I522719

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I522719 B**

(45)公告日： 中華民國 105 (2016) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：100115190 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 04 月 29 日

(51)Int. Cl.： *G02F1/155 (2006.01)* *G02F1/153 (2006.01)*
G02F1/15 (2006.01)

(30)優先權：2010/04/30 美國 12/772,055
2010/04/30 美國 12/772,075
2010/06/11 美國 12/814,277
2010/06/11 美國 12/814,279

(71)申請人：唯景公司 (美國) VIEW, INC. (US)
美國

(72)發明人：王仲春 WANG, ZHONGCHUN (CN)；普拉達 安殊 PRADHAN, ANSHU (IN)；
羅茲畢基 羅伯特 ROZBICKI, ROBERT (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2006-235632A JP 2010-509720A
US 5216536 US 2009/0057137A1

審查人員：陳憶緣

申請專利範圍項數：36 項 圖式數：8 共 87 頁

(54)名稱

電致變色裝置

ELECTROCHROMIC DEVICES

(57)摘要

習知電致變色裝置經常苦於可靠性不佳及效能不佳之問題。全部使用固體無機材料來進行改良。藉由形成離子傳導電絕緣界面區充當 IC 層來製造電致變色裝置。在一些方法中，該界面區係在形成電致變色層及反電極層之後形成。該界面區含有離子傳導電絕緣材料以及該電致變色層及/或該反電極層之組份。該等電致變色裝置之材料及微結構提供優於習知裝置之效能及可靠性之改良。

Conventional electrochromic devices frequently suffer from poor reliability and poor performance. Improvements are made using entirely solid and inorganic materials. Electrochromic devices are fabricated by forming an ion conducting electronically-insulating interfacial region that serves as an IC layer. In some methods, the interfacial region is formed after formation of an electrochromic and a counter electrode layer. The interfacial region contains an ion conducting electronically-insulating material along with components of the electrochromic and/or the counter electrode layer. Materials and microstructure of the electrochromic devices provide improvements in performance and reliability over conventional devices.

指定代表圖：

符號簡單說明：

320・・・程序流程

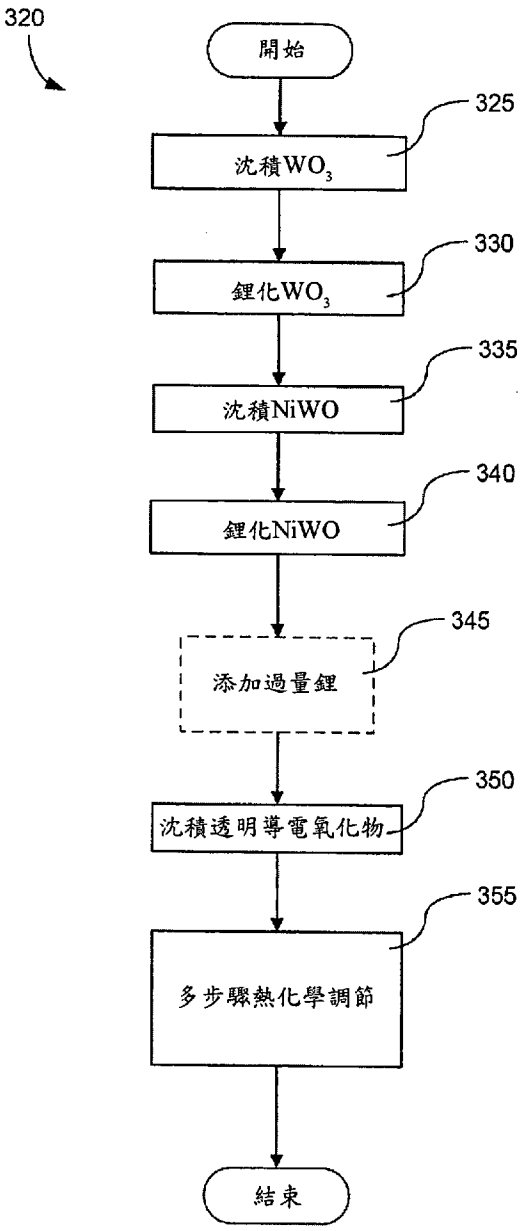


圖3B

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

公告本

※ 申請案號：100115190

※ 申請日：100.4.29　　※IPC 分類：

一、發明名稱：（中文/英文）

電致變色裝置

ELECTROCHROMIC DEVICES

G02F 1/155 (2006.01)
G02F 1/153 (2006.01)
G02F 1/15 (2006.01)

二、中文發明摘要：

習知電致變色裝置經常苦於可靠性不佳及效能不佳之問題。全部使用固體無機材料來進行改良。藉由形成離子傳導電絕緣界面區充當IC層來製造電致變色裝置。在一些方法中，該界面區係在形成電致變色層及反電極層之後形成。該界面區含有離子傳導電絕緣材料以及該電致變色層及/或該反電極層之組份。該等電致變色裝置之材料及微結構提供優於習知裝置之效能及可靠性之改良。

三、英文發明摘要：

Conventional electrochromic devices frequently suffer from poor reliability and poor performance. Improvements are made using entirely solid and inorganic materials. Electrochromic devices are fabricated by forming an ion conducting electronically-insulating interfacial region that serves as an IC layer. In some methods, the interfacial region is formed *after* formation of an electrochromic and a counter electrode layer. The interfacial region contains an ion conducting electronically-insulating material along with components of the electrochromic and/or the counter electrode layer. Materials and microstructure of the electrochromic devices provide improvements in performance and reliability over conventional devices.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 3B ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

320　　程序流程

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（無）

六、發明說明：

本申請案主張各自於2010年4月30日申請之美國申請案第12/772,055號及第12/772,075號及各自於2010年6月11日申請之美國申請案第12/814,277號及第12/814,279號之權利及優先權，每一申請案之標題為「電致變色裝置(Electrochromic Devices)」，該等申請案之內容係以全文引用方式併入本文中。

【先前技術】

電致變色為一種現象，其中材料在處於不同電子能態下(通常藉由經受電壓變化)時展現光學性質上的可逆之以電化學為媒介之變化。光學性質通常為色彩、透射率、吸光度及反射率中之一或多者。舉例而言，一種熟知電致變色材料為氧化鎢(WO_3)。氧化鎢為陰極電致變色材料，其中藉由電化學還原而發生著色過渡(藍色可透過)。

電致變色材料可併入至(例如)窗及鏡子中。此等窗及鏡子之色彩、透射率、吸光度及/或反射率可藉由誘發電致變色材料之變化來改變。舉例而言，電致變色材料之一個熟知應用為一些汽車中之後視鏡。在此等電致變色後視鏡中，鏡子之反射率在夜間改變，使得其他車輛之前照燈不分散駕駛者之注意力。

儘管電致變色係在1960年代發現，但遺憾地，電致變色裝置仍遭受各種問題且尚未開始實現其全部商業潛能。需要電致變色技術、設備及製造及/或使用該等設備之相關方法之進步。

【發明內容】

典型電致變色裝置包括由對離子高度傳導且對電子高度抵抗之離子傳導(「IC」)層分離的電致變色(「EC」)電極層及反電極(「CE」)層。換言之，該離子傳導層准許離子之輸送，但阻斷電流。如通常所理解，該離子傳導層因此防止該電致變色層與該反電極層之間的短路。該離子傳導層允許電致變色電極及反電極保持電荷，且藉此維持其褪色狀態或著色狀態。在習知電致變色裝置中，該等組件形成堆疊，其中該離子傳導層夾在該電致變色電極與該反電極之間。此等三個堆疊組件之間的邊界由組成及/或微結構之突然變化界定。因此，該等裝置具有具兩個突變界面之三個相異層。

相當令人吃驚地，發明者已發現，可在不沈積離子傳導電絕緣層之情況下製造高品質電致變色裝置。根據特定實施例，反電極及電致變色電極係在不分離地沈積離子傳導層之情況下彼此緊接鄰近地形成(常常直接接觸)。咸信，各種製造程序及/或物理或化學機制在接觸之電致變色層與反電極層之間產生界面區，且此界面區起到習知裝置中之離子傳導電絕緣層的至少一些功能。下文描述可能為形成界面區之關鍵之特定機制。

該界面區通常(儘管不必)具有包括由不同相及/或組成表示之至少兩種離散組份之異質結構。此外，該界面區可包括此等兩種或兩種以上離散組份中之梯度。該梯度可提供(例如)可變之組成、微結構、電阻率、摻雜劑濃度(例如，

氧濃度)及/或化學計量。

除了以上發現之外，發明者還觀察到，為了改良裝置可靠性，可製造電致變色裝置之兩個層(電致變色(EC)層及反電極(CE)層)以使其各自包括已定義量之鋰。另外，電致變色裝置之一些組件之材料及形態及/或微結構之小心選擇提供效能及可靠性之改良。在一些實施例中，裝置之所有層全部為固體且無機的。

與以上觀察及發現一致，發明者已發現，EC-IC-CE堆疊之形成無需以習知序列(EC→IC→CE或CE→IC→EC)進行，而可在電致變色層及反電極層之形成之後形成充當IC層的離子傳導電絕緣區。亦即，首先形成EC-CE(或CE-EC)堆疊，接著在EC層及CE層之界面處使用該等層中之一者或兩者之組份在EC層與CE層之間形成起到IC層之一些用途之界面區。本發明之方法不僅藉由消除一或多個處理步驟而減少製造複雜性及費用，且提供展示改良之效能特性之裝置。

因此，本發明之一態樣為一種製造電致變色裝置之方法，該方法包括：形成包括電致變色材料之電致變色層；形成與該電致變色層接觸之反電極層，而並不首先在該電致變色層與該反電極層之間提供離子傳導電絕緣層；及在該電致變色層與該反電極層之間形成界面區，其中該界面區為實質上離子傳導且實質上電絕緣的。該電致變色層及該反電極層通常(但不必)由比該界面區導電性更強但可能具有一定抗電子特性之一或多種材料製成。該界面區可含

有該EC層及/或該CE層之組份材料，且在一些實施例中，該EC層及該CE層含有該界面區之組份材料。在一實施例中，該電致變色層包括WO_3。在一些實施例中，該EC層包括WO_3，該CE層包括氧化鎳鎢(NiWO)，且該IC層包括鎢酸鋰(Li_2WO_4)。

可在該電致變色層之至少一部分之沈積期間應用加熱。在一實施例中，在該EC層包括WO_3之情況下，在經由濺鍍進行之一系列沈積中之每一者之後應用加熱以便形成具有實質上多晶微結構之EC層。在一實施例中，該電致變色層之厚度在約300 nm與約600 nm之間，但該厚度可取決於預期在沈積該EC-CE堆疊之後形成該界面區之所要結果而改變。在一些實施例中，WO_3為實質上多晶的。在一些實施例中，可使用WO_3之富氧層作為該界面區之前驅體。在其他實施例中，該WO_3層為層中具有變化之氧濃度之分級層。在一些實施例中，鋰為用於驅動電致變色過渡之較佳離子種類，且描述了堆疊或層鋰化方案。形成參數及層特性之詳細內容將在下文予以更詳細地描述。

本發明之另一態樣為一種製造電致變色裝置之方法，該方法包括：(a)形成包括電致變色材料之電致變色層或包括反電極材料之反電極層；(b)在該電致變色層或該反電極層上方形成中間層，其中該中間層包括該電致變色材料、該反電極材料及額外材料中之至少一者之富氧形式，其中該額外材料包括相異之電致變色材料及/或反電極材料，該中間層不為實質上電絕緣的；(c)形成該電致變色層及該反

電極層中之另一者；及(d)允許該中間層之至少一部分變得實質上電絕緣及實質上離子傳導。用於此方法之形成參數及層特性之詳細內容亦將在下文予以更詳細地描述。

在其他實施例中，作為在存在鋰之情況下加熱超化學計量之氧形式之電致變色或反電極層之結果，實質上電絕緣且離子傳導之區形成於電致變色或反電極層上且在形成電致變色或反電極層之後形成。電致變色或反電極層中之另一者係在如此形成之實質上電絕緣且離子傳導之區之後形成，且形成於如此形成之實質上電絕緣且離子傳導之區上。在一實例中，電致變色層首先形成於(例如)上面具有透明導電氧化物之玻璃基板上。電致變色層可具有氧處於化學計量或低於化學計量之金屬氧化物之第一子層及氧超化學計量之頂部層，或電致變色層可為具有至少一超化學計量之上部部分之分級組合物。超化學計量之金屬氧化物經曝露於鋰且經加熱以形成實質上電絕緣且離子傳導之區。反電極作為製造功能性電致變色堆疊之部分而形成於該區上。此等方法之更多細節將在下文予以描述。

在其他實施例中，作為將超化學計量之氧形式之電致變色或反電極層曝露於鋰、繼之以形成電致變色或反電極層中之另一者之結果，實質上電絕緣且離子傳導之界面區在形成電致變色或反電極層之後形成。亦即，在第二電極之形成期間，鋰通量係自首先形成之電極層(已曝露於鋰)驅動至其次形成或正在形成之電極層。咸信，此鋰通量可驅動實質上電絕緣且離子傳導之界面區之形成。在一實例

中，電致變色層首先形成於(例如)上面具有透明導電氧化物之玻璃基板上。電致變色層可具有氧處於化學計量或低於化學計量之金屬氧化物之第一子層及氧超化學計量之頂部層，或電致變色層可為具有至少一超化學計量之上部部分之分級組合物。超化學計量之金屬氧化物經曝露於鋰，例如濺鍍鋰。在其上形成反電極，其中前述鋰通量在該電致變色層與該反電極層之間形成實質上電絕緣且離子傳導之界面區。此等方法之更多細節將在下文予以描述。

本發明之另一態樣為一種用於製造電致變色裝置之設備，其包括：整合式沈積系統，其包括：(i)含有材料源之第一沈積台，其經組態以沈積包括電致變色材料之電致變色層；及(ii)第二沈積台，其經組態以沈積包括反電極材料之反電極層；及控制器，其含有用於以在基板上順序地沈積堆疊之方式傳遞該基板經過該第一沈積台及該第二沈積台之程式指令，該堆疊具有夾在該電致變色層與該反電極層之間的中間層；其中該第一沈積台及該第二沈積台中之任一者或兩者亦經組態以在該電致變色層或該反電極層上方沈積該中間層，且其中該中間層包括該電致變色材料或該反電極材料之富氧形式，且其中該第一沈積台及該第二沈積台串聯互連且可操作以將基板自一個台傳遞至下一個台而不將該基板曝露於外部環境。在一實施例中，本發明之設備可操作以將該基板自一個台傳遞至下一個台而不破壞真空，且可包括可操作以將來自含鋰材料源之鋰沈積在該電致變色裝置之一或多個層上之一或多個鋰化台。在

一實施例中，本發明之設備可操作以在建築玻璃基板上沈積該電致變色堆疊。本發明之設備無需具有用於製造離子傳導層之單獨標靶。

本發明之另一態樣為一種電致變色裝置，其包括：(a)包括電致變色材料之電致變色層；(b)包括反電極材料之反電極層；及(c)在該電致變色層與該反電極層之間的界面區，其中該界面區包括電絕緣離子傳導材料及該電致變色材料、該反電極材料及額外材料中之至少一者，其中該額外材料包括相異之電致變色材料及/或反電極材料。在一些實施例中，未包括該額外材料；在此等實施例中，該界面區包括該電致變色材料及該反電極材料中之至少一者。該界面區之組成及形態及/或微結構之變化將在本文中予以更詳細地描述。本文中所描述之電致變色裝置可併入至窗(在一實施例中，建築玻璃鱗片窗(glass scale window))中。

本發明之此等及其他特徵及優點將參看相關聯圖式在下文予以更詳細地描述。

【實施方式】

以下詳細描述可在結合圖式考慮時得到更全面理解。

圖1A為描繪習知電致變色裝置堆疊100之示意性橫截面。電致變色裝置100包括基板102、導電層(CL)104、電致變色(EC)層106、離子傳導(IC)層108、反電極(CE)層110及導電層(CL)112。將元件104、106、108、110及112共同稱為電致變色堆疊114。通常，該等CL層係由透明導電氧

化物製成，且通常被稱為「TCO」層。由於TCO層為透明的，故EC-IC-CE堆疊之著色行為可(例如)經由TCO層觀測，從而允許在窗上使用此等裝置以獲得可逆遮光。可操作以跨電致變色堆疊114施加電位之電壓源116實現電致變色裝置自(例如)褪色狀態(亦即，透明)至著色狀態之過渡。該等層之次序相對於基板可顛倒。亦即，該等層可處於以下次序：基板、透明導電層、反電極層、離子傳導層、電致變色材料層及(另一)透明導電層。

再次參看圖1A，在製造電致變色堆疊之習知方法中，個別層係以如圖1A之左側之示意圖中所描繪之順序格式沈積在另一層之上。亦即，TCO層104沈積在基板102上。接著，EC層106沈積在TCO 104上。接著，IC層108沈積在EC層106上，繼之以CE層110沈積在IC層108上，且最後TCO層112沈積在CE層110上以形成電致變色裝置100。當然，步驟之次序可顛倒以形成「反向」堆疊，但要點在於，在習知方法中，IC層必須沈積在EC層上、繼之以CE層沈積在IC層上，或IC層沈積在CE層上、繼之以EC層沈積在IC層上。堆疊中之材料層之間的過渡為突然的。

以上程序之一顯著挑戰為形成IC層所需之處理。在一些先前方法中，IC層係藉由難以併入至用以形成EC層及CE層之CVD或PVD製程中之溶膠凝膠製程形成。此外，藉由溶膠凝膠及其他基於液體之製程產生之IC層易於具有降低裝置之品質且可能需要藉由(例如)雕刻移除之缺陷。在其他方法中，IC層係藉由PVD自可能難以製造及使用之陶瓷

標靶沈積。

圖1B為描繪材料%組成對圖1A之電致變色堆疊中之位置(即層106、108及110，亦即，EC層、IC層及CE層)的曲線圖。如所提及，在習知電致變色堆疊中，堆疊中之材料層之間的過渡為突然的。舉例而言，EC材料106經沈積為相異層而很少或沒有至鄰近IC層之組合物滲流。類似地，IC材料108及CE材料110在組成上相異而很少或沒有至鄰近層之滲流。因此，該等材料為實質上均質的(下文所描述之CE材料之特定組合物除外)且具有突變界面。習知思想為該三個層中之每一者應作為相異之均勻沈積且平滑之層而敷設以形成堆疊。每一層之間的界面應為「清楚的」，其中界面處存在來自每一層之材料之很少互混。

一般熟習此項技術者可認識到，圖1B為理想化描繪，且在實踐意義上，層界面處存在一定程度上不可避免的材料混合。要點在於，在習知製造方法中，任何此混合為非故意且最少的。發明者已發現，可形成充當IC層之界面區，其中界面區有意包括大量的一或多種電致變色材料及/或反電極材料。此為自習知製造方法之根本偏離。

如上文所提及，發明者已發現，EC-IC-CE堆疊之形成不必以習知序列(EC→IC→CE或CE→IC→EC)進行，而是可在電致變色層及反電極層之沈積之後形成充當離子傳導層之界面區域。亦即，首先形成EC-CE(或CE-EC)堆疊，接著，在該等層之界面處使用該等層(在一些實施例中，及/或另一電致變色材料或反電極材料)中之一者或兩者之組

份在EC層與CE層之間形成界面區(其可擁有IC層之至少一些功能)。在一些實施例中，形成EC或CE(包括可能包括上部層之超化學計量之部分)，且接著將EC或CE曝露於鋰且加熱以形成離子傳導之實質上電絕緣之區，繼之以形成EC及CE中之另一者。該離子傳導之實質上電絕緣之區接著充當EC與CE之間的界面區。在其他實施例中，形成EC或CE(包括超化學計量之部分或上部層)，接著將EC或CE曝露於鋰(例如，經由濺鍍鋰)。接著在其上形成EC及CE中之另一者。咸信，該第二電極之形成將來自首先形成之電極之鋰通量朝著該第二電極驅動。鋰之此通量又驅動EC層與CE層之間的離子傳導之實質上電絕緣之界面區之形成。該界面區起到習知IC層之至少一些功能，此係因為該界面區為實質上離子傳導且實質上電絕緣的。然而，應注意，如所描述之界面區可具有高於習知所接受之漏電流的漏電流，但儘管如此，該等裝置展示良好效能。

