(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119916619 A
(43)申请公布日 2025.05.02

(21)申请号 202510332372.2

(22)申请日 2016.07.07

(30)优先权数据
62/192,443 2015.07.14 US
PCT/US2015/061995 2015.11.20 US

(62)分案原申请数据
201680047325.2 2016.07.07

(71)申请人 唯景公司
地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 丹恩·吉拉斯皮耶
斯里达尔·K·凯拉萨姆
罗伯特·T·罗兹比金

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限责任公司 11287
专利代理师 章蕾

(51)Int.Cl.
G02F 1/155(2006.01)
G02F 1/1524(2019.01)

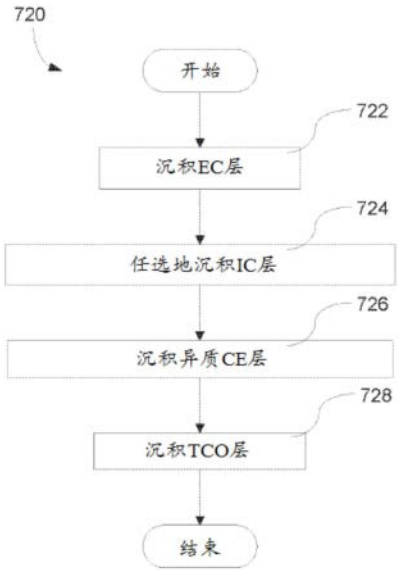
权利要求书5页 说明书37页 附图15页

(54)发明名称

用于电致变色装置的对电极

(57)摘要

本申请涉及用于电致变色装置的对电极。本文中的实施方案涉及电致变色堆叠、电致变色装置以及用于制造此类堆叠和装置的方法和设备。在各种实施方案中,制作电致变色堆叠或装置中的阳极着色层以包括异质结构,例如,异质组成和/或形态。可以使用此类异质阳极着色层来更好地调整装置的性质。



CN 119916619 A

1.一种电致变色装置,包括:

基板;

安置于所述基板上或上方的电致变色层,所述电致变色层包括阴极染色电致变色材料;以及

也安置于所述基板上或上方的对电极层,所述对电极层包括(a)包括第一阳极染色材料的第一子层,以及(b)包括第二阳极染色材料的第二子层,其中所述第一和第二阳极染色材料具有不同的组成,但是各自包括至少一种过渡金属的氧化物,并且其中所述第一子层安置于所述电致变色层与所述第二子层之间。

2.根据权利要求1所述的电致变色装置,其中所述第一和第二阳极染色材料中的每一者包括所述至少一种过渡金属和另一种非碱金属。

3.根据权利要求2所述的电致变色装置,其中所述第一和第二阳极染色材料各自包括镍和钨。

4.根据权利要求3所述的电致变色装置,其中所述第二阳极染色材料进一步包括钽。

5.根据权利要求3所述的电致变色装置,其中所述第二阳极染色材料进一步包括铌。

6.根据权利要求3所述的电致变色装置,其中所述第二阳极染色材料进一步包括锡。

7.根据权利要求2所述的电致变色装置,其中所述第二阳极染色材料包括所述至少一种过渡金属、所述另一种非碱金属和第二非碱金属,并且其中所述第一阳极染色材料含有所述至少一种过渡金属和所述另一种非碱金属作为其仅有的金属。

8.根据权利要求2所述的电致变色装置,其中所述第一和第二阳极染色材料各自包括所述至少一种过渡金属、所述另一种非碱金属和第二非碱金属,并且其中与所述第一阳极染色材料相比,所述第二阳极染色材料具有较高原子浓度的所述第二非碱金属。

9.根据权利要求2所述的电致变色装置,其中所述至少一种过渡金属中的一者是选自由以下各者组成的组:钨(W)、钽(Ta)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铑(Rh)、钌(Ru)、钒(V)、铱(Ir)以及其组合。

10.根据权利要求9所述的电致变色装置,其中所述另一种非碱金属是选自由以下各者组成的组:银(Ag)、铝(Al)、砷(As)、金(Au)、硼(B)、钡(Ba)、铍(Be)、铋(Bi)、钙(Ca)、镉(Cd)、铈(Ce)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、铕(Eu)、铁(Fe)、镓(Ga)、钆(Gd)、锗(Ge)、铪(Hf)、汞(Hg)、铟(In)、铱(Ir)、镧(La)、镁(Mg)、锰(Mn)、钼(Mo)、铌(Nb)、钕(Nd)、锇(Os)、镤(Pa)、铅(Pb)、钯(Pd)、镨(Pr)、钷(Pm)、钋(Po)、铂(Pt)、镭(Ra)、铼(Re)、铑(Rh)、钌(Ru)、锑(Sb)、钪(Sc)、硒(Se)、硅(Si)、钐(Sm)、锡(Sn)、锶(Sr)、钽(Ta)、铽(Tb)、锝(Tc)、碲(Te)、钍(Th)、钛(Ti)、铊(Tl)、铀(U)、钒(V)、钨(W)、钇(Y)、锌(Zn)、锆(Zr)以及其组合。

11.根据权利要求10所述的电致变色装置,其中所述另一种非碱金属是选自由以下各者组成的组:银(Ag)、砷(As)、金(Au)、硼(B)、镉(Cd)、铜(Cu)、铕(Eu)、镓(Ga)、钆(Gd)、锗(Ge)、汞(Hg)、锇(Os)、铅(Pb)、钯(Pd)、钷(Pm)、钋(Po)、铂(Pt)、镭(Ra)、铽(Tb)、锝(Tc)、钍(Th)、铊(Tl)以及其组合。

12.根据权利要求10所述的电致变色装置,其中所述另一种非碱金属是选自由钽(Ta)、锡(Sn)和铌(Nb)组成的组。

13.根据权利要求12所述的电致变色装置,其中所述另一种非碱金属是钽(Ta)。

14.根据权利要求12所述的电致变色装置,其中所述另一种非碱金属是锡(Sn)。

15.根据权利要求12所述的电致变色装置,其中所述另一种非碱金属是铌(Nb)。

16.根据权利要求1所述的电致变色装置,其中所述第一和第二阳极染色材料各自包括第一过渡金属、第二过渡金属和氧,并且其中所述第一过渡金属与所述第二过渡金属的比在所述第一和第二阳极染色材料中是不同的。

17.根据权利要求1所述的电致变色装置,其中所述对电极层进一步包括第三子层,所述第三子层包括第三阳极染色电致变色材料,其中所述第一、第二和第三阳极染色材料具有不同组成,但各自包括所述至少一种过渡金属,并且其中所述第二子层安置于所述第一子层与所述第三子层之间。

18.根据权利要求17所述的电致变色装置,其中所述第一阳极染色材料包括所述至少一种过渡金属、第二过渡金属,但无其它过渡金属,并且包括氧;所述第二阳极染色材料包括所述至少一种过渡金属、所述第二过渡金属、第三过渡金属和氧;并且所述第三阳极染色材料包括所述至少一种过渡金属、所述第二金属、所述第三过渡金属和氧,并且其中所述第二和第三阳极染色材料具有不同浓度的所述第三过渡金属。

19.根据权利要求1所述的电致变色装置,其中所述对电极层的所述第一与第二子层彼此物理接触。

20.根据权利要求1所述的电致变色装置,其中所述对电极层的所述第一和第二子层通过缺陷减轻绝缘层而彼此分隔,所述缺陷减轻绝缘层具有约1×10^{10}欧姆-cm与5×10^{10}欧姆-cm之间的电阻率。

21.根据权利要求1所述的电致变色装置,其中所述第一阳极染色材料具有对锂的第一亲和性,并且所述第二阳极染色材料具有对锂的第二亲和性,其中对锂的所述第一亲和性与对锂的所述第二亲和性不同。

22.根据权利要求1所述的电致变色装置,其中在所述电致变色装置处于其最清透状态时,所述电致变色装置的透射b*值是约14或更低。

23.根据权利要求1所述的电致变色装置,其中在所述电致变色装置处于其最清透状态时,所述电致变色装置的透射b*值是约10或更低。

24.根据权利要求1所述的电致变色装置,其中在所述电致变色装置处于其最清透状态时,所述电致变色装置的可见光透射率是至少约55%。

25.根据权利要求1所述的电致变色装置,其中所述第一和第二阳极染色材料中的至少一者包括镍、铝和氧。

26.根据权利要求25所述的电致变色装置,其中所述第一阳极染色材料包括镍、钨和氧,并且其中所述第二阳极染色材料包括镍、铝和氧。

27.根据权利要求1所述的电致变色装置,其中所述第一和第二阳极染色材料中的至少一者包括镍、硅和氧。

28.根据权利要求27所述的电致变色装置,其中所述第一阳极染色材料包括镍、钨和氧,并且其中所述第二阳极染色材料包括镍、硅和氧。

29.根据权利要求1所述的电致变色装置,其中所述第一阳极染色材料是NiWO,且所述第二阳极染色材料选自NiWTaO、NiWSnO、NiWNbO、NiTaO、NiSnO或NiNbO。

30.一种电致变色装置,其包括:

基板;

安置于所述基板上或上方的电致变色层,所述电致变色层包括阴极染色电致变色材料;以及

也安置于所述基板上或上方的阳极染色对电极层,所述对电极层包括(a)包括第一氧化镍钨组成的第一子层,以及(b)包括第二氧化镍钨组成的第二子层,其中所述第一和第二氧化镍钨组成具有不同相对量的镍和/或钨,并且其中所述第一子层安置于所述电致变色层与所述第二子层之间。

31.根据权利要求30所述的电致变色装置,其中所述第二氧化镍钨组成进一步包括钽、铌、锡或其组合。

32.根据权利要求31所述的电致变色装置,其中所述第二氧化镍钨组成包括钽。

33.根据权利要求31所述的电致变色装置,其中所述第二氧化镍钨组成包括铌。

34.根据权利要求31所述的电致变色装置,其中所述第二氧化镍钨组成包括锡。

35.根据权利要求32所述的电致变色装置,其中所述第一氧化镍钨组成进一步包括钽,并且其中所述第二氧化镍钨组成包括比所述第一氧化镍钨组成高的钽浓度。

36.根据权利要求33所述的电致变色装置,其中所述第一氧化镍钨组成进一步包括铌,并且其中所述第二氧化镍钨组成包括比所述第一氧化镍钨组成高的铌浓度。

37.根据权利要求34所述的电致变色装置,其中所述第一氧化镍钨组成进一步包括锡,并且其中所述第二氧化镍钨组成包括比所述第一氧化镍钨组成高的锡浓度。

38.根据权利要求31所述的电致变色装置,其中所述对电极层进一步包括第三子层,所述第三子层包括第三氧化镍钨组成,其中所述第一、第二和第三氧化镍钨组成具有不同相对量的镍和/或钨,并且其中所述第二子层安置于所述第一子层与所述第三子层之间。

39.根据权利要求38所述的电致变色装置,其中所述第三氧化镍钨组成进一步包括钽、铌、锡或其组合。

40.根据权利要求39所述的电致变色装置,其中所述第三氧化镍钨组成包括钽。

41.根据权利要求39所述的电致变色装置,其中所述第三氧化镍钨组成包括铌。

42.根据权利要求39所述的电致变色装置,其中所述第三氧化镍钨组成包括锡。

43.根据权利要求40所述的电致变色装置,其中所述第二和第三氧化镍钨组成各自包括钽,并且其中所述第三氧化镍钨组成包括比所述第二氧化镍钨组成高的钽浓度。

44.根据权利要求41所述的电致变色装置,其中所述第二和第三氧化镍钨组成各自包括铌,并且其中所述第三氧化镍钨组成包括比所述第二氧化镍钨组成高的铌浓度。

45.根据权利要求42所述的电致变色装置,其中所述第二和第三氧化镍钨组成各自包括锡,并且其中所述第三氧化镍钨组成包括比所述第二氧化镍钨组成高的锡浓度。

46.根据权利要求30所述的电致变色装置,其中所述对电极层进一步包括第三子层,所述第三子层包括第三氧化镍钨组成,其中所述第二氧化镍钨组成进一步包括金属M1,其中所述第三氧化镍钨组成进一步包括金属M2,并且其中金属M1和M2彼此不同。

47.根据权利要求46所述的电致变色装置,其中所述第二氧化镍钨组成基本上没有金属M2,并且其中所述第三氧化镍钨组成基本上没有金属M1。

48.根据权利要求30所述的电致变色装置,其中所述对电极层的所述第一和第二子层中的至少一者包括分级组成。

49.根据权利要求30所述的电致变色装置,其中所述对电极层的所述第一和第二子层

各自具有为无定形相与具有直径小于约50nm的纳米晶的纳米晶相的混合的形态。

50.一种制作电致变色装置的方法,所述方法包括:

沉积电致变色层,所述电致变色层包括阴极着色电致变色材料;

通过以下操作来沉积对电极层:

沉积第一阳极染色子层,以及

沉积第二阳极染色子层,其中所述第一阳极染色子层位于所述电致变色层与所述第二阳极染色子层之间,并且其中所述第一和第二阳极染色子层具有不同组成并且各自包括至少一种过渡金属的氧化物。

51.根据权利要求50所述的方法,其中所述第二阳极染色子层包括不存在于所述第一子层中的一种或多种金属。

52.根据权利要求50所述的方法,其中沉积所述对电极层进一步包括沉积第三阳极染色子层,所述第三阳极染色子层包括至少一种过渡金属的氧化物,其中所述第二阳极染色子层位于所述第一与第三阳极染色子层之间。

53.根据权利要求52所述的方法,其中所述第二和第三阳极染色子层各自包括不存在于所述第一阳极染色子层中的金属,并且其中不存在于所述第一阳极染色子层中的所述金属的原子浓度在所述第三阳极染色子层中比在所述第二阳极染色子层中高。

54.根据权利要求53所述的方法,其中所述第一阳极染色子层基本上由氧化镍钨组成,其中所述第二和第三阳极染色子层基本上由氧化镍钨钽组成,并且其中钽的浓度在所述第三阳极染色子层中比在所述第二阳极染色子层中高。

55.根据权利要求50所述的方法,其中所述第一阳极染色子层是按比所述第二阳极染色子层高的沉积速率来沉积。

56.根据权利要求50所述的方法,其中所述第一阳极染色子层是以比用于沉积所述第二阳极染色子层的溅射功率低的溅射功率来沉积。

57.根据权利要求50所述的方法,其中部分制作好的电致变色装置的温度在所述第一阳极染色子层的沉积期间比在所述第二阳极染色子层的沉积期间低。

58.根据权利要求50所述的方法,进一步包括在沉积所述第二阳极染色子层之前对所述第一阳极染色子层进行锂化。

59.根据权利要求50所述的方法,进一步包括:

在所述第二阳极染色子层上沉积锂,并且接着

在所述第二阳极染色子层上沉积第三阳极染色子层。

60.根据权利要求50所述的方法,进一步包括:

在所述第二阳极染色子层上沉积第三阳极染色子层,并且接着在所述第三阳极染色子层上沉积锂。

61.一种制作电致变色装置的方法,所述方法包括:

沉积电致变色层,所述电致变色层包括阴极着色电致变色材料;

通过以下操作来沉积对电极层:

沉积第一阳极染色子层,

对所述第一阳极染色子层进行锂化,以及

在对所述第一阳极染色子层进行锂化之后,沉积第二阳极染色子层,其中所述第一阳

极染色子层位于所述电致变色层与所述第二阳极染色子层之间,并且其中所述第一和第二阳极染色子层具有不同组成并且各自包括至少一种过渡金属的氧化物。

62.根据权利要求61所述的方法,其中沉积所述对电极层还包括沉积包含至少一种过渡金属的氧化物的第三阳极染色子层,其中所述第二染色子层安置在所述第一和第三阳极染色子层之间,其中所述第一阳极染色子层基本上由氧化镍钨组成,其中所述第二和第三阳极染色子层基本上由氧化镍钨钽组成,并且其中钽的浓度在所述第三阳极染色子层中比在所述第二阳极染色子层中高。

63.根据权利要求61所述的方法,其中所述第一阳极染色子层是按比所述第二阳极染色子层高的沉积速率来沉积。

64.根据权利要求61所述的方法,其中所述第一阳极染色子层是以比用于沉积所述第二阳极染色子层的溅射功率低的溅射功率来沉积。

65.根据权利要求64所述的方法,其中所述第一阳极染色子层是以约5kW/m^2至20kW/m^2之间的溅射功率来沉积,并且其中所述第二子层是以约20kW/m^2至45kW/m^2之间的溅射功率来沉积。

66.根据权利要求61所述的方法,其中部分制作好的电致变色装置的温度在所述第一阳极染色子层的沉积期间比在所述第二阳极染色子层的沉积期间低。

67.根据权利要求61所述的方法,其进一步包括:

在所述第二阳极染色子层上沉积锂,并且接着

在所述第二阳极染色子层上沉积第三阳极染色子层。

68.根据权利要求61所述的方法,其进一步包括:

在所述第二阳极染色子层上沉积第三阳极染色子层,并且接着在所述第三阳极染色子层上沉积锂。

用于电致变色装置的对电极

[0001] 本申请是申请日为2016年7月7日,申请号为202111168365.1,发明名称为“用于电致变色装置的对电极”的申请的分案申请。申请号为202111168365.1的申请是申请日为2016年7月7日,申请号为201680047325.2,发明名称为“用于电致变色装置的对电极”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本申请涉及用于电致变色装置的对电极。

[0003] 相关申请的交叉引用

[0004] 本申请要求2015年7月14日提交并且发明名称为“COUNTER ELECTRODE FOR ELECTROCHROMIC DEVICES”的美国临时专利申请No.62/192,443的优先权利益,所述专利申请以全文引用的方式并且出于所有目的并入本文中。本申请是2009年12月22日提交并且发明名称为“FABRICATION OF LOW DEFECTIVITY ELECT ROCHROMIC DEVICES”的美国专利申请No.12/645,111的部分接续,所述专利申请要求2009年3月31日提交并且发明名称为“ALL-SOLID-STATE ELECTROCHROMIC DEVICE”的美国临时申请No.61/165,484的优先权,以上各案以全文引用的方式并且出于所有目的并入本文中。本申请还是2015年4月10日提交并且发明名称为“ELECTROCHROMIC DEVICES”的美国专利申请No.14/683,541的部分接续,所述专利申请是2012年5月2日提交并且发明名称为“ELECTROCHROMIC DEVICES”的美国专利申请No.13/462,725(现在发布为美国专利No.9,261,751)的接续,所述专利申请是以下各案的部分接续:2010年4月30日提交并且发明名称为“ELECTROCH ROMIC DEVICES”的美国专利申请No.12/772,055(现在发布为美国专利No.8,300,298);以及2010年6月11日提交并且发明名称为“ELECTROCHROMIC DEVICES”的美国专利申请No.12/814,277(现在发布为美国专利No.8,764,950);以及2010年6月11日提交并且发明名称为“ELECTROCHROMIC DEVICES”的美国专利申请No.12/814,279(现在发布为美国专利No.8,764,951),以上各案以全文引用的方式并且出于所有目的并入本文中。本申请还是2015年11月20日提交并且发明发明名称为“COUNTER ELECTRODE FOR EL ECTROCHROMIC DEVICES”的PCT申请No.PCT/US15/61995的部分接续,所述PCT申请要求以下各案的优先权利益:2014年11月26日提交并且发明名称为“COUNTER ELECTRODE FOR ELE CTROCHROMIC DEVICES”的美国临时专利申请No.62/085,096;以及2015年7月14日提交并且发明名称为“COUNTER ELECTRO DE FOR ELECTROCHROMIC DEVICES”的美国临时专利申请No.62/192,443,以上各案也是以全文引用的方式并且出于所有目的并入本文中。本申请还是2015年10月16日提交并且发明名称为“DEF ECT-MITIGATION LAYERS IN ELECTROCHROMIC DEVICES”的美国专利申请No.14/885,734的部分接续,所述专利申请是2015年1月20日提交并且发明名称为“DEFECT-MITIGATION LAYERS IN ELECTROCHROMIC DEVICES”的美国专利申请No.14/601,141(现在发布为美国专利No.9,229,291)的接续,所述专利申请是2013年2月8日提交并且发明名称为“DEFECT-MITIGATION LAYE RS IN ELECTROCHROMIC DEVICES”的美国专利申请No.13/763,505(现在发布为美国专利No.9,007,674)的接续,所述专利申请是2012年9月27日提交并且发明名称

为“IMPROVED OPTICAL DE VICE FABRICATION”的PCT专利申请No.PCT/US12/57606的部分接续,所述专利申请要求2011年9月30日提交并且发明名称为“OPTICAL DEVICE FABRICATION”的美国临时专利申请No.61/541,999的优先权利益,以上各案以全文引用的方式并且出于所有目的并入本文中。

发明背景

[0006] 电致变色是材料在被置于不同的电子状态(通常是因为经历了电压变化)时在光学性质上展现出可逆的电化学介导的变化的现象。所述光学性质通常是颜色、透射率、吸收率和反射率中的一者或多者。一种熟知的电致变色材料(例如)是氧化钨(WO_3)。氧化钨是通过电化学还原而发生能透过蓝光的着色转变的阴极电致变色材料。

[0007] 电致变色材料可以合并至(例如)窗和镜子中。可以通过在电致变色材料中引致变化而改变此类窗和镜子的颜色、透射率、吸收率和/或反射率。电致变色材料的一个熟知应用是(例如)一些汽车中的后视镜。在这些电致变色后视镜中,镜的反射率在夜晚会改变,使得其它车辆的前灯不会使驾驶人分心。

[0008] 虽然电致变色是在20世纪60年代被发现,但是电致变色装置在历史上遇到了各种问题,所述问题阻碍所述技术实现其巨大的商业潜力。

发明内容

[0009] 本文中的实施方案涉及电致变色材料、电致变色堆叠、电致变色装置以及用于制造此类材料、堆叠和装置的方法和设备。在各种实施方案中,对电极材料可以具有异质组成。在一些情况中,可以沉积所述对电极以包括多个子层,所述子层可以具有不同的组成和/或形态。在这些或其它情况中,可以沉积所述对电极以包括组成梯度。所述梯度(如果存在)通常是沿着垂直于所述对电极的平面的方向。在各种实施方案中,就所述对电极材料中的一种或多种金属的浓度来说,所述组成是异质的。所述组成梯度可以延伸越过所述对电极的整个厚度或越过所述对电极的仅一部分(例如子层)。

[0010] 在所公开实施方案的一个方面中,提供一种电致变色装置,所述电致变色装置包括:基板;安置于所述基板上或上方的电致变色层,所述电致变色层包括阴极染色电致变色材料;以及也安置于所述基板上或上方的对电极层,所述对电极层包括(a)包括第一阳极染色材料的第一子层,以及(b)包括第二阳极染色材料的第二子层,其中所述第一和第二阳极染色材料具有不同的组成,但是各自包括至少一种过渡金属的氧化物,并且其中所述第一子层安置于所述电致变色层与所述第二子层之间。

[0011] 在某些实现方式中,所述第一和第二阳极染色材料中的每一者可以包括所述至少一种过渡金属和另一种非碱金属。在一些此类实现方式中,所述第一和第二阳极染色材料可以各自包括镍和钨。所述第二阳极染色材料可以进一步包括钽。所述第二阳极染色材料可以进一步包括铌。所述第二阳极染色材料可以进一步包括锡。在一些实施方案中,所述第二阳极染色材料可以包括所述至少一种过渡金属、所述其它非碱金属和第二非碱金属,其中所述第一阳极染色材料含有所述至少一种过渡金属和所述其它非碱金属作为其仅有的金属。在某些情况中,所述第一和第二阳极染色材料可以各自包括所述至少一种过渡金属、所述其它非碱金属和第二非碱金属,其中与所述第一阳极染色材料相比,所述第二阳极染

色材料具有较高原子浓度的所述第二非碱金属。

[0012] 所述至少一种过渡金属可以选自由以下各者组成的组:钨(W)、钽(Ta)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铑(Rh)、钌(Ru)、钒(V)、铱(Ir)以及其组合。所述其它非碱金属可以选自由以下各者组成的组:银(Ag)、铝(Al)、砷(As)、金(Au)、硼(B)、钡(Ba)、铍(Be)、铋(Bi)、钙(Ca)、镉(Cd)、铈(Ce)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、铕(Eu)、铁(Fe)、镓(Ga)、钆(Gd)、锗(Ge)、铪(Hf)、汞(Hg)、铟(In)、铱(Ir)、镧(La)、镁(Mg)、锰(Mn)、钼(Mo)、铌(Nb)、钕(Nd)、锇(Os)、镤(Pa)、铅(Pb)、钯(Pd)、镨(Pr)、钷(Pm)、钋(Po)、铂(Pt)、镭(Ra)、铼(Re)、铑(Rh)、钌(Ru)、锑(Sb)、钪(Sc)、硒(Se)、硅(Si)、钐(Sm)、锡(Sn)、锶(Sr)、钽(Ta)、铽(Tb)、锝(Tc)、碲(Te)、钍(Th)、钛(Ti)、铊(Tl)、铀(U)、钒(V)、钨(W)、钇(Y)、锌(Zn)、锆(Zr)以及其组合。在某些实施方案中,所述其它非碱金属可以选自由以下各者组成的组:银(Ag)、砷(As)、金(Au)、硼(B)、镉(Cd)、铜(Cu)、铕(Eu)、镓(Ga)、钆(Gd)、锗(Ge)、汞(Hg)、锇(Os)、铅(Pb)、钯(Pd)、钷(Pm)、钋(Po)、铂(Pt)、镭(Ra)、铽(Tb)、锝(Tc)、钍(Th)、铊(Tl)以及其组合。在一些情况中,所述其它非碱金属可以选自由钽(Ta)、锡(Sn)和铌(Nb)组成的组。在特定实例中,所述其它非碱金属是钽(Ta)。在另一个实例中,所述其它非碱金属是锡(Sn)。在另一个实例中,所述其它非碱金属是铌(Nb)。

