(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102934009 B
(45)授权公告日 2016.10.19

(21)申请号 201180027892.9

(22)申请日 2011.04.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102934009 A

(43)申请公布日 2013.02.13

(30)优先权数据
12/772,075 2010.04.30 US
12/772,055 2010.04.30 US
12/814,279 2010.06.11 US
12/814,277 2010.06.11 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.12.06

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2011/033822 2011.04.25

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/137080 EN 2011.11.03

(73)专利权人 唯景公司
地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 王仲春 安殊·普拉丹
罗伯特·罗兹毕基

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

(51)Int.Cl.
G02F 1/01(2006.01)

(56)对比文件
US 2006209383 A1,2006.09.21,
CN 1688923 A,2005.10.26,
US 2007008605 A1,2007.01.11,
US 2004150867 A1,2004.08.05,
US 5754329 A,1998.05.19,

审查员 胡婉约

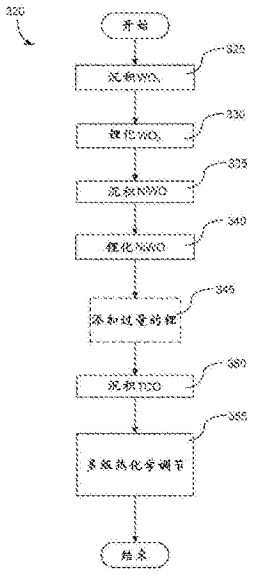
权利要求书3页 说明书25页 附图14页

(54)发明名称

电致变色器件

(57)摘要

常规电致变色器件常常具有不良可靠性和不良性能。使用完全固体和无机材料作出改善。通过形成充当IC层的离子导电电子绝缘界面区域制造电致变色器件。在一些方法中，在形成电致变色层和反电极层后形成界面区域。所述界面区域包含离子导电电子绝缘材料以及所述电致变色层和/或所述反电极层的部件。电致变色器件的材料和微结构提供优于常规器件的性能和可靠性的改善。



CN 102934009 B

1.一种电致变色器件,所述电致变色器件包括:

(a)包括电致变色材料的电致变色层,其可操作用于经受第一电致变色过渡;以及

(b)包括反电极材料的反电极层,其可操作用于经受第二电致变色过渡,

所述电致变色器件的特征在于其进一步包括:

(c)介于所述电致变色层与所述反电极层之间的界面区域,其中所述界面区域包括异质结构,所述异质结构包括用不同的相和/或成分表示的至少两种离散组分,其中所述界面区域是离子导电且大致上电子绝缘的,并且其中所述电致变色层和所述反电极层中的至少一个包含锂。

2.如权利要求1所述的电致变色器件,其中所述电致变色材料包括氧化钨,并且所述反电极材料包括钨酸镍。

3.如权利要求2所述的电致变色器件,其中所述电致变色层的厚度在500nm与600nm之间,并且所述反电极层的厚度在150nm与300nm之间。

4.如权利要求2所述的电致变色器件,其包括小于10分钟的开关速度以便实现80%的结束状态。

5.如权利要求1所述的电致变色器件,其中在操作期间所述电致变色器件具有40μA/cm^2与150μA/cm^2之间的漏电流。

6.如权利要求1所述的电致变色器件,其中在操作期间所述电致变色器件具有不超过15μA/cm^2的漏电流。

7.如权利要求1所述的电致变色器件,其中所述电致变色器件的所有层是固体和无机的。

8.如权利要求1所述的电致变色器件,其中:

所述电致变色材料包括选自由以下组成的组的金属的氧化物:钨、钼、铌、钛、铜、铱、铬、锰、钒、镍和钴;并且

所述反电极材料包括选自由以下组成的组的材料:氧化镍、钨酸镍、镍钒氧化物、亚铬酸镍、镍铝氧化物、镍锰氧化物、镍镁氧化物、氧化铬、氧化锰、铁蓝、铈钛氧化物、铈锆氧化物和氧化钒。

9.如权利要求8所述的电致变色器件,其中所述界面区域包含包括钨酸锂的大致上电子绝缘离子导电材料,所述电致变色材料包括氧化钨,并且所述反电极材料包括钨酸镍。

10.如权利要求8所述的电致变色器件,其中所述反电极材料是由钽和/或钨掺杂。

11.如权利要求1所述的电致变色器件,其中所述界面区域包括大致上电子绝缘离子导电材料以及所述电致变色材料和所述反电极材料中的一个或两个的混合物。

12.如权利要求11所述的电致变色器件,其中所述大致上电子绝缘离子导电材料以及所述电致变色材料和所述反电极材料中的所述一个或两个大致上均匀地分布在所述界面区域内。

13.如权利要求11所述的电致变色器件,其中所述大致上电子绝缘离子导电材料以及所述电致变色材料和所述反电极材料中的所述一个或两个包括在所述界面区域内的在垂直于所述层的方向上的成分梯度。

14.如权利要求13所述的电致变色器件,其中所述电致变色材料和所述大致上电子绝缘离子导电材料共同包括在所述界面区域中的大多数的材料。

15.如权利要求14所述的电致变色器件，其中所述电致变色层是以一初始厚度形成，其中所述界面区域是自所述电致变色层的一部份形成，且其中所述界面区域的厚度是所述电致变色层的所述初始厚度的0.5％与50％之间。

16.如权利要求1所述的电致变色器件，其并入电致变色窗。

17.如权利要求16所述的电致变色器件，其中所述电致变色窗是建筑玻璃比例窗。

18.如权利要求1所述的电致变色器件，其中所述界面区域由所述电致变色层与所述反电极层之间的中间层形成，其中与所述电致变色层中的所述电致变色材料相比，所述中间层是富氧的。

19.如权利要求18所述的电致变色器件，其中所述电致变色材料是氧化钨。

20.如权利要求19所述的电致变色器件，其中氧浓度在所述中间层中分级。

21.如权利要求18所述的电致变色器件，其中所述中间层包括以与所述电致变色层中的电致变色金属氧化物相比为富氧形态的电致变色金属氧化物。

22.如权利要求1所述的电致变色器件，其中所述界面区域由所述电致变色层与所述反电极层之间的中间层形成，其中与所述反电极层中的所述反电极材料相比，所述中间层是富氧的。

23.一种制造电致变色器件的方法，所述方法包括：

形成包括电致变色材料的电致变色层；

在没有首先在所述电致变色层与反电极层之间提供离子导电电子绝缘层的情况下，形成与所述电致变色层接触的所述反电极层，其中所述反电极层包括反电极材料；以及

在所述电致变色层与所述反电极层之间形成界面区域，其中所述界面区域是大致上离子导电且大致上电子绝缘的。

24.如权利要求23所述的方法，其中所述电致变色层在所述反电极层之前形成且所述电致变色层包括WO_3。

25.如权利要求24所述的方法，其中在沉积所述WO_3的至少一部分期间应用加热。

26.如权利要求25所述的方法，其中所述电致变色层的厚度在300nm与600nm之间。

27.如权利要求26所述的方法，其中所述电致变色层包括第一WO_3层，其厚度在350nm与450nm之间，使用钨靶材和包括40％与80％之间的O_2和20％与60％之间的Ar的第一溅射气体溅射所述第一WO_3层；以及第二WO_3层，其厚度在10nm与200nm之间，使用所述钨靶材和包括70％与100％之间的O_2和0％与30％之间的Ar的第二溅射气体溅射所述第二WO_3层，并且其中在所述第一WO_3层沉积期间将在其上方沉积所述电致变色层的衬底至少间歇地加热到150℃与450℃之间，但是在所述第二WO_3层形成期间不加热。

28.如权利要求27所述的方法，其中所述第一WO_3层的厚度是400nm，并且所述第一溅射气体包括50％与60％之间的O_2和40％与50％之间的Ar；所述第二WO_3层的厚度是150nm，并且所述第二溅射气体是O_2；并且其中在所述第一WO_3层形成期间将在其上方沉积所述电致变色层的所述衬底至少间歇地加热到200℃与350℃之间，但是在所述第二WO_3层形成期间不加热。

29.如权利要求26所述的方法，其中所述电致变色层包括梯度成分WO_3层，其厚度在500nm与600nm之间，使用钨靶材和溅射气体溅射所述梯度成分WO_3层，其中在开始溅射所述电致变色层时，所述溅射气体包括40％与80％之间的O_2和20％与60％之间的Ar，并且在结

束溅射所述电致变色层时，所述溅射气体包括70％与100％之间的O_2和0％与30％之间的Ar；并且其中在所述电致变色层开始形成时将在其上方沉积所述电致变色层的衬底至少间歇地加热到200℃与350℃之间，但是在沉积所述电致变色层的至少最后部分期间不加热。

30.如权利要求27所述的方法，其中所述第一WO_3层是多晶的。

31.如权利要求27所述的方法，其进一步包括将锂溅射到所述电致变色层上直到至少满足所述电致变色层的盲电荷为止。

32.如权利要求31所述的方法，其中所述反电极层包括NiWO。

33.如权利要求32所述的方法，其中所述NiWO是非结晶的。

34.如权利要求32所述的方法，其中所述反电极层的厚度在150nm与300nm之间。

35.如权利要求34所述的方法，其进一步包括将锂溅射到所述反电极层直到漂白所述反电极层为止。

36.如权利要求35所述的方法，其进一步包括将额外量的锂溅射到所述反电极层上，所述额外量是基于漂白所述反电极层所需的数量的5％与15％之间的超额量。

37.如权利要求36所述的方法，其进一步包括在所述反电极层上方沉积透明导电氧化物层。

38.如权利要求37所述的方法，其中所述透明导电氧化物包括氧化铟锡。

39.如权利要求37所述的方法，其进一步包括在沉积所述透明导电氧化物之前或之后，以150℃与450℃之间加热形成的所述堆叠在Ar下达10分钟与30分钟之间，然后在O_2下达1分钟与15分钟之间。

40.如权利要求39所述的方法，其进一步包括在空气中以250℃与350℃之间加热形成的所述堆叠达20分钟与40分钟之间。

41.如权利要求37所述的方法，其进一步包括在所述电致变色层与所述反电极层之间流动电流作为所述电致变色器件的初始激活周期的一部分。

电致变色器件

[0001] 相关申请案

[0002] 本申请要求各自在2010年4月30日提交的美国申请序号12/772,055和12/772,075,以及各自在2010年6月11日提交的美国申请序号12/814,277和12/814,279的权益和优先权,每一个申请的标题均为“Electrochromic Devices”,所述申请的内容以引用的方式整体并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] 电致变色是一种在通常通过使材料经受电压变化将材料置于不同的电子态时材料的光学性质呈现出可逆电化学介导的变化的现象。光学性质通常是颜色、透射率、吸收率和反射率中的一或多种。例如,一种众所周知的电致变色材料是氧化钨(WO_3)。氧化钨是一种通过电化学还原发生从透明到蓝色的颜色过渡的阴极电致变色材料。

[0005] 例如,电致变色材料可以并入窗和镜。可以通过引起电致变色材料的变化而改变此等窗和镜的颜色、透射率、吸收率和/或反射率。例如,电致变色材料的一种众所周知的应用是一些汽车中的后视镜。在这些电致变色后视镜中,镜的反射率在晚上改变以使得其它车辆的前灯不使司机分散注意力。

[0006] 虽然电致变色在二十世纪六十年代被发现,但是电致变色器件仍然不幸地具有各种问题,并且尚未开始意识到它们的全部商业潜力。需要电致变色技术、装置以及制造和/或使用其的相关方法的进步。

发明概要

[0007] 典型电致变色器件包括由离子导电(“IC”)层分离的电致变色(“EC”)电极层和反电极(“CE”)层,该离子导电层对离子高度导电和对电子高度抵制。换句话说,离子导电层允许传送离子但是阻止电子流。如常规理解,因此离子导电层防止电致变色层与反电极层之间的短路。离子导电层允许电致变色电极和反电极保持充电,从而保持这些电极的漂白或有色状态。在常规电致变色器件中,部件形成堆叠,其中离子导电层夹在电致变色电极与反电极之间。这些三个堆叠部件之间的边界由成分和/或微结构的突然变化界定。因此,器件具有有两个突变界面的三个不同的层。

[0008] 相当令人惊奇的是,发明者已发现可以在不沉积离子导电电子绝缘层的情况下制造高质量的电致变色器件。根据某些实施方案,在不单独地沉积离子导电层的情况下,立即形成反电极和电致变色电极,其互相紧邻,且通常直接接触。据信各种制造工艺和/或物理或化学机制产生接触电致变色电极层与反电极层之间的界面区域,并且该界面区域提供常规器件中的离子导电电子绝缘层的至少一些功能。下文描述可能是形成该界面区域的关键的某些机制。

[0009] 虽然不一定,但是通常界面区域具有异质结构,该异质结构包括用不同的相和/或成分表示的至少两种离散组分。此外,界面区域可以包括这些两种或更多种离散组分的梯度。例如,该梯度可以提供变化的成分、微结构、电阻率、掺杂剂浓度(例如,氧浓度)和/或化学计量。

[0010] 除上述发现之外，发明者已观察到，为了改善器件的可靠性，可以各自制造电致变色器件的两个层，即电致变色(EC)层和反电极(CE)层以包括规定量的锂。另外，对电致变色器件的一些部件的材料和形态和/或微结构的仔细选择提供性能和可靠性的改善。在一些实施方案中，器件的所有层是完全固体和无机的。

[0011] 与上述观察和发现一致，发明者已发现，不需要按常规顺序EC→IC→CE或CE→IC→EC执行EC-IC-CE堆叠的形成，而是可以在形成电致变色层和反电极层之后形成充当IC层的离子导电绝缘区域。即，首先形成EC-CE(或CE-EC)堆叠，然后使用在各层的界面处EC层和CE层中的一个或两个的部件，在EC层与CE层之间形成用作IC层的一些目的的界面区域。本发明的方法不仅通过消除一个或多个工艺步骤减少制造的复杂性和费用，而且提供显示改善的性能特征的器件。

[0012] 因此，本发明的一个方面是一种制造电致变色器件的方法，该方法包括：形成包括电致变色材料的电致变色层；在没有首先在电致变色层与反电极层之间提供离子导电电子绝缘层的情况下，形成与电致变色层接触的反电极层；以及在电致变色层与反电极层之间形成界面区域，其中该界面区域是大致上离子导电的和大致上电子绝缘的。电致变色层和反电极层通常(但不一定)由一或多种材料制成，该材料比界面区域更多电子导电但是可以具有某一电子电阻特征。该界面区域可以包含EC层和/或CE层的组成材料，并且在一些实施方案中，EC层和CE层包含界面区域的组成材料。在一个实施方案中，电致变色层包括WO_3。在一些实施方案中，EC层包括WO_3，CE层包括钨酸镍(NiWO)，并且IC层包括钨酸锂(Li_2WO_4)。

[0013] 可以在沉积电致变色层的至少一部分期间应用加热。在EC层包括WO_3的一个实施方案中，在经由溅射进行一系列沉积中的每一个后应用加热以便形成具有大致上多晶微结构的EC层。在一个实施方案中，电致变色层的厚度在约300nm与约600nm之间，但是厚度可以根据所需的结果而变化，该所需的结果涵盖在沉积EC-CE堆叠之后界面区域的形成。在一些实施方案中，WO_3是大致上多晶的。在一些实施方案中，WO_3的富氧层可以被用作界面区域的前体。在其它实施方案中，WO_3层是具有层中氧的不同浓度的梯度层。在一些实施方案中，锂是用于驱动电致变色过渡的优选离子种类，并且描述了堆叠或层锂化协议。下文更详细地描述形成参数和层特性的细节。

[0014] 本发明的另一方面是一种制造电致变色器件的方法，该方法包括：(a)形成包括电致变色材料的电致变色层或包括反电极材料的反电极层；(b)在电致变色层或反电极层上方形成中间层，其中该中间层包括电致变色材料、反电极材料和额外材料中的至少一种的富氧形态，其中该额外材料包括不同的电致变色和/或反电极材料，中间层是大致上不电子绝缘的；(c)形成电致变色层和反电极层中的另一个；以及(d)允许中间层的至少一部分成为大致上电子绝缘的和大致上离子导电的。下文也更详细地描述该方法的形成参数和层特性的细节。

[0015] 在其它实施方案中，由于加热锂存在下的电致变色层或反电极层的超化学计量氧形态，大致上电子绝缘和离子导电的区域形成在电致变色层或反电极层上并且形成在形成电致变色层或反电极层后。电致变色层或反电极层中的另一个形成在如此形成的大致上电子绝缘和离子导电的区域后并且形成在如此形成的大致上电子绝缘和离子导电的区域上。在一个实例中，例如，首先在上方具有透明导电氧化物的玻璃衬底上形成电致变色层。该电致变色层可以具有化学计量或亚化学计量氧的金属氧化物的第一子层和超化学计量氧的

顶层，或者该电致变色层可以是具有至少超化学计量上部的梯度成分。超化学计量金属氧化物被暴露于锂并且被加热以形成大致上电子绝缘和离子导电的区域。反电极形成于其上方作为制造功能电致变色堆叠的一部分。下文描述这些方法的其它细节。

[0016] 在其它实施方案中，由于将电致变色层或反电极层的超化学计量氧形态暴露于锂，在形成电致变色层或反电极层后形成大致上电子绝缘和离子导电的界面区域，然后，形成电致变色层或反电极层中的另一个。即，在第二电极形成期间，驱动锂通量从第一形成的电极层(已被暴露于锂)进入第二已形成或正形成的电极层。据信该锂通量可以驱动大致上电子绝缘和离子导电的界面区域的形成。在一个实例中，例如，在上方具有透明导电氧化物的玻璃衬底上首先形成电致变色层。该电致变色层可以具有化学计量或亚化学计量氧的金属氧化物的第一子层和超化学计量氧的顶层，或者该电致变色层可以是具有至少超化学计量上部的梯度成分。超化学计量金属氧化物被暴露于锂，例如，溅射锂。反电极形成于其上方，其中上述锂通量在电致变色电极层与反电极层之间形成大致上电子绝缘和离子导电的界面区域。下文描述这些方法的其它细节。

[0017] 本发明的另一方面是一种制造电致变色器件的装置，其包括：集成沉积系统，该集成沉积系统包括：(i)包含材料源的第一沉积站，其被配置来沉积包括电致变色材料的电致变色层；以及(ii)第二沉积站，其被配置来沉积包括反电极材料的反电极层；以及控制器，其包含用于以在衬底上相继沉积堆叠的方式将衬底通过第一沉积站和第二沉积站的程序指令，该堆叠具有夹在电致变色层与反电极层之间的中间层；其中第一沉积站和第二沉积站中的任一个或两个也被配置来在电致变色层或反电极层上方沉积中间层，并且其中该中间层包括电致变色材料或反电极材料的富氧形态，并且其中第一沉积站和第二沉积站串联互连并且可操作以将衬底从一个站通到下一个站而不将衬底暴露于外部环境。在一个实施方案中，本发明的装置可操作以将衬底从一个站通到下一个站而不破坏真空，且可以包括一个或多个锂化站，该锂化站可操作以在电致变色器件的一个或多个层上沉积来自含锂材料源的锂。在一个实施方案中，本发明的装置可操作以在建筑玻璃衬底上沉积电致变色堆叠。本发明的装置不需要具有用于制造离子导电层的单独靶材。

