



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

PATENT A5

11

647 083

21 Gesuchsnummer: 5183/80

73 Inhaber:
Balzers Aktiengesellschaft, Balzers (LI)

22 Anmeldungsdatum: 07.07.1980

24 Patent erteilt: 28.12.1984

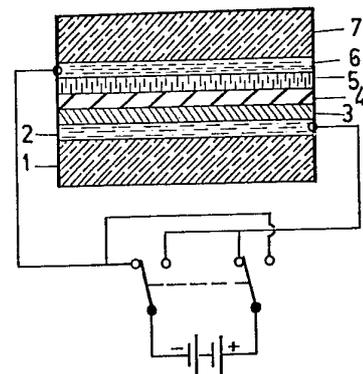
45 Patentschrift
veröffentlicht: 28.12.1984

72 Erfinder:
Thöni, Werner, Dr., Maienfeld

54 Elektrochromes Schichtsystem.

57 Bekannte elektrochrome Schichtsysteme weisen zwischen Elektroden (2, 6) eine Schicht (3) aus einem elektrochromen Material und eine elektrolytisch wirksame Schicht (4) auf.

Um den luftdichten Abschluss von solchen elektrochromen Schichtsystemen zu ermöglichen, werden erfindungsgemäss zwischen der elektrolytisch wirksamen Schicht (4) und der benachbarten Elektrode (6) Atome (5) eines polyvalenten Metalls, vor allem Rh, Cr, Ni, Ti und Mo eingebettet. Anwendung für Beläge mit einstellbarer Lichtabsorption besonders für Brillen und Anzeigevorrichtungen.



PATENTANSPRÜCHE

1. Elektrochromes Schichtsystem, bei dem auf einem Träger zwischen zwei Elektroden, wovon wenigstens eine transparent ist, eine Schicht eines elektrochromen Materials und wenigstens eine weitere, eine Matrix aus einem festen anorganischen Stoff als Träger eines Elektrolyten aufweisende Schicht angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der elektrolytisch wirksamen Schicht und der dieser benachbarten Elektrode freie Atome eines polyvalenten Metalls eingelagert sind.

2. Elektrochromes Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die eingelagerten Metallatome Rhodium-Atome sind.

3. Elektrochromes Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die eingelagerten Metallatome Chromatome sind.

4. Elektrochromes Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die eingelagerten Metallatome Nickelatome sind.

5. Elektrochromes Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die eingelagerten Metallatome Titanatome sind.

6. Elektrochromes Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die eingelagerten Metallatome Molybdänatome sind.

7. Elektrochromes Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das eingelagerte Metall auf der Seite der benachbarten Elektrode mit dieser in einer Übergangszone eine Legierung bildet.

8. Elektrochromes Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das eingelagerte Metall mit der benachbarten elektrolytisch wirksamen Schicht eine feindisperse Mischung bildet.

9. Elektrochromes Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das polyvalente Metall an der Grenzfläche zwischen der elektrolytisch wirksamen Schicht und einer benachbarten Licht reflektierenden Elektrode eingelagert ist.

10. Elektrochromes Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die eingelagerte Menge des polyvalenten Metalls so bemessen ist, dass sie einer äquivalenten Schichtdicke von höchstens 10 nm entspricht.

11. Elektrochromes Schichtsystem nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die eingelagerte Menge der Metallatome so gering bemessen ist, dass die optische Absorption des auf das Schichtsystem auffallenden Lichtes weniger als 10% beträgt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektrochromes Schichtsystem, bei dem auf einem Träger zwischen zwei Elektroden, wovon wenigstens eine transparent ist, eine Schicht eines elektrochromen Materials und wenigstens eine weitere, eine Matrix aus einem festen anorganischen Stoff als Träger eines Elektrolyten aufweisende Schicht angeordnet sind.

Elektrochrome Schichten sind Schichten, die unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes ihr optisches Absorptionsverhalten ändern, d.h. sie können unter der Einwirkung eines Feldes vorbestimmter Richtung ihre Transmissionsfarbe ändern bzw. bei Verschwinden des Feldes oder Umkehrung desselben wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehren. Diese Erscheinung beruht auf dem Auftreten von neuen oder auf der Verschiebung von vorhandenen Absorptionsbanden in den erwähnten Materialien. Es sind organische und anorganische elektrochrome Materialien bekannt geworden. Besondere Bedeutung erlangt haben diejenigen (sogenannten «anhaltenden») elektrochromen Materialien, bei

denen der durch das elektrische Feld herbeigeführte Zustand (z.B. eine Blaufärbung) nach Abschalten des Feldes erhalten bleibt und erst durch Anlegen eines Gegenfeldes wieder beseitigt werden kann. Diese Materialien sind nämlich für Anzeiger-5 vorrichtungen (Displays) besonders geeignet, da die Aufrechterhaltung eines bestimmten Anzeigenzustandes kein dauerndes elek-trisches Feld erfordert; man braucht lediglich entsprechende Spannungsimpulse für die Änderung der Anzeige.