[0013] 在一些实施方案中,所述第一和第二阳极染色材料可以各自包括第一过渡金属、第二过渡金属和氧,其中所述第一过渡金属与所述第二过渡金属的比在所述第一和第二阳极染色材料中是不同的。在这些或其它实施方案中,所述对电极层可以进一步包括第三子层,所述第三子层包括第三阳极染色电致变色材料,其中所述第一、第二和第三阳极染色材料具有不同组成,但各自包括所述至少一种过渡金属,并且其中所述第二子层安置于所述第一子层与所述第三子层之间。所述第一阳极染色材料可以包括所述至少一种过渡金属、第二过渡金属,但无其它过渡金属、并且包括氧;所述第二阳极染色材料可以包括所述至少一种过渡金属、所述第二过渡金属、第三过渡金属和氧;并且所述第三阳极染色材料可以包括所述至少一种过渡金属、所述第二金属、所述第三过渡金属和氧,并且所述第二和第三阳极染色材料可以具有不同浓度的所述第三过渡金属。在某些实现方式中,所述对电极层的所述第一和第二子层可以彼此物理接触。在一些情况中,所述对电极层的所述第一和第二子层可以通过缺陷减轻绝缘层而彼此分隔,所述缺陷减轻绝缘层具有约1×10^{10}欧姆-cm与5×10^{10}欧姆-cm之间的电阻率。在各种实施方案中,所述第一阳极着色材料具有对锂的第一亲和性,并且所述第二阳极着色材料具有对锂的第二亲和性,其中对锂的所述第一亲和性与对锂的所述第二亲和性可以不同。

[0014] 所述电致变色装置可以具有特定视觉性质。在一些实施方案中,在所述电致变色装置处于其最清透状态时,所述电致变色装置的透射b*值可以是约14或更低。举例来说,在所述电致变色装置处于其最清透状态时,所述电致变色装置的透射b*值可以是约10或更低。在所述电致变色装置处于其最清透状态时,所述电致变色装置的可见光透射率可以是至少约55%。

[0015] 所述对电极层可以具有特定总厚度。在一些实施方案中,所述对电极层可以具有约50nm与约650nm之间,例如在约100nm与约400nm之间、或在约150nm与约300nm之间的总厚度。所述对电极层的所述第一和第二子层可以各自具有为无定形相与具有直径小于约50nm的纳米晶的纳米晶相的混合的形态。在某些情况中,所述第二子层可以是具有约1×10^{10}欧

姆-cm与5×10^{10}欧姆-cm之间的电阻率的缺陷减轻绝缘层。所述电致变色装置可以进一步包括安置于所述电致变色层和所述对电极层上或上方的透明导电层。所述透明导电层可以包括掺杂氧化铟。

[0016] 在一些实施方案中,所述第一和第二阳极染色材料中的至少一者可以包括镍、铝和氧。在一个实例中,所述第一阳极染色材料包括镍、钨和氧,并且所述第二阳极染色材料包括镍、铝和氧。在某些实施方案中,所述第一和第二阳极染色材料中的至少一者包括镍、硅和氧。举例来说,所述第一阳极染色材料可以包括镍、钨和氧,并且所述第二阳极染色材料可以包括镍、硅和氧。

[0017] 在所公开实施方案的另一个方面中,提供一种电致变色装置,所述电致变色装置包括:基板;安置于所述基板上或上方的电致变色层,所述电致变色层包括阴极染色电致变色材料;以及也安置于所述基板上或上方的阳极染色对电极层,所述对电极层包括(a)包括第一氧化镍钨组成的第一子层,以及(b)包括第二氧化镍钨组成的第二子层,其中所述第一和第二氧化镍钨组成具有不同相对量的镍和/或钨,并且其中所述第一子层安置于所述电致变色层与所述第二子层之间。

[0018] 在某些实现方式中,所述第二氧化镍钨组成可以进一步包括钽、铌、锡或其组合。在一个实例中,所述第二氧化镍钨组成包括钽。在另一个实例中,所述第二氧化镍钨组成包括铌。在另一个实例中,所述第二氧化镍钨组成包括锡。在许多实施方案中,所述第一氧化镍钨组成可以进一步包括钽,其中所述第二氧化镍钨组成包括比所述第一氧化镍钨组成高的钽浓度。所述第一氧化镍钨组成可以进一步包括钽,并且所述第二氧化镍钨组成可以包括比所述第一氧化镍钨组成高的铌浓度。在一些情况中,所述第一氧化镍钨组成可以进一步包括锡,并且所述第二氧化镍钨组成可以包括比所述第一氧化镍钨组成高的锡浓度。

[0019] 所述对电极层可以包括第三子层。所述第三子层可以包括第三氧化镍钨组成。所述第一、第二和第三氧化镍钨组成可以具有不同相对量的镍和/或钨。所述第二子层可以安置在所述第一子层与所述第三子层之间。在一些实施方案中,所述第三氧化镍钨组成可以进一步包括钽、铌、锡或其组合。在一个实例中,所述第三氧化镍钨组成包括钽。在另一个实例中,所述第三氧化镍钨组成包括铌。在另一个实例中,所述第三氧化镍钨组成包括锡。在某些实施方案中,所述第二和第三氧化镍钨组成可以各自包括钽,并且所述第三氧化镍钨组成可以包括比所述第二氧化镍钨组成高的钽浓度。在这些或其它实施方案中,所述第二和第三氧化镍钨组成可以各自包括铌,并且所述第三氧化镍钨组成可以包括比所述第二氧化镍钨组成高的铌浓度。在一些情况中,所述第二和第三氧化镍钨组成可以各自包括锡,并且所述第三氧化镍钨组成可以包括比所述第二氧化镍钨组成高的锡浓度。在一些实施方案中,所述对电极层可以包括第三子层,所述第三子层包括第三氧化镍钨组成,其中所述第二氧化镍钨组成进一步包括金属M1,所述第三氧化镍钨组成进一步包括金属M2,并且其中金属M1和M2可以彼此不同。在一些此类情况中,所述第二氧化镍钨组成可以基本上没有金属M2,并且所述第三氧化镍钨组成可以基本上没有金属M1。

[0020] 所述对电极层的所述第一子层可以是具有约10nm与约80nm之间的厚度的闪镀层。在一些情况中,所述闪镀层的厚度可以是更有限的,例如在约10nm与约50nm之间,或在约10nm与约30nm之间。所述第一子层可以具有特定电阻率,例如在约1×10^{10}欧姆-cm与5×10^{10}欧姆-cm之间。在某些实施方案中,所述对电极层的所述第一和第二子层中的每一者可

以具有约20nm与约200nm之间的厚度。在一些此类情况中,所述第一子层的厚度可以与所述第二子层的厚度相差约50nm与约200nm之间。

[0021] 在某些实现方式中,所述第二氧化镍钨组成可以包括约2%至10%之间的原子钽,并且所述第三氧化镍钨组成可以包括约5%至20%之间的原子钽。在某些实施方案中,所述第一子层可以基本上由氧化镍钨组成,所述第二子层可以基本上由具有约2%至10%之间的原子钽的氧化镍钨钽组成,并且所述第三子层可以基本上由具有约5%至20%之间的原子钽的氧化镍钨钽组成。举例来说,所述第二子层中的氧化镍钨钽可以具有约4%的原子钽,并且所述第三子层中的氧化镍钨钽可以具有约8%的原子钽。在另一个实例中,所述第二氧化镍钨组成可以包括约2%至10%之间的原子铌,并且所述第三氧化镍钨组成可以包括约5%至20%之间的原子铌。所述第一子层可以基本上由氧化镍钨组成,所述第二子层可以基本上由具有约2%至10%之间的原子铌的氧化镍钨铌组成,并且所述第三子层可以基本上由具有约5%至20%之间的原子铌的氧化镍钨铌组成。举例来说,所述第二子层中的氧化镍钨铌可以具有约4%的原子铌,并且所述第三子层中的氧化镍钨铌可以具有约8%的原子铌。在另一个实施方案中,所述第二氧化镍钨组成可以包括约2%至10%的原子锡,并且所述第三氧化镍钨组成可以包括约5%至20%的原子锡。所述第一子层可以基本上由氧化镍钨组成,所述第二子层可以基本上由具有约2%至10%之间的原子锡的氧化镍钨锡组成,并且所述第三子层可以基本上由具有约5%至20%之间的原子锡的氧化镍钨锡组成。举例来说,所述第二子层中的氧化镍钨锡可以具有约4%的原子锡,并且所述第三子层中的氧化镍钨锡可以具有约8%的原子锡。

[0022] 在各种实施方案中,所述第二氧化镍钨组成可以进一步包括不存在于所述第一氧化镍钨组成中的金属。在某些实现方式中,所述对电极层的所述第一和第二子层中的至少一者可以包括分级组成。在许多实施方案中,所述对电极层的所述第一和第二子层可以各自具有为无定形相与具有直径小于约50nm的纳米晶的纳米晶相的混合的形态。

[0023] 在所公开实施方案的另一个方面中,提供一种制作电致变色装置的方法,所述方法包括:沉积电致变色层,所述电致变色层包括阴极着色电致变色材料;通过以下操作来沉积对电极层:沉积第一阳极染色子层,以及沉积第二阳极染色子层,其中所述第一阳极染色子层位于所述电致变色层与所述第二阳极染色子层之间,并且其中所述第一和第二阳极染色子层具有不同组成并且各自包括至少一种过渡金属的氧化物。

[0024] 在某些实现方式中,所述第二阳极染色子层可以包括不存在于所述第一子层中的一种或多种金属。举例来说,所述第二阳极染色子层可以包括钽,并且所述第一阳极染色子层可以不包括钽。在各种实施方案中,所述第一阳极染色子层可以基本上没有钽。在一些实例中,所述第二阳极染色子层可以包括铌,并且所述第一阳极染色子层可以不包括铌。在各种实施方案中,所述第一阳极染色子层可以基本上没有铌。在某些实现方式中,所述第二阳极染色子层可以包括锡,并且所述第一阳极染色子层可以不包括锡。在各种实施方案中,所述第一阳极染色子层可以基本上没有锡。在一些实现方式中,所述第二阳极染色子层可以包括铝,并且所述第一阳极染色子层可以不包括铝。所述第一阳极染色子层可以基本上没有铝。在这些或其它情况中,所述第二阳极染色子层可以包括硅,并且所述第一阳极染色子层可以不包括硅。所述第一阳极染色子层可以基本上没有硅。

[0025] 在某些实施方案中,沉积所述对电极层可以进一步包括沉积第三阳极染色子层,

所述第三阳极染色子层包括至少一种过渡金属的氧化物,其中所述第二阳极染色子层位于所述第一与第三阳极染色子层之间。在一些此类实施方案中,所述第二和第三阳极染色子层可以各自包括不存在于所述第一阳极染色子层中的金属,并且不存在于所述第一阳极染色子层中的所述金属的原子浓度在所述第三阳极染色子层中比在所述第二阳极染色子层中高。举例来说,所述第一阳极染色子层可以基本上由氧化镍钨组成,所述第二和第三阳极染色子层可以基本上由氧化镍钨钽组成,并且钽的浓度在所述第三阳极染色子层中可以比在所述第二阳极染色子层中高。

[0026] 在一些实施方案中,可以使用不同条件来沉积不同的子层。举例来说,所述第一阳极染色子层可以是以比所述第二阳极染色子层高的沉积速率来沉积。在这些或其它情况中,所述第一阳极染色子层可以是以比用于沉积所述第二阳极染色子层的溅射功率低的溅射功率来沉积。在一些实施方案中,所述第一阳极染色子层可以是以约5kW/m^2至20kW/m^2之间的溅射功率来沉积,并且所述第二子层可以是以约20kW/m^2至45kW/m^2之间的溅射功率来沉积。在这些或其它实现方式中,部分制作好的电致变色装置的温度在所述第一阳极染色子层的沉积期间比在所述第二阳极染色子层的沉积期间低。

[0027] 所述方法还可以包括对一个或多个层和/或子层进行锂化。举例来说,所述方法可以进一步包括在沉积所述第二阳极染色子层之前对所述第一阳极染色子层进行锂化。在一个实施方案中,所述方法进一步包括在所述第二阳极染色子层上沉积锂,并且接着在所述第二阳极染色子层上任选地沉积第三阳极染色子层。在另一个实施方案中,所述方法进一步包括在所述第二阳极染色子层上沉积第三阳极染色子层,并且接着在所述第三阳极染色子层上沉积锂。

[0028] 在所公开实施方案的另一个方面中,提供一种制作电致变色装置的方法,所述方法包括:沉积电致变色层,所述电致变色层包括阴极着色电致变色材料;通过以下操作来沉积对电极层:沉积第一阳极染色子层,对所述第一阳极染色子层进行锂化,以及在对所述第一阳极染色子层进行锂化之后,沉积第二阳极染色子层,其中所述第一阳极染色子层位于所述电致变色层与所述第二阳极染色子层之间,并且其中所述第一和第二阳极染色子层具有不同组成并且各自包括至少一种过渡金属的氧化物。

[0029] 在所公开实施方案的另一个方面中,提供一种用于制作电致变色装置的设备,所述设备包括:(a)集成沉积系统,所述集成沉积系统包括:(i)包括一个或多个第一靶的第一沉积站,所述第一靶用于在所述基板位于所述第一沉积站中时在基板上沉积电致变色材料的层,(ii)含有一个或多个第二靶的第二沉积站,所述第二靶用于在所述基板位于所述第二沉积站中时在所述基板上沉积第一对电极材料的第一子层;(iii)含有一个或多个第三靶的第三沉积站,所述第三靶用于在所述基板位于所述第三沉积站中时在所述基板上沉积第二对电极材料的第二子层,所述第二对电极材料具有与所述第一对电极材料不同的组成;以及(b)控制器,所述控制器包括用于以在所述基板上依序地沉积堆叠的方式将所述基板传递通过所述第一、第二和第三沉积站的可执行程序指令,所述堆叠包括电致变色材料的所述层、所述第一对电极材料的所述第一子层和所述第二对电极材料的所述第二子层。

[0030] 在某些实施方案中,所述一个或多个第二靶和所述一个或多个第三靶可以各自包括至少一对可旋转圆柱形靶。所述控制器可以包括用于以比用于沉积所述第二对电极材料的溅射功率低的溅射功率来沉积所述第一对电极材料的可执行指令。在一些实施方案中,

所述控制器可以包括用于以约10kW/m^2至20kW/m^2之间的溅射功率来沉积所述第一对电极材料以及以在约20kW/m^2至45kW/m^2之间的溅射功率来沉积所述第二对电极材料的可执行指令。

[0031] 将参看相关联的图式在下文更详细地描述所公开的实施方案的这些和其它特征和优点。

附图简述

[0033] 在结合图式考虑时,可以更充分地理解以下详细描述,在图式中:

[0034] 图1是根据某些实施方案的电致变色装置的示意截面图。

[0035] 图2是根据某些实施方案的电致变色装置的示意截面图,其中对电极层包括两个子层。

[0036] 图3是根据某些实施方案的电致变色装置的示意截面图,其中对电极层包括三个子层。

[0037] 图4A-4I示出说明根据各种实施方案的电致变色装置中的一个或多个层的组成的图。

[0038] 图5描绘根据某些实施方案的制作电致变色堆叠的方法,所述电致变色堆叠是电致变色装置的部分。

[0039] 图6A示出根据某些实施方案的旋转溅射靶。

[0040] 图6B示出根据某些实施方案的将材料沉积于基板上的两个旋转溅射靶的自上往下视图。

[0041] 图7A-7C是关于根据某些实施方案的其中使用辅溅射靶将材料沉积于主溅射靶上的实施方案,所述主溅射靶接着沉积于基板上。

[0042] 图8示出用于沉积各种光学可切换材料的滞后曲线。

[0043] 图9A-9E示出集成沉积系统的各种实施方案。

具体实施方式

[0044] 电致变色装置

[0045] 根据一些实施方案的电致变色装置100的示意性截面图示出于图1中。所述电致变色装置包括基板102、导电层(CL)104、电致变色层(EC)106(有时也被称作阴极着色层或阳极染色层)、离子传导层(IC)108、对电极层(CE)110和导电层(CL)114。对电极层110可以是阳极着色/染色层并且有时被称作“离子储存”层,因为在电致变色装置未染色时离子驻留于其中。对电极层有时在本文中被称作阳极着色/染色对电极层,或甚至被称作阳极着色/染色电致变色层。当对电极层110被描述为“电致变色”层时,应理解,对电极层在通过阳极电位驱动时染色,因为离子被驱动出此层,并且替代地,在通过阴极电位驱动时变成清透并且基本上透明的,因为再嵌入离子。元件104、106、108、110和114被统称为电致变色堆叠120。可操作以跨电致变色堆叠120施加电位的电压源116实现电致变色装置从(例如)清透状态至染色状态的转变。在其它实施方案中,层的次序相对于基板是颠倒的。就是说,层是按以下次序:基板、导电层、对电极层、离子传导层、电致变色材料层、导电层。导电层一般是透明导电层,但在反射性装置中导电层可以是反射的,诸如金属层。

[0046] 应理解,对清透状态与染色状态之间的转变的提及是非限制性的并且表明可以实现的电致变色转变的许多实例中的仅一个实例。除非本文中另外指明,否则只要提到清透-染色转变,对应的装置或过程都包含其它光学状态转变,例如非反射-反射、透明-不透明等。另外,术语“清透”和“漂白的”是指光学中性状态,例如,未染色、透明或半透明的。此外,除非本文中另外指明,否则电致变色转变的“颜色”或“色彩”不限于任何特定的波长或波长范围。如本领域的技术人员所理解,适当的电致变色材料和对电极材料的选择控制相关的光学转变。在本文中的各种实施方案中,沉积对电极以包括异质组成和/或形态。举例来说,在一些情况中,对电极可以包括两个或更多个子层,所述子层具有不同的组成和/或形态。在这些或其它情况中,整个对电极或对电极的子层可以包括组成梯度。虽然图1将对电极层110示出为组成单一的层,但是应理解,本文中的各种实施方案利用并非均质的对电极层。

[0047] 在某些实施方案中,电致变色装置在清透状态与染色状态之间可逆地轮转。在清透状态中,对电致变色堆叠120施加电位,使得堆叠中的可以使电致变色材料106处于染色状态的可用离子主要驻留在对电极110中。当电致变色堆叠上的电位反转时,离子穿过离子传导层108输送至电致变色材料106并使所述材料进入染色状态。

[0048] 在某些实施方案中,所有组成电致变色堆叠120的材料是无机的、固体的(即,处于固体状态)、或无机的与固体的。因为有机材料倾向于随时间而降级,所以无机材料提供了可以在延长的时间段内起作用的可靠电致变色堆叠的优点。处于固体状态的材料还提供了没有像处于液体状态的材料那样经常会发生围堵和泄漏问题的优点。在下文详细地讨论电致变色装置中的每一层。应理解,堆叠中的任何一个或多个层可以含有某量的有机材料,但是在许多实现方式中,所述层中的一者或多者含有很少有机物质或不含有有机物质。同样的情况可以适用于在一个或多个层中可能少量存在的液体。还应理解,可以通过采用液体组分的工艺,例如采用溶胶-凝胶或化学气相沉积的某些工艺,来沉积或以其它方式形成固态材料。

[0049] 再次参看图1,电压源116通常是低电压电源并且可以被配置以结合辐射传感器和其它环境传感器来工作。电压源116还可以被配置以与能量管理系统(例如计算机系统)介接,所述计算机系统根据例如年时、日时和测得的环境条件等因素来控制电致变色装置。此类能量管理系统与大面积的电致变色装置(即,电致变色窗)结合可以急剧地降低建筑物的能量消耗。

[0050] 可以使用具有合适的光学、电、热和机械性质的任何材料作为基板102。此类基板包括(例如)玻璃、塑料和镜面材料。合适的塑料基板包括(例如)丙烯酸塑料、聚苯乙烯、聚碳酸酯、烯丙基二甘醇碳酸酯、SAN(苯乙烯丙烯腈共聚物)、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚酯、聚酰胺等。如果使用塑料基板,那么诸如塑料玻璃领域中熟知的,使用(例如)类金刚石保护涂层、硅石/硅酮防磨蚀涂层等的硬涂层来对塑料基板进行屏障保护和防止磨蚀。合适的玻璃包括清透或染色的钠钙玻璃,包括钠钙浮法玻璃。所述玻璃可以是经回火或未经回火的。在玻璃(例如钠钙玻璃)用作基板102的电致变色装置100的一些实施方案中,在基板102与导电层104之间有钠扩散屏障层(未图示)以防止钠离子从玻璃扩散至导电层104中。基板还可以包括无碱(例如钠)熔融玻璃,诸如Gorilla Glass™、Willow Glass™和来自纽约康宁的康宁公司的类似市售产品。如果使用此类无碱基板,那么无需扩散屏障,但是可以在基板与电致变色装置之间使用光学调谐层,以便优化(例如)窗的颜色和反射性质。

[0051] 在一些实施方案中,基板102的光学透射率(即,透射辐射或频谱与入射辐射或频谱的比)是约40%至95%,例如,约90%至92%。基板可以是任何厚度的,只要它具有合适的机械性质来支撑电致变色装置120。虽然基板102可以是任何尺寸的,但是在一些实施方案中,它是约0.01mm至10mm厚,在一些情况中是在约3mm至9mm厚之间。

[0052] 在一些实施方案中,基板是建筑玻璃。建筑玻璃是用作建筑材料的玻璃。建筑玻璃通常用于商业建筑中,但还可以用于住宅建筑中,并且通常但不一定,将室内环境与室外环境隔离。在某些实施方案中,建筑玻璃是至少20英寸乘20英寸,并且可以是更大,例如,大到约72英寸乘120英寸。建筑玻璃通常是至少约2mm厚。小于约3.2mm厚的建筑玻璃不能进行回火。在建筑玻璃作为基板的一些实施方案中,甚至在已在基板上制作电致变色堆叠之后,仍可以对基板进行回火。在建筑玻璃作为基板的一些实施方案中,基板是来自锡槽浮法玻璃生产线的钠钙玻璃。

[0053] 在基板102的顶部上设有导电层104。在某些实施方案中,导电层104和114中的一者或两者是无机的和/或固体的。导电层104和114可以由许多不同材料制成,包括导电氧化物、薄金属涂层、导电金属氮化物和复合导体。通常,导电层104和114至少在通过电致变色层展现出电致变色的波长范围中是透明的。透明导电氧化物包括金属氧化物和掺有一种或多种金属的金属氧化物。此类金属氧化物和掺杂金属氧化物的实例包括氧化铟、氧化铟锡、掺杂氧化铟、氧化锡、掺杂氧化锡、氧化锌、氧化铝锌、掺杂氧化锌、氧化钌、掺杂氧化钌等等。

[0054] 由于氧化物通常用于这些层,因此它们有时被称作“透明导电氧化物”(TCO)层。导电层的功能是将电压源116在电致变色堆叠120的表面上提供的电位扩散至堆叠的内部区,而且几乎没有欧姆电位降。关于TCO层的其它细节和实例提供于2009年12月22日提交的并且发明名称为“FABRICATION OF LOW DEFECTIVITY ELECTROCHROMIC DEVICES”的美国专利申请No.12/645,111中,所述申请以全文引用的方式并入本文中。

[0055] 阴极着色层106(也被称作电致变色层106)覆盖导电层104。在某些实施方案中,电致变色层106是无机的和/或固体的,在典型的实施方案中是无机的与固体的。电致变色层可以含有许多不同阴极着色电致变色材料中的任何一者或多者,包括金属氧化物。此类金属氧化物包括氧化钨(WO_3)、氧化钼(MoO_3)、氧化铌(Nb_2O_5)、氧化钛(TiO_2)、氧化钒(V_2O_5)、氧化钽(Ta_2O_5)等等。在一些实施方案中,金属氧化物掺有一种或多种掺杂物,例如锂、钠、钾、钼、钒、钛和/或其它合适的金属或含金属的化合物。在某些实施方案中,还使用混合氧化物(例如,W-Mo氧化物、W-V氧化物)。包括金属氧化物的阴极着色电致变色层106能够接收从阳极着色对电极层110转移的离子。与阴极着色电致变色层有关的其它细节提供于上文以引用方式并入的美国专利申请No.12,645,111中。