[0018] 本发明的另一方面是一种电致变色器件，其包括：(a)包括电致变色材料的电致变色层；(b)包括反电极材料的反电极层；以及(c)电致变色层与反电极层之间的界面区域，其中界面区域包括电子绝缘离子导电材料，以及电致变色材料、反电极材料和额外材料中的至少一种，其中额外材料包括不同的电致变色和/或反电极材料。在一些实施方案中，不包括额外材料；在这些实施方案中，界面区域包括电致变色材料和反电极材料中的至少一种。本文中更详细地描述界面区域的成分和形态和/或微结构的变化。本文中所述的电致变色器件可以并入窗，在一个实施方案中，建筑玻璃比例窗。

[0019] 下文将结合相关联附图进一步详细地描述本发明的这些和其它特征和优点。

[0020] 附图简述

[0021] 在结合附图考虑时，可以更充分地理解以下详细描述，附图中：

[0022] 图1A为描绘电致变色器件堆叠的常规形成的示意性横截面图。

[0023] 图1B为示出常规电致变色堆叠中的EC、IC和CE层的成分的图。

[0024] 图2A至图2C为示出本发明的电致变色器件的代表性部件成分的曲线图。

[0025] 图3A和图3B为根据本发明的实施方案的工艺流程。

[0026] 图4A至图4C为描绘形成根据本发明的具体实施方案的电致变色器件的示意性横截面图。

[0027] 图5描绘本发明的集成沉积系统的透视图。

[0028] 图6为示出在根据本发明的实施方案的电致变色堆叠形成期间如何使工艺参数和端点读出相关的曲线图。

[0029] 图7和图8A至图8C为使用根据本发明的实施方案的方法制造的电致变色器件的实际横截面图。

具体实施方式

[0030] 图1A为描绘常规电致变色器件堆叠100的示意性横截面图。电致变色器件100包括衬底102、导电层(CL)104、电致变色(EC)层106、离子导电(IC)层108、反电极(CE)层110和导电层(CL)112。元件104、106、108、110和112统称为电致变色堆叠114。通常，CL层由透明导电氧化物制成，并且通常被称为“TCO”层。由于TCO层是透明的，故EC-IC-CE堆叠的着色行为可通过TCO层观察到，例如，允许在窗上使用此等器件进行可逆遮蔽。可操作以在电致变色堆叠114上施加电势的电压电源116实现电致变色器件从例如漂白状态(即，透明)过渡到有色状态。可以使各层的顺序相对于衬底颠倒。即，各层可以按以下顺序：衬底、透明导电层、反电极层、离子导电层、电致变色材料层和(另一)透明导电层。

[0031] 再次参看图1A，在制造电致变色堆叠的常规方法中，沉积个别层，使这些层按图1A左侧的示意图中所描绘的顺序格式依次相叠。即，TCO层104沉积在衬底102上。然后，EC层106沉积在TCO 104上。然后，IC层108沉积在EC层106上，随后CE层110沉积在IC层108上，最后TCO层112沉积在CE层110上以形成电致变色器件100。当然，可以使步骤的顺序颠倒以制造“颠倒的”堆叠，但是关键是，在常规方法中IC层必需沉积在EC层上，随后CE层沉积在IC层上，或IC层沉积在CE层上，随后EC层沉积在IC层上。堆叠中材料层之间的过渡是突然的。

[0032] 上述程序的一个显著挑战是形成IC层所需的处理。在一些先前方法中，使用溶胶-凝胶工艺形成IC层，该溶胶-凝胶工艺难以整合到用于形成EC层和CE层的CVD或PVD工艺中。此外，使用溶胶-凝胶和其它基于液体的工艺所产生的IC层易于具有降低器件的质量的缺点，并且可能需要通过例如划线来移除IC层。在其它方法中，使用PVD从陶瓷靶材沉积IC层，该陶瓷靶材可能难以制造和使用。

[0033] 图1B为描绘图1A的电致变色堆叠(即层106、108和110(即，EC层、IC层和CE层))中材料％成分与位置的图。如前所述，在常规电致变色堆叠中，堆叠中材料层之间的过渡是突然的。例如，将EC材料106沉积作为不同层，很少或没有成分散开到相邻IC层上。类似地，IC材料108和CE材料110是成分不同的，很少或没有成分散开到相邻层上。因此，这些材料大致上与突变界面由相同成分组成(除下文描述的CE材料的某些成分之外)。传统观点是，应该将三个层中的每一个层放置为不同均匀沉积和光滑的层以形成堆叠。每一个层之间的界面应该是“清洁的”，其中在界面处几乎没有来自每一个层的材料混合。

[0034] 本领域普通技术人员将认识到图1B是理想化描绘，并且在实际意义上在层界面处不可避免地有某种程度的材料混合。关键是，在常规制造方法中任何此种混合是无意和最小的。发明者已发现可以形成充当IC层的界面区域，其中界面区域故意地包括大量的一种或多种电致变色材料和/或反电极材料。这完全违背了常规制造方法。

[0035] 如上所述，发明者已发现不需要按常规顺序EC→IC→CE或CE→IC→EC执行EC-IC-CE堆叠的形成，而是可以在沉积电致变色层和反电极层后形成充当离子导电层的界面区域。即，首先形成EC-CE(或CE-EC)堆叠，然后使用在各层的界面处各层中的一个或两个的部件(和/或在一些实施方案中另一电致变色材料或反电极材料)，在EC层与CE层之间形成可以拥有IC层的至少一些功能的界面区域。在一些实施方案中，形成EC或CE(包括可以包括上层的超化学计量部分)，然后将其暴露于锂并加热以形成离子导电大致上电子绝缘区域，随后形成EC和CE中的另一个。然后，离子导电大致上电子绝缘区域充当EC与CE之间的界面区域。在其它实施方案中，形成EC或CE(包括超化学计量部分或上层)，然后将其暴露于锂，例如，经由溅射锂。然后，在其上方形成EC和CE中的另一个。据信，第二电极的形成将锂通量从第一形成的电极驱动至第二电极。进而，此锂通量驱动形成EC层与CE层之间的离子导电大致上电子绝缘界面区域。界面区域提供常规IC层的至少一些功能，因为界面区域是大致上离子导电的和大致上电子绝缘的。然而，应注意，该界面区域可以具有高于常规接受的漏电流，但是器件显示良好性能。

[0036] 在一个实施方案中，用富氧区域形成电致变色层，在沉积反电极层后的后续处理中将该富氧区域转换为充当IC层的界面区域或层。在一些实施方案中，将包括电致变色材料的富氧版本的不同层用于(最终)形成充当EC层与CE层之间的IC层的界面层。在其它实施方案中，包括反电极材料的富氧版本的不同层用于(最终)形成充当EC层与CE层之间的IC层的界面区域。将富氧CE层的全部或一部分转换为界面区域。在其它实施方案中，将包括反电极材料的富氧版本或电致变色材料的富氧形态的不同层用于(最终)形成充当EC层与CE层之间的IC层的界面区域。换句话说，一些或所有的富氧材料充当用作IC层的界面区域的前体。本发明的方法不仅可以减少工艺步骤，而且制造显示改善的性能特征的电致变色器件。

[0037] 如上所述，据信将界面区域中的某个EC和/或CE层转换为提供IC层的一个或多个功能，特别是离子的高导电率和电子的高电阻率的材料。例如，界面区域中的IC功能材料可以是导电阳离子的盐，例如，锂盐。

[0038] 图2A、图2B和图2C示出电致变色器件堆叠(每一个包含EC层、CE层和充当IC层的界面区域)的三个可能实例的成分曲线图，其中EC材料是氧化钨(此处表示为WO_3，但是用意在于包括WO_x，其中x在约2.7与约3.5之间，在一个实施方案中x在约2.7与约2.9之间)，CE材料是钨酸镍(NiWO)，并且界面区域主要包括具有某个量的EC和/或CE材料的钨酸锂(此处表示为Li_2WO_4，在另一个实施方案中，界面区域是约0.5(原子)％与约50(原子)％Li_2O之间，约5％与约95％Li_2WO_4之间，以及约5％与约70％WO_3之间的纳米复合物)。更一般地说，虽然不一定，但是通常界面区域具有异质结构，该异质结构包括由不同的相和/或成分表示的至少两种离散组分，该相或成分的浓度在界面区域的宽度上变化。因为这个缘故，充当IC层的界面区域有时在本文中被称为“梯度区域”、“异质IC层”或“分散IC层”。图2A、图2B和图2C中的说明尽管就具体材料来描述，但是更一般地代表本发明的电致变色器件的任何适合材料的成分变化。

[0039] 图2A描绘本发明的电致变色堆叠，其中EC材料是充当IC层的界面区域的重要组分，而CE材料不是重要组分。参看图2A，从原点开始并且沿着x轴从左侧移动至右侧，我们可以看到一部分EC材料WO_3(其大致上全部是氧化钨)充当EC层。存在进入界面区域的过渡，其中存在逐渐减少的氧化钨和相应地逐渐更多的钨酸锂，直到并且包括接近界面区域的末

端，在界面区域的末端存在大致上全部是钨酸锂和一些少量的氧化钨的部分。尽管以大致上全部是氧化钨和微不足道数量的钨酸锂的成分来区分从EC层到界面区域的过渡，但是很明显过渡不如常规器件中突然。在此实例中，在成分具有足够数量的钨酸锂以使材料能够提供IC层的至少一些功能（例如，离子导电和电子绝缘）的情况下，过渡有效地开始发生。当然，更接近于CE层的成分提供IC层的功能，其中成分是大致上钨酸锂，因为已知钨酸锂用来呈现这些性质。但是在界面区域的其它部分中也存在一些IC层功能。发明者已发现，与具有突然过渡的常规器件相比，此等“异质IC层”改善电致变色器件的交换特性和可能热循环稳定性。在此实例中，CE层主要包含作为活性材料的钨酸镍，并且在界面区域的边缘处具有到钨酸镍成分的相对突然的过渡。下文更详细地描述用此等界面区域制造堆叠的方法。

[0040] 应注意，例如，将图2A中的钨酸镍CE层描绘为具有约20％钨酸锂。不希望被理论束缚，据信钨酸镍CE层作为由钨酸锂的壳或基质环绕的氧化镍核心或微粒而存在，这给予CE层适度良好的离子电导率，从而有助于在操作电致变色堆叠期间CE层的电致变色过渡。CE层中钨酸锂的精确化学计量可以根据不同实施方案而显著变化。在一些实施方案中，CE层中也可能有一些氧化钨。此外，因为锂离子经由充当IC层的界面区域前往和离开EC层和CE层，所以可以在EC层中存在大量的钨酸锂，例如，如图2A中所描绘。

[0041] 图2B描绘本发明的电致变色堆叠，其中CE材料是充当IC层的界面区域的重要组分，而EC材料不是重要组分。参看图2B，从原点开始并且沿着x轴从左向右移动，我们可以看到在此情况下，EC材料（其大致上全部是氧化钨）充当EC层。存在进入界面区域的突然过渡，其中即使有氧化钨也没多少，但是有大量钨酸锂和至少一些钨酸镍（CE材料）。界面区域的成分沿着x轴改变，逐步越来越少的钨酸锂和相应地越来越多的钨酸镍。以约80％钨酸镍和约20％钨酸锂的成分任意地区分从界面区域到CE层的过渡，但是这仅仅是过渡在梯度成分中发生的实例。在进一步通过堆叠前进时没有或很少、额外成分变化发生时，界面区域可能被视为结束。另外，在成分具有足够数量的钨酸镍使得材料不再提供不同的IC层将提供的至少一些功能的情况下，过渡有效地结束。当然，区分的更接近于CE层的成分提供CE层的功能，其中成分是80％钨酸镍。同样地，更接近于EC层的界面区域的成分充当离子导电电子绝缘材料，其中钨酸锂是实质组分。

[0042] 图2C描绘本发明的电致变色堆叠，其中EC材料和CE材料都是充当IC层的界面区域的重要组分。参看图2C，从原点开始并且沿着x轴从左向右移动，我们可以看到，一部分EC材料WO_3（其大致上全部是氧化钨）充当EC层。存在进入界面区域的过渡，其中存在逐渐减少的氧化钨和相应地逐渐更多的钨酸锂。在此实例中，在通过被区分作为界面区域的约三分之一的路程处，也存在数量不断增长的钨酸镍反电极材料。在通过被区分作为界面区域的约中途处，存在约10％的每一个氧化钨和钨酸镍和80％钨酸锂。在此实例中，在EC层与IC层之间或者在IC层与CE层之间不存在突然过渡，但存在具有CE材料和EC材料的连续梯度成分的界面区域。在此实例中，钨酸锂组分在通过界面区域的约半途处达到最大值，因此该区域可能是界面区域的最强电子绝缘部分。

[0043] 如上文在发明概要中所述，EC层和CE层可以包括给予EC层和CE层一些电阻率的材料组分；在图2A至图2C中所述的跨越所有三个区域的至少一些数量的钨酸锂为给予EC层和CE层电阻率的此等材料的实例。

[0044] 图2A至图2C仅代表充当本发明的电致变色器件中的IC层的界面区域的梯度成分

的三个非限制性实例。本领域普通技术人员将了解，在不脱离本发明的范围的情况下，许多变化是可能的。在图2A至图2C中的每一个实例中，存在至少一个层，其中仅存在两种材料组分并且一种组分是微不足道的。本发明不受限于此方式。因此，本发明的一个实施方案是一种电致变色器件，其包括电致变色层、充当IC层的界面区域，以及反电极层，其中器件的上述两个层中的每一层和一个区域的至少一种材料组分以至少约25%(按重量计算)，在另一个实施方案中至少约15%(按重量计算)，在另一个实施方案中至少约10%(按重量计算)，在另一个实施方案中至少约5%(按重量计算)，在又一个实施方案中至少约2%(按重量计算)存在于电致变色层、界面区域和反电极层中的每一个中。

[0045] 在一个实施方案中，界面区域中的电致变色材料和/或反电极材料的数量可以多达50%(按重量计算)的界面区域。然而，在许多实施方案中，离子导电电子绝缘材料通常是大多数组分，而界面区域的剩余部分是电致变色材料和/或反电极材料。在一个实施方案中，界面区域包括约60%(按重量计算)与约95%(按重量计算)之间的离子导电电子绝缘材料，而界面区域的剩余部分是电致变色材料和/或反电极材料。在一个实施方案中，界面区域包括约70%(按重量计算)与约95%(按重量计算)之间的离子导电电子绝缘材料，而界面区域的剩余部分是电致变色材料和/或反电极材料。在一个实施方案中，界面区域包括约80%(按重量计算)与约95%(按重量计算)之间的离子导电电子绝缘材料，而界面区域的剩余部分是电致变色材料和/或反电极材料。

[0046] 在一些实施方案中，本文中所述的器件中的界面区域可以是相对不同的，即，在例如通过显微镜分析时，即使界面区域包含电致变色材料和/或反电极材料的数量，也在相邻层处存在相对可区别的边界。在此等实施方案中，可以测量界面区域的厚度。在界面区域由EC和/或CE层的富氧(超化学计量)区域形成的实施方案中，界面区域的厚度与形成界面区域的层或各层的厚度的比率是用于表征界面区域的一个度量。例如，用富氧上层沉积电致变色层。EC层可以包括单一金属氧化物，或在各层或更多扩散区域中同质或异质混合的两种或更多种金属氧化物。EC层的厚度是550nm，包括富氧层(或区域)。如果将约150nm的EC层转换为界面区域，那么将约27%的EC转换为界面区域，即，150nm除以550nm。在另一个实例中，EC层包括第一金属氧化物区域(或层)和第二富氧金属氧化物层(或区域)。如果将所有或一部分的富氧金属氧化物层转换为界面区域，那么界面区域的厚度除以第一金属氧化物层和第二金属氧化物层的总厚度(在形成界面区域之前)是界面区域的度量。在一个实施方案中，界面区域包括约0.5%与约50%之间的用于形成界面区域的前体区域(EC和/或CE，包括富氧部分)的厚度，在另一个实施方案中约1%与约30%之间，在又一个实施方案中约2%与约10%之间，并且在另一个实施方案中约3%与约7%之间。

[0047] 发明者已发现，充当IC层的梯度成分具有许多益处。尽管不希望被理论束缚，但是据信通过具有此等梯度区域，电致变色过渡的效率得到显著提高。存在如下文更详细地描述的其它益处。

[0048] 尽管不希望被理论束缚，但是据信以下机制中的一个或多个可能影响EC和/或CE材料转换为界面区域中的IC功能材料。然而，本发明的性能或应用不限于这些机制中的任一个。这些机制中的每一个与在制造堆叠期间从不沉积IC层材料的工艺一致。如在本文其它地方所明确表示，本发明的装置不需要具有包括IC层材料的单独靶材。

[0049] 在第一机制中，电致变色材料或反电极材料的直接锂化制造界面区域中的IC材料

(例如,钨酸锂)。如下文更充分地解释,各种实施方案在形成EC层和CE层之间的制造工艺中的一个点使用一个活性层的直接锂化。该操作涉及将EC或CE层(无论哪个被首先形成)暴露于锂。根据该机制,通过EC或CE层的锂通量产生离子导电、电子电阻材料(例如,锂盐)。可以应用加热或其它能量以驱动此锂通量。该描述的机制在形成第二层(CE或EC层)之前,转换第一形成的层(EC或CE层)的顶部或暴露部分。

[0050] 因此,一个实施方案是一种制造电致变色器件的方法,其包括:(a)形成包括电致变色材料的电致变色层或包括反电极材料的反电极层;(b)在电致变色层或反电极层上方形成中间层,其中中间层包括电致变色材料、反电极材料和额外材料中的至少一种的富氧形态,其中额外材料包括不同的电致变色或反电极材料,中间层是大致上不电子绝缘的;(c)将中间层暴露于锂;以及(d)加热形成的堆叠以便将中间层的至少一部分转换为与中间层的层区同延并且包括电子绝缘离子导电材料和中间层材料的区域。该区域可以包括电子绝缘离子导电材料与中间层材料的异质混合物。所述额外材料涉及以下事实:例如,有时需要在电致变色层和/或反电极层中使用混合金属氧化物而不是单一金属氧化物。下文更详细地描述根据本发明的方法和器件的混合金属氧化物的性质。

[0051] 在一个实施方案中,首先形成电致变色层。在一个实施方案中,电致变色层是沉积的氧化钨。在一个实施方案中,沉积氧化钨包括使用钨靶材和包括约40%与约80%之间的O_2和约20%与约60%之间的Ar的第一溅射气体溅射,以达到约350nm与约450nm之间的厚度;以及在电致变色层形成期间至少间歇地加热到约150℃与约450℃之间。在一个实施方案中,电致变色层是大致上多晶WO_3。

[0052] 在一个实施方案中,中间层是超化学计量氧形态的WO_3。在一个实施方案中,经由溅射钨靶材和包括约70%与100%之间的O_2和0%与约30%之间的Ar的第二溅射气体沉积超化学计量氧化钨,以达到约10nm与约200nm之间的厚度,而无需加热。

[0053] 在一个实施方案中,(c)包括将锂溅射到中间层上直到满足盲电荷为止,并且(d)包括将堆叠加热到约100℃与约450℃之间。在另一个实施方案中,(d)包括将堆叠加热到约200℃与约350℃之间达约2分钟与约30分钟之间。在前两个实施方案中的任一个中,(d)可以在惰性气氛和/或氧化气氛下执行。惰性气氛的实例包括氩、氮等;氧化气氛包括氧和其它氧化剂。