在一實施例中，電致變色層經形成而具有富氧區，該富氧區在沈積反電極層之後在後續處理時轉換成充當IC層之界面區或層。在一些實施例中，使用包括電致變色材料之富氧型式之相異層來(最終)在EC層與CE層之間形成充當IC層之界面層。在其他實施例中，使用包括反電極材料之富氧型式之相異層來(最終)在EC層與CE層之間形成充當IC層之界面區。該富氧CE層之全部或一部分經轉換成界面區。在其他實施例中，使用包括反電極材料之富氧型式及電致變色材料之富氧形式之相異層來(最終)在EC層與CE層之間

形成充當IC層之界面區。換言之，富氧材料之一些或全部充當該充當IC層之界面區之前驅體。本發明之方法不僅可減少處理步驟，而且產生展示改良之效能特性之電致變色裝置。

如所提及，咸信，界面區中之EC層及/或CE層之一些經轉換成提供IC層之一或多個功能(特別是對離子之高傳導性及對電子之高抵抗性)之材料。界面區中之IC功能性材料可為(例如)導電陽離子之鹽；例如，鋰鹽。

圖2A、圖2B及圖2C展示電致變色裝置堆疊(各自含有EC層、CE層及充當IC層之界面區)之三個可能實例之組成曲線圖，其中EC材料為氧化鎢(此處表示為WO_3，但意欲包括WO_x，其中x在約2.7與約3.5之間，在一實施例中，x在約2.7與約2.9之間)，CE材料為氧化鎳鎢(NiWO)，且界面區主要包含鎢酸鋰(此處表示為Li_2WO_4，在另一實施例中，界面區為在約0.5%與約50(原子)%之間的Li_2O、在約5%與約95%之間的Li_2WO_4及約5%與約70%之間的WO_3之奈米複合材料)及某一量之EC材料及/或CE材料。更一般言之，界面區通常(但不必)具有包括由不同相及/或組成表示之至少兩個離散組份之異質結構，該等相或組成之濃度在界面區之寬度上變化。由於此原因，本文中有時將充當IC層之界面區稱為「梯度區」、「異質IC層」或「分散式IC層」。雖然關於特定材料加以描述，但圖2A、圖2B及圖2C中之說明更一般地表示用於本發明之電致變色裝置之任何合適材料之組成變化。

圖2A描繪本發明之電致變色堆疊，其中EC材料為充當IC層之界面區之重要組份，而CE材料並非重要組份。參看圖2A，自原點開始且沿著x軸自左向右移動，吾人可看到，一部分EC材料WO_3(其實質上全部為氧化鎢)充當EC層。存在至界面區中之過渡，其中存在逐漸減少之氧化鎢及對應地逐漸增加之鎢酸鋰，直至且包括靠近界面區之末端，在該末端處，存在具有某一最小量之氧化鎢之實質上全部為鎢酸鋰之部分。雖然自EC層至界面區之過渡以實質上全部氧化鎢及最小量之鎢酸鋰之組合物來區分，但顯而易見，該過渡不像習知裝置中一樣突然。在此實例中，實際上，該過渡在該組合物具有足夠量之鎢酸鋰之情況下開始發生以使該材料能夠起到IC層之至少一些功能，例如，離子傳導及電絕緣。無疑，更接近CE層之組合物(其中該組合物實質上為鎢酸鋰)起到IC層之功能，此係因為已知鎢酸鋰展現此等性質。但在界面區之其他部分中亦存在一定IC層功能。發明者已發現，與具有突然過渡之習知裝置相比，此等「異質IC層」改良電致變色裝置之切換特性及可能之熱循環穩定性。此實例中之CE層主要含有氧化鎳鎢作為活性材料，且具有至界面區之邊緣處之氧化鎳鎢組合物的相對突然過渡。用於製造具有此等界面區之堆疊之方法將在下文予以更詳細描述。

應注意，例如，圖2A中之氧化鎳鎢CE層經描繪為具有約20%之鎢酸鋰。不希望受理論限制，咸信，氧化鎳鎢CE層作為由鎢酸鋰之外殼或基質環繞之氧化鎳核心或粒子

(其將相當良好之離子傳導率賦予CE層)而存在，且藉此在電致變色堆疊之操作期間幫助CE層之電致變色過渡。CE層中之鎢酸鋰之確切化學計量可在實施例之間顯著改變。在一些實施例中，CE層中亦可能存在一些氧化鎢。又，因為鋰離子經由充當IC層之界面區而至及自EC層及CE層行進，所以EC層中可能存在大量鎢酸鋰，例如，如圖2A中所描繪。

圖2B描繪本發明之電致變色堆疊，其中CE材料為充當IC層之界面區之重要組份，而EC材料並非重要組份。參看圖2B，自原點開始且沿著*x*軸自左向右移動，吾人可看到，在此情況下，實質上全部為氧化鎢之EC材料充當EC層。存在至界面區中之突然過渡，該界面區中存在很少(若存在)氧化鎢，但存在大量鎢酸鋰及至少一些氧化鎳鎢(CE材料)。該界面區之組合物沿著*x*軸以逐漸減少之鎢酸鋰及對應之逐漸增多之氧化鎳鎢變化。自界面區至CE層之過渡以約80%之氧化鎳鎢及約20%之鎢酸鋰之組合物任意地區分，但此僅為過渡以分級組合物發生之情況之一實例。當在對堆疊進行進一步處理時無或很少有組合物之額外變化發生時，界面區可視為終止。另外，過渡實際上在組合物具有足夠量之氧化鎳鎢之情況下終止，以使得該材料不再起到相異IC層可起到之至少某一功能。無疑，更接近CE層之組合物(如所區分)(其中組合物為80%之氧化鎳鎢)起到CE層之功能。同樣地，更接近EC層之界面區之組合物(其中鎢酸鋰為實質組份)充當離子傳導電絕緣材料。

圖2C描繪本發明之電致變色堆疊，其中EC材料及CE材料均為充當IC層之界面區之重要組份。參看圖2C，自原點開始且沿著x軸自左向右移動，吾人可看到，一部分EC材料WO_3(其實質上全部為氧化鎢)充當EC層。存在至界面區中之過渡，其中存在逐漸減少之氧化鎢及對應地逐漸增多之鎢酸鋰。在此實例中，在通過區分為界面區之部分之路途的三分之一附近，亦存在增長量之氧化鎳鎢反電極材料。在通過區分為界面區之部分的約中間位置處，存在各自約10%之氧化鎢及氧化鎳鎢及80%之鎢酸鋰。在此實例中，EC層與IC層之間或IC層與CE層之間不存在突然過渡，而是存在具有CE材料及EC材料兩者之連續分級組合物之界面區。在此實例中，鎢酸鋰組份在通過界面區之約中間處出現峰值，且因此，此區很可能為界面區之最強電絕緣部分。

如以上[發明內容]中所提及，EC層及CE層可包括將某一電阻率賦予EC層及CE層之材料組份；圖2A至圖2C中所描述之至少以某一量跨越所有三個區之鎢酸鋰為將電阻率賦予EC層及CE層之此等材料之一實例。

圖2A至圖2C僅表示本發明之電致變色裝置中之充當IC層之界面區之分級組合物的三個非限制性實例。一般熟習此項技術者將瞭解，在不脫離本發明之範疇的情況下，許多變化係可能的。在圖2A至圖2C中之實例之每一者中，存在至少一層，其中僅存在兩種材料組份且該等組份中之一者為最少的。本發明不限於此方式。因此，本發明之一

實施例為一種電致變色裝置，其包括電致變色層、充當IC層之界面區，及反電極層，其中該裝置之前述兩個層及一個區中之每一者之至少一材料組份以如下量存在於該電致變色層、該界面區及該反電極層中之每一者中：至少約25重量%，在另一實施例中，至少約15重量%，在另一實施例中，至少約10重量%，在另一實施例中，至少約5重量%，在又一實施例中，至少約2重量%。

界面區中之電致變色材料及/或反電極材料之量可為顯著的，在一實施例中，多達界面區之50重量%。然而，在許多實施例中，離子傳導電絕緣材料通常為多數組份，而界面區之剩餘部分為電致變色材料及/或反電極材料。在一實施例中，界面區包括在約60重量%與約95重量%之間的離子傳導電絕緣材料，而界面區之剩餘部分為電致變色材料及/或反電極材料。在一實施例中，界面區包括在約70重量%與約95重量%之間的離子傳導電絕緣材料，而界面區之剩餘部分為電致變色材料及/或反電極材料。在一實施例中，界面區包括在約80重量%與約95重量%之間的離子傳導電絕緣材料，而界面區之剩餘部分為電致變色材料及/或反電極材料。

在一些實施例中，本文中所描述之裝置中之界面區可為相對相異的，亦即，當(例如)藉由顯微鏡分析時，鄰接層處存在相對可區別之邊界，即使界面區含有某一量之電致變色材料及/或反電極材料亦如此。在此等實施例中，可量測界面區之厚度。在界面區係由EC層及/或CE層之富氧

(超化學計量)區形成之實施例中，界面區之厚度與形成界面區之該層或該等層之比為用於特性化界面區之一量度。舉例而言，電致變色層經沈積具有富氧上層。EC層可包括單一金屬氧化物或在層或更多擴散區中均質或異質地混合之兩種或兩種以上金屬氧化物。EC層為550 nm厚，其包括富氧層(或區)。若EC層之約150 nm經轉換成界面區，則EC之約27%經轉換成界面區，亦即，150 nm除以550 nm。在另一實例中，EC層包括第一金屬氧化物區(或層)及富氧之第二金屬氧化物層(或區)。若富氧金屬氧化物層之全部或一部分經轉換成界面區，則界面區之厚度除以該第一金屬氧化物層及該第二金屬氧化物層之總厚度(在形成界面區之前)為界面區之量度。在一實施例中，界面區包括以厚度計約0.5%與約50%之間的用以形成界面區之前驅體區(EC及/或CE，包括富氧部分)，在另一實施例中在約1%與約30%之間，在又一實施例中在約2%與約10%之間，且在另一實施例中在約3%與約7%之間。

發明者已發現，分級組合物充當IC層具有許多益處。儘管不希望受理論限制，但咸信，藉由具有此等分級區，電致變色過渡之效率得到大大改良。如下文將更詳細描述，存在其他益處。

儘管不希望束縛於理論，但咸信，以下機制中之一或多者可實現EC及/或CE材料至界面區中之IC功能性材料之轉化。然而，本發明之執行或應用並不限於此等機制中之任一者。此等機制中之每一者與在堆疊之製造期間絕不沈積

IC層材料之製程一致。如本文中其他處清楚表示，本發明之設備無需具有包含用於IC層之材料之單獨標靶。

在第一機制中，電致變色材料或反電極材料之直接鋰化產生界面區中之IC材料(例如，鎢酸鋰)。如下文將更充分解釋，各種實施例在EC層及CE層之形成之間的製造程序中之某時刻使用該等作用層中之一者之直接鋰化。此操作涉及EC層或CE層(首先形成者)於鋰之曝露。根據此機制，通過EC或CE層之鋰之通量產生離子傳導之抵抗電子之材料，諸如，鋰鹽。可施加熱或其他能量以驅動鋰之此通量。所描述之此機制在形成第二層(CE或EC層)之前轉換首先形成之層(EC或CE層)之頂部或曝露部分。

因此，一實施例為一種製造電致變色裝置之方法，其包括：(a)形成包括電致變色材料之電致變色層或包括反電極材料之反電極層；(b)在該電致變色層或該反電極層上方形成中間層，其中該中間層包括該電致變色材料、該反電極材料及額外材料中之至少一者之富氧形式，其中該額外材料包括相異之電致變色材料或反電極材料，該中間層不為實質上電絕緣的；(c)將該中間層曝露於鋰；及(d)加熱該形成之堆疊以便將該中間層之至少部分轉換成與該中間層之該區域同延、包括電絕緣之離子傳導材料及該中間層之該材料之區。該區可包括該電絕緣之離子傳導材料與該中間層之該材料之異質混合物。所提及之額外材料與如下事實有關：例如，有時需要在電致變色層及/或反電極層中使用混合之金屬氧化物，而非單一金屬氧化物。根據本發

明之方法及裝置之混合之金屬氧化物之性質將在下文予以更詳細描述。

在一實施例中，首先形成該電致變色層。在一實施例中，該電致變色層為沈積之氧化鎢。在一實施例中，沈積氧化鎢包括使用鎢標靶及包括約40%與約80%之間的O_2及約20%與約60%之間的Ar之第一濺鍍氣體進行濺鍍以達到在約350 nm與約450 nm之間的厚度，及在該電致變色層之形成期間至少間歇性地加熱至約150℃與約450℃之間。在一實施例中，該電致變色層為實質上多晶之WO_3。

在一實施例中，該中間層為WO_3之超化學計量之氧形式。在一實施例中，超化學計量之氧化鎢係在不加熱的情況下使用鎢標靶及包括約70%與100%之間的O_2及0%與約30%之間的Ar之第二濺鍍氣體進行濺鍍以達到在約10 nm與約200 nm之間的厚度而沈積。

在一實施例中，(c)包括將鋰濺鍍至該中間層上，直至盲電荷得到滿足，且(d)包括將該堆疊加熱至約100℃與約450℃之間。在另一實施例中，(d)包括將該堆疊加熱至約200℃與約350℃之間歷時約2分鐘與約30分鐘之間。在前兩個實施例中之任一者中，(d)可在惰性氛圍及/或氧化氛圍下執行。惰性氛圍之實例包括氬氣、氮氣及其類似者；氧化氛圍包括氧氣及其他氧化劑。

在一些實施例中，使用單一層(而非EC或CE材料之兩個層，一個層接近或為化學計量之氧)，其中該層具有氧超化學計量之至少一部分。在一實施例中，使用分級層，其

中該層具有逐漸變化之組合物、具有至少一超化學計量之氧之上部部分。因此，另一實施例為一種製造電致變色裝置之方法，其包括：(a)形成包括電致變色材料之電致變色層或包括反電極材料之反電極層，其中形成之該層包括在該層之區域之上部區中且與該層之該區域同延之超化學計量之氧部分；(b)將該超化學計量之氧部分曝露於鋰；及(c)加熱以將該超化學計量之氧部分之至少部分轉換成與該超化學計量之氧部分之該區域同延且包括電絕緣之離子傳導材料及該超化學計量之氧部分之該材料之區。在一實施例中，該區包括該電絕緣之離子傳導材料與該超化學計量之氧部分之該材料之非均質混合物。

在一實施例中，(a)包括藉由沈積氧化鎢來形成該電致變色層。在一實施例中，沈積氧化鎢包括使用鎢標靶及濺鍍氣體進行濺鍍(其中該濺鍍氣體在濺鍍該電致變色層開始時包括約40%與約80%之間的O_2及約20%與約60%之間的Ar，且該濺鍍氣體在濺鍍該電致變色層結束時包括約70%與100%之間的O_2及0%與約30%之Ar)，及在該電致變色層之形成開始時至少間歇性地加熱至約200℃與約350℃之間，但在該電致變色層之至少一最後部分之沈積期間不加熱。

在一實施例中，(b)包括將鋰濺鍍(或以其他方式遞送)至該中間層上，直至盲電荷得到滿足，且(c)包括將該堆疊加熱至約100℃與約450℃之間。在另一實施例中，(c)包括將該堆疊加熱至約200℃與約350℃之間歷時約2分鐘與約30

分鐘之間。在前兩個實施例中之任一者中，(c)可在惰性氛圍及/或氧化氛圍下執行。惰性氛圍之實例包括氬氣、氮氣及其類似者；氧化氛圍包括氧氣及其他氧化劑。

在兩個前述方法中之任一者中，亦即，使用具有超化學計量之氧中間層或具有超化學計量之氧之上部區之電致變色材料，進一步處理包括在該區上形成該反電極層。在一實施例中，該反電極層包括厚度在約150 nm與約300 nm之間的NiWO。在一實施例中，NiWO實質上係非晶形。進一步處理可包括將鋰濺鍍或以其他方式遞送至該反電極層上，直至該反電極層實質上褪色，及將基於使該反電極層褪色所需之量過量約5%與約15%之間的一額外量之鋰濺鍍至該反電極層上。可在該反電極層之上沈積透明導電氧化物層，諸如氧化銦錫。

在一實施例中，在沈積該透明導電氧化物之前或之後在約150℃與約450℃之間將以此方式形成之堆疊在Ar下加熱歷時約10分鐘與約30分鐘之間，且接著在O_2下加熱歷時約1分鐘與約15分鐘之間。在此處理之後，藉由在空氣中在約250℃與約350℃之間將該堆疊加熱歷時約20分鐘與約40分鐘之間來進一步處理該堆疊。亦可執行使電流在該電致變色層與該反電極層之間流動以作為該電致變色裝置之初始活化循環之部分。

再次參看該等界面區形成機制，在第二機制中，自EC或CE中之一者擴散至另一層之鋰在兩個層皆已形成之後及/或在經鋰化之第一層上形成第二層期間導致EC及/或CE中之

一者之部分在其界面處轉換至具有IC功能材料之界面區。該鋰擴散可在整個該第二層已形成之後或在該第二層之僅某一部分已形成之後發生。此外，鋰之擴散及至IC功能性材料之後續轉換在該第一或該第二沈積層中及在EC或CE層中發生。在一實例中，首先形成EC層，且接著鋰化該EC層。當隨後將CE層沈積在EC層之上時，一些鋰自下伏EC層朝著CE層擴散及/或擴散至CE層中，從而導致轉化成含有IC功能性材料之界面區。在另一實例中，首先形成EC層(視情況具有富氧上部區)，接著，形成CE層且鋰化該CE層。隨後，來自CE層之一些鋰擴散至EC層中，在此處其形成具有IC功能性材料之界面區。在又一實例中，首先沈積EC層，且接著鋰化該EC層以根據上述之該第一機制產生某一IC功能性材料。接著，當形成CE層時，一些鋰自下伏EC層朝著CE層擴散以在CE層之界面區中產生某一IC材料。以此方式，IC功能性材料名義上緊接CE層與EC層之界面駐留於CE層及EC層兩者中。

因此，另一實施例為一種製造電致變色裝置之方法，其包括：(a)形成包括電致變色材料之電致變色層或包括反電極材料之反電極層；(b)在該電致變色層或該反電極層上方形成中間層，其中該中間層包括該電致變色材料、該反電極材料及額外材料中之至少一者之富氧形式，其中該額外材料包括相異之電致變色材料或反電極材料，該中間層不為實質上電絕緣的；(c)將該中間層曝露於鋰；及(d)在該中間層上沈積該電致變色層及該反電極層中之另一者，藉

此將該中間層之至少部分轉換成與該中間層之區域同延且包括電絕緣之離子傳導材料及該中間層材料之區。在一實施例中，該區包括該電絕緣之離子傳導材料與該中間層材料之非均質混合物。

在一實施例中，該電致變色層係首先形成且包括沈積氧化鎢。在一實施例中，沈積氧化鎢包括使用鎢標靶及包括約40%與約80%之間的O_2及約20%與約60%之間的Ar之第一濺鍍氣體進行濺鍍以達到在約350 nm與約450 nm之間的厚度，及在該電致變色層之形成期間至少間歇性地加熱至約150℃與約450℃之間。在一實施例中，該電致變色層為實質上多晶之WO_3。在此實施例中，該中間層為WO_3之超化學計量之氧形式，例如，在一實施例中，(b)包括在不加熱的情況下使用鎢標靶及包括約70%與100%之間的O_2及0%與約30%之間的Ar之第二濺鍍氣體濺鍍WO_3以達到在約10 nm與約200 nm之間的厚度。

