

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 764**

51 Int. Cl.:

**G02F 1/15** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2010 PCT/US2010/029455**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.10.2010 WO10120535**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2010 E 10764872 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2414890**

54 Título: **Fabricación de dispositivos electrocrómicos con bajo nivel de defectos**

30 Prioridad:

**31.03.2009 US 165484 P**  
**22.12.2009 US 645111**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.02.2018**

73 Titular/es:

**VIEW, INC. (100.0%)**  
**195 South Milpitas Boulevard**  
**Milpitas, CA 95035, US**

72 Inventor/es:

**KOZLOWSKI, MARK;**  
**KURMAN, ERIC;**  
**WANG, ZHONGCHUN;**  
**SCOBAY, MIKE;**  
**DIXON, JEREMY;**  
**PRADHAN, ANSHU y**  
**ROZBICKI, ROBERT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 654 764 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Fabricación de dispositivos electrocrómicos con bajo nivel de defectos

Antecedentes

- 5 La electrocromicidad es un fenómeno en el cual un material exhibe un cambio reversible mediado electroquímicamente en una propiedad óptica cuando se coloca en un estado electrónico diferente, típicamente al ser sometido a un cambio de voltaje. La propiedad óptica es típicamente una o más de color, transmitancia, absorbancia y reflectancia. Un material electrocrómico bien conocido, por ejemplo, es óxido de tungsteno ( $WO_3$ ). El óxido de tungsteno es un material electrocrómico catódico en el cual se presenta una transición de coloración, de transparente a azul, por reducción electroquímica.
- 10 Los materiales electrocrómicos pueden ser incorporados, por ejemplo, en ventanas y espejos. El color, la transmitancia, la absorbancia y/o la reflectancia de tales ventanas y espejos puede cambiar induciendo un cambio en el material electrocrómico. Una aplicación bien conocida de los materiales electrocrómicos, por ejemplo, es el espejo retrovisor en algunos automóviles. En estos espejos retrovisores electrocrómicos, la reflectividad del espejo cambia durante la noche de tal manera que las luces delanteras de otros vehículos no distraen al conductor.
- 15 Mientras que la electrocromicidad fue descubierta en la década de 1960, los dispositivos electrocrómicos desafortunadamente sufren todavía de diversos problemas y no han comenzado a alcanzar su potencial comercial completo.
- 20 La WO-A-96/06203 describe un proceso para manufacturar capas/dispositivos electrocrómicos a altas tasas y temperaturas bajas de deposición. El método utiliza la técnica de pulverización potenciada por magnetrón en el cual un sustrato se hace rotar pasando cátodos de pulverización y pasando una fuente de iones reactivos con el fin de depositarse sobre un dispositivo electrocrómico en capas. El proceso utiliza presión de sistema alta y ratas de flujo de gas de reacción grandes, pero presiones parciales de gas reactivo relativamente bajas en los cátodos de pulverización para formar de manera reproducible materiales y dispositivos electrocrómicos que exhiben propiedades ópticas y físicas sobresalientemente excelentes.
- 25 La US-A-4851095 describe un sistema de pulverización cilíndrico rotatorio que incorpora un cátodo por pulverización de magnetrón lineal controlado separadamente y zonas de reacción separados para depositar materiales por pulverización tales como metales refractarios y formando óxidos y otros compuestos y aleaciones de tales materiales. El proceso asociado involucra hacer rotar o trasladar las piezas pasando por el cátodo diferencialmente bombeado, atmosféricamente separado secuencial o simultáneamente operado y zonas de reacción y se caracteriza por la
- 30 capacidad de formar un amplio rango de materiales, con alto rendimiento, y con espesor de recubrimiento controlado, incluyendo perfiles de espesor tanto constantes como variados selectivamente.
- 35 La US-A-20060035021 describe un recubridor, y métodos para utilizar el recubridor, para depositar películas delgadas sobre superficies principales en general opuestas de un sustrato similar a una lámina. El recubridor tiene un sistema de transporte del sustrato adaptado para soportar el sustrato en una configuración de disposición vertical en la que el sustrato no está en una posición perfectamente vertical sino más bien está desviado de la vertical en un ángulo agudo. El sistema de transporte define un camino de viaje del sustrato que se extiende a través del recubridor. El sistema de transporte está adaptado para transportar el sustrato a lo largo del camino de transporte de sustrato. Preferiblemente, el sistema de transporte incluye un soporte lateral para soportar una superficie principal posterior del sustrato. El soporte lateral preferido se une al menos un paso a través del cual pasa del material de recubrimiento cuando tal
- 40 material de recubrimiento es depositado sobre la superficie principal posterior del sustrato. Preferiblemente, el recubridor incluye al menos un aparato de recubrimiento (por ejemplo, el está adaptado para administrar material de recubrimiento) sobre cada uno de los dos lados del camino del transporte del sustrato. Los aparatos de recubrimiento están adaptados preferiblemente para depositar recubrimientos sobre las superficies principales opuestas en general del sustrato en un pase simple del sustrato a lo largo del camino de desplazamiento del sustrato.
- 45 La EP-A-1696261 describe un dispositivo electrocrómico tratado con calor que comprende una capa de contraelectrodo complementaria anódica compuesta de una mezcla de óxido de níquel-tungsteno y litio, que provee una transmisión sobresalientemente alta en el estado intercalado completamente y que sobresalientemente capaz de tener una estabilidad a largo plazo. También se divulgan métodos para hacer un dispositivo electrocrómico que comprende un contraelectrodo complementario anódico compuesto de una mezcla de tungsteno-óxido de níquel.
- 50 Resumen de la invención

La presente invención está dirigida a un método para fabricar una ventana electrocrómica, como se define en y por la reivindicación 1.

Los inventores han observado que dispositivos electrocrómicos anteriores sufren frecuentemente de altos niveles de defectos. Los defectos pueden ser manifiestos como orificios o manchas de pasadores en los cuales se impide la transición electrocrómica. Esto es inaceptable para muchas aplicaciones tales como vidrio electrocrómico o arquitectónico. En el caso de una ventana electrocrómica, por ejemplo, una ventana de vidrio arquitectónico, tales defectos pueden aparecer como puntos brillantes o "constelaciones" cuando la ventana se oscurece electrocrómicamente. Las personas que ocupan una habitación donde están instaladas tales ventanas defectuosas encontrarán que son distraídas periódicamente por las manchas brillantes sobre las ventanas.

Los inventores han descubierto que pueden fabricarse dispositivos electrocrómicos mejorados con bajo nivel de defectos depositando ciertos componentes en capas del dispositivo electrocrómico en un sistema de deposición integrado sencillo. Mientras que estas capas están siendo depositadas y/o tratadas sobre un sustrato, por ejemplo, una ventana de vidrio, el sustrato nunca sale de un entorno ambiental controlado, por ejemplo, una atmósfera controlada a baja presión que tiene muy bajos niveles de partículas. En algunas realizaciones, las capas de interés son depositadas utilizando deposición en vapor físico. Dispositivos electrocrómicos altamente confiables pueden emplear componentes inorgánicos completamente sólidos.

De acuerdo con la reivindicación 1, se fabrica una ventana electrocrómica depositando secuencialmente sobre un sustrato (i) una capa electrocrómica, (ii) una capa conductora de iones, (iii) una capa de contraelectrodo. Estas capas forman un apilamiento en el cual la capa conductora de iones separa la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo. Cada una de las capas depositadas secuencialmente es vapor depositado utilizando un sistema de deposición integrado sencillo que tiene un entorno ambiental controlado en el cual la presión y la composición del gas se controlan independientemente de un ambiente externo por fuera del sistema de deposición integrado. El sustrato no sale del sistema de deposición integrado en ningún momento durante la deposición secuencial de la capa electrocrómica, la capa conductora de iones y la capa de contraelectrodo.

También se describe un sistema de deposición integrado para fabricar una ventana electrocrómica, incluyendo el sistema una pluralidad de estaciones de deposición alineadas en serie e interconectadas y operables para hacer pasar un sustrato de una estación a la siguiente sin exponer ese sustrato a un medio externo. La pluralidad de estaciones de deposición incluye (i) una primera estación de deposición que contiene una fuente de material para deposición de una capa electrocrómica; (ii) una segunda estación de deposición que contiene una fuente de material para depositar una capa conductora de iones; y (iii) una tercera estación de deposición que contiene una fuente de material para depositar una capa de contraelectrodo. El sistema incluye adicionalmente un controlador que contiene instrucciones de programa para hacer pasar este sustrato a través de la pluralidad de estaciones de una manera que deposite secuencialmente sobre el sustrato (i) una capa electrocrómica, (ii) una capa conductora de iones (iii) una capa de contraelectrodo para formar un apilamiento en el cual la capa conductora de iones separa la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo.

Estas y otras características y ventajas de la invención se describirán en detalle adicional más abajo, con referencia a los dibujos asociados.

#### Breve descripción de los dibujos

La siguiente descripción detallada puede ser entendida de manera más completa cuando se considera en conjunción con los dibujos en los cuales:

La Figura 1 es una sección transversal esquemática de un dispositivo electrocrómico manufacturado de acuerdo con realizaciones de la invención.

La Figura 2 es una sección transversal esquemática de un dispositivo electrocrómico en un estado blanqueado manufacturado de acuerdo con realizaciones específicas de la invención.

La Figura 3 es una sección transversal esquemática de un dispositivo electrocrómico en estado coloreado manufacturado de acuerdo con realizaciones específicas de la invención.

La Figura 4 es una sección transversal esquemática de un dispositivo electrocrómico con una partícula en la capa conductora de iones que produce un defecto localizado en este dispositivo.

La Figura 5A es una sección transversal esquemática de un dispositivo electrocrómico con una partícula de la capa conductora antes de depositar este resto del apilamiento electrocrómico.

La Figura 5B es una sección transversal esquemática del dispositivo electrocrómico de la Figura 5A, en el que se forma un defecto "de explosión" durante la formación del apilamiento electrocrómico.

La Figura 5C es una sección transversal esquemática del dispositivo electrocrómico de la Figura 5B, que muestra un corto eléctrico que se forma a partir del defecto "de explosión" una vez que se deposita el segundo conductor.

La Figura 6A muestra una representación transversal de un dispositivo de ventana electrocrómica de acuerdo con la descripción del proceso de etapas múltiples provista en relación con la Figura 7A.

- 5 La Figura 6B representa una vista superior de un dispositivo electrocrómico que muestra localización de secciones cortadas en el dispositivo.

La Figura 7A representa un flujo de proceso que describe un método para fabricar una ventana electrocrómica.

Las Figuras 7B - 7D representan etapas de métodos para fabricar un apilamiento electrocrómico que son parte de la invención.

- 10 La Figura 7E representa un flujo de proceso para un proceso de acondicionamiento utilizado para fabricar un dispositivo electrocrómico.

La Figura 8A representa un sistema de deposición integrada.

La Figura 8B representa un sistema de deposición integrada en una vista en perspectiva.

La Figura 8C representa un sistema de deposición integrado modular.

- 15 La Figura 8D representa un sistema de deposición integrado con dos estaciones de deposición de litio.

La Figura 8E representa un sistema de deposición integrado con una estación de deposición de litio.

Descripción detallada

Dispositivos electrocrómicos

- 20 Una sección transversal esquemática de un dispositivo 100 electrocrómico manufacturado de acuerdo con algunas realizaciones se muestra en la Figura 1. El dispositivo electrocrómico incluye un sustrato 102, una capa 104 conductora (CL), una capa 106 electrocrómica (EC), una capa 108 conductora de iones (IC), una capa 110 de contraelectrodo (CE) y una capa 114 conductora (CL). Los elementos 104, 106, 108, 110 y 114 se denominan colectivamente como apilamiento 120 electrocrómico. Una fuente 116 de voltaje operable para aplicar un potencial eléctrico a través del apilamiento 120 electrocrómico efectúa la transición del dispositivo electrocrómico desde, por ejemplo, un estado blanqueado a un estado coloreado. En otros dispositivos manufacturados de acuerdo con otras realizaciones, el orden de las capas es invertido con respecto al sustrato. Esto es, las capas están en el siguiente orden: sustrato, capa conductora, capa de contraelectrodo, capa conductora de iones, capa de material electrocrómico, capa conductora.
- 25

- 30 Debe entenderse que la referencia a una transición entre un estado blanqueado y un estado coloreado no es limitante y sugiere solamente un ejemplo, entre muchos, de una transición electrocrómica que puede ser implementada. A menos que se especifique aquí otra cosa, cada vez que se haga referencia a una transición blanqueada-coloreada, este dispositivo o proceso correspondiente abarca sus transiciones de estado óptico tales como no reflectiva-reflectiva, transparente-opaca, etcétera. Adicionalmente el término "blanqueada" se refiere a un estado ópticamente neutro, por ejemplo, no coloreado, transparente o translúcido. Todavía adicionalmente, a menos que se especifique otra cosa aquí, el "color" de una transición electrocrómica no está limitada a una longitud o rango de longitudes de onda en particular. Tal como lo entiende una persona experimentada en la técnica, la selección de materiales electrocrómicos y de contraelectrodo apropiados gobierna la transición óptica relevante.
- 35

- 40 El dispositivo electrocrómico puede cumplir un ciclo de manera reversible entre un estado blanqueado y un estado coloreado. En el estado blanqueado, se aplica un potencial al apilamiento 120 electrocrómico de tal manera que iones disponibles en el apilamiento que puedan hacer que el material 106 electrocrómico esté en estado coloreado residen primariamente en el contraelectrodo 110. Cuando el potencial sobre el apilamiento electrocrómico es invertido, los iones son transportados a través de la capa 108 conductora de iones al material 106 electrocrómico y hacen que el material entre al estado coloreado. Una descripción más detallada de la transición del estado blanqueado al coloreado, y del estado coloreado al blanqueado, se incluye más adelante en la descripción de las Figuras 2 y 3, pero se describirán primero las capas individuales del apilamiento 120 en más detalle en relación con la Figura 1.

- 45 En ciertos ejemplos, todos los materiales que constituyen el apilamiento 120 electrocrómico son inorgánicos, sólidos (esto es, en el estado sólido), o inorgánicos y sólidos. Puesto que los materiales orgánicos tienden a degradarse con el tiempo, los materiales inorgánicos ofrecen la ventaja de un apilamiento electrocrómico confiable que puede funcionar

durante períodos extendidos de tiempo. Los materiales en el estado sólido también ofrecen la ventaja de no tener problemas de contención y fugas, como sucede frecuentemente con los materiales en estado líquido. Cada una de las capas en el dispositivo electrocrómico está discutida en detalle más adelante. Debe entenderse que cualquiera o más de las capas del apilamiento pueden contener alguna cantidad de material orgánico, pero en muchas implementaciones una o más de las capas contienen poco o ningún material orgánico. Lo mismo puede decirse para líquidos que puedan estar presentes en una o más capas en cantidades pequeñas. También debe entenderse que puede depositarse el material sólido o conformarse de alguna otra manera por procesos que emplean componentes líquidos tales como ciertos procesos que emplean soles-geles o deposición en vapor químico.

Con referencia de nuevo a la Figura 1, la fuente 116 de voltaje, es típicamente una fuente eléctrica de bajo voltaje y puede ser configurada para operar en conjunción con sensores radiantes y otros ambientales. La fuente 116 de voltaje puede ser configurada también para establecer una interfaz con un sistema de control de energía, tal como un sistema de ordenador que controla dicho dispositivo electrocrómico de acuerdo con factores tales como la época del año, hora del día, y condiciones ambientales medidas. Tal sistema de manejo de energía, en conjunción con dispositivos electrocrómicos de área grande (esto es, una ventana electrocrómica), pueden hacer disminuir dramáticamente el consumo de energía de un edificio.

Cualquier material que tenga propiedades ópticas, eléctricas, térmicas y mecánicas adecuadas puede ser utilizado como sustrato 102. Tales sustratos incluyen, por ejemplo, materiales de vidrio, plástico y espejo. Sustratos plásticos adecuados incluyen, por ejemplo, acrílico, poliestireno, policarbonato, carbonato de alidiglicol, SAN (copolímero de estireno acrilonitrilo), poli(4-metil-1-penteno), poliéster, poliamida, etcétera. Si se usa un sustrato plástico, es preferiblemente protegido por barrera y protegido contra la abrasión utilizando un recubrimiento duro de, por ejemplo, un recubrimiento de protección similar a diamante, un recubrimiento antiabrasión de sílica/silicona, o similares, tal como es bien sabido en la técnica de vidriado. Vidrios adecuados incluyen vidrios de caliza claros o tintados, incluyendo vidrios flotados de cal sodada. Los vidrios pueden ser templados o no templados. En dicho dispositivo electrocrómico con vidrio, por ejemplo, vidrio de caliza, utilizado como sustrato 102, hay una capa de barrera de difusión de sodio (no mostrada) entre dicho sustrato 102 y la capa 104 conductora para evitar la difusión de iones sodio desde el vidrio hacia la capa 104 conductora.

La transmitancia óptica (esto es, la relación de radiación transmitida o espectro a radiación incidente o espectro) de sustrato 102 puede ser aproximadamente 40 a 95%, por ejemplo, aproximadamente 90-92%. El sustrato puede ser de cualquier espesor, en tanto tenga propiedades mecánicas adecuadas para soportar el apilamiento electrocrómico. Mientras que dicho sustrato 102 puede ser de cualquier tamaño, en algunas realizaciones, es de aproximadamente 0.01 mm a 10 mm de espesor, de forma preferible aproximadamente 3 mm a 9 mm de espesor.

