



(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 I832093 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 11 日

(21) 申請案號：110134785

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 17 日

(51) Int. Cl. : *C23C14/02 (2006.01)* *C23C14/06 (2006.01)*
 C23C14/08 (2006.01) *C23C14/34 (2006.01)*
 C23C14/54 (2006.01) *C03C17/22 (2006.01)*
 C09K9/00 (2006.01)

(71) 申請人：崑山科技大學 (中華民國) KUN SHAN UNIVERSITY (TW)

臺南市永康區崑大路 195 號

(72) 發明人：林天財 LIN, TIEN CHAI (TW)；黃文昌 HUANG, WEN CHANG (TW)；林俞呈 LIN, YU CHENG (TW)

(74) 代理人：邱銘峯

(56) 參考文獻：

TW	I675929B	TW	I702189B
TW	I739419B	TW	202026734A
CN	103186004A	CN	107015412A
US	2009/0323157A1		

審查人員：許沐安

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：19 共 31 頁

(54) 名稱

電致變色離子儲存膜的製備方法

(57) 摘要

一種電致變色離子儲存膜的製備方法包含：將一五氧化二鈮靶材及一鈷靶材設置在包含一氬氣及一氧氣的環境中進行射頻共濺鍍處理，以在一基板上形成一層電致變色離子儲存膜，其中，該環境的壓力控制在 5×10^{-3} torr，該氬氣與該氧氣的含量比例控制在一範圍，且該五氧化二鈮靶材的射頻功率控制在一第一功率，該鈷靶材的射頻功率控制在一第二功率，該第二功率比該第一功率的比值介於 0.158 至 0.175 之間，使該電致變色離子儲存膜的色彩對比及變色速率改善、優化。

指定代表圖：

符號簡單說明：

S01:清洗步驟

S02:射頻共濺鍍步驟

將一基板浸泡於一丙酮溶液中以超音波震盪 5 分鐘，再將該基板浸泡於純水中以超音波震盪 5 分鐘，接著再將該基板浸泡於一異丙醇溶液中以超音波震盪 5 分鐘，再將該基板浸泡於純水中以超音波震盪 5 分鐘，最後再以高壓氮氣迅速將該基板吹乾。

S01

該基板設置在一腔體內，該腔體為包含一氬氣及一氧氣的環境，將一五氧化二釩靶材及一鈷靶材設置在該腔體進行射頻共濺鍍處理，以在該基板上形成一層電致變色離子儲存膜。

S02

第一圖



I832093

【發明摘要】

【中文發明名稱】 電致變色離子儲存膜的製備方法

【中文】

一種電致變色離子儲存膜的製備方法包含：將一五氧化二釩靶材及一鈷靶材設置在包含一氬氣及一氧氣的環境中進行射頻共濺鍍處理，以在一基板上形成一層電致變色離子儲存膜，其中，該環境的壓力控制在 5×10^{-3} torr，該氬氣與該氧氣的含量比例控制在一範圍，且該五氧化二釩靶材的射頻功率控制在一第一功率，該鈷靶材的射頻功率控制在一第二功率，該第二功率比該第一功率的比值介於0.158至0.175之間，使該電致變色離子儲存膜的色彩對比及變色速率改善、優化。

【指定代表圖】 第一圖

【代表圖之符號簡單說明】

S01:清洗步驟

S02射頻共濺鍍步驟

【發明說明書】

【中文發明名稱】 電致變色離子儲存膜的製備方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種電致變色離子儲存膜的製備方法，尤指利用摻雜鈷於五氧化二鈮薄膜的電致變色離子儲存膜的製備方法。

【先前技術】

【0002】 電致變色裝置(electrochromic device)的應用相當廣泛，例如應用於非發光的資訊顯示器(non-emissive information displays)、節能智慧窗、汽車天窗，及防眩光後視鏡等等中。以往的電致變色裝置由上而下包含一片玻璃基板、一層透明導電層、一層電致變色層、一層電解質層、一層離子儲存層、一層透明導電層，及一片玻璃基板。

【0003】 其中，五氧化二鈮的薄膜具有半導體特性，離子和電子傳導的混合導電材料，因此可以作為鋰離子電池陰極材料和電致變色材料，結構方面屬於層狀結構，有利於離子傳輸，具有較好的鋰離子注入、脫出可逆性，這使得五氧化二鈮可以作為許多碱金屬離子、有機複合物和聚合物等的嵌入主體，從中判斷五氧化二鈮薄膜可能適合做為離子儲存層的優異材料，但五氧化二鈮的薄膜也存在著幾個缺點，如較差的色彩對比和低變色速率。

【發明內容】

【0004】 爰此，本發明人為使利用五氧化二鈮的薄膜製備的離子儲存層提升其色彩對比及著色速率，而提出一種電致變色離子儲存膜的製備方法。

【0005】 該電致變色離子儲存膜的製備方法包含一射頻共濺鍍步驟。

【0006】 該射頻共濺鍍步驟為將一五氧化二釩靶材及一鈷靶材設置在包含一氬氣及一氧氣的環境中進行射頻共濺鍍處理，以在一基板上形成一層電致變色離子儲存膜，其中，該環境的壓力控制在 5×10^{-3} torr，該氬氣與該氧氣的含量比例控制在一範圍，且該五氧化二釩靶材的射頻功率控制在一第一功率，該鈷靶材的射頻功率控制在一第二功率，該第二功率比該第一功率的比值介於0.158至0.175之間。

【0007】 進一步，該第一功率為120W，該第二功率介於19W至21W之間。

【0008】 進一步，該範圍為該氧氣佔該氬氣與該氧氣形成總量的8.65%至9.55%之間。

【0009】 進一步，該基板為一氧化銻錫玻璃。

【0010】 進一步，該環境的壓力控制在 5×10^{-3} torr之前，先使用一機械幫浦抽氣至該環境的壓力為 4×10^{-2} torr後，再用一高真空油式擴散幫浦抽氣至該環境的壓力至 5×10^{-5} torr，接著通入該氬氣及該氧氣，使該環境的壓力控制在 5×10^{-3} torr。

【0011】 進一步，該電致變色離子儲存膜的製備方法在該射頻共濺鍍步驟之前還包含一清洗步驟，該清洗步驟為將該基板浸泡於一丙酮溶液中以超音波震盪5分鐘，再將該基板浸泡於純水中以超音波震盪5分鐘，接著再將該基板浸泡於一異丙醇溶液中以超音波震盪5分鐘，再將該基板浸泡於純水中以超音波震盪5分鐘，最後再以高壓氮氣迅速將該基板吹乾。

【0012】 根據上述技術特徵可達成以下功效：

【0013】 1.在該電致變色離子儲存膜的製備方法藉由調整該五氧化二釩靶材的射頻功率於該第一功率，該鈷靶材的射頻功率於該第二功率，及該第二

功率比該第一功率的比值介於0.158至0.175之間，以控制摻雜鈷於五氧化二釩薄膜的量，相較於未摻雜鈷的五氧化二釩薄膜，該電致變色離子儲存膜的色彩對比及變色速率，確實受到改善、優化。

【0014】 2.藉由調整該氧氣佔該氬氣與該氧氣總工作氣體的含量至8.65 %至9.55 %之間，讓該電致變色離子儲存膜的色彩對比及變色速率也受到改善。

【圖式簡單說明】

【0015】

[第一圖]是一流程圖，說明本發明電致變色離子儲存膜的製備方法的一實施例。

[第二圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在五氧化二釩靶材的射頻功率控制在120 W，鈷靶材射頻功率控制在0 W時的狀態下的穿透率差值。

[第三圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在五氧化二釩靶材的射頻功率控制在120 W，鈷靶材射頻功率控制在10 W時的狀態下的穿透率差值。

[第四圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在五氧化二釩靶材的射頻功率控制在120 W，鈷靶材射頻功率控制在20 W時的狀態下的穿透率差值。

[第五圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在五氧化二釩靶材的射頻功率控制在120 W，鈷靶材射頻功率控制在30 W時的狀態下的穿透率差值。

[第六圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在五氧化二釩靶材的射頻功率控制在120 W，鈷靶材射頻功率控制在50 W時的狀態下的穿透率差值。

[第七圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在五氧化二釩靶材的射頻功率控制在120 W，鈷靶材射頻功率控制在70 W時的狀態下的穿透率差值。

[第八圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在五氧化二釩靶材的射頻功率控制在120 W，鈷靶材射頻功率控制在90 W時的狀態下的穿透率差值。

[第九圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在五氧化二釩靶材的射頻功率控制在120 W，鈷靶材射頻功率控制在110 W時的狀態下的穿透率差值。

[第十圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在五氧化二釩靶材的射頻功率控制在120 W，鈷靶材射頻功率控制在120 W時的狀態下的穿透率差值。

[第十一圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在五氧化二釩靶材的射頻功率控制在120 W，鈷靶材射頻功率控制在0 W時的狀態下，未進行氧化還原及進行氧化還原的穿透率。

[第十二圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在五氧化二釩靶材的射頻功率控制在120 W，鈷靶材射頻功率控制在20 W時的狀態下，未進行氧化還原及進行氧化還原的穿透率。

[第十三圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在五氧化二釩靶材的射頻功率控制在120 W，鈷靶材射頻功率控制在90 W時的狀態下，未進行氧化還原及進行氧化還原的穿透率。

[第十四圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在鈷靶材射頻功率控制與變色速率的關係。

[第十五圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在氧含量控制在4.76 %時的狀態下的穿透率差值。

[第十六圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在氧含量控制在6.25 %時的狀態下的穿透率差值。

[第十七圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在氧含量控制在9.09 %時的狀態下的穿透率差值。

[第十八圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在氧含量控制在16.67%時的狀態下的穿透率差值。

[第十九圖]是一實驗圖，說明該電致變色離子儲存膜的製備在氧含量控制與變色速率的關係。

【實施方式】

【0016】 綜合上述技術特徵，本發明電致變色離子儲存膜的製備方法的主要功效將可於下述實施例清楚呈現。

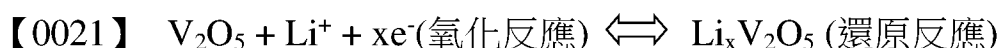
【0017】 參閱第一圖，本發明電致變色離子儲存膜的製備方法的一實施例，該電致變色離子儲存膜的製備方法包含一清洗步驟S01及一射頻共濺鍍步驟S02。

【0018】 該清洗步驟S01為將一基板浸泡於一丙酮溶液中以超音波震盪5分鐘，以除去該基板表面的油脂及有機物，再將該基板浸泡於純水中以超音波震盪5分鐘，以除去該基板殘留的該丙酮溶液，接著再將該基板浸泡於一異丙醇溶液中以超音波震盪5分鐘，再將該基板浸泡於純水中以超音波震盪5分鐘，最後再以高壓氮氣迅速將該基板吹乾。在本例中，該基板為一氧化銻錫玻璃。

【0019】 該射頻共濺鍍步驟S02為先將該基板設置在一腔體內，該腔體先使用一機械幫浦抽氣至環境壓力為 4×10^{-2} torr後，再用一高真空油式擴散幫浦抽氣至環境壓力至 5×10^{-5} torr，接著通入工作氣體一氬氣及一氧氣，使該環境的壓力控制在 5×10^{-3} torr，該氧氣佔該氬氣與該氧氣形成總量的8.65%至9.55%之間，最佳為9.1%，在本例中，該氬氣流量固定為22.0 sccm，該氧氣流量固定為2.2 sccm。將一五氧化二釩靶材及一鈷靶材設置在該腔體內進行射頻共濺鍍處理，以在該基板上形成一層電致變色離子儲存膜，該五氧化二釩靶材的射頻功