[0056] 一般来说,在阴极着色电致变色材料中,电致变色材料的着色/染色(或任何光学性质-例如吸收率、反射率和透射率的改变)是由至材料中的可逆离子插入(例如,嵌入)和电荷平衡电子的对应注入引起。通常,负责光学转变的一部分离子被不可逆地束缚在电致变色材料中。如下文所阐释,使用一些或全部的被不可逆地束缚的离子来补偿材料中的“盲电荷”。在大多数电致变色材料中,合适的离子包括锂离子(Li^+)和氢离子(H^+)(即,质子)。然而,在一些情况中,其它离子将是合适的。这些离子包括(例如)氘离子(D^+)、钠离子(Na^+)、钾离子(K^+)、钙离子(Ca^{++})、钡离子(Ba^{++})、锶离子(Sr^{++})和镁离子(Mg^{++})。在本文所描述的各种

实施方案中,使用锂离子来产生电致变色现象。锂离子至氧化钨(WO_{3-y}(0<y≤~0.3))中的嵌入使氧化钨从透明(清透状态)变为蓝色(染色状态)。

[0057] 再次参看图1,在电致变色堆叠120中,离子传导层108覆盖电致变色层106。在某些实施方案中,在沉积堆叠中的层期间,省去此离子传导层108,并且沉积阴极着色电致变色层106使之与阳极着色对电极层110直接物理接触。其中阴极着色电致变色层106与阳极着色对电极层110会合的界面区可以由于特定加工步骤而形成,由此允许界面区用作完成装置中的离子传导层。

[0058] 离子传导层108用作在电致变色装置在清透状态与染色状态之间转变时离子从中输送穿过(以电解质的方式)的媒介。在各种情况中,离子传导层108对用于电致变色层和对电极层的相关离子是高传导性的,但具有足够低的电子传导性,使得在正常操作期间发生可忽略不计的电子转移。具有高离子传导性的薄离子传导层(有时也被称作离子导体层)准许快速离子传导和因此允许快速切换以实现高性能的电致变色装置。在某些实施方案中,离子传导层108是无机的和/或固体的。当由一材料并且以产生相对较少缺陷的方式制作时,可以使离子导体层变成非常薄以产生高性能的装置。在各种实现方式中,离子导体材料具有约10^8西门子/cm或欧姆$^{-1}$cm^{-1}与约10^9西门子/cm或欧姆$^{-1}$cm^{-1}之间的离子传导性和约10^{11}欧姆-cm的电阻率。

[0059] 在其它实施方案中,可以省去离子导体层。在此类实施方案中,在形成用于电致变色装置的电致变色堆叠时,不沉积单独的离子导体材料。而是,在这些实施方案中,可以沉积阴极着色电致变色材料使之与阳极着色对电极材料直接物理接触。可以沉积阳极着色和阴极着色材料中的一者或两者以包括与所述材料的其余部分相比富氧的一部分。

[0060] 通常,富氧部分与其它类型的层接触。举例来说,电致变色堆叠可以包括与阴极着色材料接触的阳极着色材料,其中阴极着色材料包括与阳极着色材料直接物理接触的富氧部分。在另一个实例中,电致变色堆叠包括与阴极着色材料接触的阳极着色材料,其中阳极着色材料包括与阴极着色材料直接物理接触的富氧部分。在另一个实例中,阳极着色材料与阴极着色材料包括富氧部分,其中阴极着色材料的富氧部分与阳极着色材料的富氧部分直接物理接触。

[0061] 这些层的富氧部分可以被提供为不同的子层(例如,阴极或阳极着色材料包括富氧子层和不那么富氧的子层)。所述层的富氧部分还可以提供于分级层中(例如,阴极或阳极着色材料可以包括氧浓度的梯度,所述梯度是沿着垂直于所述层的表面的方向)。其中省去离子导体层并且阳极着色对电极材料与阴极着色电致变色材料直接接触的实施方案在以下美国专利中进一步讨论,所述专利中的每一者以全文引用的方式并入本文中:美国专利No.8,300,298和美国专利No.8,764,950。

[0062] 在离子传导层108(在存在时)的顶部上设有阳极着色层110(也被称作对电极层110)。在本文中的各种实施方案中,沉积对电极层以包括异质结构。就组成和/或形态来说,所述结构可以是异质的。在下文提供所公开的对电极结构和组成的其它细节。在一些实施方案中,对电极层110是无机和/或固体的。对电极层可以包括许多不同材料中的一者或多者,所述材料能够在电致变色装置处于清透状态时用作离子的贮存器。在通过(例如)施加适当电位起始的电致变色转变期间,阳极着色对电极层将其保持的一些或全部离子转移至阴极着色电致变色层,从而使电致变色层改变为染色状态。同时,对电极层因为离子的失去

而染色。

[0063] 在各种实施方案中,可以设置一个或多个缺陷减轻绝缘层(DMIL)。此类DMIL可以设置于图1中描述的层之间或此类层内。在一些特定实施方案中,DMIL可以设置于对电极层的子层之间,但是DMIL还可以设置于替代或额外的位置处。DMIL可以帮助最小化制作有缺陷的装置的风险。在某些实施方案中,绝缘层具有约1×10^{10}欧姆-cm与5×10^{10}欧姆-cm之间的电阻率。在某些实施方案中,所述绝缘层含有以下金属氧化物中的一者或多者:氧化铈、氧化钛、氧化铝、氧化锌、氧化锡、氧化硅铝、氧化钨、氧化镍钨、氧化钽和氧化的氧化铟锡。在某些实施方案中,绝缘层含有氮化物、碳化物、氮氧化物、或碳氧化物,诸如所列出氧化物的氮化物、碳化物、氮氧化物或碳氧化物类似物。作为实例,绝缘层包括以下金属氮化物中的一者或多者:氮化钛、氮化铝、氮化硅和氮化钨。绝缘层还可以含有氧化物和氮化物材料的混合物或其它组合(例如,氮氧化硅)。DMIL进一步描述于在上文以引用方式并入的美国专利No.9,007,674中。

[0064] 本文中的实施方案中的电致变色装置还是可缩放的以适应比建筑玻璃小或大的基板。电致变色堆叠可以沉积在基板上,所述基板具有宽范围的尺寸,直至约12英寸乘12英寸,或甚至80英寸乘以120英寸。

[0065] 在一些实施方案中,电致变色玻璃集成至隔热玻璃单元(IGU)中。隔热玻璃单元由组装成一个单元的多个玻璃窗板组成,一般是希望最大化由所述单元形成的空间中所含的气体的隔热性质同时透过所述单元提供清楚的视觉。除了用于将电致变色玻璃连接至电压源的电引线之外,合并了电致变色玻璃的隔热玻璃单元将类似于本领域中目前知道的隔热玻璃单元。由于电致变色隔热玻璃单元可能会经历的较高温度(由于电致变色玻璃吸收了辐射能量),比常规隔热玻璃单元中所使用的密封胶更坚固耐用的密封胶可能是必要的。举例来说,不锈钢间隔条、高温聚异丁烯(PIB)、新的二道密封胶、用于间隔条接缝的箔涂层PIB胶带等等。在某些情况中,电致变色玻璃可以合并至积层中;所述积层可以是单独构造或作为IGU的窗板中的一者而合并至IGU中。

[0066] 对电极层

[0067] 在本文中的许多实施方案中,阳极着色对电极层在组成或诸如形态等物理特征方面是异质的。此类异质对电极层可以展现出经改进的颜色、切换行为、使用寿命、均一性、处理窗口等。

[0068] 在某些实施方案中,对电极层包括两个或更多个子层,其中所述子层具有不同的组成和/或形态。此类子层中的一者或多者还可以具有分级组成。组成和/或形态梯度可以具有任何形式的转变,包括线性转变、反曲转变、高斯转变等。可以通过将对电极提供为两个或更多个子层来实现许多优点。举例来说,所述子层可以是具有互补性质的不同材料。一种材料可以促进更好的颜色质量,而另一种材料促进高质量、长使用寿命的切换行为。材料的组合可以促进高程度的膜质量和均一性,同时实现高速率的沉积(和因此实现高生产量)。本文中概述的一些方法还可以促进对电致变色装置中的锂分布的更好控制,并且在一些情况中可能会导致对电极的形态的改善(例如,较高的传输)和电致变色装置中缺陷的总体减少。可以由本文中的各种实施方案导致的另一个好处是一个或多个中间状态的可获得性。各种子层之间的电位的差异可以允许锂驻留于离散位置中(例如,在特定程度上在特定子层内),由此使电致变色装置能够实现(例如)完全染色装置与完全清透装置之间的中间

染色状态。在一些情况中,可以通过向所述装置施加不同电压来实现中间状态。在对电极层内包括多个子层可以减少或消除施加不同电压以实现不同的中间染色状态的需要。在下文进一步描述所公开实施方案的这些和其它好处。

[0069] 在一些情况中,对电极包括第一阳极着色对电极材料的第一子层和第二阳极着色对电极材料的一个或多个额外子层。在各种情况中,CE层的第一子层可以处于比CE层的第二(和任选的额外)子层离阴极着色电致变色材料近的位置处。在一些实现方式中,第一子层是闪镀层,所述闪镀层一般被表征为薄的并且通常是快速沉积的层,其通常具有不大于约100nm、在各种情况中是不大于约80nm的厚度。闪镀层可以是约5nm厚与约100nm厚之间,约10nm厚与约80nm厚之间,或约10nm厚与约50nm厚之间,或约10nm厚与约30nm厚之间。在一些其它情况中,可以在电致变色层与对电极的第一子层之间设置单独的闪镀层(其可以是阳极着色对电极材料)。在一些实施方案中,可以在第二子层与透明导体层之间设置闪镀层。闪镀层(如果存在)可以展现出或可以不展现出电致变色性质。在某些实施方案中,闪镀层是由不随其余电致变色/对电极层改变颜色的对电极材料制成(但是这个层可以具有非常类似于其它层(诸如阳极着色层)的组成)。在一些实施方案中,第一子层(是闪镀层或比闪镀层厚)具有相对较高的电阻率,例如在约1×10^{10}欧姆-cm与5×10^{10}欧姆-cm之间。

[0070] 一般来说,第一和第二阳极着色对电极材料可以各自独立地为任何阳极着色对电极材料。第一和/或第二对电极材料可以是二元金属氧化物(例如,除了锂或其它被输送离子之外还包括两种金属的氧化物,NiWO是一个实例)、三元金属氧化物(例如,包括三种金属的氧化物,NiWTaO是一个实例)或甚至更复杂的材料。在许多情况中,所述材料还包括锂,它在某一程度上可以在装置内移动。在下文提供阳极着色对电极材料的特定实例。如本文中使用,术语金属意欲包括金属和非金属(例如,B、Si、Ge、As、Sb、Te和Po)。

[0071] 在一些实施方案中,第一阳极着色材料可以包括选自由以下各者组成的组的至少一种过渡金属:铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铑(Rh)、钌(Ru)、钒(V)和铱(Ir)。除了刚才列出的过渡金属中的一者或多者之外,第一阳极着色材料可以包括至少一种或多种额外金属(在许多情况中,至少一种非碱金属)。在一些实施方案中,所述额外金属可以选自由以下各者组成的组:银(Ag)、铝(Al)、砷(As)、金(Au)、钡(Ba)、铍(Be)、铋(Bi)、钙(Ca)、镉(Cd)、铈(Ce)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、铕(Eu)、铁(Fe)、镓(Ga)、钆(Gd)、锗(Ge)、铪(Hf)、汞(Hg)、铟(In)、铱(Ir)、镧(La)、镁(Mg)、锰(Mn)、钼(Mo)、铌(Nb)、钕(Nd)、锇(Os)、镤(Pa)、铅(Pb)、钯(Pd)、镨(Pr)、钷(Pm)、钋(Po)、铂(Pt)、镭(Ra)、铼(Re)、铑(Rh)、钌(Ru)、锑(Sb)、钪(Sc)、硒(Se)、硅(Si)、钐(Sm)、锡(Sn)、锶(Sr)、钽(Ta)、铽(Tb)、锝(Tc)、碲(Te)、钍(Th)、钛(Ti)、铊(Tl)、铀(U)、钒(V)、钨(W)、钇(Y)、锌(Zn)、锆(Zr)以及其组合。

[0072] 在这些或其它实施方案中,第二阳极着色材料可以是掺有一种或多种额外元素或以其它方式与一种或多种额外元素组合的第一阳极着色材料。在各种情况中,所述额外元素可以包括至少一种非碱金属。在一些实施方案中,所述一种或多种额外元素选自由以下各者组成的组:银(Ag)、铝(Al)、砷(As)、金(Au)、钡(Ba)、铍(Be)、铋(Bi)、钙(Ca)、镉(Cd)、铈(Ce)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、铕(Eu)、铁(Fe)、镓(Ga)、钆(Gd)、锗(Ge)、铪(Hf)、汞(Hg)、铟(In)、铱(Ir)、镧(La)、镁(Mg)、锰(Mn)、钼(Mo)、铌(Nb)、钕(Nd)、锇(Os)、镤(Pa)、铅(Pb)、钯(Pd)、镨(Pr)、钷(Pm)、钋(Po)、铂(Pt)、镭(Ra)、铼(Re)、铑(Rh)、钌(Ru)、锑(Sb)、钪(Sc)、硒(Se)、硅(Si)、钐(Sm)、锡(Sn)、锶(Sr)、钽(Ta)、铽(Tb)、锝(Tc)、碲(Te)、钍(Th)、钛(Ti)、

铊(Tl)、铀(U)、钒(V)、钨(W)、钇(Y)、锌(Zn)、锆(Zr)以及其组合。在某些实施方案中,所述额外元素可以包括选自由钽、锡、铌、锆、硅、铝以及其组合组成的组的至少一种元素。虽然所述额外元素在第二阳极着色材料中可以是掺杂物,但是情况不一定如此。在一些组成中,所述额外元素与所述材料中的其它元素形成化合物或盐。

[0073] 在特定实例中,第一阳极着色材料是NiWO。在这些或其它实例中,第二阳极着色材料可以是掺有或以其它方式包括额外金属(例如,非碱金属、过渡金属、后过渡金属、或在某些情况中是非金属)的NiWO,其中所述额外金属是选自上文呈现的列表,其中一种示例材料是NiWTaO。第二阳极着色材料的其它实例(其中第一阳极着色材料是NiWO)包括但不限于NiWSnO、NiWNbO、NiWZrO、NiWAlO和NiWSiO。在一些类似实施方案中,第一阳极着色材料可以是NiWO,并且第二阳极着色材料可以是掺有或以其它方式包括额外金属(例如,非碱金属、过渡金属、后过渡金属、或在某些情况中是非金属)的氧化镍,其中所述额外金属是选自上文呈现的列表。用于第二阳极着色材料的示例材料包括但不限于NiTaO、NiSnO、NiNbO、NiZrO、NiAlO、NiSiO以及其组合。在一个实例中,第二阳极着色材料可以选自由NiTaO、NiSnO、NiNbO、NiAlO、NiSiO以及其组合组成的组。在另一个实例中,第二阳极着色材料可以选自由NiAlO和NiSiO组成的组。

[0074] 在一些实施方案中,第一和第二阳极着色材料含有相同元素,但按不同比例。举例来说,两种材料均可以含有Ni、W和Ta,但是所述元素中的两者或三者按不同的质量比或原子比存在。下文的实例进一步说明此选择。

[0075] 在一些其它实施方案中,第一和第二子层在组成上可以彼此差异更明显。举例来说,第一和第二子层(以及任何额外子层)可以各自是任何阳极着色材料,不管其它子层的组成如何。如所指出,在下文提供阳极着色材料的额外实例。

[0076] 两个或更多个子层可以具有不同的物理性质。在各种情况中,所述子层中的一者或多者中所用的材料是假如没有与伴随子层一起提供那么将不会像对电极材料那样良好地表现(例如,将展现出弱的颜色质量、弱的使用寿命性能、慢的切换速度、慢的沉积速率等)的材料。

[0077] 图2提供根据一个实施方案的所沉积的电致变色堆叠的截面图。所述堆叠包括透明导电氧化物层204和214。阴极着色电致变色层206与透明导电氧化物层204接触。阳极着色对电极层210与透明导电氧化物层214接触,所述阳极着色对电极层包括两个子层210a和210b。对电极的第一子层210a与电致变色层206接触,并且第二子层210b与透明导电氧化物层214接触。在此实施方案中,没有沉积单独的离子导体层(但是可以由此构造在原位形成充当离子导体层的界面区,如本文中更详细地描述)。

[0078] 阳极着色对电极层210的第一和第二子层210a和210b可以具有不同的组成和/或形态。在各种实例中,第二子层210b包括不存在于第一子层210a中的至少一种金属和/或金属氧化物。在特定实例中,第一子层210a是NiWO,并且第二子层210b是掺有另一种金属或以其它方式与另一种金属组合的NiWO(例如,NiWTaO、NiWSnO、NiWNbO、NiWZrO、NiWAlO、NiWSiO等)。在另一个实例中,第一子层210a是NiWO,并且第二子层210b是掺有另一种金属或以其它方式与另一种金属组合的氧化镍(NiO)(例如,NiTaO、NiSnO、NiNbO、NiZrO、NiAlO、NiSiO等)。在另一个实施方案中,第一和第二子层210a和210b包括按不同的相对浓度的相同元素。

[0079] 在一些实施方案中,第一子层210a是闪镀层。闪镀层通常是薄层(并且因而它们通常但不一定是相对快速地沉积而成)。在一些实施方案中,阳极着色对电极的第一子层是闪镀层,所述闪镀层是约5nm厚与约100nm厚之间、约10nm厚与约80nm厚之间、约10nm厚与约50nm厚之间或约10nm厚与约30nm厚之间。

[0080] 闪镀层(或并未沉积为闪镀层的其它对电极子层)的厚度可以取决于为各种子层所选的材料。可能会影响每一子层的最大厚度的一个考虑因素是与其余子层的颜色质量相比每一子层的颜色质量。在许多情况中,与第一子层/闪镀层相比,其余子层将具有优良的颜色性能(例如,不太黄的清透状态)。在特定实例中,与NiWO子层(其可以沉积为闪镀层)相比,NiWTaO子层具有优良的颜色性能。因而,希望NiWO子层相对较薄以在所述装置中实现所要的总体颜色性能,例如,由NiWO制成的薄闪镀层将具有不及较厚NiWO层黄的颜色。

[0081] 与每一子层的厚度有关的一个竞争问题是子层中的材料的相对沉积速率。在许多实施方案中,第一子层/闪镀层可以是按比其余子层的材料高的沉积速率来沉积的材料。类似地,第一子层/闪镀层可以是按比其余子层低的功率来沉积。这些因素使得宜使用相对较厚的第一子层,由此实现较高生产量和/或减少所用功率的量。将这些问题与上文描述的那些问题进行权衡以选择适当的子层厚度。

[0082] 在许多实施方案中,其余子层可以比第一子层210a厚。在对电极层210包括两个子层(例如210a和210b)的某些实施方案中,第二子层210b可以是约20nm与约300nm厚之间,例如约150nm与约250nm厚之间或约125nm与约200nm厚之间。

[0083] 在某些实施方案中,第二子层210b就组成来说是均质的。图4A所呈现的图示出了在第一子层是NiM1O并且第二子层是组成均质的NiM1M2O的特定实施方案中图2所示的第一子层210a和第二子层210b中存在的各种元素的浓度。第一子层210a被标为CE1,并且第二子层210b被标为CE2。在此实例中,第一子层具有约25%的镍、约8%的M1和约66%的氧的组成,并且第二子层具有约21%的镍、约3%的M1、约68%的氧和约8%的M2的组成。在各种实施方案中,M2可以是金属。

[0084] 在其它实施方案中,第二子层210b可以包括分级组成。组成就其中金属的相对浓度来说可以是分级的。举例来说,在一些情况中,第二子层210b就不存在于第一子层中的金属来说具有分级组成。在一个特定实例中,第一子层是NiWO,并且第二子层是NiWTaO,其中钽的浓度在第二子层中是分级的。其余元素(除钽之外)的相对浓度在第二子层中可以是均一的,或者它们在此子层中也可以改变。在特定实例中,氧的浓度在第二子层210b内(和/或在第一子层210a内)也可以是分级的。

[0085] 图4B所呈现的图示出了在第一子层是NiM1O并且第二子层是NiM1M2O的分级层的特定实施方案中图2所示的第一子层210a和第二子层210b中存在的M2的浓度。与图4A一样,第一子层210a被标为CE1,并且第二子层被标为CE2。在此实例中,M2的浓度跨越第二子层的厚度增加至在第二子层的离EC层最远的面处为约15%(原子)的值。其它元素被从图中省去;但是在一个实施方案中,它们基本上反映了如就图4A或图4D所描述的组成,所述组成视情况而进行调整以适应变动的M2浓度。在某些实施方案中,M2的浓度跨越第二子层的厚度减小,也就是说,M2的浓度在第二子层的离EC层最近的面处最高并且减小,在第二子层的离EC层最远的面处达到最小浓度。在又一个实施方案中,M2的浓度跨越第二子层的厚度在中间区处最高,也就是说,M2的浓度(例如)在第二子层的中心最高并且跨越第二子层朝第二

子层的两个面减小。在此实施方案中,在第二子层的面处的M2的浓度不一定相同。

[0086] 在某些实施方案中,第一和第二子层可以具有彼此相差更大的组成。图4C所呈现的图示出了在第一子层是NiM1O并且第二子层是NiM2O的实施方案中图2所示的第一子层210a和第二子层210b中存在的各种元素的浓度。在特定情况中,M1是钨并且M2是钒,但是还可以使用其它金属和材料。虽然图4C示出氧和镍的浓度在对电极层的两个子层中保持恒定,但是情况并非总是这样。关于图4A-4C描述的特定组成仅提供为实例并且不希望为限制性的。还可以使用不同的材料和浓度/组成。

[0087] 图3示出与图2中所示的电致变色堆叠类似的电致变色堆叠的额外实例。图3中的堆叠包括透明导电氧化物层304和314、阴极着色电致变色层306和阳极着色对电极层311。此处,对电极层311由三个子层311a-c组成。第一子层311a可以是如上文关于图2的第一子层210a描述的闪镀层。子层311a-c中的每一者可以具有不同的组成。在一些实施方案中,第二子层311b和第三子层311c可以包括按不同相对浓度的相同元素。在另一个实施方案中,所有子层311a-c包括按不同的相对浓度的相同元素。在电致变色层306与对电极层311之间可以存在IC层(未示出于图3中)。

[0088] 在一个实例中,第一子层311a是第一阳极着色对电极材料,并且第二子层311b和第三子层311c是第二阳极着色对电极材料(各自按不同组成来沉积)。第二子层311b和第三子层311c的组成在每一子层内可以是均质的。

[0089] 图4D所呈现的图示出了在第一子层是NiM1O并且第二和第三子层是均质NiM1M2O的不同组成的情况下图3所示的第一、第二和第三子层311a-c中存在的M2的浓度。第一子层被标为CE1,第二子层被标为CE2,并且第三子层被标为CE3。其它元素(M1、Ni和O)被从图4D中省去。在一个实施方案中,这些元素基本上反映了如就图4A或图4C所描述的组成,所述组成视情况而进行调整以适应变动的M2浓度。在相关实施方案中,M2的浓度可能是在第三子层中比在第二子层中低。

[0090] 在其它情况中,第二子层311b和第三子层311c中的一者或多者内的组成可以是分级的,例如就金属(在一些情况中,是不存在于第一子层311a中的金属)的浓度来说。图4E所呈现的图示出了在第一子层(CE1)是NiM1O、第二子层(CE2)是具有M2的分级组成的NiM1M2O并且第三子层(CE3)是组成上均质的NiM1M2O的情况下图3所示的第一、第二和第三子层311a-c中存在的M2的浓度。其它元素(M1、Ni和O)被从图4E中省去。在一个实施方案中,这些元素基本上反映了如就图4A或图4C所描述的组成,所述组成视情况而进行调整以适应变动的M2浓度。在相关实施方案中,组成可以是在相反方向上分级。举例来说,M2的浓度可以在第二子层中减小而非增加(在自CE1移动至CE3时)。