[0054] 在一些实施方案中,使用单层而不是使用EC或CE材料的两个层,其中一个层接近或处于化学计量氧,其中单层具有超化学计量氧的至少一部分。在一个实施方案中,使用梯度层,其中梯度层具有具至少超化学计量氧上部的逐步变化的成分。因此,另一个实施方案是一种制造电致变色器件的方法,其包括:(a)形成包括电致变色材料的电致变色层或包括反电极材料的反电极层,其中形成的层包括在该层的层区的上部区域中并且与该层的层区同延的超化学计量氧部分;(b)将超化学计量氧部分暴露于锂;以及(c)加热以将超化学计量氧部分的至少一部分转换为与超化学计量氧部分的分区同延并且包括电子绝缘离子导电材料和超化学计量氧部分材料的区域。在一个实施方案中,该区域包括电子绝缘离子导电材料与超化学计量氧部分材料的非均质混合物。

[0055] 在一个实施方案中,(a)包括通过沉积氧化钨形成电致变色层。在一个实施方案中,沉积氧化钨包括使用钨靶材和溅射气体溅射,其中在开始溅射电致变色层时,溅射气体包括约40%与约80%之间的O_2和约20%与约60%之间的Ar,并且在结束溅射电致变色层

时，溅射气体包括约70％与100％之间的O_2和0％与约30％之间的Ar；以及在电致变色层开始形成时至少间歇地加热到约200℃与约350℃之间，但是在沉积电致变色层的至少最后部分期间不加热。

[0056] 在一个实施方案中，(b)包括将锂溅射或以其它方式递送到中间层上直到满足盲电荷为止，并且(c)包括将堆叠加热到约100℃与约450℃之间。在另一个实施方案中，(c)包括将堆叠加热到约200℃与约350℃之间达约2分钟与约30分钟之间。在前两个实施方案中的任一个中，(c)可以在惰性气氛和/或氧化气氛下执行。惰性气氛的实例包括氩、氮等；氧化气氛包括氧和其它氧化剂。

[0057] 在上述两个方法中的任一方法中，即，使用具有中间超化学计量氧层或具有超化学计量氧上部区域的单层的电致变色材料，进一步的处理包括在区域上形成反电极层。在一个实施方案中，反电极层包括厚度在约150nm与约300nm之间的NiWO。在一个实施方案中，NiWO是大致上非结晶的。进一步的处理可以包括将锂溅射或以其它方式递送到反电极层上直到大致上漂白反电极层为止，以及将额外量的锂溅射到反电极层上，该额外量是基于漂白反电极层所需的数量的约5％与约15％之间的超额量。透明导电氧化物层(例如，氧化铟锡)可以沉积在反电极层上方。

[0058] 在一个实施方案中，在沉积透明导电氧化物之前或之后，以约150℃与约450℃之间加热以此方式形成的堆叠在Ar下达约10分钟与约30分钟之间，然后在O_2下达约1分钟与约15分钟之间。在此处理后，通过在空气中以约250℃与约350℃之间加热堆叠达约20分钟与约40分钟之间，进一步处理堆叠。也可以执行使电致变色层与反电极层之间的电流流动作为电致变色器件的初始激活周期的一部分。

[0059] 再次参看界面区域形成机制，在第二机制中，在两个层已形成后和/或在锂化第一层上形成第二层期间，锂从EC或CE中的一个扩散到另一层使在界面处EC和/或CE中一个的一部分转换为具有IC功能材料的界面区域。在所有第二层已形成后或在仅某个部分的第二层已形成后，可能发生锂扩散。此外，在第一或第二沉积层中以及在EC或CE层中发生锂扩散和因之而起的到IC功能材料的转换。在一个实例中，首先形成EC层，然后将EC层锂化。当随后将CE层沉积在EC层上方时，一些锂从底层的EC层扩散到和/或进入CE层，从而使转换到包含IC功能材料的界面区域。在另一个实例中，首先形成EC层(可选地，具有富氧上部区域)，然后形成CE层并且将CE层锂化。随后，CE层的一些锂扩散到EC层中，其中其形成具有IC功能材料的界面区域。在又一个实例中，首先沉积EC层，然后将EC层锂化以根据上文所述的第一机制制造一些IC功能材料。然后，当形成CE层时，一些锂从底层的EC层向CE层扩散以在CE层的界面区域中制造一些IC材料。以此方式，IC功能材料表面地位于邻近其界面的CE层和EC层中。

[0060] 因此，另一个实施方案是一种制造电致变色器件的方法，其包括：(a)形成包括电致变色材料的电致变色层或包括反电极材料的反电极层；(b)在电致变色层或反电极层上方形成中间层，其中中间层包括电致变色材料、反电极材料和额外材料中的至少一种的富氧形态，其中额外材料包括不同的电致变色或反电极材料，中间层是大致上不电子绝缘的；(c)将中间层暴露于锂；以及(d)在中间层上沉积电致变色层和反电极层中的另一个，从而将中间层的至少一部分转换为与中间层的层区同延并且包括电子绝缘离子导电材料和中间层材料的区域。在一个实施方案中，该区域包括电子绝缘离子导电材料与中间层材料的

非均质混合物。

[0061] 在一个实施方案中，电致变色层首先被形成并且包括沉积氧化钨。在一个实施方案中，沉积氧化钨包括使用钨靶材和包括约40％与约80％之间的O_2和约20％与约60％之间的Ar的第一溅射气体溅射，以达到约350nm与约450nm之间的厚度；以及在电致变色层形成期间至少间歇地加热到约150℃与约450℃之间。在一个实施方案中，电致变色层是大致上多晶WO_3。在此实施方案中，中间层是超化学计量氧形态的WO_3，例如，在一个实施方案中，(b)包括使用钨靶材和包括约70％与100％之间的O_2和0％与约30％之间的Ar的第二溅射气体溅射WO_3，以达到约10nm与约200nm之间的厚度，而无需加热。

[0062] 在一些实施方案中，使用单层而不是使用EC或CE材料的两个层，其中一个层接近或处于化学计量氧，其中单层具有超化学计量氧的至少一部分。在一个实施方案中，使用梯度层，其中梯度层具有至少超化学计量氧上部。因此，另一个实施方案是一种制造电致变色器件的方法，其包括：(a)形成包括电致变色材料的电致变色层或包括反电极材料的反电极层，其中形成的层包括在该层的层区的上部区域中并且与该层的层区同延的超化学计量氧部分；(b)将超化学计量氧部分暴露于锂；以及(c)在超化学计量氧部分上沉积电致变色层和反电极层中的另一个，从而将超化学计量氧部分的至少一部分转换为与超化学计量氧部分的分区同延并且包括电子绝缘离子导电材料和超化学计量氧部分材料的区域。在一个实施方案中，该区域包括电子绝缘离子导电材料与超化学计量氧部分材料的非均质混合物。

[0063] 在一个实施方案中，首先形成电致变色层。在一个此实施方案中，电致变色层包括沉积氧化钨。在一个实施方案中，沉积氧化钨包括使用钨靶材和溅射气体溅射，其中在开始溅射电致变色层时，溅射气体包括约40％与约80％之间的O_2和约20％与约60％之间的Ar，并且在结束溅射电致变色层时，溅射气体包括约70％与100％之间的O_2和0％与约30％之间的Ar；以及在电致变色层开始形成时至少间歇地加热到约200℃与约350℃之间，但是在沉积电致变色层的至少最后部分期间不加热。该EC层也可以是大致上多晶的。

[0064] 在上述两个方法中的任一方法中，即，使用具有中间超化学计量氧层或具有超化学计量氧上部区域的单层的电致变色材料，将中间层或超化学计量氧部分暴露于锂可以包括将锂溅射或以其它方式递送到上述层或部分上。沉积电致变色层和反电极层中的另一个包括在中间层或超化学计量氧部分上形成反电极层。在一个实施方案中，反电极层包括厚度在约150nm与约300nm之间的NiWO。在一个实施方案中，NiWO是大致上非结晶的。进一步的处理可以包括将锂溅射或以其它方式递送到反电极层上直到大致上漂白反电极层为止，以及将额外量的锂溅射到反电极层上，该额外量是基于漂白反电极层所需的数量的约5％与约15％之间的超额量。透明导电氧化物层(例如，氧化铟锡)可以沉积在反电极层上方。

[0065] 在一个实施方案中，在沉积透明导电氧化物之前或之后，以约150℃与约450℃之间加热以此方式形成的堆叠在Ar下达约10分钟与约30分钟之间，然后在O_2下达约1分钟与约15分钟之间。在此处理后，通过在空气中以约250℃与约350℃之间加热堆叠达约20分钟与约40分钟之间，进一步处理堆叠。也可以执行使电致变色层与反电极层之间的电流流动作为电致变色器件的初始激活周期的一部分。

[0066] 在第三机制中，形成EC层和CE层以完成(或至少到达第二形成的层部分完成的点)。然后，加热器件结构，并且加热将界面区域中的至少一些材料转换为IC功能材料(例如，锂盐)。例如，可以在沉积期间或在沉积完成后，执行作为如本文进一步描述的多级热化

学调节(MTCC)的一部分的加热。在一个实施方案中，在将透明导电氧化物形成在堆叠上后执行加热。在另一个实施方案中，在第二层部分或完全地完成后但在将透明导电氧化物涂覆到第二层前，应用加热。在一些情况下，加热是直接和主要地负责转换。在其它情况下，加热主要促进形成如第二机制中所述的IC功能材料区域的锂离子的扩散或流出。

[0067] 最后，在第四机制中，在EC层与CE层之间流动的电流驱动电致变色材料和反电极材料中的至少一种转换为界面区域中的IC功能材料。这可能会发生，因为例如与流动电流相关联的离子通量如此大以至于其驱动EC和/或CE材料化学转换为界面区域中的IC材料。例如，如下文解释，通过EC层中的氧化钨的较大锂通量可以产生充当IC材料的钨酸锂。例如，可以在新形成的器件的初始激活周期期间引入锂通量。在一个实施方案中，使用初始激活周期中的电流代替加热以驱动化学转换。然而，事实无需如此，因为驱动高离子通量的其他机会可能更适合于实现该转换。更一般地说，这是一种能量形式(例如，热和/或电流)的应用，该能量形式驱动材料转换为离子导电电子绝缘界面区域。也可以使用其它能量形式，例如，振动能、辐射能、声能、机械能等。在不求助于上述机制中的任何一个或多个的情况下，本领域普通技术人员可以执行本文所述的方法。

[0068] 图3A为根据本发明的方法的工艺流程300。具体地说，将EC层沉积(在CL(例如，TCO)上)，参见305。然后，沉积CE层，参见310。在沉积EC层和CE层后，然后在EC层与CE层之间形成充当IC层的界面区域，参见315。本发明的一个实施方案是一种类似方法(未示出)，其中使步骤305和步骤310颠倒。该方法的要点在于在EC层和CE层后形成充当IC层的界面区域，在一些实施方案中，使用EC层和CE层中的一个的至少一部分来制造界面区域。为此，以此方式形成的界面区域有时被称为“本征”IC层。在其它实施方案中，例如，使用EC材料或CE材料的富氧版本在EC层与CE层之间形成不同层，其中再次在EC层和CE层形成后，将该层全部或部分地转换为界面区域。下文描述用于在形成EC-CE堆叠后形成界面区域的各种方法。

[0069] 因此，如上所述，本发明的一个方面是一种制造电致变色器件的方法，该方法包括：形成包括电致变色材料的电致变色层；在没有首先在电致变色层与反电极层之间提供离子导电电子绝缘层的情况下，形成与电致变色层接触的反电极层，其中反电极层包括反电极材料；以及在电致变色层与反电极层之间形成界面区域，其中界面区域是大致上离子导电的和大致上电子绝缘的。界面区域可以包含EC层、CE层或两者的组成材料。如下文更详细地描述，可以用许多方式形成界面区域。

[0070] 图3B为工艺流程320，其示出根据关于图3A描述的方法的工艺流程，尤其是沉积EC层，然后沉积CE层，最终在EC层与CE层之间形成充当IC层的界面区域的工艺流程。甚至更具体地说，在此实施方案中，EC层包括具有各种量的氧，尤其是成分和构型的WO_3；CE层包括NiWO，界面区域包括Li_2WO_4，并且使用TCO材料，例如，氧化铟锡和氟化氧化锡。应注意，下文就固态材料描述电致变色器件的各层。固态材料由于可靠性、一致的特征和工艺参数以及器件性能而为合意的。在Kozlowski等人的标题为“Fabrication of LowDefectivity Electrochromic Devices”的美国非临时专利申请序号12/645,111和Wang等人的标题为“Electrochromic Devices”的美国非临时专利申请序号12/645,159中，描述了用于制造固态材料的示例性固态电致变色器件、方法和装置以及用此等器件制造电致变色窗的方法。这两个专利以引用的方式并入本文以实现所有目的。在特定实施方案中，本发明的电致变色器件均为固态，并且在允许在受控周围环境中沉积堆叠的一个或多个层的装置中制造所

述电致变色器件。即，在不离开装置并且例如不在沉积步骤之间破坏真空的情况下沉积各层的装置中，从而减少污染物并最终器件性能。在特定实施方案中，本发明的装置不需要如在常规装置中所需要的用于沉积IC层的单独靶材。如本领域普通技术人员将了解，本发明不局限于这些材料和方法，然而，在某些实施方案中，组成电致变色堆叠和前体堆叠(如下文所述)的所有材料均为无机的、固体的(即，处于固态)，或无机与固体的。

[0071] 因为有机材料易于随时间推移而降解，例如，在暴露于与窗应用相关联的紫外光和热时，无机材料提供可以在很长一段时间工作的可靠的电致变色堆叠的优点。固态状态下的材料也提供不具有封闭和泄漏问题的优点，而液体状态下的材料经常具有封闭和泄漏问题。应理解，堆叠中各层中的任何一个或多个层可能包含某些量的有机材料，但是在许多实施方式中，各层中的一个或多个层包含很少或不包含机物质。同样的道理也适用于可能少量存在于一个或多个层中的液体。也应理解，可以通过使用液体组分的工艺，例如，使用溶胶-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。

[0072] 再次参看图3B，首先沉积WO_3的EC层，参见325。图4A至图4C为描绘形成根据本发明的具体方法和装置，并且具体来说根据工艺流程320的电致变色器件的示意性横截面图。具体来说，图4A至图4C用于示出如何将包括WO_3的EC层形成为堆叠的一部分的三个非限制性实例，其中在沉积堆叠的其它层后形成充当IC层的界面区域。在图4A至图4C中的每一个中，衬底402、第一TCO层404、CE层410和第二TCO层412基本上相同。此外，在三个实施方案中的每一个中，形成不具有IC层的堆叠，然后进一步处理该堆叠以便形成充当堆叠内的IC层的界面区域，该界面区域在EC层与CE层之间。

[0073] 参看图4A至图4C中的每一个，分别描绘了分层结构400、403和409。这些分层结构中的每一个包括衬底402(例如，其为玻璃)。具有适合的光学、电、热和机械性质的任何材料可以被用作衬底402。例如，此等衬底包括玻璃、塑料和镜材料。例如，适合的塑料衬底包括丙烯酸、聚苯乙烯、聚碳酸酯、碳酸烯丙基二甘醇酯、SAN(苯乙烯丙烯腈共聚物)、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚酯、聚酰胺等，并且优选的是塑料能够承受高温处理条件。如果使用塑料衬底，那么塑料衬底优选地通过使用例如钻石形保护涂层、硅石/硅树脂抗磨蚀涂层等的硬膜而受到屏障保护和磨蚀保护，正如在塑料玻璃领域中所众所周知的。适合的玻璃包括透明或有色碱石灰玻璃(包括碱石灰浮法玻璃)。该玻璃可以经过回火或未经过回火。在一些实施方案中，可商购获得的衬底(例如，玻璃衬底)包含透明导电层涂层。此等玻璃的实例包括在商标TEC Glass™(属于Pilkington，俄亥俄州托莱多)以及SUNGATE™ 300和SUNGATE™ 500(属于PPG Industries，宾夕法尼亚州匹兹堡)下出售的涂有导电层的玻璃。TEC Glass™是一种涂有氟化氧化锡导电层的玻璃。

[0074] 在一些实施方案中，衬底402的光学透射率(即，穿透辐射或光谱与入射辐射或光谱的比率)是约90％至95％，例如，约90％至92％。该衬底可以是任意厚度，只要其具有适合的机械性质以支撑电致变色器件。尽管衬底402可以是任意大小，但是在一些实施方案中，衬底402的厚度是约0.01mm至10mm，优选地厚度是约3mm至9mm。

[0075] 在本发明的一些实施方案中，衬底是建筑玻璃。建筑玻璃是一种用作建筑材料的玻璃。建筑玻璃通常用于商业建筑物中，但是也可以用于住宅建筑物中，以及通常，虽然不一定，用于分离室内环境与室外环境。在某些实施方案中，建筑玻璃为至少20英寸×20英寸，并且可以大得多，例如，与约72英寸×120英寸一样大。建筑玻璃的厚度通常为至少约

2mm。厚度小于约3.2mm的建筑玻璃不能经过回火。在将建筑玻璃作为衬底的本发明的一些实施方案中，甚至已经在衬底上已经制造电致变色堆叠后，衬底仍然可能经过回火。在将建筑玻璃作为衬底的一些实施方案中，衬底是一种由锡浮线制成的碱石灰玻璃。对于中性衬底而言，在建筑玻璃衬底的可见光谱范围内的透光百分率(即，穿过可见光谱的综合透射率)一般大于80％，但是对于彩色衬底而言，透光百分率可能更低。优选地，在可见光谱范围内的衬底的透光百分率为至少约90％(例如，约90％至92％)。可见光谱是典型的人眼将对一般约380nm(紫色)至约780nm(红色)作出响应的光谱。在一些情况下，玻璃具有约10nm与约30nm之间的表面粗糙度。在一个实施方案中，衬底402是一种具有用于防止钠离子扩散到电致变色器件中的钠扩散屏障(未示出)的钠玻璃。为了此描述，此种布置被称为“衬底402”。

[0076] 再次参看分层结构400、403和409，在衬底402上方沉积例如由氟化氧化锡或其它适合材料(即，除了别的材料之外，导电和透明材料)制成的第一TCO层404。透明导电氧化物包括金属氧化物和掺杂一种或多种金属的金属氧化物。此等金属氧化物和掺杂的金属氧化物的实例包括氧化铟、氧化铟锡、掺杂的氧化铟、氧化锡、掺杂的氧化锡、氧化锌、氧化锌铝、掺杂的氧化锌、氧化钌、掺杂的氧化钌等。在一个实施方案中，该第二TCO层的厚度在约20nm与约1200nm之间，在另一个实施方案中厚度在约100nm与约600nm之间，在另一个实施方案中厚度是约350nm。由于各层跨越的相对较大的面积，所以TCO层应该具有适当的薄层电阻(R_s)。在一些实施方案中，TCO层的薄层电阻在约5欧姆/平方与约30欧姆/平方之间。在一些实施方案中，TCO层的薄层电阻为约15欧姆/平方。一般而言，理想的状况是，两个导电层中每一个的薄层电阻是大约相同的。在一个实施方案中，两个层(例如，404和412)各自具有约10-15欧姆/平方的薄层电阻。