率控制在一第一功率，該鈷靶材的射頻功率控制在一第二功率，該第二功率比該第一功率的比值介於0.158至0.175之間。在本例中，該第一功率為120 W，該第二功率在19 W至21 W之間，最佳為20 W

【0020】 該電致變色離子儲存膜在施加電壓進行還原變色(著色)時，電解液的鋰離子(Li⁺)與電子遷入該電致變色離子儲存膜中，使該電致變色離子儲存膜形成Li_xV₂O₅，而該電致變色離子儲存膜的五氧化二釩從V⁵⁺還原成V⁴⁺。該電致變色離子儲存膜在施加電壓進行氧化變色(去色)時，原本在該電致變色離子儲存膜中的鋰離子與電子就會遷出回到電解液體之中，使五氧化二釩薄膜從V⁴⁺再氧化成V⁵⁺。反應式如下。



【0022】 發明人針對調整該鈷靶材的射頻功率進行多組實驗，證實摻雜鈷於五氧化二釩薄膜，確實會影響該電致變色離子儲存膜的色彩對比及變色速率。

【0023】 參閱第二圖至第十圖及表一，該腔體先抽氣至環境壓力至5x10⁻⁵ torr，在通入該氬氣流量固定為22.0 sccm，該氧氣流量固定為2.2 sccm，使該腔體的壓力控制在5x10⁻³ torr，該五氧化二釩靶材的射頻功率固定控制在120 W，該鈷靶材的射頻功率控制在0 W、10 W、20 W、30 W、50 W、70 W、90 W、110 W、120 W等9種狀態，且經過3小時沉積該電致變色離子儲存膜，總共產生9個試片。

【0024】 將該9個試片使用紫外光-可見光光譜儀(SEMSO-3000 光電化學同步量測系統)進行量測，量測該等試片分別在三個可見光波長550nm、600nm、650 nm的光穿透率，以穿透率差值表示變色的變化範圍。該等試片在進行著色

的過程，會使穿透率降低，若進行去色的過程，會使穿透率增加，因此穿透率差值越大表示變色的變化範圍越明顯。穿透率差的公式如下所示。其中 ΔT 表示穿透率差值， T_{bleach} 表示去色的穿透率， T_{color} 表示著色的穿透率。

$$\text{【0025】 } \Delta T = T_{\text{bleach}} - T_{\text{color}}$$

【0026】 從實驗可看出在該鈷靶材的射頻功率控制在10 W、20 W、30 W時，變色的變化範圍有明顯的變化，但是，當該鈷靶材的射頻功率控制在50 W時，在三個可見光波長550nm、600nm、650 nm的變化範圍明顯地縮小許多，而該鈷靶材的射頻功率控制在70 W後，其光譜變化範圍縮小地更多，當該鈷靶材的射頻功率在90 W~120 W的狀態時，其光譜變色穿透率基本就沒有了變化。因此，將鈷少量的摻雜在五氧化二釩薄膜，使變色範圍發生變化，但是過量的摻雜會使得五氧化二釩薄膜喪失變色機能，但該鈷靶材的射頻功率控制在20 W時，該電致變色離子儲存膜導致的鋰離子遷移都是變色效果中最佳的，即穿透率差值的範圍是所有條件中最佳。

【0027】 配合參閱第十一圖至第十三圖，將該9個試片使用紫外光-可見光光譜儀(SEMSO-3000 光電化學同步量測系統)進行量測，量測該等試片分別在全光譜波長的光穿透率，及施加於每一試片進行還原變色(著色)與氧化變色(去色)的電壓分別為-3.0 V與+3.0 V下的光穿透率，該等試片在全光譜變化範圍的變化與三個可見光波長550nm、600nm、650 nm的變化範圍的變化類似，即該鈷靶材的射頻功率控制在20 W時，該電致變色離子儲存膜導致的鋰離子遷移也是變色效果中最佳的，即穿透率的變化是所有條件中最佳，本案只揭示該鈷靶材的射頻功率控制在0 W、20 W、90 W。

表一

第7頁，共 10 頁(發明說明書)

可見光波長 (nm)的光穿 透率差值 (ΔT)/鈷靶材 的射頻功率	0 W	10 W	20 W	30 W	50 W	70 W	90 W	110 W	120 W
550 nm $\Delta T(\%)$	6.47	9.08	13.86	9.4	2.01	2.07	0.91	0.21	0.04
600 nm $\Delta T(\%)$	10.51	10.97	15.78	10.11	3.14	2.28	0.46	0.08	0.14
650 nm $\Delta T(\%)$	15.49	14.12	19.21	10.10	2.66	3.05	1.22	0.17	0.09

【0028】 參閱第十四圖，發明人進一步對這9種試片進行著色及去色過程，一樣施加於每一試片進行還原變色(著色)與氧化變色(去色)的電壓分別為-3.0 V與+3.0 V。在該鈷靶材的射頻功率控制在20 W時，該電致變色離子儲存膜的著色速率及去色速率都是最快的。

【0029】 發明人針對調整該氧氣佔整體氣體之含量進行多組實驗，證實調整氧含量亦會影響該電致變色離子儲存膜的色彩對比及變色速率。

【0030】 參閱第十五圖至第十八圖及表二，該腔體先抽氣至環境壓力至 5×10^{-5} torr，在通入該氬氣流量固定為22.0 sccm，該氧氣流量控制在1.1 sccm、1.47 sccm、2.2 sccm、4.4 sccm等4種狀態，即該氧氣佔整體氣體之含量為4.76%、6.25%、9.1%、16.67%等4種狀態，使該腔體的壓力控制在 5×10^{-3} torr，該五氧化二鈮靶材的射頻功率固定控制在120 W，該鈷靶材的射頻功率控制在20W，且經過3小時沉積該電致變色離子儲存膜，總共產生4個試片。

【0031】 將該4個試片一樣使用紫外光-可見光光譜儀(SEMSO-3000 光電化學同步量測系統)進行量測，量測該等試片分別在三個可見光波長550 nm、600 nm、650 nm的光穿透率。從實驗可看出在射頻共濺鍍處理時，通入少量的氧氣

與氬氣混合成工作氣體，該電致變色離子儲存膜的光穿透率有一定程度上的改善，當工作氣體的含氧量百分比提升到9.09 %時，光穿透率與光穿透率差值得到了有效的改善，但是當工作氣體的含氧量百分比提升到了16.67 %時，光穿透率與光穿透率差值反而下降。因此，工作氣體的含氧量在9.09 %時，光穿透率差值範圍是所有條件中最佳。

表二

可見光波長 (nm)的光穿 透率差值 (ΔT)/氧含量 百分比	4.76 %	6.25%	9.09%	16.67%
550 nm ΔT (%)	8.47	8.53	13.86	5.82
600 nm ΔT (%)	7.39	7.73	15.78	6.21
650 nm ΔT (%)	6.24	5.91	18.60	4.42

【0032】 參閱第十九圖，發明人進一步對該4個試片進行著色及去色過程，施加於每一試片進行還原變色(著色)與氧化變色(去色)的電壓分別為-3.0 V與+3.0 V。在工作氣體的含氧量百分比為9.09 %時，該電致變色離子儲存膜的著色速率及去色速率都是最快的。

【0033】 綜上所述，在該電致變色離子儲存膜的製備方法藉由調整該五氧化二釩靶材的射頻功率於該第一功率，該鈷靶材的射頻功率於該第二功率，及該第二功率比該第一功率的比值介於0.158至0.175之間，以控制摻雜鈷於五氧化二釩薄膜的量，相較於未摻雜鈷的五氧化二釩薄膜，該電致變色離子儲存膜的色彩對比及變色速率，確實受到改善、優化，更藉由調整該氧氣佔該氬氣與

該氧氣總工作氣體的含量至8.65 %至9.55 %之間，讓該電致變色離子儲存膜的色彩對比及變色速率也受到改善。

【0034】 綜合上述實施例之說明，當可充分瞭解本發明之操作、使用及本發明產生之功效，惟以上所述實施例僅係為本發明之較佳實施例，當不能以此限定本發明實施之範圍，即依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作簡單的等效變化與修飾，皆屬本發明涵蓋之範圍內。

【符號說明】

【0035】

S01:清洗步驟

S02射頻共濺鍍步驟

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種電致變色離子儲存膜的製備方法，包含：

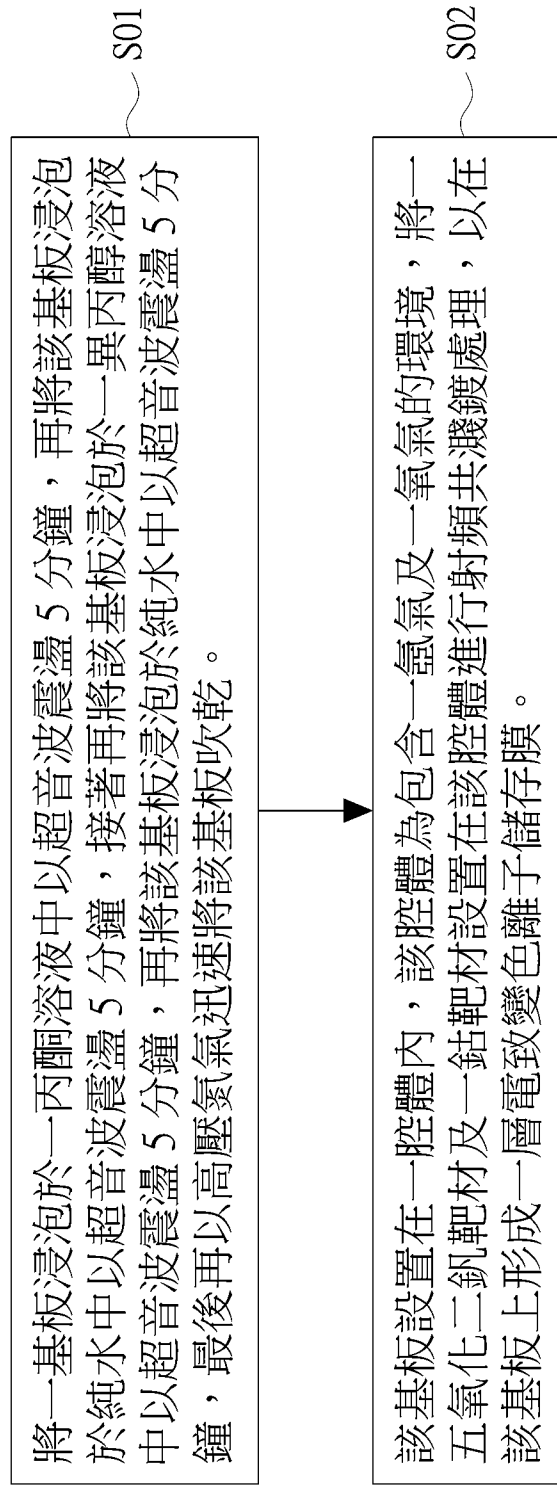
將一五氧化二釩靶材及一鈷靶材設置在包含一氬氣及一氧氣的環境中進行射頻共濺鍍處理，以在一基板上形成一層電致變色離子儲存膜，其中，該環境的壓力控制在 5×10^{-3} torr，該環境的壓力控制在 5×10^{-3} torr 之前，先使用一機械幫浦抽氣至該環境的壓力為 4×10^{-2} torr 後，再用一高真空油式擴散幫浦抽氣至該環境的壓力至 5×10^{-5} torr，接著通入該氬氣及該氧氣，使該環境的壓力控制在 5×10^{-3} torr，該氬氣與該氧氣的含量比例控制在一範圍，該範圍為該氧氣佔該氬氣與該氧氣形成總量的 8.65% 至 9.55% 之間，且該五氧化二釩靶材的射頻功率控制在一第一功率，該鈷靶材的射頻功率控制在一第二功率，該第二功率比該第一功率的比值介於 0.158 至 0.175 之間。

