



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110398867 B

(45) 授权公告日 2022. 08. 12

(21) 申请号 201910847155.1
 (22) 申请日 2019.09.06
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 110398867 A
 (43) 申请公布日 2019.11.01
 (66) 本国优先权数据
 201811038976.2 2018.09.06 CN
 (73) 专利权人 南通繁华新材料科技有限公司
 地址 226601 江苏省南通市海安县海安经
 济技术开发区宁海南路188号
 (72) 发明人 刘江 王群华 吉顺青
 (74) 专利代理机构 上海汉盛律师事务所 31316
 专利代理师 王峥

(51) Int. Cl.
G02F 1/15 (2019.01)
G23C 14/08 (2006.01)
G23C 14/10 (2006.01)
G23C 14/24 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 107526226 A, 2017.12.29
 CN 107526226 A, 2017.12.29
 CN 207128450 U, 2018.03.23
 CN 108037628 A, 2018.05.15
 US 2016103379 A1, 2016.04.14
 CN 103132044 A, 2013.06.05
 审查员 施素婷

权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称
 一种电致变色器件及其制备方法

(57) 摘要
 本发明公开了一种电致变色器件及其制备方法,涉及电致变色领域,包括:将靶材真空隔离;将第一靶材以氩气掺杂氧气进行反应溅射,在具有第一导电层的衬底上形成电致变色层;在所述电致变色层上形成离子传导层;将第二靶材以氩气掺杂氧气进行反应溅射,在所述离子传导层上形成离子存储层;在所述离子存储层上形成第二导电层。本发明公开的方法可精确控制金属氧化物中的离子价态以制备电致变色层和离子存储层,方法简单、投入成本低、成品质量可控性高、变色均匀性好。



1. 一种电致变色器件的制备方法,其特征在于,包括:
将靶材真空隔离;
将第一靶材以氩气掺杂氧气进行反应溅射,在具有第一导电层的衬底上形成电致变色层;
在所述电致变色层上形成离子传导层;
将第二靶材以氩气掺杂氧气进行反应溅射,在所述离子传导层上形成离子存储层;
在所述离子存储层上形成第二导电层;
所述第一靶材或第二靶材,采用等离子真空镀膜反应溅射工艺制备电致变色器件时,以氩气掺杂氧气进行反应溅射,混合气轰击在靶材上使金属离子化;固定在靶材周围的N磁铁和S磁铁形成磁场将所述金属离子沉积在衬底上;利用抽气通道将等离子态的混合气与金属离子抽走,所述金属离子不会保持在含氧环境中,避免二次氧化;
所述抽气通道的功率可调整使得所述金属氧化物离子的价态可选择;
所述电致变色层包括金属的氧化物,所述金属包括以下至少之一:钨、钼、铌、钛;其中,将钨、钼的价态控制在+6价,铌的价态控制在+5价,钛的价态则为+4价;
所述离子存储层包括以下至少之一:镍氧化物和氧化铌,其中的镍为+2价,铌则为+3价。
2. 根据权利要求1所述的电致变色器件的制备方法,其特征在于,将第一靶材以氩气掺杂氧气进行反应溅射时,所述氧气的掺杂比例为2%至50%。
3. 根据权利要求1所述的电致变色器件的制备方法,其特征在于,将第二靶材以氩气掺杂氧气进行反应溅射时,所述氧气的掺杂比例为0.5%至20%。
4. 根据权利要求1所述的电致变色器件的制备方法,其特征在于,将靶材周围抽真空之后,将第一靶材以氩气掺杂氧气进行反应溅射之前,
在所述衬底上粘贴导电柱阵列;其中,所述导电柱阵列包括均匀分布的导电柱,所述导电柱与所述衬底垂直连接,所述导电柱包含导电材料。
5. 根据权利要求4所述的电致变色器件的制备方法,其特征在于,以硅或硅铝的混合物为靶材,在所述第二导电层上形成离子阻挡层。
6. 根据权利要求5所述的电致变色器件的制备方法,其特征在于,以钛、铝、硅、硼的纯净物或混合物为靶材,氮气气氛下,于所述离子阻挡层上形成隔离层。
7. 一种根据权利要求1至6任一所述的方法制备的电致变色器件,其特征在于,包括自衬底依次设置的第一导电层、电致变色层、离子传导层和离子存储层和第二导电层;
所述电致变色层包括金属的氧化物,所述金属包括以下至少之一:钨、钼、铌、钛;其中,将钨、钼的价态控制在+6价,铌的价态控制在+5价,钛的价态则为+4价;
所述离子存储层包括以下至少之一:镍氧化物和氧化铌,其中的镍为+2价,铌则为+3价。
8. 根据权利要求7所述的电致变色器件,其特征在于,所述离子传导层的组分包括以下至少之一:锂、钽、铌、硅、铝、钴、磷和硼。
9. 根据权利要求7所述的电致变色器件,其特征在于,所述电致变色层的厚度为200nm至600nm,所述离子存储层的厚度为150nm至650nm。
10. 根据权利要求7所述的电致变色器件,其特征在于,所述衬底具有与所述衬底垂直