[0091] 如所指出,在一些实现方式中,第二阳极着色对电极材料可以是具有额外金属的第一对电极材料。在特定实施方案中,此额外金属的浓度在第二子层311b中较低并且在第三子层311c中较高。在特定实例中,第一子层311a是NiWO,第二子层311b是NiWTaO,第三子层311c是NiWTaO,并且钽的浓度在第三子层311c中比在第二子层311b中高。在类似实例中,第一子层311a是NiWO,第二子层311b和第三子层311c是NiWSnO,并且锡的浓度在第三子层311c中比在第二子层311b中高。可以使用多种阳极着色材料和材料组合。在不同实施方案中,额外金属的浓度可以是在第二子层中比在第三子层中高。对于任何数目的子层,这些趋势(增加或减小额外金属的浓度)可以继续。

[0092] 参看图2,在另一个实例中,第一子层210a是NiWO,并且第二子层210b是NiAlO或NiWAlO。在另一个实例中,第一子层210a是NiWO,并且第二子层210b是NiSiO或NiWSiO。参看图3,在一个实例中,第一子层311a是NiWO,第二子层311b是NiAlO,第三子层311c是NiAlO,并且铝的浓度在第三子层311c中比在第二子层311b中高(或低)。在另一个实例中,第一子层311a是NiWO,第二子层311b是NiSiO,第三子层311c是NiSiO,并且硅的浓度在第三子层311c中比在第二子层311b中高(或低)。如上文所指出,对于任何数目的子层,额外(或不同)金属(例如,在这些实例中是铝或硅)的浓度的趋势可以继续。

[0093] 在一些情况中,在第三子层311c中额外金属的浓度(原子%)是至少1.2×第二子层311b中额外金属的浓度。举例来说,在第三子层311c中额外金属的浓度可以是至少约1.5×、或至少约2×、或至少约2.5×第二子层311b中额外金属的浓度。在一些实施方案中,可以在第二和/或第三子层311b/311c中提供不存在于第一子层311a中的一种以上额外金属。在一些特定实施方案中,第三子层311c可以包括不存在于第一子层311a或第二子层311b中的另一种额外材料(例如,金属或另一种元素)。

[0094] 进一步阐释上文提供的实例,在一个实施方案中,第一子层311a可以是NiWO(按任何适当组成),第二子层311b可以是NiWTaO(具有包括约7%(原子)的钽和镍、钨和氧的任何适当相对组成的组成),并且第三子层311c还可以是NiWTaO(具有包括约14%(原子)的钽和镍、钨和氧的任何适当相对组成的组成)。此实例示出于图4D中(其中M1是钨,并且M2是钽)。在类似实例中,钽和/或钨可以换成不同金属。

[0095] 如所提及,可以为第一子层提供多种不同材料。在各种实施方案中,第一子层是NiM1O。在第一子层是NiM1O的情况下,其可以按任何适当组成来提供。在某些实现方式中,NiM1O子层可以具有组成$Ni_xM1_yO_z$,其中$0.2<x<0.3$、$0.02<y<0.1$并且$0.5<z<0.75$。在许多实现方式中,M1是钨(W),但是实施方案不受限于此。在M1是钨并且第一子层是NiWO的情况下,NIWO可以具有组成$Ni_xW_yO_z$,其中$0.2<x<0.3$、$0.05<y<0.1$并且$0.6<z<0.7$。

[0096] 同样地,可以为第二(和任选的额外)子层提供许多不同材料。如所指出,这些子层将通常包括具有额外金属(M2)和/或金属氧化物的第一子层的材料。在第一子层包括NiM1O并且第二/额外子层包括NiM1M2O的情况下,第二/额外子层可以具有组成$Ni_aM1_bM2_cO_d$,其中$0.2<a<0.3$、$0.05<b<0.1$、$0.01<c<0.1$并且$0.5<d<0.75$。在许多实施方案中,下标c在位于离电致变色层较近处的子层中较低而在位于离电致变色层较远处的子层中较高。

[0097] 子层的厚度一般由CE层的总所要厚度和使用的子层的数目决定。CE层总体的所要厚度至少部分由CE层的所要充电容量决定,并且在下文提供示例厚度。在对电极层如图3中所示提供为三个子层的情况中,第一子层311a可以是如上文描述的相对较薄的闪镀层。第二子层311b和第三子层311c可以具有任何相对厚度。举例来说,第二子层311b可以比第三子层311c薄、厚或与第三子层311c大致一样厚。

[0098] 在一些实施方案中,可以设置额外子层。所述额外子层就组成来说可以是均质的,或者如上文所描述,它们可以是分级的。在设置此类额外子层的各种实施方案中,就图2和图3的第一、第二和第三子层所描述的趋势在额外子层中还可以保持成立。在一个实例中,对电极被沉积成包括四个子层,其中第一子层(定位成最接近电致变色层)包括第一材料(例如,NiM1O),并且第二、第三和第四子层包括第二材料(例如,NiM1M2O),所述第二材料包括不存在于第一子层中的额外元素(例如,金属)。此额外元素的浓度可以是在离电致变色

层较远的子层中较高而在离电致变色层较近的子层中较低。作为一个特定实例,第一子层(最接近电致变色层)是NiWO,第二子层是具有3%(原子的)Ta的NiWTaO,第三子层是具有7%(原子的)Ta的NiWTaO,并且第四子层(离电致变色层最远)是具有10%(原子的)Ta的NiWTaO。

[0099] 在又一个实施方案中,对电极可以被设置为单个层,但是对电极层的组成可以是分级的。所述组成就存在于材料中的一种或多种元素来说可以是分级的。在一些实施方案中,就材料中的一种或多种金属来说,对电极具有分级组成。在这些或其它实施方案中,就一种或多种非金属(例如氧)来说,对电极可以具有分级组成。图4F所呈现的图示出了在对电极被设置为具有分级组成的单个层的情况中对电极层中存在的M2的浓度。在此实例中,就其中的金属(M2)来说,组成是分级的。其它元素(Ni、M1、O)被从图4F中省去。在一个实施方案中,这些元素基本上反映了如就图4A或图4C所描述的组成,所述组成视情况而进行调整以适应变动的M2组成。

[0100] 不希望受理论或动作机制束缚,人们认为所公开的第一子层可以帮助保护离子传导层和/或电致变色层免受由于对电极层的沉积期间的过度加热或其它严苛条件导致的损坏。可以在比用于沉积其余子层的那些条件温和的条件下沉积第一子层。举例来说,在一些实施方案中,可以用约5kW/m^2至20kW/m^2之间的溅射功率来沉积第一子层,并且可以用约20kW/m^2至45kW/m^2之间的溅射功率来沉积第二子层。在第一子层是NiWO并且第二子层是NiWTaO的一个特定实例中,可以使用比NiWO高的溅射功率来沉积NiWTaO。此高功率过程(如果被执行以在离子传导层和/或电致变色层上直接沉积)在某些实现方式中可能会使离子传导层和/或电致变色层降级,例如,由于过度加热和相关材料的过早结晶,和/或由于离子传导层和/或电致变色层中氧的丢失。然而,在由NiWO制成的薄闪镀层被设置为第一子层的情况下,可以在较温和的条件下沉积此NiWO层。NiWO子层可以接着在后续NiWTaO子层的沉积期间保护下伏的离子传导和/或电致变色层。此保护可以导致更可靠的、更好地运作的电致变色装置。

[0101] 在一些实施方案中,电致变色装置包括阴极着色的、基于氧化钨的电极层;以及阳极着色的、基于氧化镍的对电极层;其中基于氧化镍的对电极层至少包括第一子层和第二子层,对电极层的第一和第二子层中的每一者具有化学式$Li_aNiW_xA_yO_z$,其中:a是1至10;x是0至1;y是0至1;并且z是至少1;并且其中对于对电极层的第一和第二子层中的每一者独立地选择a、x、y、z和A。

[0102] 在某些实施方案中,对于对电极层的第一和第二子层中的至少一者,y可以是大于0。在一些实例中,y在对电极层的第一子层中可以是零并且在对电极层的第二子层中大于零。在这些或其它实施方案中,对于对电极层的第一和第二子层中的至少一者,x可以是大于0。举例来说,x在对电极层的第一子层中可以大于零并且在对电极层的第二子层中是零。

[0103] 在各种实施方案中,第一和第二子层具有不同的组成。对于对电极层的第一和第二子层中的每一者,A可以独立地选自由以下各者组成的组:银(Ag)、铝(Al)、砷(As)、金(Au)、硼(B)、钡(Ba)、铍(Be)、铋(Bi)、钙(Ca)、镉(Cd)、铈(Ce)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、铕(Eu)、铁(Fe)、镓(Ga)、钆(Gd)、锗(Ge)、铪(Hf)、汞(Hg)、铟(In)、铱(Ir)、镧(La)、镁(Mg)、锰(Mn)、钼(Mo)、铌(Nb)、钕(Nd)、锇(Os)、镤(Pa)、铅(Pb)、钯(Pd)、镨(Pr)、钷(Pm)、钋(Po)、铂(Pt)、镭(Ra)、铼(Re)、铑(Rh)、钌(Ru)、锑(Sb)、钪(Sc)、硒(Se)、硅(Si)、钐(Sm)、锡(Sn)、锶

(Sr)、钽(Ta)、铽(Tb)、锝(Tc)、碲(Te)、钍(Th)、钛(Ti)、铊(Tl)、铀(U)、钒(V)、钨(W)、钇(Y)、锌(Zn)、锆(Zr)以及其组合。在许多实施方案中,A可以是第一子层中的第一金属和第二子层中的第二金属,第一金属与第二金属不同。在一些实现方式中,y在第一子层中可以是零,使得第一子层是LiNiWO。在一些实施方案中,对电极层的第一和/或第二子层中的A可以选自由以下各者组成的组:Ta、Nb、Sn、Al和Si。在这些或其它实施方案中,对电极层的第一和第二子层中的每一者中的A可以选自由以下各者组成的组:Ta、Nb、Sn、Al和Si,其中对电极层的第一子层中的A与对电极层的第二子层中的A不同。在一些实现方式中,对于对电极层的第一和/或第二子层中的至少一者,y可以是在约0.1与1之间。在特定实施方案中,对于对电极层的第一和第二子层中的每一者,y可以是在约0.1至1之间。

[0104] 在一些实施方案中,对电极的第一子层可以是NiWO,并且对电极的第二子层可以是选自由NiWTaO、NiWNbO、NiWSnO、NiWAlO、NiWSiO、NiTaO、NiNbO、NiSnO、NiAlO、NiSiO以及其组合组成的组的材料。在某些实现方式中,对电极的第二子层可以是选自由NiWTaO、NiWNbO、NiWSnO、NiWAlO、NiWSiO以及其组合组成的组的材料。对电极的第二子层可以是选自由NiTaO、NiNbO、NiSnO、NiAlO、NiSiO以及其组合组成的组的材料。在各种实现方式中,对电极的第一和第二子层可以各自独立地选自由NiWO、NiWTaO、NiWNbO、NiWSnO、NiWAlO、NiWSiO、NiTaO、NiNbO、NiSnO、NiAlO、NiSiO以及其组合组成的组,其中第一子层的材料与第二子层的材料不同。在某些实施方案中,对电极的第一和第二子层可以各自独立地选自由NiWO、NiWTaO、NiWNbO、NiWSnO、NiWAlO、NiWSiO以及其组合组成的组,其中第一子层的材料与第二子层的材料不同。在一些情况中,对电极的第一和第二子层可以各自独立地选自由NiWO、NiTaO、NiNbO、NiSnO、NiAlO、NiSiO以及其组合组成的组,其中第一子层的材料与第二子层的材料不同。

[0105] 所公开的实施方案还可以展现出由阳极着色材料内较高质量的形态和改进的形态控制而产生的经改进的性能。如本文中所描述,对电极材料可以是晶体、纳米晶体、无定形的或其某组合。通常希望结晶度相对较低,并且希望存在的任何晶体相对较小。通过将对电极设置为两个或更多个子层,在对电极内引入一个或多个额外界面(例如,所述子层彼此接触的界面)。这些界面可以破坏晶体的形成,例如,由于再成核和相关晶粒生长效应。此类效应可以用于防止晶体生长更大并且限制形成的任何晶体的大小。对形态的此效应可能会导致制作出具有较少空隙或其它缺陷的装置。

[0106] 类似地,在对电极沉积为一个或多个子层的情况下,所述子层可以用于将下伏层中的凸块/凹坑/条纹抹平。在用单个步骤将对电极层沉积为单个均质层的情况下,下伏层(在一些情况中,所述下伏层可以源自基板)上存在的凸块/凹坑/条纹大部分转移至/穿过对电极层。相比之下,通过用几个步骤(例如,使用多个子层)沉积对电极层,所述子层可以促进较平滑的表面,因为通过所沉积的每一额外层,凸块/凹坑/条纹不那么明显。通过减少此类表面非均一性穿过装置的层转移,可以实现若干好处。举例来说,可以改进密闭度,如此导致湿度控制得到改进。相应地,可以减少制作期间的等待时间,由此提高生产量。

[0107] 不希望受理论或动作机制束缚,人们还认为所公开的方法可以用于实现对锂在电致变色装置内的分布的经改善控制。不同的对电极材料展现出对锂的不同亲和性,因此对电极材料的选择影响锂离子在电致变色装置中如何分布。通过选择特定材料和材料组合,可以控制锂在装置内的分布。在没有沉积单独离子传导层的情况下制作的装置中,锂在装

置内的分布可能特别重要。在此类实施方案中,锂在装置内的分布可能会影响在沉积电致变色堆叠和进一步处理所述堆叠之后离子传导/基本上电子绝缘的区是否形成于电致变色层与对电极层之间的界面区中。在某些实施方案中,对电极的子层包括对锂具有不同亲和性的材料。举例来说,第一子层的材料与对电极的第二(或额外)子层的材料相比可以具有较高或较低的对锂的亲和性。

[0108] 相应地,所公开的方法可以用于实现对用以制作电致变色装置的锂的总量的经改善控制。在各种情况中,可以在对电极层的沉积期间添加锂。在一些实施方案中,可以在对电极的一个或多个子层的沉积期间添加锂。在这些或其它实施方案中,可以在对电极的后续子层的沉积之间添加锂。通过控制电致变色装置内锂的分布和锂的总量,可以改善装置的均一性和外观。

[0109] 所公开的技术可以产生的另一好处是改善的颜色和切换性能。如上文所提到,某些对电极材料在颜色(例如,更清透的清透状态、更具吸引力的染色状态等)、切换速度、使用寿命和其它性质方面展现出更好的性能。然而,在一个性质方面促进高质量结果的某些材料在其它性质方面可能具有缺点。举例来说,因为展现出非常透明和无色的清透状态而为所要的材料可能会遇到与慢的切换速度和/或短的使用寿命有关的问题。通过将这种材料与另一对电极材料(它可能具有它自己的问题,诸如相对较黄的清透状态)结合,在各种实现方式中可以实现具有改善的性质的对电极。可以通过另一对电极材料的性质来减轻与一种对电极材料有关的缺点。

[0110] 举例来说,在特定实施方案中,第一子层/闪镀层可以由在清透状态中具有可接受(但并非罕见)颜色质量的材料制成,并且第二子层(和任选的额外子层)可以由在清透状态中具有优良颜色质量(与闪镀层的材料相比)的材料制成。可以基于所述材料的a*和/或b*值来评估颜色质量,其中较高质量的颜色大体上对应于接近于零的a*和b*值,并且较低质量的颜色大体上对应于离零较远的a*和b*值。在各种实施方案中,第一和第二子层(在其最清透状态下)的a*和/或b*值可以相差至少约6,或至少约3。在这些或其它情况中,第一和第二子层(在其最清透状态下)的a*和/或b*值可以相差约10或更少。

[0111] 在一些情况中,可以使用低溅射功率以相对较高的速率来沉积闪镀层,并且可以使用较高的溅射功率以相对较低的速率来沉积第二子层。第一子层可以帮助更快速地制作装置同时还在对电极的形成期间保护离子传导和/或电致变色层(例如,通过防止离子传导和/或电致变色层暴露于在第二子层的高溅射功率沉积期间产生的高温中),并且第二子层可以帮助向装置提供高质量的颜色性能。

[0112] 在一些情况中,对电极分裂成多个层可以通过调整膜中的膜应力来导致经改善的可靠性或减少的缺陷率。对电极层内的膜应力可以使后续层的粘着性改善或降级,在装置经历电压、温度、湿度、环境光线等的变化时,粘着性可能会影响装置的长期可靠性。膜应力的改变还可能会影响装置的外观缺陷。在装置沉积之前或期间存在于基板上的微粒可能会造成电极层之间的短路,短路导致染色减少的局部区。可以使用缺陷减轻绝缘层(DMIL)来减少这些短路的出现,并且DMIL的一些实施方案要求操纵对电极内的应力以在施加DMIL之前驱出微粒。此情况描述于2013年2月8日提交并且发明名称为“DEFECT-MITIGATION LAYERS IN ELECTROCHROMIC DEVICES”的美国专利申请No.13/763,505中。多层对电极可以合并高应力的最初层,所述层可以使微粒变形或驱出,并且低应力的最末层可以填充于由

所驱出微粒产生的任何开放区域中。

[0113] 在一些实施方案中,阳极着色对电极层(或本文中的一个或多个子层)是包括镍、钨、钽和氧的材料。所述材料可以按任何适当的组成(或在对电极中组成的组合/安排)来一起提供为NiWTaO。基于氧化镍钨钽的材料作为阳极着色材料尤其有益,因为它们在清透状态下可能特别清透或是颜色中性的。许多对电极材料甚至在它们的清透状态下也稍稍染色(有色的)。举例来说,NiWO在清透状态下一般具有淡黄色。出于审美原因,在各种情况中,有好处的情况是电致变色装置中的阴极着色和阳极着色材料在所述装置处于清透状态时非常清透(透明)并且是无色的。

[0114] 另外,一些对电极材料展现出良好的颜色质量(即,在它们的清透状态下非常清透),但是不适合于商用,因为所述材料进行快速光学转变的能力随时间减弱。换句话说,对于这些材料,光学转变的持续时间随装置的年龄/使用而增加。在这种情况中,新制作出的窗将展现出比已经用了(例如)六个月的相同的窗高的切换速度。展现出良好的颜色质量但转变速度随时间减小的阳极着色对电极材料的一个实例是氧化镍钽(NiTaO)。已表明钨包括在此类材料中显著地降低了切换速度随时间的减小。因而,NiWTaO是用于一种或多种阳极着色对电极材料的宝贵的候选物。

[0115] NiWTaO在用作阳极着色材料时可以具有各种组成。在某些实施方案中,可以在NiWTaO的各种组分之间取得特定平衡。举例来说,材料中的Ni:(W+Ta)原子比可以落在约1.5:1与3:1之间,例如在约1.5:1与2.5:1之间,或在约2:1与2.5:1之间。在特定实例中,Ni:(W+Ta)原子比是在约2:1与3:1之间。Ni:(W+Ta)原子比是指(i)材料中的镍原子与(ii)材料中的钨和钽原子数目的总和的比率。

[0116] NiWTaO材料还可以具有特定的W:Ta原子比。在某些实施方案中,W:Ta原子比是在约0.1:1与6:1之间,例如在约0.2:1与5:1之间,或在约1:1与3:1之间,或在约1.5:1与2.5:1之间,或在约1.5:1与2:1之间。在一些情况中,W:Ta原子比是在约0.2:1与1:1之间,或在约1:1与2:1之间,或在约2:1与3:1之间,或在约3:1与4:1之间,或在约4:1与5:1之间。在一些实现方式中,使用特定的Ni:(W+Ta)和W:Ta原子比。能想到所公开的Ni:(W+Ta)组成和所公开的W:Ta组成的所有组合,但是本文中仅明确列出某些组合。举例来说,Ni:(W+Ta)原子比可以是在约1.5:1与3:1之间,其中W:Ta原子比是在约1.5:1与3:1之间。在另一个实例中,Ni:(W+Ta)原子比可以是在约1.5:1与2.5:1之间,其中W:Ta原子比是在约1.5:1与2.5:1之间。在另一个实例中,Ni:(W+Ta)原子比可以是在约2:1与2.5:1之间,其中W:Ta原子比是在约1.5:1与2:1之间,或在约0.2:1与1:1之间,或在约1:1与2:1之间,或在约4:1与5:1之间。

[0117] 用于对电极的其它示例性材料包括但不限于氧化镍、氧化镍钨、氧化镍钒、氧化镍铬、氧化镍铝、氧化镍锰、氧化镍镁、氧化铬、氧化铁、氧化钴、氧化铑、氧化铱、氧化锰、普鲁士蓝。所述材料(例如,金属和氧)可以在针对给定应用适当时以不同化学计量比率来提供。在一些其它实现方式中,对电极材料可以包括氧化铈钛、氧化铈锆、氧化镍、氧化镍钨、氧化钒和氧化物的混合物(例如Ni_2O_3与WO_3的混合物)。还可以使用这些氧化物的掺杂配方,其中掺杂物包括(例如)钽和钨以及上文列出的其它元素。

[0118] 因为阳极着色对电极层含有用以在阴极着色电致变色材料处于清透状态时在阴极着色电致变色材料中产生电致变色现象的离子,所以在阳极着色对电极保持大量这些离子时,阳极着色对电极可能具有高的透射率和中性颜色。

[0119] 当从阳极着色对电极移除电荷(即,离子从对电极输送至电致变色层)时,对电极层将从(或多或少)透明状态变为染色状态。

[0120] 对电极层或其中任何一个或多个子层的形态可以是晶体、无定形的或其某混合物。结晶相可以是纳米晶体。在一些实施方案中,对电极材料层(或其中一个或多个子层)是无定形的或基本上无定形的。已发现各种基本上无定形的对电极在一些条件下与其结晶对应物相比表现更好。可以通过使用下文描述的某些加工条件来获得一种或多种对电极氧化物材料的无定形状态。虽然不希望束缚于任何理论或机制,但是人们认为在溅射工艺中通过相对较低能量的原子来产生无定形的对电极材料,诸如氧化镍钨或氧化镍钨钽。例如,在溅射工艺中以较低的靶功率、较高的腔室压力(即,较低的真空)和/或较大的源至基板距离来获得低能量原子。还更有可能形成无定形膜,其中存在相对较高部分/浓度的重原子(例如W)。在所描述的工艺条件下,产生在UV/热暴露之下具有更好稳定性的膜。基本上无定形的材料可以具有一些结晶,通常但不一定是分散在无定形基质中的纳米晶材料。在下文更详细地描述此类结晶材料的晶粒尺寸和量。

[0121] 在一些实施方案中,对电极或其中任何子层的形态可以包括微晶、纳米晶和/或无定形相。举例来说,对电极可以是(例如)具有纳米晶体分布在其中的无定形基质的材料。在某些实施方案中,纳米晶体组成对电极材料的约50%或更少、对电极材料的约40%或更少、对电极材料的约30%或更少、对电极材料的约20%或更少或者对电极材料的约10%或更少(取决于实施方案而按重量计或按体积计)。在某些实施方案中,纳米晶体的最大直径小于约50nm,在一些情况中小于约25nm、小于约10nm或小于约5nm。在一些情况中,纳米晶体的平均直径是约50nm或更小、或约10nm或更小、或约5nm或更小(例如,约1nm至10nm)。

[0122] 在某些实施方案中,希望具有某一纳米晶体大小分布,其中至少约50%的纳米晶体具有与平均纳米晶体直径偏差在1个标准差之内的直径,例如其中至少约75%的纳米晶体具有与平均纳米晶体直径偏差在1个标准差之内的直径或其中至少约90%的纳米晶体具有与平均纳米晶体直径偏差在1个标准差之内的直径。

[0123] 已发现,与相对较多结晶的对电极材料相比,包括无定形基质的对电极材料倾向于更高效地工作。在某些实施方案中,一种材料/添加物可以形成主体基质,在其中可以发现基础阳极着色材料的晶畴。在各种情况中,所述主体基质是基本上无定形的。在某些实施方案中,对电极中的唯一结晶结构是由呈(例如)氧化物形式的基础阳极着色电致变色材料形成。呈氧化物形式的基础阳极着色电致变色材料的一个实例是氧化镍钨。添加物可以有助于形成不是基本上结晶的无定形主体基质,但是所述主体基质合并了基础阳极着色电致变色材料的晶畴(例如,在一些情况中是纳米晶体)。一种示例性添加物是钽。在其它实施方案中,添加物和阳极着色基础材料一起通过共价和/或离子键合而形成化学化合物。所述化合物可以是结晶的、无定形的或其组合。在其它实施方案中,阳极着色基础材料形成其中添加物的晶畴以离散相或囊的形式存在的主体基质。举例来说,某些实施方案包括具有第一材料的无定形基质的无定形对电极,其中第二材料(也是无定形的)以囊(例如,本文中针对分布在无定形基质中的结晶材料描述的直径的囊)的形式分布在第一材料中。

[0124] 在各种实施方案中,对电极层内的子层可以具有不同的结晶度。举例来说,第一子层可以是比对电极的第二(或额外)子层更多结晶、更少结晶或大致相等结晶。举例来说,第一子层可以具有比第二(或额外)子层大、小或大致相等的平均晶粒大小。与第二(或额外)