El sustrato es vidrio arquitectónico. El vidrio arquitectónico es un vidrio que se utiliza como material de construcción. El vidrio arquitectónico se utiliza típicamente en edificios comerciales, pero también puede ser utilizado en edificios residenciales, y típicamente, aunque no necesariamente, separa un ambiente interior de un ambiente exterior. El vidrio arquitectónico tiene al menos 20 pulgadas por 20 pulgadas, y puede ser mucho más grande, por ejemplo, tan grande como aproximadamente 72 pulgadas x 120 pulgadas. El vidrio arquitectónico tiene aproximadamente al menos 2 mm de espesor. El vidrio arquitectónico que es menor de aproximadamente 3.2 mm de espesor no puede ser templado. En algunas realizaciones de la invención, el sustrato puede todavía ser templado incluso después de que se haya fabricado el apilamiento electrocrómico sobre el sustrato. El sustrato puede ser un vidrio de cal sodada de una línea de flotación de estaño. El porcentaje de transmisión sobre el espectro visible de un sustrato de vidrio arquitectónico (esto es, la transmisión integrada a través del espectro visible) es generalmente mayor del 80% para sustratos neutros, pero podría ser menor para sustratos coloreados. Preferiblemente, dicho porcentaje de transmisión del sustrato sobre dicho espectro visible es al menos aproximadamente 90% (por ejemplo, aproximadamente 90-92%). El espectro visible es el espectro al que un ojo humano típico responderá, en general aproximadamente 380 nm (púrpura) hasta aproximadamente 780 nm (rojo). En algunos casos, dicho vidrio tiene una rugosidad de superficie de entre aproximadamente 10 y 30 nm.

En la parte superior del sustrato 102 está la capa 104 conductora. Una o ambas de las capas 104 y 114 conductoras pueden ser inorgánicas y/o sólidas. Las capas 104 y 114 conductoras pueden estar hechas de un cierto número de diferentes materiales, incluyendo óxidos conductores, recubrimientos metálicos delgados, nitruros metálicos conductores y conductores compuestos. Típicamente, las capas 104 y 114 conductoras son transparentes al menos en el rango de longitudes de onda en las que se exhibe la electrocromaticidad por la capa electrocrómica. Los óxidos conductores transparentes incluyen óxidos metálicos y óxidos metálicos dopados con uno o más metales. Ejemplos de tales óxidos metálicos y óxidos metálicos dopados incluyen óxido de indio, óxido de indio y estaño, óxido de indio dopado, óxido de estaño, óxido de estaño dopado, óxido de zinc, óxido de aluminio y zinc, óxido de zinc dopado, óxido de rutenio, óxido de rutenio dopado y similares. Puesto que los óxidos se utilizan frecuentemente para estas capas, algunas veces se denominan como capas de "óxido conductor transparente"(TCO). Los recubrimientos metálicos delgados también pueden utilizarse recubrimientos metálicos delgados que son sustancialmente transparentes. Ejemplos de metales utilizados para tales recubrimientos metálicos delgados incluyen metales de transición que incluyen oro, platino, plata, aluminio, aleación de níquel y similares. También se usan recubrimientos metálicos delgados con base en plata bien conocidos en la industria del vidriado. Ejemplos de nitruros conductores incluyen

5 nitruros de titanio, nitruros del tantalio, oxinitruros de titanio y oxinitruros de tantalio. Las capas 104 y 114 conductoras también pueden ser conductores compuestos. Tales conductores compuestos pueden ser fabricados colocando alambres cerámicos y metálicos altamente conductores o patrones de capas conductoras sobre una de las caras del sustrato y luego recubriendo con materiales conductores transparentes tales como óxidos de estaño dopados u óxido de indio y estaño. Idealmente, tales alambres deberían ser suficientemente delgados de manera que sean invisibles a simple vista (por ejemplo, aproximadamente 100µm o más delgados).

10 Los sustratos comercialmente disponibles tales como sustrato de vidrio contienen un recubrimiento de capa conductora transparente. Tales productos pueden ser utilizados tanto para sustrato 102 como para la capa 104 conductora. Ejemplos de tales vidrios incluyen vidrios recubiertos con capa conductora vendidos bajo la marca comercial TEC Glass™ por Pilkington, de Toledo, Ohio y SUNGATE™ 300 y SUNGATE™ 500 por PPG Industries of Pittsburgh, Pennsylvania. El TEC Glass™ es un vidrio recubierto con una capa conductora de óxido de estaño fluorada.

15 La misma capa conductora puede ser utilizada para ambas capas conductoras (esto es, capas 104 y 114 conductoras). Pueden usarse diferentes materiales conductores para cada capa 104 y 114 conductora. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se usa TEC Glass™ para sustrato 102 (vidrio flotado) y capa 104 conductora (óxido de estaño fluorado) y óxido de indio y estaño que se usan para la capa 114 conductora. Como se anotó anteriormente, cuando se emplea TEC Glass™ hay una barrera de difusión de sodio entre dicho sustrato 102 de vidrio y capa 104 conductora de TEC.

20 En algunas implementaciones, la composición de una capa conductora, tal como se prevé para fabricación, debería ser seleccionada o calculada con base en la composición de una capa adyacente (por ejemplo, capa 106 electrocrómica o capa 110 de contraelectrodo) en contacto con la capa conductora. Para capas conductoras de óxido metálico, por ejemplo, la conductividad es una función del número de faltantes de oxígeno en el material de la capa conductora, y el número de faltantes de oxígeno en el óxido metálico es impactado por la composición de la capa adyacente. Los criterios de selección para una capa conductora pueden incluir también la estabilidad electroquímica del material y la capacidad para evitar la oxidación o más comúnmente la reducción por una especie iónica móvil.

25 La función de las capas conductoras es esparcir un potencial eléctrico provisto por la fuente 116 de voltaje sobre las superficies del apilamiento 120 electrocrómico hacia regiones interiores del apilamiento, con muy poca caída del potencial óhmico. El potencial eléctrico es transferido a las capas conductoras a través de conexiones eléctricas a las capas conductoras. En algunas realizaciones, barras en bus, una en contacto con la capa 104 conductora y una en contacto con la capa 114 conductora, proveen la conexión eléctrica entre la fuente 116 de voltaje y las capas 104 y 114 conductoras. Las capas 104 y 114 conductoras también pueden estar conectadas a la fuente 116 de voltaje con otros medios convencionales.

30 El espesor de las capas 104 y 114 conductoras puede estar entre aproximadamente 5 nm y aproximadamente 10,000 nm. El espesor de las capas 104 y 114 conductoras puede estar entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 1,000 nm. El espesor de las capas 104 y 114 conductoras puede estar entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 500 nm. Cuando se usa TEC Glass™ para el sustrato 102 y la capa 104 conductora, la capa conductora puede tener aproximadamente 400 nm de espesor. Cuando se utiliza óxido de indio y estaño para la capa 114 conductora, la capa conductora puede tener aproximadamente 100 nm a 400 nm de espesor (280 nm en una realización). Más en general, se pueden emplear capas más gruesas de material conductor en tanto provean las propiedades eléctricas (por ejemplo, conductividad) y propiedades ópticas (por ejemplo, transmitancia) necesarias. En general, las capas 104 y 114 conductoras son tan delgadas como sea posible para incrementar la transparencia y reducir los costes. Las capas conductoras pueden ser sustancialmente cristalinas o cristalinas con una alta fracción de granos grandes equiseccionados.

35 El espesor de cada capa 104 y 114 conductora también es sustancialmente uniforme. Son deseables capas lisas (esto es, de baja rugosidad, Ra) de la capa 104 conductora de tal manera que otras capas del apilamiento 120 electrocrómico sean más flexibles. En un ejemplo, una capa conductora sustancialmente uniforme varía por no más de aproximadamente ± 10% en cada uno de los rangos de espesor antes mencionados. En otro ejemplo, una capa conductora sustancialmente uniforme varía en no más de aproximadamente ± 5% en cada uno de los rangos de espesor antes mencionados. En otro ejemplo, una capa conductora sustancialmente uniforme varía en no más de aproximadamente ± 2% en cada uno de los rangos de espesor antes mencionados.

40 La resistencia de lámina (Rs) de las capas conductoras también es importante debido al área relativamente grande cubierta por las capas. En algunos ejemplos la resistencia de lámina de las capas 104 y 114 conductoras es aproximadamente 5 a 30 Ohms por cuadrado. En algunos ejemplos la resistencia de lámina de las capas 104 y 114 conductoras es aproximadamente 15 Ohms por cuadrado. En general es deseable que la resistencia de lámina de cada una de las dos capas conductoras sea aproximadamente la misma. En un ejemplo, las dos capas conductoras tienen cada una resistencia de lámina de aproximadamente 10-15 Ohms por cuadrado.

45 La capa 104 conductora superpuesta es la capa 106 electrocrómica. La capa 106 electrocrómica puede ser inorgánica y/o sólida, por ejemplo, inorgánica y sólida. La capa electrocrómica puede tener uno o más de un número de materiales electrocrómicos diferentes, incluyendo óxidos metálicos. Tales óxidos metálicos incluyen óxido de tungsteno (WO<sub>3</sub>),

óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ), óxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), óxido de Iridio ( $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ), óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), óxido de manganeso ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), óxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), óxido de níquel ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) óxido de cobalto ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) y similares. En algunos ejemplos, el óxido metálico está dopado con uno o más dopantes tales como litio, sodio, potasio, molibdeno, vanadio, titanio, y/o otros metales o compuestos que contienen metales adecuados. También se utilizan óxidos mixtos (por ejemplo, óxido de W-Mo, óxido de W-V) en ciertos ejemplos. Una capa 106 electrocrómica que comprende un óxido metálico es capaz de recibir iones transferidos de la capa 110 de contraelectrodo.

En algunos ejemplos, se utiliza óxido de tungsteno u óxido de tungsteno dopado para la capa 106 electrocrómica. En un ejemplo de la invención, la capa electrocrómica está hecha sustancialmente de  $\text{WO}_x$ , en donde "x" se refiere a una relación atómica de oxígeno tungsteno en la capa electrocrómica, y x está entre aproximadamente 2.7 y 3.5. Se ha sugerido que solamente el óxido de tungsteno subestequiométrico exhibe electrocromicidad; esto es, el óxido de tungsteno estequiométrico,  $\text{WO}_3$ , no exhibe electrocromicidad. En otro ejemplo más específico, el  $\text{WO}_x$ , donde x es menor de 3.0 y al menos aproximadamente 2.7 se utiliza para la capa electrocrómica. En otro ejemplo, la capa electrocrómica es  $\text{WO}_3$ , donde x está entre aproximadamente 2.7 y aproximadamente 2.9. Técnicas tales como la espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS) pueden identificar el número total de átomos de oxígeno que incluyen los enlazados a tungsteno y los que no están enlazados al tungsteno. En algunos casos, las capas de óxido de tungsteno donde x es 3 o más exhiben electrocromicidad presumiblemente debido al oxígeno en exceso no enlazado junto con el óxido de tungsteno subestequiométrico. En otro ejemplo, la capa de óxido de tungsteno tiene oxígeno estequiométrico o mayor, donde x es 3.0 hasta aproximadamente 3.5.

En ciertos ejemplos, el óxido de tungsteno es cristalino, nanocristalino, o amorfo. En algunos ejemplos, el óxido de tungsteno es sustancialmente nanocristalino, con tamaños de grano, en promedio, desde aproximadamente 5 nm a 50 nm (o desde aproximadamente 5 nm a 20 nm), según se caracteriza por microscopía electrónica de transmisión (TEM). La morfología del óxido de tungsteno también puede ser caracterizada por nanocristalina utilizando difracción de rayos x (XRD); XRD. Por ejemplo, el óxido de tungsteno electrocrómico nanocristalino puede ser caracterizado por los siguientes rasgos en XRD: un tamaño de cristal de aproximadamente de 10 a 100 nm (por ejemplo, aproximadamente 55 nm). Adicionalmente, el óxido de tungsteno nanocristalino puede exhibir un orden de rango largo limitado, por ejemplo, del orden de varias celdas unitarias de óxido de tungsteno (aproximadamente 5 a 20).

El espesor de la capa 106 electrocrómica depende del material electrocrómico seleccionado para la capa electrocrómica. En algunos ejemplos, la capa 106 electrocrómica tiene aproximadamente 50 nm a 2,000 nm o aproximadamente 200 nm a 700 nm. En algunos ejemplos, la capa electrocrómica tiene aproximadamente 300 nm hasta aproximadamente 500 nm. El espesor de la capa 106 electrocrómica también es sustancialmente uniforme. En un ejemplo, una capa electrocrómica sustancialmente uniforme varía sólo aproximadamente  $\pm 10\%$  en cada uno de los rangos de espesor antes mencionados. En otro ejemplo, una capa electrocrómica sustancialmente uniforme varía sólo aproximadamente  $\pm 5\%$  en cada uno de los rangos de espesor antes mencionados. En otro ejemplo, una capa electrocrómica sustancialmente uniforme varía sólo aproximadamente  $\pm 3\%$  en cada uno de los rangos de espesor antes mencionados.

En general, en los materiales electrocrómicos, la colorización (o cambio en cualquier propiedad óptica, por ejemplo, absorbancia, reflectancia y transmitancia) del material electrocrómico es causada por la inserción de iones reversible en el material (por ejemplo, intercalación) y una inyección correspondiente de un electrón de balance de carga. Típicamente alguna fracción del ion responsable por la transición óptica se lanza irreversiblemente en el material electrocrómico. Como se explica más adelante algunos o todos los iones enlazados irreversiblemente se utilizan para compensar la "carga ciega" en el material. En la mayoría de los materiales electrocrómicos, los iones adecuados incluyen iones litio ( $\text{Li}^+$ ) y iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) (esto es, protones). En algunos casos, sin embargo, serán adecuados otros iones. Estos incluyen, por ejemplo, iones de deuterio ( $\text{D}^+$ ), iones sodio ( $\text{Na}^+$ ), iones potasio ( $\text{K}^+$ ), iones calcio ( $\text{Ca}^{++}$ ), iones bario ( $\text{Ba}^{++}$ ), iones estroncio ( $\text{Sr}^{++}$ ), y iones magnesio ( $\text{Mg}^{++}$ ). En diversos ejemplos descritos aquí, se utilizan iones litio para producir los fenómenos electrocrómicos. La intercalación de iones litio en óxido de tungsteno ( $\text{WO}_{3-y}$  ( $0 < y \leq \sim 0.3$ )) hace que el óxido de tungsteno cambie de transparente (estado blanqueado) a azul (estado coloreado).

Con referencia de nuevo a la Figura 1 en el apilamiento 120 electrocrómico, la capa 108 conductora de iones se superpone a la capa 106 electrocrómica. En la parte superior de la capa 108 conductora de iones está la capa 110 de contraelectrodo. En algunos ejemplos, la capa 110 de contraelectrodo es inorgánica y/o sólida. La capa de contraelectrodo puede comprender uno o más de un cierto número de materiales diferentes que son capaces de servir como reservorios de iones cuando el dispositivo electrocrómico está en el estado blanqueado. Durante una transición electrocrómica iniciada, por ejemplo, por aplicación de un potencial eléctrico adecuado, la capa de contraelectrodo transfiere algunos o todos los iones que mantiene a la capa electrocrómica, cambiando la capa electrocrómica al estado coloreado. De manera concurrente, en el caso del  $\text{NiWO}$ , la capa de contraelectrodo se colorea con la pérdida de iones.

En algunos ejemplos, materiales adecuados para el contraelectrodo complementario a  $\text{WO}_3$  incluyen óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ), óxido de níquel y tungsteno ( $\text{NiWO}$ ), óxido de níquel y vanadio, óxido de níquel y cromo, óxido de níquel y

5 aluminio, óxido de níquel y manganeso, óxido de níquel y magnesio, óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ), azul de Prusia. Contraelectrodos ópticamente pasivos comprenden óxido de cerio y titanio ( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ), óxido de cerio y circonio ( $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ), óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ), óxido de níquel-tungsteno ( $\text{NiWO}$ ), óxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) y mezclas de óxidos (por ejemplo, una mezcla de  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  y  $\text{WO}_3$ ). Las formulaciones dopadas de estos óxidos también

10 En algunos ejemplos, el óxido de níquel-tungsteno ( $\text{NiWO}$ ) se utiliza en la capa de contraelectrodo. En ciertos ejemplos, la cantidad de níquel presente en el óxido de níquel-tungsteno puede ser hasta aproximadamente 90% en peso del óxido de níquel-tungsteno. En un ejemplo específico, la relación en masa de níquel a tungsteno en el óxido de níquel-tungsteno está entre aproximadamente 4:6 y 6:4 (por ejemplo, aproximadamente 1:1). En un ejemplo, el  $\text{NiWO}$  está entre aproximadamente 15% de Ni (atómico) y aproximadamente 60% de Ni; entre aproximadamente 10% de W y aproximadamente 40% de W; y entre aproximadamente 30% de O y aproximadamente 75% de O. En otro

15 ejemplo, el  $\text{NiWO}$  está entre aproximadamente 30% de Ni (atómico) y aproximadamente 45% de Ni; entre aproximadamente 10% de W y aproximadamente 25% de W; y entre aproximadamente 35% de O y aproximadamente 50% de O. En un ejemplo, el  $\text{NiWO}$  es aproximadamente 42% de Ni (atómico) y aproximadamente 14% de W y aproximadamente 44% de O.

20 Cuando se retira la carga de un contraelectrodo 110 hecho de óxido de níquel y tungsteno (esto es, los iones son transportados desde el contraelectrodo 110 a la capa 106 electrocrómica), la capa del contraelectrodo pasará de un estado transparente a un estado coloreado marrón.

25 La morfología del contraelectrodo puede ser cristalina, nanocristalina, o amorfa. En algunos ejemplos, cuando la capa de contraelectrodo es óxido de níquel-tungsteno, el material del contraelectrodo es amorfo o sustancialmente amorfo. Se ha encontrado que los contraelectrodos de óxido de níquel-tungsteno sustancialmente amorfos se comportan mejor, bajo ciertas condiciones, en comparación con sus contrapartes cristalinas. El estado amorfo del óxido de níquel-tungsteno puede obtenerse a través del uso de ciertas condiciones de procesamiento, descritas más adelante. No queriendo estar limitados a ninguna teoría o mecanismo, se considera que el óxido de níquel-tungsteno amorfo es producido por átomos de energía relativamente más alta en el proceso de pulverización. Se obtienen átomos de energía más alta, por ejemplo, en un proceso de pulverización con potencias objetivo más altas, presiones de cámara más baja (vacío más alto), y distancias más pequeñas de la fuente al sustrato. Bajo las condiciones de proceso descritas, se producen películas de densidad más alta, con mejor estabilidad bajo exposición a UV/calor.