在一些實施例中，使用單一層(而非EC或CE材料之兩個層，一個層接近或為化學計量之氧)，其中該層具有氧超化學計量之至少一部分。在一實施例中，使用分級層，其中該層具有至少一超化學計量之氧之上部部分。因此，另一實施例為一種製造電致變色裝置之方法，其包括：(a)形成包括電致變色材料之電致變色層或包括反電極材料之反電極層，其中形成之該層包括在該層之區域之上部區中且與該層之該區域同延之超化學計量之氧部分；(b)將該超化學計量之氧部分曝露於鋰；及(c)在該超化學計量之氧部分

上沈積該電致變色層及該反電極層中之另一者，藉此將該超化學計量之氧部分之至少部分轉換成與該超化學計量之氧部分之該區域同延且包括電絕緣之離子傳導材料及該超化學計量之氧部分之材料之區。在一實施例中，該區包括該電絕緣之離子傳導材料與該超化學計量之氧部分之該材料之非均質混合物。

在一實施例中，該電致變色層係首先形成。在一此種實施例中，該電致變色層包括沈積氧化鎢。在一實施例中，沈積氧化鎢包括使用鎢標靶及濺鍍氣體進行濺鍍(其中該濺鍍氣體在濺鍍該電致變色層開始時包括約40%與約80%之間的O_2及約20%與約60%之間的Ar，且該濺鍍氣體在濺鍍該電致變色層結束時包括約70%與100%之間的O_2及0%與約30%之Ar)，及在該電致變色層之形成開始時至少間歇性地加熱至約200℃與約350℃之間，但在該電致變色層之至少一最後部分之沈積期間不加熱。此EC層亦可為實質上多晶的。

在該兩個前述方法之任一者中，亦即，使用具有超化學計量之氧中間層或具有超化學計量之氧之上部區之電致變色材料，將該中間層或該超化學計量之氧部分曝露於鋰可包括將鋰濺鍍(或以其他方式遞送)至該前述層或部分上。沈積該電致變色層及該反電極層中之另一者包括在該中間層或該超化學計量之氧部分上形成該反電極層。在一實施例中，該反電極層包括厚度在約150 nm與約300 nm之間的NiWO。在一實施例中，該NiWO實質上係非晶形。進一步

處理可包括將鋰濺鍍或以其他方式遞送至該反電極層上，直至該反電極層實質上褪色，及將基於使該反電極層褪色所需之量過量約5%與約15%之間的額外量之鋰濺鍍至該反電極層上。可在該反電極層之上沈積透明導電氧化物層，諸如氧化銦錫。

在一實施例中，在沈積該透明導電氧化物之前或之後在約150℃與約450℃之間將以此方式形成之該堆疊在Ar下加熱歷時約10分鐘與約30分鐘之間，且接著在O_2下加熱歷時約1分鐘與約15分鐘之間。在此處理之後，藉由在空氣中在約250℃與約350℃之間將該堆疊加熱歷時約20分鐘與約40分鐘之間來進一步處理該堆疊。亦可執行使電流在該電致變色層與該反電極層之間流動以作為該電致變色裝置之初始活化循環之部分。

在第三機制中，形成EC層及CE層至完成(或至少到達第二形成之層部分完成之時刻)。接著，加熱裝置結構，且該加熱將界面區中之材料之至少一些轉換成IC功能性材料(例如，鋰鹽)。加熱(例如，作為本文中進一步描述之多步驟熱化學調節(MTCC)之部分)可在沈積期間或在沈積完成之後執行。在一實施例中，在於堆疊上形成透明導電氧化物之後執行加熱。在另一實施例中，在該第二層部分或完全完成之後，但在將透明導電氧化物塗覆至該第二層之前應用加熱。在一些情況下，加熱直接且主要負責轉化。在其他情況下，加熱主要促進鋰離子之擴散或流動，如該第二機制中所描述，此建立IC功能性材料區。

最後，在第四機制中，在EC層與CE層之間流動之電流驅動電致變色材料及反電極材料中之至少一者轉化為界面區中之IC功能性材料。此轉化可能發生，此係因為(例如)與流動電流相關聯之離子通量很大，以致其驅動EC及/或CE材料至界面區中之IC材料之化學轉化。舉例而言，如下文將解釋，穿過EC層中之氧化鎢之大的鋰通量可產生鎢酸鋰，其充當IC材料。鋰通量可(例如)在新形成之裝置之初始活化循環期間引入。在一實施例中，使用該初始活化循環中之該電流替代加熱以驅動化學轉化。然而，情況不必如此，此係因為用於驅動高離子通量之其他機會對實現該轉換而言可能更適當。更一般言之，其為驅動該等材料至該離子傳導之電絕緣界面區之轉換的能量形式(例如，熱及/或電流)之施加。可使用諸如振動能、輻射能、音能、機械能及其類似能量之其他能量形式。本文中所描述之方法可由一般熟習此項技術者在不採用以上機制中之任何一或多者之情況下執行。

圖3A為根據本發明之方法之程序流程300。具體言之，參見305，(在例如TCO之CL上)沈積EC層。接著，參見310，沈積CE層。在沈積EC層及CE層之後，接著，參見315，在EC層與CE層之間形成充當IC層之界面區。本發明之一實施例為步驟305與310顛倒之類似方法(未描繪)。該方法之要點在於，充當IC層之界面區係在EC層及CE層之後形成(在一些實施例中，使用EC層及CE層中之一者之至少部分形成界面區)。為此，有時將以此方式形成之界面

區稱為「本質」IC層。在其他實施例中，例如使用EC材料或CE材料之富氧型式在EC層與CE層之間形成相異層，其中該層再次在形成EC層及CE層之後被完全或部分轉換成界面區。用以在形成EC-CE堆疊之後形成界面區之各種方法將在下文予以描述。

因此，如所提及，本發明之一態樣為一種製造電致變色裝置之方法，該方法包括：形成包括電致變色材料之電致變色層；形成與該電致變色層接觸之反電極層，而並不首先在該電致變色層與該反電極層之間提供離子傳導電絕緣層，其中該反電極層包括反電極材料；及在該電致變色層與該反電極層之間形成界面區，其中該界面區為實質上離子傳導且實質上電絕緣的。該界面區可含有EC層、CE層或兩者之組份材料。如下文將更詳細描述，該界面區可以許多方式形成。

圖3B為展示根據關於圖3A所描述之方法之程序流程(詳言之，用於沈積EC層、接著沈積CE層且最終在該等層之間形成充當IC層之界面區之程序流程)的程序流程320。更特定言之，在此實施例中，EC層包括具有各種量之氧(詳言之，組合物及組態)之WO_3；CE層包括NiWO，界面區包括Li_2WO_4，且使用諸如氧化銦錫及經氟化之氧化錫之TCO材料。應注意，將在下文關於固態材料來描述電致變色裝置之層。固態材料由於可靠性、一致特性及程序參數及裝置效能而為所需的。例示性固態電致變色裝置、方法及用於製造其之設備以及用此等裝置製造電致變色窗之方法描

述於Kozlowski等人之題為「Fabrication of Low Defectivity Electrochromic Devices」之美國非臨時專利申請案第12/645,111號及Wang等人之題為「Electrochromic Devices」之美國非臨時專利申請案第12/645,159號中，該兩專利申請案出於所有目的而以引用方式併入本文中。在特定實施例中，本發明之電致變色裝置全部為固態的且係在允許在受控周圍環境中沈積堆疊之一或多個層之設備中製造。亦即，在係在不離開設備且(例如)不破壞沈積步驟之間的真空之情況下沈積該等層之設備中，藉此減少污染物且最終改善裝置效能。在特定實施例中，本發明之設備不需要習知設備中所需之用於沈積IC層之單獨標靶。如一般熟習此項技術者將瞭解，本發明並不限於此等材料及方法，然而，在特定實施例中，組成電致變色堆疊及前驅體堆疊(如下文所描述)之材料全部為無機、固體(亦即，為固態)或無機且固體的。

因為有機材料傾向於隨時間推移而降級，例如當曝露於與窗應用相關聯之紫外光及熱時，所以無機材料提供可工作達長時間段之可靠電致變色堆疊之優點。固態材料亦提供不具有液態材料常常具有的污染物及洩漏問題之優點。應理解，堆疊中之該等層中之任何一或多者可含有某一量之有機材料，但在許多實施中，該等層中之一或多者含有很少或不含有有機物質。對於可能以小量存在於一或多個層中之液體而言可同樣如此。亦應理解，固態材料可藉由使用液體組份之製程(諸如，使用溶膠-凝膠或化學氣相沈

積之特定製程)沈積或以其他方式形成。

再次參看圖3B，參見325，首先沈積WO_3之EC層。圖4A至圖4C為描繪根據本發明之特定方法及設備且具體言之根據程序流程320形成電致變色裝置之示意性橫截面。具體言之，圖4A至圖4C用以展示包括WO_3之EC層可如何形成為堆疊之部分之三個非限制性實例，其中充當IC層之界面區係在沈積該堆疊之其他層之後形成。在圖4A至圖4C中之每一者中，基板402、第一TCO層404、CE層410及第二TCO層412基本上相同。又，在該三個實施例中之每一者，形成不具有IC層之堆疊，且接著進一步處理該堆疊以便在該堆疊內形成充當IC層之界面區，其在EC層與CE層之間。

參看圖4A至圖4C中之每一者，分別描繪了分層結構400、403及409。此等分層結構中之每一者包括為(例如)玻璃之基板402。可使用具有合適光學、電、熱及機械性質之任何材料作為基板402。此等基板包括(例如)玻璃、塑膠及鏡材料。合適塑膠基板包括(例如)丙烯酸、聚苯乙烯、聚碳酸酯、烯丙基二乙二醇碳酸酯、SAN(styrene acrylonitrile copolymer，苯乙烯丙烯腈共聚物)、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚酯、聚醯胺等，且較佳地，塑膠應能夠耐受高溫處理條件。若使用塑膠基板，則其較佳使用(例如)類鑽石保護塗層、矽石/聚矽氧耐磨塗層或其類似者(諸如，塑膠上光技術中所熟知之塗層)之硬塗層來加以障壁保護及磨損保護。合適玻璃包括透明或有色鹼石灰玻璃，

包括鹼石灰漂浮玻璃。玻璃可為經回火或未經回火的。在一些實施例中，諸如玻璃基板之市售基板含有透明導電層塗層。此等玻璃之實例包括以商標TEC Glass™(Pilkington of Toledo, Ohio)及SUNGATE™ 300及SUNGATE™ 500(PPG Industries of Pittsburgh, Pennsylvania)銷售的塗有導電層之玻璃。TEC Glass™為塗有經氟化之氧化錫導電層之玻璃。

在一些實施例中，基板402之光學透射率(亦即，透過之輻射或光譜對入射之輻射或光譜之比)為約90%至95%，例如，約90%至92%。基板可具有任何厚度，只要其具有合適機械性質以支撐電致變色裝置即可。雖然基板402可具有任何大小，但在一些實施例中，其為約0.01 mm至10 mm厚，較佳約3 mm至9 mm厚。

在本發明之一些實施例中，基板為建築玻璃。建築玻璃為用作建築材料之玻璃。建築玻璃通常用於商業建築中，但亦可用於居住建築中，且通常(但不必)分離室內環境與室外環境。在特定實施例中，建築玻璃為至少20吋乘以20吋，且可以更大，例如，大達約72吋乘以120吋。建築玻璃通常為至少約2 mm厚。小於約3.2 mm厚之建築玻璃不可回火。在以建築玻璃作為基板之本發明之一些實施例中，即使在已在基板上製造電致變色堆疊之後，基板仍可經回火。在以建築玻璃為基板之一些實施例中，基板為來自錫浮法生產線(tin float line)之鹼石灰玻璃。建築玻璃基板之可見光譜上之透射百分率(亦即，跨越可見光譜之整

體透射)一般比中性基板大80%，但其可能低於著色基板之透射百分率。較佳地，基板在可見光譜上之透射百分率為至少約90%(例如，約90%至92%)。可見光譜為典型人眼會回應之光譜，一般為約380 nm(紫色)至約780 nm(紅色)。在一些情況下，玻璃具有在約10 nm與約30 nm之間的表面粗糙度。在一實施例中，基板402為具有鈉擴散障壁(未圖示)以防止鈉離子擴散至電致變色裝置中之鈉玻璃。為此描述之目的，將此配置稱為「基板402」。

再次參看分層結構400、403及409，(例如)由經氟化之氧化錫或其他合適材料(其尤其為導電且透明的)製成之第一TCO層404沈積在基板402之上。透明導電氧化物包括金屬氧化物及摻雜一或多種金屬之金屬氧化物。此等金屬氧化物及經摻雜之金屬氧化物之實例包括氧化銦、氧化銦錫、經摻雜之氧化銦、氧化錫、經摻雜之氧化錫、氧化鋅、氧化鋁鋅、經摻雜之氧化鋅、氧化釕、經摻雜之氧化釕及其類似者。在一實施例中，此第二TCO層之厚度在約20 nm與約1200 nm之間，在另一實施例中在約100 nm與約600 nm之間，在另一實施例中，約350 nm厚。TCO層由於該等層所跨越之相對較大區域而應具有適當之薄層電阻(R_s)。在一些實施例中，TCO層之薄層電阻在每平方約5歐姆與約30歐姆之間。在一些實施例中，TCO層之薄層電阻為每平方約15歐姆。一般而言，希望兩個導電層中之每一者之薄層電阻大致相同。在一實施例中，兩個層(例如，404及412)各自具有約每平方10-15歐姆之薄層電阻。

分層結構400、403及409中之每一者分別包括堆疊414a、414b及414c，該等堆疊中之每一者包括在基板402之上之第一TCO層404、CE層410及第二TCO層412。分層結構400、403及409中之每一者之差異在於EC層係如何形成的，在每一情形下，此又影響所得界面區之形態。

與圖3B之程序流程320一致，堆疊414a、414b及414c中之每一者包括沈積在第一TCO層404之上之電致變色層。該電致變色層可含有包括金屬氧化物之許多不同電致變色材料中之任何一或多者。此等金屬氧化物包括氧化鎢(WO_3)、氧化鉬(MoO_3)、氧化鈮(Nb_2O_5)、氧化鈦(TiO_2)、氧化銅(CuO)、氧化銥(Ir_2O_3)、氧化鉻(Cr_2O_3)、氧化錳(Mn_2O_3)、氧化釩(V_2O_5)、氧化鎳(Ni_2O_3)、氧化鈷(Co_2O_3)及其類似者。在一些實施例中，金屬氧化物摻雜有一或多種摻雜劑，諸如鋰、鈉、鉀、鉬、鈮、釩、鈦及/或其他合適金屬或含有金屬之化合物。混合氧化物(例如，W-Mo氧化物、W-V氧化物)亦可在特定實施例中使用，亦即，電致變色層包括上述金屬氧化物中之兩者或兩者以上。包括金屬氧化物之電致變色層能夠接收自反電極層轉移之離子。

在一些實施例中，將氧化鎢或經摻雜之氧化鎢用於電致變色層。在本發明之一實施例中，電致變色層實質上由WO_x製成，其中「x」指代電致變色層中之氧與鎢之原子比，且x在約2.7與3.5之間。已提出僅低於化學計量之氧化鎢展現電致變色；亦即，化學計量之氧化鎢(WO_3)不展現

電致變色。在一更特定實施例中，將WO_x(其中x小於3.0且為至少約2.7)用於電致變色層。在另一實施例中，電致變色層為WO_x，其中x在約2.7與約2.9之間。諸如拉塞福背向散射光譜測定法(RBS，Rutherford Backscattering Spectroscopy)之技術可識別包括鍵結至鎢之氧原子及未鍵結至鎢之氧原子之氧原子之總數。在一些例子中，氧化鎢層(其中x為3或更大)展現電致變色，其可能係歸因於未結合之過量氧以及低於化學計量之氧化鎢。在另一實施例中，氧化鎢層具有化學計量或更多之氧，其中x為3.0至約3.5。在本發明之一些實施例中，EC層之至少一部分具有過量之氧。將EC層之此更高度氧化之區用作形成充當IC層之離子傳導電絕緣區之前驅體。在其他實施例中，高度氧化之EC材料之相異層形成於EC層與CE層之間以用於至少部分地至離子傳導電絕緣界面區之最終轉換。

在特定實施例中，氧化鎢為晶形、奈米晶形或非晶形的。在一些實施例中，氧化鎢為實質上奈米晶形的，且具有平均約5 nm至50 nm(或約5 nm至20 nm)之晶粒大小，以透射電子顯微學(TEM)為特性。氧化鎢形態或微結構亦可使用x光繞射(XRD)及/或電子繞射(諸如，選定區域電子繞射(SAED))特性化為奈米晶形的。舉例而言，奈米晶形電致變色氧化鎢之特性可能在於以下XRD特徵：約10至100 nm(例如，約55 nm)之晶體大小。此外，奈米晶形氧化鎢可展現有限之長程有序性，例如，約若干(約5至20個)氧化鎢單位晶胞。

因此，為便利起見，圖3B中之程序流程320之剩餘部分將關於第一實施例(包括圖4A中所表示之EC層406之形成)予以進一步描述。接著，將在下文描述圖4B及圖4C中分別表示之第二實施例及第三實施例，其尤其著重於其各別EC層之形成及形態及/或微結構。

如參看圖3B所提及，參見325，沈積EC層。在第一實施例(圖4A中所表示)中，實質上均質之EC層406(包括WO_3)經形成作為堆疊414a之部分，其中該EC層與CE層410直接接觸。在一實施例中，如上所述，該EC層包括WO_3。在一實施例中，在沈積WO_3之至少一部分期間應用加熱。在一特定實施例中，經過濺鍍標靶若干遍，其中在每一遍經過時沈積WO_3之一部分，且在每一遍沈積之後將加熱應用於(例如)基板402以在沈積層406之WO_3之下一部分之前調節WO_3。在其他實施例中，可在沈積期間連續加熱WO_3層，且可以連續方式進行沈積，而非經過濺鍍標靶若干遍。在一實施例中，該EC層之厚度在約300 nm與約600 nm之間。如所提及，該EC層之厚度取決於所要結果及形成IC層之方法。

在關於圖4A所描述之實施例中，EC層為厚度在約500 nm與約600 nm之間的使用鎢標靶及包括約40%與約80%之間的O_2及約20%與約60%之間的Ar之濺鍍氣體濺鍍之WO_3，且其中沈積有WO_3之基板在形成EC層期間被至少間歇性地加熱至約150℃與約450℃之間。在一特定實施例中，EC層為約550 nm厚之使用鎢標靶濺鍍之WO_3，其中該

濺鍍氣體包括約50%至約60%之O_2及約40%至約50%之Ar，且沈積有WO_3之基板在形成該電致變色層期間被至少間歇性地加熱至約250℃與約350℃之間。在此等實施例中，WO_3層為實質上均質的。在一實施例中，WO_3為實質上多晶的。咸信，在沈積期間至少間歇性地加熱WO_3幫助多晶形式之WO_3之形成。

如所提及，許多材料適合於EC層。一般而言，在電致變色材料中，電致變色材料之著色(或任何光學性質-例如，吸光度、反射率及透射率-之變化)係藉由至材料中之可逆離子插入(例如，夾插)及電荷平衡電子之對應注入引起。通常，負責光學過渡之離子之某一小部分在電致變色材料中不可逆地結合在一起。如本文中所描述，不可逆地結合之離子之一些或全部用以補償材料中之「盲電荷(blind charge)」。在大部分電致變色材料中，合適離子包括鋰離子(Li^+)及氫離子(H^+)(亦即，質子)。然而，在一些情況下，其他離子將為合適的。此等離子包括(例如)氘離子(D^+)、鈉離子(Na^+)、鉀離子(K^+)、鈣離子(Ca^{++})、鋇離子(Ba^{++})、鍶離子(Sr^{++})及鎂離子(Mg^{++})。在本文中所描述之各種實施例中，鋰離子用以產生電致變色現象。鋰離子至氧化鎢($WO_{3-y}(0<y\leq\sim0.3)$)中之夾插使氧化鎢自透明(褪色狀態)改變為藍色(著色狀態)。在EC層包括或為氧化鎢之典型製程中，鋰係(例如)經由濺鍍沈積在EC層406上以滿足盲電荷(如下文參看圖6及圖7將更詳細論述)，參見圖3B中之程序流程之330。在一實施例中，鋰化係在整合式