[0077] 分层结构400、403和409中的每一个分别包括堆叠414a、414b和414c，堆叠中的每一个包括在衬底402上方的第一TCO层404、CE层410和第二TCO层412。分层结构400、403和409中每一个的差异在于如何形成EC层，进而依次影响每种情况下的所得界面区域的形态。

[0078] 与图3B的工艺流程325一致，堆叠414a、414b和414c中的每一个包括沉积在第一TCO层404上方的电致变色层。电致变色层可以包含包括金属氧化物的许多不同电致变色材料中的任何一种或多种。此等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)、氧化铜(CuO)、氧化铱(Ir_2O_3)、氧化铬(Cr_2O_3)、氧化锰(Mn_2O_3)、氧化钒(V_2O_5)、氧化镍(Ni_2O_3)、氧化钴(Co_2O_3)等。在一些实施方案中，金属氧化物掺杂了一种或多种掺杂剂，例如，锂、钠、钾、钼、铌、钒、钛和/或其它适合金属或包含金属的化合物。混合氧化物(例如，W-Mo氧化物、W-V氧化物)也用于某些实施方案中，即，电致变色层包括上述金属氧化物中的两种或多种。包括金属氧化物的电致变色层能够接收从反电极层转移的离子。

[0079] 在一些实施方案中，将氧化钨或掺杂的氧化钨用于电致变色层。在本发明的一个实施方案中，电致变色层大致上由WO_x制成，其中“x”指的是电致变色层中氧与钨的原子比，并且x在约2.7与3.5之间。据建议，仅亚化学计量氧化钨呈现电致变色；即，化学计量氧化钨WO_3不呈现电致变色。在更具体的实施方案中，WO_x用于电致变色层，其中x小于3.0并且为至少约2.7。在另一个实施方案中，电致变色层是WO_x，其中x在约2.7与约2.9之间。例如卢瑟福背散射光谱学(RBS)的技术可以识别氧原子的总数，这些氧原子包括键结到钨的氧原子和未键结到钨的氧原子。在一些情况下，可能由于未键结的过剩氧以及亚化学计量氧化钨，所

以氧化钨层呈现电致变色，其中x是3或更大。在另一个实施方案中，氧化钨层具有化学计量或更多的氧，其中x为3.0至约3.5。在本发明的一些实施方案中，EC层的至少一部分具有过量的氧。将EC层的此更多的高含氧量区域用作形成充当IC层的离子导电电子绝缘区域的前体。在其它实施方案中，不同层或高含氧量的EC材料形成于EC层与CE层之间，以用于最终转换(至少部分地)为离子导电绝缘界面区域。

[0080] 在某些实施方案中，氧化钨是结晶体、纳米晶体或非晶体。在一些实施方案中，氧化钨是大致上具有平均约5nm至50nm(或约5nm至20nm)的粒度的纳米晶体，使用透射电子显微术(TEM)表征所述粒度。氧化钨形态或微结构也可以表征为使用x射线衍射(XRD)和/或电子衍射，例如，选区电子衍射(SAED)的纳米晶体。例如，可以通过以下XRD特征来表征纳米晶体电致变色氧化钨：约10nm至100nm，例如，约55nm的晶体尺寸。此外，纳米晶体氧化钨可以呈现有限的长程序，例如，大约数个(约5至20个)氧化钨晶胞。

[0081] 因此，为了方便起见，将根据图4A中示出的第一实施方案(包括形成EC层406)进一步描述图3B中工艺流程320的剩余部分。然后，将在其后描述分别在图4B和图4C中示出的第二实施方案和第三实施方案，并特别强调各自EC层的形成和形态和/或微结构。

[0082] 如参照图3B所述，沉积EC层，参见325。在第一实施方案(在图4A中示出)中，形成大致上均质的EC层406(包括WO_3)作为堆叠414a的一部分，其中EC层与CE层410直接接触。在一个实施方案中，EC层包括如上文所述的WO_3。在一个实施方案中，在沉积WO_3的至少一部分期间应用加热。在一个特定实施方案中，使数个焊道经过溅射靶材，其中在每一个焊道上沉积WO_3的一部分，并且例如在每一个沉积焊道后向衬底402应用加热，以在沉积层406的WO_3的下一部分之前调节WO_3。在其它实施方案中，可以在沉积期间不断地加热WO_3层，并且可以用连续方式执行沉积，而不是通过数个焊道和溅射靶材来沉积。在一个实施方案中，EC层的厚度在约300nm与约600nm之间。如上所述，EC层的厚度取决于形成IC层的所需的结果和方法。

[0083] 在关于图4A所述的实施方案中，EC层为WO_3，其厚度在约500nm与约600nm之间，使用钨靶材和包括约40％与约80％之间的O_2和约20％与约60％之间的Ar的溅射气体来溅射WO_3，并且其中在EC层形成期间将在上方沉积WO_3的衬底至少间歇地加热到约150℃与约450℃之间。在特定实施方案中，EC层为WO_3，其厚度为约550nm，使用钨靶材溅射WO_3，其中该溅射气体包括约50％至约60％的O_2和约40％至约50％的Ar，并且在电致变色层形成期间将在上方沉积WO_3的衬底至少间歇地加热到约250℃与约350℃之间。在这些实施方案中，WO_3层是大致上同质的。在一个实施方案中，WO_3是大致上多晶的。据信，在沉积期间至少间歇地加热WO_3有助于形成WO_3的多晶形态。

[0084] 如上所述，许多材料适合于EC层。一般地，在电致变色材料中，可逆离子插入到材料中(例如，嵌入)和电荷平衡电子的相应注入引起电致变色材料的着色(或任何光学性质(例如，吸收率、反射率和透射率)的变化)。通常，负责光跃迁的某些部分的离子不可逆地被束缚在电致变色材料中。如本文所述，一些或所有不可逆地被束缚的离子用于补偿材料中的“盲电荷”。在大多数电致变色材料中，适合的离子包括锂离子(Li^+)和氢离子(H^+)(即，质子)。然而，在一些情况下，其它离子将是适合的。例如，这些离子包括氘离子(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^{++})。在本文所述的各种实施方案中，锂离子用于产生电致变色现象。锂离子嵌入到氧化钨(WO_{3-y}($0<y\leq\sim0.3$))中引起氧化钨从透明(漂白状态)变为蓝色(有色状态)。在EC层包括氧化钨或是氧化

钨的典型工艺中，例如经由溅射在EC层406上沉积锂以满足盲电荷(如下文参照图6和图7更详细地所述)，参见图3B中的工艺流程330。在一个实施方案中，在集成沉积系统中执行锂化，其中在沉积步骤之间不破坏真空。应注意，在一些实施方案中在这个阶段不添加锂，而是可以在沉积反电极层后添加锂，或者在其它实施方案中在沉积TCO后添加锂。

[0085] 再次参看图4A，接着在EC层406上沉积CE层410。在一些实施方案中，反电极层410是无机的和/或固体的。反电极层可以包括在电致变色器件处于漂白状态时能够充当离子储层的许多不同材料中的一种或多种。在例如通过施加适当的电势开始电致变色过渡期间，反电极层将其保留的一些或全部的离子转移到电致变色层，从而将电致变色层改变为有色状态。同时地，就NiO和/或NiWO而言，在离子损失的情况下使反电极层带上色彩。

[0086] 在一些实施方案中，反电极的适合材料包括氧化镍(NiO)、钨酸镍(NiWO)、镍钒氧化物、亚铬酸镍、镍铝氧化物、镍锰氧化物、镍镁氧化物、氧化铬(Cr_2O_3)、氧化锰(MnO_2)和铁蓝。光学被动反电极包括铈钛氧化物(CeO_2-TiO_2)、铈锆氧化物(CeO_2-ZrO_2)、氧化镍(NiO)、钨酸镍(NiWO)、氧化钒(V_2O_5)和氧化物的混合物(例如，Ni_2O_3和WO_3的混合物)。也可以使用这些氧化物的掺杂配方，其中掺杂剂包括例如钽和钨。因为反电极层410包含用于在电致变色材料处于漂白状态时产生电致变色材料中的电致变色现象的离子，所以在反电极保留大量这些离子时，反电极优选地具有高透射率和中性色。反电极形态可以是结晶体、纳米晶体或非晶体。

[0087] 在反电极层是钨酸镍的一些实施方案中，反电极材料是非结晶的或大致上非结晶的。已发现与结晶配对物相比，大致上非结晶钨酸镍反电极在某些情况下性能更好。如下文所述，可以通过使用特定的处理条件获得钨酸镍的非结晶状态。尽管不希望被任何理论或机制束缚，但是据信在溅射工艺中使用相对较高能量的原子制造非结晶钨酸镍。例如，在溅射工艺中以较高靶功率负荷、较低腔室压力(即，较高真空)和较小源-衬底距离获得较高能量的原子。在所述工艺条件下，制造在紫外/热暴露下具有较好稳定性的较高密度薄膜。

[0088] 在某些实施方案中，存在于钨酸镍中镍的量可以多达约90％(按钨酸镍的重量计算)。在具体实施方案中，在钨酸镍中镍与钨的质量比是约4:6与约6:4之间，在一个实例中约1:1。在一个实施方案中，NiWO是在约15％(原子)Ni与约60％Ni之间和约10％W与约40％W之间。在另一个实施方案中，NiWO是在约30％(原子)Ni与约45％Ni之间和约15％W与约35％W之间。在另一个实施方案中，NiWO是在约30％(原子)Ni与约45％Ni之间和约20％W与约30％W之间。在一个实施方案中，NiWO是约42％(原子)Ni和约14％W。

[0089] 在一个实施方案中，CE层410是如上文所述的NiWO，参见图3B的335。在一个实施方案中，CE层的厚度在约150nm与约300nm之间，在另一个实施方案中，厚度在约200nm与约250nm之间，在另一个实施方案中，厚度是约230nm。

[0090] 在典型工艺中，也将锂涂覆于CE层直到CE层被漂白为止。应理解，提到有色状态与漂白状态之间的过渡是非限制性的，并且仅提出可以实施的电致变色过渡的多个实例中的一个实例。除非在本文中另有规定，否则每当涉及漂白-有色过渡时，相应器件或工艺包含其它光学状态过渡(例如，非反射-反射，透明-不透明等)。此外，术语“漂白的”指的是光学中性状态，例如，无色、透明或半透明的。更进一步，除非在本文中另有规定，否则电致变色过渡的“颜色”不局限于任何特定波长或波长范围。本领域技术人员将理解，适当的电致变色材料和反电极材料的选择控制相关光学过渡。

[0091] 在特定实施方案中，例如，经由溅射将锂添加到NiWO CE层，参见图3B的340。在特定实施方案中，在已经引入足够的锂以完全漂白NiWO后添加额外量的锂，参见图3B的345(该工艺是可选的，并且在一个实施方案中，在工艺中的这个阶段不添加过量的锂)。在一个实施方案中，此额外量是基于漂白反电极层所需的数量的约5％与约15％之间的超额量。在另一个实施方案中，添加到CE层的过量的锂是基于漂白反电极层所需的数量的约10％的超额量。在沉积CE层410后，用锂漂白并且添加额外的锂，在反电极层上方沉积第二TCO层412，参见图3B的350。在一个实施方案中，透明导电氧化物包括氧化铟锡，在另一个实施方案中，TCO层是氧化铟锡。在一个实施方案中，该第二TCO层的厚度在约20nm与约1200nm之间，在另一个实施方案中，厚度在约100nm与约600nm之间，在另一个实施方案中，厚度是约350nm。

[0092] 再次参看图4A，一旦分层结构400完成，其经受热化学调节，从而将堆叠414a的至少一部分转换为IC层(如果其由于锂扩散或其它机制而尚未被转换)。堆叠414a是前体而不是电致变色器件，因为堆叠414a尚未在EC层406与CE层410之间具有离子导电/电子绝缘层(区域)。在该特定实施方案中，在两个步骤的工艺中，EC层406的一部分被转换为IC层408以制造功能电致变色器件401。参看图3B，分层结构400经受MTCC，参见355。在一个实施方案中，堆叠首先在惰性气氛(例如，氩)下以约150℃与约450℃之间经受加热达约10分钟与约30分钟之间，然后在O_2下达约1分钟与约15分钟之间。在另一个实施方案中，在惰性气氛下以约250℃加热堆叠达约15分钟，然后在O_2下达约5分钟。接着，分层结构400经受在空气中加热。在一个实施方案中，在空气中以约250℃与约350℃之间加热堆叠达约20分钟与约40分钟之间；在另一个实施方案中，在空气中以约300℃加热堆叠达约30分钟。实施MTCC所需的能量不需要是辐射热能。例如，在一个实施方案中，紫外辐射被用来实施MTCC。在不脱离本发明的范围的情况下，也可以使用其它能源。

[0093] 在多级热化学调节后，工艺流程320完成并且形成功能电致变色器件。如上所述，尽管不希望被理论束缚，但是据信堆叠414a中的锂以及EC层406和/或CE层410的一部分组合以形成充当IC层的界面区域408。界面区域408被认为主要是钨酸锂Li_2WO_4，相对于传统IC层材料，钨酸锂Li_2WO_4已知具有良好的离子导电和电子绝缘性质。如上所述，尚未确切地知道此种现象是如何发生的。存在化学反应，该化学反应在多级热化学调节期间必须发生以在EC层与CE层之间形成离子导电绝缘区域408，但是也据认为，例如由添加到CE层的过量的锂所提供的通过堆叠的最初锂通量(如上文所述)在IC层408形成的过程中起了一定的作用。离子导电绝缘区域的厚度可以根据使用的材料和用于形成层的工艺条件而变化。在一些实施方案中，界面区域408的厚度是约10nm至约150nm，在另一个实施方案中厚度是约20nm至约100nm，并且在其它实施方案中厚度是约30nm至约50nm。

[0094] 如上所述，存在用于制造EC层的许多适合材料。因此，在上文所述的方法中通过使用例如锂或其它适合离子，我们可以制造充当从富氧EC材料开始的IC层的其它界面区域。为此，适合的EC材料包括，但不限于，SiO_2、Nb_2O_5、Ta_2O_5、TiO_2、ZrO_2和CeO_2。在使用锂离子的特定实施方案中，可以将离子导电材料制成充当IC层的界面区域，离子导电材料例如，但不限于，硅酸锂、硅酸锂铝、硼酸铝锂、氟化铝锂、硼酸锂、氮化锂、硅酸锂锆、铌酸锂、硼硅酸锂、磷硅酸锂和其它此等锂基陶瓷材料、硅酸盐或氧化硅(包括氧化锂硅，其可以被制成充当IC层的界面区域)。

[0095] 如上所述，在一个实施方案中，离子导电区域的前体是富氧(超化学计量)层，其经

由本文中所述的锂化和MTCC被转换为离子导电/电子绝缘区域。尽管不希望被理论束缚，但是据信在锂化后，过量的氧形成氧化锂，氧化锂进一步形成锂盐(即，锂电解质)，例如，钨酸锂(Li_2WO_4)、钼酸锂(Li_2MoO_4)、铌酸锂($LiNbO_3$)、钽酸锂($LiTaO_3$)、钛酸锂(Li_2TiO_3)、锆酸锂(Li_2ZrO_3)等。在一个实施方案中，界面区域包含以下材料中的至少一种：氧化钨(WO_{3+x}，$0 \le x \le 1.5$)，氧化钼(MoO_{3+x}，$0 \le x \le 1.5$)、氧化铌(Nb_2O_{5+x}，$0 \le x \le 2$)、氧化钛(TiO_{2+x}，$0 \le x \le 1.5$)、氧化钽(Ta_2O_{5+x}，$0 \le x \le 2$)、氧化锆(ZrO_{2+x}，$0 \le x \le 1.5$)和氧化铈(CeO_{2+x}，$0 \le x \le 1.5$)。

[0096] 然而，任何材料可以用于离子导电界面区域，前提是可以用低缺陷制造界面区域并且界面区域允许离子在反电极层410与电致变色层406之间通过，同时大致上防止电子通过。材料的特征可以是大致上对离子导电和大致上对电子抵制。在一个实施方案中，离子导体材料具有约10^{-10}西门子/厘米(或欧姆$^{-1}$厘米$^{-1}$)与约10^{-3}西门子/厘米之间的离子电导率，以及大于10^5欧姆-厘米的电子电阻率。在另一个实施方案中，离子导体材料具有约10^{-8}西门子/厘米与约10^{-3}西门子/厘米之间的离子电导率，以及大于10^{10}欧姆-厘米的电子电阻率。尽管离子导电层一般应抵制漏电流(例如，提供不超过约15μA/cm^{2}的漏电流)，但是已发现如本文所述制造的一些器件具有惊人的高漏电流(例如，约40μA/cm与约150μA/cm之间)，还提供整个器件的良好的颜色变化并且有效地操作。

[0097] 如上所述，有在堆叠形成后，在EC层与CE层之间创建离子导电绝缘区域的至少两种其它方法。下文根据氧化钨用于EC层的特定实例描述这些额外实施方案。此外，如上所述，在制造堆叠期间，在例如锂扩散或热将EC和/或CE层中的某一层转换为界面区域时，具有IC性质的界面区域可以在原位置形成。

[0098] 一般来说，在稍后的工艺中创建离子导电区域是有某些益处的。首先，可以保护离子导电材料免受在沉积和锂化EC层和CE层期间发生的某些严苛的处理。例如，使用等离子工艺沉积这些层经常在邻近堆叠处伴随大的电压降，常常大约是15-20伏特。如此大电压可能损害敏感离子导电材料或引起敏感离子导电材料的分解。通过在稍后的工艺中改变IC材料形成，不使材料暴露于可能损害的电压极端。其次，通过在稍后的工艺中形成IC材料，我们可以更好地控制一些工艺条件，这些工艺条件在EC层和CE层完成之前是不可能的。这些条件包括锂扩散和电极之间的电流。控制在稍后的工艺中的这些和其它条件可以提供额外的灵活性，以使IC材料的物理和化学性质适用于特定应用。因此，并非本发明的所有益处均归因于充当IC层的独特界面区域，即，也存在制造和其它益处。

[0099] 已观察到，当与使用形成IC层的常规技术(例如，通过IC材料靶材执行PVD)制造的器件相比时，根据本文所描述的一些实施方案所形成的离子导电材料具有优越的性能。例如，已发现器件开关速度非常快，例如，小于10分钟，在一个实例中约8分钟，以实现约80％的结束状态(与传统器件的20-25分钟或更多时间相比)。在一些情况下，本文所述的器件具有好于常规器件的开关速度数量级。这可能归因于安置在界面区域和/或梯度界面中，例如，在EC与界面区域之间和/或在CE与界面区域之间的更大量的容易转移的锂。此锂可以处于与存在于界面区域中的IC相混合的EC和/或CE相中。这也可能由于界面区域中的IC材料的相对薄层或网状物。支持这个观点，已观察到根据本文的教导制造的一些器件具有高的漏电流，但是惊人地呈现出良好的颜色变化和良好的效率。在一些情况下，已发现稳固执行器件的漏电流密度为至少约100μA/cm。