设置的导电柱阵列;其中,所述导电柱阵列包括均匀分布的导电柱,所述导电柱包含导电材料。

11.根据权利要求10所述的电致变色器件,其特征在于,所述第二导电层覆盖有离子阻挡层,所述离子阻挡层包含硅氧化物或硅铝氧化物。

12.根据权利要求11所述的电致变色器件,其特征在于,所述离子阻挡层覆盖有隔离层,所述隔离层包括以下至少之一:氮化钛、氮化铝、氮化硅、氮化硼。

13.一种电致变色窗,其特征在于,所述电致变色窗使用根据权利要求8至12任一所述的电致变色器件。

一种电致变色器件及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电致变色领域,尤其涉及一种电致变色器件及其制备方法。

背景技术

[0002] 电致变色是指光学属性(反射率、透过率、吸收率等)在外加电场的作用下发生稳定、可逆颜色变化的现象。电致变色技术发展已有四十余年,电致变色器件(Electrochromic Device,ECD)由于其具有对透射光强度的连续可调性、能量损耗低、具有开路记忆功能等特点,在智能窗、显示器、航天器温控调制、汽车无眩后视镜、武器装备隐身等领域具有广阔的应用前景。基于ECD的玻璃作为一类全新的智能窗,能按舒适需求来调节入射太阳光的强度,有效降低耗能,展示出了显著的节能效果。随着人类对消费产品要求的不断提高,ECD在汽车、家电家具、航天航空、轨道交通、绿色建筑等领域展现出巨大的市场前景和应用价值,电致变色产品最已经引起国内外越来越广泛的关注和重视,是继吸热玻璃、热反射镀膜玻璃、低辐射玻璃之后的新一代高效建筑节能产品。

[0003] 然而,现有电致变色器件的制备方法中,对于电致变色器件结构中电致变色层和离子存储层的制备,一般是采用磁控溅射镀膜工艺进行镀膜,但是通过该制备工艺制得的电致变色器件存在一定的缺陷:由于溅射区膜的性质不一致,电致变色器件的变色范围相对较窄,褪色态透明度不高,且变色速度相对较慢。

发明内容

[0004] 有鉴于现有技术的上述缺陷,本发明所要解决的技术问题提高电致变色器件的变色范围、褪色态透明度及变色速度。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供了一种电致变色器件的制备方法,包括:

[0006] 将靶材真空隔离;

[0007] 将第一靶材以氩气掺杂氧气进行反应溅射,在具有第一导电层的衬底上形成电致变色层;

[0008] 在所述电致变色层上形成离子传导层;

[0009] 将第二靶材以氩气掺杂氧气进行反应溅射,在所述离子传导层上形成离子存储层;