子层相比,第一子层还可以具有更多、更少或大致相同比例的结晶材料。

[0125] 在一些实施方案中,对电极的厚度是约50nm至约650nm。在一些实施方案中,对电极的厚度是约100nm至约400nm,有时在约150nm至300nm的范围中,或在约200nm至300nm之间。对电极层的厚度也是基本上均一的。在一个实施方案中,基本上均一的对电极层在前述厚度范围中的每一者中变动仅约±10%。在另一个实施方案中,基本上均一的对电极层在前述厚度范围中的每一者中变动仅约±5%。在另一个实施方案中,基本上均一的对电极层在前述厚度范围中的每一者中变动仅约±3%。

[0126] 清透状态期间保持在对电极层中(以及对应地在染色状态期间保持在电致变色层中)并且可用于驱动电致变色转变的离子的量取决于层的组成以及层的厚度和制作方法。电致变色层与对电极层能够在邻区中支持每平方厘米的层表面积几十毫库伦的可用电荷(呈锂离子和电子的形式)。电致变色膜的电荷容量是可以通过施加外部电压或电位可逆地装载和卸载的、膜的每单位面积和单位厚度的电荷的量。在一个实施方案中,WO_3层具有约30mC/cm^2/微米与约150mC/cm^2/微米之间的电荷容量。在另一个实施方案中,WO_3层具有约50mC/cm^2/微米与约100mC/cm^2/微米之间的电荷容量。在一个实施方案中,对电极层具有约75mC/cm^2/微米与约200mC/cm^2/微米之间的电荷容量。在另一个实施方案中,对电极层具有约100mC/cm^2/微米与约150mC/cm^2/微米之间的电荷容量。

[0127] 在考虑对电极层和/或电致变色装置中的所有层/子层时,对电极层和/或电致变色装置可以具有特定性质。举例来说,在一些实施方案中,在对电极处于其最清透状态时(在对电极保持于其最大阴极电位并且离子完全驻留于装置的对电极层中时),对电极将具有在约2至10之间或在约4至6之间的b*值。在根据所公开实施方案制作的电致变色装置处于其最清透状态时,所述装置可以具有在约6至14之间或在约9至12之间的b*值。这些值将颜色纳入考虑,颜色可以由对电极层以及电致变色层导致。在根据所公开技术制作的电致变色窗处于其最清透状态时,所述电致变色窗可以具有在约6至14之间或在约9至12之间的b*值。此类窗的b*值可以小于10。在各种情况中,在根据所公开实施方案的电致变色装置和/或电致变色窗处于其最清透状态时,所述装置或窗可以具有约14或以下、12或以下、或10或以下的透射b*值。这些值将颜色纳入考虑,颜色可以由对电极层、电致变色层、基板(例如,玻璃等)、导电氧化物层以及窗中存在的任何其它层导致。

[0128] 类似地,对电极层和/或电致变色装置在处于其最清透状态时可以具有特定透射率。在一些实施方案中,对电极层在处于其最清透状态时将具有至少约65%的可见光透射率。如本文中公开的电致变色装置在处于其最清透状态时可以具有至少约55%的可见光透射率。如本文中公开般制作的电致变色窗在处于其最清透状态时可以具有至少约50%的可见光透射率。

[0129] 在某些实施方案中,如关于对电极层所描述,电致变色层可以实现为两个或更多个子层。关于子层之间的差异的详情以及关于层内的变化的详情也可以应用于电致变色层(替代对电极层或除了对电极层之外)。

[0130] 与EC装置内的各种组成有关的其它方面

[0131] 以上讨论大部分集中于包括具有异质组成的对电极层的实施方案。通常,就其中的金属来说,对电极的组成是异质的。替代地或另外地,就另一元素(诸如氧)来说,可以制作对电极(或电致变色装置中的另一层/区)以包括异质组成。在各种实施方案中,例如,可

以沉积电致变色层和/或对电极层以包括富氧部分。所述富氧部分(在一些情况中此部分被设置为不同的子层,而在其它情况中,未设置不同子层)可以与其它电极层接触(例如,可以沉积电致变色层的富氧部分使之与对电极层直接接触,和/或可以沉积对电极层的富氧部分使之与电致变色层直接接触)。电致变色层和/或对电极层的异质结构可以促进这两个层之间的界面区的形成,其中(在进一步处理之后)所述界面区用作能传导离子并且基本上是电子绝缘的区。就组成和/或形态来说,界面区自身可以是异质的。

[0132] 一般来说,在某些实施方案中,界面区可以具有异质结构,所述异质结构包括由不同的相和/或组成表示的至少两种不同组分。另外,在这两种或更多种不同组分(诸如离子传导材料和电致变色材料(例如,钨酸锂和氧化钨的混合物))中,界面区可以包括梯度。所述梯度可以提供(例如)可变组成、微观结构、电阻率、掺杂物浓度(例如,氧浓度)、化学计量、密度和/或晶粒尺寸方式。梯度可以具有许多不同形式的转变,包括线性转变、反曲转变、高斯转变等。

[0133] 因为界面区可以由电致变色层和/或对电极层的一部分形成,所以还可以沉积这些层以包括此类异质结构。

[0134] 在某些实现方式中,电致变色堆叠可以被设置为分级电致变色元件。EC元件不具有EC层与IC层之间或IC层与CE层之间的突然转变,而是具有EC区的单层分级组成,所述EC区转变至IC区(界面区),所述IC区转变至CE区。由于EC元件是具有分级组成的单个层,因此可以用包括下述那些方式的许多方式来描述EC元件。以下描述打算说明EC元件的某些实施方案。

[0135] 一个实施方案是EC元件,所述EC元件是分别包括EC区、IC区和CE区的单层分级组成。在一个实施方案中,EC元件是全固态和无机的。可以用许多方式来描述单个EC元件以便理解其包括的分级组成。在各种实施方案中,所述单层分级组成EC元件不具有EC/IC之间或IC/CE之间的突然边界。而是,如本文中讨论,这两个界面是通过分级组成表征。在一些情况中,单层分级组成EC元件跨所述元件的所有区具有连续可变的组成。在其它情况中,所述元件具有组成恒定的至少一个区或至少两个区。图4G-4I是可以如何测定一类EC元件的组成的实例。在这些特定实例中,EC元件的EC区包括第一过渡金属;IC区包括碱金属,并且CE区包括混合过渡金属氧化物。在沉积EC区和CE区使之彼此接触之后,可以形成IC区。在特定实例中,混合过渡金属氧化物包括第一过渡金属和额外过渡金属,但是在其它实例中,所述混合过渡金属氧化物不包括第一过渡金属。在一些装置中,图4G-4I描述相同EC元件,但按不同方式来描述。这些方式中的每一者举例说明可以如何描述根据本文中描述的实施方案的任何数目的EC元件。在此实例中,图中描绘的组分中的一些组分存在于分级组成中,一些组分则不存在于分级组成中。举例来说,一种过渡金属跨整个装置从EC区穿过CE区以显著的浓度连续地存在。本发明不限于此。在一些实施方案中,一些或所有组分至少以某极小量(或甚至显著的量)存在于EC元件中。在图4G-4I的范围内的某些实例中,每一组分在EC元件的每一区中具有至少一定程度的存在。

[0136] 参看图4G,按构成EC元件的元素组分的摩尔分数随着组分在其中出现的区EC、IC或CE而变来描述EC元件。从原点开始并且从左移向右跨越该图,在EC区中,氧(O)的摩尔分数比第一过渡金属(TM_1)高。举例来说,这可以表示氧与钨的比率约3:1的氧化钨。进一步向右移动,第一过渡金属的摩尔分数从EC区中的某处开始变小。在CE区中的某点,氧和第一过

渡金属的摩尔分数变稳定。举例来说,这可以表示CE区中具有稳定组成的氧化镍钨。在此实例中,第二过渡金属(TM_2)存在于EC元件中,在此特定实例中,在CE区中比在EC元件的其它区中具有较高摩尔分数。此外,碱金属($M_{碱}$)存在于EC元件中。为了实现此描述,“碱金属”打算包含中性元素碱金属以及其阳离子,例如,束缚于材料基质中或未束缚并且因此能够在装置操作期间嵌入/输送。在此实例中,碱金属在IC区中具有最高摩尔分数。在一个实例中,此可能对应于此区中存在的钨酸锂中的锂。如图4G中所示,氧浓度还可以在IC区中最高。此高氧浓度可以是将IC区中的材料相对于氧超化学计量沉积的结果。在某些实施方案中,IC区的材料可以包括EC区和/或CE区中的材料的超化学计量(相对于氧)形式。重要的是要注意,图4G中描绘的组分的摩尔分数是EC元件中确定的那些组分,例如,碱金属组分不包括移动锂离子,所述锂离子可以用于驱动EC元件着色或漂白(例如,因为此类离子为移动的并且其在EC元件中的位置将取决于所施加电荷而改变)。此实例说明可以如何描述EC元件的组成。

[0137] 一个实施方案是包括以下各者的EC元件:a)第一过渡金属,所述第一过渡金属在EC区中的组成中具有比EC区中的第二过渡金属(如果存在)高的摩尔分数,b)碱金属,与EC区和CE区相比,所述碱金属在IC区中具有组成中的最大摩尔分数;以及c)第二过渡金属,所述第二过渡金属在CE区中在EC元件的任何区的组成中具有其最大摩尔分数。

[0138] 参看图4H,如果想要考虑如关于图4G描述的相同EC元件的组成,但不考虑氧含量,那么有另一种方式来描述本文中描述的实施方案。举例来说,在此图中,y轴不是摩尔分数,而是金属浓度,也就是说,具有分级组成的每一区中的每一金属TM_1、$M_{碱}$和TM_2的浓度。在此实例中,第一过渡金属和碱金属中的每一者是按其相对于其它两种金属的浓度来进行描述。第二过渡金属是按其绝对浓度来进行描述。参看图4H,在EC区中,相对于其它金属,第一过渡金属具有其最大浓度。相对于其它金属,在IC区中,碱金属具有其最大浓度。在CE区中,第二过渡金属具有其最大(绝对)浓度。在此实例中,在CE区中,TM_1与TM_2具有基本上相同的浓度,例如,此可能表示NiWO。

[0139] 一个实施方案是包括以下各者的EC元件:a)第一过渡金属,所述第一过渡金属在EC区中相对于EC元件中的其它金属具有最大浓度,b)碱金属,所述碱金属在IC区中相对于EC元件中的其它金属具有最大浓度,以及c)第二过渡金属,所述第二过渡金属在EC元件的CE区中具有其绝对最大浓度。

[0140] 图4I描述如关于图4G和图4H描述的相同EC元件的组成,但查看组成每一区的实际组成,例如,化合物。举例来说,在此图中,y轴是具有分级组成的每一区中的每一化合物的%组成,所述化合物是第一过渡金属的氧化物(TM_1-氧化物)、包括碱金属以及第一和第二过渡金属的氧化物混合物($M_{碱}$-TM_1-TM_2氧化物混合物)和混合过渡金属氧化物(TM_1-TM_2氧化物)。如所提及,混合过渡金属氧化物不需要包括第一过渡金属(例如,其可以包括第二和第三过渡金属),但在此实例中包括第一过渡金属。在此实例中,TM_1-氧化物在EC区中是最多的,并且其是EC区的主要构成。$M_{碱}$-TM_1-TM_2氧化物混合物是IC区的主要构成,并且TM_1-TM_2氧化物是CE区的主要构成。请注意,$M_{碱}$-TM_1-TM_2氧化物混合物在材料的基质中可以包括一种以上化合物,例如,这可以表示钨酸锂、氧化钨和氧化镍钨的分级混合物。EC元件的形态可以跨所述层而改变,即,在所述区中的任何一者或多者中,分级区可以具有无定形部分、结晶部分和/或混合无定形结晶部分。在一些实施方案中,CE区是基本上无定形的。

[0141] 一个实施方案是包括以下各者的EC元件:a)第一过渡金属氧化物,所述第一过渡金属氧化物是EC区的主要构成,b)混合过渡金属氧化物,所述混合过渡金属氧化物是CE区的主要构成,以及c)混合物,所述混合物包括第一过渡金属和混合过渡金属氧化物,所述混合物是IC区的主要构成。一个实施方案是包括以下各者的EC元件:a)第一过渡金属氧化物,所述第一过渡金属氧化物是EC区的主要构成,b)混合过渡金属氧化物,所述混合过渡金属氧化物是CE区的主要构成,以及c)混合物,所述混合物包括碱金属化合物、第一过渡金属和混合过渡金属氧化物,所述混合物是IC区的主要构成。在一个实施方案中,所述混合过渡金属氧化物包括选自由镍、钽、钛、钒、铬、铈、钴、铜、铱、铁、锰、钼、铌、钯、镨、铑和钌组成的组的第一过渡金属和第二过渡金属。在一个实施方案中,混合过渡金属氧化物不包括第一过渡金属。在一个实施方案中,碱金属是锂离子,与化合物相关联或与材料基质相关联,在EC元件的操作期间作为可输送离子。

[0142] 一个实施方案是一种制作电致变色装置的方法,所述方法包括:(a)形成包括电致变色材料的电致变色层或包括对电极材料的对电极层;(b)在电致变色层或对电极层上形成中间层,其中所述中间层包括电致变色材料、对电极材料和额外材料中的至少一者的富氧形式,其中所述额外材料包括不同的电致变色或对电极材料,所述中间层并非基本上电子绝缘的;(c)将中间层暴露于锂中;以及(d)加热所形成的堆叠以便将中间层的至少部分转换成与中间层的区域同延的区,所述区包括电子绝缘离子传导材料和中间层的材料。

[0143] 因为中间层可以由EC和/或CE材料的富氧形式形成,所以EC层和/或CE层可以被理解为被形成而包括异质组成(例如,包括富氧部分和非富氧部分)。

[0144] 制作电致变色窗的方法

[0145] 电致变色堆叠的沉积

[0146] 如上文所提到,实施方案的一个方面是制作电致变色窗的方法。从广泛的意义上说,所述方法包括在基板上依序地沉积(i)阴极着色电致变色层、(ii)任选的离子传导层和(iii)阳极着色对电极层以形成堆叠,在所述堆叠中(a)离子传导层将阴极着色电致变色层与阳极着色对电极层间隔开,或(b)阴极着色电致变色层与阳极着色对电极层物理接触。在各种实施方案中,就组成和/或形态来说,对电极层被沉积为异质的。举例来说,在一些情况中,可以沉积对电极以包括子层。在一些实施方案中,沉积对电极层以包括分级组成。所述梯度可以是沿着垂直于层的表面的方向。

[0147] 所述顺序沉积可以采用具有受控的周围环境的单个集成沉积系统,在所述周围环境中独立于集成沉积系统外部的外部环境来控制压力、温度和/或气体组成,并且基板在电致变色层、任选的离子传导层和对电极层的顺序沉积期间的任何时候都可能不会离开所述集成沉积系统。(在下文就图9A至图9E来更详细地描述维持受控的周围环境的集成沉积系统的实例)。所述气体组成可以通过受控的周围环境中的各种组分的部分压力来表征。受控的周围环境还可以按微粒数目或微粒密度来表征。在某些实施方案中,受控的周围环境含有每m^3少于350个微粒(尺寸是0.1微米或更大)。在某些实施方案中,受控的周围环境满足1000级洁净室(US FED STD 209E)或100级洁净室(US FED STD 209E)的要求。在某些实施方案中,受控的周围环境满足10级洁净室(US FED STD 209E)的要求。基板可以进入和/或离开满足1000级、100级或甚至10级要求的洁净室中的受控的周围环境。

[0148] 通常但不一定,这种制作方法集成至用于使用建筑玻璃作为基板来制造电致变色

窗的多步过程中,但方法不如此受限。可以使用本文所描述的一些或全部的操作和方法来制作电致变色镜和其它装置。关于用于制作电致变色窗的过程的其它详情在上文以引用方式并入的美国专利申请No.12/645,111中进行讨论。

[0149] 用于沉积电致变色堆叠的方法可以包括在基板上依序地沉积(i)阴极着色EC层、(ii)任选的IC层、和(iii)阳极着色CE层以形成堆叠,在所述堆叠中,(a)IC层将EC层与CE层间隔开,或(b)EC层与CE层彼此物理接触。所述方法可以在具有受控的周围环境的单个集成沉积系统中执行,在所述周围环境中独立于集成沉积系统外部的外部环境来控制压力和/或气体组成,并且基板在各种情况中在EC层、任选的IC层和CE层的顺序沉积期间的任何时候都可能不会离开所述集成沉积系统。在一个实施方案中,所述顺序沉积的层中的每一者是物理气相沉积的。一般来说,可以通过各种技术来沉积电致变色装置的层,包括物理气相沉积、化学气相沉积、等离子增强化学气相沉积和原子层沉积,仅列出少许。如本文中所使用术语物理气相沉积包括本领域中公认的PVD技术的整个范围,包括溅射、蒸发、切除等等。

[0150] 图5描绘了用于形成电致变色堆叠的过程720的一个实施方案。首先,在基板上沉积阴极着色EC层(过程722),接着可以沉积任选的IC层(过程724)(如上文所指出,在某些实施方案中,IC层被省去,因此过程724被省去),接着可以沉积异质的阳极着色CE层(过程726)。在一些情况中,可以用两个或更多个步骤来沉积异质CE层。举例来说,在CE层包括子层的情况下,可以在不同的过程/步骤中沉积所述子层中的每一者。相反次序的沉积也是实施方案,也就是说,其中先沉积CE层,接着是任选的IC层并且接着是EC层。在一个实施方案中,电致变色层、任选的离子传导层和对电极层中的每一者是固相层。在这些或其它实施方案中,电致变色层、任选的离子传导层和对电极层中的每一者可以仅包括无机材料。

[0151] 应理解,虽然某些实施方案是按照对电极层、离子导体层和电致变色层来进行描述,但是这些层中的任何一者或多者可以由一个或多个子层组成,所述子层可以具有不同的组成、尺寸、形态、电荷密度、光学性质等。另外,装置的层中的任何一者或多者可以具有分级组成或分级形态,其中所述组成或形态分别在层的厚度的至少一部分内变化。

[0152] 本文中的许多实施方案是在包括异质组成和/或形态的对电极层的情形中呈现。所描述的异质对电极层可以与包括具有不同的组成和/或形态的梯度和/或子层的其它层或区(例如,电致变色层、EC层与CE层接触的界面区等)结合使用。

[0153] 在一个实例中,氧、掺杂物或电荷载流子的浓度在给定层内变化,至少在制作所述层时。在另一个实例中,层的形态从结晶变化到无定形。可以选择此类分级组成或形态以影响装置的功能性质。在一些情况中,可以向所述堆叠添加额外层。在一个实例中,将散热层插入于一个或两个TCO层与EC堆叠之间。散热层由具有高导热性并且因此可以将热有效地散布在堆叠上的材料制成。

[0154] 此外,如上文所描述,某些实施方案的电致变色装置利用经由离子传导层在电致变色层与对电极层之间的离子移动。在一些实施方案中,这些离子(或其中性前驱体)随最终嵌入堆叠中的一个或多个层引入至堆叠中。此类层可以在堆叠中的其它层(例如,EC层、IC层、CE层)的沉积之前、期间和/或之后沉积。替代地(或另外地),一个或多个锂化步骤可以作为在为了沉积电极而执行的步骤之间发生的中间步骤来执行。举例来说,可以通过沉积第一子层、之后在其上沉积锂、并且接着最后沉积一个或多个额外子层来沉积对电极层。在一个实施方案中,沉积第一子层、任选地沉积闪镀层、之后沉积第二子层、之后进行锂化、

接着在第二子层上沉积第三子层。在另一个实施方案中,沉积第一子层、任选地沉积闪镀层,之后沉积第二子层,接着在第二子层上沉积第三子层,接着在第三子层上沉积锂。在一些实施方案中,在第三子层上沉积DMIL或覆盖层。

[0155] 在锂化之前和之后沉积的子层可以具有相同或不同的组成和/或形态。锂化还可以在单个子层的沉积期间执行,例如,所述子层的材料包括过量的锂,使得该子层的沉积提供(例如)足够用于电致变色装置堆叠的其余部分的锂。可以(例如)通过将锂与子层材料共同溅射或在子层材料已经包括锂的情况下来实现此结果。此类方法可以具有某些优点,诸如将锂与导电层的氧化铟锡(ITO)或其它材料更好地分离,这提高粘着性并防止非所要的副作用。

[0156] 在一些实施方案中,将所述离子与电致变色层、离子传导层和对电极层中的一者或多者同时地引入至堆叠中。在一个实施方案中,在使用锂离子的情况下,将锂(例如)与用于制造堆叠层中的一者或多者的材料一起溅射,或作为包括锂的材料的部分溅射(例如,通过采用氧化锂镍钨钽或另一种含锂材料的方法)。在一个实施方案中,经由溅射氧化锂硅铝靶来沉积IC层。在另一个实施方案中,将Li与硅铝共同溅射以便实现所要膜。

[0157] 再次参考图5中的过程722,在一个实施方案中,沉积电致变色层包括沉积WO_x,例如,其中x小于3.0并且至少约2.7。在此实施方案中,WO_x具有基本上非结晶的形态。在一些实施方案中,将电致变色层沉积至约200nm与700nm之间的厚度。在一个实施方案中,沉积电致变色层包括从含钨靶溅射钨。用于形成WO_x电致变色层的特定沉积条件在上文以引用方式并入的美国专利申请序列No.12/645,11中进一步讨论。

[0158] 应理解,虽然按从靶溅射来描述EC层的沉积,但是在一些实施方案中采用其它沉积技术。举例来说,可以采用化学气相沉积、原子层沉积等。如本领域的技术人员所知,这些技术中的每一者以及PVD具有其自己的、材料源形式。

[0159] 再次参看图5,操作724,一旦沉积EC层,便可以沉积任选的IC层。通过锂离子嵌入而工作的电致变色装置非常适合于建筑窗的苛刻条件。合适的锂离子导体层材料包括硅酸锂、硅酸铝锂、氧化锂、钨酸锂、硼酸铝锂、硼酸锂、硅酸锆锂、铌酸锂、硼硅酸锂、磷硅酸锂、氮化锂、氮氧化锂、氟化锂铝、锂磷氧氮(LiPON)、钛酸镧锂(LLT)、氧化锂钽、氧化锂锆、锂硅碳氧氮(LiSiCON)、磷酸钛锂、氧化锂锗钒、氧化锂锌锗以及允许锂离子从中经过同时具有高电阻(阻止电子从中移动通过)的其它陶瓷材料。用于在原位形成IC层的特定沉积条件在美国专利申请No.12/645,111和美国专利No.9,261,751中进一步讨论,以上各案在上文以引用方式并入。在某些实施方案中,沉积离子传导层包括将离子传导层沉积至约10nm与100nm之间的厚度。

[0160] 再次参看图5,操作726,在沉积任选的IC层之后,沉积阳极着色CE层。在省去IC层的一些实施方案中,操作726可以跟在操作722之后。如上文所描述,可以沉积阳极着色CE层以包括异质组成和/或形态。在各种情况中,操作726涉及沉积阳极着色对电极材料的两个或更多个子层。如上文所描述,这些子层中的一者可以是闪镀层。在这些或其它情况中,可以沉积对电极以包括分级组成。

[0161] 在一个实施方案中,沉积对电极层包括沉积氧化镍钨钽(NiWTaO)的层或子层。在特定实施方案中,沉积对电极层包括在含氧环境中溅射包括镍和/或钽中约30%(按重量计)至约70%的钨的靶以产生氧化镍钨钽的层(钽是由按适当组成的钨/镍/钽靶提供或由

另一个靶提供或通过另一个源(诸如蒸发钽源)提供)。在另一个实施方案中,靶是镍(和/或钽)中约40%与约60%之间的钨,在另一个实施方案中是镍(和/或钽)中约45%与约55%之间的钨,并且在又一个实施方案中是镍(和/或钽)中约51%的钨。

[0162] 在阳极着色对电极层包括NiWTaO的层或子层的某些实施方案中,可以使用许多沉积靶或靶组合来沉积NiWTaO材料。举例来说,可以使用镍、钨和钽的单独金属靶。在其它情况中,所述靶中的至少一者包括合金。举例来说,镍-钨的合金靶可以与金属钽靶一起使用。在另一种情况中,镍-钽的合金靶可以与金属钨靶一起使用。在另一种情况中,钨-钽的合金可以与金属镍靶一起使用。在又一种情况中,可以使用含有镍-钨-钽材料的合金靶。此外,所列靶中的任一者可以提供为氧化物。通常,溅射是在氧存在时发生,并且此类氧合并至材料中。替代地或除了含氧溅射气氛之外,还可以使用含氧的溅射靶。