[0100] 现参看图4B，在第二实施方案中，堆叠414b的最初放置的EC材料实际上是两个层：

第一WO_3层406，其与图4A中的层406相似，但是厚度在约350nm与约450nm之间，使用钨靶材和包括约40％与约80％之间的O_2和约20％与约60％之间的Ar的第一溅射气体溅射第一WO_3层406；以及第二WO_3层405，其厚度在约100nm与约200nm之间，使用钨靶材和包括约70％与100％之间的O_2和0％与约30％之间的Ar的第二溅射气体溅射第二WO_3层405。在此实施方案中，在第一WO_3层406沉积期间，例如通过将衬底402至少间歇地加热到约150℃与约450℃之间应用加热，但是在第二WO_3层405沉积期间不加热或大致上不加热。在更具体的实施方案中，层406的厚度为约400nm，并且第一溅射气体包括约50％与约60％之间的O_2和约40％与约50％之间的Ar；第二WO_3层405的厚度为约150nm，并且第二溅射气体是大致上纯O_2。在此实施方案中，在第一WO_3层406形成期间，至少间歇地应用热至约200℃与约350℃之间，但是在第二WO_3层405形成期间不加热或大致上不加热。以此方式，第一WO_3层是大致上多晶的，而第二WO_3层未必是大致上多晶的。

[0101] 再次参看图4B，如上文参照图3B和图4A所述，使用以下操作完成堆叠：锂化EC层406和405以近似地或大致上满足盲电荷、沉积CE层410、锂化CE层至漂白状态、添加额外的锂，以及沉积第二TCO层412以完成分层堆叠403。对分层堆叠403执行相似的热化学调节以提供分层堆叠407、包括离子导电绝缘区域408a的功能电致变色器件。尽管不希望被理论束缚，但是在此实例中据信WO_3的富氧层405主要充当形成界面区域408a的前体材料源。在此实例中，整个富氧WO_3层被描绘为转换成界面区域408a，然而已发现并非总是如此。在一些实施方案中，仅转换一部分的富氧层以形成充当IC层的功能的界面区域。

[0102] 现参看图4C，在第三实施方案中，分层堆叠409包括EC层406a，其具有WO_3的梯度成分并且形成为堆叠414c的一部分，其中该梯度成分包括氧的变化含量。在一个非限制性实例中，在EC-CE层(410)界面比例如在TCO层404与EC层406a的界面存在EC层406a中的更高浓度的氧。

[0103] 在一个实施方案中，EC层406a是梯度成分WO_3层，其厚度在约500nm与约600nm之间，使用钨靶材和溅射气体溅射WO_3层，其中在开始溅射电致变色层时，溅射气体包括约40％与约80％之间的O_2和约20％与约60％之间的Ar，并且在结束溅射电致变色层时，溅射气体包括约70％与100％之间的O_2和0％与约30％之间的Ar，并且其中在EC层406a开始形成时，例如向衬底402至少间歇地应用热至约150℃与约450℃之间，但是在沉积EC层406a的至少最后部分期间不或大致上不应用热。在更具体的实施方案中，梯度成分WO_3层的厚度是约550nm；在开始溅射电致变色层时，溅射气体包括约50％与约60％之间的O_2和约40％与约50％之间的Ar，并且在结束溅射电致变色层时，溅射气体是大致上纯O_2；并且其中在电致变色层开始形成时，例如向衬底402至少间歇地应用热至约200℃与约350℃之间，但是在沉积电致变色层的至少最后部分期间不或大致上不应用热。在一个实施方案中，在开始沉积时以所述温度范围应用热，并且在沉积约一半的EC层的点处逐步减少到没有应用的热，同时在EC层沉积期间沿着大致上线性速率将溅射气体成分从约50％与约60％之间的O_2和约40％与约50％之间的Ar调整到大致上纯O_2。

[0104] 更一般地说，虽然不一定，但是通常界面区域具有异质结构，该异质结构包括用不同的相和/或成分表示的至少两种离散组分。进一步地，界面区域可以包括这些两种或更多种离散组分，例如，离子导电材料和电致变色材料(例如，钨酸锂与氧化钨的混合物)的梯度。梯度可以提供例如可变成分、微结构、电阻率、掺杂剂浓度(例如，氧浓度)、化学计量、密

度和/或粒度状态。梯度可以具有许多不同的过渡形式，包括线性过渡、反曲过渡、高斯过渡等。在一个实例中，电致变色层包括过渡到超化学计量氧化钨区域中的氧化钨区域。部分或所有的超化学计量氧化物区域被转换为界面区域。在最后结构中，氧化钨区域是大致上多晶的，并且微结构在界面区域过渡到大致上非结晶的。在另一个实例中，电致变色层包括过渡到氧化铌(超化学计量)区域中的氧化钨区域。将部分或所有的氧化铌区域转换为界面区域。在最后结构中，氧化钨区域是大致上多晶的，并且微结构在界面区域过渡到大致上非结晶的。

[0105] 再次参看图4C，如上文参照图3B和图4A所述，通过以下操作完成堆叠：锂化EC层406a以近似地或大致上满足盲电荷、沉积CE层410、锂化CE层至漂白状态、添加额外的锂，以及沉积第二TCO层412以完成分层堆叠409。对分层堆叠409执行相似的多级热化学调节以提供分层堆叠411、包括离子导电绝缘区域408b和原始梯度EC层406a的至少一部分的功能电致变色器件，原始梯度EC层406a充当功能电致变色器件411中的EC层。尽管不希望被理论束缚，但是在此实例中据信WO_3的梯度层的最高的富氧部分主要形成梯度界面区域408b。尽管不希望被理论束缚，但是有可能形成界面区域是自限性的并且取决于堆叠中的氧、锂、电致变色材料和/或反电极材料的相对量。

[0106] 在本文所述的各种实施方案中，电致变色堆叠被描述为在某些处理阶段期间不或大致上不加热。在一个实施方案中，在加热步骤后，主动或被动地冷却堆叠(例如，使用散热器)。本发明的装置包括主动和被动冷却部件，例如，主动冷却部件可以包括经由流体循环而冷却、经由暴露于冷却气体(例如，经由膨胀)而冷却的压板、制冷机组等。被动冷却部件可以包括散热器，例如，金属块等，或者仅从向热的暴露中移除衬底。

[0107] 本发明的另一方面是一种制造电致变色器件的方法，该方法包括：(a)形成包括电致变色材料的电致变色层或包括反电极材料的反电极层；(b)在电致变色层或反电极层上方形成中间层，其中该中间层包括电致变色材料、反电极材料和额外材料中的至少一种的富氧形态，其中额外材料包括不同的电致变色和/或反电极材料，其中中间层是大致上不电子绝缘的；(c)形成电致变色层和反电极层中的另一个；以及(d)允许中间层的至少一部分成为大致上电子绝缘的。在一个实施方案中，电致变色材料是WO_3。在另一个实施方案中，(a)包括使用钨靶材和包括约40％与约80％之间的O_2和约20％与约60％之间的Ar的第一溅射气体溅射WO_3，以达到约350nm与约450nm之间的厚度；以及在电致变色层形成期间至少间歇地加热到约150℃与约450℃之间。在另一个实施方案中，(b)包括使用钨靶材和包括约70％与100％之间的O_2和0％与约30％之间的Ar的第二溅射气体溅射WO_3，以达到约100nm与约200nm之间的厚度，而无需加热。在又一个实施方案中，该方法进一步包括将锂溅射到中间层上直到近似地或大致上满足盲电荷为止。在一个实施方案中，反电极层包括NiWO，其厚度在约150nm与约300nm之间。在另一个实施方案中，将锂溅射到反电极层上直到反电极层被漂白为止。在另一个实施方案中，将额外量的锂溅射到反电极层上，此额外量是基于漂白反电极层所需的数量的约5％与约15％之间的超额量。在另一个实施方案中，将透明导电氧化物层沉积在反电极层上方。在一个实施方案中，透明导电氧化物包括氧化铟锡，在另一个实施方案中，透明导电氧化物是氧化铟锡。在另一个实施方案中，以约150℃与约450℃之间加热根据上述实施方案而形成的堆叠在Ar下达约10分钟与约30分钟之间，然后在O_2下达约1分钟与约15分钟之间。然后，在空气中以约250℃与约350℃之间加热堆叠达约20分钟与约

40分钟之间。

[0108] 在另一个实施方案中，(a)包括溅射分子式为MO_x的第一电致变色材料，其中M为金属或非金属元素，x指示化学计量氧与M的比率，并且(b)包括溅射分子式为NO_y的第二电致变色材料作为中间层，其中N是相同或不同的金属或非金属元素，y指示超化学计量的氧量与N的比率。在一个实施方案中，M是钨并且N是钨。在另一个实施方案中，M是钨并且N选自由铌、硅、钽、钛、锆和铈组成的组。

[0109] 本发明的另一个实施方案是一种电致变色器件，其包括：(a)包括电致变色材料的电致变色层；(b)包括反电极材料的反电极层；以及(c)电致变色层与反电极层之间的界面区域，其中该界面区域包括电子绝缘离子导电材料，以及电致变色材料、反电极材料和额外材料中的至少一种，其中额外材料包括不同的电致变色或反电极材料。

[0110] 在一个实施方案中，电子绝缘离子导电材料，以及电致变色材料、反电极材料和额外材料中的至少一种大致上均匀地分布在界面区域内。在另一个实施方案中，电子绝缘离子导电材料，以及电致变色材料、反电极材料和额外材料中的至少一种包括在垂直于各层的方向上的成分梯度。在另一个实施方案中，与上述两个实施方案中的任一个实施方案一致，电子绝缘离子导电材料包括钨酸锂，电致变色材料包括氧化钨，并且反电极材料包括钨酸镍。在上述实施方案的特定实施方案中，不存在额外材料。在一个实施方案中，电致变色层的厚度在约300nm与约500nm之间；界面区域的厚度在约10nm与约150nm之间；并且反电极层的厚度在约150nm与约300nm之间。在另一个实施方案中，电致变色层的厚度在约400nm与约500nm之间；界面区域的厚度在约20nm与约100nm之间；并且反电极层的厚度在约150nm与约250nm之间。在又一个实施方案中，电致变色层的厚度在约400nm与约450nm之间；界面区域的厚度在约30nm与约50nm之间；并且反电极层的厚度在约200nm与约250nm之间。

[0111] 另一个实施方案是一种制造电致变色器件的方法，该方法包括：通过溅射钨靶材和包括约40％与约80％之间的O_2和约20％与约60％之间的Ar的溅射气体来沉积电致变色层以产生WO_3，从而达到约500nm与约600nm之间的厚度，其中在电致变色层形成期间将在上方沉积WO_3的衬底至少间歇地加热到约150℃与约450℃之间；将锂溅射到电致变色层上直到满足盲电荷为止；在没有首先在电致变色层与反电极层之间提供离子导电绝缘层的情况下，在电致变色层上沉积反电极层，其中反电极层包括NiWO；将锂溅射到反电极层上直到大致上漂白反电极层为止；以及在电致变色层与反电极层之间形成界面区域，其中该界面区域是大致上离子导电的和大致上电子绝缘的。在一个实施方案中，形成界面区域包括使堆叠单独或与衬底、导电层和/或封装层一起经受MTCC。

[0112] 本发明的电致变色器件可以包括一个或多个额外层(未示出)，例如，一个或多个钝化层，例如以改善某些光学性质，从而提供防潮性或耐擦伤性，以气密密封电致变色器件等。通常，但不一定，在电致变色堆叠上沉积覆盖层。在一些实施方案中，覆盖层是SiAlO。在一些实施方案中，通过溅射而沉积覆盖层。在一个实施方案中，覆盖层的厚度在约30nm与约100nm之间。

[0113] 根据上述讨论，应了解，本发明的电致变色器件可以在单室装置(例如，溅射工具)中制造，该单室装置具有例如钨靶材、镍靶材和锂靶材，以及氧和氩溅射气体。如上所述，由于被形成以用作常规不同的IC层的目的的界面区域的性质，所以用于溅射IC层的单独靶材不是必要的。发明者特别感兴趣的是例如以高生产能力的方式制造本发明的电致变色器

件，因此需要具有可以在衬底通过集成沉积系统时相继地制造本发明的电致变色器件的装置。例如，发明者对制造窗(特别是建筑玻璃比例窗(见上))上的电致变色器件特别感兴趣。

[0114] 因此，本发明的另一方面是一种制造电致变色器件的装置，其包括：集成沉积系统，所述集成沉积系统包括：(i)包含材料源的第一沉积站，其被配置来沉积包括电致变色材料的电致变色层；以及(ii)第二沉积站，其被配置来沉积包括反电极材料的反电极层；以及控制器，其包含用于以在衬底上相继沉积堆叠的方式将衬底通过第一沉积站和第二沉积站的程序指令，该堆叠具有夹在电致变色层与反电极层之间的中间层；其中第一沉积站和第二沉积站中的任一个或两个也被配置来在电致变色层或反电极层上方沉积中间层，并且其中中间层包括电致变色材料或反电极材料的富氧形态，并且其中第一沉积站和第二沉积站串联互连并且可操作以将衬底从一个站通到下一个站而不将衬底暴露于外部环境。在一个实施方案中，本发明的装置可操作以将衬底从一个站通到下一个站而不破坏真空，并且可以包括一个或多个锂化站，所述锂化站可操作以在电致变色器件的一个或多个层上沉积来自含锂材料源的锂。在一个实施方案中，本发明的装置可操作以在建筑玻璃衬底上沉积电致变色堆叠。

[0115] 在一个实施方案中，装置可操作以将衬底从一个站通到下一个站而不破坏真空。在另一个实施方案中，集成沉积系统进一步包括一个或多个锂化站，该锂化站可操作以在电致变色层、中间层和反电极层中的至少一个上沉积来自含锂材料源的锂。在又一个实施方案中，集成沉积系统可操作以在建筑玻璃衬底上沉积堆叠。在另一个实施方案中，集成沉积系统进一步包括衬底架和传送机构，其可操作以在垂直方向上固定建筑玻璃衬底同时通过集成沉积系统。在另一个实施方案中，该装置进一步包括一个或多个载入室，该载入室用于在外部环境与集成沉积系统之间通过衬底。在另一个实施方案中，该装置进一步包括至少一个狭缝阀，该狭缝阀可操作以允许隔离一个或多个锂沉积站与第一沉积站和第二沉积站中的至少一个。在一个实施方案中，集成沉积系统包括一个或多个加热器，其被配置来加热衬底。

[0116] 图5以透视图描绘集成沉积系统500的简化表示，并且更多细节包括内部的剖视图。在此实例中，系统500是模块化的，其中输入载入室502和输出载入室504连接至沉积离子模块506。存在用于装载例如建筑玻璃衬底525的输入端口510(载入室504具有相应的输出端口)。衬底525由沿着轨道515行进的平台520支撑。在此实例中，轨道515经由悬挂支撑平台520，但是平台520也可以支撑在位于接近装置500或轨道底部，例如，在装置500的顶部与底部之间的中路的轨道顶上。平台520可以向前和/或向后平移(如由双头箭头指示)通过系统500。例如，在锂沉积期间，可以在锂靶材530前面向前和向后移动衬底，从而形成多个焊道以便实现所需的锂化。然而，此功能不局限于锂靶材，例如，钨靶材可以多次通过衬底，或者衬底可以经由向前/向后运动路径在钨靶材前面经过以沉积例如电致变色层。平台520和衬底525处于大致上垂直方向。大致上垂直方向不受限制，但是其可以有助于防止缺陷，因为可能例如从由溅射引起的原子聚集生成的颗粒物质将倾向于屈服于重力，因此不沉积在衬底525上。此外，因为建筑玻璃衬底倾向于大型，所以在衬底穿过集成沉积系统的站时，衬底的垂直方向使能涂覆较薄的玻璃衬底，这是因为较少关注在较厚的热玻璃发生的下垂。

[0117] 靶材530(在此情况下圆柱形靶材)被定向成大致上平行于沉积将发生的衬底表面

并在所述衬底表面前面(为了方便起见,这里未描绘其它溅射方法)。在沉积期间衬底525可以平移通过靶材530和/或靶材530可以在衬底525前面移动。靶材530的移动路径不限于沿着衬底525的路径平移。靶材530可以沿着通过其长度的轴线旋转、沿着衬底的路径平移(向前和/或向后)、沿着垂直于衬底的路径的路径平移、在平行于衬底525的平面中以循环路径移动等。靶材530不必是圆柱形,其可以是用于沉积具有所需性质的所需层必需的平面或任何形状。此外,取决于所需的工艺,可以在每个沉积站中有超过一个的靶材和/或靶材可以从一个站到另一个站移动。本发明的集成沉积系统的各种站可以是模块化的,但是一旦被连接,就形成建立和维持受控周围环境的连续系统,以便在系统内的各种站处理衬底。

[0118] 美国非临时专利申请序号12/645,111和12/645,159(见上)中描述了关于如何使用集成沉积系统500沉积电致变色材料的更详细的方面。

[0119] 集成沉积系统500也具有在系统内建立和维持受控周围环境的各种真空泵、进气口、压力传感器等。这些部件未被示出,但本领域普通技术人员将了解这些部件。例如,经由图5中由LCD和键盘535表示的计算机系统或其它控制器来控制系统500。本领域普通技术人员将了解本发明的实施方案可以使用各种过程,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转移的数据。本发明的实施方案也涉及用于执行这些操作的装置,例如,计算机和微控制器。这些装置和工艺可以用来沉积本发明的方法的电致变色材料和被设计来实施方法的装置的电致变色材料。本发明的控制装置可以被特别地建构用于所需目的,或者本发明的控制装置可以是由存储在计算机中的计算机程序和/或数据结构选择性地启动或重新配置的通用计算机。本文提供的过程不内在地涉及任何特定计算机或其它装置。特别地,各种通用机器可以与根据本文的教导编写的程序一起使用,或者可能更方便地建构更专业的装置以执行和/或控制所需方法和过程。

[0120] 根据上文,特别是图3A至图3B的描述,可以看到使用本发明的方法,不仅可以制造电致变色器件,而且可以预制分层堆叠(例如,400、403和409),在一些情况下可以通过后续处理(例如,如本文所述)将分层堆叠转换为电致变色器件。尽管不是功能电致变色器件,但是由于在EC层与CE层之间不具有离子导电和电子绝缘区域,故此等“电致变色器件前体”可以具有特殊价值。当在本文所述的高纯度集成处理装置中制造器件前体的时候,这一点尤其准确,其中在例如从不破坏真空的受控周围环境下全部沉积材料层。以此方式,例如,在离开集成系统之前,最后TCO层和/或覆盖层将堆叠并基本上“密封”高纯度、低缺陷材料。

[0121] 如同上文所述的本发明的电致变色器件,电致变色器件前体也可以包括一个或多个额外层(未示出),例如,一个或多个钝化层,例如以改善某些光学性质,从而提供防潮性或耐擦伤性,以气密密封器件前体等。在一个实施方案中,在前体堆叠的TCO层上沉积覆盖层。在一些实施方案中,覆盖层是SiAlO。在一些实施方案中,通过溅射而沉积覆盖层。在一个实施方案中,覆盖层的厚度在约30nm与约100nm之间。对在适当位置的覆盖层的后续处理形成IC层,而不受环境污染,即,对覆盖层的额外保护。