Die elektrochromen Materialien sind im allgemeinen isolierende oder halbleitende Stoff; die anhaltenden elektrochromen Materialien sind meist anorganische Stoff, die polyvalente chemische Elemente enthalten, welche mehrere Oxidationsstufen bilden können. Geeignet sind beispielsweise die metallischen Übergangselemente (einschliesslich der Lanthanide) und die nichtalkalischen Metalle, wie z.B. Kupfer. Als elektrochrome Schichtmaterialien, die die genannten Elemente in mehreren Oxydationsstufen enthalten können, werden u.a. Oxide, Selenide, Telluride, Chromate, Molybdate, Wolframate und dergleichen Verbindungen verwendet; insbesondere hat Wolframoxid bereits eine breite Anwendung als elektrochromes Schichtmaterial gefunden, welches durch ein elektrisches Feld von einem farblos erscheinenden Zustand – im sichtbaren Spektralbereich absorptionsfrei – in einen Zustand übergeht, in welchem es in Durchsicht blau erscheint – erzeugt durch ein breites Absorptionsband mit einem Maximum bei etwa 1,5 µm. Die Dicke elektrochromer Schichten liegt bevorzugt zwischen 0,1 und 10 µm, wobei schon niedrige Spannungen von einigen Volt genügen, um mittels angelegter Elektroden in den Schichten hohe Feldstärken zu erzeugen.

Um ein reversibel elektrochromes Schichtsystem zu erhalten, muss zwischen den Elektroden ausser einer elektrochromen, d.h. einer sich unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes bezüglich ihrer optischen Transmission ändernden Schicht noch eine elektrolytisch wirksame Schicht angeordnet sein, welche nach heutiger Auffassung die Aufgabe hat, bei entsprechender Feldrichtung Ionen in die elektrochrome Schicht zu injizieren. Als Quelle der Ionen wurden vor allem starke Säuren (z.B. Schwefelsäure) und Basen in Betracht gezogen, aber auch Kunststoffe, die entweder selbst saure oder basische Gruppen enthalten oder als Träger von Elektrolyten dienen, mit denen sie imprägniert sind. Vielfach wurden auch Gele und Pasten, die einen Elektrolyten enthielten, in bekannten Anordnungen verwendet.

Die starken Elektrolyte haben den entscheidenden Nachteil, dass sie meist sehr aggressiv sind und das elektrochrome Material angreifen und oft auch die Elektroden, wodurch die Gebrauchsdauer derartiger Anordnungen wesentlich verkürzt wird. Um diesen Nachteil nach Möglichkeit zu beseitigen, wurde schon vorgeschlagen, Schutzschichten, z.B. aus Siliziumoxid, Calciumfluorid, Magnesiumfluorid und dergleichen isolierenden Stoffe vorzusehen, die entweder nur zwischen der elektrolytischen Schicht und der elektrochromen Schicht oder auf beiden Seiten des Elektrolyten angeordnet sein konnten. Damit wurde gleichzeitig auch das Problem eines guten Kontaktes zwischen der elektrolytischen Schicht und einer benachbarten transparenten Elektrode, z.B. einer Goldelektrode gelöst. Bei hinreichender Dicke der Schutzschicht kann so erreicht werden, dass der Elektrolyt gegenüber der Elektrode isolierend ist, was für die Funktion der elektrochromen Vorrichtung erforderlich erscheint, gleichzeitig aber für Ionen noch hinreichend durchlässig bleibt. Für Siliziumoxid als Schutzschicht wurde beispielsweise eine Schichtdicke von 3,5 – 4,5 µm empfohlen. Um die Haftfestigkeit von Goldelektroden auf den Schutzschichten noch weiter zu erhöhen, wurde ferner schon vorgeschlagen, bei der Herstellung zwischen den beiden genannten Schichten sogenannte Kernbildungsschichten, vor allem aus Palladium vorzusehen, denn es ist bekannt,

dass eine derartige Bekeimung einer Unterlage vor Aufbringen einer darauffolgenden Metallschicht die Bindung zwischen den beiden Schichten ausserordentlich erhöhen kann.

