiza al menos una litación del contraelectrodo de óxido de níquel-tungsteno. Alternativamente (o además), una o más etapas de litación pueden tomar etapas intermedias llevadas a cabo para depositar una sola capa. Por ejemplo, se puede depositar una capa de contraelectrodo depositando primero una cantidad limitada de óxido de níquel-tungsteno, seguido por depósito directo de litio, y después se concluye depositando cantidades adicionales de óxido de níquel-tungsteno. Tales aproximaciones pueden tener ciertas ventajas tales como separar mejor el litio del ITO (u otro material de una capa conductora) que mejora la adhesión y previene reacciones secundarias indeseables. Un ejemplo de un proceso de formación de apilamiento que emplea una operación de litación separada se presenta en la figura 7C. En ciertos casos, las operaciones de litación tiene lugar durante el tiempo en que la deposición de una capa dada se detiene temporalmente para permitir que se introduzca litio antes de que se complete la deposición de la capa.

La figura 7C representa un flujo de proceso, 720a, para depositar el apilamiento sobre un sustrato de una manera análoga al proceso 720 de la figura 7A. El flujo de proceso 720a incluye depositar una capa EC, operación 722, depositar una capa IC, operación 724, y depositar una capa CE, operación 726, como se describe en relación con la figura 7B. Sin embargo, el flujo de proceso 720a difiere de 720 mediante la adición de operaciones de litación 723 y 727. En una realización, el litio es depositado en vapor físico mediante el sistema de deposición integrado en el que el sustrato no abandona el sistema de deposición integrado en ningún momento durante la deposición secuencial de la capa electrocrómica, de la capa conductora de iones, de la capa de contraelectrodo y del litio.

En ciertas realizaciones, el litio se deposita usando un cátodo de litio de alto voltaje ya que no hay muchas emisiones secundarias de electrones durante la bombardeo catódico de litio. En algunas realizaciones, la potencia suministrada para efectuar la bombardeo catódico se proporciona a través de corriente continua (DC). En otras realizaciones, se usa bombardeo reactivo DC/AC pulsado. En una realización, en la que se usa bombardeo reactivo DC/AC pulsado, la frecuencia está entre aproximadamente 20 kHz y aproximadamente 400 kHz, en otra realización entre aproximadamente 100 kHz y aproximadamente 300 kHz, en otra realización más entre aproximadamente 200 kHz y aproximadamente 250 kHz, en otra realización de aproximadamente 220 kHz. Se utiliza un blanco de litio. En una realización, el blanco está entre aproximadamente 80% (en peso) y 100% de Li, en otra realización entre aproximadamente 90% y aproximadamente 99% de Li, en otra realización aproximadamente 99% de Li. Típicamente, debido a la extrema reactividad del litio elemental, la litación se realiza en un entorno inerte (por ejemplo, argón solo). La densidad de potencia utilizada para pulverizar el blanco de litio está entre aproximadamente 1 watio/cm² y aproximadamente 10 vatios/cm² (determinado en base al área superficial de deposición del sustrato); en otra realización entre aproximadamente 2 vatios/cm² y aproximadamente 4 vatios/cm²; en otra realización más entre aproximadamente 2.5 vatios/cm² y aproximadamente 3 vatios/cm²; en otra realización de aproximadamente 2.7 vatios/cm². En una realización, la bombardeo catódico de litio se realiza a una presión de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20 mTorr, en otra realización entre aproximadamente 5 y aproximadamente 15 mTorr, en otra realización de aproximadamente 10 mTorr. Las condiciones anteriores pueden usarse en cualquier combinación entre sí para efectuar la deposición de un proceso de litación de alta calidad.

En una realización, el litio se deposita tanto en la capa EC como en la capa CE como se representa en el proceso de litación dual 720a. Después de que la capa EC se deposita como se ha descrito anteriormente, la operación 722, el litio es pulverizado sobre la capa EC; véase la operación 723. A continuación, la capa IC se deposita, operación 724, seguida por la capa CE, operación 726. Luego se deposita litio sobre la capa CE; véase la operación 727. En una realización en la que, por ejemplo, la capa EC es óxido de tungsteno y aproximadamente el doble de espesor que una capa de óxido de níquel-óxido de diamante, la cantidad total de litio añadida al apilamiento está proporcionada entre la capa EC y la capa CE en una relación de aproximadamente 1:3 a 2:3; es decir, la capa EC es pulverizada con 1/3 del litio total y la capa CE con aproximadamente 2/3 del litio total añadido al apilamiento. En una realización específica, el litio añadido al apilamiento está proporcionado entre la capa EC y la capa CE en una relación de aproximadamente 1:2.

En el método de doble litio representado, tanto la capa EC como la capa CE están litiadas. Sin pretender estar enlazado por la teoría, se cree que al suministrar litio tanto a la capa EC como a la capa CE, se mejoran el desempeño y el rendimiento. Se evita el cambio de volumen relativamente grande debido a la inserción de iones de litio en una capa agotada (como material fabricado) durante el equilibrado inicial (a partir de una sola litación en un lado de la capa de CI). Estos cambios de volumen, que se informan que son tan grandes como el 6% en óxido de tungsteno electrocromicamente activo inicialmente desprovisto de litio, pueden producir el agrietamiento y deslaminación de las capas del apilamiento. Por lo tanto, se pueden realizar mejoras fabricando el apilamiento con un proceso de doble litación como se describe en la presente memoria, lo que da como resultado un cambio de volumen inferior al 6% en la capa electrocrómica. En ciertas realizaciones, el cambio de volumen es como máximo de aproximadamente el 4%.

Como se ha explicado anteriormente, la capa EC se trata con suficiente litio para satisfacer los requisitos del líquido enlazado irreversiblemente al líquido de la CE (para, por ejemplo, compensar la "carga ciega"). El litio necesario para

el ciclo reversible se añade a la capa CE (que también puede tener una carga ciega). En ciertas realizaciones, el litio necesario para compensar la carga ciega se puede titular monitorizando la densidad óptica de la capa EC a medida que se añade litio ya que la capa EC no cambiará sustancialmente de color hasta que se haya añadido suficiente litio para compensar completamente la carga ciega.

5 Una persona de experiencia normal en la técnica apreciaría que debido a que el litio metálico es pirofórico, es decir, altamente reactivo con la humedad y el oxígeno, los métodos de litio descritos aquí donde el litio podría estar expuesto al oxígeno o la humedad se llevan a cabo bajo vacío, atmósfera inerte o ambos. El ambiente del entorno controlado de aparatos y métodos de la invención proporciona flexibilidad en las deposiciones de litio, particularmente cuando hay múltiples etapas de litiación. Por ejemplo, cuando la litiación se lleva a cabo en un proceso de titulación y/o entre múltiples etapas en una disposición de capas en apilamiento, el litio puede protegerse de la exposición al oxígeno o la humedad.

15 En ciertas realizaciones, la litiación se realiza a una velocidad suficiente para evitar la formación de un espesor sustancial de litio libre sobre la superficie de la capa EC. En una realización, durante la litiación de la capa EC, los blancos de litio están espaciados suficientemente para dar tiempo para que el litio se difunda en la capa EC. Opcionalmente, el sustrato (y por lo tanto la capa EC) se calienta entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 150°C para aumentar la difusión de litio en la capa EC. El calentamiento puede hacerse por separado o en combinación con el espaciamiento blanco y la traslación del sustrato más allá del blanco(s). En algunos casos, el sustrato se mueve hacia adelante y hacia atrás delante de un blanco de litio pulverizado para retardar el suministro de litio al sustrato y evitar la acumulación de litio metálico libre sobre la superficie del apilamiento.

20 En algunos casos, los procesos de litiación se realizan con protocolos de aislamiento en su lugar. En un ejemplo, los protocolos de aislamiento se realizan con válvulas de aislamiento dentro del sistema de deposición integrado. Por ejemplo, una vez que un sustrato se mueve a una estación de litiación, las válvulas de aislamiento se cierran para cortar el sustrato de otras estaciones y, por ejemplo, purgar con argón o evacuar para preparar la litiación. En otra realización, el aislamiento se consigue manipulando el ambiente del entorno controlado, por ejemplo, creando una dinámica de flujo en el ambiente del entorno controlado a través de presiones diferenciales en una estación de litiación del sistema de deposición integrado de tal manera que la deposición de litio esté suficientemente aislada de otros procesos en el sistema de deposición integrado. En otra realización, se utiliza una combinación de las condiciones antes mencionadas. Por ejemplo, las válvulas pueden cerrarse parcialmente (o la estación de litiación puede configurarse de manera que los puertos de entrada y/o salida de sustrato se minimicen) y se utilizan una o más dinámicas de flujo para aislar adicionalmente el proceso de litiación de procesos adyacentes. Haciendo referencia de nuevo a la figura 7C, después del proceso de doble litiación como se describe en las operaciones 722-727, se deposita la segunda capa de TCO (operación 728) como se ha descrito anteriormente.

35 La figura 7D representa otro flujo de proceso, 720b, para depositar el apilamiento sobre un sustrato. El proceso es análogo al flujo de proceso 700 de la figura 7A. El flujo de proceso 720b incluye depositar una capa EC (operación 722) que deposita una capa IC (operación 724) y depositar una capa CE (operación 726) como se describe en relación con la figura 7B. Sin embargo, el flujo de proceso 720b difiere de 720 debido a que hay una operación de litiación intermedia 727. En esta realización del proceso de deposición de apilamiento se añade todo el litio requerido suministrando litio a la capa CE y permitiendo que el litio se intercale en la capa EC mediante difusión a través de la capa IC durante y/o después de la fabricación del apilamiento. Como se ha mencionado, esto no puede evitar cambios de volumen mayores asociados con la carga de todo el litio requerido para el dispositivo en un lado de la capa de IC, como lo hace el proceso de litiación dual 720a, pero tiene la ventaja de tener una etapa de liberación de litio menor.