【請求項2】 如請求項1所述之電致變色離子儲存膜的製備方法，其中，該第一功率為120W，該第二功率介於19W至21W之間。

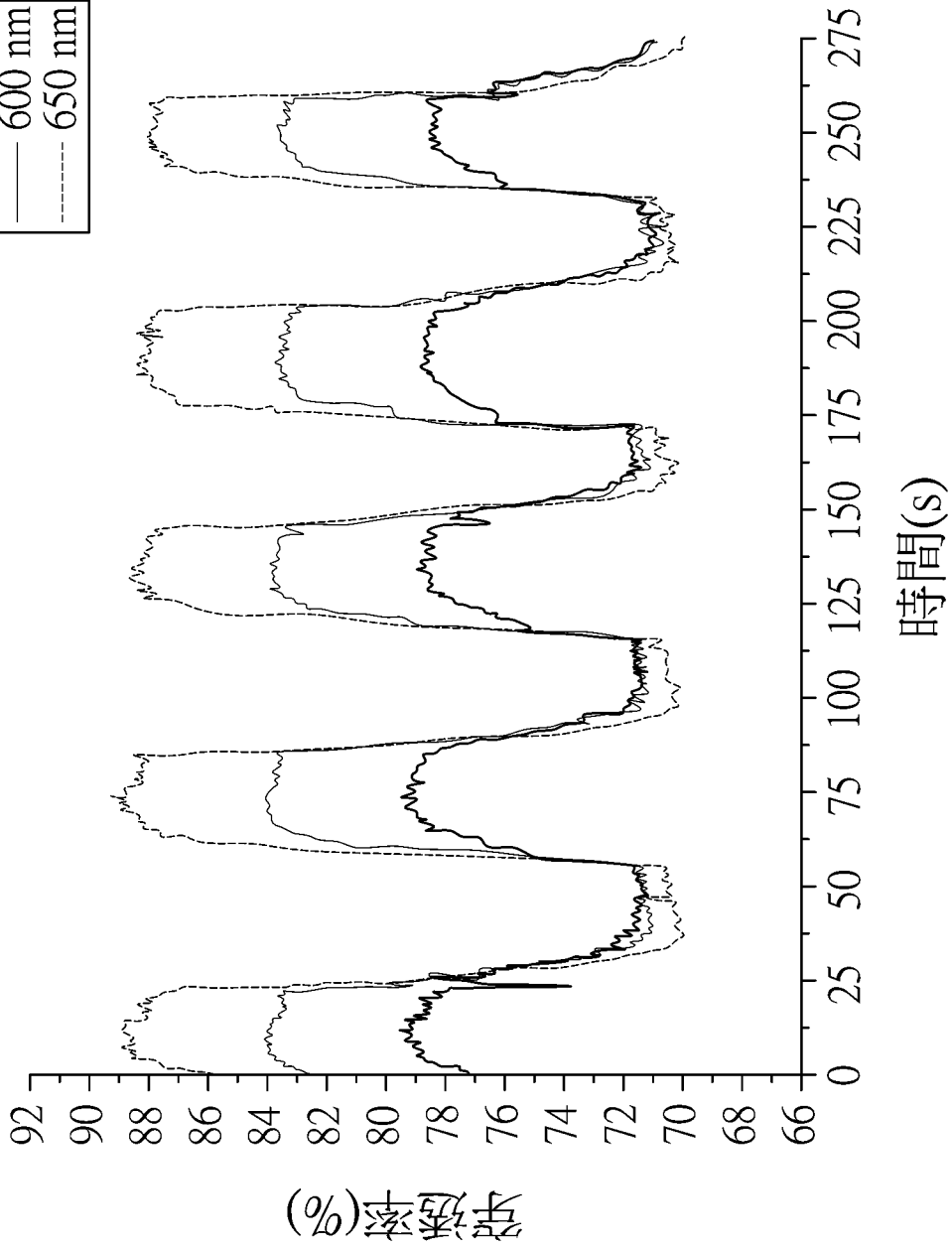
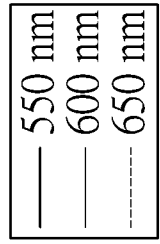
【請求項3】 如請求項1所述之電致變色離子儲存膜的製備方法，其中，該基板為一氧化銻錫玻璃。

【請求項4】 如請求項1所述之電致變色離子儲存膜的製備方法，在進行射頻共濺鍍處理之前還包含：將該基板浸泡於一丙酮溶液中以超音波震盪5分鐘，再將該基板浸泡於純水中以超音波震盪5分鐘，接著再將該基板浸泡於一異丙醇溶液中以超音波震盪5分鐘，再將該基板浸泡於純水中以超音波震盪5分鐘，最後再以高壓氮氣迅速將該基板吹乾。