30

35 En algunos ejemplos, el espesor del contraelectrodo es de aproximadamente 50 nm hasta aproximadamente 650 nm. En algunos ejemplos, el espesor del contraelectrodo es de 100 nm hasta aproximadamente 400 nm, preferiblemente en el rango de aproximadamente 200 nm a 300 nm. El espesor de la capa 110 de contraelectrodo también es sustancialmente uniforme. En otro ejemplo, una capa de contraelectrodo sustancialmente uniforme varía sólo aproximadamente  $\pm 10\%$  en cada uno de los rangos de grosor antes mencionados. En otro ejemplo, una capa de contraelectrodo sustancialmente uniforme varía sólo aproximadamente  $\pm 5\%$  en cada uno de los rangos de espesor antes mencionados. En otro ejemplo, una capa de contraelectrodo sustancialmente uniforme varía sólo aproximadamente  $\pm 3\%$  en cada una de los rangos de espesor antes mencionados.

40 La cantidad de iones mantenidas en la capa de contraelectrodo durante el estado blanqueado (y correspondientemente en la capa electrocrómica durante el estado coloreado) y disponibles para guiar la transición electrocrómica depende de la composición de las capas así como del espesor de las capas y del método de fabricación. Tanto la capa electrocrómica como la capa de contraelectrodo son capaces de soportar la carga disponible (en la forma de iones litio y electrones) en la vecindad de varias decimos de milicolumbios por centímetro cuadrado de área superficial de la

45 capa. La capacidad de carga de una película electrocrómica es la cantidad de carga que puede ser cargada y descargada reversiblemente por unidad de área y unidad de la película aplicando un voltaje o potencial externo. En un ejemplo, la capa de  $\text{WO}_3$  tiene una capacidad de carga de entre aproximadamente 30 y aproximadamente 150  $\text{mC/cm}^2/\text{micrón}$ . En otro ejemplo, la capa de  $\text{WO}_3$  tiene una capacidad de carga de entre aproximadamente 50 y aproximadamente 100  $\text{mC/cm}^2/\text{micrones}$ . En un ejemplo, la capa  $\text{NiWO}$  tiene una capacidad de carga de entre

50 aproximadamente 75 y aproximadamente 200  $\text{mC/cm}^2/\text{micrones}$ . En otro ejemplo, la capa de  $\text{NiWO}$  tiene una capacidad de carga de entre aproximadamente 100 y aproximadamente 150  $\text{mC/cm}^2/\text{micrón}$ .

55 En medio de la capa 106 electrocrómica y la capa 110 de contraelectrodo, hay una capa 108 conductora de iones. La capa 108 conductora de iones sirve como un medio a través del cual son transportados los iones (en la forma de un electrolito) cuando el dispositivo electrocrómico se transforma entre el estado blanqueado y el estado coloreado. Preferiblemente, la capa 108 conductora de iones es altamente conductora a los iones relevantes para las capas electrocrómica y de contraelectrodo, pero tiene conductividad electrónica suficientemente baja de manera que tiene lugar una transferencia de electrones despreciable durante la operación normal. Una capa conductora de iones delgada con alta conductividad iónica permite una conducción rápida de iones y por lo tanto una conmutación rápida para los dispositivos electrocrómicos de alto rendimiento. En ciertos ejemplos, la capa 108 conductora de iones es



inorgánica y/o sólida. Cuando se fabrica a partir de un material y de una manera que produce relativamente pocos defectos, la capa conductora de iones puede ser hecha muy delgada para producir un dispositivo de alto rendimiento. En diversas implementaciones, el material conductor de iones tiene una conductividad iónica de entre aproximadamente  $10^8$  Siemens/cm u  $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  y aproximadamente  $10^9$  Siemens/cm u  $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  y una resistencia electrónica de aproximadamente  $10^{11}$  ohms-cm.

Ejemplos de capas conductoras de iones adecuadas incluyen silicatos, óxidos de silicio, óxidos de tungsteno, óxidos de tantalio, óxidos de niobio y boratos. Los óxidos de silicio incluyen óxido de silicio-aluminio. Estos materiales pueden estar dopados con diferentes dopantes, incluyendo litio. Los óxidos de silicio dopados con litio incluyen óxido de litio-silicio-aluminio. En algunos ejemplos, la capa conductora de iones comprende una estructura basada en silicatos. En otros ejemplos, los conductores de iones adecuados particularmente adaptados para el transporte de iones de litio incluyen a, pero no se limitan a, silicato de litio, silicato de litio y aluminio, borato de litio y aluminio, fluoruro de litio y aluminio, borato de litio, nitruro de litio, silicato de litio y circonio, niobato de litio, borosilicato de litio, fosfosilicato de litio, y otros tales materiales cerámicos basados en litio, sílica u óxidos de silicio, incluyendo litio óxido de silicio. Cualquier material, sin embargo, puede ser utilizado para la capa 108 conductora de iones, con la condición de que sea fabricado con bajo nivel de defectos y permita el paso de iones entre la capa 110 de contraelectrodo y la capa 106 electrocrómica a la vez que sustancialmente evita el paso de electrones.

En ciertos ejemplos, la capa conductora de iones es cristalina, nanocristalina o amorfa. Típicamente, la capa conductora de iones es amorfa. En otro ejemplo, la capa conductora de iones es nanocristalina. En aún otro ejemplo, la capa conductora de iones es cristalina.

En algunos ejemplos se utiliza un óxido de silicio-aluminio ( $\text{SiAlO}$ ) para la capa 108 conductora de iones. En un ejemplo específico, una diana de silicio/aluminio usada para fabricar la capa conductora de iones a través de pulverización contiene entre aproximadamente 6 y aproximadamente 20% de aluminio atómico. Esto define la relación de silicio a aluminio en la capa conductora de iones. En algunos ejemplos, la capa 108 conductora de iones de óxido de silicio-aluminio es amorfa.

El espesor de la capa 108 conductora de iones puede variar dependiendo del material. En algunos ejemplos, la capa 108 conductora de iones tiene aproximadamente 5 nm a 100 nm de espesor, de forma preferible aproximadamente 10 nm a 60 nm de espesor. En algunos ejemplos, la capa conductora de iones tiene aproximadamente 15 nm a 40 nm de espesor o aproximadamente 25 nm a 30 nm de espesor. El grosor de la capa conductora de iones también es sustancialmente uniforme. En un ejemplo, una capa conductora de iones sustancialmente uniforme varía en no más de aproximadamente  $\pm 10\%$  en cada uno de los rangos de espesor antes mencionados. En otro ejemplo, una capa conductora de iones sustancialmente uniforme varía en no más de aproximadamente  $\pm 5\%$  en cada uno de los rangos de espesor antes mencionados. En otro ejemplo, una capa conductora de iones sustancialmente uniforme varía en no más de aproximadamente  $\pm 3\%$  en cada uno de los rangos de espesor antes mencionados.

Los iones transportados a través de la capa conductora de iones entre la capa electrocrómica y la capa contraelectrodo sirven para efectuar un cambio de color en la capa electrocrómica (esto es, cambia del dispositivo electrocrómico del estado blanqueado al estado coloreado). Dependiendo de la selección de materiales para el apilamiento del dispositivo electrocrómico, tales iones incluyen iones litio ( $\text{Li}^+$ ) e iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) (esto es, protones). Como se mencionó anteriormente, pueden emplearse otros iones. Estos incluyen iones deuterio ( $\text{D}^+$ ), iones sodio ( $\text{Na}^+$ ), iones potasio ( $\text{K}^+$ ), iones calcio ( $\text{Ca}^{++}$ ), iones bario ( $\text{Ba}^{++}$ ), iones estroncio ( $\text{Sr}^{++}$ ) e iones magnesio ( $\text{Mg}^{++}$ ).

Como se anotó, la capa 108 conductora de iones debería tener muy pocos defectos. Entre otros problemas, los defectos en la capa conductora de iones pueden dar como resultados cortocircuitos entre la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo (descritos en más detalle más adelante en relación con la Figura 4). Se presenta un cortocircuito cuando se establece comunicación eléctrica entre capas conductoras con carga opuesta, por ejemplo, una partícula conductora hace contacto con cada una de las dos capas conductoras y eléctricamente cargadas (en oposición a un "agujero de alfiler" que es un defecto que no crea un cortocircuito entre capas conductoras de carga opuesta). Cuando se presenta un cortocircuito, migran los electrones en vez de los iones entre la capa electrocrómica y el contraelectrodo, dando como resultado típicamente manchas brillantes (esto es, manchas donde la ventana no conmuta sino que en vez de ello mantiene la coloración de circuito abierto que es frecuentemente mucho más clara que el estado coloreado) en la localización del corto cuando el dispositivo electrocrómico está de alguna otra manera en estado coloreado. La capa conductora de iones es preferiblemente tan delgada como sea posible, sin ningún corto entre la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo. Como se indicó, el bajo nivel de defectos en la capa 108 conductora de iones (o en cualquier otro lugar en el dispositivo electrocrómico) permite una capa 108 conductora de iones más delgada. El transporte de iones entre la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo con una ciclización electroquímica es más rápida cuando se utiliza una capa conductora de iones delgada. Para generalizar, los criterios de bajo nivel de defectos especificados aquí pueden aplicarse a cualquier capa específica (capa conductora de iones o alguna otra) en el apilamiento o en el apilamiento como un todo o a cualquier porción del mismo. Los criterios de bajo nivel de defectos se discutirán más adelante.

El dispositivo 100 electrocrómico puede incluir una o más capas adicionales (no mostradas) tales como una o más capas pasivas. Las capas pasivas utilizadas para mejorar ciertas propiedades ópticas pueden estar incluidas en el dispositivo 100 electrocrómico. Las capas pasivas para proveer humedad o resistencia al rallado también pueden ser incluidas en el dispositivo 100 electrocrómico. Por ejemplo, las capas conductoras pueden ser tratadas con capas antirreflexivas o de óxido o nitruro protectoras. Otras capas pasivas pueden servir para sellar herméticamente el dispositivo 100 electrocrómico.

La Figura 2 es una vista en sección transversal esquemática de un dispositivo electrocrómico en un estado blanqueado (o en transición a un estado blanqueado). De acuerdo con ejemplos específicos, el dispositivo 200 electrocrómico incluye una capa 206 electrocrómica de óxido de tungsteno (EC) y una capa 210 de contraelectrodo de óxido de níquel-tungsteno (CE). En algunos casos, la capa 206 electrocrómica de óxido de tungsteno tiene una morfología nanocristalina, o sustancialmente nanocristalina. En algunos ejemplos, la capa 210 de contraelectrodo o de óxido de níquel-tungsteno tiene una morfología amorfa, o sustancialmente amorfa. En algunos ejemplos, la relación de porcentaje en peso de tungsteno a níquel en el óxido de níquel-tungsteno es aproximadamente 0.40-0.60.

El dispositivo 200 electrocrómico también incluye el sustrato 202, la capa 204 conductora (CL), la capa 208 conductora de iones (IC) y la capa 214 conductora (CL). En algunos ejemplos, el sustrato 202 y la capa 204 conductora juntos comprenden un TEC-Glass™. Como se indica, los dispositivos electrocrómicos descritos aquí, tales como los de la Figura 2, encuentran frecuentemente aplicación beneficiosa en vidrio arquitectónico. Así, en algunos ejemplos, el sustrato 202 es de dimensiones tales que pueden ser clasificado como vidrio arquitectónico. En algunos ejemplos, la capa 214 conductora es óxido de indio y estaño (ITO). En algunos ejemplos, la capa 208 conductora de iones es un óxido de silicio-aluminio.

La fuente 216 de voltaje está configurada para aplicar un potencial a un apilamiento 220 electrocrómico a través de conexiones adecuadas (por ejemplo, varillas de bus) a capas 204 y 214 conductoras. En algunos ejemplos, la fuente de voltaje está configurada para aplicar un potencial de aproximadamente 2 voltios con el fin de impulsar una transición del dispositivo de un estado óptico a otro. La polaridad del potencial como se muestra en la Figura 2 es tal que los iones (iones litio en este ejemplo) reside primariamente en la capa 210 de contraelectrodo de óxido de níquel-tungsteno.

En ejemplos que emplean óxido de tungsteno como capa electrocrómica y óxido de níquel-tungsteno como capa de contraelectrodo, la relación del espesor de la capa electrocrómica al espesor de la capa de contraelectrodo puede ser aproximadamente 1.7: 1 a 2.3:1 (por ejemplo, aproximadamente 2:1). En algunos ejemplos, la capa de óxido de tungsteno electrocrómica tiene aproximadamente 200 nm a 700 nm de espesor. En ejemplos adicionales, la capa de óxido de tungsteno electrocrómica tiene aproximadamente 400 nm a 500 nm de espesor. En algunos ejemplos, la capa de contraelectrodo de óxido de níquel-tungsteno tiene aproximadamente 100 nm a 350 nm de espesor. En ejemplos adicionales, la capa de contraelectrodo de óxido de níquel-tungsteno tiene aproximadamente 200 nm a 250 nm de espesor. En ejemplos aún adicionales, la capa de contraelectrodo de óxido de níquel-tungsteno tiene aproximadamente 240 nm de espesor. También, en algunos ejemplos, la capa 208 conductora de iones de óxido de silicio-aluminio tiene aproximadamente 10 nm a 100 nm de espesor. En ejemplos adicionales, la capa conductora de iones de óxido de silicio-aluminio tiene 20 nm a 50 nm de espesor.

Como se indicó anteriormente, los materiales electrocrómicos pueden contener cargas ciegas. La carga ciega en un material electrocrómico es la carga (por ejemplo, carga negativa en los casos de material electrocrómico de óxido de tungsteno) que existe en el material tal como se fabrica, compensación ausente por iones cargados de forma opuesta u otros portadores de carga. Con el óxido de tungsteno, por ejemplo, la magnitud de la carga ciega depende del exceso de concentración de oxígeno durante la pulverización del óxido de tungsteno. Funcionalmente, la carga ciega debe ser compensada antes de que los iones empleados para transformar el material electrocrómico puedan cambiar efectivamente una propiedad óptica del material electrocrómico. Sin compensación previa de la carga ciega, los iones suministrados a un material electrocrómico se incorporarán irreversiblemente en el material y no tendrán efecto en el estado óptico del material. Así, un dispositivo electrocrómico está provisto típicamente con iones, tales como iones litio o protones, en una cantidad suficiente para compensar la carga ciega y para proveer un suministro de iones para conmutar reversiblemente el material electrocrómico entre dos estados ópticos. En muchos dispositivos electrocrómicos conocidos, la carga se pierde durante el primer ciclo electroquímico en compensación de la carga ciega. De acuerdo con la invención, se deposita litio en el apilamiento 220 electrocrómico en una cantidad suficiente para compensar la carga ciega en la capa 206 electrocrómica y luego una cantidad adicional de aproximadamente 1.5 a 2.5 veces la cantidad utilizada para compensar la carga ciega (en pesos) en el apilamiento (inicialmente en la capa 210 de contraelectrodo por ejemplo). Esto es, hay aproximadamente 1.5 a 2.5 veces la cantidad de litio necesaria para compensar la carga ciega que se provee para la ciclización reversible entre la capa 206 electrocrómica y la capa 210 de contraelectrodo en el apilamiento 220 electrocrómico. En algunas realizaciones, hay litio suficiente en el apilamiento 220 electrocrómico para compensar la carga ciega en la capa 206 electrocrómica y luego aproximadamente 2 veces esta cantidad (en pesos) en la capa 210 de contraelectrodo o en algún otro lugar en el apilamiento.

La Figura 3 es una sección transversal esquemática en el dispositivo 200 electrocrómico mostrado en la Figura 2, pero en un estado coloreado (o en transición a un estado coloreado). En la Figura 3, la polaridad de la fuente 216 de voltaje es revertida de tal manera que la capa electrocrómica se hace más negativa para aceptar iones litio adicionales, y por lo tanto la transición al estado coloreado. Según se muestra, los iones litio son transportados a través de la capa 208 conductora de iones a la capa 206 electrocrómica de óxido de tungsteno. La capa 206 electrocrómica de óxido de tungsteno se muestra en el estado coloreado. El contraelectrodo 210 de óxido de níquel-tungsteno también se muestra en el estado coloreado. Como se explica, el óxido de níquel-tungsteno se hace progresivamente más opaco a medida que entrega (desintercala) iones litio. En este ejemplo, hay un efecto sinérgico cuando la transición a estados coloreados para ambas capas 206 y 210 son aditivos hacia la reducción de la cantidad de luz transmitida a través del apilamiento y el sustrato.

Los dispositivos electrocrómicos de los tipos descritos más arriba son muy confiables, con frecuencia sustancialmente más que los dispositivos de contraparte de la técnica anterior. La confiabilidad puede estar caracterizada por diversas mediciones. Algunas de estas están descritas en ASTM E2141 - 06 (Standard Test Methods for Assessing the Durability of Absorptive Electrochromic Coatings on Sealed Insulating Glass Units). En algunos casos específicos, los dispositivos son capaces de formar ciclos entre dos estados ópticos distintos (por ejemplo, entre blanqueado y coloreado) más de 50,000 veces mientras que se mantiene una relación del  $T_{vis}$  de blanqueado al  $T_{vis}$  coloreado (también conocida como relación PTR o de transmisión fotópica) de  $>4$ . La longevidad de estos dispositivos electrocrómicos los hace adecuados para uso en aplicaciones donde se espera que los dispositivos electrocrómicos estén en su lugar durante decenas de años. Adicionalmente, los dispositivos electrocrómicos son capaces de formar ciclos entre estados blanqueados y no blanqueados, sin perder la transmisividad en el estado blanqueado y sin degradación del color u otra propiedad en el estado no blanqueado. En algunos casos, la alta confiabilidad de un dispositivo electrocrómico descrito aquí se debe en parte a un diseño en el cual el espesor de la capa electrocrómica y/o el espesor de la capa de contraelectrodo en un apilamiento no cambia sustancialmente durante los ciclos electroquímicos de los dispositivos electrocrómicos a partir de su espesor tal como fue depositado, después de la litiación (por ejemplo, en no más de aproximadamente 4%).