沈積系統(其中真空在沈積步驟之間未被破壞)中執行。應注意，在一些實施例中，鋰並不在此階段添加，而是可在沈積反電極層之後添加，或在其他實施例中，鋰係在沈積TCO之後添加。

再次參看圖4A，接下來，在EC層406上沈積CE層410。在一些實施例中，反電極層410為無機及/或固體的。該反電極層可包括在電致變色裝置處於褪色狀態下時能夠充當離子之儲集器之許多不同材料中之一或多者。在藉由(例如)施加適當電位起始之電致變色過渡期間，反電極層將其保持之離子中之一些或全部轉移至電致變色層，從而使電致變色層改變為著色狀態。同時，在NiO及/或NiWO之情況下，反電極層由於離子之損失而著色。

在一些實施例中，用於反電極之合適材料包括氧化鎳(NiO)、氧化鎳鎢(NiWO)、氧化鎳釩、氧化鎳鉻、氧化鎳鋁、氧化鎳錳、氧化鎳鎂、氧化鉻(Cr_2O_3)、氧化錳(MnO_2)及普魯士藍(Prussian blue)。光學被動反電極包括氧化鈰鈦(CeO_2-TiO_2)、氧化鈰鋯(CeO_2-ZrO_2)、氧化鎳(NiO)、氧化鎳鎢(NiWO)、氧化釩(V_2O_5)及氧化物之混合物(例如，Ni_2O_3與WO_3之混合物)。亦可使用此等氧化物之摻雜調配物，其中摻雜劑包括(例如)鉭及鎢。因為反電極層410含有用以在電致變色材料處於褪色狀態下時在電致變色材料中產生電致變色現象之離子，所以反電極在其保持顯著量之此等離子時較佳具有高透射率及中性色彩。反電極形態可為晶形、奈米晶形或非晶形的。

在一些實施例中，在反電極層為氧化鎳鎢之情況下，反電極材料為非晶形或實質上非晶形的。與實質上非晶形之氧化鎳鎢反電極之晶形對應物相比，已發現該等實質上非晶形之氧化鎳鎢反電極在一些條件下較佳地執行。如下文所描述，可藉由使用特定處理條件獲得氧化鎳鎢之非晶形狀態。儘管不希望束縛於任何理論或機制，但咸信，非晶形氧化鎳鎢係藉由濺鍍製程中之相對較高能量之原子產生。較高能量之原子係(例如)在具有較高標靶功率、較低腔室壓力(亦即，較高真空)及較小的源至基板之距離之濺鍍製程中獲得。在所描述之處理條件下，產生在UV/熱曝露下具有更佳穩定性之較高密度薄膜。

在特定實施例中，存在於氧化鎳鎢中之鎳的量可高達氧化鎳鎢之約90重量%。在一特定實施例中，氧化鎳鎢中之鎳與鎢之質量比在約4:6與6:4之間，在一實例中為約1:1。在一實施例中，NiWO包含約15%(原子)與約60%之間的Ni，及在約10%與約40%之間的W。在另一實施例中，NiWO包含約30%(原子)與約45%之間的Ni，及在約15%與約35%之間的W。在另一實施例中，NiWO包含在約30%(原子)與約45%之間的Ni，及在約20%與約30%之間的W。在一實施例中，NiWO包含約42%(原子)之Ni及約14%之W。

在一實施例中，如上所述，參見圖3B之335，CE層410為NiWO。在一實施例中，CE層之厚度在約150 nm與約300 nm之間，在另一實施例中在約200 nm與約250 nm之

間，在另一實施例中為約230 nm。

在典型製程中，亦將鋰塗覆至CE層，直至CE層褪色。應理解，對著色狀態與褪色狀態之間的過渡之述及為非限制性的且暗示可能實施之電致變色過渡之許多實例中之僅一個實例。除非本文中另有說明，否則無論何時述及褪色-著色過渡，對應之裝置或製程涵蓋諸如非反射-反射、透明-不透明等之其他光學狀態過渡。此外，術語「褪色」指代光學中性狀態，例如未著色、透明或半透明。更進一步，除非本文中另有說明，否則電致變色過渡之「色彩」不限於任何特定波長或波長範圍。如一般熟習此項技術者所理解，適當電致變色材料及反電極材料之選擇控管相關光學過渡。

在一特定實施例中，參見圖3B之340，鋰(例如，經由濺鍍)添加至NiWO CE層。在一特定實施例中，參見圖3B之345，在已引入足夠鋰以使NiWO完全褪色之後添加額外量之鋰(此程序為可選的，且在一實施例中，在程序之此階段不添加過量鋰)。在一實施例中，此額外量在基於使該反電極層褪色所需之量過量約5%與約15%之間。在另一實施例中，添加至CE層之過量鋰為基於使該反電極層褪色所需之量過量約10%。在沈積CE層410、以鋰使其褪色及添加額外鋰之後，參見圖3B之350，在反電極層之上沈積第二TCO層412。在一實施例中，透明導電氧化物包括氧化銦錫，在另一實施例中，TCO層為氧化銦錫。在一實施例中，此第二TCO層之厚度在約20 nm與約1200 nm之間，在

另一實施例中在約100 nm與約600 nm之間，在另一實施例中為約350 nm。

再次參看圖4A，一旦完成分層結構400，則使其經受將堆疊414a之至少一部分轉換成IC層之熱化學調節(若其歸因於鋰擴散或其他機制而未經轉換)。堆疊414a為前驅體而非電致變色裝置，此係因為該堆疊在EC層406與CE層410之間尚未具有離子傳導/電絕緣層(或區)。在此特定實施例中，在兩步驟之程序中，EC層406之部分經轉換成IC層408以形成功能性電致變色裝置401。參看圖3B，參見355，分層結構400經受MTCC。在一實施例中，該堆疊首先在惰性氛圍(例如，氬氣)下在約150℃與約450℃之間經受加熱歷時約10分鐘與約30分鐘之間，且接著在O_2下加熱歷時約1分鐘與約15分鐘之間。在另一實施例中，該堆疊在約250℃下在惰性氛圍下加熱歷時約15分鐘，且接著在O_2下加熱約5分鐘。接下來，分層結構400在空氣中經受加熱。在一實施例中，該堆疊在空氣中在約250℃與約350℃之間加熱歷時約20分鐘與約40分鐘之間，在另一實施例中，該堆疊在空氣中在約300℃下加熱歷時約30分鐘。實施MTCC所需之能量不必為輻射熱能。舉例而言，在一實施例中，使用紫外輻射來實施MTCC。在不脫離本發明之範疇的情況下亦可使用其他能量源。

在多步驟熱化學調節之後，程序流程320完成，且建立功能性電致變色裝置。如所提及，且儘管不希望受理論限制，但咸信，堆疊414a中之鋰與EC層406及/或CE層410之

一部分一起組合以形成充當IC層之界面區408。咸信界面區408主要為鎢酸鋰(Li_2WO_4)，已知其相對於傳統IC層材料具有良好的離子傳導及電絕緣性質。如上文所論述，尚不明確知曉此現象如何發生。存在在多步驟熱化學調節期間必須發生以在EC層與CE層之間形成離子傳導電絕緣區408之化學反應，但亦認為，行進穿過堆疊之鋰之初始通量(例如，由如上所述之添加至CE層之過量鋰提供)在IC層408之形成中起作用。離子傳導電絕緣區之厚度可取決於所使用之材料及用於形成該層之處理條件而改變。在一些實施例中，界面區408之厚度在約10 nm與約150 nm之間，在另一實施例中在約20 nm與約100 nm之間，且在其他實施例中在約30 nm與約50 nm之間。

如上文所提及，存在用於形成EC層之許多合適材料。因而，在上述方法中使用(例如)鋰或其他合適離子，吾人可自富氧EC材料開始製成充當IC層之其他界面區。用於此用途之合適EC材料包括(但不限於)SiO_2、Nb_2O_5、Ta_2O_5、TiO_2、ZrO_2及CeO_2。在使用鋰離子之特定實施例中，離子傳導材料(諸如，但不限於，矽酸鋰、矽酸鋰鋁、硼酸鋰鋁、氟化鋰鋁、硼酸鋰、氮化鋰、矽酸鋰鋯、鈮酸鋰、硼矽酸鋰、磷矽酸鋰及其他此等基於鋰之陶瓷材料、矽石或氧化矽(包括氧化鋰矽))可製成為充當IC層之界面區。

如所提及，在一實施例中，離子傳導區之前驅體為經由本文中所描述之鋰化及MTCC轉化成離子傳導/電絕緣區之富氧(超化學計量之)層。儘管不希望束縛於理論，但咸

信，在鋰化後，過量氧形成氧化鋰，其進一步形成鋰鹽(亦即，鋰電解質)，諸如，鎢酸鋰(Li_2WO_4)、鉬酸鋰(Li_2MoO_4)、鈮酸鋰($LiNbO_3$)、鉭酸鋰($LiTaO_3$)、鈦酸鋰(Li_2TiO_3)、鋯酸鋰(Li_2ZrO_3)及其類似物。在一實施例中，界面區包含下列各者中之至少一者：氧化鎢(WO_{3+x}，$0 \leq x \leq 1.5$)、氧化鉬(MoO_{3+x}，$0 \leq x \leq 1.5$)、氧化鈮(Nb_2O_{5+x}，$0 \leq x \leq 2$)、氧化鈦(TiO_{2+x}，$0 \leq x \leq 1.5$)、氧化鉭(Ta_2O_{5+x}，$0 \leq x \leq 2$)、氧化鋯(ZrO_{2+x}，$0 \leq x \leq 1.5$)及氧化鈰(CeO_{2+x}，$0 \leq x \leq 1.5$)。

然而，任何材料可用於離子傳導界面區，只要該材料可經製造而具有低缺陷度且其在實質上阻止電子通過的同時允許離子在反電極層410與電致變色層406之間通過即可。該材料可以實質上傳導離子且實質上抵抗電子為特性。在一實施例中，該離子導體材料具有介於約10^{-10}西門子/公分(Siemens/cm)(或$ohm^{-1}cm^{-1}$)與約10^{-3}西門子/公分之間的離子電導率及大於10^5歐姆-公分之電子抵抗性。在另一實施例中，該離子導體材料具有介於約10^{-8}西門子/公分與約10^{-3}西門子/公分之間的離子電導率及大於10^{10}歐姆-公分之電子抵抗性。雖然離子傳導層應大體上抗漏電流(例如，提供不大於約15 $\mu A/cm^2$之漏電流)，但已發現，如本文中所描述而製造之一些裝置具有驚人的高之漏電流(例如，在約40 μA/cm與約150 μA/cm之間)，但仍提供跨越裝置之良好色彩變化且有效地操作。

如上文所提及，存在在形成堆疊之後，於EC層與CE層

之間建立離子傳導電絕緣區之至少兩種其他方式。此等額外實施例將在下文參考將氧化鎢用於EC層之特定實例予以描述。又，如上文所提及，當(例如)鋰擴散或熱將EC及/或CE層之一些轉換成界面區時，具有IC性質之界面區可在製造堆疊期間在原位形成。

通常，在製程中稍後建立離子傳導區存在特定益處。首先，可保護離子傳導材料不受在EC層及CE層之沈積及鋰化期間發生的苛刻處理中之一些影響。舉例而言，藉由電漿製程沈積此等層常常伴隨著緊接堆疊之大的電壓降，常在15-20伏特上下。此等大電壓可損害敏感離子傳導材料或造成敏感離子傳導材料之分解。藉由將IC材料形成移至製程中稍後階段，該材料即不曝露於潛在之損害電壓極值。其次，藉由在製程中稍後形成IC材料，吾人可更佳地控制在完成EC層及CE層兩者之前所不可能的一些處理條件。此等條件包括鋰擴散及電極之間的電流。在製程中後期控制此等及其他條件提供額外靈活性以使IC材料之物理性質及化學性質適合特定應用。因此，並非本發明之所有益處皆歸因於充當IC層之獨特界面區，亦即，亦存在製造及其他益處。

已觀測到，與使用用於形成IC層之習知技術(例如，自IC材料標靶之PVD)製造之裝置相比，根據本文中所描述之實施例中之一些形成之離子傳導材料具有優異效能。舉例而言，已發現，與傳統裝置之20-25分鐘或以上相比，裝置切換速度非常快(例如，小於10分鐘，在一實例中為

約8分鐘)以達成約80%之最終狀態。在一些例子中，本文中所描述之裝置具有優於習知裝置之切換速度數量級。此可能可歸因於較大量的安置在界面區及/或分級界面中之可容易地轉移(例如，在EC與界面區之間及/或在CE與界面區之間)之鋰。此等鋰可處於與存在於界面區中之IC相互混之EC及/或CE相中。其亦可能歸因於存在於界面區中之IC材料之相對較薄層或網路。為支持此觀點，已觀測到，根據本文中之教示製造之一些裝置具有高漏電流，但仍驚人地展現良好色彩變化及良好效率。在一些情況下，已發現穩健執行之裝置之漏電流密度為至少約100 μA/cm。

現參看圖4B，在第二實施例中，堆疊414b之最初敷設之EC材料實際上為兩個層：第一WO_3層406，其類似於圖4A中之層406，但厚度在約350 nm與約450 nm之間，該第一層係使用鎢標靶及包括約40%與約80%之間的O_2及約20%與約60%之間的Ar之第一濺鍍氣體濺鍍；及第二WO_3層405，其厚度在約100 nm與約200 nm之間，該第二層係使用鎢標靶及包括約70%與100%之間的O_2及0%與約30%之間的Ar之第二濺鍍氣體濺鍍。在此實施例中，藉由在第一WO_3層406之沈積期間將基板402至少間歇性地加熱至約150℃與約450℃之間而施加熱，但在第二WO_3層405之沈積期間不加熱或實質上不加熱。在一更特定實施例中，層406為約400 nm厚，且該第一濺鍍氣體包括約50%與約60%之間的O_2及約40%與約50%之間的Ar；第二WO_3層405為約150 nm厚，且該第二濺鍍氣體實質上為純O_2。在此實施例

中，在第一WO_3層406之形成期間至少間歇性地施加熱至約200℃與約350℃之間，但在第二WO_3層405之形成期間不加熱或實質上不加熱。以此方式，該第一WO_3層為實質上多晶的，而該第二WO_3層不必如此。

再次參看圖4B，如上文關於圖3B及圖4A所描述，藉由以下操作來完成堆疊：鋰化EC層406及405以大致或實質上滿足盲電荷、沈積CE層410、將CE層鋰化至褪色狀態、添加額外鋰及沈積第二TCO層412以完成分層堆疊403。對分層堆疊403執行類似熱化學調節以提供分層堆疊407、包括離子傳導電絕緣區408a之功能性電致變色裝置。儘管不希望束縛於理論，但在此實例中，咸信WO_3之富氧層405主要充當前驅體材料之源以形成界面區408a。在此實例中，整個富氧WO_3層經描繪為轉換成界面區408a，然而，已發現，情況並不始終如此。在一些實施例中，富氧層之僅一部分經轉換而形成起到IC層之功能之界面區。

現參看圖4C，在第三實施例中，分層堆疊409包括EC層406a(其具有WO_3之分級組合物(*graded composition*)且形成為堆疊414c之部分)，其中該分級組合物包括變化含量之氧。在一非限制性實例中，在EC-CE層(410)界面處存在比TCO層404與EC層406a之界面處高的EC層406a中之氧濃度。

在一實施例中，EC層406a為厚度在約500 nm與約600 nm之間的使用鎢標靶及濺鍍氣體濺鍍之分級組合物WO_3層，其中該濺鍍氣體在濺鍍電致變色層開始時包括約40%

與約80%之間的O_2及約20%與約60%之間的Ar，且該濺鍍氣體在濺鍍該電致變色層結束時包括約70%與100%之間的O_2及0%與約30%之間的Ar，且其中在EC層406a之形成之開始期間至少間歇性地施加熱至(例如)基板402至約150℃與約450℃之間，但不或實質上不在EC層406a之至少一最後部分之沈積期間施加熱。在一更特定實施例中，分級組合物WO_3層為約550 nm厚；該濺鍍氣體在濺鍍該電致變色層開始時包括約50%與約60%之間的O_2及40%與約50%之間的Ar，且該濺鍍氣體在濺鍍該電致變色層結束時為實質上純O_2；且其中在電致變色層之形成之開始期間至少間歇性地施加熱至(例如)基板402至約200℃與約350℃之間，但不或實質上不在電致變色層之至少一最後部分之沈積期間施加熱。在一實施例中，在沈積開始時在所述溫度範圍下施加熱，且逐漸減小至在沈積了約一半之EC層時不施加熱，而濺鍍氣體組合物在EC層之沈積期間沿著實質上線性之速率自約50%與約60%之間的O_2及約40%與約50%之間的Ar調整至實質上純O_2。

更一般地，該界面區通常(但不必)具有包括由不同相及/或組成表示之至少兩個離散組份之異質結構。此外，該界面區在此等兩個或兩個以上離散組份(諸如，離子傳導材料及電致變色材料(例如，鎢酸鋰與氧化鎢之混合物))中可包括梯度。該梯度可提供(例如)可變之組合物、微結構、電阻率、摻雜劑濃度(例如，氧濃度)、化學計量、密度及/或晶粒大小範圍。該梯度可具有許多不同形式之過渡，包

括線性過渡、S型過渡、高斯過渡等。在一實例中，電致變色層包括過渡至超化學計量氧化鎢區中之氧化鎢區。該超化學計量氧化物區之部分或全部經轉換成界面區。在最後結構中，氧化鎢區為實質上多晶的，且微結構在界面區處過渡至實質上非晶形的。在另一實例中，電致變色層包括過渡至(超化學計量之)氧化鈮區中之氧化鎢區。該氧化鈮區之部分或全部經轉換成界面區。在最後結構中，氧化鎢區為實質上多晶的，且微結構在界面區處過渡至實質上非晶形的。

再次參看圖4C，如上文關於圖3B及圖4A所描述，藉由以下操作來完成堆疊：鋰化EC層406a以大致或實質上滿足盲電荷、沈積CE層410、鋰化CE層至褪色狀態、添加額外鋰及沈積第二TCO層412以完成分層堆疊409。對分層堆疊409執行類似之多步驟熱化學調節以提供分層堆疊411、包括離子傳導電絕緣區408b及原始分層EC層406a之至少一部分(其在功能性電致變色裝置411中充當EC層)之功能性電致變色裝置。儘管不希望束縛於理論，但在此實例中，咸信，WO_3之分級層之最上層富氧部分主要形成分級界面區408b。儘管不希望束縛於理論，但存在如下可能性：界面區之形成為受自身限制的且取決於堆疊中之氧、鋰、電致變色材料及/或反電極材料之相對量。

在本文中所描述之各種實施例中，電致變色堆疊經描述為在特定處理階段期間不或實質上不加熱。在一實施例中，在加熱步驟之後，主動或被動地(例如，使用散熱片)

冷卻堆疊。本發明之設備包括主動及被動冷卻組件，例如，主動冷卻可包括經由流體循環、曝露於冷(例如，經由膨脹)氣體之冷卻、致冷單元及其類似者而冷卻之壓板。被動冷卻組件可包括散熱片，諸如金屬塊及其類似者，或僅自於熱之曝露移除基板。