[0122] 必要时,转换为功能电致变色器件可以发生在集成系统外部,因为内部堆叠结构不受外部环境的影响,并且最后调节步骤需要不太严格的纯度条件以将前体堆叠转换为功能器件。此等堆叠的电致变色器件前体可以具有优点,例如,由于仅在需要时转换为电致变色器件而具有的较长寿命、例如通过具有单一前体堆叠而产生的灵活性,所述单一前体堆叠可以在根据最终产品的需要和必须满足的质量标准,使转换参数改良或馈送至不同转换

腔室和/或用于转换的客户地点时被存储和使用。此等前体堆叠对于测试目的(例如,质量控制或研究成果)是有用的。

[0123] 相应地,本发明的一个实施方案是一种电致变色器件前体,其包括:(a)衬底;(b)衬底上的第一透明导电氧化物层;(c)第一透明导电氧化物层上的堆叠,该堆叠包括:(i)包括电致变色材料的电致变色层;以及(ii)包括反电极材料的反电极层;其中堆叠不包括在电致变色层与反电极层之间的离子导电和电子绝缘区域;以及(d)在堆叠上方的第二透明导电氧化物层。在一个实施方案中,电致变色层包括氧化钨,并且反电极层包含钨酸镍。在一个实施方案中,堆叠和电致变色层中的至少一个包含锂。在另一个实施方案中,电致变色层是至少在与反电极层的界面具有超化学计量氧含量的氧化钨。在另一个实施方案中,堆叠包括在反电极层与电致变色层之间的IC前体层,IC前体层包括具有比电致变色层更高氧含量的氧化钨。在EC层与CE层之间不存在IC前体层的一个实施方案中,电致变色层的厚度在约500nm与约600nm之间,并且反电极层的厚度在约150nm与约300nm之间。在EC层与CE层之间存在IC前体层的另一个实施方案中,电致变色层的厚度在约350nm与约400nm之间,IC前体层的厚度在约20nm与约100nm之间,并且反电极层的厚度在约150nm与约300nm之间。在一个实施方案中,将本文所述的前体器件暴露于加热以将其转换为功能电致变色器件。在一个实施方案中,加热是MTCC的一部分。

[0124] 另一个实施方案是一种电致变色器件,其包括:(a)包括电致变色材料的电致变色层;以及(b)包括反电极材料的反电极层,其中该器件不包含在电致变色层与反电极层之间的电子绝缘离子导电材料的成分均质的层。在一个实施方案中,电致变色材料是氧化钨,反电极材料是钨酸镍,并且在电致变色层与反电极层之间的是界面区域,该界面区域包括钨酸锂与氧化钨和钨酸镍中至少一种的混合物。在另一个实施方案中,电致变色层的厚度在约300nm与约500nm之间;界面区域的厚度在约10nm与约150nm之间,并且反电极层的厚度在约150nm与约300nm之间。

[0125] 实例

[0126] 图6为用作制造本发明的电致变色器件的协议的工艺流程的曲线图。y轴单位为光学密度,并且x轴单位为时间/工艺流程。在此实例中,类似于参照图4A所述制造电致变色器件,其中衬底是氟化氧化锡作为第一TCO的玻璃,EC层是具有基质中的过量痒的WO_3(例如,使用钨靶材溅射,其中溅射气体是约60%O_2和约40%Ar),CE层形成在EC层顶上并由NiWO制成,并且第二TCO是氧化铟锡(ITO)。将锂用作电致变色过渡的离子源。

[0127] 光学密度用于在制造电致变色器件期间确定端点。从曲线图的原点开始,将光学密度测量作为EC层,将WO_3沉积在衬底(玻璃+TCO)上。玻璃衬底的光学密度具有约0.07的基线值光学密度(吸收率单位)。光学密度从EC层建造时的此点增加,因为氧化钨尽管大致上透明的,但是吸收一些可见光。对于约550nm厚的氧化钨层的所需厚度,如上所述,光学密度上升到约0.2。在氧化钨EC层沉积后,锂被溅射在EC层上,如由表示为“Li”的第一时段指示。在此期间,光学密度沿着曲线进一步增加到约0.4,从而指示在添加锂使氧化钨带上色彩时已满足氧化钨的盲电荷。表示为“NiWO”的时段指示沉积NiWO层,在NiWO层沉积期间光学密度增加,因为NiWO带上色彩。在NiWO沉积期间光学密度从约0.4进一步增加到约0.9,以添加约230nm厚的NiWO层。应注意,在沉积NiWO时,一些锂可以从EC层扩散到CE层。这用于在NiWO沉积期间,或至少在沉积的初始阶段期间以相对较低的值维持光学密度。

[0128] 表示为“Li”的第二时段指示将锂添加到NiWO EC层。在此阶段期间光学密度从约0.9减少到约0.4，因为NiWO的锂化漂白NiWO。执行锂化直到NiWO被漂白为止，包括以约0.4光学密度的局部最小值。光学密度在约0.4处降至最低点，因为WO_3层仍被锂化并且占光学密度。接着，如由时段“额外的Li”指示，将额外的锂溅射到NiWO层上，在此实例中，与添加到NiWO以漂白NiWO的锂相比约10％额外的锂。在此阶段期间，光学密度稍微增加。接着，添加氧化铟锡TCO，如由曲线图中的“ITO”指示。此外，在形成氧化铟锡层期间，光学密度继续稍微上升到约0.6。接着，如由表示为“MSTCC”的时段指示，将器件在Ar下加热到约250℃达15分钟，然后在O_2下达约5分钟。然后，以约300℃使器件在空气中退火达约30分钟。在此期间，光学密度减少到约0.4。因此，光学密度对于制造本发明的器件来说是一种有用工具，例如，用于基于沉积材料和形态确定层厚度，以及尤其用于将锂滴定到各种层上以便满足盲电荷和/或达到漂白状态。

[0129] 图7显示了通过使用与参照图6所述的协议一致的本发明的方法来制造的电致变色器件700的横截面TEM。器件700具有玻璃衬底702，在玻璃衬底702上形成电致变色堆叠714。衬底702具有充当第一TCO的ITO层704。在TCO 704上沉积氧化钨EC层706。以约550nm的厚度形成层706，即，如上文参照图6所述，经由用氧和氩溅射钨形成WO_3。将锂添加到EC层。然后，添加厚度约230nm的NiWO的CE层710，接着添加锂以漂白NiWO，然后添加约10％过量的锂。最后，沉积氧化铟锡层712，并且使堆叠经受多级热化学调节，如上文参照图4A所述。在MSTCC后，取得此TEM。可以看到，形成离子导电绝缘的新区域708。

[0130] 图7也显示了各种层的五个选区电子衍射(SAED)图。首先，704a指示ITO层高度结晶。图706a显示EC层聚结晶。图708a显示IC层是大致上非结晶的。图710a显示CE层是多晶的。最后，图712a显示氧化铟锡TCO层高度结晶。

[0131] 图8为通过扫描透射电子显微术(STEM)分析的本发明的器件800的横截面图。在此实例中，使用与参照图4B所述的协议一致的本发明的方法制造器件800。器件800是形成在玻璃衬底(未标示)上的电致变色堆叠。在玻璃衬底上的是充当第一TCO(有时称为“TEC”层，即，透明电子导体)的氟化氧化锡层804。在TCO 804上沉积氧化钨EC层806。在此实例中，以约400nm的厚度形成层806，即，如上文参照图6所述，经由用氧和氩溅射钨形成WO_3，然后将富氧前体层805沉积到约150nm的厚度。将锂添加到层805。然后，添加厚度约230nm的NiWO的CE层810，然后添加锂以漂白NiWO，然后添加约10％过量的锂。最后，沉积氧化铟锡层812，并且使堆叠经受多级热化学调节，如上文参照图4B所述。在MSTCC后，取得此STEM。可以看到，形成离子导电绝缘的新区域808。此实例与参照图4B所述的实施方案之间的差异在于这里与图4B中的相似层405不同的富氧层805仅被部分地转换为界面区域808。在此情况下，仅约40nm的150nm的富氧前体层405被转换为充当离子导电层的区域。

[0132] 图8B和图8C显示了在STEM分析的多级热化学调节前，本发明的器件800(图8C)与器件前体(图8B)的“前后”比较。在此实例中，仅描绘层804-810(EC至CE)。除了少数例外，与图8A相同地给各层编号。图8B中的虚线用于近似地区分EC层806和富氧层805的界面(在图8C中更清楚)。再次参看图8B，看来至少存在锂(如由808a指示)，其集中在富氧层805和CE层810的界面(约10-15nm厚的区域)。在MTCC后，在图8C中，很明显地，界面区域808已形成。

[0133] 尽管为了促进理解已详细地描述上述发明，但是所述实施方案被认为是说明性而非限制性的。对本领域普通技术人员来说，可以在权利要求书的范围内执行某些变化和修

改，这将是显而易见的。

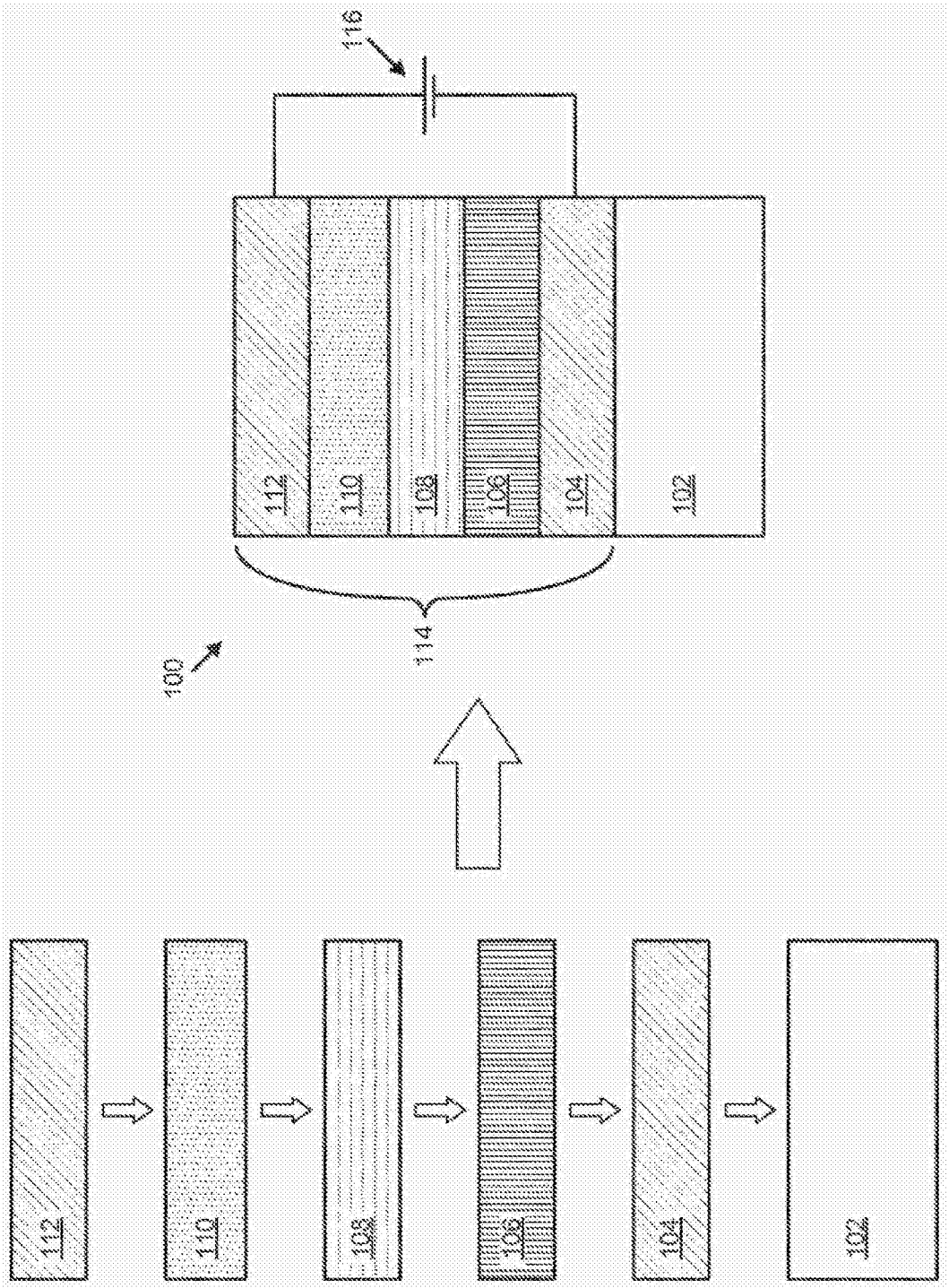


图1A(现有技术)

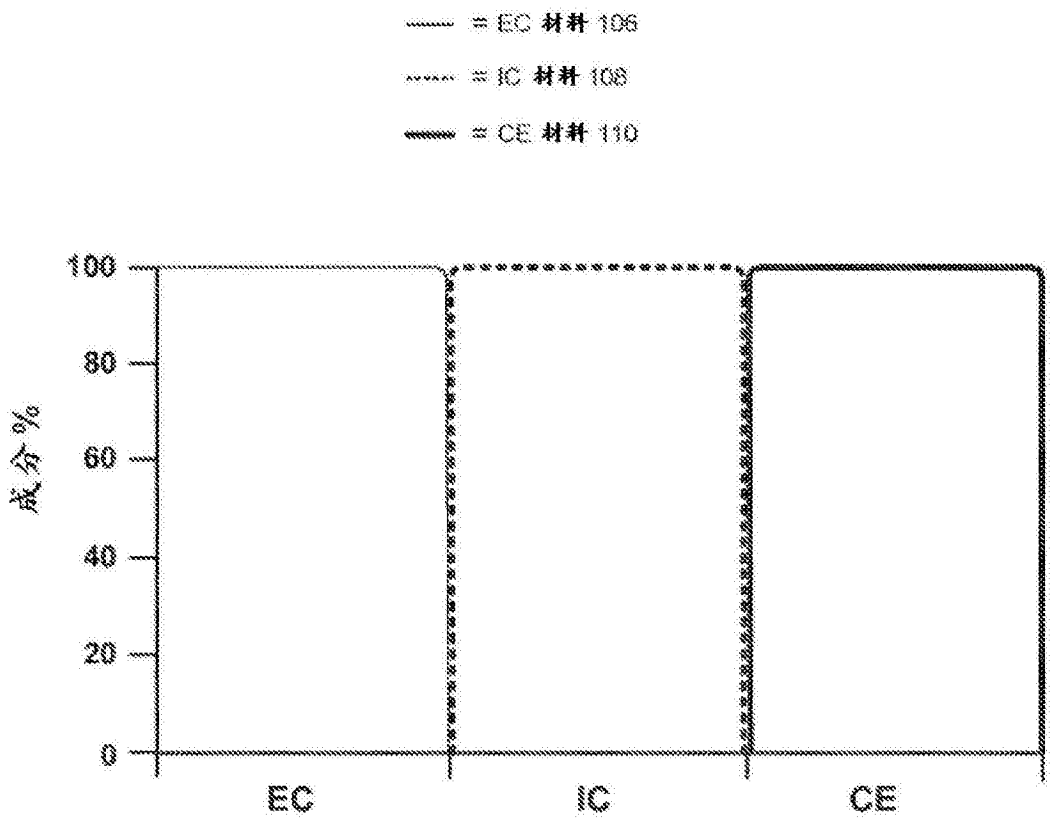

= EC 材料 106
= IC 材料 108
= CE 材料 110
成分 %
100
80
60
40
20
0
EC
IC
CE

图1B(现有技术)