Um den mit starken Säuren oder Basen als Elektrolyten sowie mit der Verwendung von halbflüssigen oder pastenförmigen elektrolytisch wirksamen Schichten verbundenen Schwierigkeiten auszuweichen, wurden auch schon anorganische Schichten für die elektrolytisch wirksamen Schichten verwendet, an deren Oberfläche oder Poren sich von der Feuchtigkeit der Luft herrührende Wassermoleküle anlagern konnten, sodass sich offenbar genügend Ionen bildeten - wahrscheinlich dank den im Wasser gelösten Fremdstoffen. Bevorzugt wurden auch für die elektrolytisch wirksamen Schichten Oxide und Fluoride verwendet. Damit ergab sich aber ein anderes Problem: die Schichtsysteme mussten gegenüber der Atmosphäre offen bleiben, damit sie aus der Umgebung Wasserdämpfe, vielleicht auch Kohlendioxid, Ammoniak und andere Gase, die zur Ionenbildung beitragen, absorbieren konnten. Ein Nachteil solcher offener Systeme war die starke Abhängigkeit des Funktionierens derselben von den jeweiligen atmosphärischen Bedingungen. Versuchte man die Systeme gegen die Aussenluft abzuschliessen, versagten sie bald, beispielsweise schon nach 1000 Schaltzyklen, wogegen eine Lebensdauer von mindestens 10^6 Schaltzyklen erwünscht wäre. Offenbar werden das Wasser oder andere aus dem Schichtsystem stammende, für die Elektrolyse notwendige Stoffe beim Betrieb solcher elektrochromer Vorrichtungen irreversibel verbraucht, worauf auch die Tatsache hinweist, dass sich im Laufe der Zeit an der elektrolytisch wirksamen Schicht benachbarten Elektrode häufig lichtabsorbierende Produkte abscheiden, was insbesondere bei den lichtdurchlässigen Elektroden sehr stört.

Um die Bildung und Speicherung von Abscheidungsprodukten zu unterdrücken, kann gemäss DT-OS 28 54 812 zusätzlich zwischen der Elektrolytschicht und der dieser benachbarten Elektrode ein Film eines Oxydations-Reduktions-Polymers oder ein füllstoffhaltiger Polymerfilm oder eine Schicht in Form einer Paste angeordnet werden, die eine oxydierende und eine reduzierende Form eines Stoffes enthält. Insbesondere wurde hierfür eine Schicht in Form eines füllstoffhaltigen Polymerfilms auf Polyvinylalkoholbasis mit Graphitpulver als Füllstoff empfohlen. Auf diese Weise sollte erreicht werden, dass die oxydierte und die reduzierte Form des Stoffes eine umkehrbare Oxydations-Reduktionselektrode bildet, an der keine Speicherung von Produkten nicht umkehrbarer elektrochemischer Reaktionen erfolgt. Damit sollte das System hermetisch abgeschlossen werden können, jedoch ist es ein Nachteil dieser bekannten Anordnung speziell für transparente Systeme, dass die zusätzliche Schicht, (besonders wenn sie Graphitpulver als Füllstoff enthält), durch ihre Lichtabsorption selbst störend in Erscheinung tritt.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein neues elektrochromes Schichtsystem anzugeben, das eine lange Gebrauchsdauer aufweist und das einen hermetischen Abschluss gegenüber der Atmosphäre zulässt und bei dem störende Abscheidungsprodukte an den Elektroden weitgehend vermieden werden.