本發明之另一態樣為一種製造電致變色裝置之方法，該方法包括：(a)形成包括電致變色材料之電致變色層或包括反電極材料之反電極層；(b)在該電致變色層或該反電極層上方形成中間層，其中該中間層包括該電致變色材料、該反電極材料及額外材料中之至少一者之富氧形式，其中該額外材料包括相異之電致變色材料或反電極材料，其中該中間層不為實質上電絕緣的；(c)形成該電致變色層及該反電極層中之另一者；及(d)允許該中間層之至少一部分變得實質上電絕緣。在一實施例中，該電致變色材料為WO_3。在另一實施例中，(a)包括使用鎢標靶及包括約40%與約80%之間的O_2及約20%與約60%之間的Ar之第一濺鍍氣體濺鍍WO_3以達到在約350 nm與約450 nm之間的厚度，及在該電致變色層之形成期間至少間歇性地加熱至約150℃與約450℃之間。在另一實施例中，(b)包括在不加熱的情況下使用鎢標靶及包括約70%與100%之間的O_2及0%與約30%之間的Ar之第二濺鍍氣體濺鍍WO_3以達到在約100 nm與約200 nm之間的厚度。在又一實施例中，該方法進一步包括將鋰濺鍍至該中間層上，直至盲電荷大致或實質上得到滿足。在一實施例中，該反電極層包括厚度在約150 nm與約

300 nm之間的NiWO。在另一實施例中，將鋰濺鍍至反電極層上，直至該反電極層褪色。在另一實施例中，將基於使該反電極層褪色所需之量過量約5%與約15%之間的額外量之鋰濺鍍至該反電極層上。在另一實施例中，在該反電極層之上沈積透明導電氧化物層。在一實施例中，該透明導電氧化物包括氧化銦錫，在另一實施例中，該透明導電氧化物為氧化銦錫。在另一實施例中，將根據以上實施例形成之堆疊在Ar下在約150℃與約450℃之間加熱歷時約10分鐘與約30分鐘之間，且接著在O_2下加熱歷時約1分鐘與約15分鐘之間，且接著在空氣中在約250℃與約350℃之間加熱歷時約20分鐘與約40分鐘之間。

在另一實施例中，(a)包括濺鍍式MO_x之第一電致變色材料，其中M為金屬或非金屬元素，且x指示化學計量之氧與M之比，且(b)包括濺鍍式NO_y之第二電致變色材料以作為中間層，其中N為相同或不同之金屬或非金屬元素，且y指示超化學計量量之氧與N之比。在一實施例中，M為鎢，且N為鎢。在另一實施例中，M為鎢，且N係選自由鈮、矽、鉭、鈦、鋯及鈰組成之群組。

本發明之另一實施例為一種電致變色裝置，其包括：(a)包括電致變色材料之電致變色層；(b)包括反電極材料之反電極層；及(c)在該電致變色層與該反電極層之間的界面區，其中該界面區包括電絕緣離子傳導材料及該電致變色材料、該反電極材料及額外材料中之至少一者，其中該額外材料包括相異之電致變色材料或反電極材料。

在一實施例中，該電絕緣離子傳導材料及該電致變色材料、該反電極材料及該額外材料中之至少一者實質上均勻地分佈於該界面區內。在另一實施例中，該電絕緣離子傳導材料及該電致變色材料、該反電極材料及該額外材料中之至少一者包括在垂直於該等層之方向上之組成梯度。在另一實施例中，與兩個前述實施例中之任一者一致，該電絕緣離子傳導材料包括鎢酸鋰，該電致變色材料包括氧化鎢，且該反電極材料包括氧化鎳鎢。在前述實施例之一特定實施中，不存在額外材料。在一實施例中，該電致變色層之厚度在約300 nm與約500 nm之間，該界面區之厚度在約10 nm與約150 nm之間，且該反電極層之厚度在約150 nm與約300 nm之間。在另一實施例中，該電致變色層之厚度在約400 nm與約500 nm之間；該界面區之厚度在約20 nm與約100 nm之間，且該反電極層之厚度在約150 nm與約250 nm之間。在又一實施例中，該電致變色層之厚度在約400 nm與約450 nm之間；該界面區之厚度在約30 nm與約50 nm之間，且該反電極層之厚度在約200 nm與約250 nm之間。

另一實施例為一種製造電致變色裝置之方法，該方法包括：

藉由用包含約40%與約80%之間的O_2及約20%與約60%之間的Ar之濺鍍氣體濺鍍鎢標靶以產生WO_3至在約500 nm與約600 nm之間的厚度來沈積電致變色層，其中沈積有該WO_3之基板在該電致變色層之形成期間被至少間歇性地加

熱至約150℃與約450℃之間；

將鋰濺鍍至該電致變色層上，直至盲電荷得到滿足；

在該電致變色層上沈積反電極層，而並不首先在該電致變色層與該反電極層之間提供離子傳導電絕緣層，其中該反電極層包括NiWO；

將鋰濺鍍至該反電極層上，直至該反電極層實質上褪色；及

在該電致變色層與該反電極層之間形成界面區，其中該界面區為實質上離子傳導且實質上電絕緣的。在一實施例中，形成該界面區包括該堆疊單獨或與基板、導電層及/或囊封層一起之MTCC。

本發明之電致變色裝置可包括諸如一或多個被動層之一或多個額外層(未圖示)(例如)以改良特定光學性質(提供防潮或抗刮擦性)以氣密式地密封該電致變色裝置及其類似物。通常(但不必)，罩蓋層沈積於該電致變色堆疊上。在一些實施例中，該罩蓋層為SiAlO。在一些實施例中，該罩蓋層係藉由濺鍍沈積。在一實施例中，罩蓋層之厚度在約30 nm與約100 nm之間。

自上文之論述應瞭解，本發明之電致變色裝置可在單一腔室設備(例如，具有(例如)鎢標靶、鎳標靶及鋰標靶以及氧氣及氬氣濺鍍氣體之濺鍍工具)中製造。如所提及，歸因於經形成以起到習知相異IC層之用途的界面區之性質，用於濺鍍IC層之單獨標靶並非必需的。發明者特別感興趣的是(例如)以高產量方式製造本發明之電致變色裝置，因

此，需要具有可在基板通過整合式沈積系統時順序地製造本發明之電致變色裝置之設備。舉例而言，發明者對在窗、特別是建築玻璃鱗片窗(上述)上製造電致變色裝置特別感興趣。

因此，本發明之另一態樣為一種用於製造電致變色裝置之設備，其包括：整合式沈積系統，其包括：(i)含有材料源之第一沈積台，其經組態以沈積包括電致變色材料之電致變色層；及(ii)第二沈積台，其經組態以沈積包括反電極材料之反電極層；及控制器，其含有用於以在該基板上順序地沈積堆疊之方式傳遞該基板經過該第一沈積台及該第二沈積台之程式指令，該堆疊具有夾在該電致變色層與該反電極層之間的中間層；其中該第一沈積台及該第二沈積台中之任一者或兩者亦經組態以在該電致變色層或該反電極層上方沈積該中間層，且其中該中間層包括該電致變色材料或該反電極材料之富氧形式，且其中該第一沈積台及該第二沈積台串聯互連且可操作以將基板自一個台傳遞至下一個台而不將該基板曝露於外部環境。在一實施例中，本發明之設備可操作以將該基板自一個台傳遞至下一個台而不破壞真空，且可包括可操作以將來自含鋰材料源之鋰沈積在該電致變色裝置之一或多個層上之一或多個鋰化台。在一實施例中，本發明之設備可操作以在建築玻璃基板上沈積該電致變色堆疊。

在一實施例中，該設備可操作以將該基板自一個台傳遞至下一個台而不破壞真空。在另一實施例中，該整合式沈

積系統進一步包括可操作以在該電致變色層、該中間層及該反電極層中之至少一者上沈積來自含鋰材料源之鋰之一或多個鋰化台。在又一實施例中，該整合式沈積系統可操作以在建築玻璃基板上沈積該堆疊。在另一實施例中，該整合式沈積系統進一步包括可操作以在使該建築玻璃基板通過該整合式沈積系統時將該建築玻璃基板固持在垂直定向上之基板固持器及輸送機構。在另一實施例中，該設備進一步包括用於在外部環境與該整合式沈積系統之間傳遞該基板之一或多個真空預抽室(load lock)。在另一實施例中，該設備進一步包括至少一狹縫閥門，該至少一狹縫閥門可操作以准許該一或多個鋰沈積台與該第一沈積台及該第二沈積台中之至少一者隔離。在一實施例中，該整合式沈積系統包括經組態以加熱該基板之一或多個加熱器。

圖5以透視圖描繪整合式沈積系統500之簡化表示且更詳細地包括內部之剖視圖。在此實例中，系統500為模組，其中入口真空預抽室502及出口真空預抽室504連接至沈積模組506。存在用於裝載(例如)建築玻璃基板525之入口埠510(真空預抽室504具有對應出口埠)。基板525由沿著軌道515行進之集裝架520支撐。在此實例中，集裝架520係經由懸掛而由軌道515支撐，但集裝架520亦可支撐在靠近設備500之底部定位之軌道或(例如)在設備500之頂部與底部中間的軌道之頂上。集裝架520可在系統500中向前及/或向後平移(如雙頭箭頭所指示)。舉例而言，在鋰沈積期間，基板可在鋰標靶530前面向前及向後移動，從而產生

多次通過以便達成所要鋰化。然而，此功能不限於鋰標靶，例如，鎢標靶可通過基板多次，或該基板可在該鎢標靶前面經由向前/向後運動路徑通過以沈積(例如)電致變色層。集裝架520及基板525處於實質上垂直之定向上。實質上垂直之定向並非限制性的，但其可幫助防止缺陷，此係因為可能(例如)自來自濺鍍之原子之聚結產生之顆粒物質將傾向於受到重力且因此不沈積在基板525上。又，因為建築玻璃基板傾向於為大的，所以基板之垂直定向在其橫越該整合式沈積系統之該等台時實現較薄玻璃基板之塗佈，此係因為對關於較厚熱玻璃發生之下垂之擔憂較少。

標靶530(在此情況下為圓柱形標靶)係經定向而實質上平行於將發生沈積之基板表面且在該基板表面前面(為便利起見，此處未描繪其他濺鍍手段)。基板525在沈積期間可平移通過標靶530，及/或標靶530可在基板525前面移動。標靶530之移動路徑不限於沿著基板525之路徑平移。標靶530可沿著通過其長度之軸線旋轉、沿著基板之路徑(向前及/或向後)平移、沿著垂直於基板之路徑之路徑平移、在平行於基板525之平面中以圓形路徑移動等。標靶530不必為圓柱形的，其可為平坦的或沈積具有所要性質之所要層所需之任何形狀。又，在每一沈積台中可能存在一個以上之標靶，及/或標靶可取決於所要製程而在台之間移動。本發明之整合式沈積系統之各種台可為模組，但其一旦連接即形成連續系統，其中建立且維持受控周圍環境以便在系統內之各種台處處理基板。

如何使用整合式沈積系統500沈積電致變色材料之更詳細態樣描述於前述之美國非臨時專利申請案第12/645,111號及第12/645,159號中。

整合式沈積系統500亦具有建立且維持系統內之受控周圍環境之各種真空泵、氣體入口、壓力感測器及其類似者。此等組件並未展示，而是可為一般熟習此項技術者所瞭解。系統500(例如)係經由圖5中由LCD及鍵盤535所表示之電腦系統或其他控制器控制。一般熟習此項技術者將瞭解，本發明之實施例可使用涉及儲存於一或多個電腦系統或經由一或多個電腦系統傳送之資料之各種製程。本發明之實施例亦係關於用於執行此等操作之設備、此等電腦及微控制器。此等設備及製程可用以沈積本發明之方法及經設計以實施該等方法之設備之電致變色材料。本發明之控制設備可經特殊建構以用於所需目的，或該控制設備可為通用電腦，其藉由儲存於該電腦中之電腦程式及/或資料結構而選擇性地啟動或重組態。本文中所呈現之該等程序並不固有地與任何特定電腦或其他設備相關。詳言之，各種通用機器可與根據本文中之教示撰寫之程式一起使用，或其對建構更特定設備以執行及/或控制所需方法及程序而言可能更便利。

自以上(特別是圖3A至圖3B之)描述可見，利用本發明之方法，吾人不僅可製造電致變色裝置，而且可預先製造分層堆疊(例如，400、403及409)，其在一些情況下可經由例如本文中所描述之後續處理轉換成電致變色裝置。儘管由

於在EC層與CE層之間不具有離子傳導且電絕緣之區而並非功能性電致變色裝置，但此等「電致變色裝置前驅體」可具有特別價值。在裝置前驅體係以高純度在如本文中所描述之整合式處理設備中製造之情況下尤其如此，其中材料層全部在(例如)真空始終未被破壞之受控周圍環境下沈積。以此方式，高純度之低缺陷材料經堆疊且基本上(例如)在離開整合式系統之前由最後TCO層及/或罩蓋層「密封」。

與上述之本發明之電致變色裝置一樣，電致變色裝置前驅體亦可包括諸如一或多個被動層之一或多個額外層(未圖示)(例如)以改良特定光學性質(提供防潮或抗刮性)以氣密式地密封該裝置前驅體及其類似物。在一實施例中，罩蓋層沈積於該前驅體堆疊之TCO層上。在一些實施例中，該罩蓋層為SiAlO。在一些實施例中，該罩蓋層係藉由濺鍍沈積。在一實施例中，罩蓋層之厚度在約30 nm與約100 nm之間。對處於適當位置之頂蓋層之後續處理形成IC層而無來自環境之污染，亦即，具有罩蓋層之額外保護。

至功能性電致變色裝置之轉換必要時可在該整合式系統之外發生，此係因為內部堆疊結構受保護而不受外部環境影響，且稍微較低嚴格純度之條件係用以將前驅體堆疊轉換成功能性裝置之最末調節步驟所必需的。此等堆疊之電致變色裝置前驅體可具有優點，例如，歸因於僅在需要時轉換至電致變色裝置之較長壽命、由具有(例如)可儲存且在轉換參數取決於最後產品之需要及必須滿足之品質標準

而改良或饋送至不同轉換腔室及/或消費點以用於轉換時使用之單一前驅體堆疊導致之靈活性。又，此等前驅體堆疊可用於測試目的，例如，品質控制或研究努力。

因此，本發明之一實施例為一種電致變色裝置前驅體，其包括：(a)基板；(b)該基板上之第一透明導電氧化物層；(c)該第一透明導電氧化物層上之堆疊，該堆疊包括：(i)包括電致變色材料之電致變色層，及(ii)包括反電極材料之反電極層；其中該堆疊不包括介於該電致變色層與該反電極層之間的離子傳導且電絕緣之區；及(d)在該堆疊之上之第二透明導電氧化物層。在一實施例中，該電致變色層包括氧化鎢，且該反電極層包含氧化鎳鎢。在一實施例中，該堆疊及該電致變色層中之至少一者含有鋰。在另一實施例中，該電致變色層為至少在與該反電極層之界面處具有超化學計量之含氧量之氧化鎢。在另一實施例中，該堆疊包括在該反電極層與該電致變色層之間的IC前驅體層，該IC前驅體層包括具有比該電致變色層之含氧量高的含氧量之氧化鎢。在一實施例中，在於EC層與CE層之間不存在IC前驅體層之情況下，該電致變色層之厚度在約500 nm與約600 nm之間，且該反電極層之厚度在約150 nm與約300 nm之間。在另一實施例中，在於EC層與CE層之間存在IC前驅體層之情況下，該電致變色層之厚度在約350 nm與約400 nm之間，該IC前驅體層之厚度在約20 nm與約100 nm之間，且該反電極層之厚度在約150 nm與約300 nm之間。在一實施例中，本文中所描述之前驅體裝置

曝露於加熱以將該等裝置轉換成功能性電致變色裝置。在一實施例中，加熱為MTCC之部分。

另一實施例為一種電致變色裝置，其包括：(a)包括電致變色材料之電致變色層；及(b)包括反電極材料之反電極層，其中該裝置不含有在該電致變色層與該反電極之間的電絕緣離子傳導材料之組成上均質之層。在一實施例中，該電致變色材料為氧化鎢，該反電極材料為氧化鎳鎢，且介於該電致變色層與該反電極層之間的為包括鎢酸鋰與氧化鎢及氧化鎳鎢中之至少一者之混合物之界面區。在另一實施例中，該電致變色層之厚度在約300 nm與約500 nm之間；該界面區之厚度在約10 nm與約150 nm之間，且該反電極層之厚度在約150 nm與約300 nm之間。

實例

圖6為用作用於製造本發明之電致變色裝置之方案之程序流程之曲線圖。*y*軸單位為光學密度，且*x*軸單位為時間/程序流程。在此實例中，製造類似於關於圖4A所描述之電致變色裝置之電致變色裝置，其中基板為以經氟化之氧化錫作為第一TCO之玻璃，EC層為基質中具有過量氧之WO_3(例如，使用鎢標靶濺鍍，其中濺鍍氣體為約60%之O_2及約40%之Ar)，CE層形成於EC層之上且由NiWO製成，且第二TCO為氧化銦錫(ITO)。將鋰用作用於電致變色過渡之離子源。

光學密度用以在電致變色裝置之製造期間判定終點。自曲線圖之原點開始，隨著EC層(WO_3)沈積在基板(玻璃+

TCO)上，量測光學密度。玻璃基板之光學密度具有為約0.07(吸光度單位)之基線值光學密度。隨著EC層建置，光學密度自該點增加，因為氧化鎢(雖然實質上透明)吸收一些可見光。針對約550 nm厚之氧化鎢層之所要厚度，如上所述，光學密度上升至約0.2。在沈積氧化鎢EC層之後，在EC層上濺鍍鋰，如「Li」指示之第一時間週期所指示。在此週期期間，光學密度沿著曲線進一步增加至0.4，其指示氧化鎢之盲電荷已得到滿足，此係因為氧化鎢隨著鋰添加而著色。「NiWO」指示之時間週期指示NiWO層之沈積，光學密度在此期間增加，此係因為NiWO經著色。由於約230 nm厚之NiWO層之添加，光學密度在NiWO沈積期間自約0.4進一步增加至約0.9。請注意，隨著NiWO沈積，一些鋰可自EC層擴散至CE層。此用來在NiWO沈積期間或至少在沈積之初始階段期間將光學密度維持在相對較低值。

「Li」指示之第二時間週期指示鋰至NiWO EC層之添加。光學密度在此階段期間自約0.9減小至約0.4，此係因為NiWO之鋰化使NiWO褪色。進行鋰化，直至NiWO褪色(包括約0.4光學密度之局部最小值)。光學密度在約0.4開始回升，此係因為WO_3層仍被鋰化且影響光學密度。接下來，如時間週期「額外Li」所指示，將額外鋰濺鍍至NiWO層上，在此實例中，與添加至NiWO之鋰相比約10%之額外鋰使NiWO層褪色。在此階段期間，光學密度稍微增加。接下來，添加氧化銦錫TCO，如曲線圖中「ITO」

所指示。再次，光學密度在氧化銦錫層之形成期間繼續稍微上升至約0.6。接下來，如「MSTCC」指示之時間週期所指示，在Ar下將裝置加熱至約250℃歷時約15分鐘，且接著在O_2下加熱約5分鐘。接著，在空氣中在約300℃下將裝置退火歷時約30分鐘。在此時間期間，光學密度減小至約0.4。因此，光學密度為用於製造本發明之裝置(例如，用於基於所沈積之材料及形態判定層厚度，且尤其用於將鋰滴定至各種層上以用於滿足盲電荷及/或達到褪色狀態)之有用工具。

與關於圖6所描述之方案一致，圖7展示使用本發明之方法製造的電致變色裝置700之橫截面TEM。裝置700具有玻璃基板702，電致變色堆疊714形成於該玻璃基板上。基板702具有充當第一TCO之ITO層704。氧化鎢EC層706沈積於TCO 704上。層706以約550 nm之厚度形成(亦即，利用氧氣及氫氣經由濺鍍鎢形成之WO_3)，如上文關於圖6所描述。將鋰添加至EC層。接著，添加約230 nm厚之NiWO CE層710，繼而添加鋰以褪色且接著添加約10%過量之鋰。最後，沈積氧化銦錫層712，且使堆疊經受多步驟熱化學調節，如上文關於圖4A所描述。在MSTCC之後，進行此TEM。如所見，形成離子傳導電絕緣之新區708。