[0010] 在所述离子存储层上形成第二导电层。

[0011] 所述第一靶材或第二靶材,采用等离子真空镀膜反应溅射工艺制备电致变色器件时,以氩气掺杂氧气进行反应溅射,混合气轰击在靶材上使金属离子化;固定在靶材周围的N磁铁和S磁铁形成磁场将所述金属离子沉积在衬底上;利用抽气通道将等离子态的混合气与金属离子抽走,所述金属离子不会保持在含氧环境中,避免二次氧化;

[0012] 所述抽气通道的功率可调整使得所述金属氧化物离子的价态可选择。

[0013] 进一步地,将第一靶材以氩气掺杂氧气进行反应溅射时,所述氧气的掺杂比例为2%至50%。

[0014] 进一步地,将第二靶材以氩气掺杂氧气进行反应溅射时,所述氧气的掺杂比例为0.5%至20%。

[0015] 进一步地,将靶材周围抽真空之后,将第一靶材以氩气掺杂氧气进行反应溅射之前,

[0016] 在所述衬底上粘贴导电柱阵列;其中,所述导电柱阵列包括均匀分布的导电柱,所述导电柱与所述衬底垂直连接,所述导电柱包含导电材料。

[0017] 进一步地,以硅或硅铝的混合物为靶材,在所述第二导电层上形成离子阻挡层。

[0018] 进一步地,以钛、铝、硅、硼的纯净物或混合物为靶材,在所述离子阻挡层上形成隔离层。

[0019] 本发明还根据前述制备方法提供了一种电致变色器件,包括自衬底依次设置的第一导电层、电致变色层、离子传导层和离子存储层和第二导电层;

[0020] 所述电致变色层包括金属的氧化物,所述金属包括以下至少之一:钨、钼、铌、钛;其中,将钨、钼的价态控制在+6价,铌的价态控制在+5价,钛的价态则为+4价;

[0021] 所述离子存储层包括以下至少之一:镍氧化物和氧化铌,其中的镍为+2价,铌则为+3价。

[0022] 进一步地,所述离子传导层的组分包括以下至少之一:锂、钽、铌、硅、铝、钴、磷和硼。

[0023] 进一步地,所述电致变色层的厚度为200nm至600nm,所述离子存储层的厚度为150nm至650nm。

[0024] 进一步地,所述衬底具有与所述衬底垂直设置的导电柱阵列;其中,所述导电柱阵列包括均匀分布的导电柱,所述导电柱包含导电材料。

[0025] 进一步地,所述第二导电层覆盖有离子阻挡层,所述离子阻挡层包含硅氧化物或硅铝氧化物。

[0026] 进一步地,所述离子阻挡层覆盖有隔离层,所述隔离层包括以下至少之一:氮化钛、氮化铝、氮化硅、氮化硼。

[0027] 本发明还提供了一种电致变色窗,所述电致变色窗使用前述制备的电致变色器件。

[0028] 本发明的方法可精确控制金属氧化物中的离子价态以制备电致变色层和离子存储层,方法简单、投入成本低、成品质量可控性高、变色均匀性好。

[0029] 以下将结合附图对本发明的构思、具体结构及产生的技术效果作进一步说明,以充分地了解本发明的目的、特征和效果。

附图说明

[0030] 通过阅读参照以下附图所作的对非限制性实施例所作的详细描述,本发明的其它特征、目的和优点将会变得更明显:

[0031] 图1为本发明一实施例的结构示意图;

[0032] 图2为本发明另一实施例的结构示意图。

[0033] 附图标记说明:100-衬底;300-导电柱;105-第一导电层;110-电致变色层;115-离子传导层;120-离子存储层;125-第二导电层;130-离子阻挡层;135-隔离层。

具体实施方式

[0034] 以下参考说明书附图介绍本发明的多个优选实施例,使其技术内容更加清楚和便于理解。本发明可以通过许多不同形式的实施例来得以体现,本发明的保护范围并非仅限于文中提到的实施例。