Acondicionamiento termoquímico de múltiples pasos

45 Con referencia de nuevo a la figura 7A, una vez que se ha depositado el apilamiento, el dispositivo se somete a un proceso de acondicionamiento termoquímico (MTC) de varios pasos (véase el bloque 730). Típicamente, el proceso MTC se realiza solamente después de que se hayan formado todas las capas del apilamiento electrocrómico. Algunas realizaciones del proceso MTC 730 se representan con más detalle en la figura 7E. Obsérvese que el procedimiento MTC puede realizarse completamente *ex situ*, es decir, fuera del sistema de deposición integrado usado para depositar el apilamiento, o al menos parcialmente *in situ*, es decir, dentro del sistema de deposición sin, por ejemplo, romper el vacío o mover de otro modo el sustrato fuera del ambiente del entorno controlado utilizado para fabricar el apilamiento. En ciertas realizaciones, las porciones iniciales del proceso MTC se realizan *in situ*, y las porciones posteriores del proceso se realizan *ex situ*. En ciertas realizaciones, se realizan porciones del MTC antes de la deposición de ciertas capas, por ejemplo, antes de la deposición de la segunda capa de TCO.

55 Haciendo referencia a la figura 7E, y de acuerdo con ciertas realizaciones, el dispositivo se trata primero térmicamente en condiciones no reactivas (por ejemplo, bajo un gas inerte). Véase el bloque 732. En una realización específica, el dispositivo se calienta a una temperatura entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 350°C durante entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 30 minutos. En ciertas realizaciones, la operación 732 se lleva a cabo a baja presión o vacío. Sin pretender estar limitado por la teoría, se cree que el calentamiento

5 con gas inerte mueve cualquier exceso de litio de la capa EC a la capa CE, cargando así la capa CE con litio (como se indica en algunos casos por la transparencia de la capa CE aumentando durante este proceso). A continuación, el dispositivo se somete a un tratamiento térmico en condiciones reactivas. Véase el bloque 734. En algunas realizaciones, esto implica la fusión del dispositivo en una atmósfera oxidante (por ejemplo, oxígeno y gas inerte a aproximadamente 10-50 mTorr). En realizaciones específicas, la fusión se lleva a cabo a presiones más altas que la etapa de tratamiento térmico no reactivo (732). En una realización específica, el dispositivo se calienta a una temperatura entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 350°C durante entre aproximadamente 3 minutos y aproximadamente 20 minutos. Aunque no se desea estar enlazado a la teoría, se cree que el proceso de fusión oxidativa mejora la conductividad del NiWO formando una matriz de Li_2WO_4 (que es un conductor de ión de litio muy bueno) que encapsula granos de NiWO individuales. El NiWO incrustado en una matriz conductora altamente iónica facilita las transiciones ópticas rápidas.

15 Opcionalmente, después de la fusión oxidativa, el dispositivo se calienta en aire (*ex situ*). En una realización, el dispositivo se calienta entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 500°C durante entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 60 minutos, en otra realización entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 400°C durante entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 30 minutos, proceso 736. Debe entenderse que el procedimiento MTC puede incluir dos, tres o más operaciones separadas y distintas. Las tres operaciones descritas aquí se proporcionan únicamente con el propósito de ejemplificar el proceso. Además, las condiciones del proceso presentadas aquí son apropiadas para el vidrio arquitectónico, pero es posible que tengan que ser escaladas para otras aplicaciones, reconociendo que el tiempo para calentar un dispositivo depende del tamaño del dispositivo. Una vez finalizado el proceso MTC, el dispositivo está listo para un procesamiento posterior.

20 Como se mencionó anteriormente, pueden ser necesarias capas adicionales para un rendimiento óptico mejorado (por ejemplo, antirreflectantes), durabilidad (debido a manipulación física), hermeticidad y similares. La adición de una o más de estas capas se pretende que esté incluida en realizaciones adicionales a las descritas anteriormente.

Proceso de fabricación para la terminación del dispositivo

25 Haciendo referencia de nuevo a la figura 7A, se realiza un segundo trazado con láser (bloque 740). El trazado con láser 740 se realiza a través de la longitud del sustrato cerca del borde exterior del apilamiento, en los dos lados del sustrato perpendicular al primer trazado con láser. La figura 6B muestra la ubicación de las zanjas, 626, formadas por el trazado con láser 740. Este trazado también se realiza completamente a través del primer TCO (y barrera de difusión si está presente) al sustrato con el fin de aislar adicionalmente la porción aislada de la primera TCO (donde se conectará la primera barra colectora) y aislar el revestimiento del apilamiento en los bordes (por ejemplo, cerca de una máscara) para minimizar los cortocircuitos debidos a la ruptura de la deposición de las capas del apilamiento. En una realización, la zanja tiene entre aproximadamente 25 μm y 75 μm de profundidad y entre aproximadamente 100 μm y 300 μm de anchura. En otra realización, la zanja tiene entre aproximadamente 35 μm y 55 μm de profundidad y entre aproximadamente 150 μm y 250 μm de anchura. En otra realización, la zanja tiene aproximadamente 50 μm de profundidad y aproximadamente 150 μm de anchura.

40 A continuación, se realiza un tercer trazado con láser, 745, a lo largo del perímetro del apilamiento cerca del borde del sustrato opuesto al primer trazado con láser y paralelo al primer trazado con láser. Este tercer trazado con láser solo es suficientemente profundo para aislar la segunda capa TCO y el apilamiento EC, pero no se corta a través de la primera capa TCO. Haciendo referencia a la figura 6A, el trazado con láser 745 forma una zanja, 635, que aísla las porciones conformes uniformes del apilamiento EC y la segunda TCO de las porciones de borde más externas que pueden sufrir de enrollamiento (por ejemplo, como se representa en la figura 6A, la porción de capas 625 y 630 cerca de la zona 650 aislada por la zanja de corte 635) y provocar así cortocircuitos entre la primera y segunda capas de TCO en la región 650 cerca de donde se unirá la segunda barra colectora. La zanja 635 también aísla las regiones de arrastre del segundo TCO de la segunda barra colectora. La zanja 635 también se representa en la figura 6B. Un experto en la técnica apreciaría que los trazados de láser 2 y 3, aunque trazados a diferentes profundidades, podrían hacerse en un único proceso por el que se varía la profundidad de corte del láser durante una trayectoria continua alrededor de los tres lados del sustrato como se ha descrito. Primero a una profundidad suficiente para cortar más allá del primer TCO (y opcionalmente la barrera de difusión) a lo largo de un primer lado perpendicular al primer trazado con láser, a continuación a una profundidad suficiente para cortar hasta el fondo del apilamiento EC a lo largo del lado opuesto y paralelo al primer trazado con láser, y luego de nuevo a la primera profundidad a lo largo del tercer lado, perpendicular al primer trazado con láser.

55 Haciendo referencia de nuevo al proceso 700, en la figura 7A, después del tercer trazado con láser, las barras colectoras están unidas, proceso 750. Con referencia a la figura 6A, se unen la barra 1 colectora, 640 y la barra 2 colectora, 645. La barra 1 colectora es a menudo presionada a través del segundo apilamiento TCO y EC para hacer contacto con la segunda capa TCO, por ejemplo mediante soldadura ultrasónica. Este método de conexión requiere los procesos de trazo láser usado para aislar la región del primer TCO donde la barra 1 colectora hace contacto. Los expertos en la técnica apreciarán que son posibles otros medios para conectar la barra 1 colectora (o reemplazar una barra colectora más convencional) con la segunda capa TCO, por ejemplo, métodos de formación de patrones de pantalla y litografía. En una realización, la comunicación eléctrica se establece con las capas conductoras

transparentes del dispositivo por medio de un tamiz de seda (o usando otro método de formación de patrones) de una tinta conductora seguida de curado por calor o sinterización de la tinta. Cuando se utilizan tales métodos, se evita el aislamiento de una porción de la primera capa de TCO. Mediante el uso del flujo de proceso 700, se forma un dispositivo electrocrómico sobre un sustrato de vidrio en el que la primera barra está en comunicación eléctrica con la segunda capa TCO 630 y la segunda barra está en contacto eléctrico con la primera capa TCO 615. De esta manera, las capas TCO primera y segunda sirven como electrodos para el apilamiento EC.

Haciendo referencia de nuevo a la figura 7A, después de conectar las barras colectoras, el dispositivo se integra en un proceso IGU 755. La IGU se forma colocando una junta o sello (por ejemplo, hecho de PVB (polivinil butiral), PIB u otro elastómero adecuado) alrededor del perímetro del sustrato. Típicamente, pero no necesariamente, se incluye un desecante en el bastidor de IGU o en la barra separadora durante el ensamblaje para absorber cualquier humedad. En una realización, el sello rodea las barras colectoras y los cables eléctricos a las barras colectoras se extienden a través del sello. Después de que el sello está en su lugar, se coloca una segunda hoja de vidrio sobre el sello y el volumen producido por el sustrato, la segunda hoja de vidrio y el sello se llena con gas inerte, típicamente argón. Una vez que la IGU se ha completado, el proceso 700 está completo. La IGU completada puede ser instalada en, por ejemplo, un panel, marco o muro cortina y conectada a una fuente de electricidad y un controlador para operar la ventana electrocrómica.