圖7亦展示各種層之五個選定區域電子繞射(SAED)圖案。首先，704a指示ITO層為高度晶形的。圖案706a展示EC層為多晶的。圖案708a展示IC層實質上係非晶形。圖案710a展示CE層為多晶的。最後，圖案712a展示氧化銦錫

TCO層為高度晶形的。

圖8為藉由掃描透射電子顯微鏡(STEM)分析的本發明之裝置800之橫截面。在此實例中，與關於圖4B描述之方案一致，裝置800係使用本發明之方法製造。裝置800為形成於玻璃基板(未標記)上之電致變色堆疊。在該玻璃基板上的是經氟化之氧化錫層804，其充當第一TCO(對透明電子導體而言，該層有時被稱為「TEC」層)。氧化鎢EC層806沈積於TCO 804上。在此實例中，層806以約400 nm之厚度形成(亦即，利用氧氣及氫氣經由濺鍍鎢形成之WO_3，如上文關於圖6所描述)，接著沈積富氧前驅體層805至約150 nm之厚度。將鋰添加至層805。接著，添加約230 nm厚之NiWO CE層810，繼而添加鋰以褪色且接著添加約10%過量之鋰。最後，沈積氧化銦錫層812且使堆疊經受多步驟熱化學調節，如上文關於圖4B所描述。在MSTCC之後，進行此STEM。如所見，形成離子傳導電絕緣之新區808。此實例與關於圖4B所描述之實施例之間的差異在於，不同於圖4B中之類似層405，富氧層805僅部分地轉換成界面區808。在此情況下，150 nm之富氧前驅體層405中僅約40 nm轉換成充當離子傳導層之區。

圖8B及圖8C展示本發明之裝置800(圖8C)與如STEM所分析的在多步驟熱化學調節之前的裝置前驅體(圖8B)之「前後」比較。在此實例中，僅描繪層804-810(EC至CE)。該等層與圖8A中相同地編號，但有些例外。圖8B中之點線用以大致地區分EC層806與富氧層805之界面(此在圖8C中

更清楚)。再次參看圖8B，看起來至少存在集中在富氧層805與CE層810之界面處之鋰(大致10-15 nm厚之區)，如808a所指示。在MTCC之後(圖8C)，很明顯，界面區808已形成。

雖然已稍微詳細地描述前述發明以促進理解，但所描述之實施例應視為說明性而非限制性的。一般熟習此項技術者將顯而易見，在附加申請專利範圍之範疇內，可實踐特定變化及修改。

【圖式簡單說明】

圖1A為描繪電致變色裝置堆疊之習知形成之示意性橫截面。

圖1B為展示習知電致變色堆疊中之EC層、IC層及CE層之組成之曲線圖。

圖2A至圖2C為展示用於本發明之電致變色裝置之代表性組份組合物之曲線圖。

圖3A及圖3B為根據本發明之實施例之程序流程。

圖4A至圖4C為描繪根據本發明之特定實施例之電致變色裝置之形成的示意性橫截面。

圖5以透視圖描繪本發明之整合式沈積系統。

圖6為展示程序參數與終點示值讀數在根據本發明之實施例之電致變色堆疊之形成期間如何相關的曲線圖。

圖7及圖8A至圖8C為使用根據本發明之實施例之方法製造之電致變色裝置的實際橫截面。

【主要元件符號說明】

100	電致變色裝置
102	基板
104	導電層(CL)
106	電致變色(EC)層
108	離子傳導(IC)層
110	反電極(CE)層
112	導電層(CL)
114	電致變色堆疊
116	電壓源
300	程序流程
320	程序流程
400	分層結構
401	功能性電致變色裝置
402	基板
403	分層結構
404	第一TCO層
405	第二WO_3層
406	EC層
406a	EC層
407	分層堆疊
408	IC層/界面區
408a	離子傳導電絕緣區/界面區
408b	分級界面區
409	分層結構

410	CE層
411	分層堆疊/功能性電致變色裝置
412	第二TCO層
414a	堆疊
414b	堆疊
414c	堆疊
500	整合式沈積系統
502	入口真空預抽室
504	出口真空預抽室
506	沈積模組
510	入口埠
515	軌道
520	集裝架
525	基板
530	鋰標靶
535	LCD及鍵盤
700	電致變色裝置
702	玻璃基板
704	氧化銦錫(ITO)層
704a	圖案
706	氧化鎢EC層
706a	圖案
708	新區
708a	圖案

710	CE層
710a	圖案
712	氧化銦錫層
712a	圖案
714	電致變色堆疊
800	裝置
804	經氟化之氧化錫層
805	富氧前驅物層
806	氧化鎢EC層
808	新區/界面區
808a	鋰
810	CE層
812	氧化銦錫層

七、申請專利範圍：

1. 一種製造電致變色裝置之方法，該方法包含：

(a) 形成包括電致變色材料之電致變色層或包括反電極材料之反電極層，其中形成之該層包含在該層之區域之上部區中且與該層之該區域共同延展之超化學計量之氧部分；

(b) 將該超化學計量之氧部分曝露於鋰；及

(c) 加熱以將該超化學計量之氧部分之至少部分轉換成與該超化學計量之氧部分之區域共同延展、包含電絕緣之離子傳導材料及該超化學計量之氧部分之材料之區。

2. 如請求項1之方法，其中(a)包含藉由沈積氧化鎢來形成該電致變色層。

3. 如請求項1之方法，其中該區為該電絕緣之離子傳導材料與該超化學計量之氧部分之該材料之非均質混合物。

4. 如請求項2之方法，其中沈積氧化鎢包含：使用鎢標靶及濺鍍氣體進行濺鍍，其中該濺鍍氣體在濺鍍該電致變色層開始時包含約40%與約80%之間的O_2及約20%與約60%之間的Ar，且該濺鍍氣體在濺鍍該電致變色層結束時包含約70%與100%之間的O_2及0%與約30%之間的Ar；及在該電致變色層之形成開始時至少間歇性地加熱至約200℃與約350℃之間，但在該電致變色層之至少一最後部分之沈積期間不加熱。

5. 如請求項2之方法，其中(b)包含將鋰提供至該中間層，

直至至少盲電荷得到滿足。

6. 如請求項5之方法，其中(c)包含將該堆疊加熱至約100℃與約450℃之間。

7. 如請求項6之方法，其中(c)包含在惰性及/或氧化氛圍下將該堆疊加熱至約200℃與約350℃之間歷時約2分鐘與約30分鐘之間。

8. 如請求項2之方法，其進一步包含在該區上形成該反電極層。

9. 如請求項8之方法，其中該反電極層包含厚度在約150 nm與約300 nm之間的NiWO。

10. 如請求項9之方法，其中該NiWO實質上係非晶形。

11. 如請求項9之方法，其進一步包含將鋰提供至該反電極層，直至該反電極層實質上褪色。

12. 如請求項11之方法，其進一步包含將基於使該反電極層褪色所需之量過量約5%與約15%之間的額外量之鋰濺鍍至該反電極層上。

13. 如請求項12之方法，其進一步包含在該反電極層之上沈積透明導電氧化物層。

14. 如請求項13之方法，其中該透明導電氧化物包含氧化銦錫。

15. 如請求項13之方法，其進一步包含在沈積該透明導電氧化物之前或之後在約150℃與約450℃之間將形成之該堆疊在Ar下加熱歷時約10分鐘與約30分鐘之間，且接著在O_2下加熱歷時約1分鐘與約15分鐘之間。

16. 如請求項15之方法，其進一步包含在空氣中在約250℃與約350℃之間將形成之該堆疊加熱歷時約20分鐘與約40分鐘之間。

17. 如請求項16之方法，其進一步包含將電流遞送於該電致變色層與該反電極層之間以作為該電致變色裝置之初始活化循環之部分。

18. 一種製造電致變色裝置之方法，該方法包含：

形成包含電致變色材料之電致變色層；

接觸該電致變色層形成反電極層，而並不首先在該電致變色層與該反電極層之間提供離子傳導電絕緣層，其中該反電極層包含反電極材料；及

在該電致變色層及該反電極層間形成界面區，其中該界面區為實質上離子傳導且實質上電絕緣的。

19. 如請求項18之方法，其中形成該反電極層前形成該電致變色層，且該電致變色層包含WO_3。

20. 如請求項19之方法，其中在沈積WO_3之至少一部分期間應用加熱。

21. 如請求項20之方法，其中該電致變色層之厚度在約300 nm與約600 nm之間。

22. 如請求項21之方法，其中該電致變色層包含第一WO_3層，其厚度在約350 nm與約450 nm之間，其係使用鎢標靶及包括約40%與約80%之間的O_2及約20%與約60%之間的Ar之第一濺鍍氣體濺鍍，及第二WO_3層，其厚度在約10 nm與約200 nm之間，其係使用鎢標靶及包括約70%與

100%之間的O_2及0%與約30%之間的Ar之第二濺鍍氣體濺鍍，且其中在該第一WO_3層之沈積期間將沉積該電致變色層之該基板至少間歇性地加熱至約150℃與約450℃之間，但在該第二WO_3層之形成期間不加熱。

23. 如請求項22之方法，其中該第一WO_3層為約400 nm厚，且該第一濺鍍氣體包括約50%與約60%之間的O_2及約40%與約50%之間的Ar；第二WO_3層為約150 nm厚，且該第二濺鍍氣體實質上為純O_2；且其中在該第一WO_3層之形成期間將沉積該電致變色層之該基板至少間歇性地加熱至約200℃與約350℃之間，但在該第二WO_3層之形成期間不加熱。

24. 如請求項21之方法，其中該電致變色層包含分級組合物WO_3層，厚度在約500 nm與約600 nm之間，其使用鎢標靶及濺鍍氣體濺鍍，其中該濺鍍氣體在濺鍍該電致變色層開始時包括約40%與約80%之間的O_2及約20%與約60%之間的Ar，且該濺鍍氣體在濺鍍該電致變色層結束時包括約70%與100%之間的O_2及0%與約30%之間的Ar，且其中在該電致變色層之形成之開始期間將沉積該電致變色層之該基板至少間歇性地加熱至約200℃與約350℃之間，但不在該電致變色層之至少一最後部分之沈積期間加熱。

25. 如請求項22之方法，其中該第一WO_3層為實質上多晶。

26. 如請求項22之方法，進一步包含將鋰濺鍍至該電致變色層上，直至該電致變色層之盲電荷得到滿足。

27. 如請求項26之方法，其中該反電極層包含NiWO。

28. 如請求項27之方法，其中該NiWO實質上係非晶形。

29. 如請求項27之方法，其中該反電極層之厚度在約150 nm與約300 nm之間。

30. 如請求項29之方法，其進一步包含將鋰濺鍍至該反電極層，直至該反電極層實質上褪色。

31. 如請求項30之方法，其進一步包含將基於使該反電極層褪色所需之量過量約5%與約15%之間的額外量之鋰濺鍍至該反電極層上。

32. 如請求項31之方法，其進一步包含在該反電極層之上沈積透明導電氧化物層。

33. 如請求項32之方法，其中該透明導電氧化物包含氧化銦錫。

34. 如請求項32之方法，其進一步包含在沈積該透明導電氧化物之前或之後在約150℃與約450℃之間將形成之該堆疊在Ar下加熱歷時約10分鐘與約30分鐘之間，且接著在O_2下加熱歷時約1分鐘與約15分鐘之間。

35. 如請求項34之方法，其進一步包含在空氣中在約250℃與約350℃之間將形成之該堆疊加熱歷時約20分鐘與約40分鐘之間。

36. 如請求項18之方法，其進一步包含將電流遞送於該電致變色層與該反電極層之間以作為該電致變色裝置之初始活化循環之部分。

八、圖式：

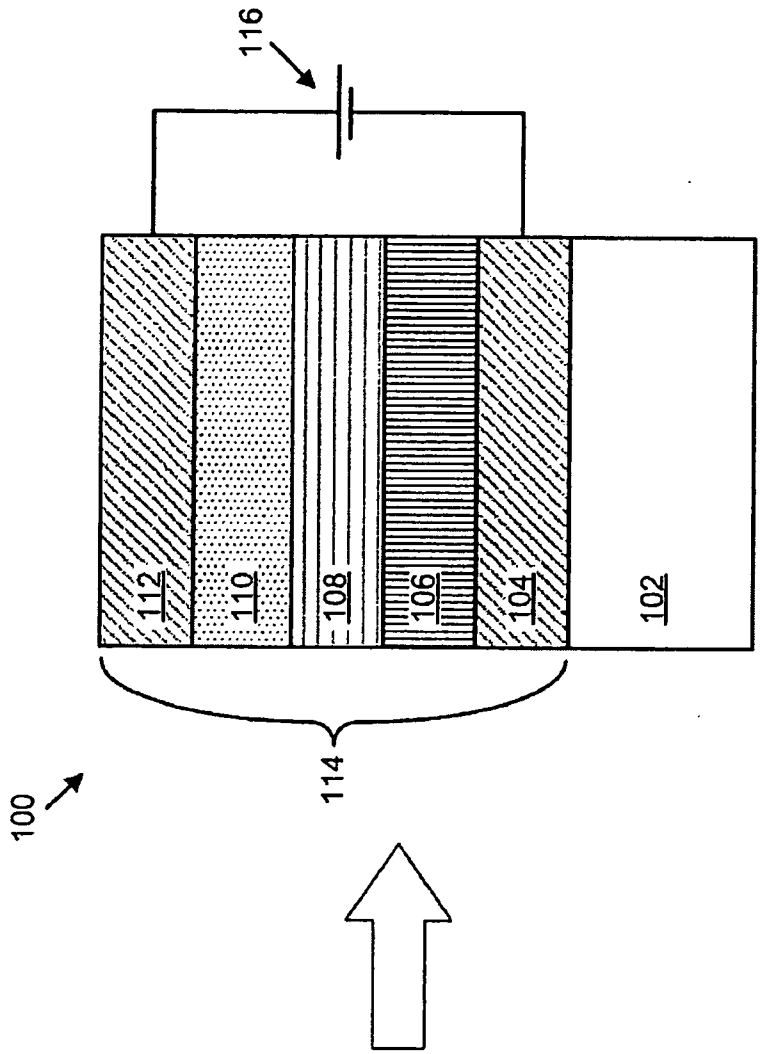
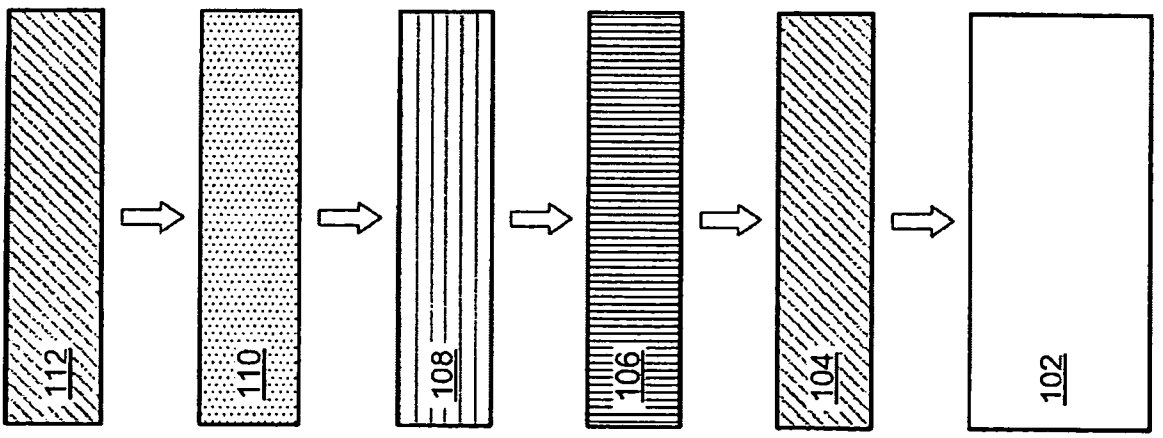