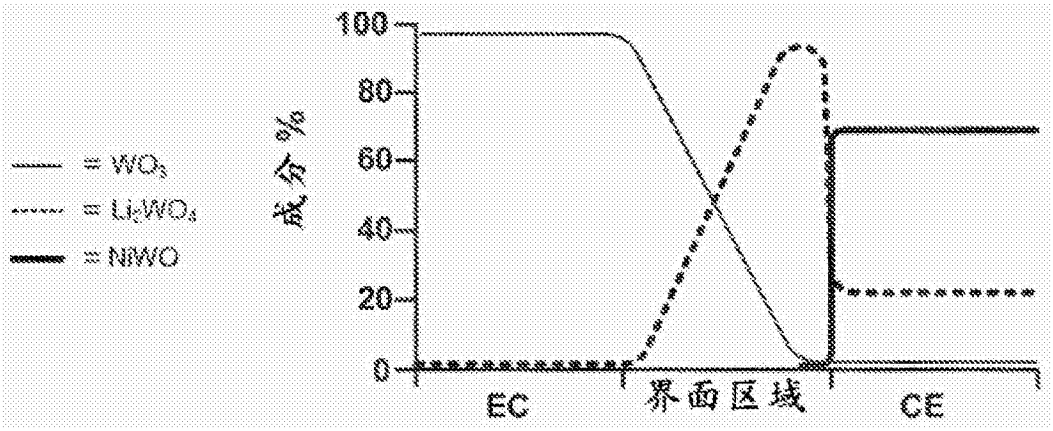

= WO3
= Li2WO4
= NiWO
成分 %
100
80
60
40
20
0
EC
界面区域
CE

图2A

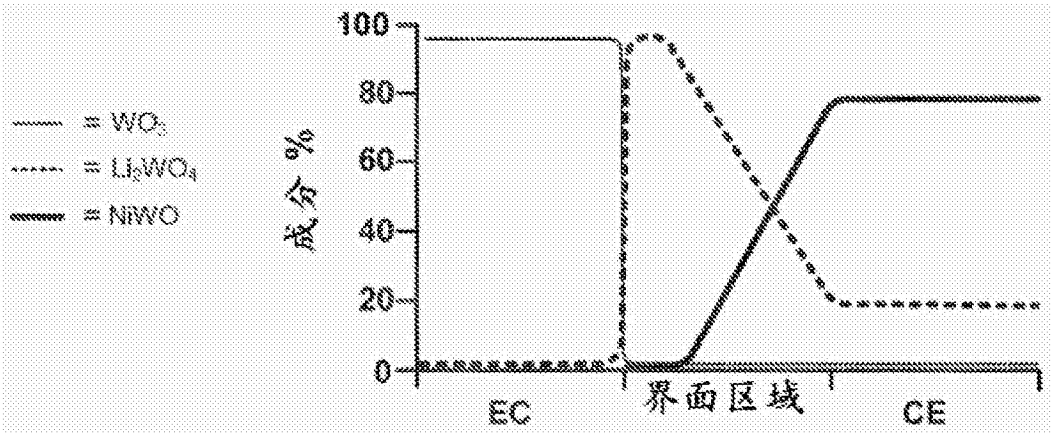

= WO_3
= Li_2WO_4
= NiWO
成分 %
100
80
60
40
20
0
EC
界面区域
CE

图2B

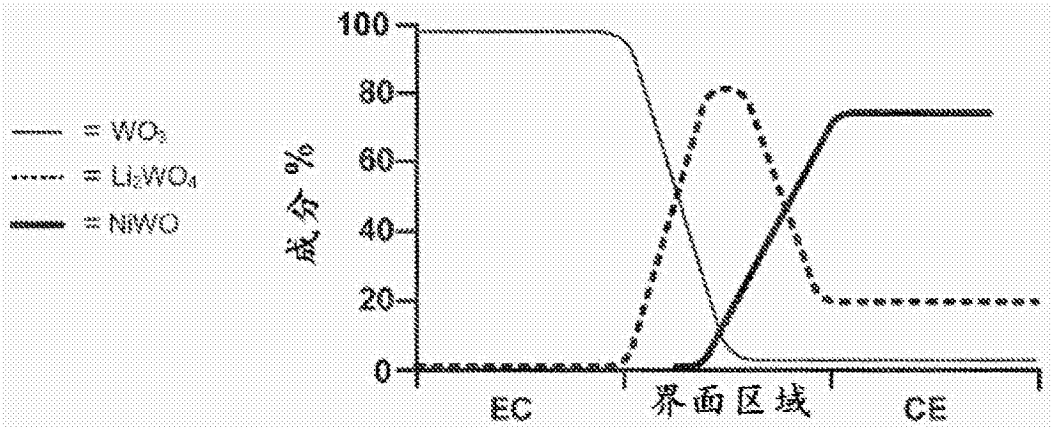

= WO_3
= Li_2WO_4
= NiWO
成分 %
100
80
60
40
20
0
EC
界面区域
CE

图2C

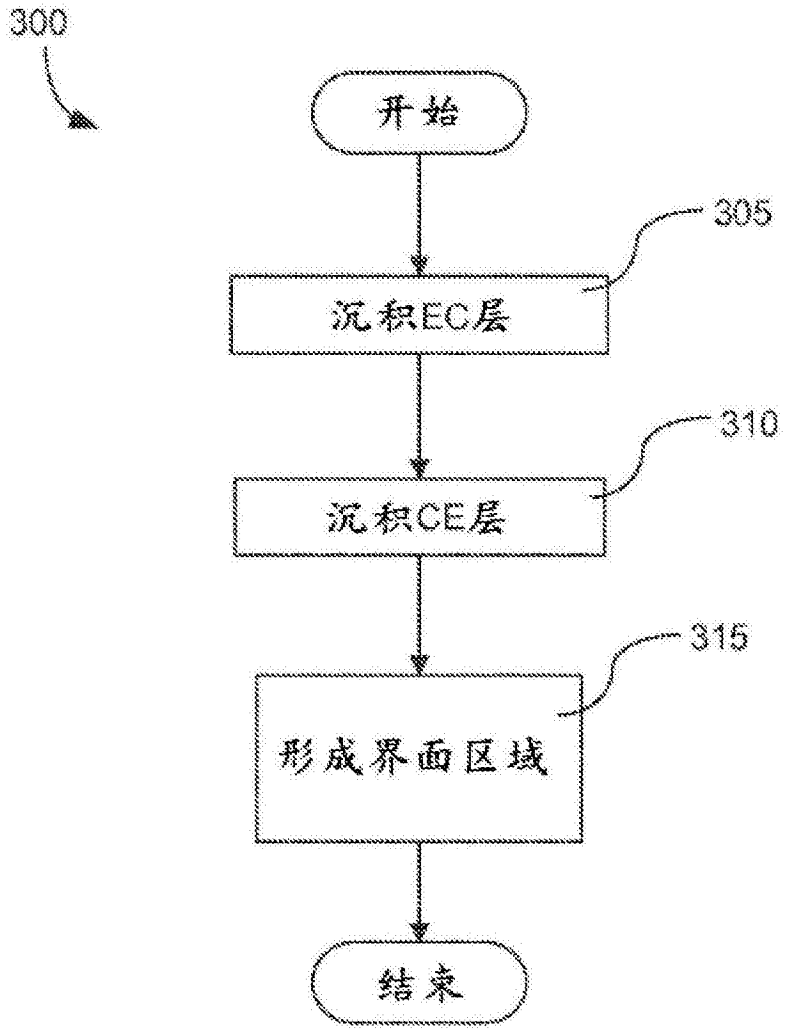


图3A

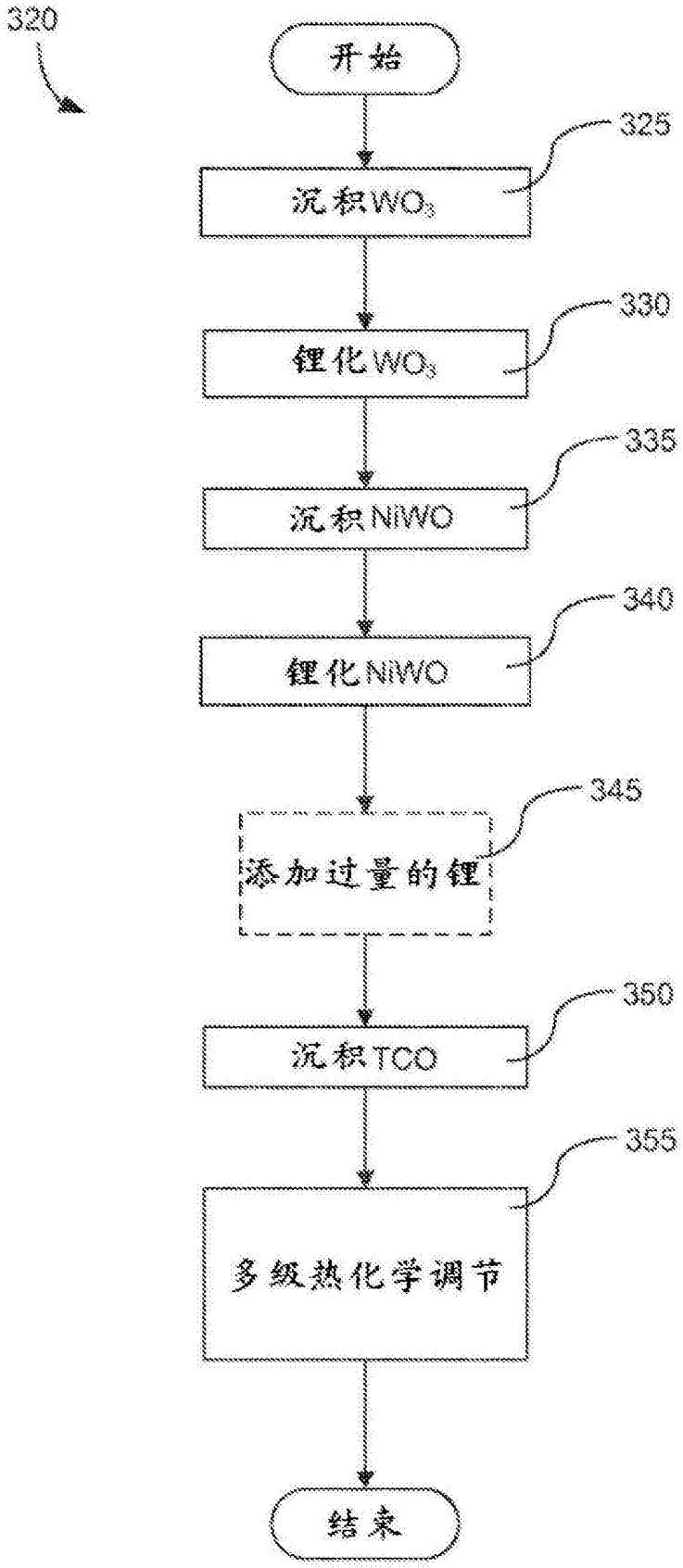

320
开始
325
沉积WO_3
330
锂化WO_3
335
沉积NiWO
340
锂化NiWO
345
添加过量的锂
350
沉积TCO
355
多级热化学调节
结束