Die im Patentanspruch 1 angegebene Lösung lässt die Anwendung bekannter luftundurchlässiger transparenter Elektroden zu, die bei einer Transmission von über 80% eine hohe elektrische Leitfähigkeit (besser als 100 Ohm pro Quadrat) der Elektrode ermöglichen. Bisher dagegen konnten für elektrochrome Systeme praktisch nur reine Goldelektroden verwendet werden, um bei hinreichender Transmission eine genügende elektrische Leitfähigkeit zu erhalten, denn nur Goldelektroden waren gleichzeitig genügend luft- und feuchtigkeitsdurchlässig, wie offene Systeme es erforderten. Aber auch mit Goldelektroden war für eine Leitfähigkeit von bei-

spielsweise 20 Ohm Pro Quadrat höchstens eine Transmission von 70% erreichbar und überdies waren derartige Elektroden mechanisch sehr empfindlich und schützten das System, gerade weil es gegenüber der Atmosphäre offen sein musste - nicht genügend gegen Korrosion durch atmosphärische Einflüsse. Mit anderen Metallen, die für transparente Elektroden auch schon vorgeschlagen worden sind, (z.B. mit Zinn, Aluminium), konnte zwar unter Umständen eine grössere mechanische Widerstandsfähigkeit erreicht werden, dafür aber war dann das Verhältnis von Transmission zu elektrischer Leitfähigkeit unbefriedigend oder die Elektroden waren zu wenig luft- und feuchtigkeitsdurchlässig, um das Funktionieren des elektrochromen Systems für längere Zeit zu gewährleisten. Die Erfindung dagegen erlaubt die besten derzeit zur Verfügung stehenden Elektrodenmaterialien für transparente Elektroden zu verwenden, die auch mechanisch widerstandsfähig sind und das System hermetisch abschliessen lassen, sodass keine Beeinflussung oder Beeinträchtigung der Funktion durch äussere atmosphärische Einflüsse mehr zu befürchten ist.

Die erfindungsgemäss in feindisperser Form einzulagernde Menge eines polyvalenten Metalls kann so gering bemessen werden, dass eine zusätzliche Lichtabsorption im Vergleich zur Absorption der übrigen Schichten (vor allem der Elektroden) des Systems überhaupt nicht oder nur mit empfindlichen Messmethoden nachgewiesen werden kann. Die Gesamtmenge des im Grenzbereich an der Grenzfläche zwischen Elektrode und der elektrolytisch wirksamen Schicht im Sinne der Erfindung eingelagerten polyvalenten Metalls braucht jedenfalls nicht grösser zu sein, als einer Schichtdicke von höchstens 10 nm entspräche, (wenn das betreffende Metall als kompakte und diskrete Schicht zwischen Elektrolyt und Elektrode angeordnet wäre.) Es kann leicht erreicht werden, dass die durch die erfindungsgemässe Metalleinlagerung verursachte zusätzliche Lichtabsorption nicht mehr als 5% beträgt.

Die Einlagerung kann in Form einer diskreten Schicht erfolgen oder auch in der Weise, dass das eingelagerte Metall an der Grenzfläche mit einer anliegenden Schicht z.B. mit der Elektrode eine Mischung bzw. Legierung bildet. Das polyvalente Metall kann auch mit der anliegenden elektrolytisch wirksamen Schicht, d.h. mit dem Träger des Elektrolyten eine feindisperse Mischung bilden, z.B. in der Grenzfläche zur benachbarten Elektrode hin in das Silizium- oder Zirkonoxid der elektrolytisch wirksamen Schicht eingebettet sein.

Im folgenden werden einige Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der anliegenden Zeichnung näher beschrieben.

Figur 1 eine Anordnung, bei der das elektrochrome Schichtsystem zwischen einer Träger- und einer Deckplatte eingeschlossen ist, wobei wenigstens die (in der Zeichnung obere Elektrode und die Deckplatte transparent sind und die Einlagerungsschicht sich zwischen der Deckelektrode und der elektrolytisch wirksamen Schicht befindet.

Figur 2 eine ähnliche, jedoch der Reihenfolge der Schichten nach umgekehrtes System, wobei die Einlagerungsschicht an die auf der Trägerplatte aufgebrachte (in der Zeichnung untere) Elektrode anliegt.

Figur 3 ein System, bei der die Einlagerungsschicht an der Grenzfläche mit der benachbarten Elektrode eine feindisperse Mischung bildet.

Beachtet werden muss, dass die gezeichneten Schichtdicken bzw. Dicken der Träger- und Deckplatten in keiner Weise massstäblich sind (eine massstäbliche Darstellung wäre nicht möglich, weil die Einlagerungsschicht bzw. die Dickenzone innerhalb der die eingelagerten Metallatome verteilt sind, wesentlich dünner ist als die Dicken der übrigen Schichten und die Dicken der letzteren wiederum um Grössenordnungen kleiner als die Träger- und Deckplattendicken.)