【發明圖式】

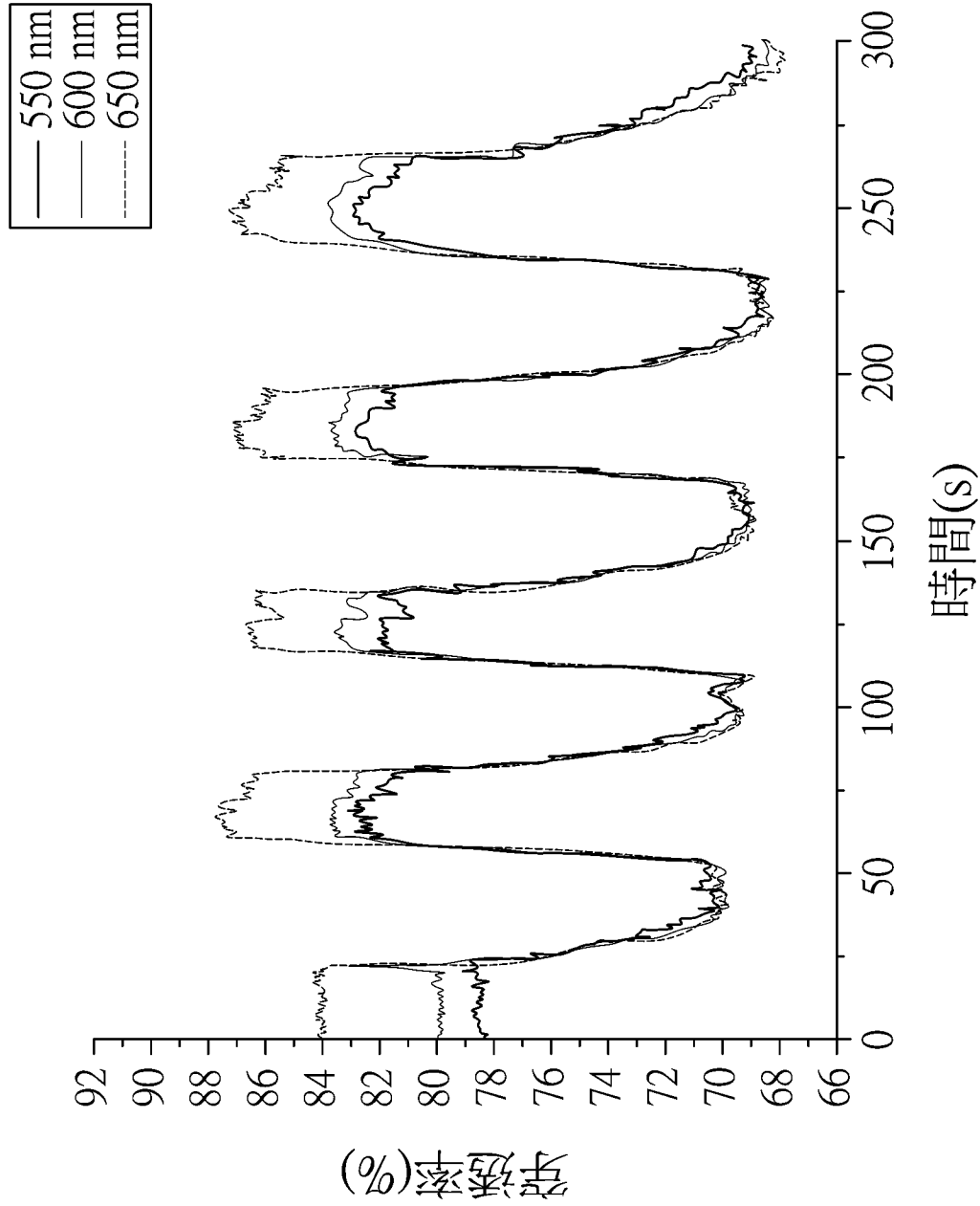


第一圖



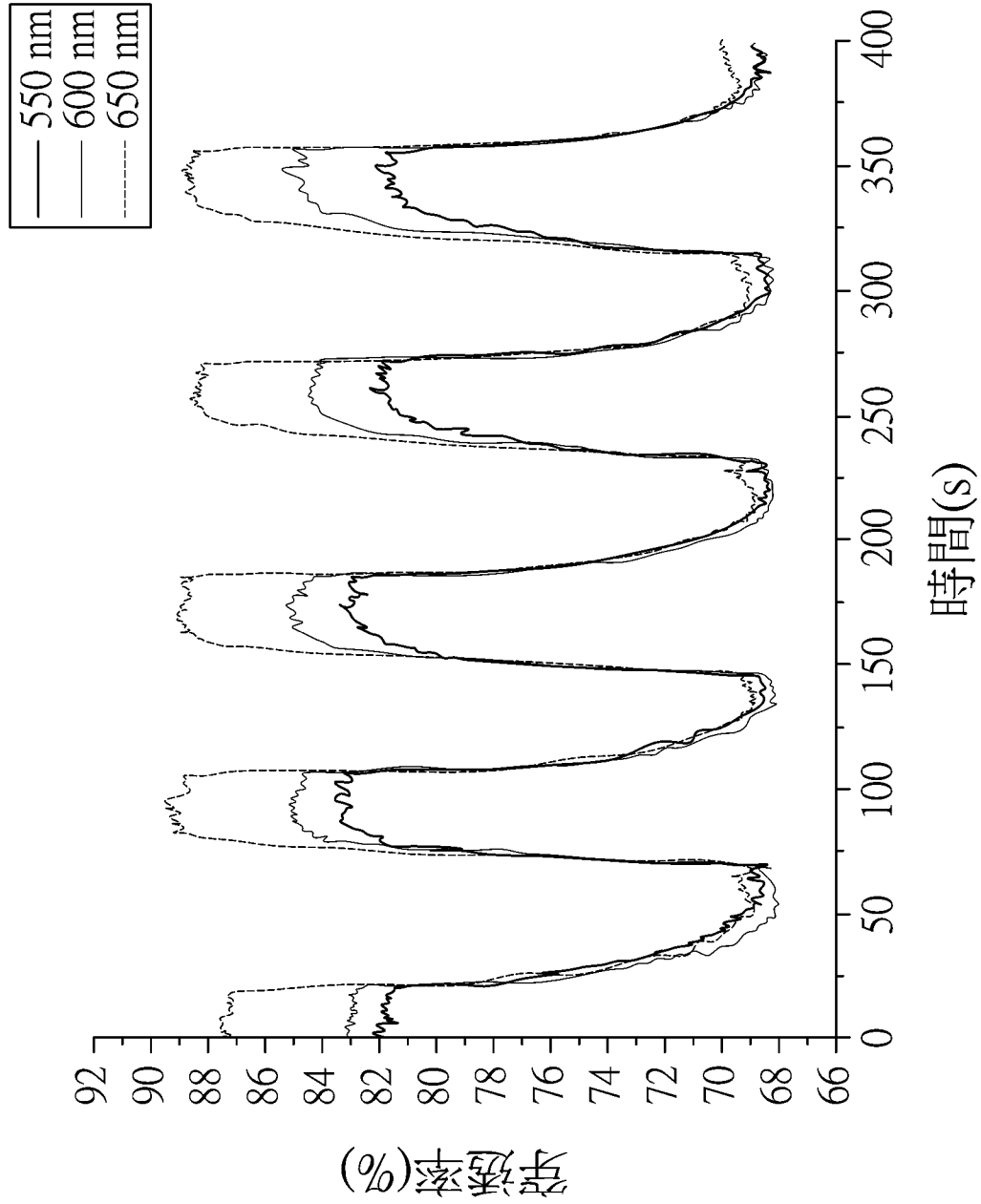
鈷靶材射頻功率為0W

第二圖



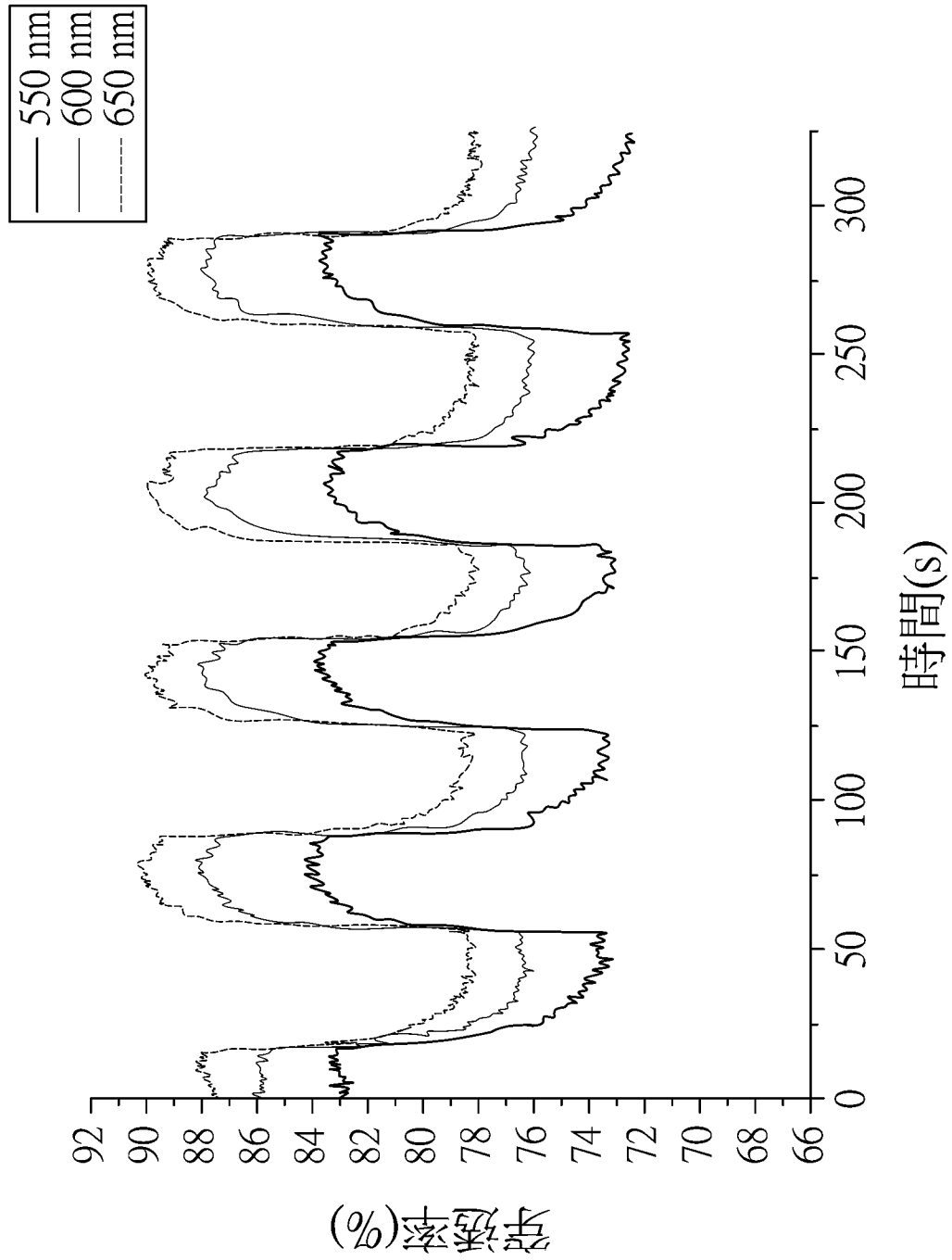
鈷靶材射頻功率為10W

第三圖



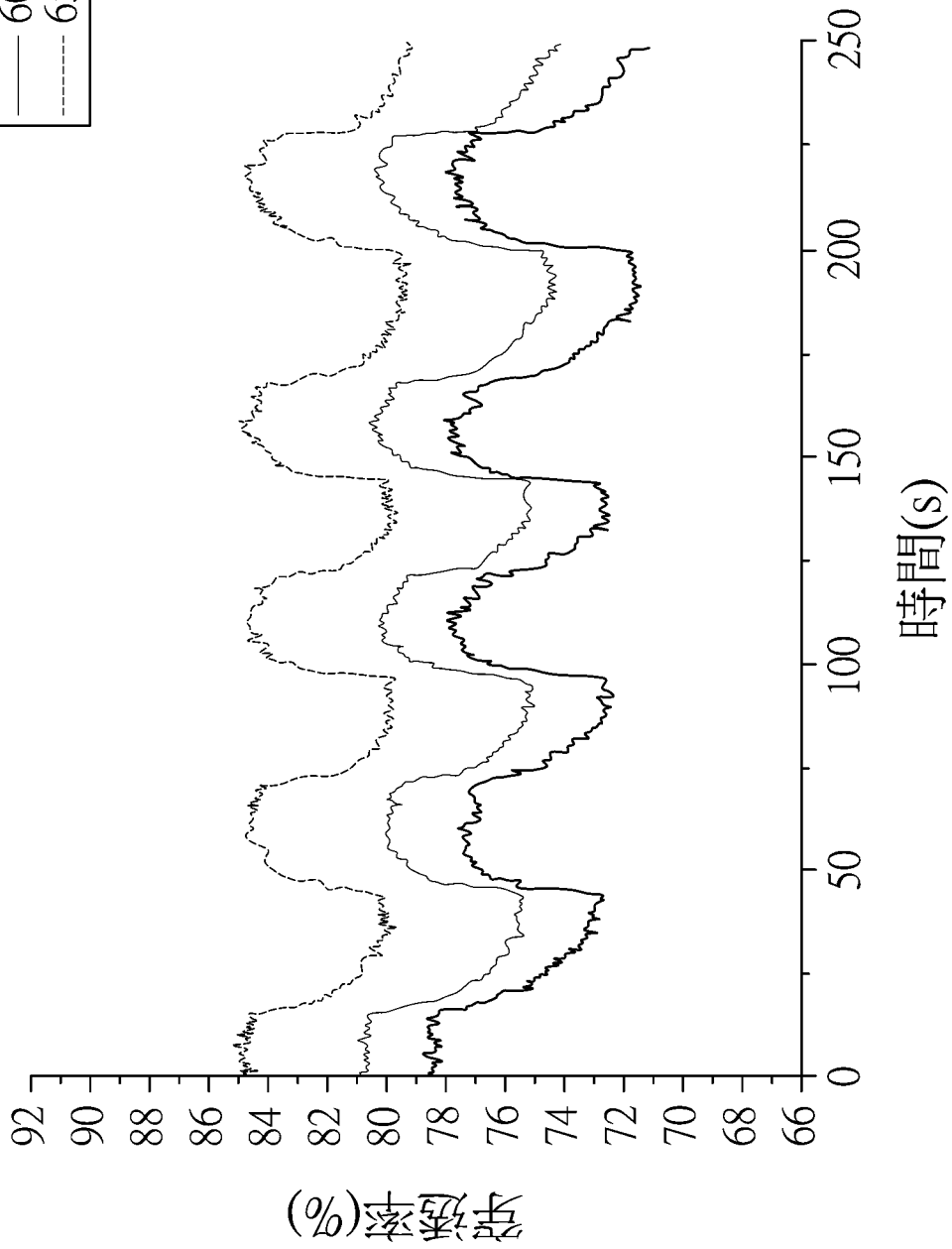
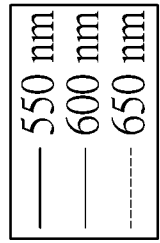
鈷靶材射頻功率為20W