Como se indicó más arriba, muchos dispositivos electrocrómicos que se describen aquí tienen un número reducido de defectos; esto es, considerablemente más pocos que los que están presentes en dispositivos anteriores comparables. Tal como se utiliza aquí, el término "defecto" se refiere a un punto o región defectuosa de un dispositivo electrocrómico. Los defectos pueden ser causados por cortos eléctricos o por agujeros de alfiler. Adicionalmente, los defectos pueden ser caracterizados como visibles o no visibles. En general, un defecto en un dispositivo electrocrómico no cambia el estado óptico (por ejemplo, color) en respuesta a un potencial aplicado que es suficiente para hacer que regiones no defectuosas del dispositivo electrocrómico se coloren o de alguna otra manera cambien el estado óptico. Frecuentemente un defecto se manifestará como anomalías visualmente discernibles en la ventana electrocrómica u otro dispositivo. Tales defectos se denominan aquí como defectos "visibles". Otros defectos son tan pequeños que no son detectables visualmente al observador en uso normal (por ejemplo, tales defectos no producen un punto de luz perceptible cuando el dispositivo está en el estado coloreado durante las horas del día). Un corto es una ruta conductora electrónicamente localizada que barre la capa conductora de iones (por ejemplo, una ruta conductora electrónicamente entre dos capas TCO). Un agujero de alfiler es una región en la cual una o más capas del dispositivo electrocrómico faltan o están deterioradas de tal manera que no se exhibe electrocromicidad. Los agujeros de alfiler no son cortos eléctricos. Tres tipos de defectos son de preocupación primaria: (1) agujeros de alfiler visibles, (2) cortos visibles y (3) cortos no visibles. Típicamente, aunque no necesariamente, un corto visible tendrá una dimensión de defecto de al menos aproximadamente 3 micrómetros dando como resultado una región, por ejemplo, de aproximadamente 1 cm de diámetro, en la que el efecto electrocrómico es disminuido perceptiblemente - estas regiones pueden ser reducidas significativamente aislando el defecto que hace visible el corto de tal manera que a simple vista el corto visible recordará solamente un agujero de alfiler visible. Un agujero de alfiler visible tendrá una dimensión de defecto de al menos aproximadamente 100 micrómetros.

En algunos casos, se crea un corto eléctrico por una partícula conductora que se aloja en la capa conductora de iones, produciendo por lo tanto una ruta electrónica entre la capa de contraelectrodo y la capa electrocrómica o el TCO asociado con uno de ellos. En algunos otros casos, se produce un defecto con una partícula sobre el sustrato (sobre el cual se fabrica el apilamiento electrocrómico) y tal partícula produce deslaminación de la capa (algunas veces llamada "explosión") o las capas no se adhieren al sustrato. Ambos tipos de defectos están ilustrados más adelante en las Figuras 4 y 5A - 5C. Un defecto de deslaminación o "explosión" puede llevar a un corto si ocurre antes de que se deposite un TCO o un EC o CE asociados. En tales casos, la capa de TCO o CE/EC depositada subsecuentemente entrará en contacto directamente con una capa de TCO o CE/EC subyacente provyendo una ruta conductora electrónica directa. Unos pocos ejemplos de fuentes de defectos se presentan en la tabla a continuación. La tabla a continuación pretende proveer ejemplos de mecanismos que llevan a los diferentes tipos de defectos visibles y no visibles. Existen factores adicionales que pueden influir en la forma en que las ventanas de EC responden a un efecto dentro del apilamiento.

Localización de Partícula	Fallo en el Peor Caso	Efecto
En flotación	Explosiones que dejan agujero de alfiler	Agujero de alfiler
Sobre TEC	Explosiones que permiten cortos ITO-TEC	Corto visible – Caída de voltaje
Sobre EC	Fuga a través de IC	Corto visible – Caída de voltaje
Sobre IC	Explosiones que dejan agujero de alfiler	Agujero de alfiler
Sobre CE	Explosiones que dejan agujero de alfiler	Agujero de alfiler

Un corto eléctrico, incluso uno que no es visible, puede producir fuga de corriente a través de la capa conductora de iones y da como resultado una caída de potencial en la vecindad del corto. Si la caída de potencial es de magnitud suficiente evitará que el dispositivo electrónico experimente una transición electrocrómica en la vecindad del corto. En el caso de un corto visible el defecto aparecerá como una región central de luz (cuando el dispositivo está en el estado coloreado) con un contorno difuso de tal manera que el dispositivo gradualmente se oscurece con la distancia desde el centro del corto. Si hay un número significativo de cortos eléctricos (visibles o no visibles) concentrados en el área de un dispositivo electrocrómico, pueden impactar colectivamente una amplia región del dispositivo con lo cual el dispositivo no puede conmutar en tal región. Esto se debe a que la diferencia de potencial entre las capas EC y CE en tales regiones no puede alcanzar un nivel de umbral requerido para impulsar los iones a través de la capa conductora de iones. En ciertas implementaciones descritas aquí, los cortos (tanto los visibles como los no visibles) están suficientemente bien controlados de tal manera que la fuga de corriente no tiene este efecto en ningún lugar del dispositivo. Debe entenderse que la fuga de corriente puede resultar de fuentes diferentes a los defectos tipo corto. Tales otras fuentes incluyen fugas de base amplia a través de la capa conductora de iones y defectos de borde tales como defectos de rodamiento tales como los que se describen en otro lugar aquí y marcan defectos de línea. El énfasis aquí se hace sobre las fugas causadas solamente por punto de corto eléctrico a través de la capa conductora de iones en las regiones interiores del dispositivo electrocrómico.

La Figura 4 es una sección transversal esquemática de un dispositivo 400 electrocrómico con una partícula en la capa conductora de iones que produce un defecto localizado en el dispositivo. El dispositivo 400 electrocrómico incluye los mismos componentes como se representan en la Figura 2 para el dispositivo 200 electrocrómico. En la capa 208 conductora de iones del dispositivo 400 electrocrómico, sin embargo, hay una partícula 402 conductora u otro artefacto que produce un defecto. La partícula 402 conductora da como resultado un corto entre capa 206 electrocrómica y la capa 210 de contraelectrodo. Este corto no permite el flujo de iones entre la capa 206 electrocrómica y la capa 210 de contraelectrodo, permitiendo en vez de ello que los electrones pasen localmente entre las capas, dando como resultado una región 404 transparente en la capa 206 electrocrómica y una región 406 transparente en la capa 210 de contraelectrodo cuando el resto de capas 210 y 206 están en el estado coloreado. Esto es, si dispositivo 400 electrocrómico está en el estado coloreado, la partícula 402 conductora hace que las regiones 404 y 406 del dispositivo electrocrómico sean incapaces de entrar en el estado coloreado. Algunas veces las regiones defectuosas son denominadas como “constelaciones” puesto que aparecen como una serie de puntos brillantes (o estrellas) contra un fondo oscuro (él resto del dispositivo que está en el estado coloreado). Los humanos naturalmente dirigirán su atención a las constelaciones y frecuentemente las encontrarán distrayentes o no atractivas.

La Figura 5A es una sección transversal esquemática de un dispositivo 500 electrocrómico con una partícula 502 u otros residuos sobre la capa 204 conductora antes de depositar el resto del apilamiento electrocrómico. El dispositivo 500 electrocrómico incluye los mismos componentes que el dispositivo 200 electrocrómico. La partícula 502 hace que las capas en el apilamiento 220 electrocrómico sobresalgan en la región de la partícula 502, debido a capas 206-210 conformacionales que se depositan secuencialmente sobre la partícula 502 como se representa (en este ejemplo, la capa 214 no ha sido depositada aún). No queriendo estar limitados por una teoría particular, se considera que la formación de capas sobre tales partículas, dada la naturaleza relativamente delgada de las capas, puede producir estrés en el área donde se forman las protuberancias. Más particularmente, en cada capa, alrededor del perímetro de la región sobresaliente, puede haber defectos en la capa, por ejemplo, en el dispositivo reticular o a un nivel más macroscópico, fracturas o vacíos. Una consecuencia de estos defectos sería, por ejemplo, un corto eléctrico entre la capa 206 electrocrómica y la capa 210 de contraelectrodo o pérdida de conductividad de iones en la capa 208. Estos defectos no se representan sin embargo en la Figura 5A.

Con referencia a la Figura 5B, otra consecuencia de los defectos causados por la partícula 502 se llama una "explosión". En este ejemplo, antes de la deposición de la capa 214 conductora, una porción por encima de la capa 204 conductora en la región de la partícula 502 sufre pérdidas, llevando con ella porciones de capa 206 electrocrómica, de la capa 208 conductora de iones y de la capa 210 de contraelectrodo. La "explosión" es la pieza 504, que incluye la partícula 502, una porción de la capa 206 electrocrómica, así como de la capa 208 conductora de iones y la capa 210 de contraelectrodo. El resultado es un área expuesta de capa 204 conductora. Con referencia a la Figura 5C, después de que la "explosión" y una capa 214 conductora se deposita, se forma un corto eléctrico donde la capa 214 conductora entra en contacto con la capa 204 conductora. Este corto eléctrico dejaría una región transparente en el dispositivo 500 electrocrómico cuando esté en el estado coloreado, similar en apariencia al defecto creado por el corto descrito más arriba en relación con la Figura 4.

Los efectos de "explosión" debidos a partículas o residuos sobre el sustrato 202 o 204 (como se describió más arriba), sobre la capa 208 conductora de iones, y la capa 210 de contraelectrodo pueden ocurrir también, produciendo defectos de agujero de alfiler cuando el dispositivo electrocrómico está en el estado coloreado. También, si la partícula 502 es suficientemente grande y no produce una explosión, podría ser visible cuando el dispositivo 500 electrocrómico esté en el estado blanqueado.

Los dispositivos electrocrómicos también son escalables a sustratos más pequeños o más grandes que vidrio arquitectónico. Un apilamiento electrocrómico puede ser depositado sobre sustratos que tienen un amplio rango de tamaños, de hasta aproximadamente 12 pulgadas por 12 pulgadas, o incluso 80 pulgadas por 120 pulgadas. La capacidad de manufacturar dispositivos electrocrómicos de 20 por 20 pulgadas permite la manufactura de vidrio arquitectónico electrocrómico para muchas aplicaciones.

Incluso defectos muy pequeños, que no crean puntos notables de luz o constelaciones, pueden causar problemas de comportamientos serios. Por ejemplo, cortos pequeños, particularmente múltiples casos de los mismos en un área relativamente pequeña, pueden causar una fuga de corriente relativamente grande. Como resultado, puede haber una gran caída de potencial local que evita que el dispositivo electrocrómico conmute en la vecindad de la fuga de corriente. Por lo tanto los defectos pequeños pueden limitar la escalabilidad de dispositivos electrocrómicos y algunas veces evitan el despliegue del vidrio arquitectónico.

En un ejemplo, el número de defectos de agujero de alfiler visibles no es mayor de aproximadamente 0.04 por centímetro cuadrado. En otro ejemplo, el número de defectos de agujero de alfiler visibles no es mayor de aproximadamente 0.02 por centímetro cuadrado, y en ejemplos más específicos, el número de tales defectos es no mayor de aproximadamente 0.01 por centímetro cuadrado. Típicamente, los defectos tipo corto son tratados individualmente después de la fabricación para dejar los agujeros de alfiler relacionados con los cortos como los únicos defectos visibles. En un ejemplo, el número de defectos de agujero de alfiler visibles relacionados con cortos no es mayor de aproximadamente 0.005 centímetros al cuadrado. En otro ejemplo, el número de defectos de agujero de alfiler visibles relacionados con cortos no es mayor de aproximadamente 0.003 por centímetro cuadrado, y en ejemplos más específicos, el número de tales defectos no es mayor de aproximadamente 0.001 por centímetro cuadrado. En un ejemplo, el número total de defectos, agujeros de alfiler y agujeros de alfiler relacionados con cortos visibles creados a partir del aislamiento de defectos visibles relacionados con cortos, es menor de aproximadamente 0.1 defectos por centímetro cuadrado, en otro ejemplo menor de aproximadamente 0.08 defectos por centímetro cuadrado, en otro ejemplo menor de aproximadamente 0.045 defectos por centímetro cuadrado (menos de aproximadamente 450 defectos por metro cuadrado de ventana).

En algunos ejemplos el número de defectos no visibles causados por cortos eléctricos da como resultado fuga de corrientes de menos de aproximadamente de  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a  $\pm 2\text{V}$  de desviación. Estos valores se aplican a través de la cara completa del dispositivo electrocrómico (esto es, no hay una región del dispositivo (en cualquier lugar del dispositivo) que tenga una densidad de defectos mayor que el valor citado).

En algunos ejemplos, el dispositivo electrocrómico no tiene defectos visibles superiores a aproximadamente 1.6 mm de diámetro (la dimensión transversal más grande del defecto). En otro ejemplo, el dispositivo no tiene defectos visibles mayores de aproximadamente 0.5 mm en diámetro, en otra realización el dispositivo no tiene defectos visibles mayores de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  en diámetro.

En algunos ejemplos, el vidrio electrocrómico está integrado en una unidad de vidrio aislante (IGU). Una unidad de vidrio aislante consiste de múltiples paneles de vidrio ensamblados en una unidad, generalmente con la intención de maximizar las propiedades de aislamiento térmico de un gas contenido dentro del espacio formado por la unidad a la vez que al mismo tiempo provee una visión clara a través de la unidad. Las unidades de vidrio aislante que incorporan vidrio electrocrómico serían similares a las unidades de vidrio aislante conocidas actualmente en la técnica, excepto por los cables eléctricos para conectar el vidrio electrocrómico a una fuente de voltaje. Debido a las temperaturas más altas (debidas a la absorción de energía radiante por un vidrio electrocrómico) que las unidades de vidrio electrocrómico aislantes pueden experimentar, pueden ser necesarios sellantes más robustos que los usados en las unidades de vidrio aislante convencionales. Por ejemplo, las barras espaciadoras de acero inoxidable, poliiobutileno

para alta temperatura (PIB), nuevos sellantes secundarios, cinta de PIB recubierta con lámina para costuras de barra de espaciadoras, y similares.

Método de fabricación de ventanas electrocrómicas

Deposición del Apilamiento Electrocrómico

5 Como se mencionó en el resumen anterior, un aspecto de la invención es un método de fabricación de una ventana electrocrómica. El método de manera notable incluye depositar secuencialmente sobre un sustrato (i) una capa electrocrómica, (ii) una capa conductora de iones, y (iii) una capa de contraelectrodo para formar un apilamiento en el cual la capa conductora de iones separa la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo. La deposición secuencial emplea un sistema de deposición integrado sencillo que tiene un entorno de ambiente controlado en el cual la presión, la temperatura y/o la composición de gas están controlados independientemente de un ambiente externo por fuera del sistema de deposición integrado, y el sustrato no sale del sistema de deposición integrado en ningún momento durante la deposición secuencial de la capa electrocrómica, la capa conductora de iones y la capa de contraelectrodo. (Ejemplos de sistemas de deposición integrados que mantienen entornos ambientales controlados están descritos en más detalle más adelante en relación con las Figuras 8A -E). La composición de gas puede ser caracterizada por las presiones parciales de los diversos componentes del entorno ambiental controlado. El entorno ambiental controlado también puede estar caracterizado en términos del número de partículas o densidades de partícula. En ciertas realizaciones el entorno de ambiente controlado contiene menos de 350 partículas (de tamaño de 0.1 micrómetros o mayores) por m<sup>3</sup>. En ciertas realizaciones, el entorno ambiental controlado satisface los requerimientos de un recinto limpio clase 100 (US FED STD 209E). En ciertas realizaciones, el entorno ambiental controlado satisface los requerimientos de un recinto limpio clase 10 (US FED STD 209E). El sustrato puede entrar y/o salir del entorno ambiental controlado en un recinto que satisface los requerimientos de clase 100 o incluso clase 10.

Típicamente, pero no necesariamente, este método de fabricación está integrado en un proceso de etapas múltiples para fabricar una ventana electrocrómica utilizando vidrio arquitectónico como sustrato. Por conveniencia, la siguiente descripción contempla el método y sus diversas realizaciones en el contexto de un proceso de etapas múltiples para fabricar una ventana electrocrómica, pero los métodos de la invención no están limitados a ello. Pueden fabricarse espejos electrocrómicos y otros dispositivos utilizando alguna o todas las operaciones y metodologías descritas aquí.

La Figura 6A es una representación en sección transversal de un dispositivo 600 de ventana electrocrómica, de acuerdo con un proceso de etapas múltiples tal como el descrito en relación con la Figura 7A. La Figura 7A representa un flujo de proceso que describe un método, 700, para fabricar una ventana electrocrómica que incorpora el dispositivo 600 electrocrómico. La Figura 6B es una vista superior del dispositivo 600 que muestra la localización de franjas cortadas en el dispositivo. Así, las Figuras 6-B y 7A serán descritas en conjunto. Un aspecto de la descripción es una ventana electrocrómica que incluye el dispositivo 600 y otro aspecto de la descripción es un método, 700, para fabricar una ventana electrocrómica que incluye el dispositivo 600. Se incluye en la siguiente descripción las descripciones de las Figuras 7B - 7E. Las Figuras 7B - 7D representan métodos específicos para fabricar un apilamiento electrocrómico que es parte del dispositivo 600. La Figura 7E representa un flujo de proceso para un proceso de acondicionamiento usado en la fabricación, por ejemplo, del dispositivo 600.

La Figura 6A muestra un ejemplo específico de un dispositivo, 600, electrocrómico, que se fabrica partiendo de un sustrato hecho de vidrio 605 el cual opcionalmente tiene un recubrimiento de barrera 610 de difusión y un primer recubrimiento 615 transparente de óxido conductor (TCO) sobre la barrera de difusión. El método 700 emplea un sustrato que es, por ejemplo, vidrio flotado con barrera de difusión de sodio y capas antirreflectivas seguidas por una capa conductora transparente, por ejemplo un óxido 615 conductor transparente. Se mencionó más arriba, los sustratos adecuados para dispositivos de la invención incluyen vidrios vendidos bajo las marcas comerciales TEC Glass® por Pilkington de Toledo, Ohio, y SUNGATE® 300 y SUNGATE® 500 por PPG Industries, de Pittsburgh, Pennsylvania. La primera capa 615 TCO es la primera de dos capas conductoras utilizadas para formar los electrodos del dispositivo 600 electrocrómico fabricado sobre el sustrato.