Además de las etapas del proceso descritas en relación con los métodos anteriores, se puede añadir una etapa o etapas de eliminación de bordes al flujo de proceso. La supresión de borde es parte de un proceso de fabricación para integrar el dispositivo electrocrómico en, por ejemplo, una ventana, en la que se retira el desenrollamiento (como se describe en relación con la figura 6A) antes de la integración del dispositivo en la ventana. Cuando se utiliza vidrio no enmascarado, se retira el revestimiento que de otro modo se extendería por debajo de la estructura IGU (indeseable para una fiabilidad a largo plazo) antes de su integración en la UGI. Se pretende que este proceso de eliminación de borde esté incluido en los métodos anteriores como una realización alternativa a los enumerados anteriormente.

25 Sistema de deposición integrado

Como se ha explicado anteriormente, se emplea un sistema de deposición integrado para fabricar dispositivos electrocrómicos sobre vidrio arquitectónico. Como se ha descrito anteriormente, los dispositivos electrocrómicos se utilizan para fabricar IGUs que a su vez se usan para fabricar ventanas electrocrómicas. El término "sistema de deposición integrado" significa un aparato para fabricar dispositivos electrocrómicos sobre sustratos ópticamente transparentes y translúcidos. El aparato tiene múltiples estaciones, cada una dedicada a una operación unitaria particular, tal como el depósito de un componente particular (o parte de un componente) de un dispositivo electrocrómico, así como la limpieza, el ataque químico y el control de temperatura de dicho dispositivo o porción del mismo. Las múltiples estaciones están totalmente integradas de tal manera que un sustrato sobre el que se está fabricando un dispositivo electrocrómico puede pasar de una estación a la siguiente sin estar expuesto a un entorno externo. Los sistemas de deposición integrados de la invención operan con un ambiente del entorno controlado dentro del sistema en el que se encuentran las estaciones de proceso. Un sistema totalmente integrado permite un mejor control de la calidad interfacial entre las capas depositadas. La calidad interfacial se refiere, entre otros factores, a la calidad de la adhesión entre capas y a la falta de contaminantes en la región interfacial. El término "ambiente de entorno controlado" significa un ambiente sellado separado de un ambiente externo tal como un entorno atmosférico abierto o una habitación limpia. En un ambiente del entorno controlado, por lo menos uno de presión y composición de gas se controla independientemente de las condiciones en el entorno externo. Generalmente, aunque no necesariamente, un ambiente del entorno controlado tiene una presión por debajo de la presión atmosférica; por ejemplo, al menos un vacío parcial. Las condiciones en un ambiente del entorno controlado pueden permanecer constantes durante una operación de procesamiento o pueden variar con el tiempo. Por ejemplo, una capa de un dispositivo electrocrómico puede depositarse bajo vacío en un ambiente del entorno controlado y al final de la operación de deposición, el entorno puede rellenarse con gas de purga o reactivo y la presión aumenta, por ejemplo, la presión atmosférica para el procesamiento en otra estación, y luego se restablece el vacío para la siguiente operación y así sucesivamente.

En un ejemplo, la pluralidad de estaciones de depósito están alineadas en serie e interconectadas y operables para pasar el sustrato de una estación a la siguiente sin exponer el sustrato a un entorno externo. La pluralidad de estaciones de depósito comprende (i) una primera estación de deposición que contiene un blanco para depositar una capa electrocrómica; (ii) una segunda estación de depósito que contiene un blanco para depositar una capa conductora de iones; y (iii) una tercera estación de depósito que contiene un blanco para depositar una capa de contraelectrodo. El sistema también incluye un controlador que contiene instrucciones de programa para pasar el sustrato a través de la pluralidad de estaciones de una manera que se deposita secuencialmente sobre el sustrato (i) una capa electrocrómica, (ii) una capa conductora de iones, y (iii) una capa de contraelectrodo para formar un apilamiento en la que la capa conductora de iones separa la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo. En un ejemplo, la pluralidad de estaciones de deposición es operable para pasar un sustrato de una estación a la siguiente sin romper el vacío. La pluralidad de estaciones de depósito está configurada para depositar la capa electrocrómica, la capa conductora de iones y la capa de contraelectrodo sobre un sustrato de vidrio arquitectónico. El sistema de

deposición integrado incluye un soporte de sustrato y un mecanismo de transporte operables para mantener el sustrato de vidrio arquitectónico en una orientación vertical mientras que en la pluralidad de estaciones de depósito. En otro ejemplo más, el sistema de deposición integrado incluye uno o más cierres de carga para pasar el sustrato entre un entorno externo y el sistema de deposición integrado. En otro ejemplo, la pluralidad de estaciones de depósito incluye al menos dos estaciones para depositar una capa seleccionada del grupo que consiste en la capa electrocrómica, la capa conductora de iones y la capa de contraelectrodo.

El sistema de deposición integrado incluye una o más estaciones de deposición de litio, cada una de las cuales incluye un blanco que contiene litio. En un ejemplo, el sistema de deposición integrado contiene dos o más estaciones de deposición de litio. En un ejemplo, el sistema de deposición integrado tiene una o más válvulas de aislamiento para aislar estaciones de proceso individuales entre sí durante el funcionamiento. En un ejemplo, las una o más estaciones de deposición de litio tienen válvulas de aislamiento. En este documento, el término "válvulas de aislamiento" significa dispositivos para aislar deposiciones u otros procesos que se están llevando a cabo en una estación de procesos o en otras estaciones en el sistema de deposición integrado. En un ejemplo, las válvulas de aislamiento son válvulas de aislamiento físicas (sólidas) dentro del sistema de deposición integrado que se acoplan mientras se deposita el litio. Las válvulas sólidas físicas reales pueden acoplarse para aislar total o parcialmente (o proteger) la deposición de litio de otros procesos o estaciones en el sistema de deposición integrado. En otro ejemplo, las válvulas de aislamiento pueden ser cuchillas o escudos de gas, por ejemplo, una presión parcial de argón u otro gas inerte se pasa a través de áreas entre la estación de deposición de litio y otras estaciones para bloquear el flujo de iones hacia las otras estaciones. En otro ejemplo, las válvulas de aislamiento pueden ser regiones evacuadas entre la estación de deposición de litio y otras estaciones de proceso, de manera que los iones de litio o iones de otras estaciones que entran en la región evacuada se eliminan hacia, por ejemplo, una corriente de residuos en lugar de contaminar procesos adyacentes. Esto se consigue, por ejemplo, a través de una dinámica de flujo en el ambiente del entorno controlado a través de presiones diferenciales en una estación de litiación del sistema de deposición integrado de tal manera que la deposición de litio está suficientemente aislada de otros procesos en el sistema de deposición integrado. De nuevo, las válvulas de aislamiento no se limitan a las estaciones de deposición de litio.

La figura 8A representa de manera esquemática un sistema 800 de deposición integrado. En este ejemplo, el sistema 800 incluye una cerradura 802 de carga de entrada para introducir el sustrato en el sistema y una cerradura 804 de carga de salida para retirar el sustrato del sistema. Las cerraduras de carga permiten que los sustratos sean introducidos y retirados del sistema sin perturbar el ambiente del entorno controlado del sistema. El sistema 800 de deposición integrado tiene un módulo, 806, con una pluralidad de estaciones de deposición; una estación de deposición de capa EC, una estación de deposición de capa IC y una estación de deposición de capa CE. En el sentido más amplio, los sistemas de deposición integrados de la invención no necesitan cierres de carga, por ejemplo el módulo 806 podría servir solo como sistema de deposición integrado. Por ejemplo, el sustrato puede cargarse en el módulo 806, el ambiente del entorno controlado establecido y luego el sustrato procesado a través de varias estaciones dentro del sistema. Las estaciones individuales dentro de sistemas de deposición integrados pueden contener calentadores, enfriadores, varios blancos de bombardeo catódico y medios para moverlos, fuentes de energía de RF y/o DC y mecanismos de suministro de potencia, herramientas de grabado, por ejemplo grabado con plasma, fuentes de gas, fuentes de vacío, fuentes de descarga lumínica, monitores y sensores de parámetros de proceso, robótica, fuentes de alimentación y similares.

La Figura 8B representa un segmento (o versión simplificada) del sistema 800 de deposición integrado en una vista en perspectiva y con más detalle incluyendo una vista en corte del interior. En este ejemplo, el sistema 800 es modular, donde el bloqueo 802 de carga de entrada y el bloqueo 804 de carga de salida están conectados al módulo 806 de deposición. Hay un puerto 810 de entrada para cargar, por ejemplo, el sustrato 825 de cristal arquitectónico (el bloqueo 804 de carga tiene un puerto de salida correspondiente). El sustrato 825 está soportado por una plataforma 820 que se desplaza a lo largo de una pista 815. En este ejemplo, la plataforma 820 está soportada por la pista 815 por medio de una suspensión, pero la plataforma 820 también podría soportarse sobre una pista situada cerca del fondo del aparato 800 o una pista, por ejemplo a medio camino entre la parte superior e inferior del aparato 800. La plataforma 820 puede trasladarse (como se indica por la flecha de doble cabeza) hacia delante y/o hacia atrás a través del sistema 800. Por ejemplo, durante la deposición de litio, el sustrato puede moverse hacia delante y hacia atrás delante de un blanco de litio, 830, haciendo múltiples pasadas para conseguir una litiación deseada. La plataforma 820 y el sustrato 825 están en una orientación sustancialmente vertical. La orientación vertical ayuda a evitar defectos debido a que la materia en partículas que puede generarse, por ejemplo, a partir de la aglomeración de átomos a partir de la bombardeo catódico, tenderá a sucumbir a la gravedad y, por lo tanto, no se depositará sobre el sustrato 825. También dado que los sustratos de vidrio arquitectónicos tienden a ser grandes, la orientación vertical del sustrato a medida que atraviesa las estaciones del sistema de deposición integrado permite el recubrimiento de sustratos de vidrio más delgados, ya que hay menos preocupaciones por el hundimiento que se produce con el vidrio caliente más grueso.