Erstes Beispiel

Um ein elektrochromes Schichtsystem (Fig. 1) zu erhalten, wurde auf eine Glasplatte 1 zuerst in an sich bekannter Weise eine erste transparente Elektrode 2 aufgebracht, die aus Indium-Zinn-Oxid bestand. Die Leitfähigkeit dieser Elektroden-schicht lag bei 20 Ohm pro Quadrat. Als eigentliche elektrochrome Schicht folgte sodann eine $W\text{O}_3$ -Schicht 3 von 500 nm Dicke, sodann als elektrolytisch wirksame Schicht des elektrochromen Systems eine $Zr\text{O}_2$ -Schicht 4 von 150 nm Dicke, die beide durch Vakuumaufdampfen hergestellt wurden. Im Sinne der Erfindung wurde schliesslich noch eine 2 nm dicke Schicht 5 metallischen Nickels und schliesslich als zweite Elektrode eine transparente Goldschicht 6 von 10 nm Dicke aufgebracht. Das beschriebene System wurde durch ein Deckglas 7 abgeschlossen und mittels eines Kunstharzes hermetisch gegenüber der Aussenluft versiegelt. Dabei wurden folgende Betriebsdaten erhalten:

Bei Anlegen einer Spannungsdifferenz von 2,5 V an die Elektroden 2 und 6, wobei die der $W\text{O}_3$ -Schicht 3 benachbarte Elektrode 2 negativ war, konnte in ca. 25 Sek. eine Blaufärbung der zuvor in Durchsicht farblos erscheinenden Schichtsystems erreicht werden. Bei der Wellenlänge $\lambda = 550\mu\text{m}$ betrug der Transmissionshub $100 (T_0 - T)/T_0$ in Prozenten ausgedrückt 53%, wobei T_0 die Transmission in ungefärbtem Zustand und T die Transmission in blaugefärbtem Zustand bedeutet. Wurde eine Spannung von 1,5 V von umgekehrter Polarität angelegt, verschwand die Farbe in ca. 20 Sek. wieder, und der Ausgangszustand war wieder hergestellt. Im Gegensatz zu einem sonst gleichen System, jedoch ohne die erfindungsgemässe Einlagerungsschicht 5 zeigte sich z.B. nach 100 Schaltzyklen keine Abnahme des Transmissionshubes.

Zweites Beispiel

Bei diesem Beispiel – Anordnung der Schichten ebenfalls wie in Figur 1 – wurde als polyvalentes Metall anstelle von Nickel eine 2 nm dicke Titanschicht zwischen der elektrolytisch wirksamen $Zr\text{O}_2$ -Schicht 4 und der benachbarten Elektrode 6 eingelagert, die übrigen Teilschichten des Systems waren gleich wie im ersten Beispiel. Die Spannung zur Erzielung einer Färbung betrug wiederum 2,5 V, die Färbezeit 20 Sek. und der Transmissionshub 40%. Mit einer Spannung von 1,5 V umgekehrter Polarität konnte das System in ca. 15 Sek. wieder entfärbt werden.

Drittes Beispiel

In diesem Schichtsystem (Figur 2) wurde anstelle von Nickel bzw. Titan, Chrom als Material für die zwischen der elektrolytisch wirksamen Schicht 9 und der benachbarten un-

teren Elektrode 8 befindliche Einlagerungsschicht 10 eines polyvalenten Metalles gewählt. Die Schicht 11 bestand wie im ersten Beispiel aus $W\text{O}_3$ und die Elektroden 8 aus Gold. Mit einer Färbespannung von 2,5 V erreichte man bereits in 12 Sek. maximale Einfärbung mit einem Transmissionshub von 53%; die Entfärbung konnte ebenfalls in 12 Sek. mit 1,5 V bewerkstelligt werden.

Viertes Beispiel

Als Schicht eines polyvalenten Metalles wurde in diesem Fall eine 1 nm dicke Rhodiumschicht 10 vorgesehen. Die übrigen Schichten des Systems konnten gleich wie in den vorausgehenden Beispielen ausgebildet sein. Es wurde eine Färbezeit von 25 Sek. ein Transmissionshub von 50% und eine Bleichzeit von 20 Sek. erreicht.