[0163] 用于形成阳极着色对电极材料的溅射靶可以具有准许对电极层或子层按本文中描述的任何组成形成的组成。另外,如本文中描述,用于形成阳极着色对电极材料的溅射靶可以按准许材料按需要来形成的方式定位,例如以形成异质对电极层(例如,具有异质组成、异质形态、子层、分级组成等)。在使用单个溅射靶来形成NiWTaO材料的一个实例中,所述溅射靶可以具有与本文所公开的NiWTaO材料中的任一者的组成匹配的组成。在其它实例中,使用溅射靶的组合,并且组合靶的组成允许按本文所公开的NiWTaO组成(或其它对电极材料)中的任一者来进行沉积。

[0164] 在一个实施方案中,在形成CE(或其中子层)时使用的气体组成含有约30%与约100%之间的氧,在另一个实施方案中含有约75%与约100%之间的氧,在又一个实施方案中含有约95%与约100%之间的氧,在另一个实施方案中含有约100%的氧。在一个实施方案中,用于溅射CE靶的功率密度是在约2瓦特/cm^2与约50瓦特/cm^2之间(基于所施加的功率除以靶的表面积而确定);在另一个实施方案中是在约5瓦特/cm^2与约20瓦特/cm^2之间;并且在又一个实施方案中是在约8瓦特/cm^2与约10瓦特/cm^2之间;在另一个实施方案中是约8瓦特/cm^2。在一些实施方案中,被递送来实现溅射的功率是经由直流电(DC)提供。在其它实施方案中,使用脉冲DC/AC反应溅射。在使用脉冲DC/AC反应溅射的一个实施方案中,频率是在约20kHz与约400kHz之间,在另一个实施方案中是在约20kHz与约50kHz之间,在又一个实施方案中是在约40kHz与约50kHz之间,在另一个实施方案中是约40kHz。

[0165] 沉积站或室中的压力在一个实施方案中是在约1毫托与约50毫托之间,在另一个实施方案中是在约20毫托与约40毫托之间,在另一个实施方案中是在约25毫托与约35毫托之间,在另一个实施方案中是约30毫托。在一些情况中,以(例如)氩和氧来溅射氧化镍钨NiWO陶瓷靶。在一个实施方案中,NiWO是在约15%(原子的)Ni与约60% Ni之间;在约10% W与约40% W之间;以及在约30% O与约75% O之间。在另一个实施方案中,NiWO是在约30%(原子的)Ni与约45% Ni之间;在约10% W与约25% W之间;以及在约35%O与约50% O之间。在一个实施方案中,NiWO是约42%(原子的)Ni、约14% W和约44% O。在另一个实施方案中,沉积对电极层包括将对电极层沉积至在约150nm与350nm之间的厚度;在又一个实施方案中是约200nm至约250nm厚。上述条件可以彼此以任何组合来使用以实现异质对电极层的沉积。

[0166] 用于形成CE层的每一部分的溅射工艺可以利用一个或多个溅射靶。可以使用不同的溅射靶来形成各种CE材料。一般来说,用于形成CE层的溅射靶包括将存在于所沉积CE层

中的元素(其中氧任选地是在靶自身中提供和/或通过溅射气体提供)。在一些情况中,CE层的元素全部一起在单个靶中提供。在其它情况中,CE层中除氧之外的所有元素一起在单个靶中提供。在其它情况中,不同的溅射靶可以包括不同材料,并且所述靶可以一起使用以形成所要CE材料。本文中关于溅射靶的大部分讨论是在形成NiWTaO材料的情形中进行。然而,本文中的教导适用于形成所公开材料中的任一者,只要所提供的靶包括按适当组成的适当元素。

[0167] 在使用一个溅射靶来形成NiWTaO的层的一个实例中,靶可以包括镍、钨和钽。在一些情况中,溅射靶还包括氧。在一些情况中,可以提供多个靶,其中所述靶的组成彼此相同或不同。在一个实例中,在形成NiWTaO层的情形中,可以在单独靶中提供镍、钨和钽材料中的至少一者。类似地,在使用一个溅射靶来形成NiWO的层的情况下,靶可以包括镍和钨,任选地具有氧。镍和钨也可以在单独靶中提供。可以使用一个或多个靶来类似地沉积其它CE材料,所述靶可以具有彼此相同或不同的组成。

[0168] 溅射靶可以包括栅格或其它重叠形状,其中所述栅格的不同部分包括不同的相关材料(例如,在形成NiWTaO层或子层的情形中,所述栅格的某些部分可以包括元素镍、元素钨、元素钽、镍-钨合金、镍-钽合金和/或钨-钽合金)。在一些情况中,溅射靶可以是相关材料的合金(例如,在形成NiWTaO层或子层的情形中,镍、钨和钽中的两者或更多者可以提供为合金)。在使用两个或更多个溅射靶的情况下,每一溅射靶可以包括相关材料中的至少一者(例如,在形成NiWTaO层或子层的情形中,至少一种元素和/或合金形式的镍、钨和/或钽可以存在于每一靶中,其中的任一者可以以氧化物形式提供)。溅射靶在一些情况中可以重叠。在一些实施方案中,溅射靶还可以旋转。如所指出,对电极层通常是氧化物材料。氧可以作为溅射靶和/或溅射气体的一部分来提供。在某些情况中,溅射靶是基本上纯金属,并且溅射是在氧存在的情况下进行以形成氧化物。

[0169] 在一个实施方案中,为了正规化CE层的沉积速率,使用多个靶以便避免需要过高的功率(或对所要工艺条件的其它不当调整)来提高沉积速率。在一个实施方案中,CE靶(阴极或源)与基板表面之间的距离是在约35mm与约150mm之间;在另一个实施方案中是在约45mm与约130mm之间;以及在另一个实施方案中是在约70mm与约100mm之间。

[0170] 如所指出,在一些情况中可以使用一个或多个旋转靶。在各种情况中,旋转靶可以包括内部磁铁。图6A呈现了旋转靶900的视图。在旋转靶900内部设有磁铁902,所述磁铁(在对靶供应适当电力时)使材料在溅射锥体906(溅射锥体有时也被称作溅射等离子)中从靶表面904溅射出。磁铁902可以沿着溅射靶900的长度延伸。在各种实施方案中,磁铁902可以被定向成向外径向地延伸,使得所得溅射锥体906沿着垂直于靶的表面904的方向(所述方向是沿着溅射锥体906的中心轴进行测量,所述中心轴通常对应于溅射锥体906的平均方向)从溅射靶900散发。溅射锥体906在从上面观看时可以是v形的,并且可以沿着靶900的高度(或磁铁902的高度,如果不与靶900的高度相同的话)延伸。旋转靶900内部的磁铁902可以是固定的(即,尽管靶900的表面904旋转,但是靶900内的磁铁902不旋转),使得溅射锥体906也是固定的。溅射锥体906中描绘的小圆圈/点代表从溅射靶900散发的所溅射材料。旋转靶在需要时可以与其它旋转靶和/或平面靶结合。

[0171] 在一个实例中,使用两个旋转靶来沉积NiWTaO阳极着色CE层(或阳极着色CE层内的子层):包括镍和钨的第一靶和包括钽的第二靶(任一者或两者任选地呈氧化物形式)。图

6B呈现了用于以此方式沉积阳极着色层或子层的沉积系统的自上而下的视图。镍钨靶910和钽靶912各自包括内部磁铁914。磁铁914朝向彼此成角,使得来自镍钨靶910和钽靶912的溅射锥体916和918分别重叠。图6B还示出了从靶910和912前面经过的基板920。如所示,溅射锥体916和918紧密地重叠,其中它们撞击基板920。在一些实施方案中,来自各种溅射靶的溅射锥体可以彼此紧密地重叠(例如,当在基板上沉积时仅单个溅射锥体到达的非重叠区域小于任一溅射锥体到达的总区域的约10%,例如小于约5%)。在其它实施方案中,溅射锥体可以彼此偏离更大程度,使得溅射锥体中的任一者或两者具有是任一溅射锥体到达的总区域的至少约10%(例如至少约20%、或至少约30%、或至少约50%)的非重叠区域。

[0172] 在也是在形成NiWTaO CE层(或子层)的情形中提出的、与图6B中所示的实施方案类似的实施方案中,一个溅射靶是钨,而另一个是镍与钽的合金(任一个或两个靶任选地呈氧化物形式)。类似地,一个溅射靶可以是镍,而另一个可以是钨与钽的合金(任一个或两个靶任选地呈氧化物形式)。在相关实施方案中,使用三个溅射靶:钽靶、镍靶和钨靶(其中任一者可以任选地呈氧化物形式)。来自所述三个靶中的每一者的溅射锥体可以视情况地通过使磁铁成角而重叠。此外,可以使用屏蔽、格栅和/或其它额外等离子整形元件来帮助产生适当的等离子混合物以形成NiWTaO。类似地,在其它阳极着色对电极材料的情形中,可以使用包括元素金属、合金和/或氧化物的靶的任何组合,假定所述靶包括将合并至正形成的相关层或子层中的材料(除氧之外)。

[0173] 各种溅射靶设计、定向和实现方式在上文以引用方式并入的美国专利No.9,261,751中进一步讨论。

[0174] 从溅射靶溅射出的材料的密度和定向/形状取决于各种因素,包括(例如)用以产生溅射等离子的磁场形状和强度、压力和功率密度。相邻的靶之间的距离以及每一靶与基板之间的距离也可能会影响溅射等离子如何混合以及所得材料如何沉积在基板上。

[0175] 在某些实施方案中,提供两种不同类型的溅射靶来沉积电致变色堆叠中的单个层或子层:(a)主溅射靶,它将材料溅射至基板上,和(b)辅溅射靶,它将材料溅射至主溅射靶上。主和辅溅射靶可以包括在所沉积的层中实现所要组成的金属、金属合金和金属氧化物的任何组合。在一个特定实例中,在NiWTaO对电极材料的情形中,主溅射靶包括镍与钨的合金,而辅溅射靶包括钽。在另一个实例中,主溅射靶包括钽,而辅溅射靶包括镍与钨的合金。这些溅射靶可以一起使用来沉积NiWTaO阳极着色层(或子层)。还可以视情况地使用合金(例如,镍-钽、钨-钽和其它金属的合金)和金属(例如,镍、钨和其它金属)的其它组合来形成NiWTaO或其它所要材料。任何溅射靶都可以以氧化物的形式提供。

[0176] 在使用主与辅溅射靶时,许多不同的设置是可能的。图7A和图7B呈现了用于沉积多组分阳极着色对电极材料的沉积站的一个实施方案的自上而下的视图。虽然是在沉积对电极材料的特定情形中呈现,但是本文所讨论的溅射靶配置可以用于沉积电致变色堆叠中的任何材料,只要靶具有用以沉积堆叠中的所要材料的适当组成。提供主溅射靶1001和辅溅射靶1002,其各自具有内部磁铁1003。在此实例中每一溅射靶都是旋转溅射靶,但是也可以使用平面或其它形状的靶。所述靶可以在相同方向上或在相反方向上旋转。如图7A中所示,当在所述两个靶之间不存在基板1004时,辅溅射靶1002将材料溅射至主溅射靶1001上。这样将来自辅溅射靶1002的材料沉积至主溅射靶1001上。接着,如图7B中所示,在基板1004移动至两个靶之间的位置中时,从辅溅射靶1002溅射停止,而从主溅射靶1001溅射至基板

1004上开始。

[0177] 当材料从主溅射靶1001溅射出并沉积至基板1004上时,所沉积的材料包括分别源自主和辅溅射靶1001和1002的材料。实际上,这种方法涉及在主溅射靶1001上混杂的溅射靶表面的原位形成。这种方法的一个优点是在主溅射靶1001的表面上周期性地沉积来自辅溅射靶1002的材料的闪光涂层。接着将所述混杂的材料一起递送至基板1004。在特定实例中,在形成NiWTaO对电极材料的情形中,主和辅溅射靶中的每一者可以包括钽、钨、镍和/或其合金(任选地呈氧化物形式)的任何组合。

[0178] 在图7C中所示的相关实施方案中,辅溅射靶1022位于主溅射靶1021后面,并且基板1024从主溅射靶1021前面经过,使得它不会阻挡两个靶1021与1022之间的视线。溅射靶中的每一者可以包括磁铁1023。在此实施方案中,不需要周期性地停止从辅溅射靶1021溅射至主溅射靶1022上。而是,此类溅射可以连续地发生。在主溅射靶1021位于基板1024与辅溅射靶1022之间(例如,在辅溅射靶1022与基板1024之间没有视线)的情况下,主溅射靶1021将旋转,使得沉积至主溅射靶1021上的材料可以溅射至基板1024上。在辅溅射靶1022的设计上有更多灵活性。在相关实施方案中,辅溅射靶可以是平面的或其它非旋转靶。在使用两个旋转靶的情况下,所述靶可以在相同方向上或在相反方向上旋转。

[0179] 在类似实施方案中,可以用另一个辅材料源来替代辅溅射靶(例如,图7A-7C中的辅靶)。辅材料源可以经由除溅射之外的方式将材料提供至主溅射靶。在一个实例中,辅材料源将蒸发材料提供至主溅射靶。蒸发材料可以是所沉积的层的任何组分。在各种实例中,蒸发材料是元素金属或金属氧化物。蒸发材料的特定实例包括钽、钨和镍,钽、钨和镍可以用于形成NiWTaO阳极着色对电极材料。在一个实施方案中,将元素钽蒸发至包括镍和钨的混合物和/或合金的主溅射靶上。还可以以此方式提供其它材料以形成其它组成的层或子层。在辅材料源提供蒸发材料的情况下,辅材料源可以相对于主溅射靶和基板设于任何位置处。在一些实施方案中,设有辅材料源,使得其在主溅射靶后面并且主要沉积于主溅射靶上,与图7C中所示的设置很像。

[0180] 在使用主与辅溅射靶的情况下,可以在与主溅射靶的电位(其已经是阴极的)相比为阴极的电位下操作辅溅射靶。替代地,可以独立地操作所述靶。此外,不管相对靶电位如何,从辅靶喷出的中性化学种将沉积于主靶上。中性原子将是束流的部分,并且不管相对电位如何,其都将会沉积于阴极主靶上。

[0181] 在各种实施方案中,可以使用反应性溅射来沉积电致变色堆叠中的一种或多种材料。图8是示出了在固定的功率下从溅射靶溅射沉积的速率随氧浓度而变的图。如图8中所示,存在与靶已暴露于和/或在其中操作的氧浓度分布有关的强滞后效应。举例来说,在从低的氧浓度开始并且增加至较高的氧浓度时,沉积速率保持相当高,直到氧浓度达到溅射靶形成不能从靶足够快速地移除的氧化物的程度为止。此时,沉积速率下降,并且溅射靶实质上形成金属氧化物靶。在所有其它条件都相同的情况下,氧化物靶的沉积速率一般远远低于金属靶的沉积速率。图8中的相对较高沉积速率的区对应于金属沉积方式,而相对较低沉积速率的区对应于金属氧化物沉积方式。当靶一开始暴露于高的氧浓度/在高的氧浓度下操作接着暴露于相对较低的浓度/在相对较低的浓度下操作时,沉积速率保持相当低,直到氧浓度达到沉积速率跃至较高水平的程度为止。如图8中所示,这些改变发生时的氧浓度取决于氧浓度是增加还是减少而为不同的。方式改变发生时的确切氧浓度可以通过改变靶

功率密度和内部磁铁1003的磁强来控制。举例来说,如果一个靶从表面溅射金属原子的实质上较高的束流(由于较高的功率和/或磁强),那么与溅射金属原子的极低束流的靶相比,所述靶将可能保持为金属沉积方式。可以使用此类滞后效应来促进沉积过程。

[0182] 在使用两个或更多个溅射靶来沉积电致变色堆叠中的材料的某些实施方案中,一个靶可以按金属沉积方式操作,而另一靶可以按金属氧化物沉积方式操作。通过随时间过去控制靶功率密度、内部磁铁1003的磁强和每一靶所暴露于的/在其中操作的气氛,可以同时按这些方式中的两者操作。在一个实例中,使第一镍钨靶暴露于相对较低浓度的氧并且接着将它带至中级浓度的氧,使得它按金属沉积方式操作。使第二钽靶暴露于相对较高浓度的氧并且接着将它带至中级浓度的氧,使得它按金属氧化物沉积方式操作。接着可以将两个靶带到一起,仍使它们暴露于中级的氧浓度,其中它们用于按两种方式(第一靶继续按金属沉积方式操作而第二靶继续按金属氧化物沉积方式操作)将材料沉积至基板上。

[0183] 在许多情况中可能不需要使每一靶曝露于不同气氛中。除了不同的历史氧暴露之外的其它因素可能会导致靶按不同的沉积方式操作。举例来说,由于靶中的不同材料,靶可能会具有不同的滞后曲线。因而,靶可以能够按不同的方式操作,即便它们在历史上暴露于相同的大气中氧的条件和在相同的大气中氧的条件下操作。另外,施加于每一靶的功率的量可以显著地影响每一靶所经历的沉积方式。因此,在一个实例中,由于施加于每一靶的不同功率,一个靶是按金属沉积方式操作,而另一靶是按金属氧化物沉积方式操作。这种方法可能更容易,因为不需要将靶彼此分离使得它们可以暴露于不同的氧浓度下。使靶在滞后曲线中的不同点处操作的一个优点是可以密切地控制所沉积材料的组成。

[0184] 应理解,虽然沉积操作的次序在图5中被描绘为第一EC层、第二IC层和最后是CE层,但是在各种实施方案中所述次序可以颠倒。换句话说,当如本文中所描述叙述了堆叠的层的“顺序”沉积时,希望涵盖以下“反向”顺序,即,第一CE层、第二IC层和第三EC层,以及上文描述的“正向”顺序。正向与反向顺序都可以起到可靠的高质量电致变色装置的作用。另外,应理解,用于沉积本文所述的各种EC、IC和CE材料的所述条件不限于沉积此类材料。在一些情况中,可以在相同或类似的条件下沉积其它材料。此外,在某些情况中,IC层可以被省去。另外,在一些实施方案中可以采用非溅射沉积条件来形成与本文中描述的那些材料相同或类似的所沉积材料。

[0185] 由于EC层和CE层中的每一者可以稳妥地保持的电荷的量改变,因此取决于所使用的材料,可以视情况地控制所述层中的每一者的相对厚度以匹配容量。在一个实施方案中,电致变色层包括氧化钨并且对电极包括氧化镍钨钽(在对电极层或子层中提供),并且电致变色层的厚度与对电极层的厚度的比是在约1.7:1与2.3:1之间或在约1.9:1与2.1:1之间(其中约2:1是特定实例)。

[0186] 如所提到,EC堆叠是在集成沉积系统中制作的,其中基板在所述堆叠的制作期间的任何时候都不会离开所述集成沉积系统。在一个实施方案中,第二TCO层也是使用所述集成沉积系统来形成,其中基板在EC堆叠和TCO层的沉积期间不会离开所述集成沉积系统。在一个实施方案中,所有的层都是在集成沉积系统中沉积,其中基板在沉积期间不会离开所述集成沉积系统;也就是说,在一个实施方案中,基板是玻璃板,并且夹在第一与第二TCO层之间的包括EC层、任选的IC层和CE层的堆叠是在所述玻璃上制作,其中所述玻璃在沉积期间不会离开所述集成沉积系统。在此实施方案的另一实现方式中,基板是玻璃,具有在进入

集成沉积系统中之前沉积的扩散屏障。在另一个实现方式中,基板是玻璃,并且夹在第一与第二TCO层之间的包括EC层、任选的IC层和CE层的堆叠全是沉积在所述玻璃上,其中所述玻璃在沉积期间不会离开所述集成沉积系统。

[0187] 如上文所提到,在EC、CE和/或IC层在基板上形成时,锂可以随EC、CE和/或IC层一起提供。这可能涉及(例如)锂与给定层的其它材料(例如,钨和氧,在一些情况中视情况地具有额外或不同的元素)一起共同溅射。在某些实施方案中,锂是经由单独的过程递送并且允许扩散或以其它方式合并至EC、CE和/或IC层中。在一些实施方案中,电致变色堆叠中的仅单个层被锂化。举例来说,在一些实例中,仅阳极着色CE层(或其中的子层)被锂化。在其它情况中,仅阴极着色EC层被锂化。在又一些其它情况中,仅IC层被锂化。在其它实施方案中,EC层、IC层和CE层(包括子层)中的两者或更多者被锂化。用于锂化的特定条件在上文以引用方式并入的美国专利申请No.12/645,111中进一步讨论。

[0188] 在一些实施方案中,电致变色堆叠包括与电致变色层直接物理接触的对电极层或子层,两者之间没有离子传导层。在一些此类情况中,电致变色层和/或对电极层可以包括与这些层的其它者接触的富氧部分(例如,在各种情况中,为富氧子层或分级层的富氧部分)。所述富氧部分可以包括具有比电致变色层和/或对电极层的其余部分中高的氧浓度的电致变色材料或对电极材料。根据此类设计制作的电致变色装置在2010年4月30日提交的美国专利No.8,300,298中进一步讨论和描述,所述专利在上文以引用方式并入。

[0189] 在所公开实施方案的一个方面中,提供一种制作电致变色装置的方法,所述方法包括:沉积电致变色层,所述电致变色层包括阴极着色电致变色材料;以及通过以下步骤沉积对电极层:沉积第一阳极染色子层,所述第一阳极染色子层包括$Ni_aW_bA_cO_d$,其中a、b和d大于零;沉积第二阳极染色子层,所述第二阳极染色子层包括$Ni_eW_fB_gO_h$,其中e、f和h大于零,其中c和g中的至少一者大于零,并且其中A和B中的每一者在存在时独立地选自由以下各者组成的组:银(Ag)、铝(Al)、砷(As)、金(Au)、硼(B)、钡(Ba)、铍(Be)、铋(Bi)、钙(Ca)、镉(Cd)、铈(Ce)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、铕(Eu)、铁(Fe)、镓(Ga)、钆(Gd)、锗(Ge)、铪(Hf)、汞(Hg)、铟(In)、铱(Ir)、镧(La)、镁(Mg)、锰(Mn)、钼(Mo)、铌(Nb)、钕(Nd)、锇(Os)、镤(Pa)、铅(Pb)、钯(Pd)、镨(Pr)、钷(Pm)、钋(Po)、铂(Pt)、镭(Ra)、铼(Re)、铑(Rh)、钌(Ru)、锑(Sb)、钪(Sc)、硒(Se)、硅(Si)、钐(Sm)、锡(Sn)、锶(Sr)、钽(Ta)、铽(Tb)、锝(Tc)、碲(Te)、钍(Th)、钛(Ti)、铊(Tl)、铀(U)、钒(V)、钨(W)、钇(Y)、锌(Zn)和锆(Zr);以及锂化对电极层的一个或多个阳极染色子层,其中所述第一阳极染色子层位于所述电致变色层与所述第二阳极染色子层之间,并且其中所述第一和第二阳极染色子层具有不同组成。可以制作电致变色装置以包括本文中描述的材料/材料组合/结构中的任一者。

[0190] 如上文所提及,在某些实施方案中,电致变色堆叠的制作是在集成沉积系统中进行。此类集成系统可以允许在不破坏真空的情况下沉积堆叠中的各种层。在其它情况中,可以通过需要从受保护的真空环境中移除的工艺来沉积堆叠中的一个或多个层。举例来说,在一些情况中,使用物理气相沉积在真空下在基板上沉积一个或多个层(例如阴极着色EC层),接着将基板从真空移除并且使用溶胶-凝胶(或其它非真空)工艺来沉积离子导体层,并且接着基板返回至真空环境以沉积阳极着色对电极层。溶胶-凝胶工艺涉及从小分子产生固体材料。将单体转化成胶体溶液,所述胶体溶液充当离散微粒的集成网络或网络聚合物的前驱体。可以沉积的离子导体材料的实例包括(例如)硅酸盐基结构、硅酸锂、硅酸铝

锂、硼酸铝锂、硼酸锂、硅酸锂锆、铌酸锂、硼硅酸锂、磷硅酸锂、氮化锂、氟化铝锂以及其它此类锂基陶瓷材料、硅石、或氧化硅、二氧化硅和氧化钽。

[0191] 多步热化学调节

[0192] 一旦沉积堆叠,装置便可以经历多步热化学调节(MTC)过程。在装置是在本身不具有单独离子传导层的情况下沉积的实施方案中,此调节过程可以促进所述装置内离子传导区的形成。MTC过程在上文以引用方式并入的美国专利申请No.12/645,111中进一步描述。

[0193] 在某些实施方案中,可以使用不同的过程流程来制作电致变色装置。替代过程流程在2014年6月4日提交并且发明名称为"THIN-FILM DEVICES AND FABRICATION"的美国专利申请No.14/362,863中进一步讨论,所述申请以全文引用的方式并入本文中。