图3B

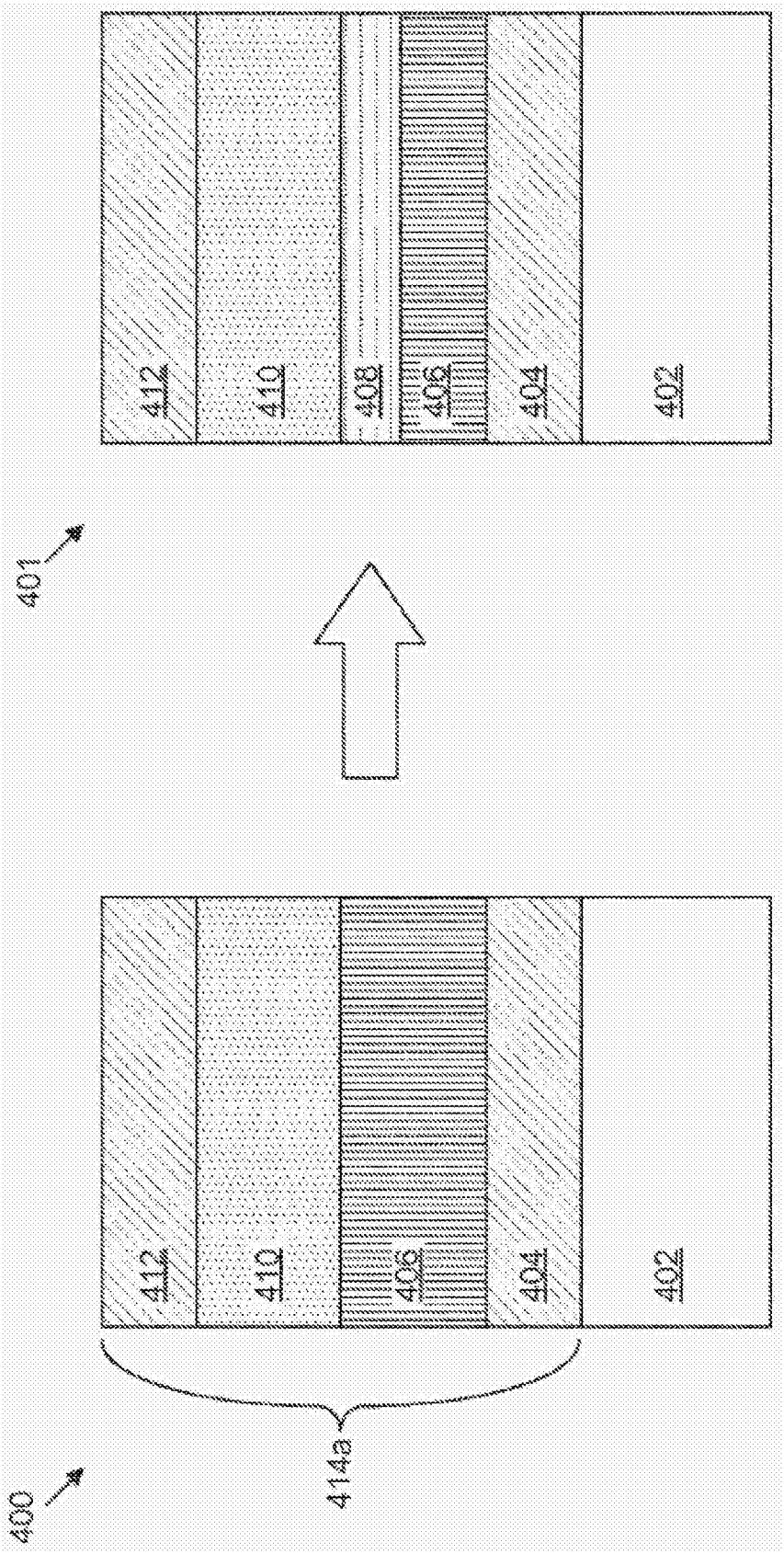


图4A

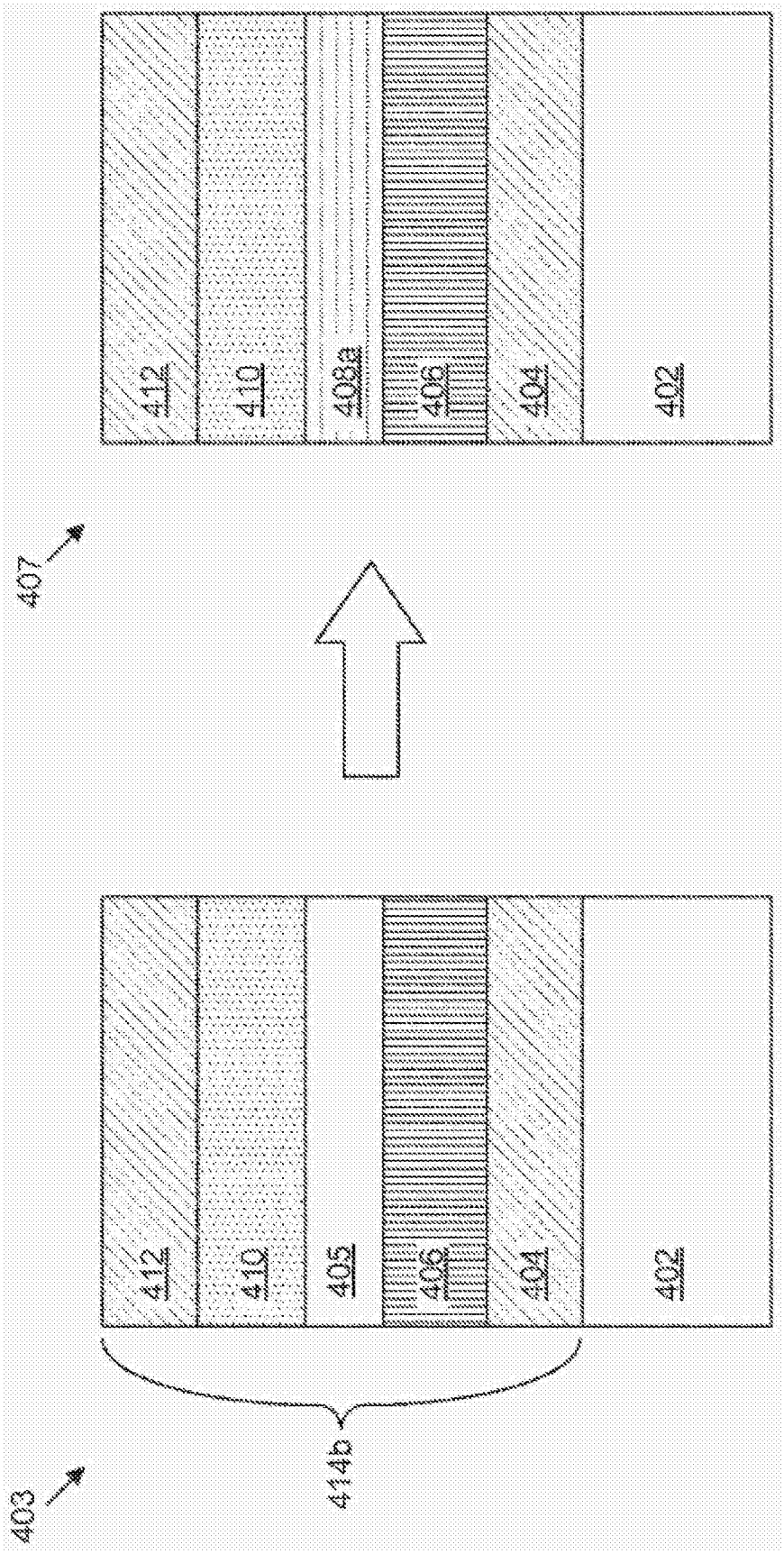


图4B

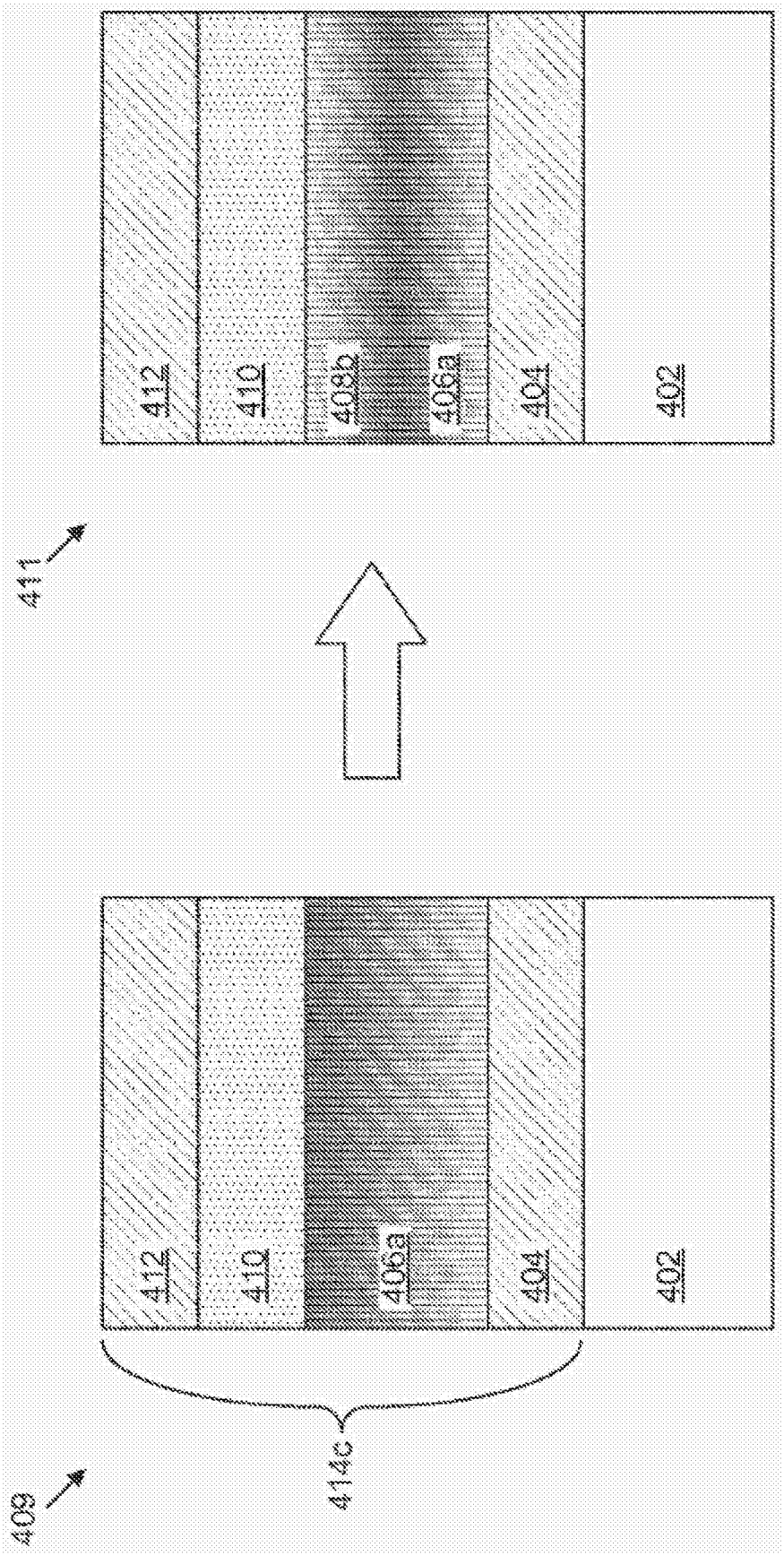


图4C

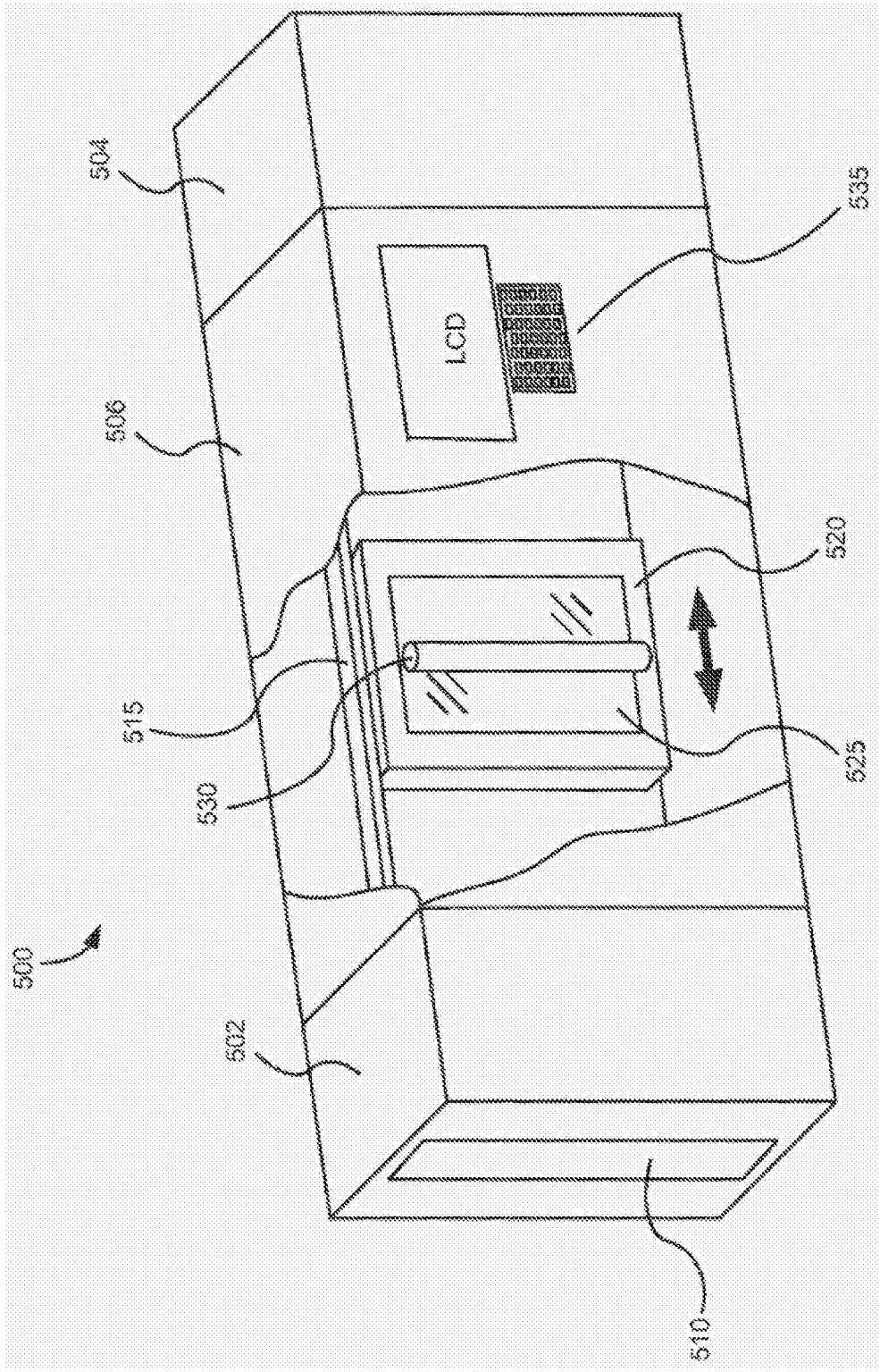


图5

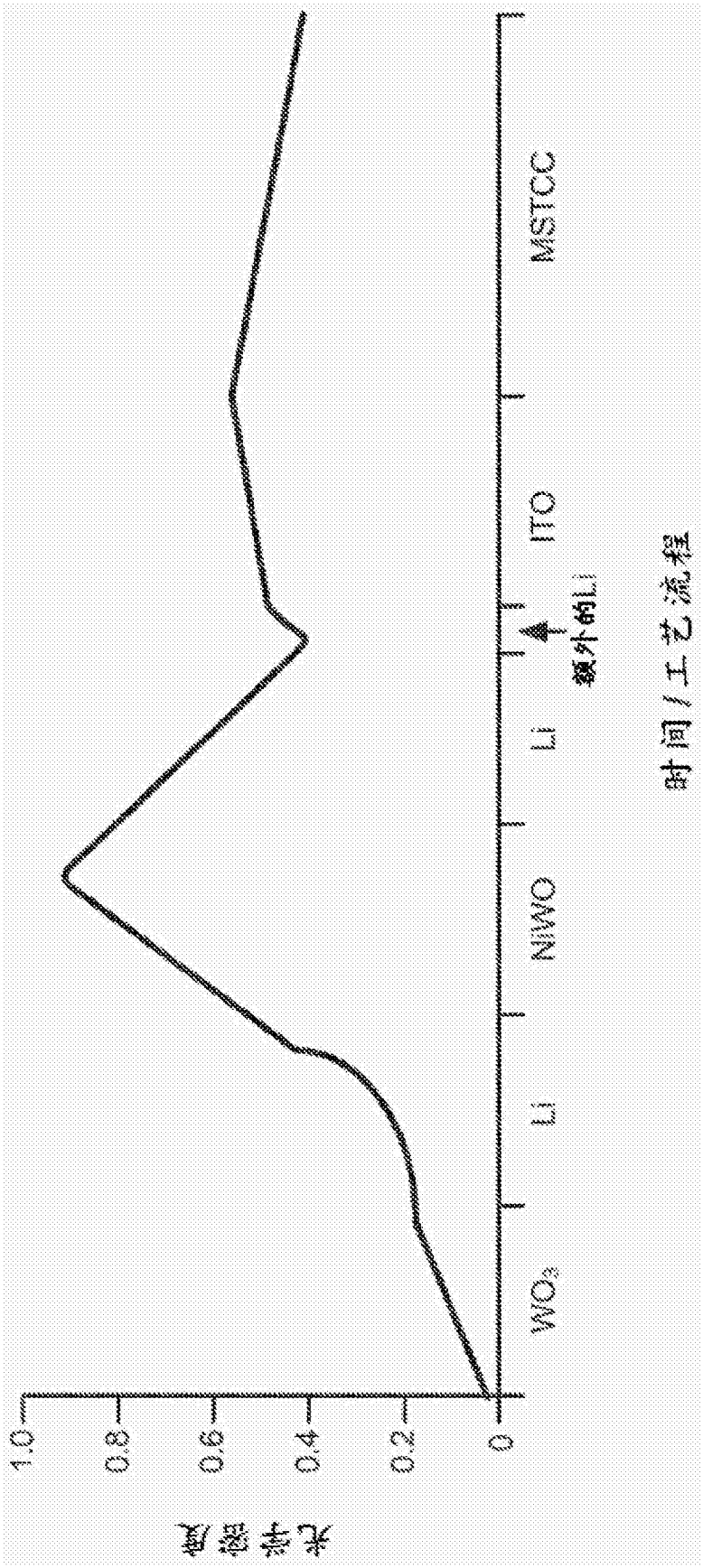


图6

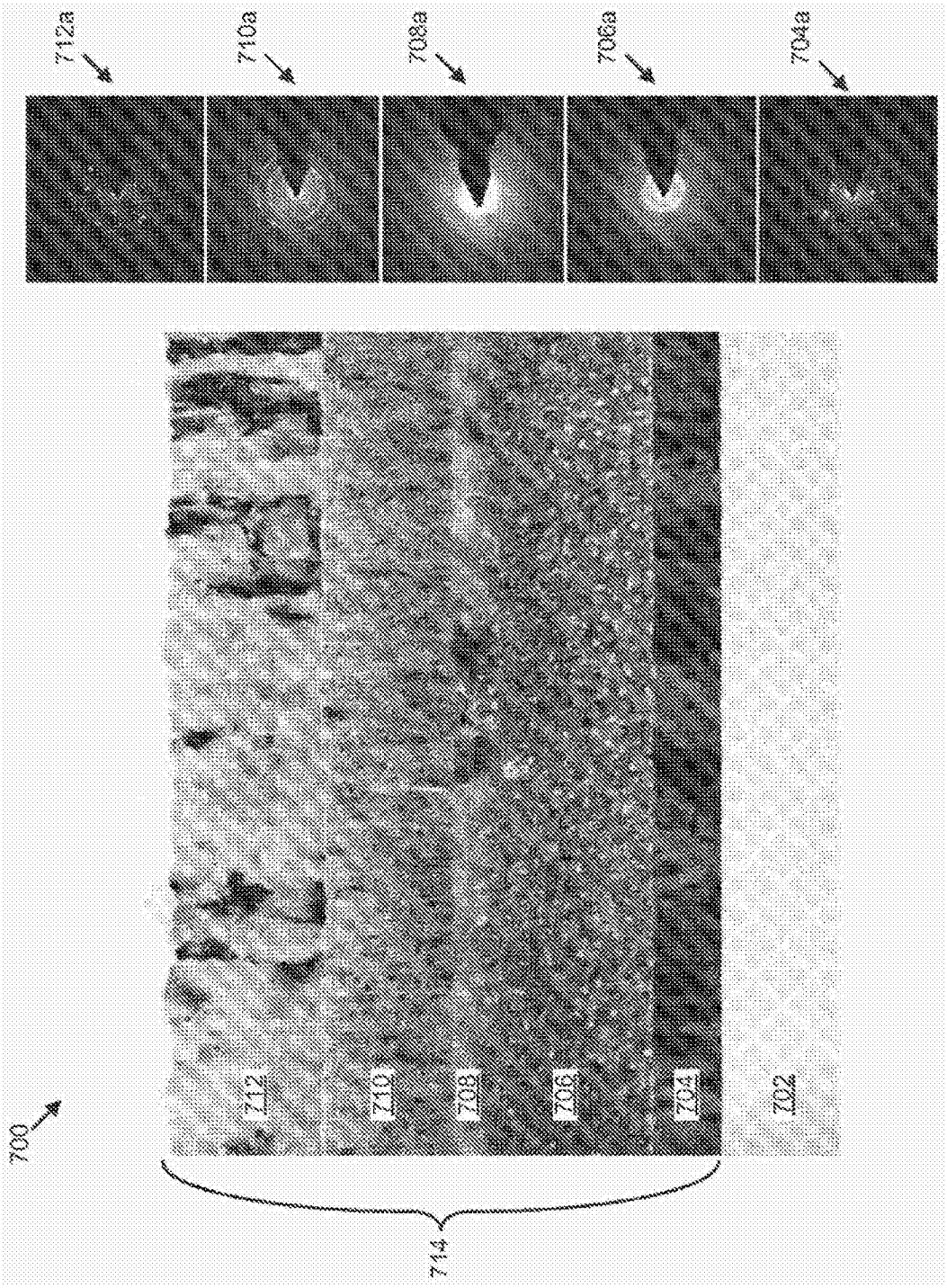


图7

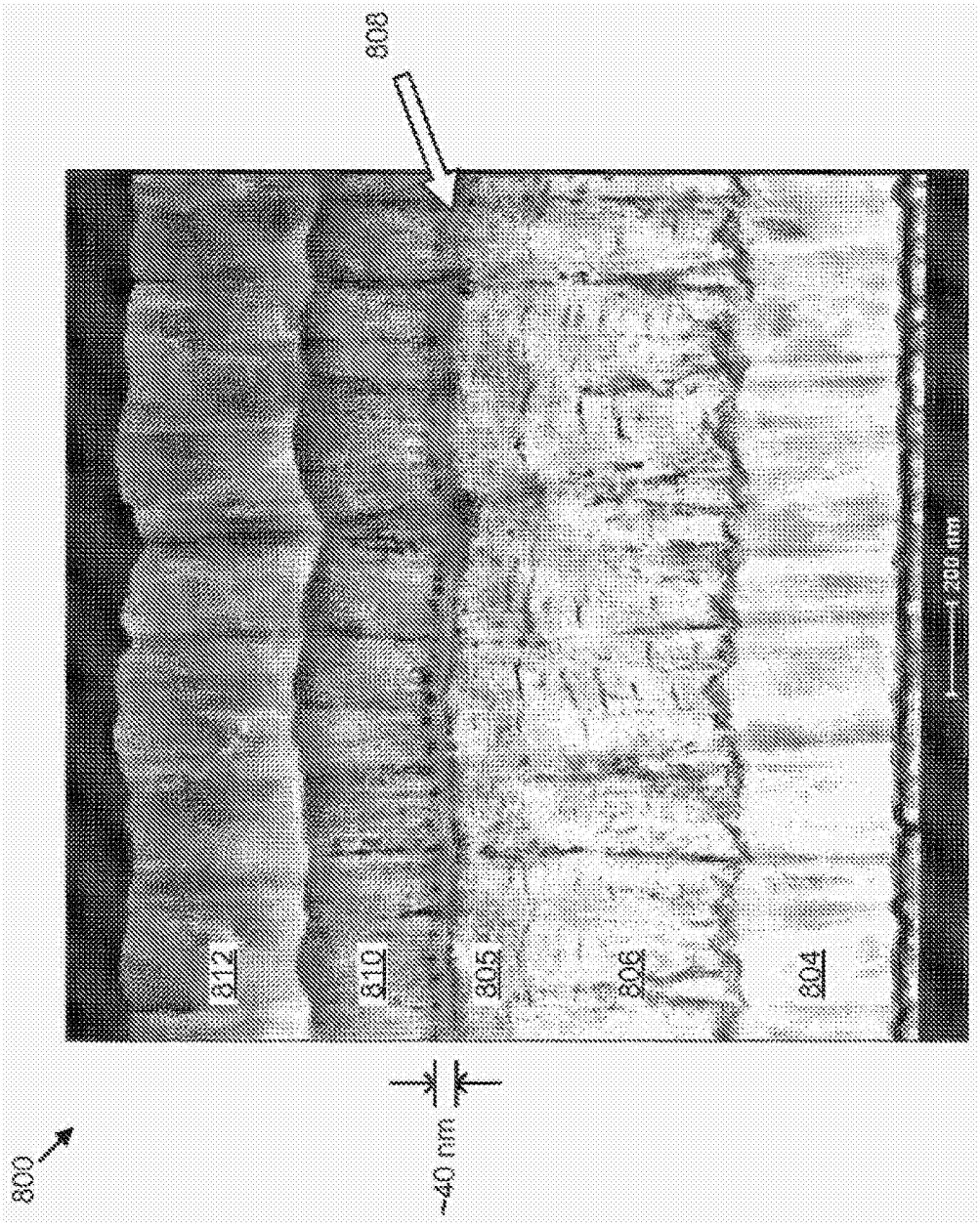


图8A

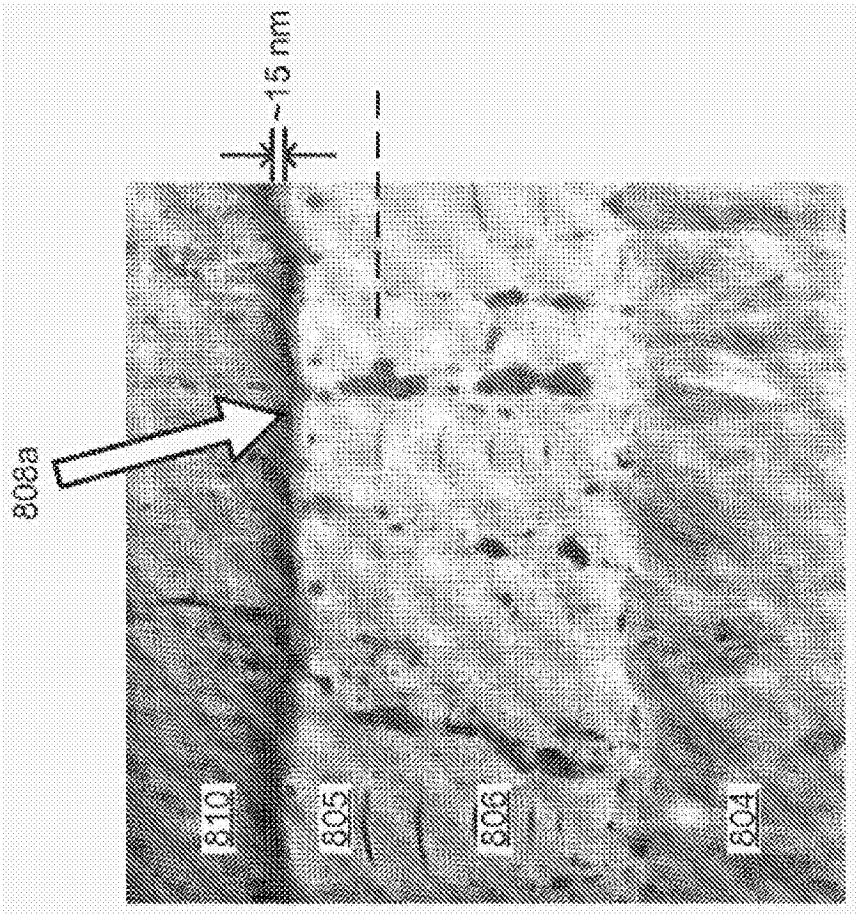


图8B

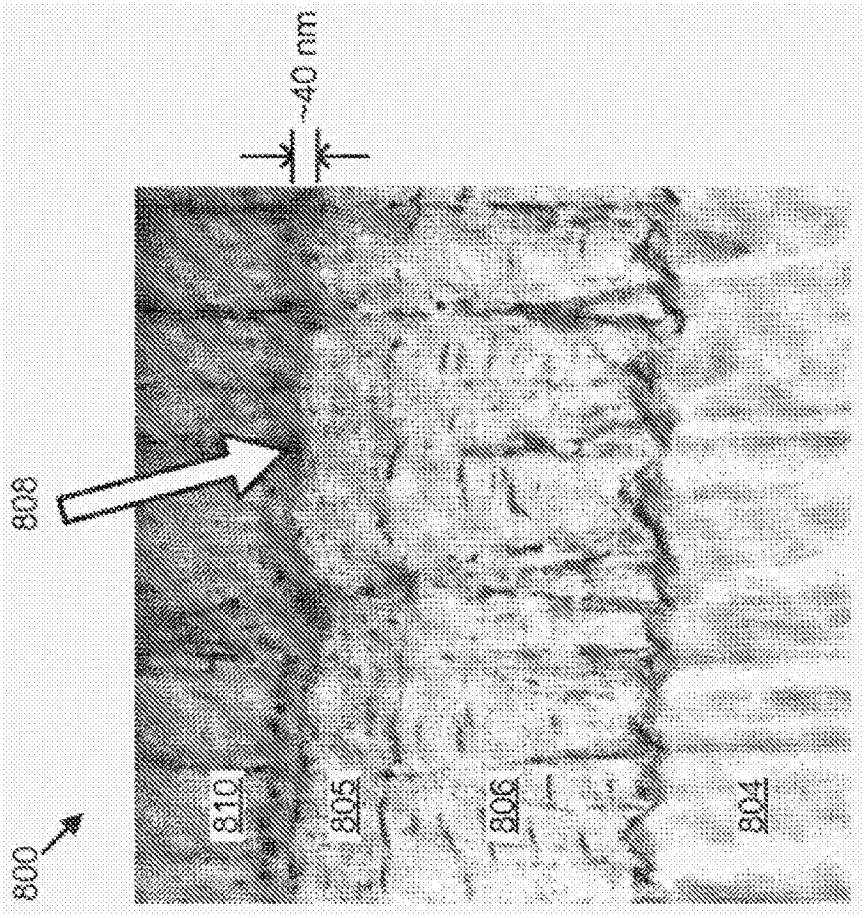


图8C