第四圖



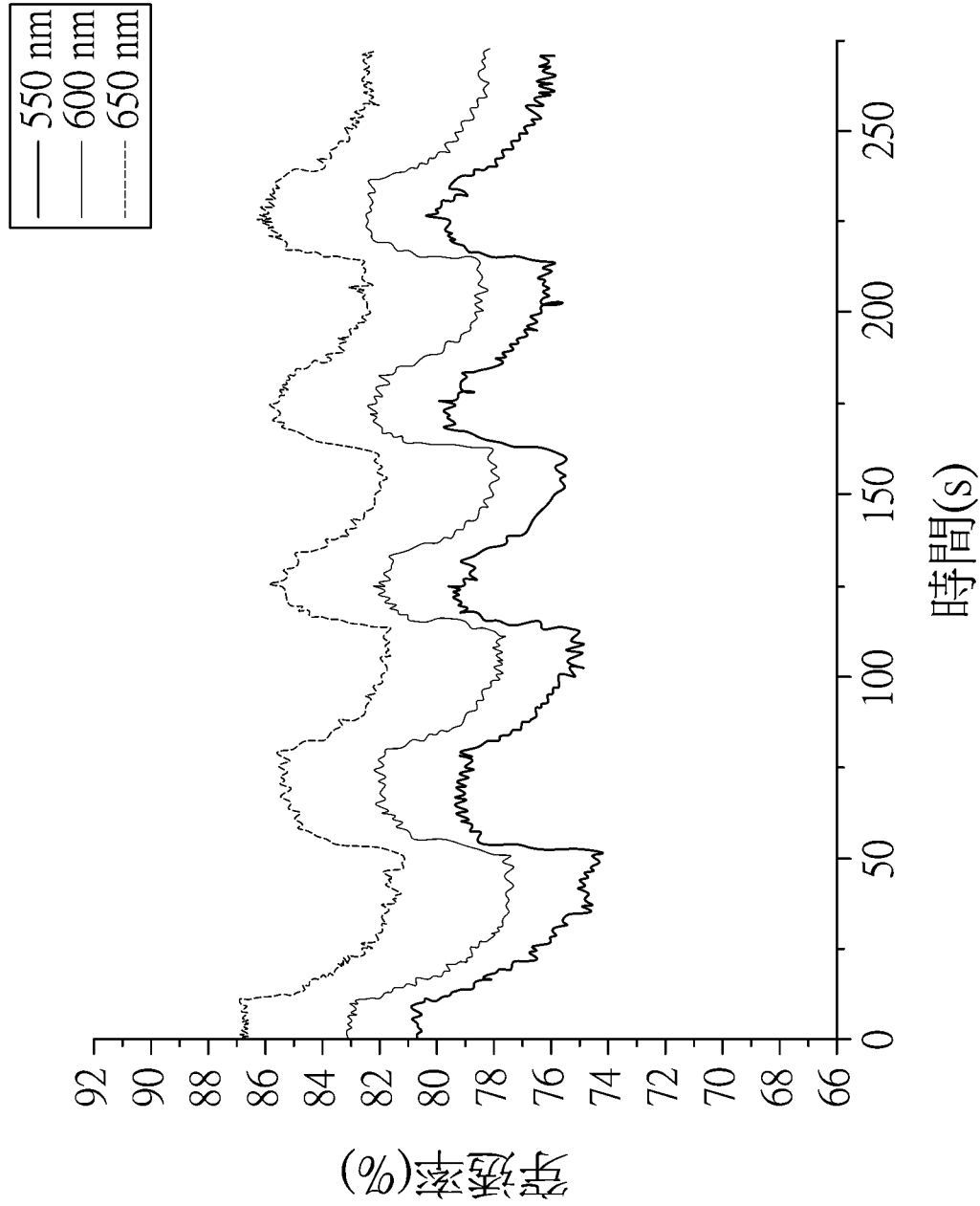
鈷靶材射頻功率為30W

第五圖



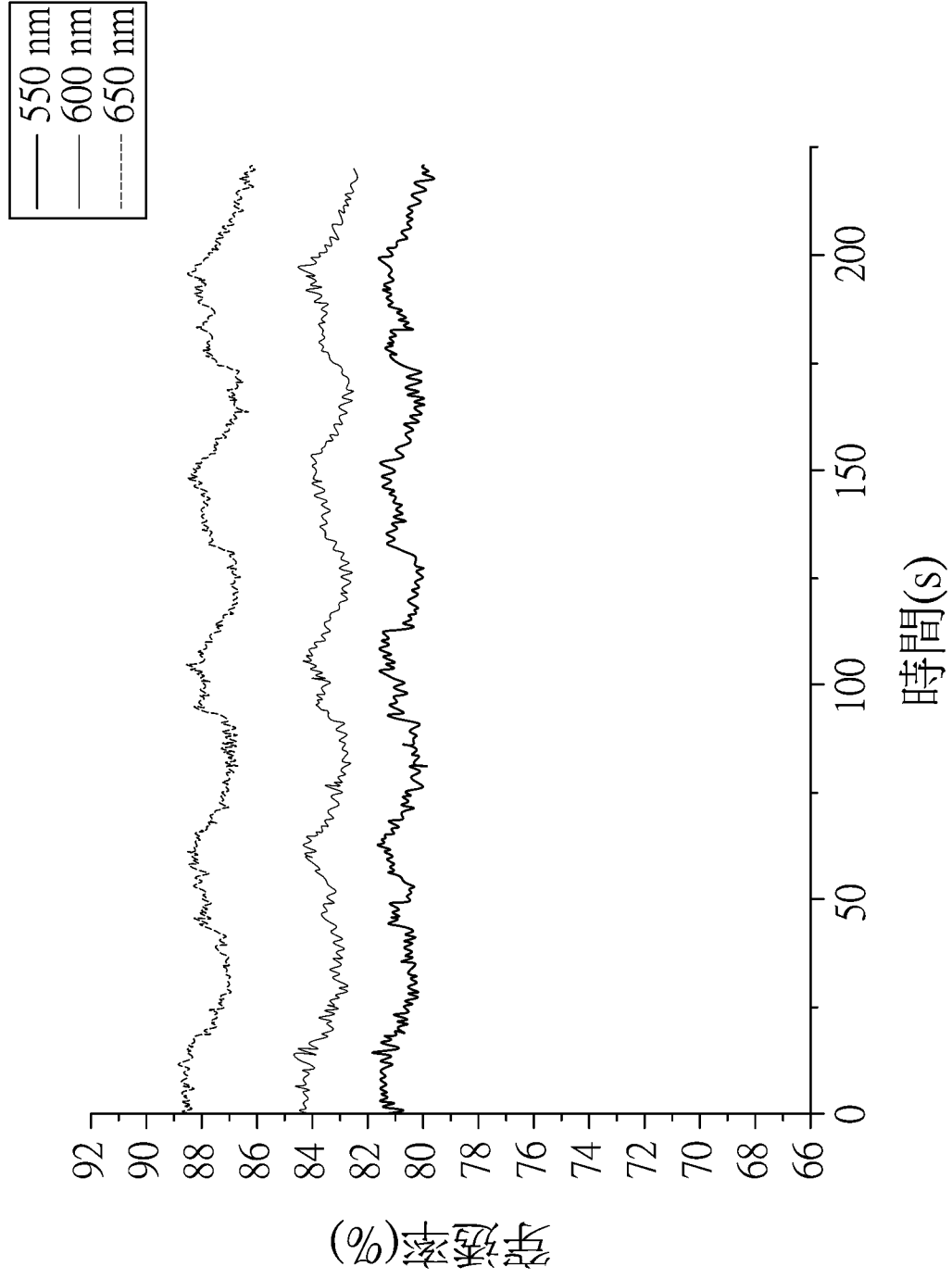
鈷靶材射頻功率為50W

第六圖



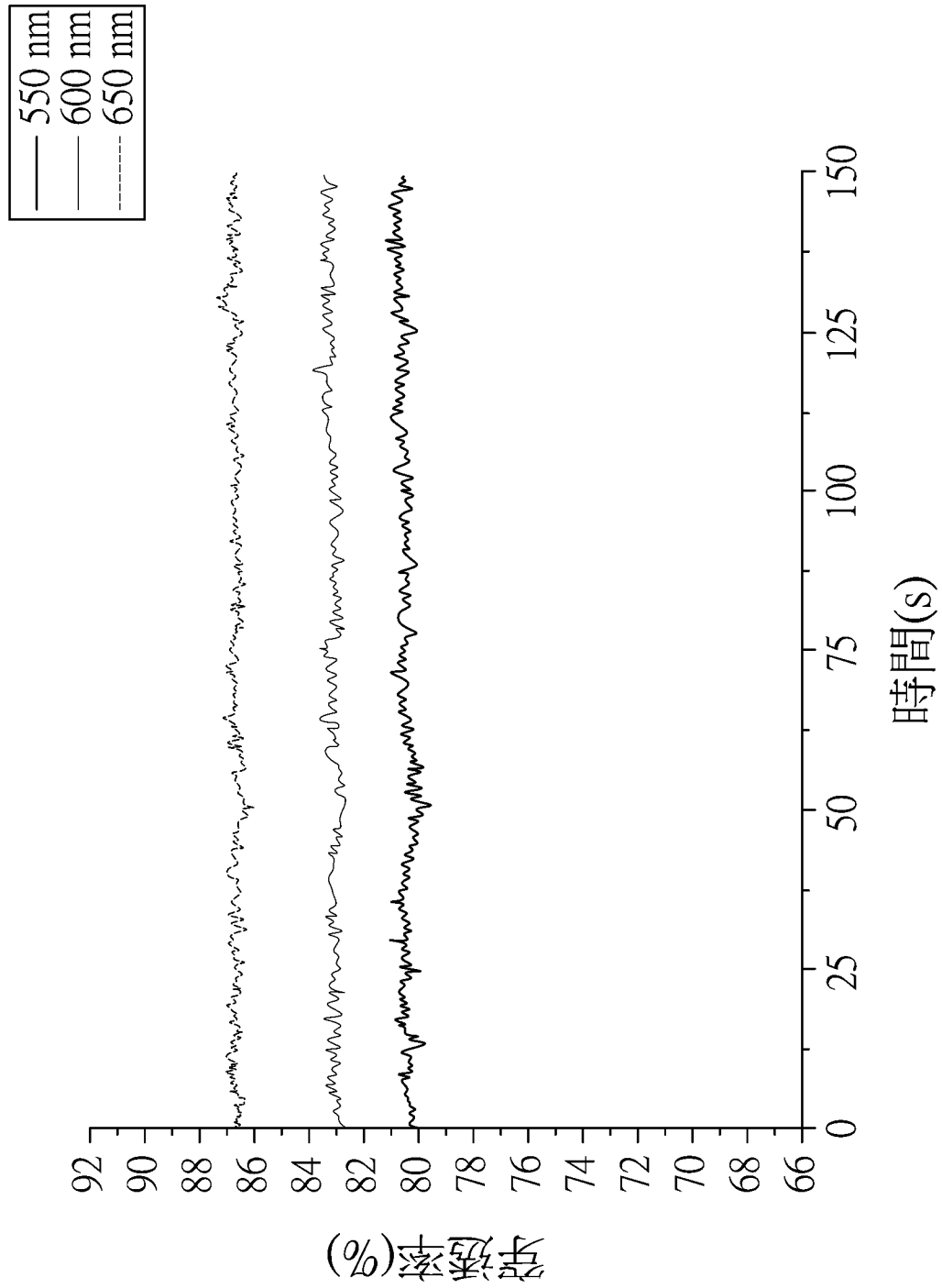
鈷靶材射頻功率為70W

第七圖



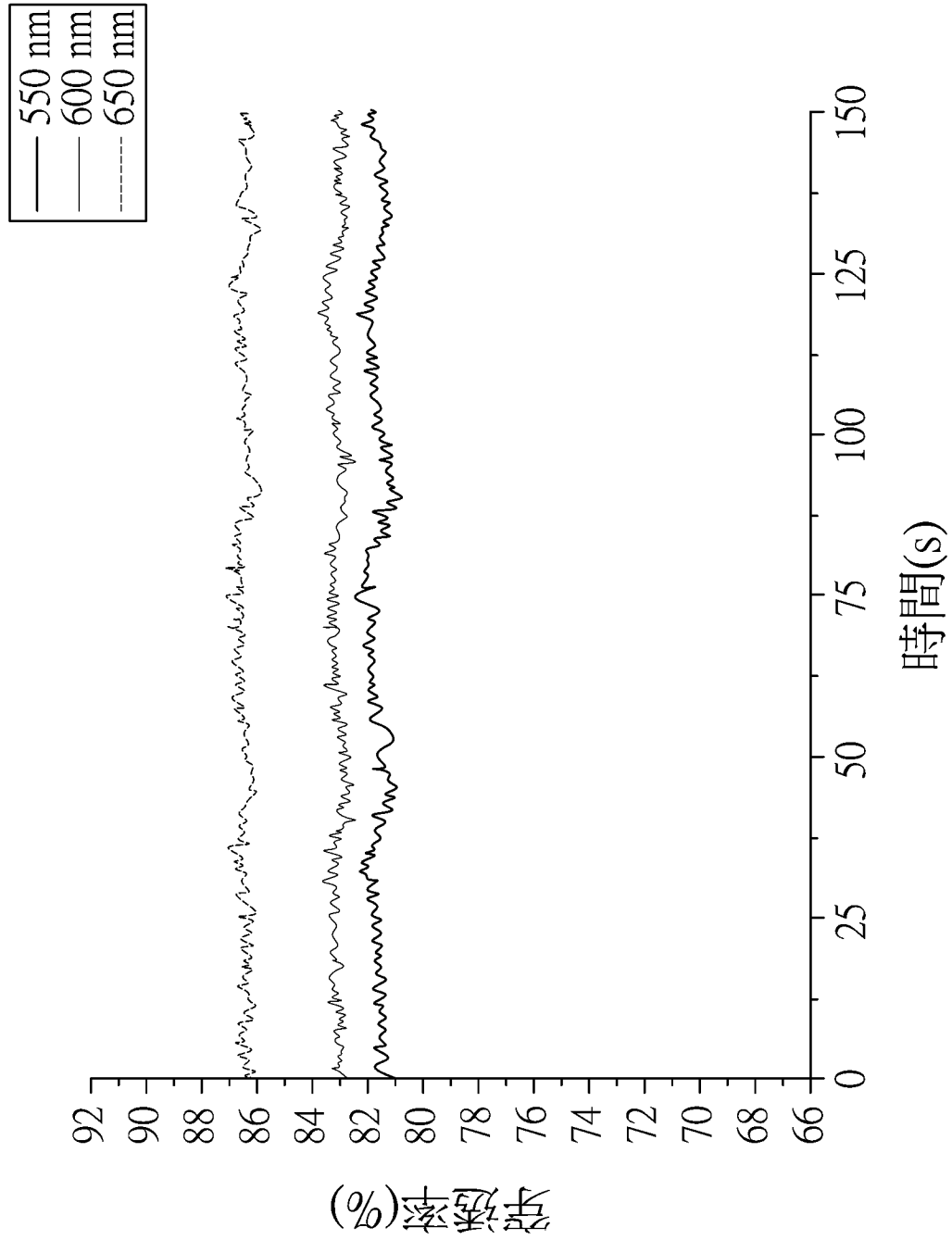