[0035] 在附图中,结构相同的部件以相同数字标号表示,各处结构或功能相似的组件以相似数字标号表示。附图所示的每一组件的尺寸和厚度是任意示出的,本发明并没有限定每个组件的尺寸和厚度。为了使图示更清晰,附图中有些地方适当夸大了部件的厚度。

[0036] 实施例一

[0037] 本发明提供了一种电致变色器件制造方法,包括以下步骤:

[0038] 步骤S101,将靶材真空隔离。

[0039] 为了防止在进行反应溅射时由靶材溅射出的离子被外界的氧气二次氧化,导致无法获得需要的金属离子价态,因此需要先将靶材真空隔离。反应溅射时,靶材周围一直保持真空状态,确保离子的氧化反应只在溅射区内发生。本实施例中使用抽气通道将靶材周围抽真空,靶材外包围一层屏蔽罩,用于使靶材不与外界接触。

[0040] 步骤S102,将第一靶材以氩气掺杂氧气进行反应溅射,在具有第一导电层的衬底上形成电致变色层。

[0041] 第一导电层105可利用真空镀膜、蒸发镀膜、溶胶凝胶等工艺直接沉积在衬底100上,也可直接在具有第一导电层105的衬底100上沉积电致变色层110。

[0042] 电致变色层110通过将第一靶材以等离子真空镀膜法反应溅射在第一导电层105上。具体地以氩气掺杂氧气进行反应溅射,混合气轰击在靶材上时,靶材上的金属离子化并在固定在靶材周围的N磁铁和S磁铁形成的磁场作用下沉积在衬底上。为了有效的控制氧化价态,抽气通道将等离子态的混合气与金属离子抽走,此时沉积在衬底上的金属便不会保持在含氧的气氛中,不会造成二次氧化。同时,抽气通道的功率也应按需要调整,令等离子态的混合气与金属离子在衬底周围上驻留足够的时间,使金属离子氧化并沉积在衬底上。

[0043] 由此在衬底上沉积的金属氧化物颜色均较浅,且价态均一,达到了最佳变色效果。优选地,氧掺杂比例为2%~50%,第一靶材可以为钨、钼、铌、钛等金属靶材,也可通过金属氧化物的陶瓷靶材直接进行溅射。将钨、钼的价态控制在+6价,铌的价态控制在+5价,钛的价态则为+4价。在进行反应溅射时,可以调节气体的压力分布以及固定靶材的N磁铁和S磁铁控制磁场分布,令靶材形成的等离子体集中在一个区域溅射,之后通过移动衬底将金属氧化物均匀的溅射在衬底上。

[0044] 步骤S103,在电致变色层上形成离子传导层。

[0045] 利用真空镀膜等方法在电致变色层110上形成离子传导层115。

[0046] 步骤S104,在离子传导层上形成离子存储层。

[0047] 离子存储层120可选用金属镍、铱作为第二靶材掺杂氧气进行反应溅射,氧掺杂比例为0.5%~20%,此时得到的金属氧化物,例如镍氧化物,其中的镍为二价,颜色更浅,铱则为+3价,尽可能地保留了透明衬底的透光率。此外,也可以通过金属氧化物的陶瓷靶材直接进行溅射。

[0048] 步骤S105,在离子存储层上形成第二导电层。

[0049] 第二导电层125的形成方式与第一导电层105相同,在此不再赘述。

[0050] 可选地,在第二导电层125上以硅或硅铝的混合物为靶材,利用真空镀膜、蒸发镀膜等方法沉积一层离子阻挡层130作为额外功能层。

[0051] 进一步地,在离子阻挡层130上以钛、铝、硅、硼的纯净物或混合物为靶材,在氮气气氛下,在所述离子阻挡层上沉积隔离层135作为额外功能层。

[0052] 在一个实施例中,第一导电层105、电致变色叠层110、第二导电层115、离子阻挡层120和隔离层125在沉积系统上一次沉积形成,并且在沉积时,衬底100不离开沉积系统。