Fünftes Beispiel

Für dieses (Figur 3) wurden als transparente Elektroden beidseitig Schichten 16 und 17 aus Indium-Zinn-Oxid (mit einem Flächenwiderstand von 20 Ohm pro Quadrat) verwendet. Als polyvalentes Metall zwischen einer der Elektroden und der elektrolytisch wirksamen Schicht 18 aus Zirkonoxid (15 nm) wurde eine Molybdänschicht 19 von 2 nm Dicke eingebettet und zwar derart, dass der Übergang vom reinen Elektrodenmaterial zur reinen Einbettungsschicht gleitend erfolgte, was in Figur 3 durch das Fehlen einer eindeutigen Grenzlinie zwischen den beiden angedeutet ist. Die elektrochrome Schicht 20 bestand wiederum aus $W\text{O}_3$ (500 nm). Auch bei diesem Beispiel lag die Färbezeit bei 25 Sek., bei einer Färbespannung von 2,5 V, der Hub bei 50% die Bleichspannung bei 1,5 V und die Bleichzeit bei 20 Sek.

Als im Sinne der Erfindung besonders wirksame polyvalente Metalle haben sich Rhodium, Chrom, Nickel, Titan und Molybdän erwiesen. Wie die beiden Figuren 1 und 2 zeigen, ist es an sich unerheblich, ob die obere oder untere Elektrode transparent ausgebildet ist und ob die eingelagerte Schicht polyvalenter Metallatome an eine transparente oder nichttransparente Elektrode anliegt. In Verbindung mit transparenten Elektroden ist die Erfindung besonders deshalb vorteilhaft, weil sie die sonst nach längerer Benutzung leicht eintretende Verminderung der Transparenz infolge von elektrochemischen Ablagerungsprodukten wesentlich vermindert, aber auch in Verbindung mit nichttransparenten z.B. metallisch reflektierenden Elektroden ergibt sich der Vorteil, dass das Reflexionsvermögen einer solchen Elektrode erhalten bleibt. Letzteres kann beispielsweise für Autorückspiegel mit variabel einstellbarem Reflexionsvermögen von Bedeutung sein.

Fig. 1

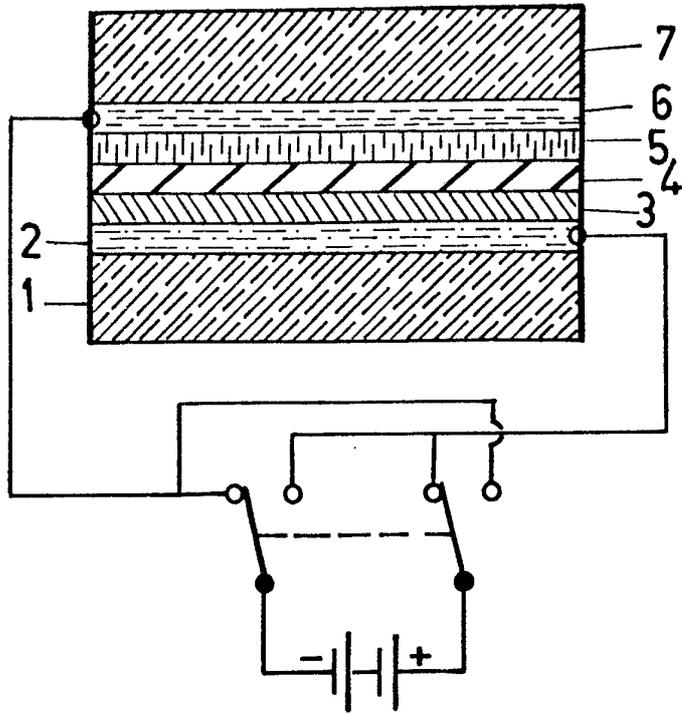


Fig. 2

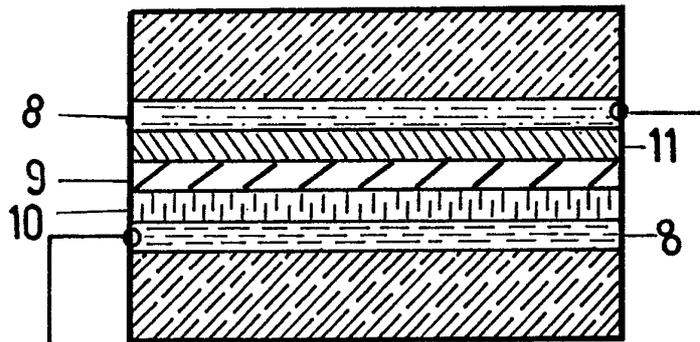


Fig. 3