鈷靶材射頻功率為90W

第八圖



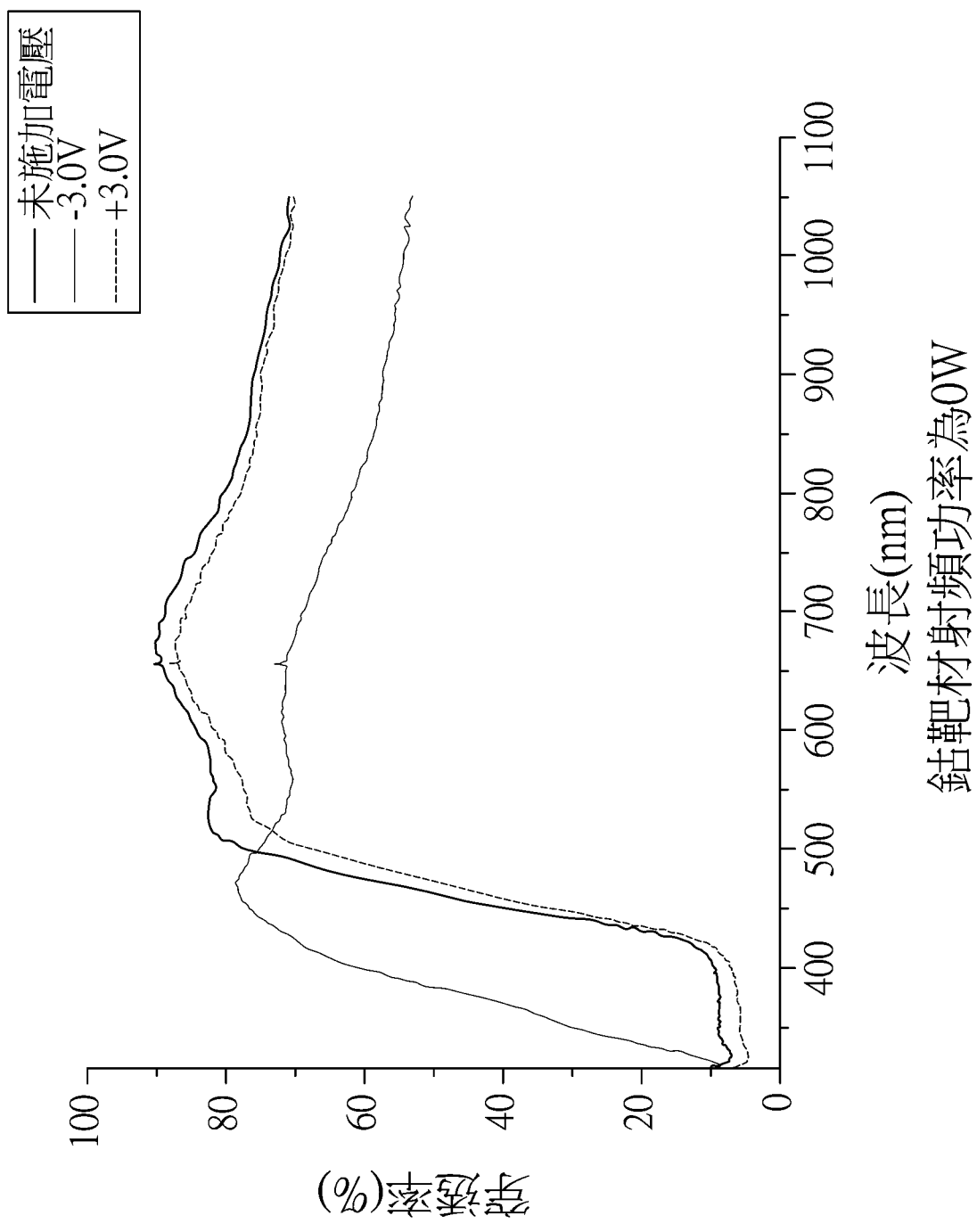
鈷靶材射頻功率為110W

第九圖

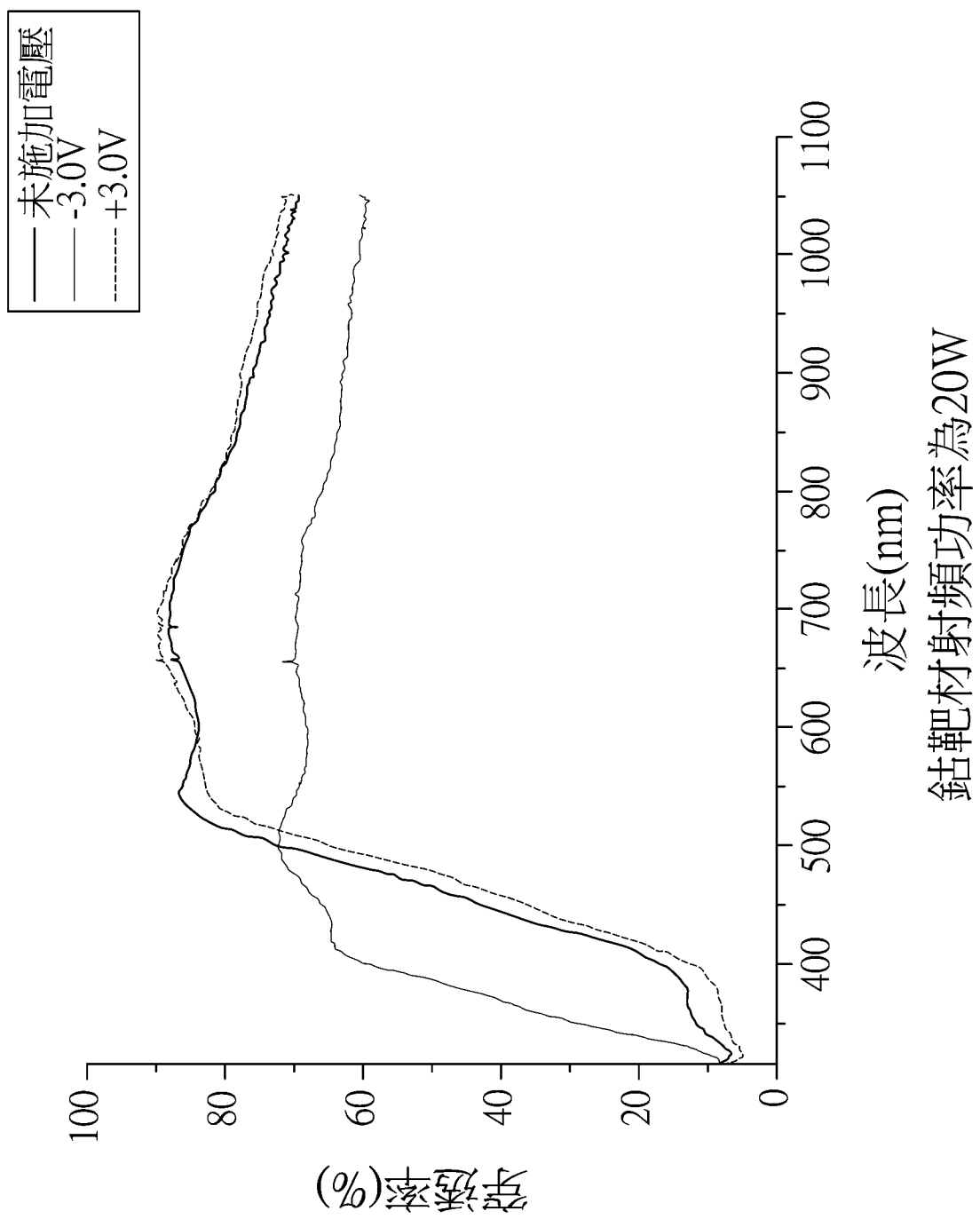


鈷靶材射頻功率為120W

第十圖

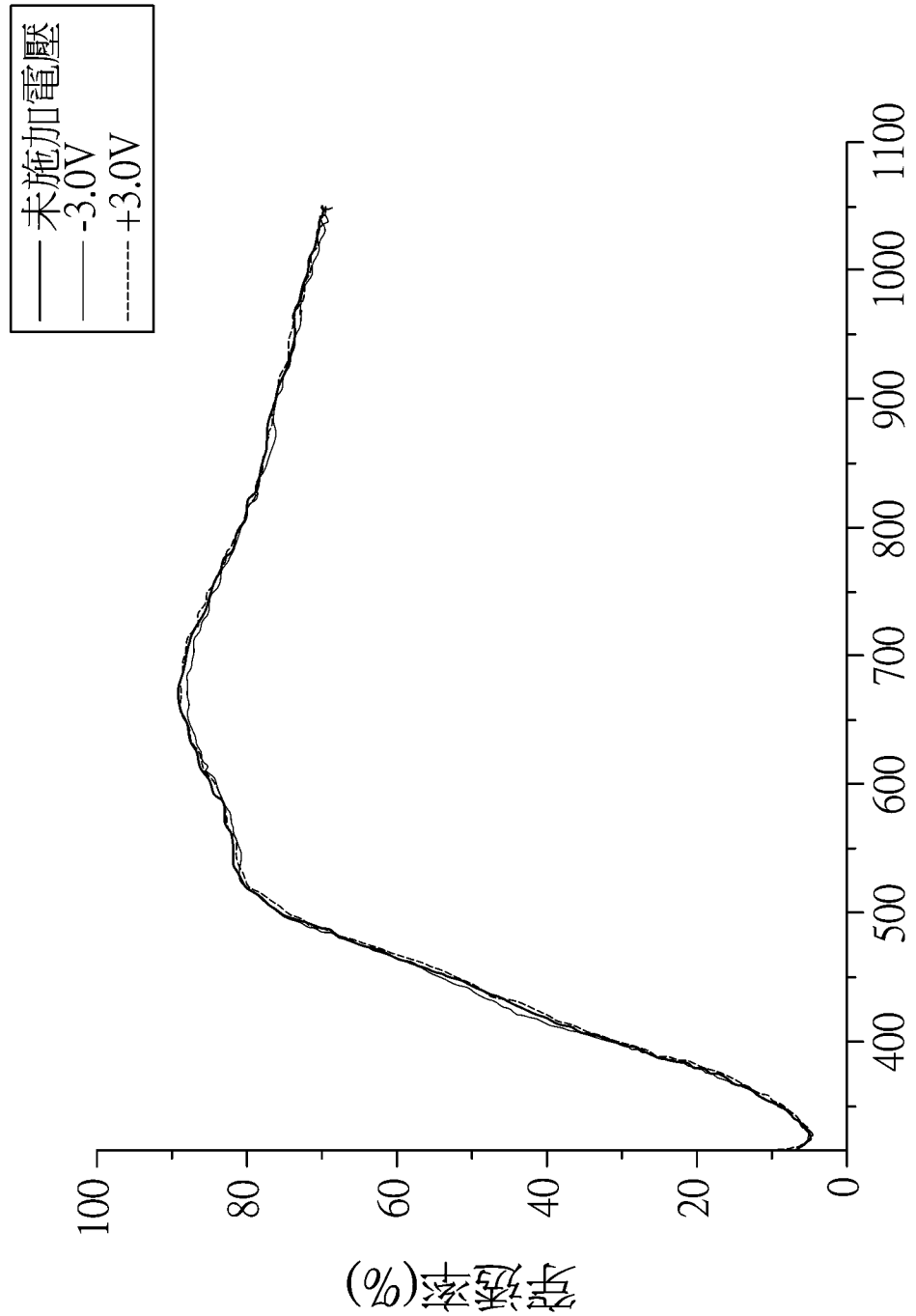


第十一圖



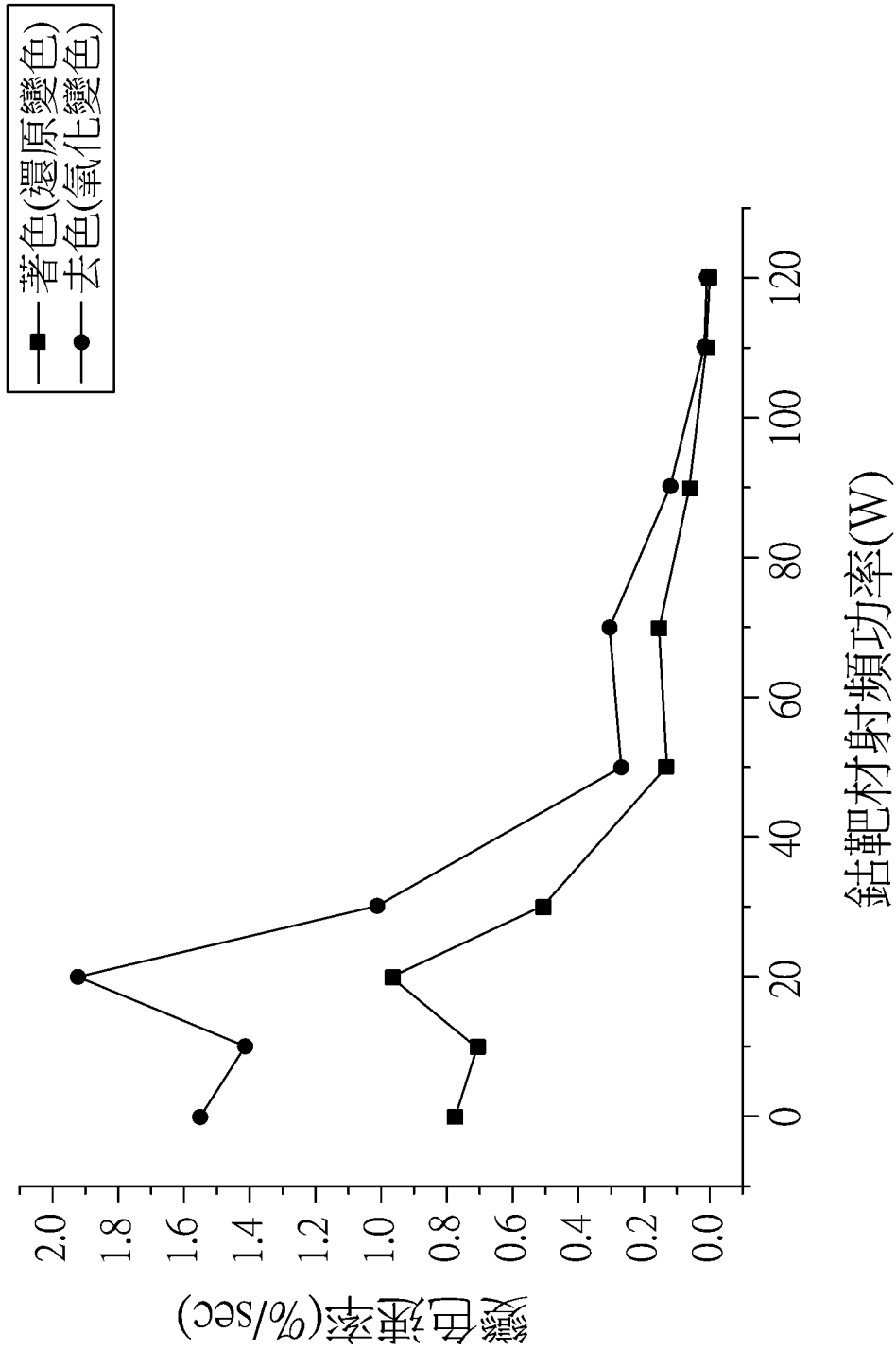