El método 700 comienza con un proceso, 705, de limpieza, en el que el sustrato es limpiado para prepararlo para el procesamiento subsecuente. Como se mencionó más arriba, es importante retirar contaminantes del sustrato porque pueden producir defectos en el dispositivo fabricado sobre el sustrato. Un defecto crítico es una partícula u otro contaminante que crea una ruta conductora a través de la capa IC y así hace corto en el dispositivo localmente produciendo anomalías discernibles visualmente en la ventana electrocrómica. Un ejemplo de un proceso de limpieza y un aparato adecuado para los métodos de fabricación de la invención es Lisec™ (un nombre comercial para un aparato de lavado de vidrio y un proceso disponible de (LISEC Maschinenbau GmbH de Seitenstetten, Austria).

La limpieza del sustrato puede incluir raspado mecánico así como acondicionamiento ultrasónico para eliminar partículas no deseadas. Como se mencionó, las partículas pueden llevar a defectos cosméticos así como a cortos locales dentro del dispositivo.

Una vez que el sustrato está limpio, se lleva a cabo un primer proceso, 710, de raspado por láser con el fin de eliminar una línea de la primera capa de TCO sobre el sustrato. En una realización, la franja resultante corta a través tanto del TCO como de la barrera de difusión (aunque en algunos casos la barrera de difusión no es penetrada sustancialmente). La Figura 6A representa la primera franja, 620 raspada por láser. Una franja es raspada en el sustrato a través de la longitud completa de un lado del sustrato con el fin de aislar un lado del TCO, cerca de un borde del sustrato, el cual finalmente hace contacto con una primera barra, 640, en bus, utilizada para proveer corriente a una segunda capa, 630, TCO, la cual es depositada sobre la parte superior del apilamiento 625 electrocrómico (él cual incluye las capas electrocrómicas, conductora de iones y de contraelectrodo como se describió más arriba). La Figura 6B muestra esquemáticamente (no a escala) la localización de la franja 620. En la realización representada, la porción no aislada (principal) de la primera capa TCO, sobre la barrera de difusión finalmente hace contacto con una segunda barra, 645 en bus. La franja 620 de aislamiento puede ser necesaria porque, en ciertas realizaciones, el método de unir la primera barra en bus al dispositivo incluye presionarla a través de las capas de apilamiento del dispositivo después de que han sido colocadas (tanto sobre la porción aislada de la primera capa de TCO como sobre la porción principal de la primera capa de TCO). Los expertos en la técnica reconocerán que son posibles otras disposiciones para proveer corriente a los electrodos, en este caso capas TCO, en el dispositivo electrocrómico. El área de TCO aislada por el primer raspado por láser es típicamente un área a lo largo de un borde del sustrato que finalmente, junto con las barras en bus, será ocultada cuando se incorpore en la unidad de vidrio integrada (IGU) o panel, marco o pared de cortina de la ventana. El láser o láseres usados para el primer raspado por láser son típicamente, pero no necesariamente, láseres tipo pulso, por ejemplo láseres de estado sólido bombeados por diodo. Por ejemplo, los raspados por láser pueden ser llevados a cabo utilizando un láser adecuado de IPG fotones (de Oxford Massachusetts), o de Ekspla (de Vilnius Lituania).

La franja de láser es cavada de extremo a extremo para aislar una porción de la primera capa de TCO; la profundidad de dimensiones de anchura de la franja 620 hecha a través del primer raspado 710 por láser sería suficiente para aislar la primera capa TCO del TCO global una vez que el dispositivo es depositado subsecuentemente. La profundidad y anchura de la franja deben ser suficientes para evitar que cualquier partícula remanente haga un corto a través de la franja. En una realización, la franja tiene entre aproximadamente 300 nm y 500 nm de profundidad y entre aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$  de anchura. En otra realización, la franja está entre aproximadamente 350 nm y 450 nm de profundidad y entre aproximadamente 30  $\mu\text{m}$  y 45  $\mu\text{m}$  de anchura. En otra realización, la franja tiene aproximadamente 400 nm de profundidad y aproximadamente 40  $\mu\text{m}$  de anchura.

Después del primer raspado 710 con láser, el sustrato es limpiado de nuevo (operación 715), típicamente pero no necesariamente, utilizando métodos de limpieza descritos más arriba. Este segundo proceso de limpieza se lleva a cabo para retirar cualquier residuo causado por el primer raspado con láser. Una vez que la operación 715 de limpieza está completa, el sustrato está listo para la deposición del apilamiento 625 EC. Esto se representa en el flujo 700 de proceso como proceso 720. Como se mencionó más arriba, el método incluye depositar secuencialmente sobre un sustrato (i) una capa EC, (ii) una capa de IC y (iii) una capa CE para formar un apilamiento en el cual la capa IC separa la capa EC y la capa CE utilizando un sistema de deposición integrado sencillo que tiene un entorno ambiental controlado en el cual la presión y/o composición de gas están controladas independientemente de un ambiente externo por fuera del sistema de deposición integrado, y el sustrato no sale del sistema de deposición integrado en ningún momento durante la deposición secuencial de la capa EC, la capa IC y la capa CE. En una realización, cada una de las capas depositadas secuencialmente es depositada por vapor físico. En general las capas del dispositivo electrocrómico pueden ser depositadas por diversas técnicas incluyendo deposición por vapor físico, deposición por vapor químico, deposición por vapor químico potenciada con plasma, y deposición de capa atómica, para nombrar unas pocas. El término deposición por vapor físico tal como se utiliza aquí incluye el rango completo de técnicas PVD entendidas en el arte que incluyen pulverización, evaporación, ablación y similares. La figura 7B representa una realización del proceso 720. Primero la capa EC es depositada sobre el sustrato, proceso 722, luego la capa IC es depositada, proceso 724, luego la capa CE, proceso 726. El orden inverso de deposición también es una realización de la invención, esto es, cuando la capa CE es depositada primero, luego la capa IC capa y luego la capa EC. En una realización, cada una de la capa electrocrómica, la capa conductora de iones, y la capa de contraelectrodo es una capa en fase sólida. En otra realización, cada una de la capa electrocrómica, la capa conductora de iones, y la capa de contraelectrodo incluye solamente material inorgánico.

Debe entenderse que a la vez que se describen ciertas realizaciones en términos de una capa de contraelectrodo, una capa conductora de iones y una capa electrocrómica, una cualquiera o más de estas capas pueden estar compuestas de una o más subcapas, que pueden tener distintas composiciones, tamaños, morfologías, densidades de carga, propiedades ópticas, etcétera. Adicionalmente una cualquiera o más de las capas del dispositivo pueden tener una composición gradual o una morfología gradual en la cual la composición o morfología, respectivamente, cambia en al menos una porción del espesor de la capa. En un ejemplo, la concentración de un dopante o portador de carga varía dentro dentro de una capa dada, al menos a medida que la capa es fabricada. En otro ejemplo, la morfología de una capa varía desde cristalina a amorfa. Tal composición o morfología graduales pueden ser seleccionadas para impactar las propiedades funcionales del dispositivo. En algunos casos, pueden agregarse capas adicionales al apilamiento. En un ejemplo se interpone una capa difusora de calor entre una o ambas capas TCO y el apilamiento EC.

También, como se describió más arriba, los dispositivos electrocrómicos fabricados de acuerdo con la invención utilizan el movimiento de iones entre la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo a través de una capa

- conductora de iones. En algunas realizaciones estos iones (o precursores neutros de los mismos) son introducidos en el apilamiento como una o más capas (como se describe más adelante en más detalle en relación con las Figuras 7C y 7D) que eventualmente se intercalan en el apilamiento. En algunas realizaciones estos iones son introducidos en el apilamiento concurrentemente con una o más de la capa electrocrómica, la capa conductora de iones y la capa de
- 5 contraelectrodo. En una realización, el litio es, por ejemplo, pulverizado junto con el material utilizado para hacer la una o más capas del apilamiento o pulverizado como parte de un material que incluye litio (por ejemplo, un método que emplea óxido de litio níquel y tungsteno). En una realización, la capa IC es depositada por pulverización de una diana de óxido litio silicio aluminio. En otra realización, el Li es copulverizado junto con silicio aluminio con el fin de alcanzar la película deseada.
- 10 Con referencia de nuevo al proceso 722 en la Figura 7B, en una realización, la deposición de la capa electrocrómica comprende depositar  $WO_x$ , por ejemplo, donde  $x$  es menos de 3.0 y al menos aproximadamente 2.7. En esta encarnación, el  $WO_x$  tiene una morfología sustancialmente nanocristalina. En algunas realizaciones, la capa electrocrómica es depositada hasta un espesor de entre aproximadamente 200 nm y 700 nm. En una realización, la deposición de la capa electrocrómica incluye pulverizar tungsteno desde una diana que contiene tungsteno. En tal
- 15 realización, se utiliza una diana de tungsteno metálico (o aleación de tungsteno). En otra realización (que también puede emplear una diana de tungsteno metálico) el gas de pulverización es un gas inerte (por ejemplo, argón o xenón) con algún gas que contiene oxígeno (por ejemplo, oxígeno molecular u oxígeno atómico) presente. Esto es parte de un entorno ambiental controlado que puede estar presente en una cámara de deposición o una estación dentro de una cámara más grande. En una realización, la composición de gas contiene entre aproximadamente 30% y
- 20 aproximadamente 100% de oxígeno, en otra realización entre aproximadamente 50% y aproximadamente 80% de oxígeno, en aún otra realización entre aproximadamente 65% y aproximadamente 75% de oxígeno. En una realización, la diana que contiene tungsteno contiene entre 80% y 100% (en peso) de tungsteno, en otra realización entre aproximadamente 95% y 100% de tungsteno, y en aún otra realización entre aproximadamente 99% y 100% de tungsteno. En una realización, la composición de gas tiene aproximadamente 70% de oxígeno/30% de argón y la diana es tungsteno metálico de una pureza de entre aproximadamente 99% y 100%. En otra realización una diana
- 25 cerámica de óxido de tungsteno  $W(O)$  es pulverizada con, por ejemplo, argón. La presión en la estación o cámara de deposición, en una realización, está entre aproximadamente 1 y aproximadamente 75 mTorr, en otra realización entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50 mTorr, en otra realización entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20 mTorr. En una realización, la temperatura del sustrato para el proceso 722 está entre aproximadamente 100°C y
- 30 aproximadamente 500°C, en otra realización entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 300°C, y en otra realización entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 250°C. La temperatura del sustrato puede ser medida in situ, por ejemplo, mediante una termocupla tal como una termocupla de infrarrojo (IR t/c). En una realización, la densidad de potencia utilizada para pulverizar la diana EC está entre aproximadamente 2 vatios/cm<sup>2</sup> y
- 35 aproximadamente 50 vatios/cm<sup>2</sup> (determinados con base en la potencia aplicada dividida por el área superficial de la diana); en otras realizaciones entre aproximadamente 10 vatios/cm<sup>2</sup> y aproximadamente 20 vatios/cm<sup>2</sup>; y en aún otra realización entre aproximadamente 15 vatios/cm<sup>2</sup> y aproximadamente 20 vatios/cm<sup>2</sup>. En algunas realizaciones, la potencia suministrada para efectuar la pulverización es provista a través de corriente directa (DC). En otras realizaciones, se utiliza pulverización reactiva con DC/AC pulsadas. En una realización, cuando se utiliza pulverización reactiva por DC/AC pulsadas, la frecuencia está entre aproximadamente 20 kHz y aproximadamente 400 kHz, en otra
- 40 realización entre aproximadamente 20 kHz y aproximadamente 50 kHz, en aún otra realización entre aproximadamente 40 kHz y aproximadamente 50 kHz, en otra realización aproximadamente 40 kHz. Las condiciones anteriores pueden ser utilizadas en cualquier combinación una con otra para efectuar la deposición de una capa electrocrómica de óxido de tungsteno de alta calidad.
- 45 En una realización, con el fin de normalizar la rata de deposición del tungsteno, se utilizan múltiples dianas con el fin de obviar la necesidad de una potencia inapropiadamente alta (u otro ajuste inapropiado a las condiciones deseadas de proceso) para incrementar la rata de deposición. La distancia entre la diana y el sustrato también puede ser importante. En una realización, la distancia entre la diana (cátodo o fuente) a la superficie del sustrato está entre aproximadamente 35 mm y aproximadamente 150 mm; en otra realización entre aproximadamente 45 mm y
- 50 aproximadamente 130 mm; y en otra realización entre aproximadamente 70 mm y aproximadamente 100 mm.
- 55 Debe entenderse que mientras que se describe la deposición de la capa EC en términos de pulverización desde una diana, se emplean otras técnicas de deposición en algunas realizaciones. Por ejemplo, pueden emplearse deposición de vapor química, deposición de capa atómica y similares. Cada una de estas técnicas, junto con PVD, tiene su propia forma de fuente de material como es sabido por los experimentados en la técnica.
- 60 Como referencia de nuevo la Figura 7B, operación 724, una vez que la capa EC está depositada, la capa IC es depositada. En una realización, la deposición de la capa conductora de iones incluye depositar un material seleccionado del grupo consistente de un óxido de tungsteno, un óxido de tantalio, un óxido de niobio, y un óxido de silicio aluminio. En otra realización, la deposición de la capa conductora de iones incluye pulverizar una diana que incluye entre aproximadamente 2% y 20% en peso de aluminio (él resto silicio) en un entorno que contiene oxígeno para producir una capa de óxido silicio aluminio. En una realización más específica, tiene entre aproximadamente 5% y aproximadamente 10% de aluminio en silicio, en otra realización entre aproximadamente 7% y aproximadamente
- 9% de aluminio en silicio. En una realización, la composición de gas contiene entre aproximadamente 15% y



aproximadamente 70% de oxígeno, en otra realización entre aproximadamente 20% y aproximadamente 50% de oxígeno, en aún otra realización entre aproximadamente 25% y aproximadamente 45% de oxígeno, en otra realización aproximadamente 35% de oxígeno. En otra realización, la deposición de la capa conductora de iones incluye depositar la capa conductora de iones hasta un espesor de entre aproximadamente 10 y 100 nm. En aún otra realización, la deposición de la capa conductora de iones incluye depositar la capa conductora de iones hasta un espesor de entre aproximadamente 20 y 50 nm. En una realización, la densidad de potencia para pulverizar la diana IC está entre aproximadamente 1 vatio/cm<sup>2</sup> y aproximadamente 20 vatios/cm<sup>2</sup> (determinados con base en la potencia aplicada dividida por el área superficial de la diana); en otra realización entre aproximadamente 5 vatios/cm<sup>2</sup> y aproximadamente 7 vatios/cm<sup>2</sup>; y en aún otra realización entre aproximadamente 6 vatios/cm<sup>2</sup> y aproximadamente 6.5 vatios/cm<sup>2</sup>. En algunas realizaciones, la potencia suministrada para efectuar la pulverización se provee a través de corriente directa (DC). En otras realizaciones, se utiliza pulverización reactiva por DC/AC pulsadas. En una realización, cuando se utiliza pulverización reactiva por DC/AC pulsadas, la frecuencia está entre aproximadamente 20 kHz y aproximadamente 400 kHz, en otra realización entre aproximadamente 20 kHz y aproximadamente 50 kHz, en aún otra realización entre aproximadamente 40 kHz y aproximadamente 50 kHz, en otra realización aproximadamente 40 kHz. La presión en la estación o cámara de deposición, en una realización, está entre aproximadamente 5 mTorr y aproximadamente 40 mTorr, en otra realización entre aproximadamente 10 mTorr y aproximadamente 30 mTorr, en otra realización aproximadamente 20 mTorr. En una realización, los rangos de temperatura de sustrato para la operación 724 están entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 200°C, en algunas realizaciones entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 150°C, y en aún otras realizaciones entre aproximadamente 25°C y aproximadamente 100°C. Las condiciones anteriores pueden ser utilizadas en cualquier combinación una con otra para efectuar la deposición de una capa conductora de iones de alta calidad.

Con referencia de nuevo a la figura 7B, operación 726, después de que se deposita la capa IC, se deposita la capa CE. En una realización, depositar la capa de contraelectrodo incluye depositar una capa de óxido de níquel tungsteno (NiWO), preferiblemente NiWO amorfo. En una realización específica, depositar la capa de contraelectrodo incluye pulverizar una diana que incluye aproximadamente 30% (en peso) a aproximadamente 70% de tungsteno en níquel en un entorno que contiene oxígeno para producir una capa de óxido de níquel tungsteno. En otra realización, la diana está entre aproximadamente 40% y aproximadamente 60% de tungsteno en níquel, en otra realización entre aproximadamente 45% y aproximadamente 55% de tungsteno en níquel, y en otra realización más aproximadamente 51% de tungsteno en níquel. En una realización, la composición de gas contiene entre aproximadamente 30% y aproximadamente 100% de oxígeno, en otra realización entre aproximadamente 80% y aproximadamente 100% de oxígeno, en otra realización más entre aproximadamente 95% y aproximadamente 100% de oxígeno, en otra realización aproximadamente 100% de oxígeno. En una realización, la densidad de potencia utilizada para bombardear la diana CE está entre aproximadamente 2 vatios/cm<sup>2</sup> y aproximadamente 50 vatios/cm<sup>2</sup> (determinada en base a la potencia aplicada dividida por el área superficial del objetivo); en otra realización entre aproximadamente 5 vatios/cm<sup>2</sup> y aproximadamente 20 vatios/cm<sup>2</sup>; y en otra realización más entre aproximadamente 8 vatios/cm<sup>2</sup> y aproximadamente 10 vatios/cm<sup>2</sup>, en otra realización de aproximadamente 8 vatios/cm<sup>2</sup>. En algunas realizaciones, la potencia entregada para producir bombardeo iónico se proporciona a través de corriente continua (DC). En otras realizaciones, se usa bombardeo reactivo de CC/CA pulsado. En una realización, donde se usa bombardeo reactivo DC/AC pulsado, la frecuencia está entre aproximadamente 20 kHz y aproximadamente 400 kHz, en otra realización entre aproximadamente 20 kHz y aproximadamente 50 kHz, en aun otra realización entre aproximadamente 40 kHz y aproximadamente 50 kHz, en otra realización de aproximadamente 40 kHz. La presión en la estación o cámara de deposición, en una realización, está entre aproximadamente 1 y aproximadamente 50 mTorr, en otra realización entre aproximadamente 20 y aproximadamente 40 mTorr, en otra realización entre aproximadamente 25 y aproximadamente 35 mTorr, en otra realización de aproximadamente 30 mTorr. En algunos casos, una diana cerámica NiWO de óxido de níquel y tungsteno se pulveriza con, por ejemplo, argón y oxígeno. En una realización, el NiWO está entre aproximadamente 15% (atómico) de Ni y aproximadamente 60% de Ni; entre aproximadamente 10% de W y aproximadamente 40% de W; y entre aproximadamente 30% de O y aproximadamente 75% de O. En otra realización, el NiWO está entre aproximadamente 30% (atómico) de Ni y aproximadamente 45% de Ni; entre aproximadamente 10% de W y aproximadamente 25% de W; y entre aproximadamente 35% de O y aproximadamente 50% de O. En una realización, el NiWO es aproximadamente 42% (atómico) de Ni, aproximadamente 14% de W y aproximadamente 44% de O. En otra realización, depositar la capa de contraelectrodo incluye depositar la capa de contraelectrodo a un espesor de entre aproximadamente 150 y 350 nm; en otra realización más entre aproximadamente 200 y aproximadamente 250 nm de espesor. Las condiciones anteriores se pueden usar en cualquier combinación entre sí para efectuar la deposición de una capa de NiWO de alta calidad.