[0053] 在一个实施例中,在靶材周围抽真空之后,将第一靶材以氩气掺杂氧气进行反应溅射之前,通过点胶机在清洗后的衬底100上点耐高温粘接胶,形成规则均匀的阵列,之后导电柱300通过耐高温粘接胶和玻璃粘合在一起。其中,导电柱阵列包括均匀分布的导电柱300,导电柱300与衬底垂直连接,导电柱300包含导电材料,例如银、铂、铜或导电陶瓷,其作为电的良导体,在器件通电时,部分电流会通过第一导电层105经过数个导电柱300向第二导电层115传输,电流扩散更快,提高了变色均匀性。导电柱300优选为与衬底100垂直连接,此时电致变色器件通电后的变色效果最均匀。

[0054] 实施例二

[0055] 图1示出了电致变色器件的结构截面图。如图1所示,本发明具有衬底100、第一导电层105、电致变色层110、离子传导层115、离子存储层120和第二导电层125。

[0056] 第一导电层105和第二导电层125的厚度为20至400纳米(nm),方块电阻为5至25欧姆,可见光平均透过率 $>85\%$ 。其中第一导电层105第二导电层125选自氧化铟锡(ITO)、掺铝氧化锌(AZO)、掺硼氧化锌(BZO)、掺氟氧化锡(FTO)中的一种或多种。电致变色层110、离子传导层115、离子存储层120依次覆盖在第一导电层105与第二导电层125之间。

[0057] 在第一导电层105上覆盖有电致变色层110,其膜厚为200nm至600nm。材料选自氧化钨(WO_3)、氧化钼(MoO_3)、氧化铌(Nb_2O_5)、氧化钛(TiO_2)中的一种或多种。

[0058] 电致变色层110上覆盖有离子传导层115,用于连通电致变色层与离子存储层之间的离子,材料优选为金属锂,膜厚为10至300nm。为了提高锂离子稳定性和提高离子空隙率来提高传输速率,可在锂薄膜层里掺杂钽、铌、钴、铝、硅、磷、硼等材料。

[0059] 在离子传导层115上覆盖有离子存储层120,用于存储由于电压作用从电致变色层传导过来的锂离子,膜厚为150至650nm。离子存储层的材料选自镍氧化物(NiO_x)、氧化铱(IrO_2)的一种或多种。

[0060] 由上述可知,离子存储层120可以包含电致变色或非电致变色的材料。如果离子存储层和电致变色层两者均采用了电致变色材料,则它们中的一个为阴极着色材料而另一个为阳极着色材料。例如,电致变色层可以采用阴极着色材料,例如氧化钨;离子存储层可以采用阳极着色材料,例如镍氧化物。即,锂离子从离子存储层离开后,离子存储层也会进入着色状态。由此,电致变色层和离子存储层相组合,并共同减少了透射通过叠层的光的量。

[0061] 进一步地,在选择沉积在衬底上的所有膜层时,总是选择浅色的材料,或者颜色趋向于浅色的金属氧化物的金属化合价态。以沉积在衬底上的镍氧化物为例,其中镍的整体价态总是趋近于+2价,在最优选的实施例中,镍的价态统一为+2价。

[0062] 实施例三

[0063] 图2示出了另一种电致变色器件的结构示意图,如图2所示,在图1基础上,还包括导电柱300,在第二导电层125上还依次覆盖有离子阻挡层130以及隔离层135。

[0064] 导电柱300以阵列形式均匀分布粘贴在衬底100上,导电柱300内包含导电材料,优选为金属或导电聚合物,例如银、铂、铜或导电陶瓷,其作为电的良导体,在器件通电时,部分电流会通过第一导电层105经过数个导电柱300向第二导电层115传输,电流扩散更快,提高了变色均匀性。导电柱300优选为与衬底100垂直连接,此时电致变色器件通电后的变色效果最均匀。导电柱300的高度位于第一导电层105和第二导电层125即可。