圖1A



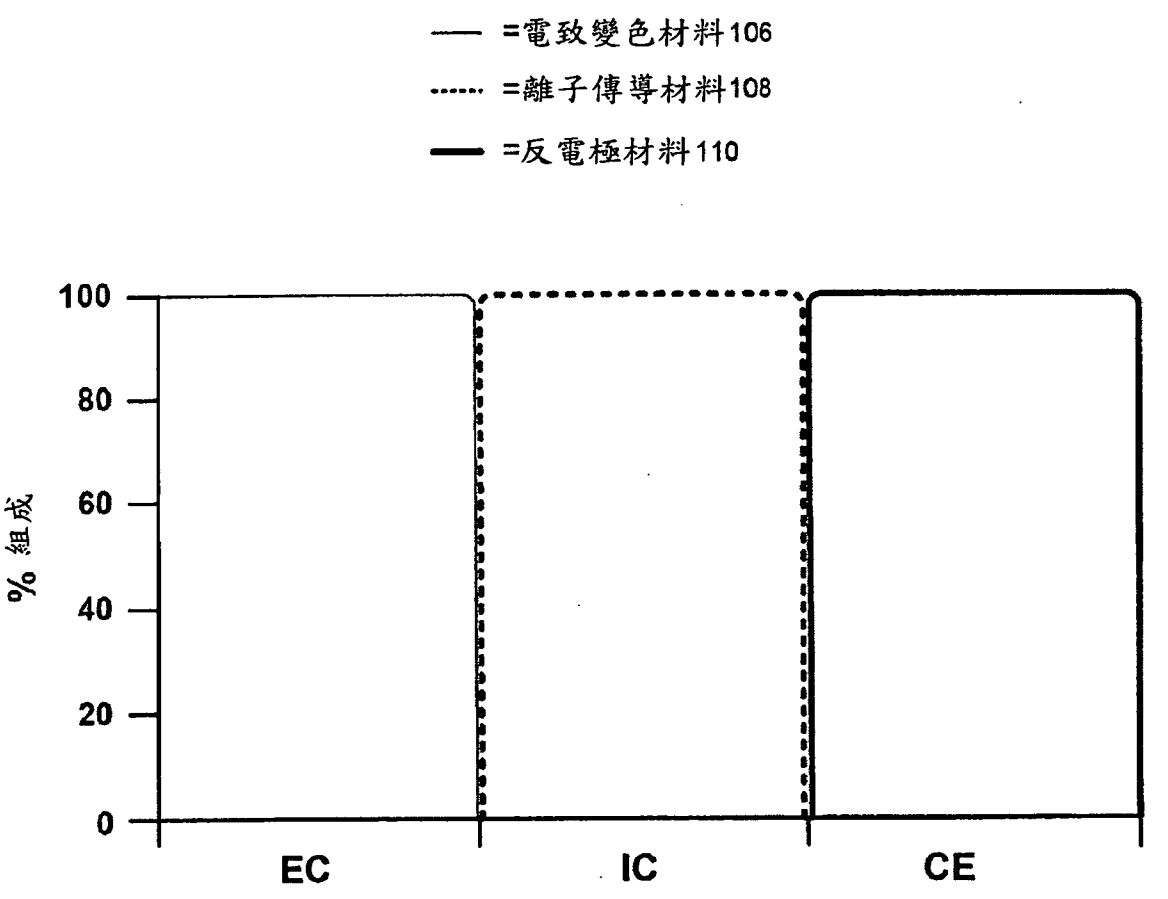


圖1B

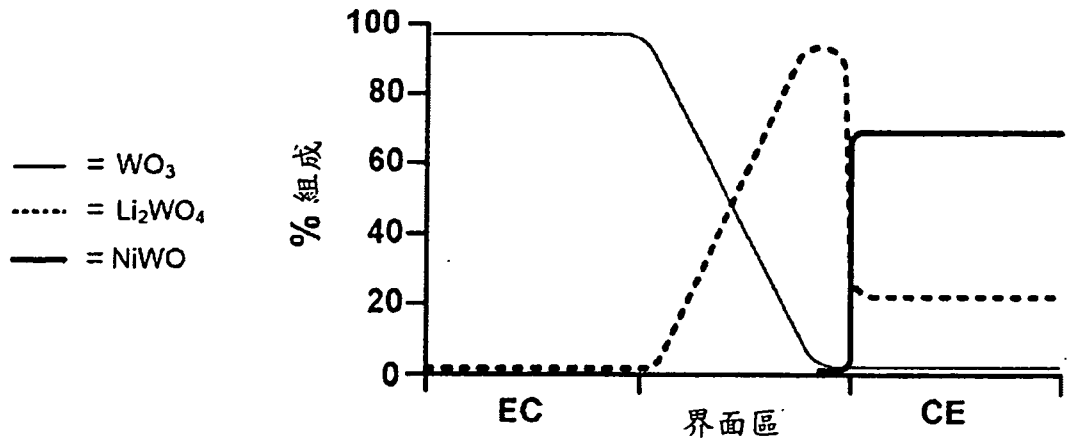

= WO_3
= Li_2WO_4
= NiWO
100
80
60
40
20
0
% 組成
EC
界面區
CE

圖2A

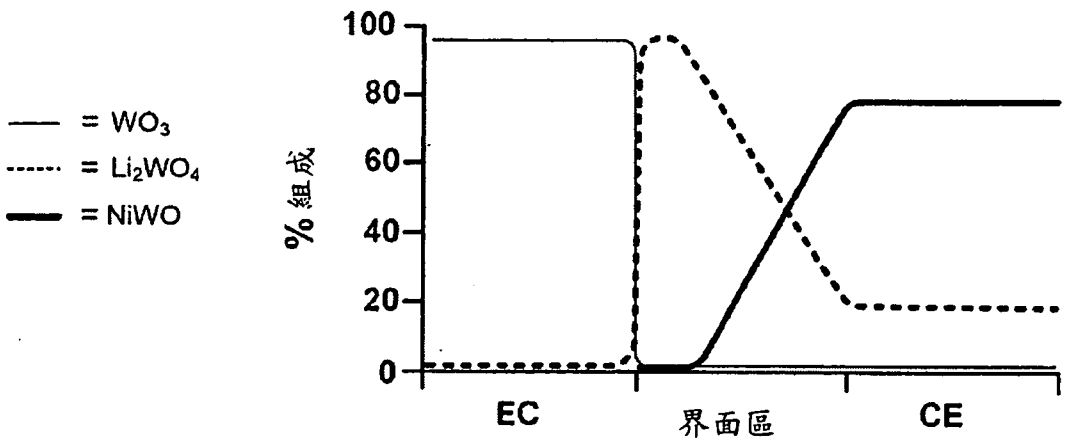

= WO_3
= Li_2WO_4
= NiWO
100
80
60
40
20
0
% 組成
EC
界面區
CE

圖2B

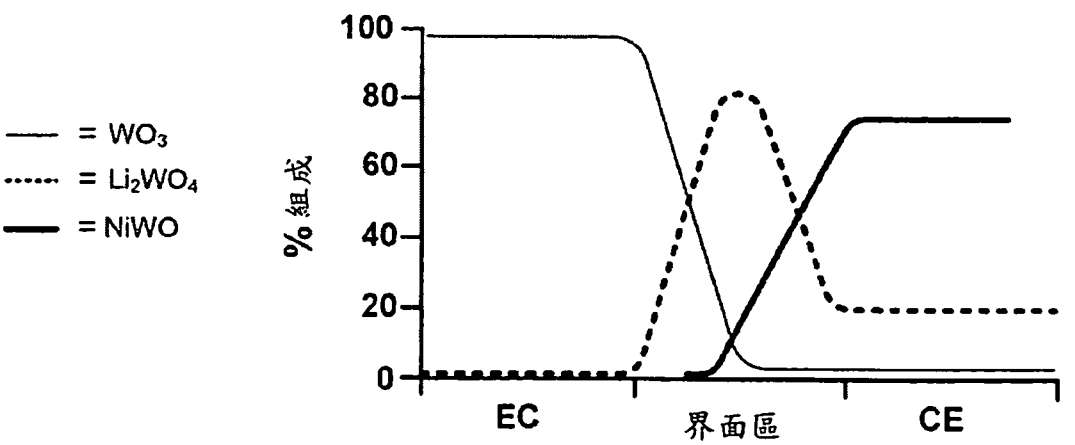

= WO_3
= Li_2WO_4
= NiWO
100
80
60
40
20
0
% 組成
EC
界面區
CE

圖2C

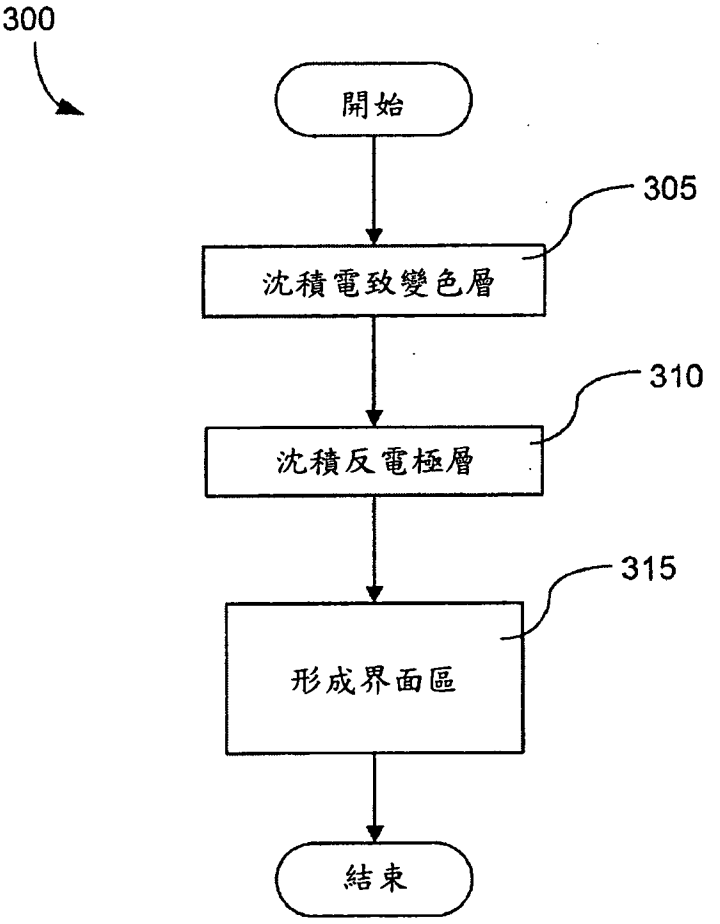


圖3A

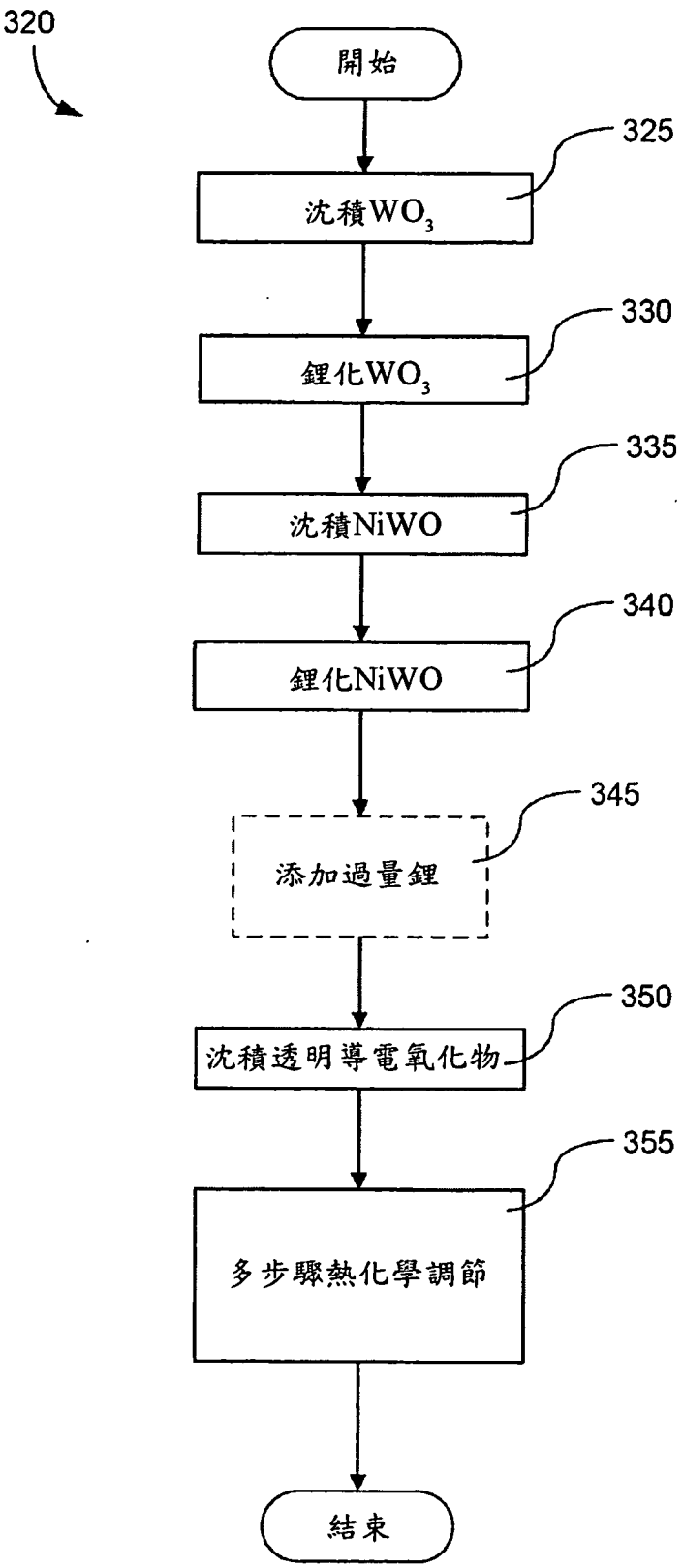

320
開始
325
沈積WO_3
330
鋰化WO_3
335
沈積NiWO
340
鋰化NiWO
345
添加過量鋰
350
沈積透明導電氧化物
355
多步驟熱化學調節
結束