En una realización, con el fin de normalizar la rata de deposición de la capa CE, se utilizan múltiples dianas con el fin de obviar la necesidad de una potencia inapropiadamente alta (u otro ajuste inapropiado para las condiciones de proceso deseadas) con el fin de incrementar la rata de deposición. En una realización, la distancia entre la diana CE (cátodo o fuente) a la superficie de sustrato está entre aproximadamente 35 mm y aproximadamente 150 mm; en otra realización entre aproximadamente 45 mm y aproximadamente 130 mm; y en otra realización entre aproximadamente 70 mm y aproximadamente 100 mm.

Debe entenderse que a la vez que el orden de las operaciones de deposición está representado en la Figura 7B (e implícito en la Figura 6A) para ser la primera capa EC, segunda capa IC y finalmente la capa CE, el orden puede ser

revertido en diversas realizaciones. En otras palabras, cuando tal como se describe aquí deposición "secuencial" de las capas de acoplamiento se citan se entiende cubrir la siguiente secuencia "inversa", primero la capa CE, segundo la capa IC, y tercero la capa EC, así como la secuencia "hacia adelante" descrita más arriba. Tanto las secuencias hacia adelante como inversas pueden funcionar como dispositivos electrocrómicos de alta calidad confiables.

- 5 Adicionalmente, debería entenderse que las condiciones citadas para depositar los diversos materiales de EC, IC y CE citadas aquí, no están limitadas a la deposición de tales materiales. En algunos casos, pueden depositarse otros materiales bajo las mismas o similares condiciones. Adicionalmente, pueden emplearse condiciones de deposición diferentes a pulverización en algunas realizaciones para crear los mismos o similares materiales depositados como los descritos en el contexto de las Figuras 6 y Figuras 7.
- 10 Puesto que la cantidad de carga que cada una de las capas EC y CE puede mantener con seguridad varía, dependiendo del material usado, el espesor relativo de cada una de las capas puede ser controlado para coincidir con la capacidad según sea apropiado. En una realización, la capa electrocrómica incluye óxido de tungsteno y el contraelectrodo incluye óxido de níquel y tungsteno, y la relación de espesores de la capa electrocrómica a la capa de contraelectrodo está entre aproximadamente 1.7: 1 y 2.3:1, o entre aproximadamente 1.9:1 y 2.1:1 (siendo
- 15 aproximadamente 2:1 un ejemplo específico).

- Con referencia de nuevo a la Figura 7B, operación 720, después de que se deposita la capa CE, el apilamiento EC está completo. Debe anotarse que en la Figura 7A, la operación 720 del proceso que se refiere a "deposición de apilamiento" significa en este contexto, el apilamiento EC más la segunda capa TCO (denominada algunas veces como "ITO" cuando se utiliza óxido de indio y estaño para hacer el segundo TCO). En general "apilamiento" en esta
- 20 descripción se refiere a las capas EC-IC-CE; esto es, el "apilamiento EC." Con referencia de nuevo a la Figura 7B, en una realización representada por el proceso 728, se deposita una capa TCO sobre el apilamiento. Con referencia a la Figura 6A, esto correspondería a la segunda capa 630 TCO sobre el apilamiento 625 EC. El Flujo 720 de proceso es terminado una vez que el proceso 728 está completo. Típicamente, pero no necesariamente, se deposita una capa de cubrimiento sobre el apilamiento EC. En algunas realizaciones, la capa de cubrimiento es SiAlO, similar a la capa IC.
- 25 En algunas realizaciones, la capa de cubrimiento es depositada por pulverización, similar a las condiciones bajo las cuales se deposita la capa IC. El espesor de una capa de cubrimiento es típicamente de aproximadamente 30 nm a 100 nm. En una realización, la deposición de la capa de óxido conductor transparente se lleva a cabo bajo condiciones mediante las cuales el óxido conductor transparente tiene una resistencia de lámina de entre aproximadamente 10 y 30 ohms/cuadrado. En una realización como se discutió más arriba, la primera y segunda capas TCO son de
- 30 resistencia de lámina comparables para eficiencia óptima del dispositivo electrocrómico. Idealmente la morfología de la primera capa TCO debería ser lisa para mejor conformación de las capas en el apilamiento depositado. En una realización, una capa de TCO sustancialmente uniforme varía solamente aproximadamente  $\pm 10\%$  en cada uno de los rangos de espesor antes mencionados. En otra realización, la capa TCO sustancialmente uniforme varía sólo aproximadamente  $\pm 5\%$  en cada uno de los rangos de espesor antes mencionados. En otra realización, una capa de
- 35 TCO sustancialmente uniforme varía solamente aproximadamente  $\pm 2\%$  en cada uno de los rangos de espesor antes mencionados.

- En ciertas realizaciones específicas, la segunda capa de TCO 630 se deposita utilizando algunas o todas las siguientes condiciones. Las condiciones citadas se pueden emplear para formar una capa fina, de defectos bajos, de óxido de indio y estaño pulverizando una diana que contiene óxido de indio en óxido de estaño, por ejemplo, con un gas de
- 40 pulverización de argón con o sin oxígeno. En una realización, el espesor de la capa de TCO está entre aproximadamente 5 nm y aproximadamente 10.000 nm, en otra realización entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 1.000 nm, en otra realización más entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 500 nm. En una realización, la temperatura del sustrato para la operación 728 está entre aproximadamente 20 y aproximadamente 300°C, en otra realización entre aproximadamente 20 y aproximadamente 250 °C, y en otra realización entre
- 45 aproximadamente 80 y aproximadamente 225 °C. En una realización, depositar la capa de TCO incluye pulverizar una diana que incluye entre aproximadamente 80% (en peso) a aproximadamente 99% de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y entre aproximadamente 1% y aproximadamente 20% de  $\text{SnO}_2$  usando un gas inerte, opcionalmente con oxígeno. En una realización más específica, la diana está entre aproximadamente 85% (en peso) a aproximadamente 97% de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y entre
- 50 aproximadamente 3% y aproximadamente 15% de  $\text{SnO}_2$ . En otra realización, la diana es aproximadamente 90% de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y aproximadamente 10% de  $\text{SnO}_2$ . En una realización, la composición de gas contiene entre aproximadamente 0,1% y aproximadamente 3% de oxígeno, en otra realización entre aproximadamente 0,5% y aproximadamente 2% de oxígeno, en otra realización más entre aproximadamente 1% y aproximadamente 1,5% de oxígeno, en otra
- 55 realización aproximadamente 1,2 % de oxígeno En una realización, la densidad de potencia utilizada para bombardear la diana de TCO está entre aproximadamente 0,5 vatios/cm<sup>2</sup> y aproximadamente 10 vatios/cm<sup>2</sup> (determinada en base a la potencia aplicada dividida por el área superficial de la diana); en otra realización entre aproximadamente 0,5 vatios/cm<sup>2</sup> y aproximadamente 2 vatios/cm<sup>2</sup>; y en otra realización más entre aproximadamente 0,5 vatios/cm<sup>2</sup> y
- 60 aproximadamente 1 vatios/cm<sup>2</sup>, en otra realización aproximadamente 0,7 vatios/cm<sup>2</sup>. En algunas realizaciones, la potencia entregada para producir bombardeo iónico se proporciona a través de corriente continua (DC). En otras realizaciones, se usa bombardeo reactivo de DC/AC pulsado. En una realización, donde se usa bombardeo reactivo DC/AC pulsado, la frecuencia está entre aproximadamente 20 kHz y aproximadamente 400 kHz, en otra realización entre aproximadamente 50 kHz y aproximadamente 100 kHz, en otra realización entre aproximadamente 60 kHz y
- aproximadamente 90 kHz., en otra realización aproximadamente 80 kHz. La presión en la estación o cámara de

deposición, en una realización, está entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 mTorr, en otra realización entre aproximadamente 2 y aproximadamente 5 mTorr, en otra realización entre aproximadamente 3 y aproximadamente 4 mTorr, en otra realización de aproximadamente 3,5 mTorr. En una realización, la capa de óxido de indio y estaño está entre aproximadamente el 20% (atómico) de In y aproximadamente el 40% de In; entre aproximadamente 2,5% de Sn y aproximadamente 12,5% de Sn; y entre aproximadamente 50% de O y aproximadamente 70% de O; en otra realización, entre aproximadamente el 25% de In y aproximadamente el 35% de In; entre aproximadamente 5,5% de Sn y aproximadamente 8,5% de Sn; y entre aproximadamente 55% de O y aproximadamente 65% de O; y en otra realización, aproximadamente 30% de In, aproximadamente 8% de Sn; y aproximadamente 62% de O. Las condiciones anteriores se pueden usar en cualquier combinación entre sí para efectuar la deposición de una capa de óxido de indio y estaño de alta calidad.

Como se mencionó, el apilamiento EC es fabricado en un sistema de deposición integrado en el que el sustrato no sale del sistema de deposición integrado en ningún momento durante la fabricación del apilamiento. En una realización, la segunda capa TCO es formada también utilizando el sistema de deposición integrado en el que el sustrato no sale del sistema de deposición integrado durante la deposición del apilamiento EC y la capa TCO. En una realización, todas las capas son depositadas en el sistema de deposición integrado donde el sustrato no sale del sistema de deposición integrado durante la deposición; esto es, en una realización el sustrato es una lámina de vidrio y un apilamiento que incluye la capa EC, la capa IC y la capa CE, colocadas en sándwich entre una primera y una segunda capa TCO, es fabricado sobre el vidrio en el cual el vidrio no sale del sistema de deposición integrado durante la deposición. En otra implementación de esta realización, el sustrato es vidrio con una barrera de difusión depositada antes de entrar en el sistema de deposición integrado.

En otra implementación, el sustrato es vidrio y la barrera de difusión, un apilamiento que incluye la capa EC, la capa IC y la capa CE, puestas en sándwich entre una primera y segunda capa TCO, todas depositadas sobre el vidrio en el cual el vidrio no sale del sistema de deposición integrado durante la deposición.

Sin querer estar limitados por ninguna teoría, se considera que los dispositivos electrocrómicos de la técnica anterior sufren de alto nivel de defectos por diversas razones, una de las cuales es la integración de números inaceptablemente altos de partículas en la capa IC durante la fabricación. No se ha tenido cuidado en asegurar que cada una de la capa EC, la capa IC y la capa CE fueran depositadas en un aparato de deposición integrado sencillo bajo un entorno ambiental controlado. En un proceso, la capa IC es depositada por un proceso de sol gel, el cual se lleva a cabo necesariamente separado de otros procesos integrados al vacío. En tal proceso, incluso si la capa EC y/o la capa CE son depositadas en un entorno de ambiental controlado, promoviendo por lo tanto capas de alta calidad, el sustrato tendría que ser retirado del entorno ambiental controlado para depositar la capa IC. Esto normalmente involucraría pasar el sustrato a través de un bloqueo de carga (de vacío u otro entorno ambiental controlado a un ambiente externo) antes de la formación de la capa IC. El paso a través de un bloqueo de carga introduce típicamente numerosas partículas sobre el sustrato. La introducción de tales partículas inmediatamente antes de que la capa IC sea depositada incrementa grandemente la probabilidad de que se formen defectos en la capa IC crítica. Tales defectos llevan a manchas brillantes o constelaciones como se discutió más arriba.

Como se mencionó anteriormente, puede proveerse litio con las capas EC, CE y/o IC a medida que se forman sobre el sustrato. Esto puede involucrar, por ejemplo, la copulverización de litio junto con los otros materiales de una capa dada (por ejemplo, tungsteno y oxígeno). En ciertos ejemplos descritos más adelante el litio es suministrado a través de un proceso separado y se deja difundir o de alguna otra manera incorporarse en las capas EC, CE y/o IC.

#### Litiación Directa del Apilamiento Electrocrómico

Como se mencionó más arriba, el intercalamiento de iones litio es responsable por la conmutación del estado óptico de un apilamiento de dispositivo electrocrómico. Debe entenderse que el litio requerido puede ser introducido en el apilamiento por diversos medios. Por ejemplo, puede proveerse el litio a una o más de estas capas concurrentemente con la deposición del material de la capa (por ejemplo, deposición concurrente de litio y óxido de tungsteno durante la formación de la capa EC). En algunos casos, sin embargo, el proceso de la Figura 7B puede ser puntuado con una o más operaciones para suministrar litio a la capa EC, la capa IC y/o la capa CE. Por ejemplo el litio puede ser introducido también a través de una o más etapas de litiación separadas en las cuales se suministra litio elemental sin deposición sustancial de otro material. Tales etapas de litiación pueden tener lugar después de la deposición de la capa EC, la capa IC y/o la capa CE. Alternativamente (o además), una o más etapas de litiación pueden tomar etapas intermedias llevadas a cabo para depositar una capa individual. Por ejemplo, una capa de contraelectrodo puede ser depositada depositando primero una cantidad limitada de óxido de níquel y tungsteno seguida por la deposición directa de litio, y luego concluida depositando cantidades adicionales de óxido de níquel y tungsteno. Tales metodologías tienen ciertas ventajas tales como una mejor separación del litio con respecto a ITO (u otro material de una capa conductora) lo que mejora la adhesión y evita reacciones colaterales indeseables. Un ejemplo de un proceso de formación de apilamiento empleando una operación de litiación separada se presenta en la Figura 7C. En ciertos casos, las operaciones de litiación tienen lugar cuando la deposición de una capa dada se detiene temporalmente para permitir que el litio sea introducido antes de que la deposición de la capa sea completada.

La Figura 7C representa un flujo, 720a, de proceso, para depositar el apilamiento sobre un sustrato de una manera análoga al proceso 720 de la Figura 7A. El flujo 720a de proceso incluye depositar una capa EC, operación 722, depositar una capa IC, operación 724, y depositar una capa CE, operación 726, como se describe en relación con la Figura 7B. Sin embargo, el flujo 720a de proceso difiere del 720 por la adición de las operaciones 723 y 727 de litiación.

5 El litio es depositado por vapor físico utilizando un sistema de deposición integrado en el que el sustrato no sale del sistema de deposición integrado en ningún momento durante la deposición secuencial de la capa electrocrómica, la capa conductora de iones, la capa de contraelectrodo y el litio.

10 En ciertas realizaciones, el litio es depositado utilizando un cátodo de litio de alto voltaje puesto que no hay muchas emisiones de electrones secundarias durante la pulverización del litio. En algunas realizaciones, la potencia suministrada para efectuar la pulverización es provista a través de corriente directa (DC). En otras realizaciones, se utiliza pulverización reactiva por DC/AC pulsadas. En una realización, cuando se utiliza pulverización reactiva por DC/AC pulsadas, la frecuencia está entre aproximadamente 20 kHz y aproximadamente 400 kHz, en otra realización entre aproximadamente 100 kHz y aproximadamente 300 kHz, en aún otra realización entre aproximadamente 200 kHz y aproximadamente 250 kHz, en otra realización aproximadamente 220 kHz. Se utiliza una diana de litio. En una realización la diana tiene entre aproximadamente 80% (en peso) y 100% de Li, en otra realización entre aproximadamente 90% y aproximadamente 99% de Li, en otra realización aproximadamente 99% de Li. Típicamente, debido a la reactividad extrema del litio elemental, la litiación se lleva a cabo en un entorno inerte (por ejemplo, argón solo). La densidad de potencia utilizada para pulverizar la diana de litio está entre aproximadamente 1 vatio/cm<sup>2</sup> y aproximadamente 10 vatios/cm<sup>2</sup> (determinados con base en el área superficial de deposición del sustrato); en otra realización entre aproximadamente 2 vatios/cm<sup>2</sup> y aproximadamente 4 vatios/cm<sup>2</sup>; en aún otra realización entre aproximadamente 2.5 vatios/cm<sup>2</sup> y aproximadamente 3 vatios/cm<sup>2</sup>; en otra realización aproximadamente 2.7 vatios/cm<sup>2</sup>. En una realización la pulverización de litio se hace a una presión de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20 mTorr, en otra realización entre aproximadamente 5 y aproximadamente 15 mTorr, en otra realización aproximadamente 10 mTorr. Las condiciones anteriores pueden ser utilizadas en cualquier combinación uno con otra para efectuar la deposición de un proceso de litiación de alta calidad.

30 En una realización, se deposita litio tanto en la capa EC como en la capa CE como se representa en el proceso 720a de litiación dual. Después de que la capa EC es depositada como se describe más arriba, operación 722, el litio es pulverizado sobre la capa EC; véase operación 723. Después de esto, la capa IC es depositada, operación 724, seguida por la capa de CE, operación 726. Luego el litio es depositado sobre la capa CE; véase operación 727. En una realización en la que por ejemplo, la capa EC es óxido de tungsteno y tiene aproximadamente dos veces el espesor de una capa CE de óxido de níquel y tungsteno, la cantidad total de litio agregado al apilamiento está proporcionada entre la capa EC y la capa CE en una relación de aproximadamente 1:3 a 2:3; esto es, la capa EC es pulverizada con 1/3 del litio total y la capa de CE con aproximadamente 2/3 del litio total agregado al apilamiento. En una realización específica, el litio agregado al apilamiento es proporcionado entre la capa EC y la capa CE en una relación de aproximadamente 1:2.