波長(nm)
鈷靶材射頻功率為20W

第十二圖

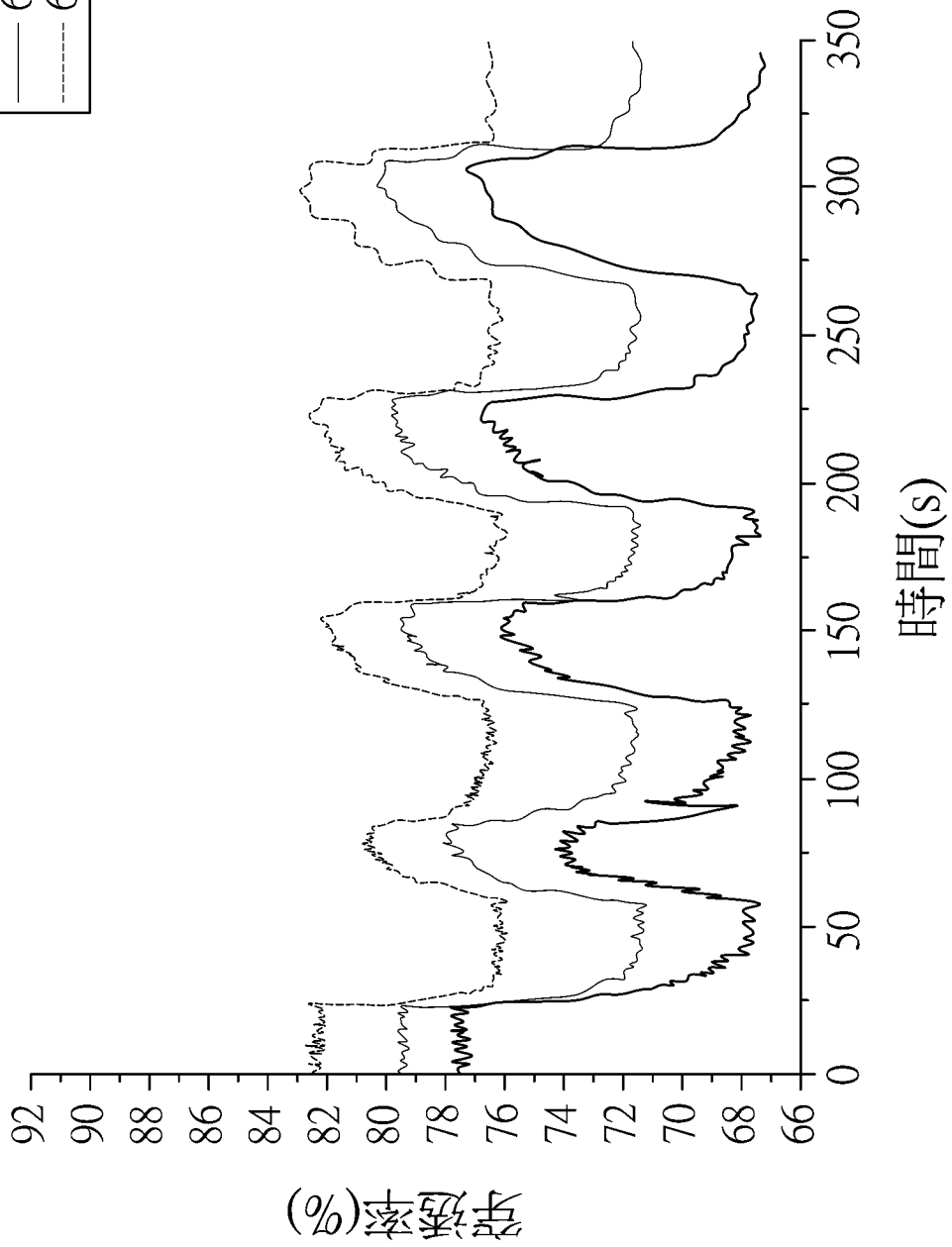
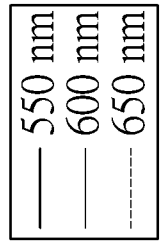


波長(nm)
鈷靶材射頻功率為90W

第十三圖

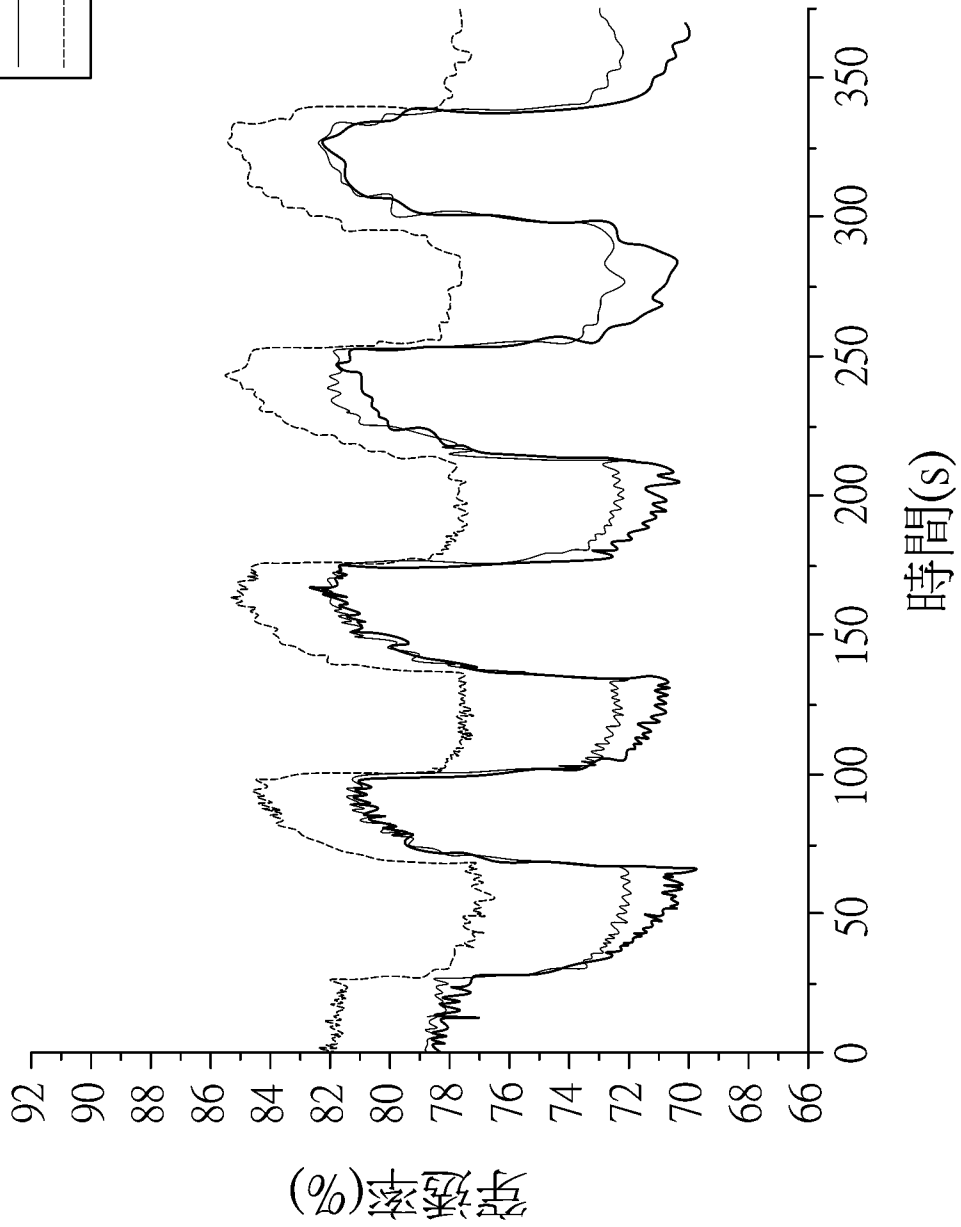
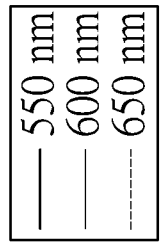