[0194] 集成沉积系统

[0195] 如上文所阐释,可以采用集成沉积系统来在(例如)建筑玻璃上制作电致变色装置。如上文所描述,使用电致变色装置来制造IGU,所述IGU又用于制造电致变色窗。术语"集成沉积系统"表示用于在光学透明和半透明的基板上制作电致变色装置的设备。所述设备具有多个站,其各自负责特定单元操作,例如沉积电致变色装置的特定组件(或组件的部分),以及此类装置或其部分的清洁、蚀刻和温度控制。所述多个站充分集成,使得在上面制作电致变色装置的基板可以从一个站传递至下一个站而不会暴露于外部环境下。集成沉积系统是在所述系统内部具有受控的周围环境的情况下工作,其中所述处理站位于所述环境中。充分集成的系统实现了对所沉积的层之间的界面质量的更好控制。界面质量是指除了其它因素之外层之间的粘着质量和界面区中污染物的缺少。术语"受控的周围环境"表示与外部环境(诸如开放的大气环境或清洁室)间隔开的密封环境。在受控的周围环境中,独立于外部环境中的条件来控制压力和气体组成中的至少一者。一般来说但不一定,受控的周围环境具有低于大气压力的压力;例如,至少部分真空。受控的周围环境中的条件可以在处理操作期间保持恒定或者可以随时间而变化。举例来说,可以在受控的周围环境中在真空下沉积电致变色装置的层,并且在所述沉积操作结束时,可以用吹扫气体或试剂气体来回填所述环境,并且压力增加至(例如)大气压力以便在另一站处进行处理,并且接着重新建立真空以便进行下一个操作等等。

[0196] 在一个实施方案中,所述系统包括多个沉积站,所述沉积站连续地对齐并互连并且可操作以将基板从一个站传递至下一个站而不会使基板暴露于外部环境下。所述多个沉积站包括(i)含有用于沉积阴极着色电致变色层的一个或多个靶的第一沉积站;(ii)含有用于沉积离子传导层的一个或多个靶的第二(任选的)沉积站;以及(iii)含有用于沉积对电极层的一个或多个靶的第三沉积站。在某些情况中第二沉积站可以被省去。举例来说,所述设备可以不包括用于沉积单独的离子导体层的任何靶。

[0197] 另外,可以在两个或更多个站中沉积堆叠中的任一层。举例来说,在沉积对电极以包括两个或更多个子层的情况下,可以在不同的站中沉积所述子层中的每一者。替代地或另外地,可以在同一个站内,在一些情况中在同一个站中使用不同的靶,来沉积一层内的两个或更多个子层。在一个实例中,对电极是在单个站中沉积并且包括不同组成的子层(例如,NiWO子层和一个或多个NiWTaO子层,但是还可以使用其它材料组合)。可以在所述站的不同部分处设有不同组成的靶以按需要来沉积所述子层。在另一个实例中,可以在两个站中沉积对电极,沉积第一对电极材料(例如,NiWO或另一种阳极着色对电极材料)的第一子

层(例如,薄闪镀层)的第一站和沉积第二(或额外)对电极材料的一个或多个额外子层(例如,NiWTaO或另一种阳极着色对电极材料的一个或多个子层)的第二站。在另一个实施方案中,设有专用站来沉积具有不同组成的每一层或子层。举例来说,可以设有第一站来沉积具有第一组成(例如,NiWO)的第一子层,可以设有第二站来沉积具有第二组成(例如,包括约7%钽的NiWTaO)的第二子层,并且可以设有第三站来沉积具有第三组成(例如,包括约14%钽的NiWTaO)的第三子层。

[0198] 所述系统还包括控制器,所述控制器含有用于以在基板上依序地沉积(i)电致变色层、(ii)(任选的)离子传导层和(iii)对电极层(如本文中所描述)以形成堆叠的方式将基板传递通过所述多个站的程序指令。在一个实施方案中,所述多个沉积站可操作以将基板从一个站传递至下一个站而不会破坏真空。在另一个实施方案中,所述多个沉积站被配置以在建筑玻璃基板上沉积电致变色层、任选的离子传导层和对电极层。在另一个实施方案中,所述集成沉积系统包括可操作以在处于所述多个沉积站中时将建筑玻璃基板以垂直定向固持的基板固持器和输送机构。在又一个实施方案中,所述集成沉积系统包括用于在外部环境与所述集成沉积系统之间传递基板的一个或多个装载腔。在另一个实施方案中,所述多个沉积站包括用于沉积选自由阴极着色电致变色层、离子传导层和阳极着色对电极层组成的组中的层的至少两个站。

[0199] 在一些实施方案中,所述集成沉积系统包括一个或多个锂沉积站,所述锂沉积站各自包括含锂的靶。在一个实施方案中,所述集成沉积系统含有两个或更多个锂沉积站。在一个实施方案中,所述集成沉积系统具有用于在操作期间将个别处理站彼此隔离的一个或多个隔离阀。在一个实施方案中,所述一个或多个锂沉积站具有隔离阀。在本文件中,术语“隔离阀”表示在所述集成沉积系统中用以将在一个站处进行的沉积或其它处理与在其它站处的处理隔离的装置。在一个实例中,隔离阀是在集成沉积系统内的在沉积锂时接合的物理(固体)隔离阀。实际的物理固体阀可以用于将锂沉积与集成沉积系统中的其它处理或站完全或部分地隔离(或屏蔽)。在另一个实施方案中,隔离阀可以是气体刀或屏蔽,例如,氩气或其它惰性气体的部分压力从锂沉积站与其它站之间的区域上面经过以阻止离子流动至其它站。在另一个实例中,隔离阀可以是锂沉积站与其它处理站之间的抽空区,使得进入所述抽空区的锂离子或来自其它站的离子被移除至(例如)废液流而不是污染邻近的处理。这(例如)经由集成沉积系统的锂化站中的差压经由受控的周围环境中的流体动力学来实现,使得锂沉积与集成沉积系统中的其它处理充分地隔离。此外,隔离阀不限于锂沉积站。

[0200] 图9A示意性地描绘了根据某些实施方案的集成沉积系统800。在此实例中,系统800包括用于将基板引入至所述系统中的进样装载腔802和用于将基板从所述系统移除的出样装载腔804。所述装载腔允许基板引入和移出所述系统而不会扰动所述系统的受控的周围环境。集成沉积系统800具有模块806,所述模块具有多个沉积站;EC层沉积站、IC层沉积站和CE层沉积站。从最广泛的意义上说,集成沉积系统不需要具有装载腔,例如,模块806可以独自用作集成沉积系统。举例来说,可以将基板载入模块806中,建立受控的周围环境并接着将基板传递通过所述系统内的各种站进行处理。集成沉积系统内的个别站可以含有加热器、冷却器、各种溅射靶和用以移动它们的构件、RF和/或DC电源和电力递送机构、蚀刻工具(例如等离子蚀刻)、气体源、真空源、辉光放电源、过程参数监测器和传感器、机器人、

电源供应器等等。

[0201] 图9B以透视图并且更详细地描绘了集成沉积系统800的区段(或简化版本),包括内部的切开视图。在此实例中,系统800是模块化的,其中进样装载腔802和出样装载腔804连接至沉积模块806。存在用于载入(例如)建筑玻璃基板825的进口810(装载腔804具有对应的出口)。基板825由托板820支撑,所述托板沿着轨道815行进。在此实例中,托板820经由悬挂而通过轨道815支撑,但是托板820还可以支撑在位于设备800的底部附近的轨道或(例如)位于设备800的顶部与底部中间的轨道的顶上。托板820可以向前和/或向后平移(如通过双箭头所指示)通过系统800。举例来说,在锂沉积期间,基板可以在锂靶830前面前后移动,致使多次经过以便实现所要锂化。托板820和基板825取基本上垂直的定向。基本上垂直的定向不是限制性的,但是它可以帮助防止缺陷,因为可能(例如)由来自溅射的原子的成团产生的颗粒物将倾向于屈从于重力并且因此不会沉积在基板825上。此外,因为建筑玻璃基板倾向于较大,所以基板在横穿集成沉积系统的站时的垂直定向实现了对较薄的玻璃基板的涂布,因为下垂方面的问题较少,而这是较厚的热玻璃中会发生的。

[0202] 靶830(在这种情况中是圆柱形靶)被定向成基本上平行于基板表面并且在基板表面的前面,沉积将在所述基板表面处发生(为方便起见,此处不描绘其它溅射构件)。基板825在沉积期间可以平移经过靶830,和/或靶830可以在基板825前面移动。靶830的移动路径不限于沿着基板825的路径平移。靶830可以沿着穿过其长度的轴线旋转、沿着基板的路径(向前和/或向后)平移、沿着垂直于基板的路径的路径平移、在与基板825平行的平面中按圆形路径移动等。靶830不需要是圆柱形的,它可以是平面的或用于沉积具有所要性质的所要层所需的任何形状。此外,在每一沉积站中可以有一个以上靶,和/或靶可以取决于所要工艺而从站移动至站。

[0203] 集成沉积系统800还具有在所述系统内建立和维持受控的周围环境的各种真空泵、进气口、压力传感器等等。这些组件没有被示出,但会是本领域的一般技术人员了解的。例如经由计算机系统或其它控制器(在图9B中由LCD和键盘表示)835来控制系统800。本领域的一般技术人员将了解,本文中的实施方案可以采用涉及存储在一个或多个计算机系统中或通过一个或多个计算机系统传送的数据的各种过程。实施方案还涉及用于执行这些操作的设备、此类计算机和微控制器。可以采用这些设备和过程来沉积本文中的方法和被设计成实现它们的设备的电致变色材料。控制设备可以是为了所要求的目的而特别建构的,或者它可以是通用计算机,所述通用计算机是通过存储于所述计算机中的计算机程序和/或数据结构选择性地激活或重新配置。本文中呈现的过程并未固有地与任何特定计算机或其它设备相关。明确地说,各种通用机器可以与根据本文中的教导编写的程序一起使用,或者建构更专门化的设备来进行和/或控制所需的方法和过程可能是更方便的。

[0204] 如所提到,集成沉积系统的各种站可以是模块化的,但是一旦被连接,则形成连续的系统,其中建立并维持受控的周围环境以便在所述系统内的各种站处处理基板。图9C描绘了集成沉积系统800a,它类似系统800,但是在此实例中所述站中的每一者是模块化的,具体来说是EC层站806a、任选的IC层站806b和CE层站806c。在类似实施方案中,IC层站806b被省去。模块化形式不是必需的,但是它是方便的,因为取决于需要,可以根据定制需要和新兴的工艺进步来组装集成沉积系统。举例来说,可以在相关位置处插入锂沉积站(未图示)以按需要为各种层和子层提供锂。

[0205] 图9D示出了集成沉积系统800d的实施方案。在此实施方案中,集成沉积系统800d包括进样装载腔802、用于沉积阴极着色电致变色材料的子层的两个站850和851、用于沉积阳极着色对电极材料的子层的两个站852和853、以及出样装载腔804。阴极着色电致变色材料的第一子层是在站850中沉积。阴极着色电致变色材料的第二子层是在站851中沉积,并且在某些情况中可以是在站850中沉积的电致变色材料的富氧形式。在此实施方案中,不存在用于沉积离子导体层的单独站。在沉积电致变色材料的第二子层之后,可以在站852中沉积阳极着色对电极材料的第一子层。所述第一子层可以是闪镀层,(例如)如本文中所描述由NiWO或另一种阳极着色材料制成。接下来,可以在站853中沉积阳极着色对电极材料的第二子层。如本文中所描述,此层可以具有任何组成,并且在一个实施方案中是NiWTaO。在各种情况中,第二CE层站853(或被配置用于沉积CE材料的任何其它站)被配置用于沉积具有分级组成的子层。

[0206] 图9E示出集成沉积系统800e的额外实施方案。此实施方案与图9D中所示的实施方案类似,并且为了简洁起见,将仅描述差异。在图9E的沉积系统中,在第二对电极站853之后包括锂化站854。在类似实施方案中,可以设有额外锂化站。另外,所述锂化站可以位于图9E中所示的多对站之间,例如,在站850与851之间、在站851与852之间、在站852与853之间、在站853之间、和/或在站855与856之间。

[0207] 另外,在锂化站854之后包括覆盖层站855。可以使用覆盖层站855来沉积覆盖层。覆盖层被界定为添加至电致变色装置中在EC层或CE层与TCO之间的层。在一些实施方案中,覆盖层是阳极着色材料。举例来说,在一些情况中,覆盖层包括与对电极层的子层中的一者或多者中的阳极着色材料相同的元素(例如,覆盖层可以包括存在于第一子层、第二子层等中的相同元素)。在一个实例中,覆盖层由NiWO制成,其中覆盖层中NiWO的组成可以与所述装置中别处(例如,在对电极层的第一子层中)使用的NiWO的组成相同或不同。在另一个实例中,覆盖层可以由NiWTaO、NiWSnO、NiWNbO、或另一种阳极着色对电极材料制成,其中覆盖层的组成可以与所述装置的其它部分中(例如,在对电极层的第二子层中)使用的此材料的组成相同或不同。虽然覆盖层可以由阳极着色材料制成,但是在各种实施方案中,此覆盖层在完成装置中不会展现出电致变色行为。在某些实施方案中,覆盖层可以具有约1×10^{10}欧姆-cm与5×10^{10}欧姆-cm之间的电阻率。集成沉积系统800e还包括用于沉积透明导电氧化物(TCO)的层的站856。在一些实施方案中,此层可以是氧化铟锡(ITO)。

[0208] 集成沉积系统(诸如图9A-9E中所示的那些)还可以具有用于在EC堆叠上沉积TCO层的TCO层站(未示出于图9A-9D中)。取决于工艺要求,可以向集成沉积系统添加额外站,例如,用于加热/退火过程、清洁过程、激光刻写、旋转过程、覆盖层、缺陷减轻绝缘层(DMIL)、MTC等的站。

[0209] 虽然已较为详细地描述了前述实施方案以方便理解,但是所描述的实施方案应被视为说明性而非限制性的。本领域的一般技术人员将显而易见,在所附权利要求书的范围内可以实践某些改变和修改。