El blanco 830, en este caso un blanco cilíndrico, está orientado sustancialmente paralelo a y delante de la superficie del sustrato donde tiene lugar la deposición (por conveniencia, no se describen aquí otros medios de bombardeo catódico). El sustrato 825 puede trasladar el blanco 830 pasado durante la deposición y/o el blanco 830 puede

5 moverse delante del sustrato 825. El trayecto de movimiento del blanco 830 no se limita a la traslación a lo largo del trayecto del sustrato 825. El blanco 830 puede girar a lo largo de un eje a lo largo de su longitud, trasladarse a lo largo de la trayectoria del sustrato (hacia adelante y/o hacia atrás), trasladarse a lo largo de una trayectoria perpendicular a la trayectoria del sustrato, moverse en una trayectoria circular en un plano paralelo al sustrato 825, etc. El blanco 830 no necesita ser cilíndrico, puede ser plano o de cualquier forma necesaria para depositar la capa deseada con las propiedades deseadas. Además, puede haber más de un blanco en cada estación de deposición y/o los blancos pueden moverse de estación en estación dependiendo del proceso deseado.

10 El sistema 800 de deposición integrado también tiene varias bombas de vacío, entradas de gas, sensores de presión y similares que establecen y mantienen un ambiente del entorno controlado dentro del sistema. Estos componentes no se muestran, sino que serían apreciados por un experto en la técnica. El sistema 800 está controlado, por ejemplo, a través de un sistema informático u otro controlador, representado en la figura 8B por un LCD y teclado 835. Un experto en la técnica apreciaría que pueden emplearse diversos procedimientos que involucran datos almacenados o transferidos a través de uno o más sistemas de ordenador. Estos aparatos y procedimientos se pueden emplear para depositar materiales electrocrómicos de métodos de la invención y aparatos diseñados para implementarlos. El aparato de control puede estar especialmente construido para los fines requeridos, o puede ser un ordenador de uso general selectivamente activado o reconfigurado por un programa de ordenador y/o estructura de datos almacenados en el ordenador. Los procedimientos aquí presentados no están inherentemente relacionados con ningún ordenador particular u otro aparato. En particular, pueden utilizarse diversas máquinas de uso general con programas escritos de acuerdo con las enseñanzas del presente documento, o puede ser más conveniente construir un aparato más especializado para llevar a cabo y/o controlar el método y procesos requeridos.

25 Como se ha mencionado, las diversas estaciones de un sistema de deposición integrado pueden ser modulares, pero una vez conectadas, forman un sistema continuo en el que se establece y mantiene un ambiente del entorno controlado para procesar sustratos en las diversas estaciones dentro del sistema. La figura 8C representa el sistema 800a de deposición integrado, que es similar al sistema 800, pero en este ejemplo cada una de las estaciones es modular, específicamente, una estación de capa EC 806a, una estación de capa IC 806b y una estación de capa CE 806c. La forma modular no es necesaria, pero es conveniente, porque dependiendo de la necesidad, se puede montar un sistema de deposición integrado de acuerdo con las necesidades personalizadas y los avances de proceso emergentes. Por ejemplo, la figura 8D representa un sistema de deposición integrado, 800b, con dos estaciones de deposición de litio, 807a y 807b. El sistema 800b está, por ejemplo, equipado para llevar a cabo métodos de la invención como se ha descrito anteriormente, tales como el método de doble litio descrito en conjunción con la figura 7C. El sistema 800b también podría usarse para llevar a cabo un único método de litiación, por ejemplo, el descrito en conjunción con la figura 7D, por ejemplo utilizando únicamente la estación de litio 807b durante el procesamiento del sustrato. Pero con un formato modular, por ejemplo si la litiación simple es el proceso deseado, entonces una de las estaciones de litiación es redundante y se puede usar el sistema 800c, como se representa en la figura 8E. El sistema 800c tiene solamente una estación de deposición de litio, 807.

35 Los sistemas 800b y 800c también tienen una estación de capa TCO, 808, para depositar la capa TCO sobre el apilamiento EC. Dependiendo de las exigencias del proceso, se pueden añadir estaciones adicionales al sistema de deposición integrado, por ejemplo, estaciones para procesos de limpieza, trazadores láser, capas de cobertura, MTC, etc.

40

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un dispositivo electrocrómico sobre un sustrato de vidrio arquitectónico, comprendiendo el método:
- (a) depositar una capa electrocrómica de óxido de tungsteno;
 - 5 (b) depositar una capa conductora de iones de litio sólida inorgánica;
 - (c) depositar una capa de contraelectrodo de óxido de níquel-tungsteno para intercambiar de forma reversible iones de litio con la capa electrocrómica durante la operación del dispositivo electrocrómico; y
 - (d) litiar la capa de contraelectrodo de óxido de níquel-tungsteno con litio metálico,
- 10 en el que (a)-(d) produce un apilamiento sobre el sustrato en el que la capa conductora de iones separa la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo,
- en el que dicho procedimiento incluye fabricar el dispositivo electrocrómico en un sistema de deposición integrado que comprende estaciones de depósito múltiples, que incluyen una estación de deposición de litio que tiene un blanco que contiene litio metálico, dedicada cada una a depositar un componente particular o una porción de un
- 15 componente de dicho dispositivo electrocrómico, en el que las estaciones de deposición múltiple se integran completamente de manera que dicho sustrato de vidrio arquitectónico pase de una estación a la siguiente sin estar expuesto a un entorno externo y en el que el sistema de deposición integrado incluye un mecanismo de soporte y transporte de sustrato de tal manera que el sustrato arquitectónico de vidrio se mantiene en una orientación vertical mientras está en las estaciones de deposición múltiple; y
- 20 en el que la cantidad de litio metálico depositada en el apilamiento es una cantidad suficiente para compensar la carga ciega en la capa electrocrómica y una cantidad adicional de 1.5 a 2.5 veces, en masa, la cantidad usada para compensar la carga ciega en la capa electrocrómica.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el litio metálico depositado en la etapa (d) es depositado en vapor físico.
- 25 3. El método de la reivindicación 1, en el que cada una de la capa electrocrómica de óxido de tungsteno, la capa conductora de iones de litio sólida inorgánica y la capa de contraelectrodo de óxido de níquel-tungsteno está compuesta únicamente de material inorgánico.
4. El método de la reivindicación 1, en el que (a) comprende depositar la capa electrocrómica de óxido de tungsteno hasta un espesor comprendido entre 200 nm y 700 nm.
- 30 5. El método de la reivindicación 1, en el que (b) comprende depositar la capa inorgánica sólida de iones de litio inorgánico hasta un espesor entre 10 nm y 100 nm.
6. El método de la reivindicación 1, en el que la capa inorgánica sólida conductora de iones de litio comprende un material seleccionado del grupo que consiste en un óxido de tungsteno, un óxido de tantalio, un óxido de niobio y un óxido de silicio y aluminio.
- 35 7. El método de la reivindicación 1, en el que la capa de contraelectrodo de óxido de níquel-tungsteno es sustancialmente amorfa.
8. El método de la reivindicación 1, en el que (c) comprende depositar la capa de contraelectrodo de óxido de níquel-tungsteno hasta un espesor entre 150 nm y 350 nm.
9. El método de la reivindicación 1, en el que la relación de espesores de la capa electrocrómica de óxido de tungsteno con respecto a la capa de contraelectrodo de óxido de níquel-tungsteno está entre 1.7:1 y 2.3:1.
- 40 10. El método de la reivindicación 1, que comprende además depositar una capa de óxido conductor transparente sobre el apilamiento de capas.