40 En el método de litiación dual representado, tanto la capa EC como la capa CE son litiadas. Sin querer están limitados por la teoría, se considera que suministrando litio tanto a la capa EC como a la capa CE, se mejoran el comportamiento y el rendimiento. Se evita el cambio de volumen relativamente grande debido a la inserción de iones litio en una capa agotada (tal como se fabrica) durante el equilibrio inicial (desde una litiación simple en un lado de la capa IC). Estos cambios de volumen, que se reportan tan grandes como 6% en óxido de tungsteno electrocrómicamente activo inicialmente privado de litio, puede producir fractura y deslaminación de las capas del apilamiento. Por lo tanto, pueden realizarse mejoras fabricando el apilamiento con un proceso de litiación dual como se describe aquí, lo cual da como resultado menos de 6% del cambio de volumen en la capa electrocrómica. En ciertas realizaciones, el cambio de volumen es como máximo aproximadamente 4%.

45 En una realización del método de litiación dual, como se explicó más arriba, la capa EC se trata con litio suficiente para satisfacer los requerimientos de litio unido irreversiblemente al material EC (por ejemplo, para compensar la "carga ciega"). El litio necesario para formación de ciclo reversible se agrega a la capa CE (la cual también puede tener una carga ciega). En ciertas realizaciones, el litio necesario para compensar la carga ciega puede ser titulado monitorizando la densidad óptica de la capa EC a medida que se agrega el litio puesto que la capa EC no cambiará el color sustancialmente hasta que se haya agregado el litio suficiente para compensar completamente la carga ciega.

55 Una persona experimentada en la técnica apreciará que debido a que el litio metálico es pirofórico, esto es, altamente reactivo con la humedad y el oxígeno, los métodos de litiación descritos aquí en los que el litio podría estar expuesto al oxígeno o humedad se llevan a cabo bien sea bajo vacío, atmósfera inerte o ambos. El entorno ambiental controlado del aparato y los métodos de la invención provee flexibilidad en las deposiciones de litio, particularmente cuando hay múltiples etapas de litiación. Por ejemplo, cuando se lleva a cabo la litiación en un proceso de titulación y/o entre múltiples etapas en una formación de capas de apilamiento, el litio puede ser protegido de la exposición al oxígeno o la humedad.

En ciertas realizaciones, la litiación se lleva a cabo a una rata suficiente para evitar la formación de un espesor sustancial de litio libre sobre la superficie de la capa EC. En una realización, durante la litiación de la capa EC, las

dianas de litio están espaciadas suficientemente para dar tiempo a que el litio se difunda en la capa EC. Opcionalmente, el sustrato (y por lo tanto la capa EC) se calienta hasta entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 150°C para potenciar la difusión del litio en la capa EC. El calentamiento puede hacerse separadamente o en combinación con espaciamiento de la diana y traslación del sustrato después de las dianas. En algunos casos, el sustrato es movido hacia atrás y hacia adelante frente a una diana de litio pulverizada con el fin de ralentizar el suministro de litio al sustrato y evitar la acumulación de litio metálico libre sobre la superficie de apilamiento.

En algunos casos, los procesos de litiación se llevan a cabo con protocolos de aislamiento en el sitio. En un ejemplo, se llevan a cabo los protocolos de aislamiento con válvulas de aislamiento dentro del sistema de deposición integrado. Por ejemplo, una vez que se mueve un sustrato a una estación de litiación, las válvulas de litiación se cierran para cortar el sustrato frente a otras estaciones y, por ejemplo, purgar con argón o evacuar para preparar la litiación. En otra realización, el aislamiento se logra manipulando el entorno ambiental controlado, por ejemplo, creando un flujo dinámico en el entorno ambiental controlado a través de presiones diferenciales en una estación de litiación del sistema de deposición integrado de tal manera que la deposición de litio está aislada suficientemente de otros procesos en el sistema de deposición integrado. En otra realización, se utiliza una combinación de las condiciones antes mencionadas. Por ejemplo las válvulas pueden cerrarse parcialmente (o la estación de litiación puede ser configurada de tal manera que la entrada de sustrato y/o los puertos de salida estén minimizados) y se utiliza una o más dinámicas de flujo para aislar adicionalmente el proceso de litiación de procesos adjuntos. Con referencia de nuevo a la Figura 7C, después del proceso de litiación dual como se describió en las operaciones 722-727, la (segunda) capa TCO es depositada (operación 728) como se describió más arriba.

La Figura 7D representa otro flujo, 720b, de proceso para depositar el apilamiento sobre un sustrato. El proceso es análogo al flujo 700 de proceso de la Figura 7A. El Flujo 720b de proceso incluye depositar una capa EC (operación 722), depositar una capa IC (operación 724) y depositar una capa CE (operación 726) como se describió en relación con la Figura 7B. Sin embargo, el flujo 720b de proceso difiere de 720 puesto que hay una operación 727 de litiación interviniente. En esta realización del proceso de deposición del apilamiento, todo el litio requerido es agregado suministrando litio a la capa CE y permitiendo que el litio se intercale en la capa CE a través de difusión a través de la capa IC durante y/o después de la fabricación del apilamiento. Como se mencionó, esto puede no evitar cambios de volumen más grandes asociados con la carga de todo el litio requerido para el dispositivo sobre un lado de la capa IC, en tanto que el proceso 720a de litiación dual lo hace, pero tiene la ventaja de tener una etapa menos de suministro de litio.

#### Acondicionamiento Termoquímico de Etapas Múltiples

Con referencia de nuevo a la Figura 7A, una vez que el apilamiento ha sido depositado, el dispositivo es sometido a un proceso de acondicionamiento termoquímico de etapas múltiples (MTC) (véase bloque 730). Típicamente el proceso MTC lleva a cabo solamente después de que todas las capas del apilamiento electrocrómico hayan sido formadas. Algunas realizaciones del proceso 730 MTC están representadas en más detalle en la Figura 7E. Nótese que el proceso MTC puede ser llevado a cabo completamente ex situ, esto es, por fuera del sistema de deposición integrado utilizado para depositar el apilamiento, o al menos parcialmente in situ, esto es, dentro del sistema de deposición sin, por ejemplo, romper el vacío o de alguna otra manera mover el sustrato por fuera del entorno ambiental controlado utilizado para fabricar el apilamiento. En ciertas realizaciones, las porciones iniciales del proceso MTC se llevan a cabo in situ, y porciones posteriores del proceso se llevan a cabo ex situ. En ciertas realizaciones, porciones del MTC se llevan a cabo antes de la deposición de ciertas capas, por ejemplo, antes de la deposición de la segunda capa TCO.

Con referencia a la Figura 7E, y de acuerdo con ciertas realizaciones, el dispositivo es tratado primero térmicamente bajo condiciones no reactivas (por ejemplo, bajo un gas inerte). Véase bloque 732. En una realización específica, el dispositivo es calentado a una temperatura de entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 350°C por entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 30 minutos. En ciertas realizaciones, la operación 732 se lleva a cabo a presión baja o vacío. Sin querer estar limitados por la teoría, se considera que el calentamiento con gas inerte mueve cualquier exceso de litio de la capa EC a la capa CE, cargando así la capa CE con litio (como se indica en algunos casos por el incremento de transparencia de la capa CE durante este proceso). A continuación, el dispositivo es sometido a un tratamiento térmico bajo condiciones reactivas. Véase bloque 734. En algunas realizaciones, esto involucra fusionar el dispositivo en una atmósfera oxidante (por ejemplo, oxígeno y gas inerte aproximadamente 10-50mTorr). En realizaciones específicas, la fusión se lleva a cabo a presiones más altas que la etapa (732) de procesamiento térmico no reactivo. En una realización específica, el dispositivo es calentado a una temperatura de entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 350°C durante entre aproximadamente 3 minutos y aproximadamente 20 minutos. Sin querer estar limitados por la teoría, se considera que el proceso de fusión oxidativa mejora la conductividad del NiWO formando una matriz de  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (él cual es muy buen conductor de iones litio) que encapsula los granos individuales de NiWO. El NiWO incrustado en una matriz conductora altamente iónica facilita transiciones ópticas rápidas.

- Opcionalmente, después de la fusión oxidativa, el dispositivo es calentado al aire (ex situ). En una realización, el dispositivo es calentado a entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 500°C durante entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 60 minutos, en otra realización a entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 400°C durante entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 30 minutos, proceso 736. Debe entenderse que el proceso MTC puede incluir dos, tres o más operaciones separadas y distinguibles. Las tres operaciones descritas aquí se proveen únicamente con el propósito de ejemplificar el proceso. Adicionalmente, las condiciones de proceso presentadas aquí son apropiadas para vidrio arquitectónico, pero pueden tener que ser escaladas para otras aplicaciones, reconociendo que el tiempo de calentamiento de un dispositivo depende del tamaño del dispositivo. Después de que el proceso MTC está completo, el dispositivo está listo para procesamiento posterior.
- 5
- 10 Como se mencionó más arriba, pueden ser necesarias capas adicionales para un rendimiento óptico mejorado (por ejemplo, antirreflectivos), durabilidad (debido a la manipulación física), hermeticidad, y similares. La adición de una o más de estas capas se entiende incluida en realizaciones adicionales a las descritas más arriba.

#### Proceso de Fabricación para Completar el Dispositivo

- De nuevo con referencia a la Figura 7A, se lleva a cabo un segundo raspado con láser (bloque 740). El raspado 740 con láser se lleva a cabo a través de la longitud del sustrato cerca al borde externo del apilamiento, sobre los dos lados del sustrato perpendicular al primer raspado con láser. La Figura 6B muestra la localización de las franjas, 626, formadas por el raspado 740 con láser. Este raspado también se lleva a cabo a lo largo de todo el primer TCO (y de la barrera de difusión si está presente) hasta el sustrato con el fin de aislar adicionalmente la porción aislada de la primera capa TCO (donde la primera barra en bus estará conectada) y para aislar el recubrimiento del apilamiento en los bordes (por ejemplo, cerca de una máscara) para minimizar los cortocircuitos debidos al rodamiento por deposición a las capas de apilamiento. En una realización, la franja tiene entre aproximadamente 25  $\mu\text{m}$  y 75  $\mu\text{m}$  de profundidad y entre aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  y 300  $\mu\text{m}$  de anchura. En otra realización, la franja tiene entre aproximadamente 35  $\mu\text{m}$  y 55  $\mu\text{m}$  de profundidad y entre aproximadamente 150  $\mu\text{m}$  y 250  $\mu\text{m}$  de anchura. En otra realización, la franja tiene aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  de profundidad y aproximadamente 150  $\mu\text{m}$  de anchura.
- 15
- 20

- A continuación, se lleva a cabo un tercer raspado, 745, por láser a lo largo del perímetro del apilamiento cerca al borde del sustrato puesto al primer raspado por láser y paralelo al primer raspado por láser. Este tercer raspado por láser es profundo sólo suficientemente para aislar la segunda capa TCO y el apilamiento EC, pero no corta a través de la primera capa TCO. Con referencia a la Figura 6A, el raspado 745 por láser forma una franja, 635, la cual aísla el apilamiento EC en porciones conformadas uniformemente y en la segunda TCO desde las porciones de borde más externo que pueden sufrir por el rodamiento (por ejemplo, como se representa en la Figura 6A, la porción de capas 625 y 630 cerca al área 650 aislada por la franja 635 de corte) y así produce cortos entre la primera y segunda capas TCO en la región 650 cerca de donde se unirá la segunda barra en bus. La franja 635 también aísla las regiones de rodamiento de la segunda TCO de la segunda barra en bus. La franja 635 también está representada en la Figura 6B. Una persona de experiencia normal en la técnica apreciará que los raspados 2 y 3 con láser, aunque raspan a diferentes profundidades, podrían hacerse en un proceso sencillo mediante el cual la profundidad de corte del láser varía durante un camino continuo alrededor de los tres lados del sustrato como se describe. Primero a una profundidad suficiente para cortar la primera TCO (y opcionalmente la barrera de difusión) a lo largo de un primer lado perpendicular al primer raspado con láser, luego a una profundidad suficiente solamente para cortar a través del fondo del apilamiento EC a lo largo del lado opuesto y paralelo al primer raspado por láser, y luego de nuevo a la primera profundidad a lo largo del tercer lado, perpendicular al primer raspado por láser.
- 25
- 30
- 35
- 40

- Con referencia de nuevo al proceso 700, la Figura 7A, después del tercer raspado con láser, se unen las barras en bus, proceso 750. Con referencia a la Figura 6A, la barra 1 en bus, 640 y la barra 2 en bus, 645 son unidas. La barra 1 en bus es presionada frecuentemente a través de la segunda TCO y el apilamiento EC para hacer contacto con la segunda capa TCO, por ejemplo, a través de soldadura ultrasónica. Este método de conexión necesita que los procesos de raspado por láser se utilicen para aislar la región de la primera TCO donde la barra 1 en bus hace contacto. Las personas de experiencia normal en la técnica apreciarán que otros medios de conectar la barra 1 en bus (o reemplazar una barra en bus más convencional) con la segunda capa TCO son posibles, por ejemplo, métodos de patronamiento por transferencia y litografía. En una realización, se establece comunicación eléctrica con las capas conductoras transparentes del dispositivo a través de transferencia en seda (o utilizando otro método de patronamiento) de una tinta conductora seguida por curado por calor o sinterización de la tinta. Cuando se utilizan tales métodos, se evita el aislamiento de una porción de la primera capa TCO. Utilizando el flujo 700 de proceso, se forma un dispositivo electrocrómico sobre un sustrato de vidrio donde la primera barra en bus está en la comunicación eléctrica con segunda capa 630 de TCO y la segunda barra en bus está en contacto eléctrico con la primera capa 615 TCO. De esta manera, la primera y segunda capas TCO sirven como electrodos para el apilamiento EC.
- 45
- 50

- Con referencia de nuevo a la Figura 7A, después de que se conectan las barras en bus, el dispositivo es integrado en un IGU, proceso 755. El IGU se forma colocando una empaquetadura o sello (por ejemplo hecha de PVB (polivinilbutiral), PIB u otro elastómero adecuado) alrededor del perímetro del sustrato. Típicamente, pero no necesariamente, se incluye un desecante en el marco o barra espaciadora de IGU durante el ensamblaje para absorber cualquier humedad. En una realización, el sello rodea las barras en bus y las conexiones eléctricas a las barras en
- 55

bus se extienden a través del sello. Después de que el sello está en su lugar, se coloca una segunda lámina de vidrio sobre el sello y el volumen producido por el sustrato, la segunda lámina de vidrio y el sello se llena con gas inerte, típicamente argón. Una vez que el IGU está completo, el proceso 700 está completo. El IGU completado puede ser instalado, por ejemplo, en un panel, marco o pared de cortina y conectado a una fuente de electricidad y un controlador para operar la ventana electrocrómica.

Además de las etapas de proceso descritas en relación con los métodos anteriores, puede agregarse una etapa o etapas de eliminación de bordes al flujo de proceso. La eliminación de bordes es parte del proceso de manufactura para integrar el dispositivo electrocrómico en, por ejemplo, una ventana donde el rodamiento (como se describe en relación con la Figura 6A) es retirado antes de la integración del dispositivo a la ventana. Cuando se utilizan vidrios no enmascarados, el retiro del recubrimiento que de otra manera se extendería por debajo del marco IGU (indeseable para una confiabilidad a largo plazo) se retira antes de la integración en el IGU. Este proceso de eliminación de bordes se entiende incluido en los métodos anteriores como una realización alternativa a las listadas más arriba.

#### Sistema de deposición integrado

Como se explicó más arriba, puede emplearse un sistema de deposición integrado para fabricar dispositivos electrocrómicos, por ejemplo, vidrios arquitectónicos. Como se describió más arriba, los dispositivos electrocrómicos se utilizan para hacer los IGU que a su vez son utilizados para hacer ventanas electrocrómicas. El término "sistema de deposición integrado" indica un aparato para fabricación de dispositivos electrocrómicos sobre sustratos ópticamente transparentes y translúcidos. El aparato tiene múltiples estaciones, dedicada cada una a una operación unitaria particular tal como depositar un componente particular (o porción de un componente) de un dispositivo electrocrómico, así como limpiar, rebordear y controlar la temperatura de tal dispositivo o porción del mismo. Las múltiples estaciones están completamente integradas de tal manera que un sustrato en el cual está siendo fabricado un dispositivo electrocrómico puede pasar de una estación a la siguiente sin ser expuesto a un entorno externo. Los sistemas de deposición integrados de la invención operan con un entorno ambiental controlado dentro del sistema donde las estaciones de proceso están localizadas. Un sistema completamente integrado permite un mejor control de la calidad interfacial entre las capas depositadas. La calidad interfacial se refiere a, entre otros factores, la calidad de la adhesión entre las capas y la ausencia de contaminantes en la región interfacial. El término "entorno ambiental controlado" indica un entorno sellado separado de un entorno externo tal como un entorno atmosférico abierto o un recinto limpio. En un entorno ambiental controlado se controla al menos una de presión o composición de gases independientemente de las condiciones en el entorno externo. En general, aunque no necesariamente, un entorno ambiental controlado tiene una presión por debajo de la presión atmosférica; por ejemplo, al menos un vacío parcial. Las condiciones en un entorno ambiental controlado pueden permanecer constantes durante una operación de procesamiento o pueden variar con el tiempo. Por ejemplo, una capa de un dispositivo electrocrómico puede ser depositado bajo vacío en un entorno ambiental controlado y a la conclusión de la operación de deposición, el entorno puede ser retrolenado con gas de purga o reactivo y la presión incrementada hasta, por ejemplo, la presión atmosférica para procesar en otra estación, y luego se restablece un vacío para la siguiente operación y así sucesivamente.