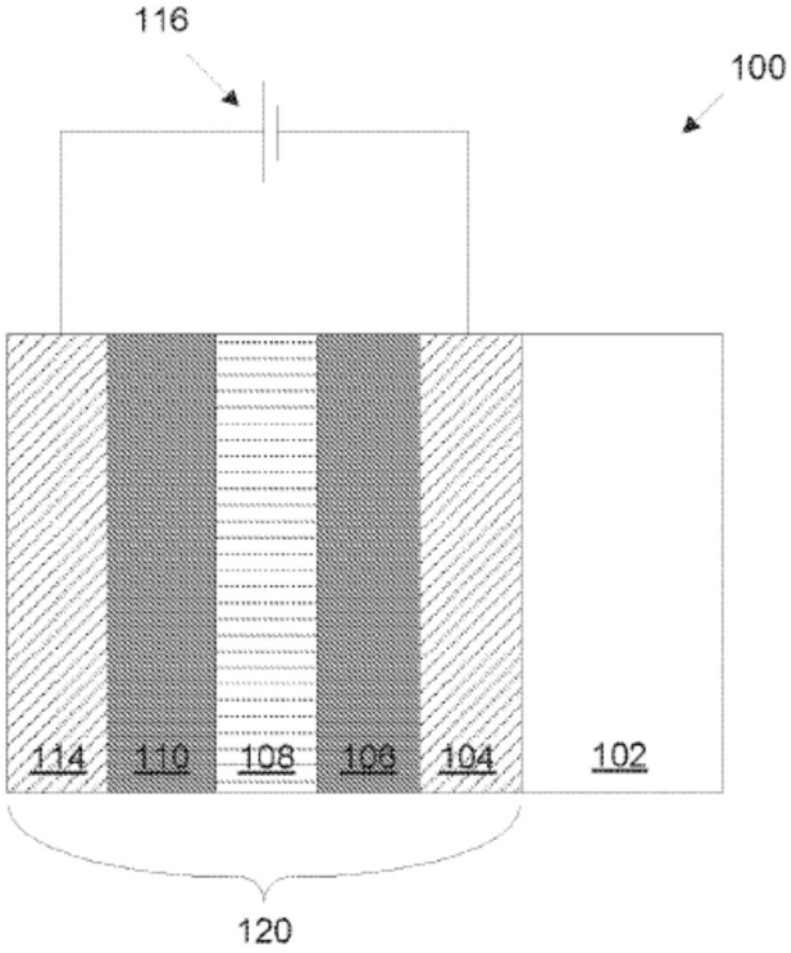


图1

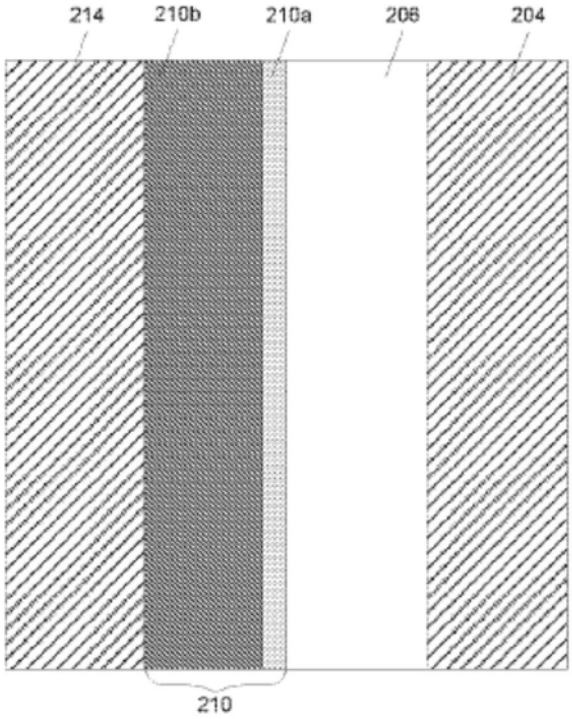


图2

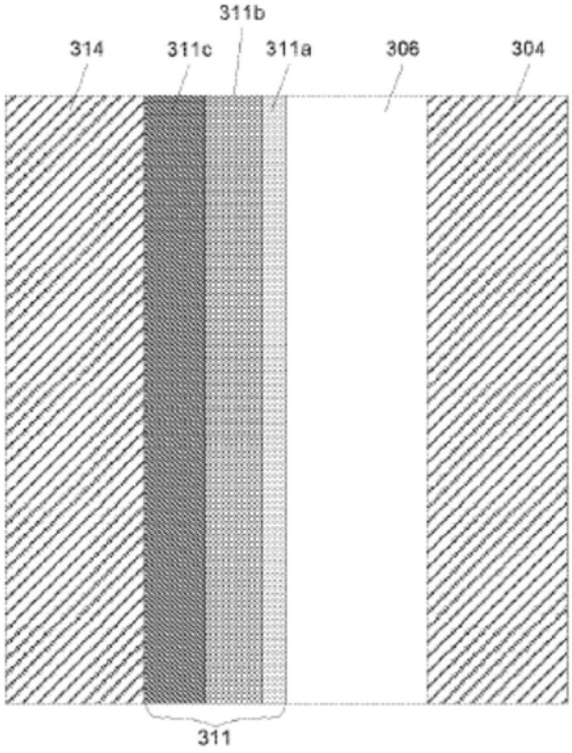


图3

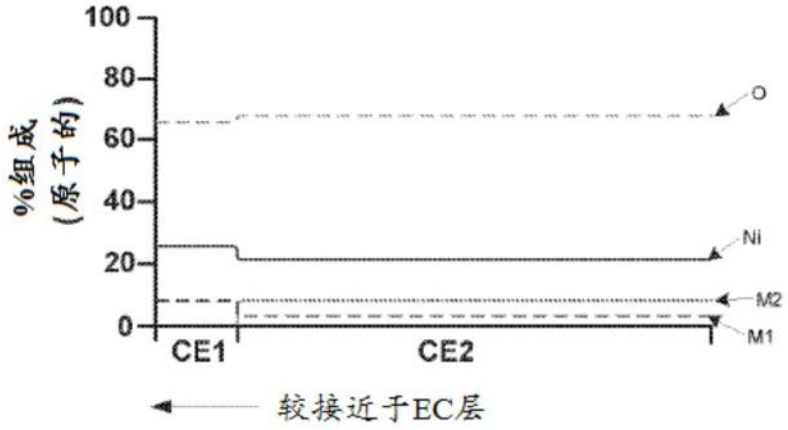

100
80
60
40
20
0
%组成
(原子的)
O
Ni
M2
M1
CE1
CE2
较接近于EC层

图4A

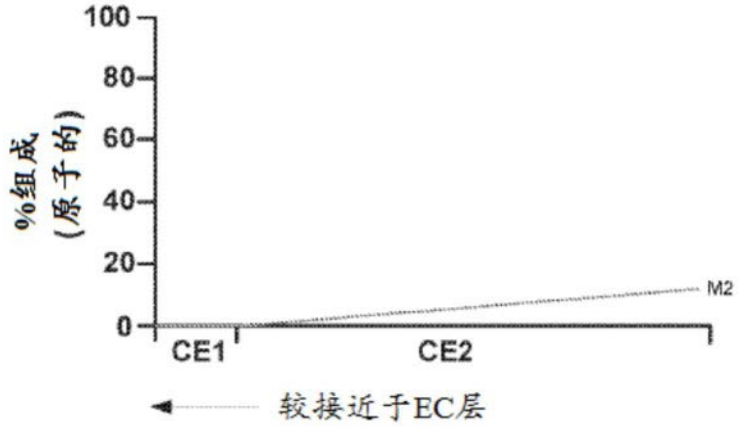

100
80
60
40
20
0
%组成
(原子的)
M2
CE1
CE2
较接近于EC层

图4B

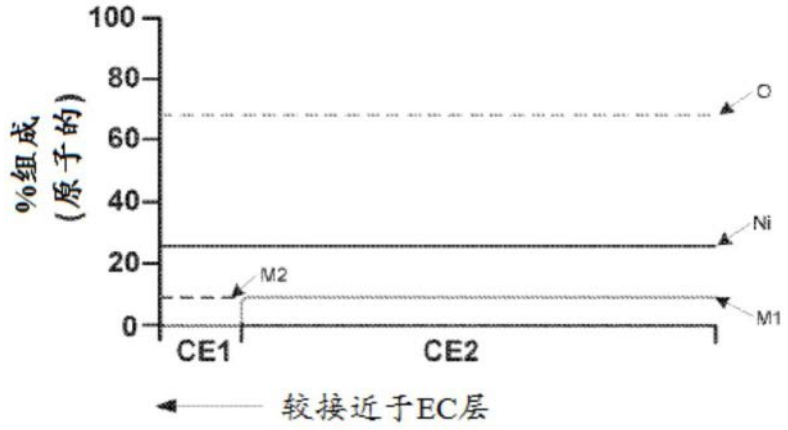

100
80
60
40
20
0
%组成
(原子的)
O
Ni
M2
M1
CE1
CE2
较接近于EC层

图4C

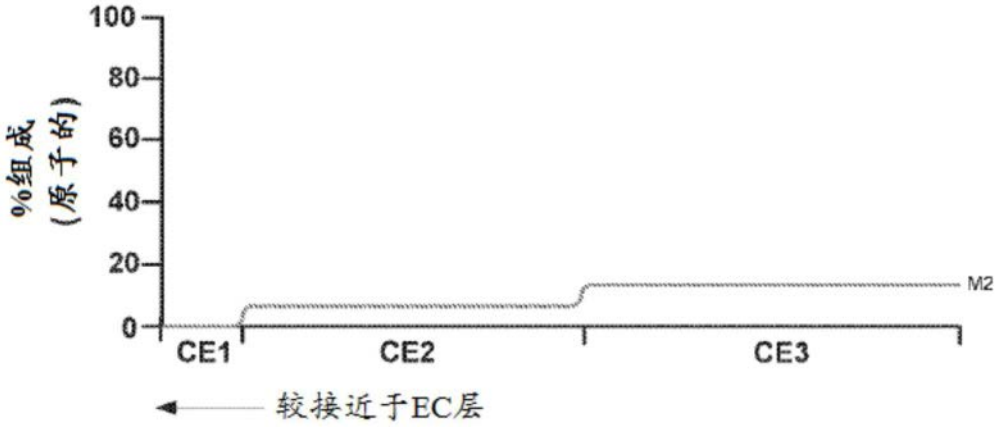

100
80
60
40
20
0
%组成
(原子的)
M2
CE1
CE2
CE3
较接近于EC层

图4D

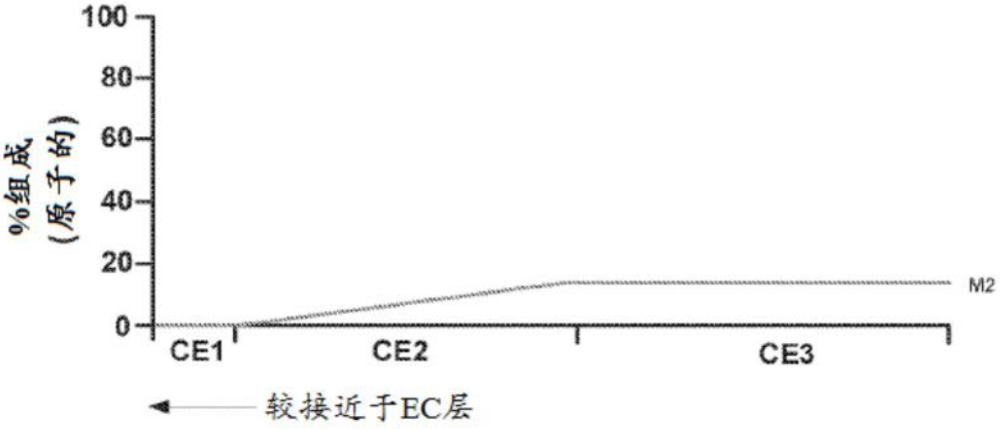

100
80
60
40
20
0
%组成
(原子的)
M2
CE1
CE2
CE3
较接近于EC层

图4E

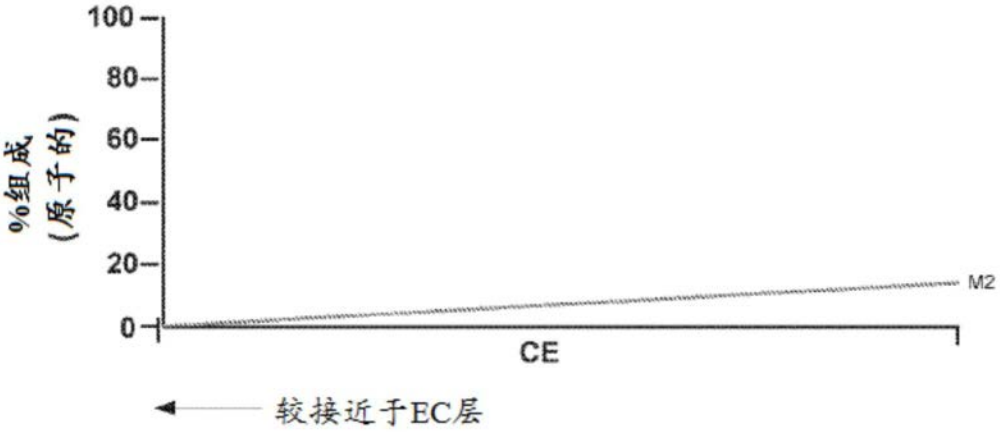

100
80
60
40
20
0
%组成
(原子的)
M2
CE
较接近于EC层

图4F

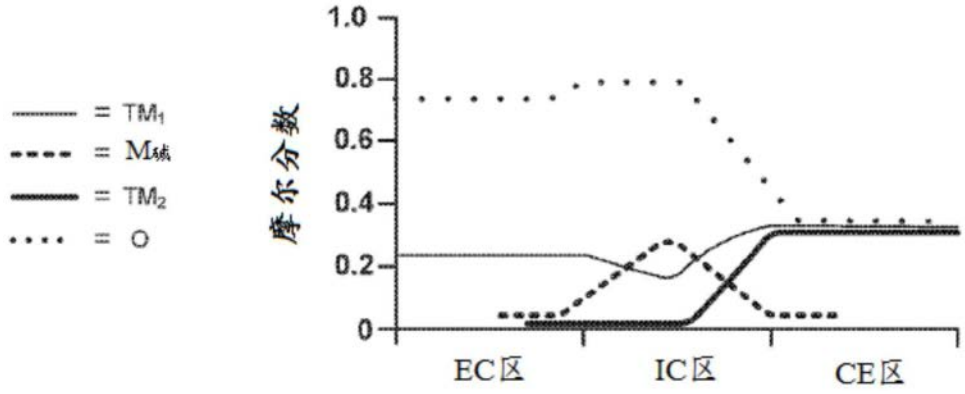

= TM1
= M碱
= TM2
= O
摩尔分数
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
EC区
IC区
CE区

图4G

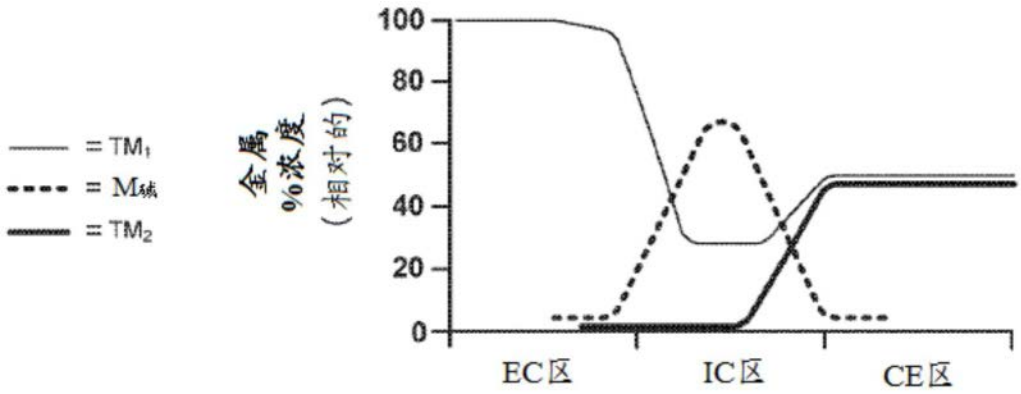

= TM1
= M碱
= TM2
金属
%浓度
(相对的)
100
80
60
40
20
0
EC区
IC区
CE区

图4H

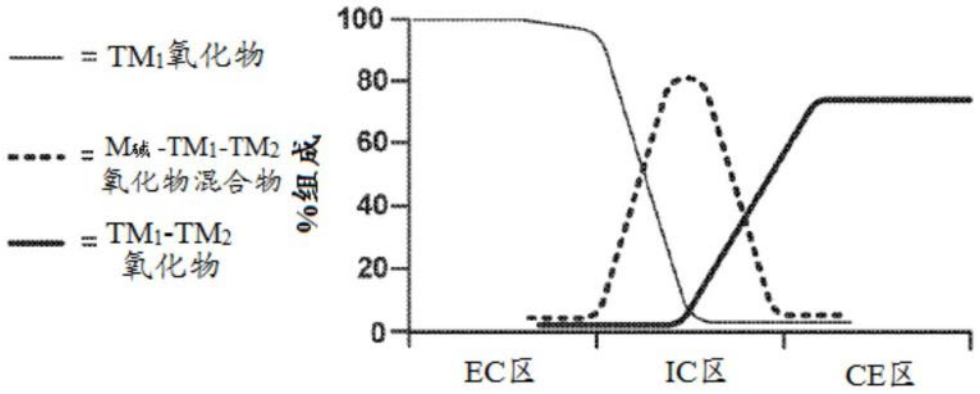

= TM1氧化物
= M碱-TM1-TM2
氧化物混合物
= TM1-TM2
氧化物
%组成
100
80
60
40
20
0
EC区
IC区
CE区

图4I

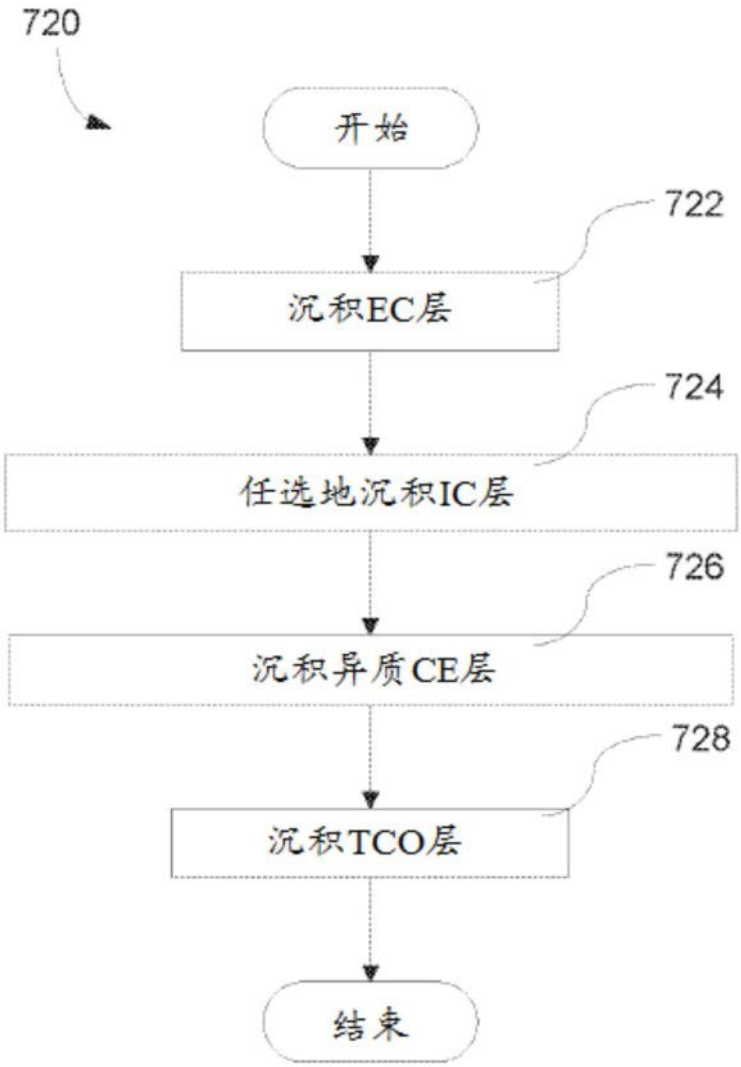


图5

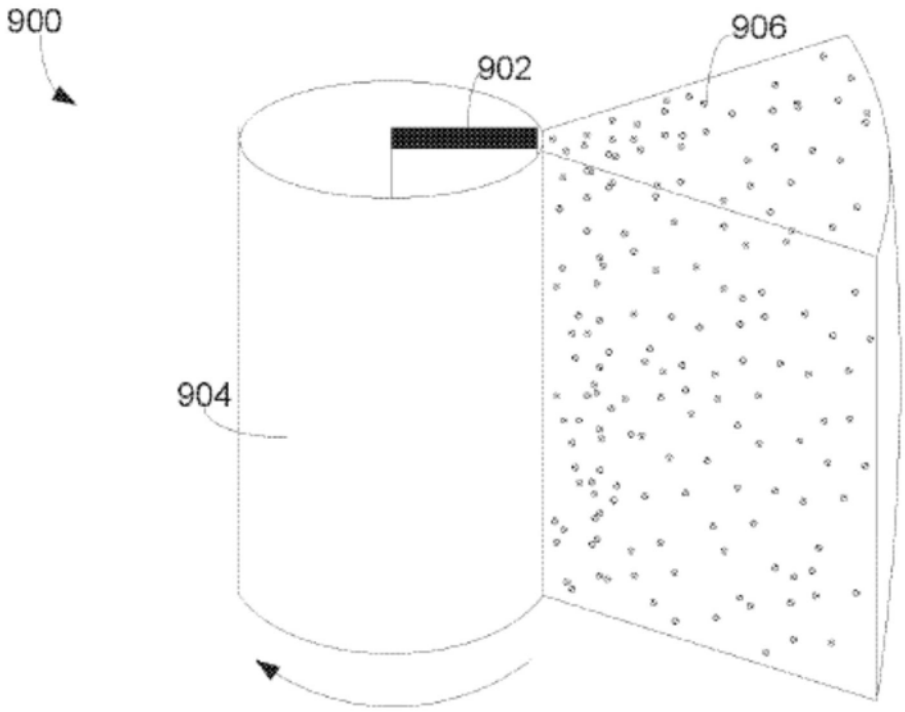


图6A

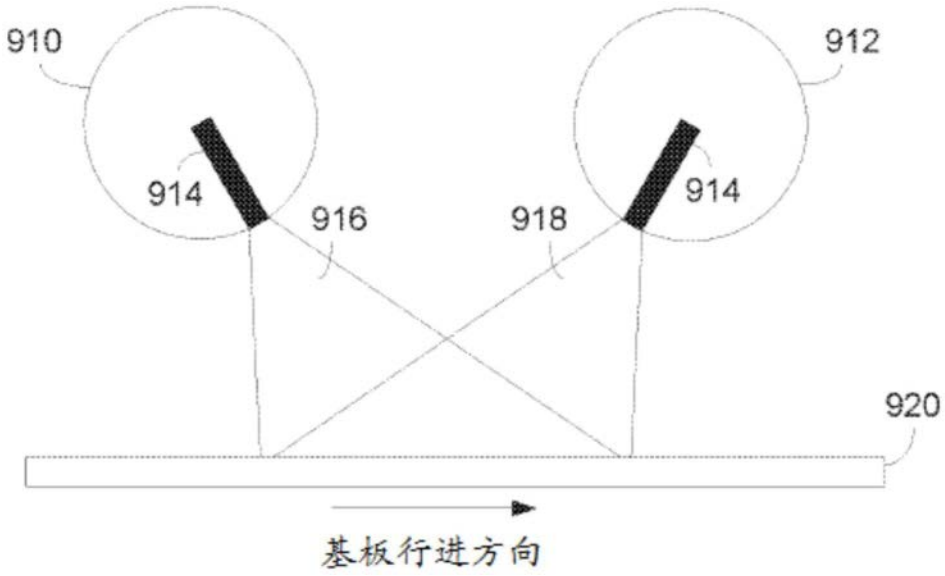


图6B

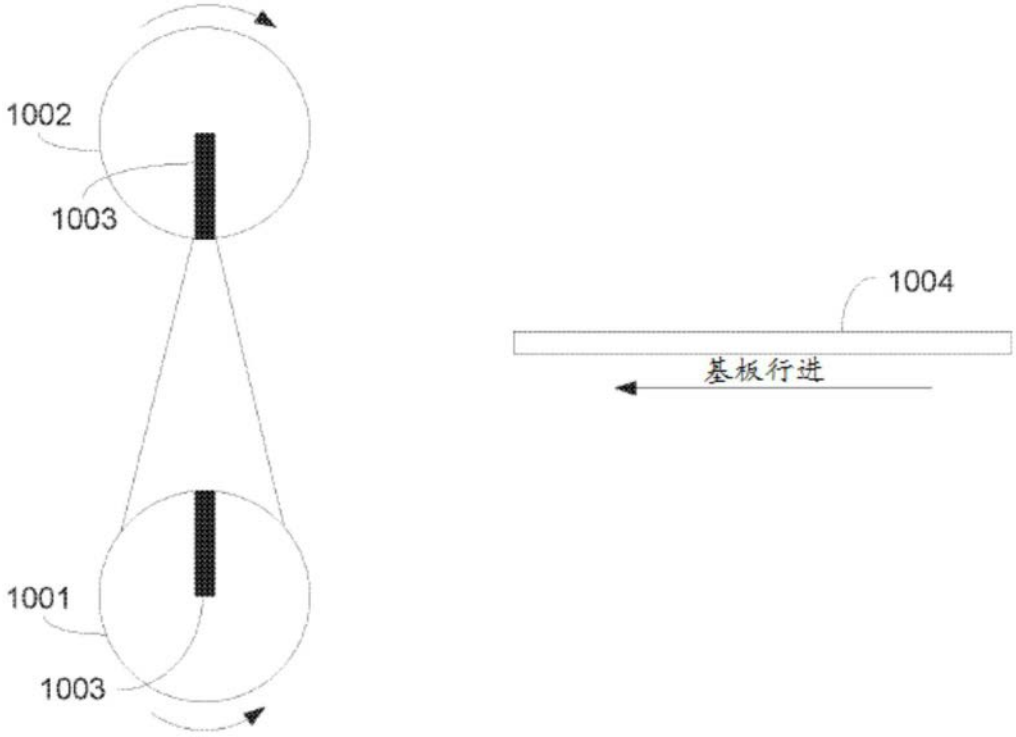


图7A

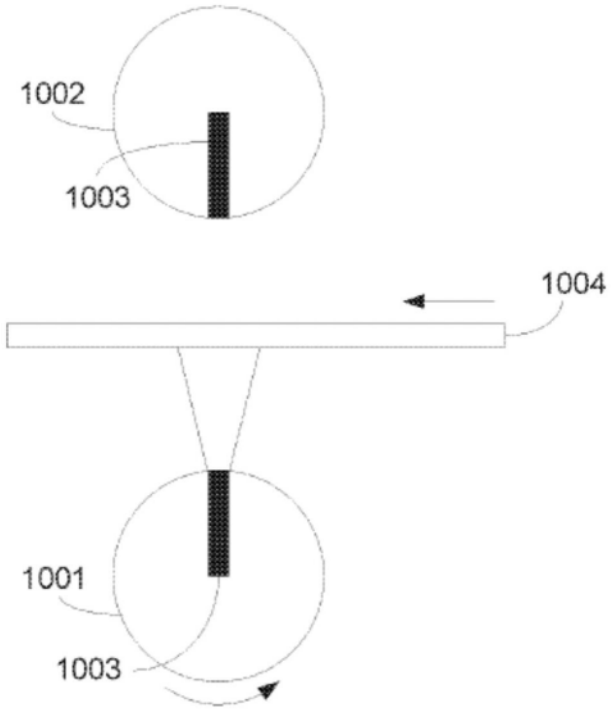


图7B

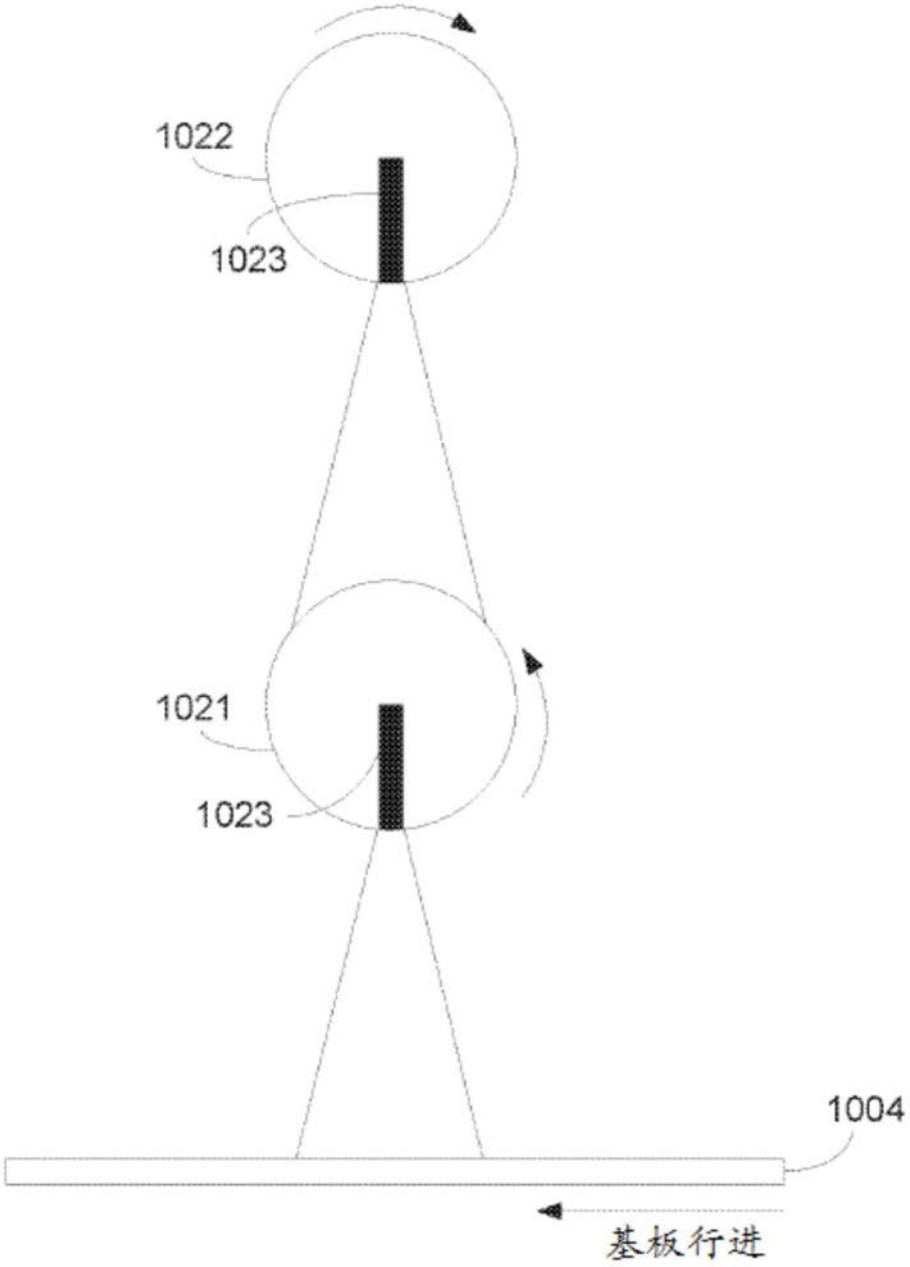


图7C

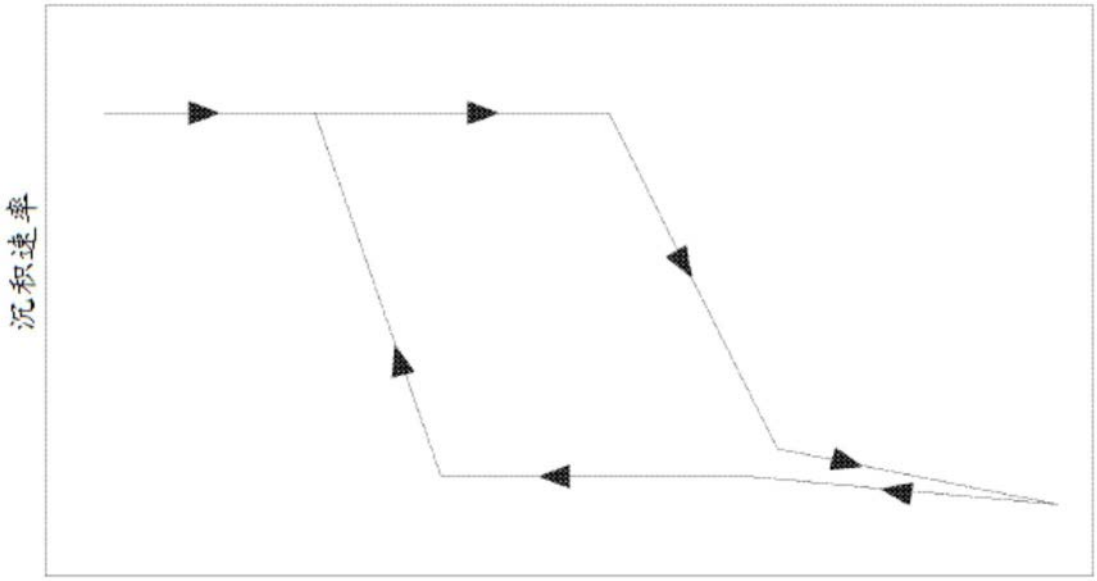


图8



图9A

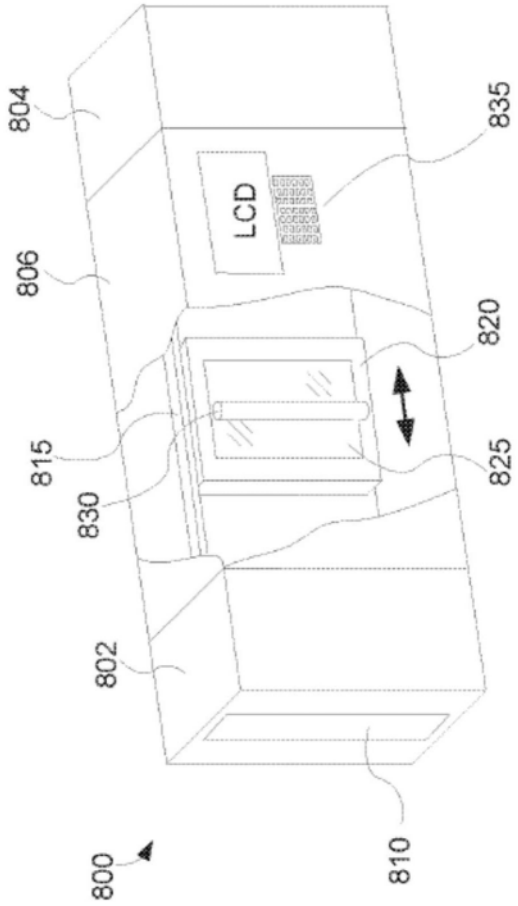


图9B



图9C


进样
装载腔
802
EC层站1
850
EC层站2
851
CE层站1
852
CE层站2
853
出样
装载腔
804
800d

图9D


进样装载腔
802
EC层站1
850
EC层站2
851
CE层站1
852
CE层站2
853
锂化站
854
覆盖层站
855
TCO站
856
出样装载腔
804
800e

图9E