第十四圖



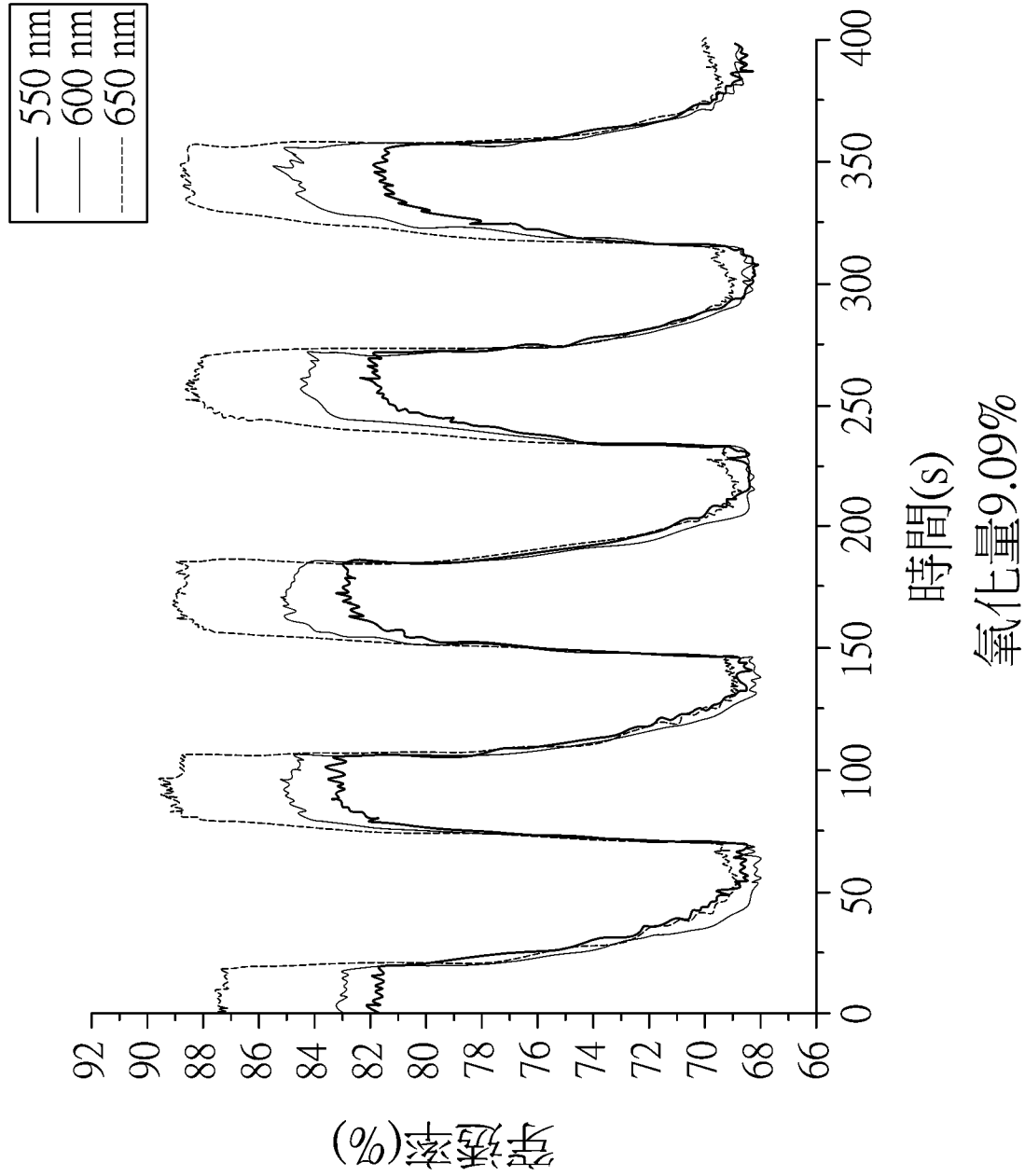
氧化量4.76%

第十五圖

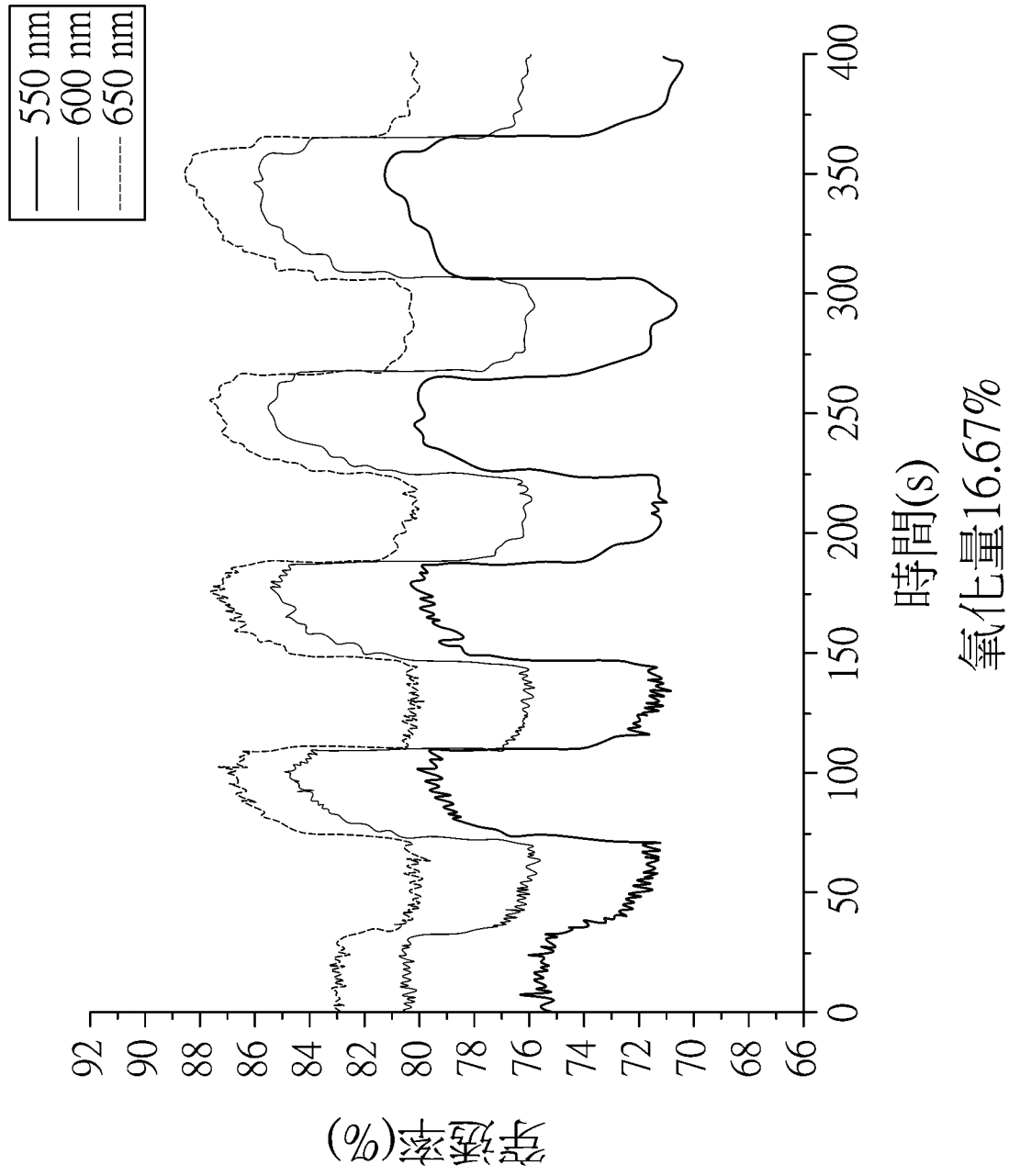


氧化量6.25%

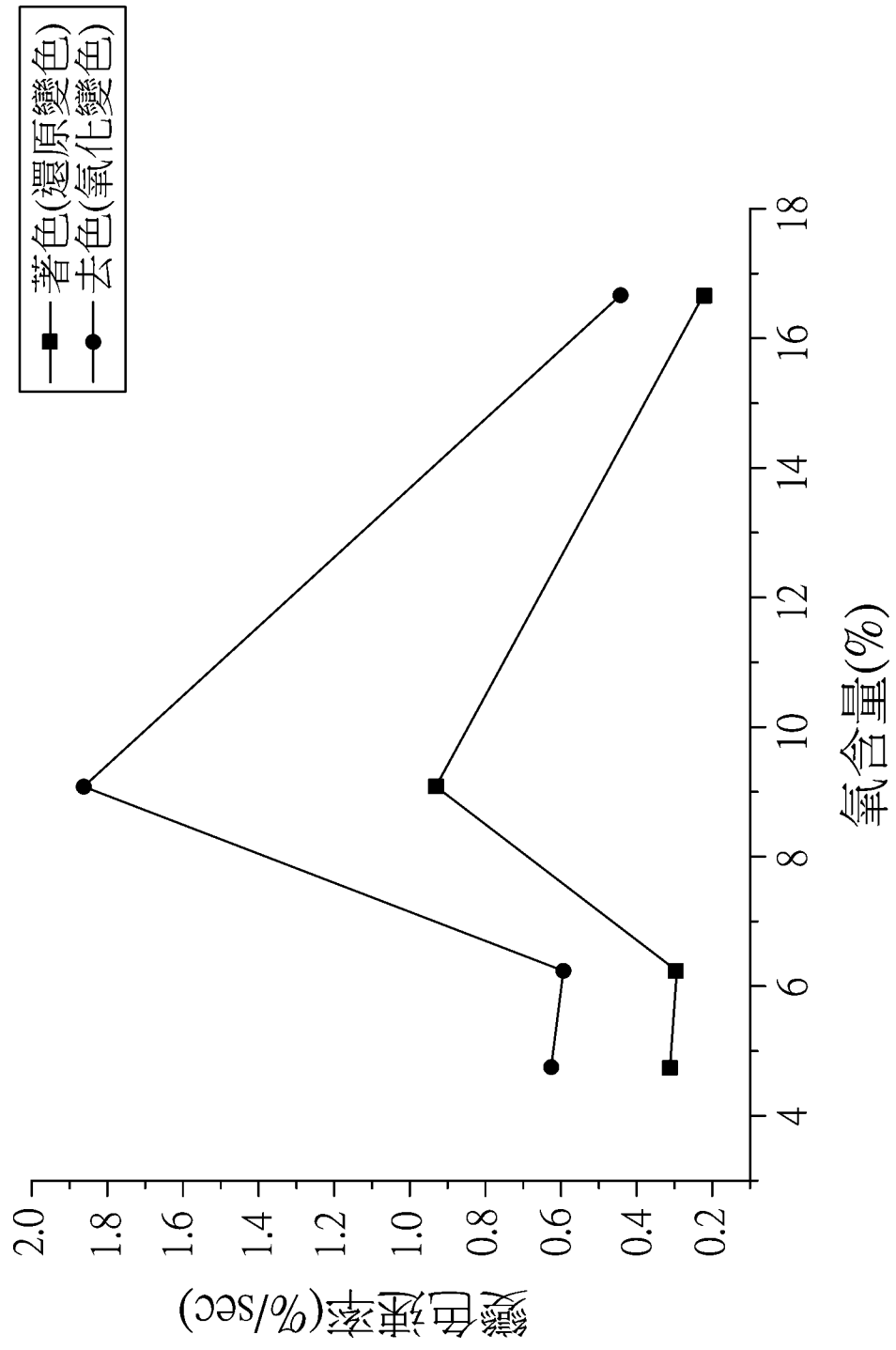
第十六圖



第十七圖



第十八圖



第十九圖