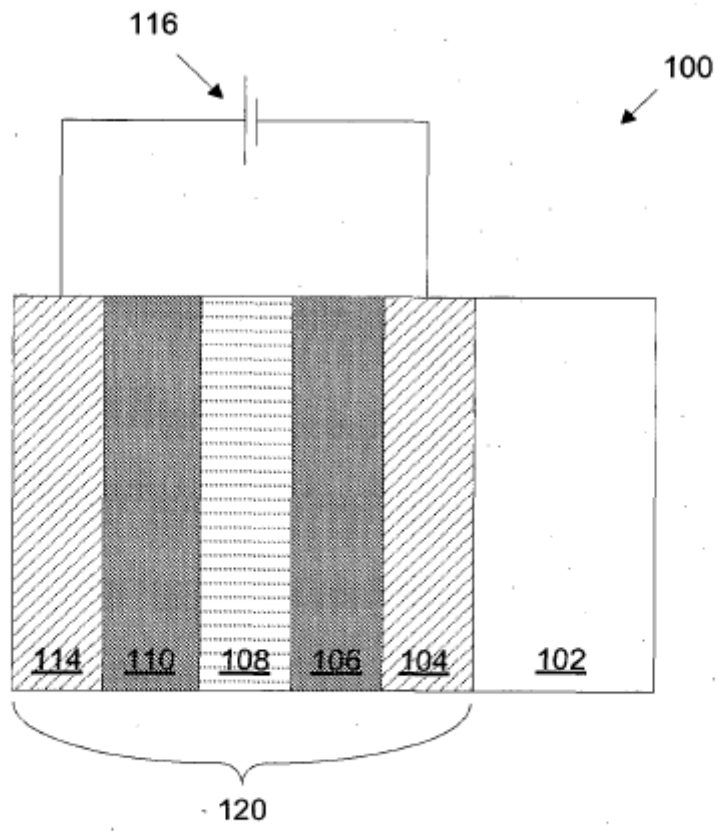


FIGURA 1

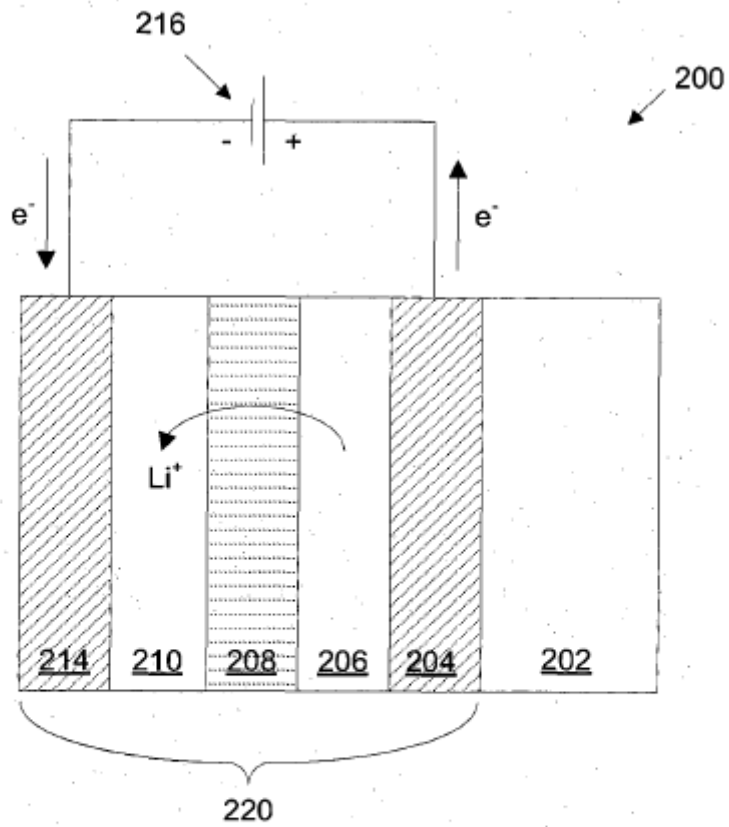


FIGURA 2

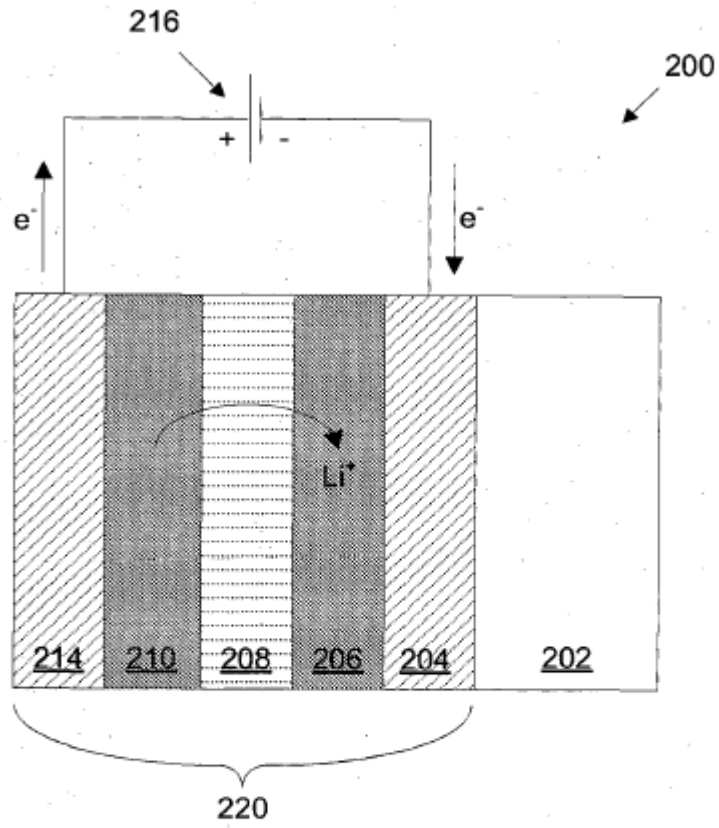


FIGURA 3

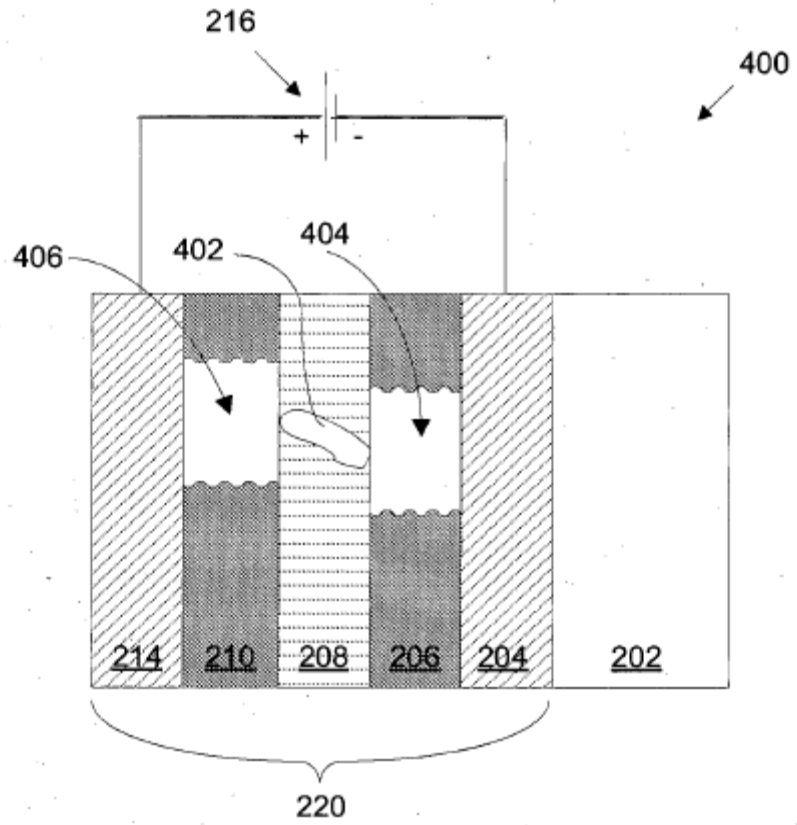


FIGURA 4

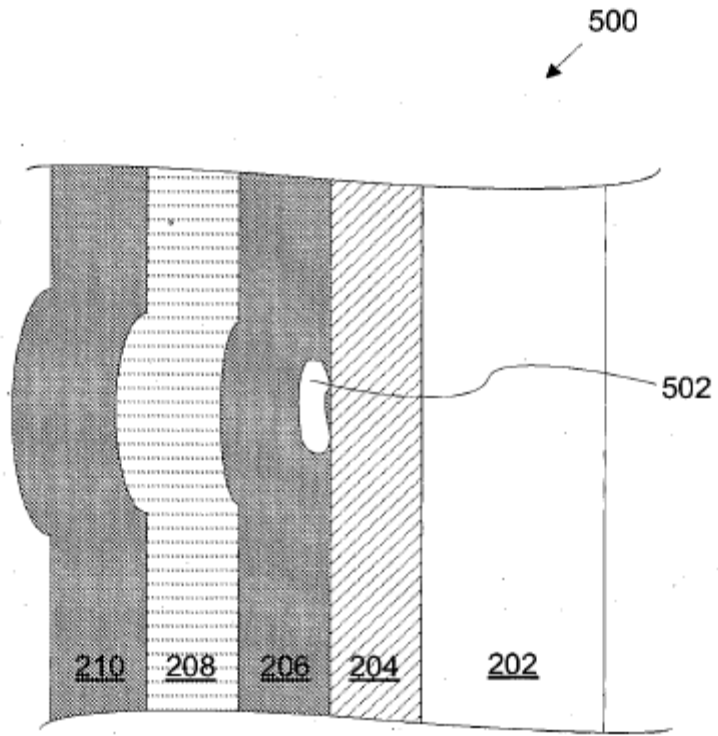


FIGURA 5A

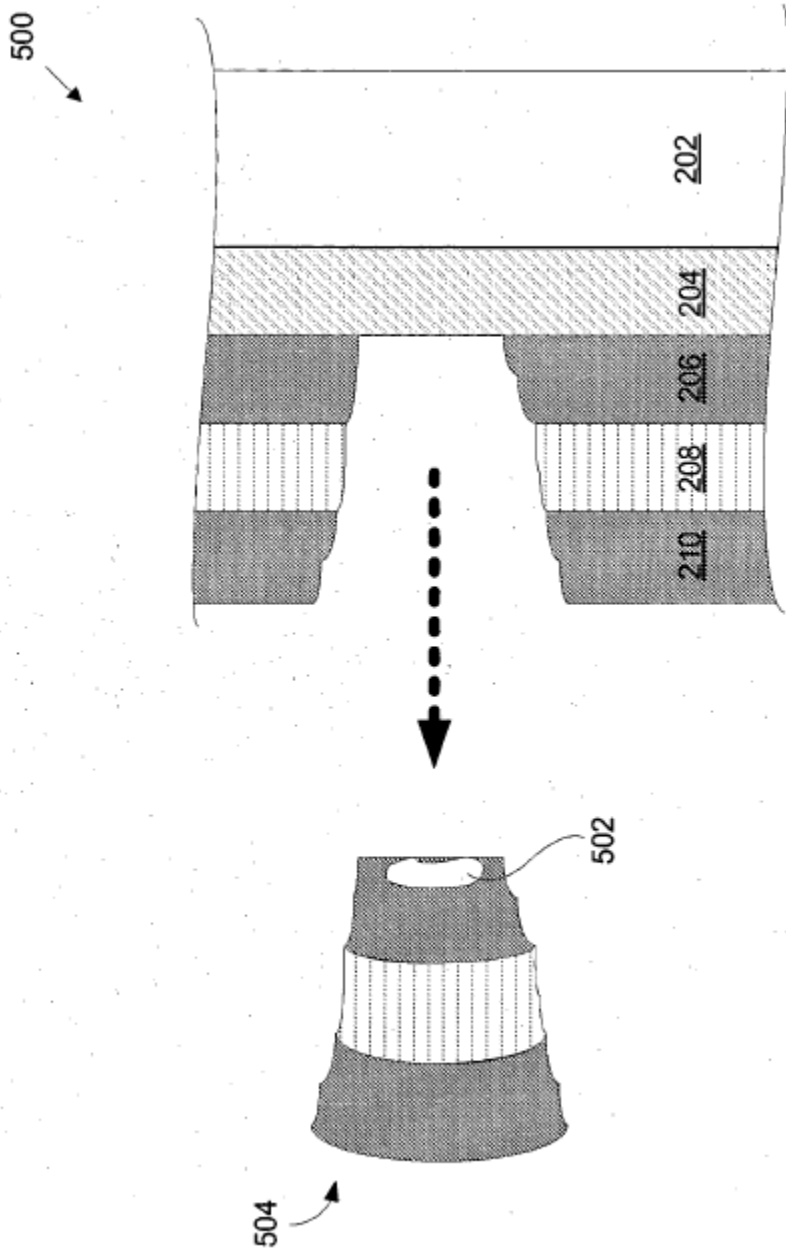


FIGURA 5B

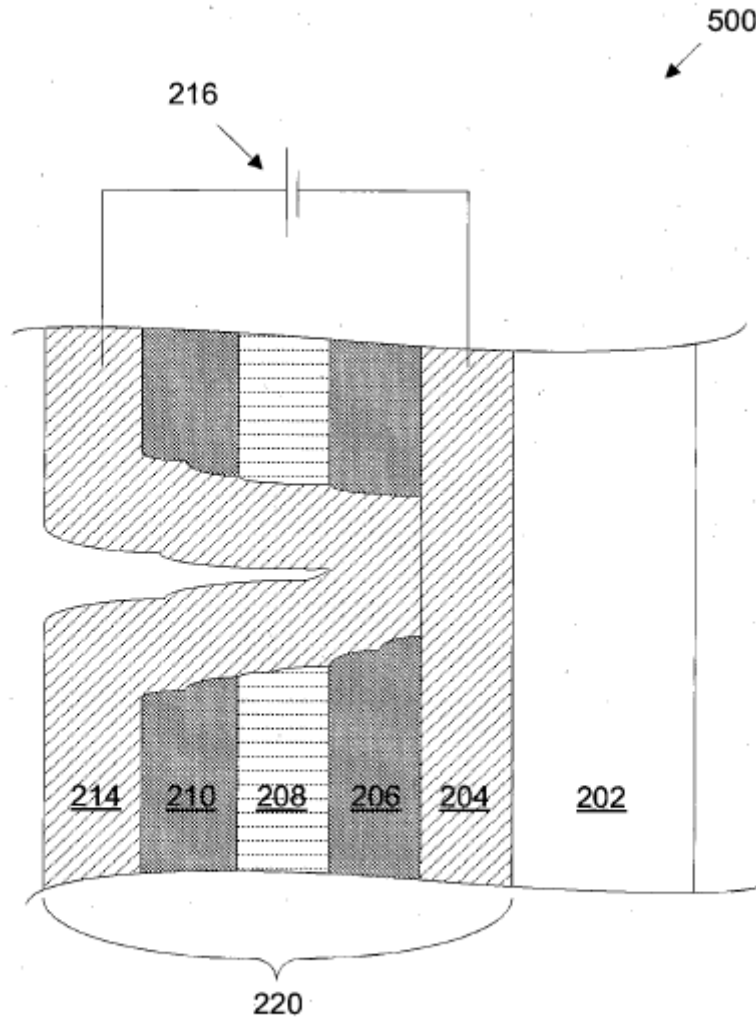


FIGURA 5C

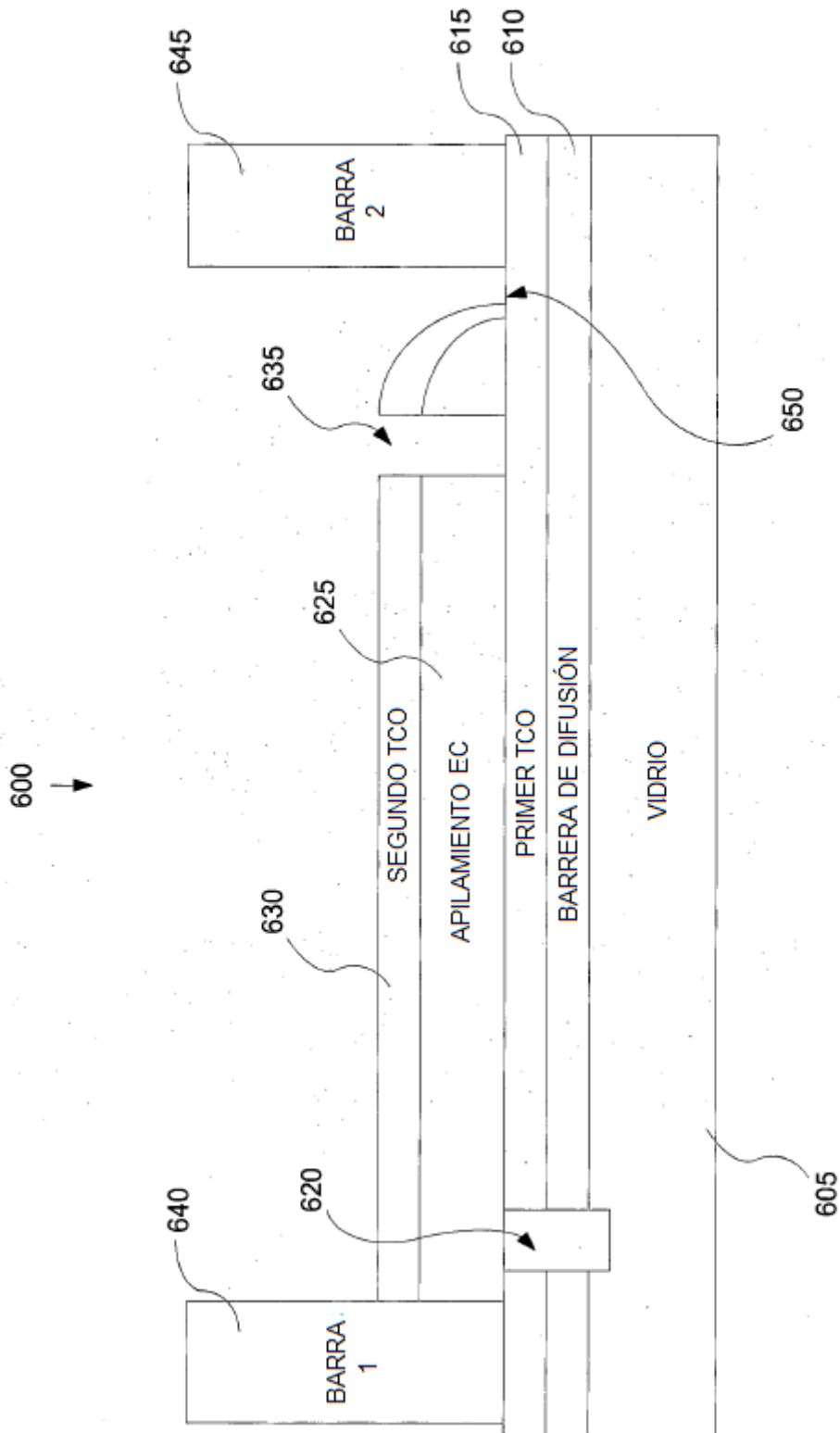