[0065] 可选地,在第二导电层125上还依次覆盖有离子阻挡层130和隔离层135作为额外功能层。其中,离子阻挡层120使用硅(Si)或硅铝(SiAl)靶材,厚度为20至80nm,组分为硅氧化物(SiO_x)、硅铝氧化物(SiAlO_x)。其中由于铝的致密性好,可以有效的阻挡玻璃中的钠、镁的迁移,提升了使电致变色薄膜在玻璃上的附着力,使其不至于剥落。

[0066] 隔离层125的膜厚为100至1000nm,隔离层125可以为钛、铝、硅、硼中的一种或多种。这些材料具有较高的透明度和较高的电阻,可以在器件通电后令电流不至于逸散,也可保护沉积于其下的功能层,降低其物理及化学损耗。

[0067] 器件在操作时,可以可逆地在漂白状态和着色状态之间循环。在漂白状态下,通过在第一导电层105和第二导电层115处施加电压,使电致变色叠层中的锂离子主要驻留在离子存储层中。此时如果电致变色层含有阴极电致变色材料,则器件处于漂白状态。当在电致变色叠层110上的电压电位反向时,锂离子跨过离子传导层并进入电致变色层,使器件转换为着色状态。

[0068] 当对器件施加的电压再次反向时,离子从电致变色层离开,通过离子传导层回到离子存储层内。由此,器件转换至漂白状态。根据电压控制的不同,电致变色装置不但可以在漂白状态和着色状态之间来回转换,而且可以转换成在漂白状态和着色状态之间的一个或多个中间色彩状态。

[0069] 本发明还提供了一种电致变色窗,其使用上述器件得到电致变色功能。

[0070] 以上详细描述了本发明的较佳具体实施例。应当理解,本领域的普通技术无需创造性劳动就可以根据本发明的构思作出诸多修改和变化。因此,凡本技术领域技术人员依本发明的构思在现有技术的基础上通过逻辑分析、推理或者有限的实验可以得到的技术方案,皆应在由权利要求书所确定的保护范围内。

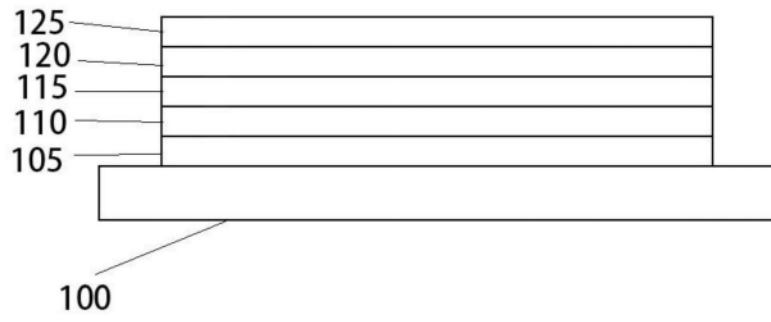


图1

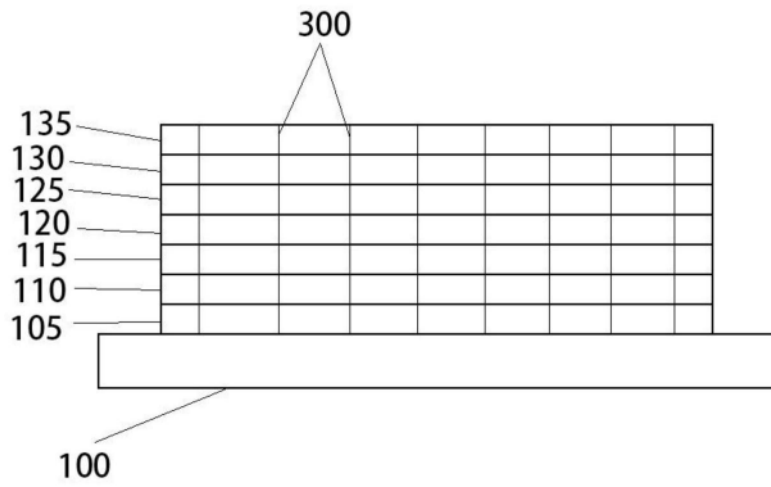


图2