圖3B

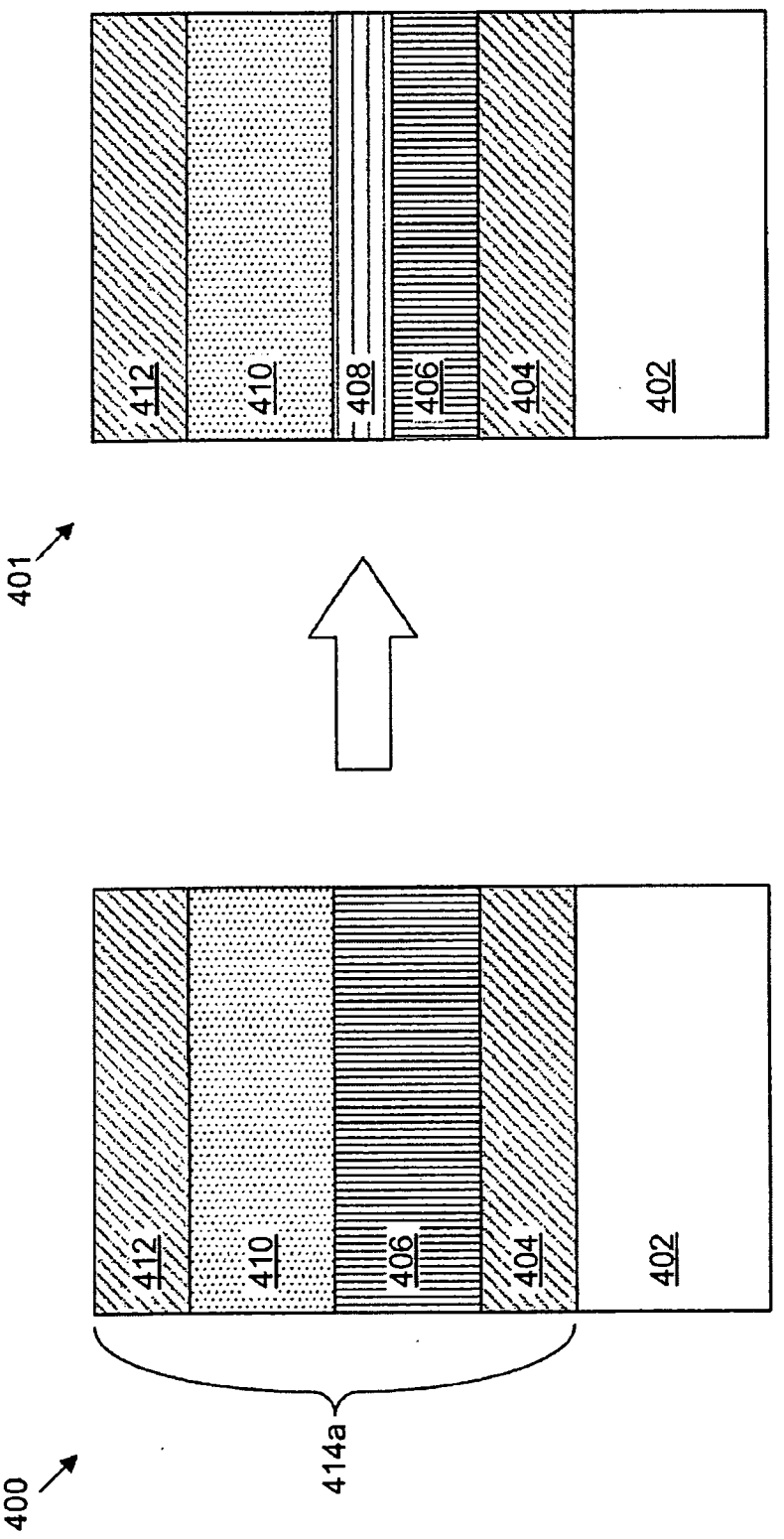


圖 4A

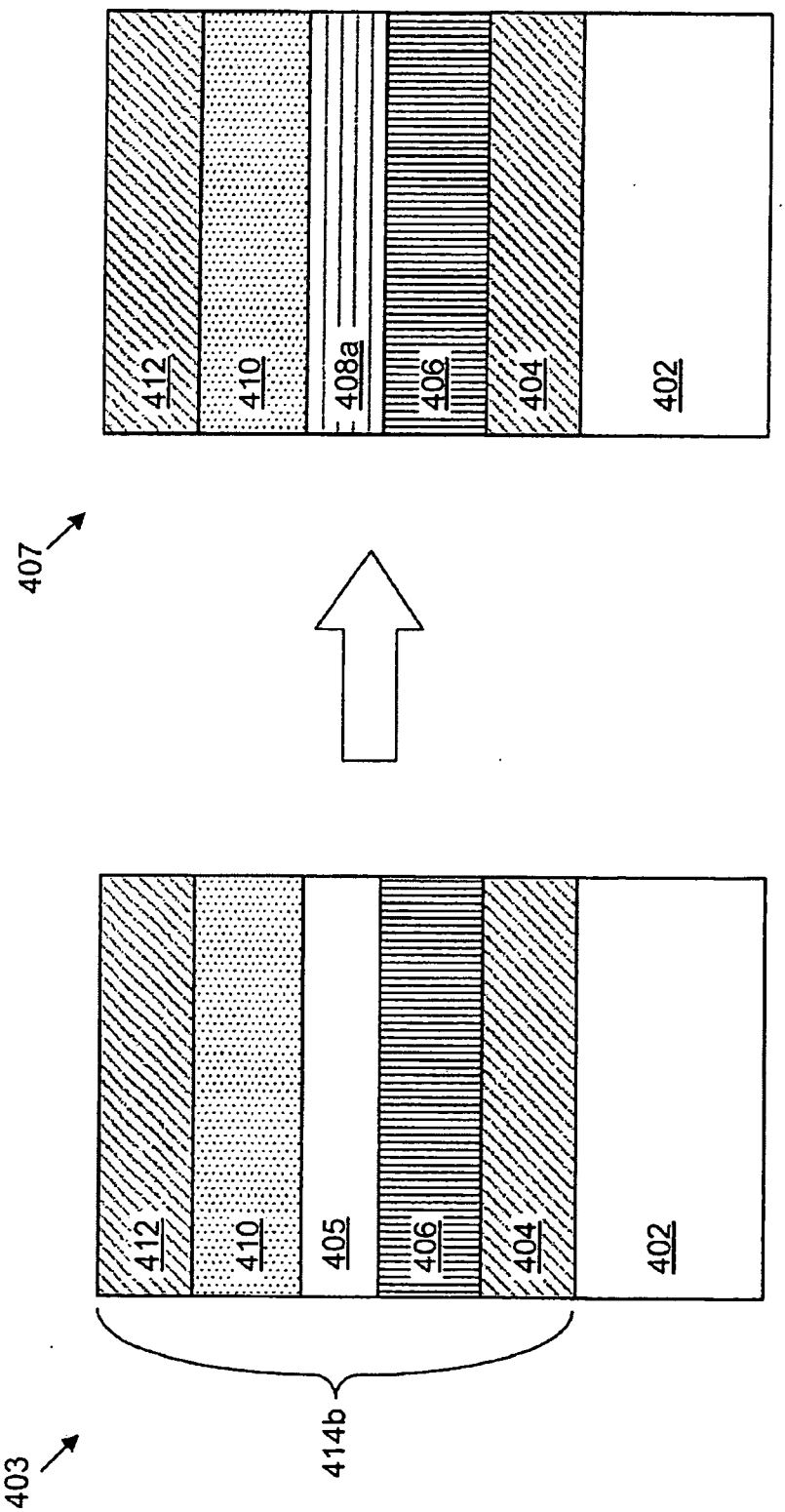


圖4B

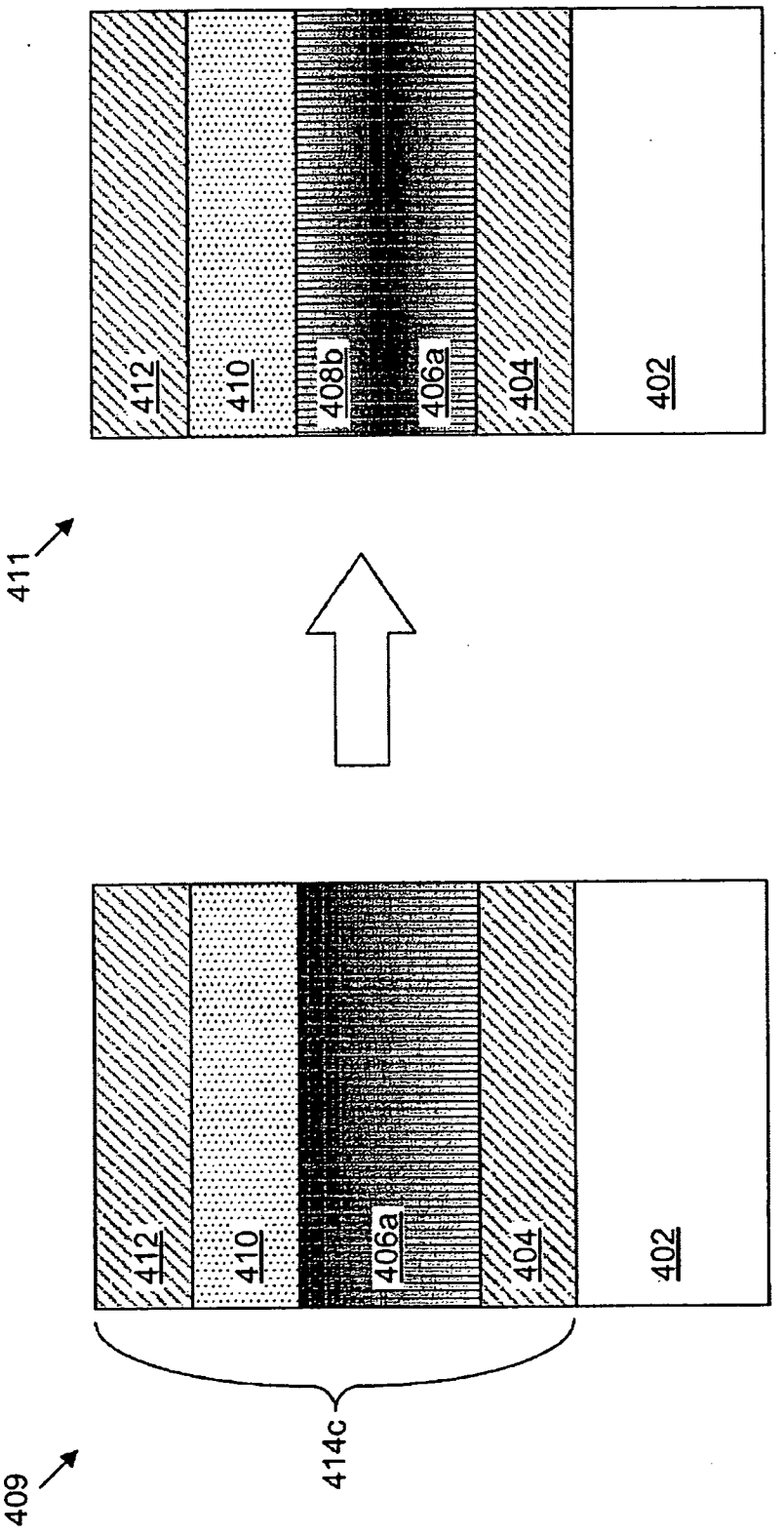


圖4C

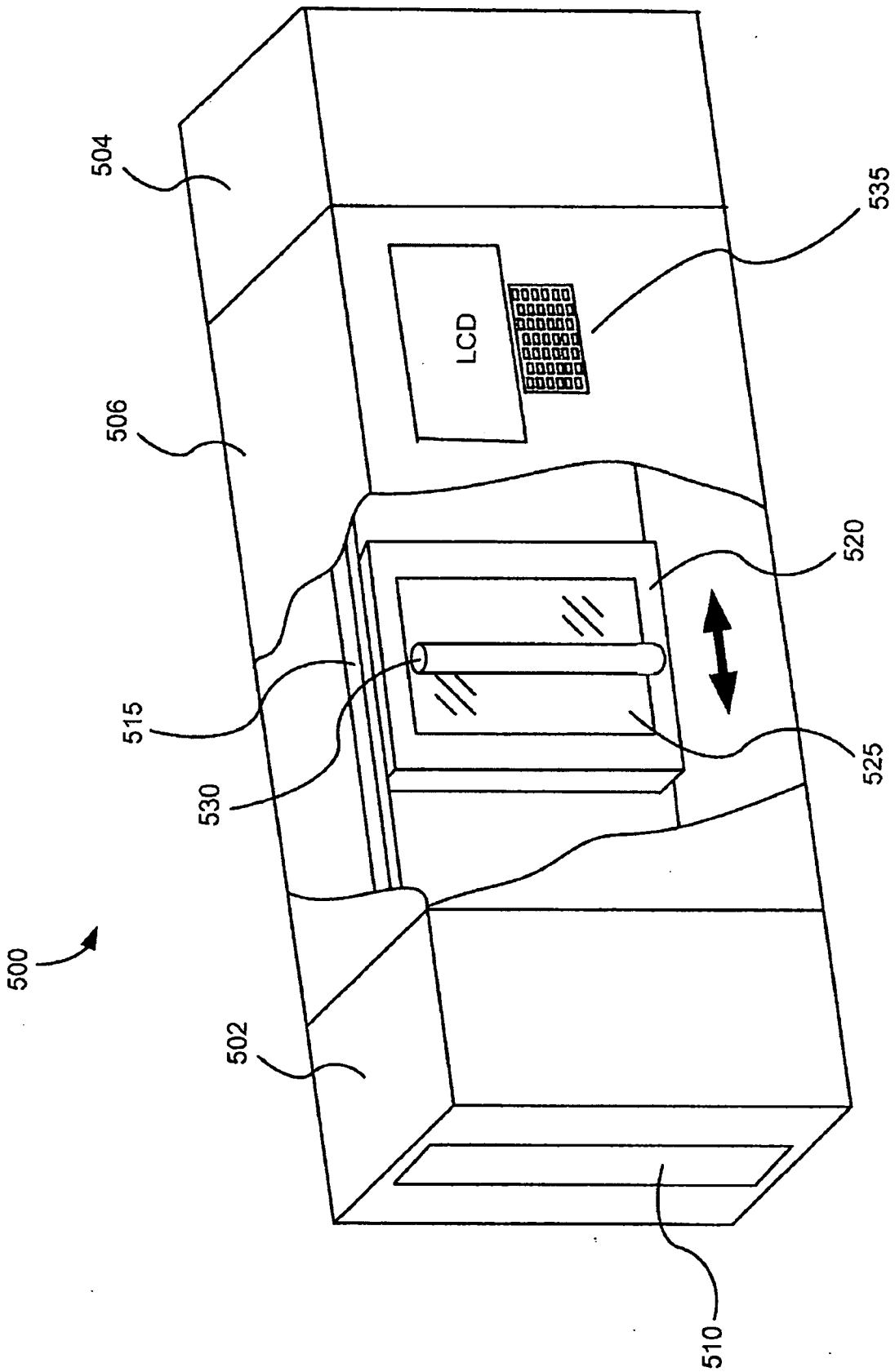


圖5

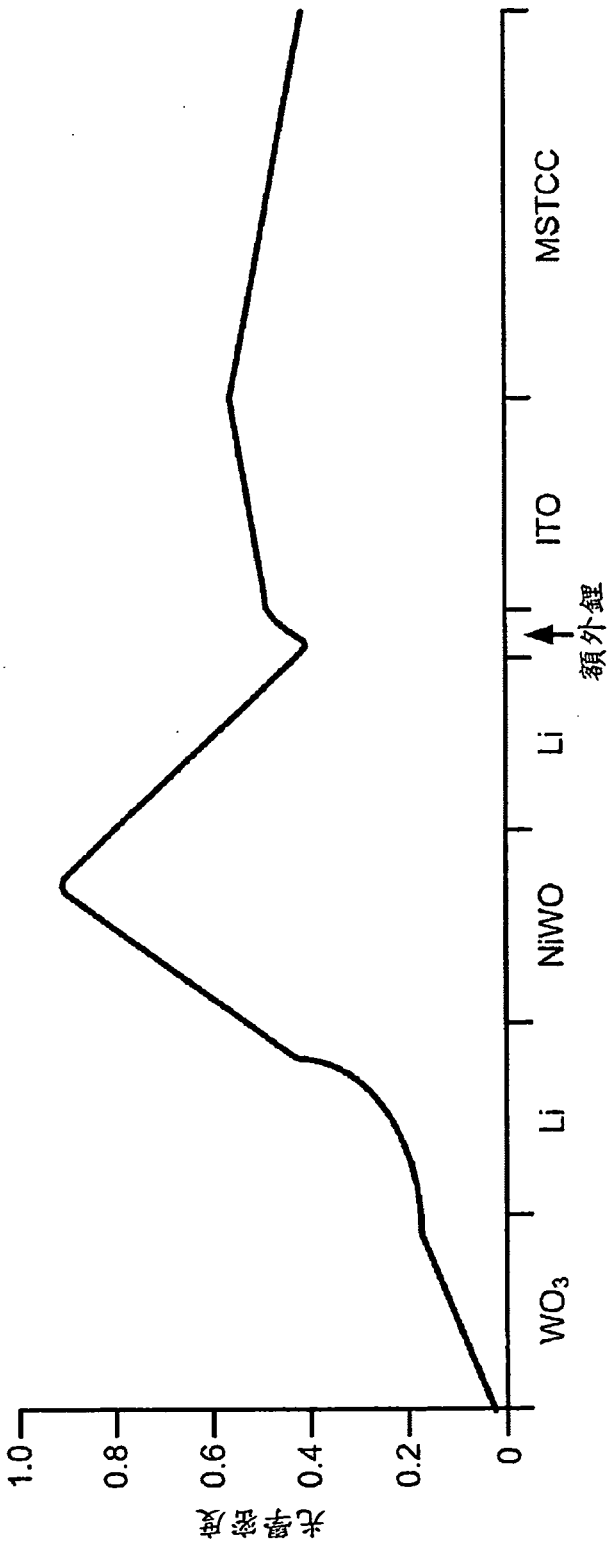


圖6

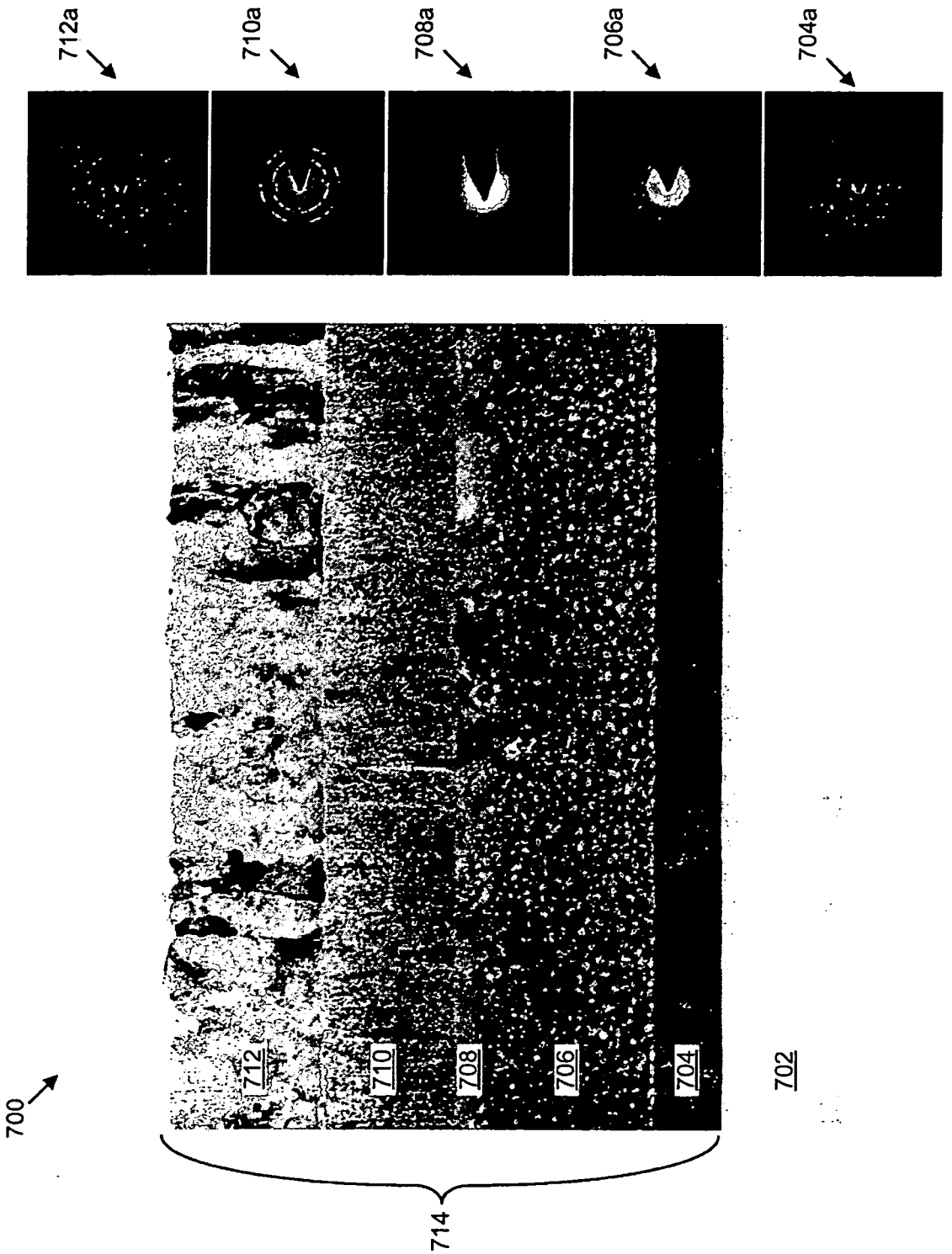


圖7

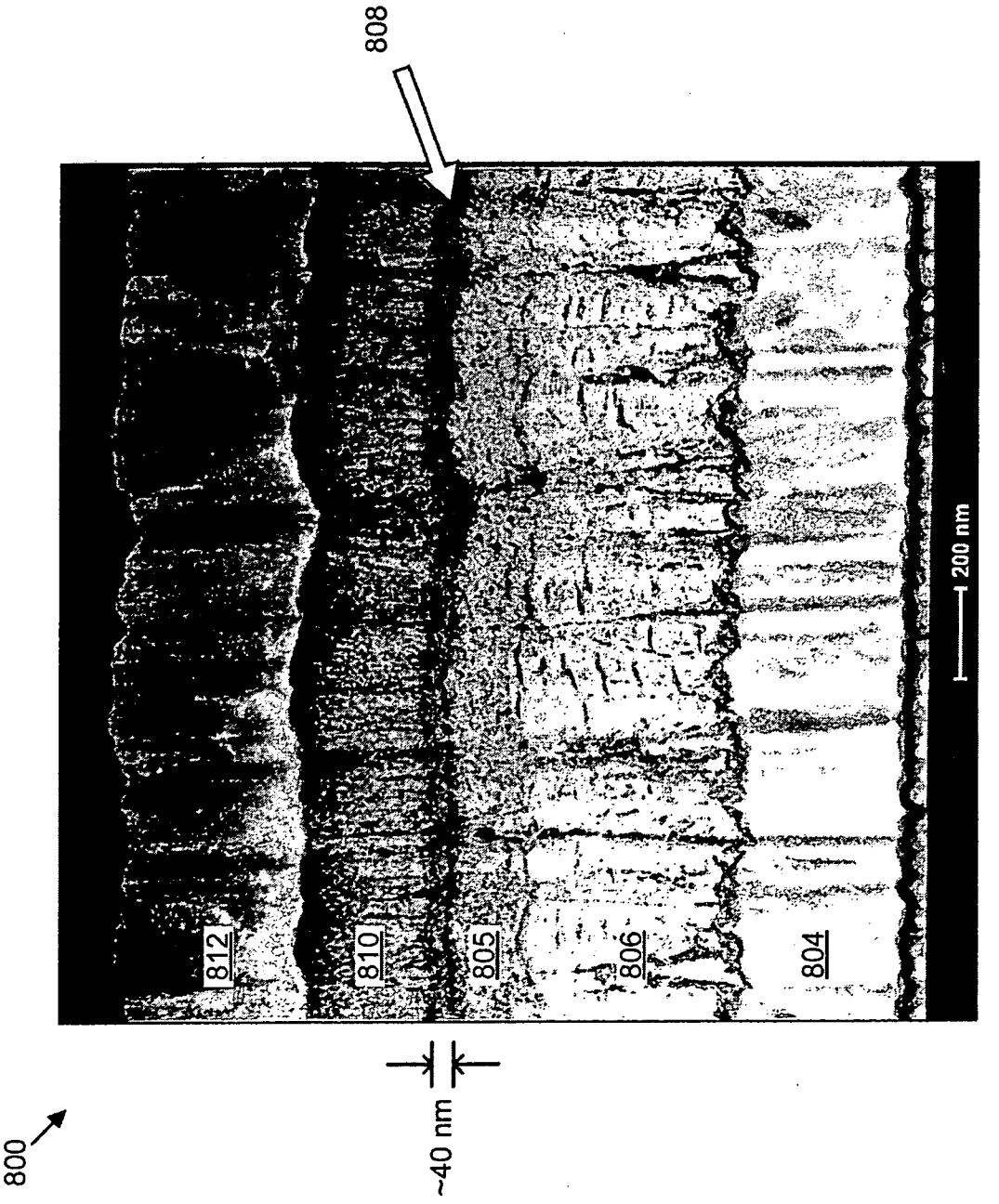


圖8A

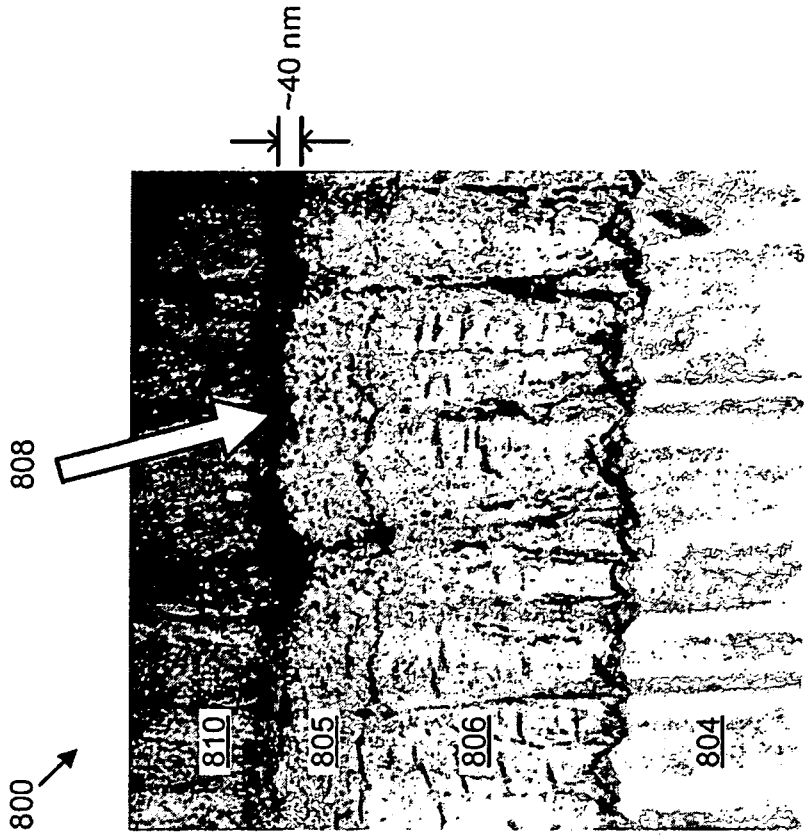


圖8C

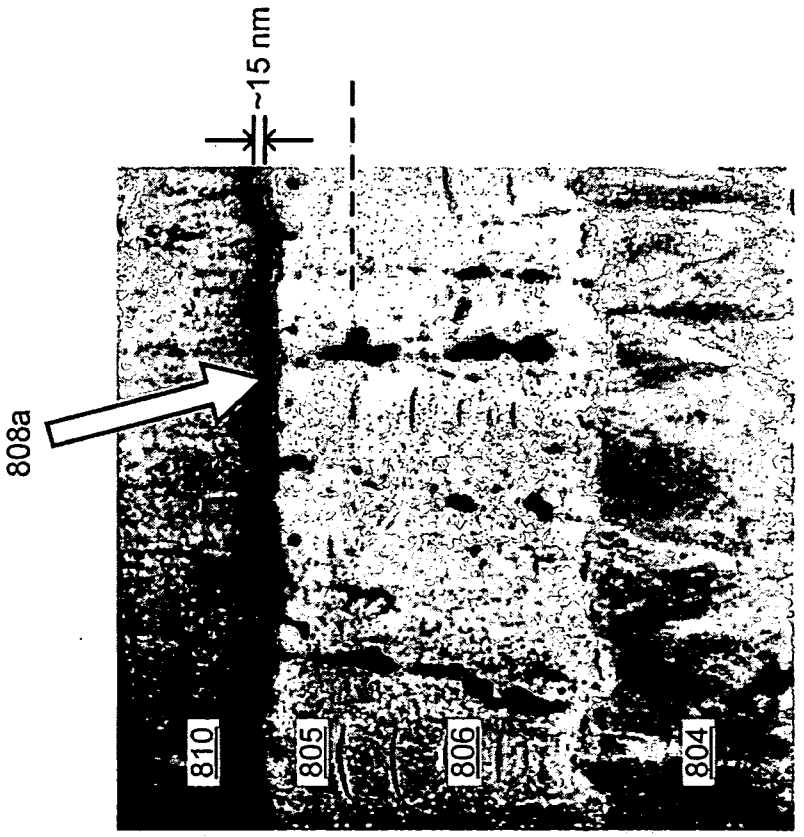


圖8B