FIGURA 6A

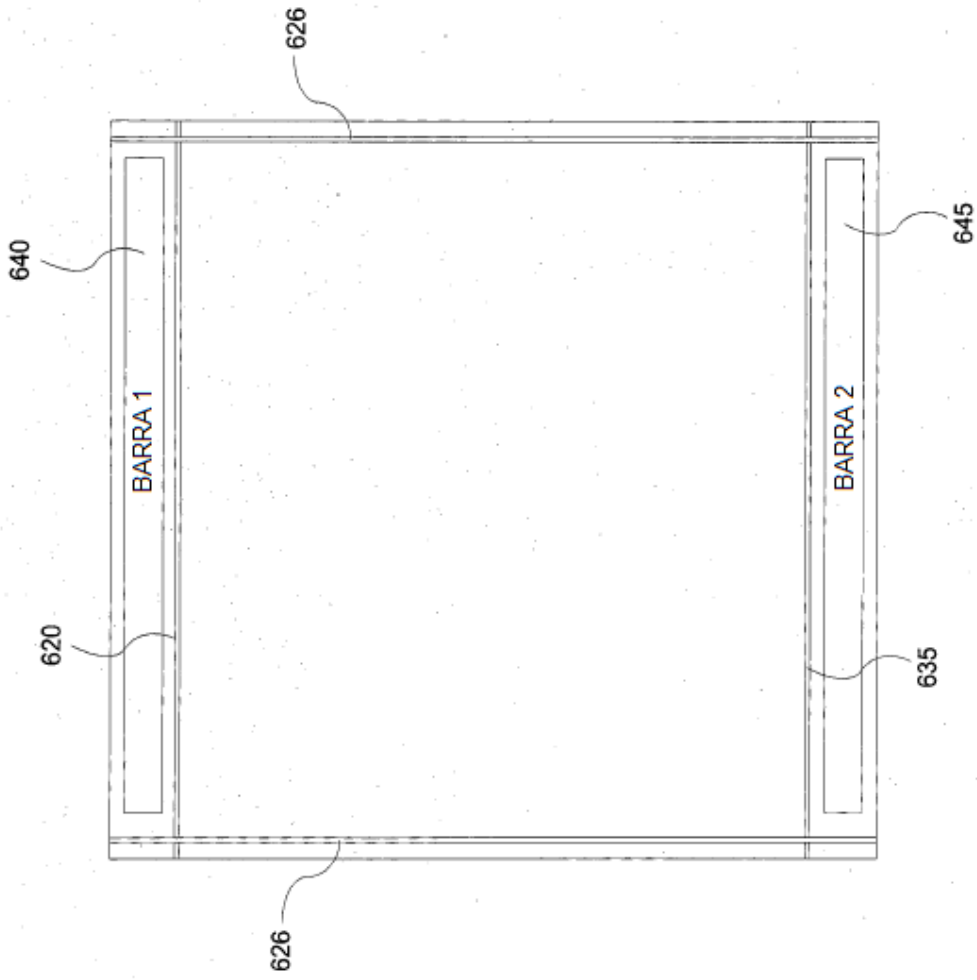


FIGURA 6B

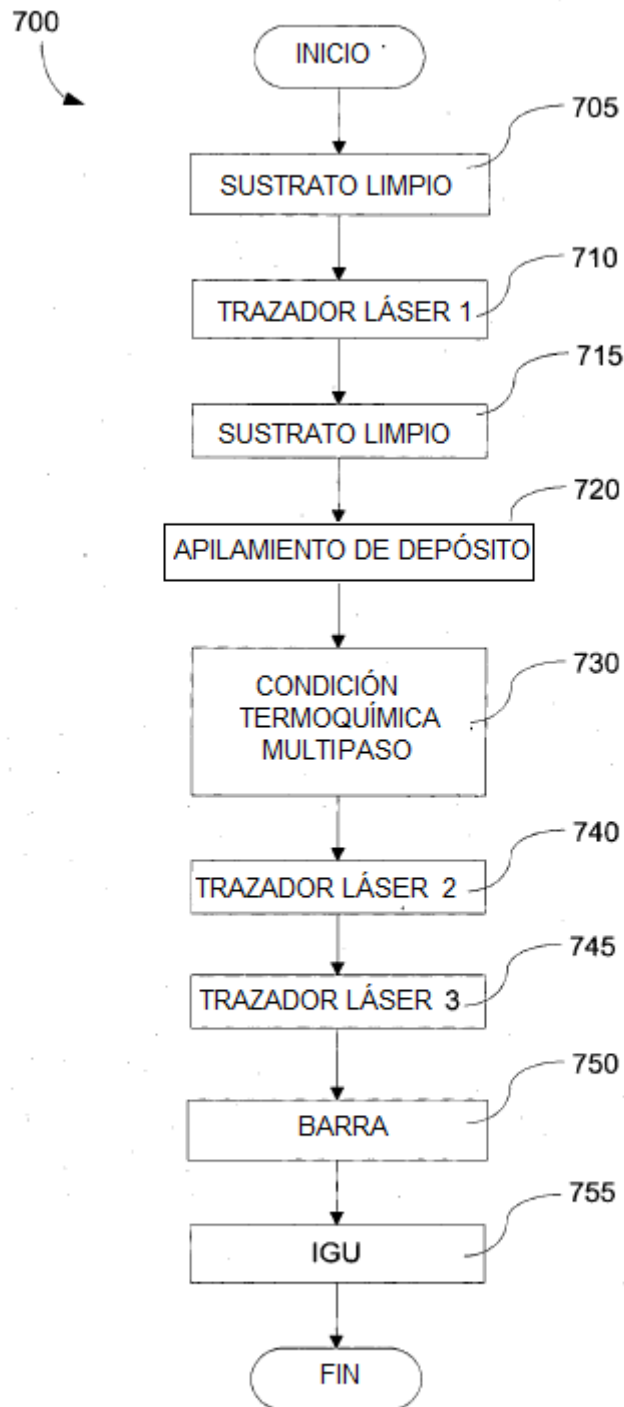


FIGURA 7A

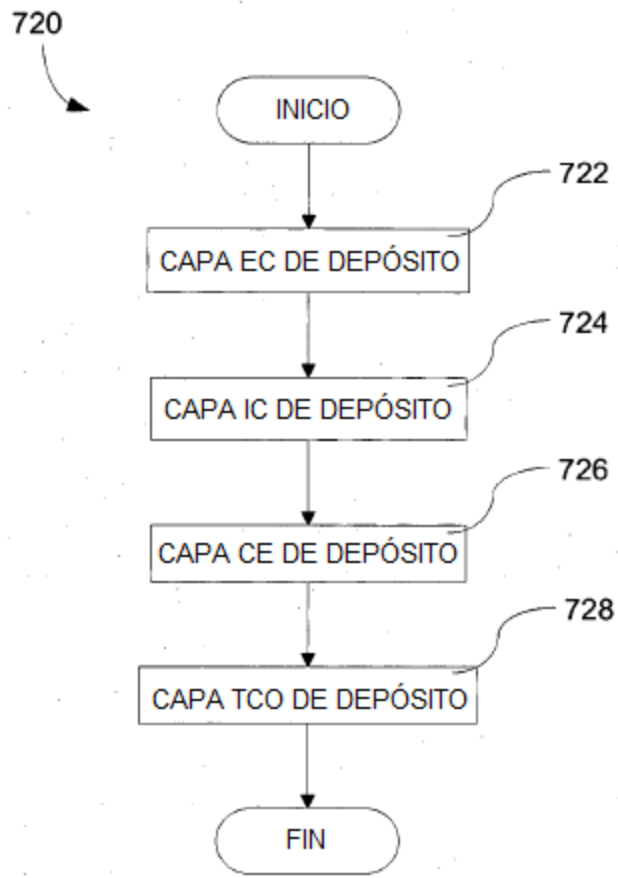


FIGURA 7B

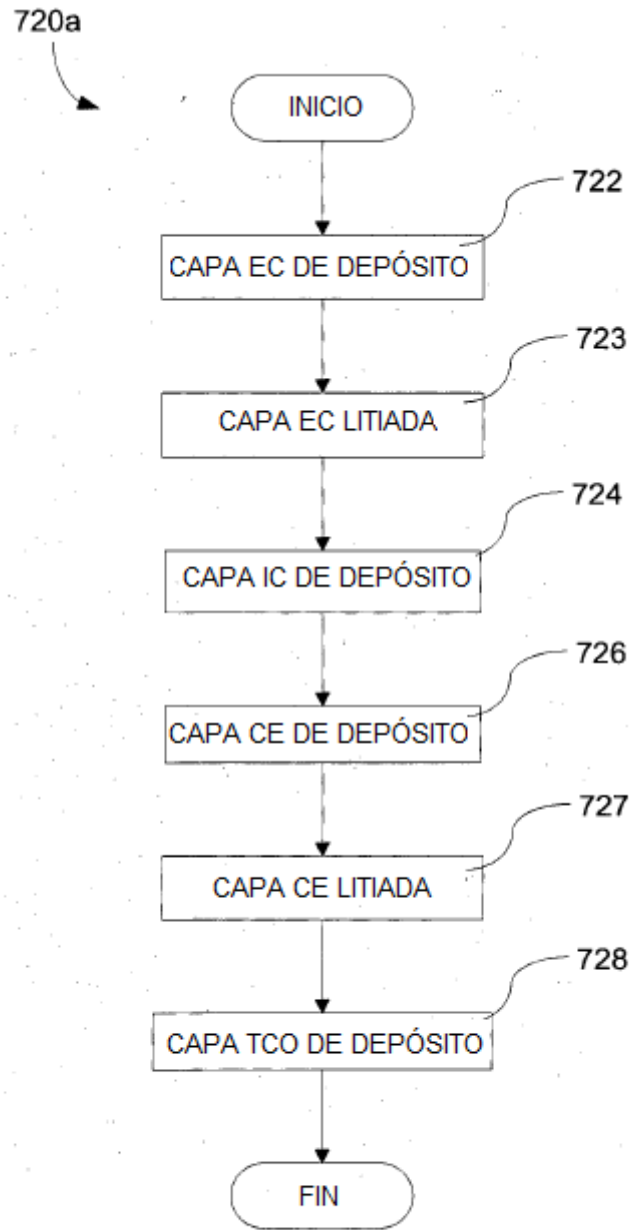


FIGURA 7C

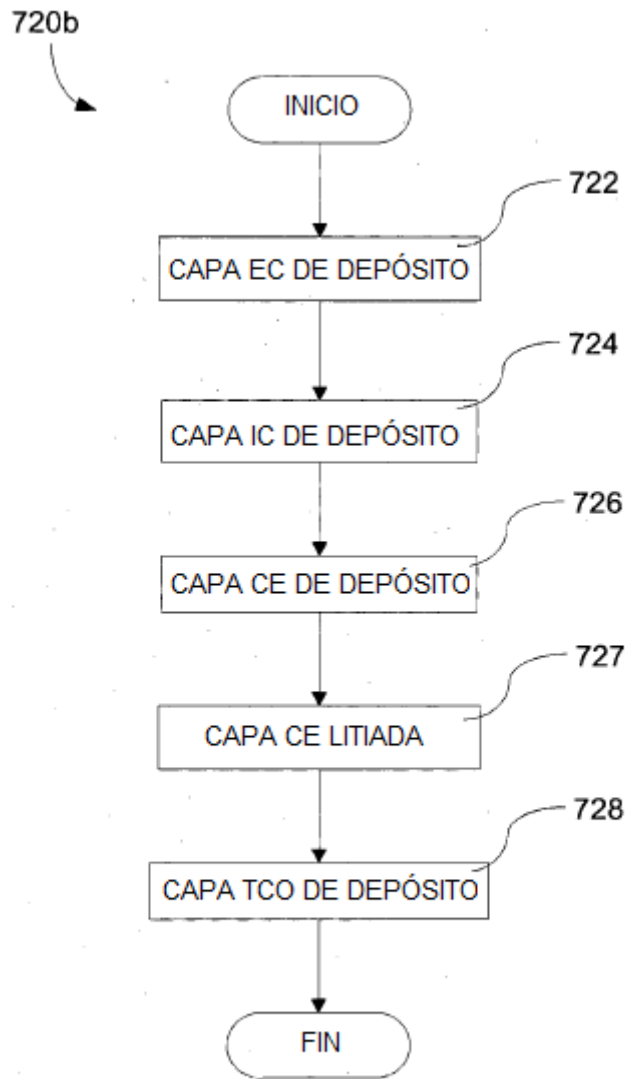


FIGURA 7D

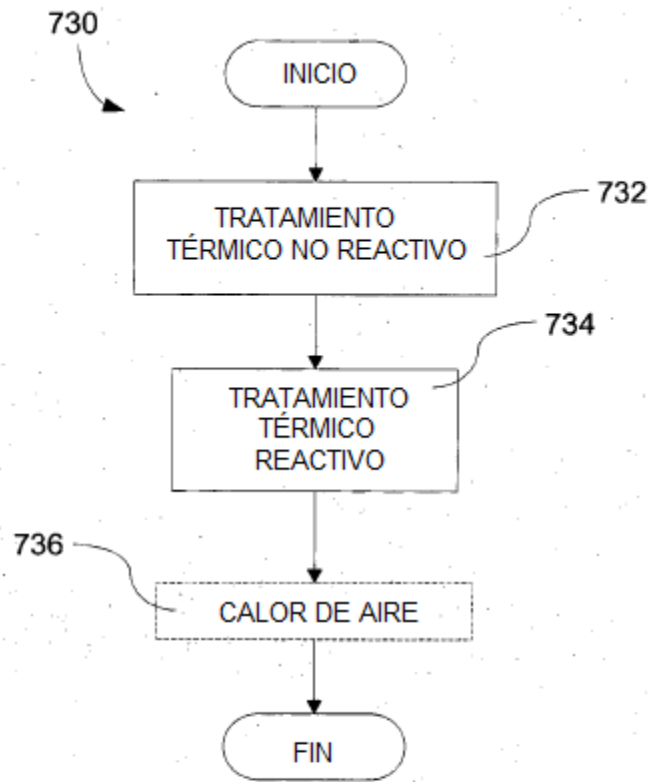


FIGURA 7E

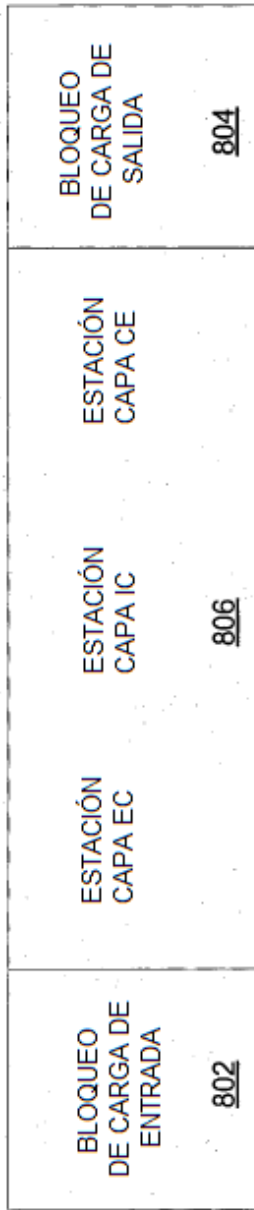


FIGURA 8A

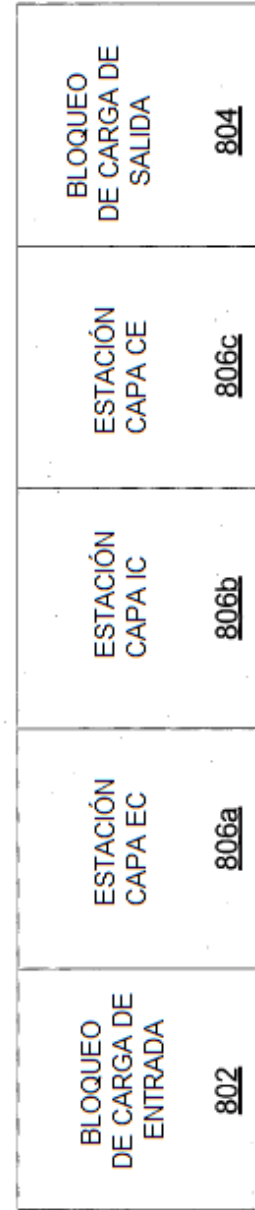


FIGURA 8C

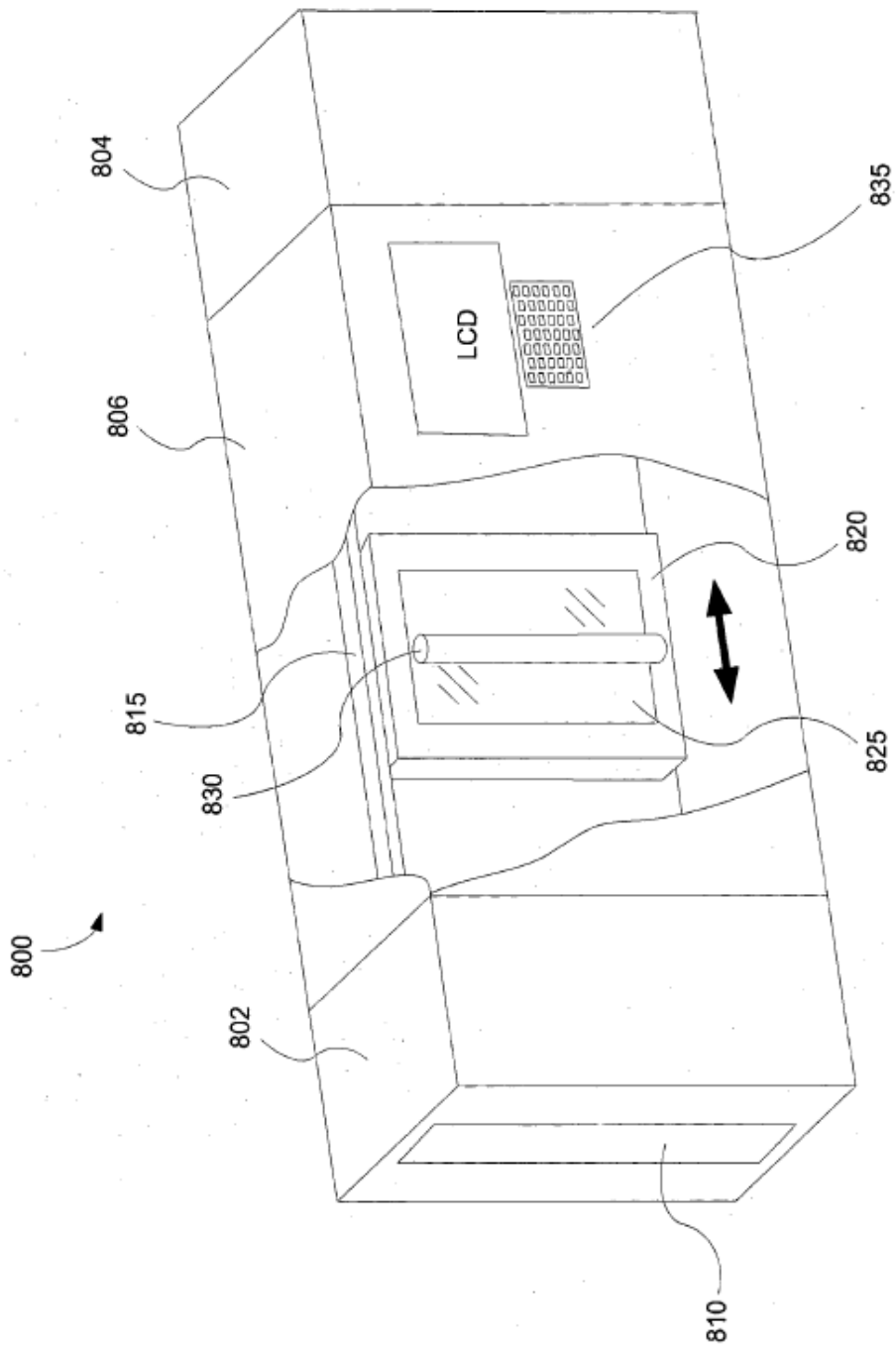


FIGURA 8B

BLOQUEO DE CARGA DE ENTRADA 802	ESTACIÓN CAPA EC 806a	ESTACIÓN LITIO 807a	ESTACIÓN CAPA IC 806b	ESTACIÓN CAPA CE 806c	ESTACIÓN LITIO 807b	ESTACIÓN CAPA TCO 808	BLOQUEO DE CARGA DE SALIDA 804
---	---------------------------------	-------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	-------------------------------	---------------------------------	--

800b

FIGURA 8D

BLOQUEO DE CARGA DE ENTRADA 802	ESTACIÓN CAPA EC 806a	ESTACIÓN CAPA IC 806b	ESTACIÓN CAPA CE 806c	ESTACIÓN LITIO 807	ESTACIÓN CAPA TCO 808	BLOQUEO DE CARGA DE SALIDA 804
---	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	------------------------------	---------------------------------	--

800c

FIGURA 8E