El sistema incluye una pluralidad de estaciones de deposición alineadas en serie e interconectadas y operables para pasar un sustrato de una estación a la siguiente sin exponer el sustrato a un entorno externo. La pluralidad de estaciones de deposición comprende (i) una primera estación de deposición que contiene una diana para depositar una capa electrocrómica; (ii) una segunda estación de deposición que contiene una diana para depositar una capa conductora de iones; y (iii) una tercera estación de deposición que contiene una diana para depositar una capa de contraelectrodo. El sistema también incluye un controlador que contiene instrucciones de programa para pasar el sustrato a través de la pluralidad de estaciones de tal manera que deposita secuencialmente sobre el sustrato (i) una capa electrocrómica, (ii) una capa conductora de iones, y (iii) una capa de contraelectrodo para formar un apilamiento en el cual la capa conductora de iones separa la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo. En un ejemplo, la pluralidad de estaciones de deposición es operable para pasar un sustrato de una estación a la siguiente sin romper el vacío. La pluralidad de estaciones de deposiciones está configurada para depositar la capa electrocrómica, la capa conductora de iones y la capa de contraelectrodos sobre un sustrato de vidrio arquitectónico. El sistema de deposición integrado incluye un soporte de sustrato y un mecanismo de transporte operable para mantener el sustrato de vidrio arquitectónico en una orientación vertical mientras está en la pluralidad de estaciones de deposición. En aún otro ejemplo, el sistema de deposición integrado incluye uno o más bloqueos de carga para pasar el sustrato entre un entorno externo y el sistema de deposición integrado. En otro ejemplo, la pluralidad de estaciones de deposición incluye al menos dos estaciones para depositar una capa seleccionada del grupo consistente de la capa electrocrómica, la capa conductora de iones y la capa de contraelectrodo.

El sistema de deposición integrado incluye una o más estaciones de deposición de litio, incluyendo cada una diana que contiene litio. En un ejemplo, el sistema de deposición integrado contiene dos o más estaciones de deposición de litio. En un ejemplo, el sistema de deposición integrado tiene una o más válvulas de aislamiento para aislar las estaciones de proceso individuales una de otra durante la operación. En un ejemplo, la una o más estaciones de deposición de litio tienen válvulas de aislamiento. En este documento, el término "válvulas de aislamiento" significa dispositivos para aislar las deposiciones u otros procesos que están siendo llevados a cabo en una estación de los procesos en otras estaciones en el sistema de deposición integrado. En un ejemplo, las válvulas de aislamiento son

válvulas de aislamiento físicas (sólidas) dentro del sistema de deposición integrado que se acopla mientras el litio está siendo depositado. Las válvulas sólidas físicas reales pueden acoplarse para aislar total o parcialmente (o escudar) la deposición de litio de otros procesos o estaciones en el sistema de deposición integrado. En otro ejemplo, las válvulas de aislamiento pueden ser cortes o escudos de gas, por ejemplo, una presión parcial de argón u otro gas inerte es pasada a través de áreas entre la estación de deposición de litio y otras estaciones para bloquear el flujo de iones a las otras estaciones. En otro ejemplo, las válvulas de aislamiento pueden ser regiones evacuadas entre la estación de deposición de litio y otras estaciones de proceso, de tal manera que los iones litio o iones desde otras estaciones que entran a la región evacuadas son retiradas, por ejemplo, a una corriente residual en vez de contaminar los procesos anexos. Esto se logra, por ejemplo, a través de un flujo dinámico en el entorno ambiental controlado a través de presiones diferenciales en una estación de litiación del sistema de deposición integrado de tal manera que la deposición de litio es suficientemente aislada de otros procesos en el sistema de deposición integrado. De nuevo, las válvulas de aislamiento no están limitadas a las estaciones de deposición de litio.

La Figura 8A, representa en forma esquemática un sistema 800 de deposición integrado. En este ejemplo, el sistema 800 incluye un bloqueo de carga, 802, de entrada, para introducir el sustrato al sistema, y un bloqueo de carga, 804, de salida, para retirar el sustrato del sistema. Los bloqueos de carga permiten que los sustratos sean introducidos y retirados del sistema sin perturbar el entorno ambiental controlado al sistema. El sistema 800 de deposición integrado tiene un módulo, 806, con una pluralidad de estaciones de deposición; una estación de deposición de la capa EC, y una estación de deposición de la capa IC y una estación de deposición de la capa CE. En el sentido más amplio, los sistemas de deposición integrados de la invención no necesitan tener bloqueos de carga, por ejemplo el módulo 806 podría servir solo como el sistema de deposición integrado. Por ejemplo, el sustrato puede ser cargado en el módulo 806, establecido en entorno ambiental controlado y luego el sustrato procesado a través de diversas estaciones en el sistema. Las estaciones individuales dentro de los sistemas de deposición integrado pueden contener calentadores, enfriadores, diversas dianas de pulverización y medios para moverlas, fuentes de poder RF y/o DC y mecanismos para suministro de potencia, herramientas de grabado, por ejemplo, grabado por plasma, fuentes de gas, fuentes de vacío, fuentes de descarga por chispa, monitores de parámetro del proceso y sensores, robótica, fuentes de poder y similares.

La Figura 8B representa un segmento (o versión simplificada) del sistema 800 de deposición integrado en una vista en perspectiva y con más detalle incluyendo una vista cortada del interior. En este ejemplo, sistema 800 es modular, con un bloqueo de carga 802 de entrada y un bloqueo de carga 804 de salida y conectados a un módulo 806 de deposición. Hay un puerto 810 de entrada, para cargar, por ejemplo, el sustrato 825 de vidrio arquitectónico (él bloqueo de carga 804 tiene un puerto de salida correspondiente). El sustrato 825 es soportado por una paleta, 820, la cual se desplaza a lo largo de una pista, 815. En este ejemplo, la paleta 820 es soportada por la pista 815 a través de colgaduras, pero la paleta 820 también podría ser soportada encima de una pista localizada cerca del fondo del aparato 800 a una pista, por ejemplo, a medio camino entre la parte superior e inferior del aparato 800. La paleta 820 puede trasladar (como lo indica la flecha de doble cabeza) hacia adelante y/o hacia atrás a través del sistema 800. Por ejemplo, durante la deposición de litio, el sustrato puede ser movido hacia adelante y hacia atrás en frente de una diana, 830, de litio, haciendo múltiples pases con el fin de alcanzar una litiación deseada. La paleta 820 y el sustrato 825 están en orientación sustancialmente vertical. Una orientación sustancialmente vertical no es limitante, pero puede ayudar a evitar defectos porque el material de partículas que puede ser generado, por ejemplo, a partir de la aglomeración de átomos de la pulverización, atenderá a sucumbir a la gravedad y por lo tanto a no depositarse sobre el sustrato 825. También, debido a que los sustratos de vidrio arquitectónico tienden a ser grandes, una orientación vertical del sustrato a medida que se desplaza por las estaciones del sistema de deposición integrado permite el recubrimiento de sustratos de vidrio más delgado puesto que hay menos preocupaciones con respecto al hundimiento que se presenta con vidrios calientes más gruesos.

La diana 830, en este caso una diana cilíndrica, está orientada sustancialmente paralela a y en frente de la superficie del sustrato donde va a tener lugar la deposición (por conveniencia, otros medios de pulverización no se representan aquí). El sustrato 825 puede trasladar la diana 830 en paso durante la deposición y/o la diana 830 puede moverse en frente del sustrato 825. El camino de movimiento de la diana 830 no está limitado a la traslación a lo largo del camino 825. La diana 830 puede rotar a lo largo de un eje a través de su longitud, trasladarse a lo largo del camino del sustrato (hacia adelante y/o hacia atrás), trasladarse a lo largo de un camino perpendicular al camino del sustrato, moverse en un camino circular en un plano paralelo al sustrato 825, etcétera. La diana 830 no necesita ser cilíndrica, puede ser plana o de cualquier forma necesaria para la deposición de la capa deseada con las propiedades deseadas. También puede haber más de una diana en cada estación de deposición y/o las dianas pueden moverse de estación a estación dependiendo del proceso deseado.

El sistema 800 de deposición integrado tiene diversas bombas de vacío, entradas de gas, sensores de presión y similares que establecen y mantienen un entorno ambiental controlado dentro del sistema. Estos componentes no son mostrados, pero serán fácilmente apreciados por una persona de experiencia normal en la técnica. El sistema 800 está controlado, por ejemplo, a través de un sistema de ordenador u otro controlador, representado en la Figura 8B por una LCD y un teclado, 835. Una persona de experiencia normal en la técnica apreciará que pueden emplearse diversos procesos que involucran datos almacenados en o transferidos a través de uno o más sistemas de ordenador. También se describen aparatos, tales como ordenadores y microcontroladores, para llevar a cabo estas operaciones.



Estos aparatos y procesos pueden ser empleados para depositar materiales electrocrómicos de los métodos de la invención y aparatos diseñados para implementarlos. El aparato de control puede ser especialmente construido para los propósitos requeridos, o puede ser un ordenador para propósitos generales activado o reconfigurado selectivamente mediante un programa de ordenador y/o estructura de datos almacenados en el ordenador. Los procesos presentados aquí no están relacionados inherentemente con ningún ordenador u otro aparato en particular. En particular, pueden utilizarse diversas máquinas de propósito general con programas escritos de acuerdo con las enseñanzas aquí, o puede ser más conveniente construir un aparato más especializado para llevar a cabo y/o controlar el método y procesos requeridos.

Como se mencionó, las diversas estaciones de un sistema de deposición integrado pueden ser modulares, pero una vez conectadas, forman un sistema continuo en donde se establece y mantiene un entorno ambiental controlado con el fin de procesar sustratos en las diversas estaciones dentro del sistema. La Figura 8C se representa el sistema 800a de deposición integrado, que es como el sistema 800, pero en este ejemplo cada una de las estaciones es modular, específicamente una estación 806a de capa EC, una estación 806b de capa IC y una estación 806c de capa CE. La forma modular no es necesaria, pero es conveniente, porque dependiendo de la necesidad, un sistema de deposición integrado puede ser ensamblado de acuerdo con las necesidades particulares y avances emergentes de proceso. Por ejemplo, la Figura 8D representa un sistema, 800b, de deposición integrado, con dos estaciones, 807a y 807b de deposición de litio. El sistema 800b, está equipado, por ejemplo, para llevar a cabo métodos de la invención como se describió más arriba, tales como el método de litiación dual descrito en conjunción con la Figura 7C. El sistema 800b también podría ser utilizado para llevar a cabo un método de litiación sencillo, por ejemplo, el descrito en conjunción con la Figura 7D, por ejemplo, utilizando solamente la estación 807b de litio durante el procesamiento del sustrato. Pero con el formato modular, por ejemplo, si la litiación sencilla es el proceso deseado, entonces una de las estaciones de litiación es redundante y puede usarse el sistema 800c, como se representa en la Figura 8E. El sistema 800c tiene solamente una estación, 807, de deposición de litio.

Los sistemas 800b y 800c también tienen una estación, 808, de capa TCO, para depositar la capa TCO sobre el apilamiento EC. Dependiendo de las demandas del proceso, pueden agregarse estaciones adicionales al sistema de deposición integrado, por ejemplo, estaciones para procesos de limpieza, raspados por láser, capas de cobertura, MTC, etcétera.

Aunque la invención anterior ha sido descrita en algún detalle para facilitar su entendimiento, las realizaciones descritas deben considerarse ilustrativas y no limitantes. Será evidente para una persona de experiencia normal en la técnica que pueden practicarse ciertos cambios y modificaciones dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para fabricar una ventana electrocrómica, comprendiendo el método:

- 5 depositar secuencialmente sobre un sustrato de vidrio arquitectónico que tiene al menos 20 pulgadas (508 mm) por 20 pulgadas (508 mm) (i) una capa electrocrómica, (ii) una capa conductora de iones, (iii) una capa de contraelectrodo para formar un apilamiento en el cual la capa conductora de iones separa la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo, y que comprende adicionalmente depositar litio metálico sobre al menos una de la capa electrocrómica y la capa de contraelectrodo, en el que el litio metálico es depositado en cantidad suficiente para compensar la carga ciega en la capa electrocrómica y una cantidad adicional de 1.5 a 2.5 veces, en peso, cantidad usada para compensar la carga ciega,
- 10 en el que cada una de las capas depositadas secuencialmente es depositada por vapor utilizando un sistema de deposición integrado sencillo que tiene un entorno ambiental controlado en cual la presión y la composición de gas están controladas independientemente de un entorno externo por fuera del sistema de deposición integrado, en el que el sistema de deposición integrado incluye una pluralidad de estaciones de deposición alineadas en serie e interconectadas y operables para pasar el sustrato de una estación a la siguiente sin exponer el sustrato a un entorno
- 15 externo, y en el que el litio metálico es depositado por vapor físico,
- en el que un portador del sustrato que sostiene el sustrato de vidrio arquitectónico en una orientación sustancialmente vertical se traslada a través de la pluralidad de estaciones de deposición del sistema de deposición integrado sin exponer el sustrato de vidrio arquitectónico al entorno externo durante la deposición; y en el que el sustrato de vidrio arquitectónico no sale del sistema de deposición integrado en ningún momento durante la deposición secuencial de la
- 20 capa electrocrómica que comprende óxido metálico, la capa conductora de iones, la capa de contraelectrodo, y el litio metálico.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la deposición de la capa electrocrómica comprende depositar  $WO_x$ , en el que x es menor de 3.0 y al menos 2.7.
3. El método de la reivindicación 1, en el que la deposición de la capa conductora de iones comprende depositar un material seleccionado del grupo consistente de un óxido de tungsteno, un óxido de tantalio, un óxido de niobio y un
- 25 óxido de silicio y aluminio.
4. El método de la reivindicación 1, en el que la deposición de la capa de contraelectrodo comprende pulverizar una diana que comprende 10 a 40% de tungsteno atómico en níquel en un entorno que contiene oxígeno para producir una capa de óxido de níquel y-tungsteno.
- 30 5. El método de la reivindicación 1, en el que la deposición de la capa de contraelectrodo comprende depositar la capa de contraelectrodo hasta un espesor de entre 150 nm y 350 nm.
6. El método de la reivindicación 1, en el que la capa electrocrómica comprende óxido de tungsteno y el contraelectrodo comprende óxido de níquel y tungsteno, y en el que la relación de espesores de la capa electrocrómica con respecto a la capa de contraelectrodos está entre 1.7: 1 y 2.3:1.
- 35 7. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente depositar una capa de óxido conductor transparente sobre el apilamiento.

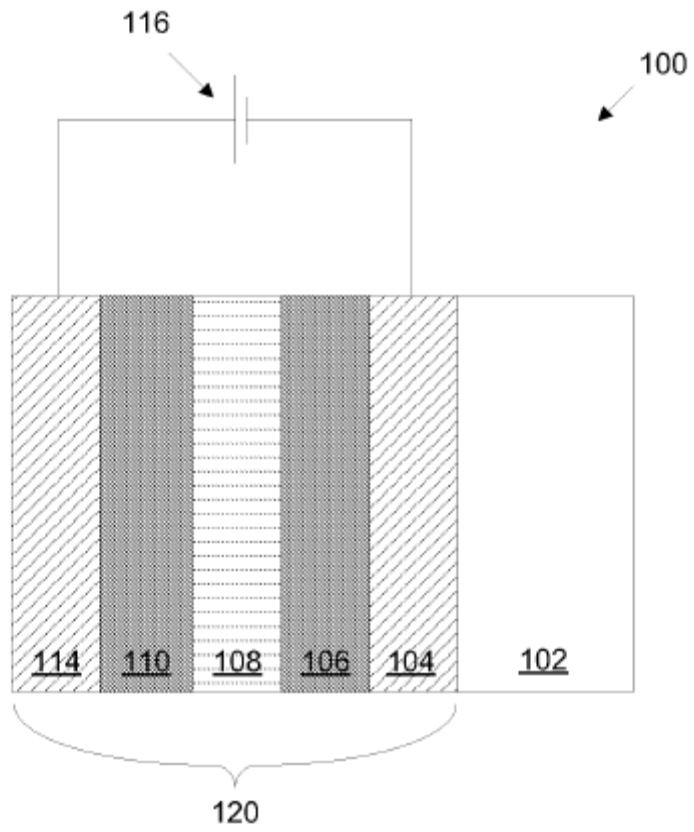


FIGURA 1

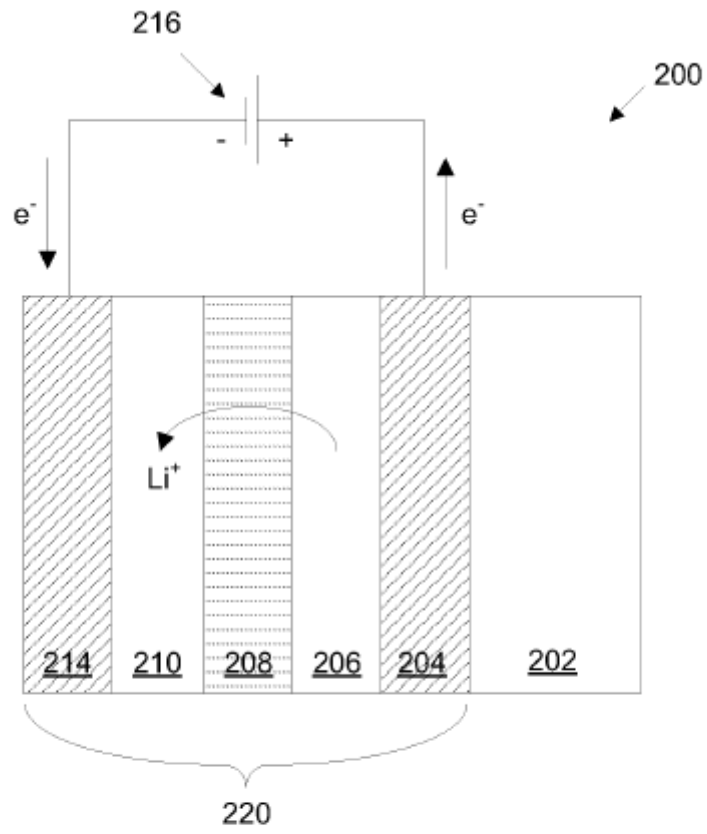


FIGURA 2

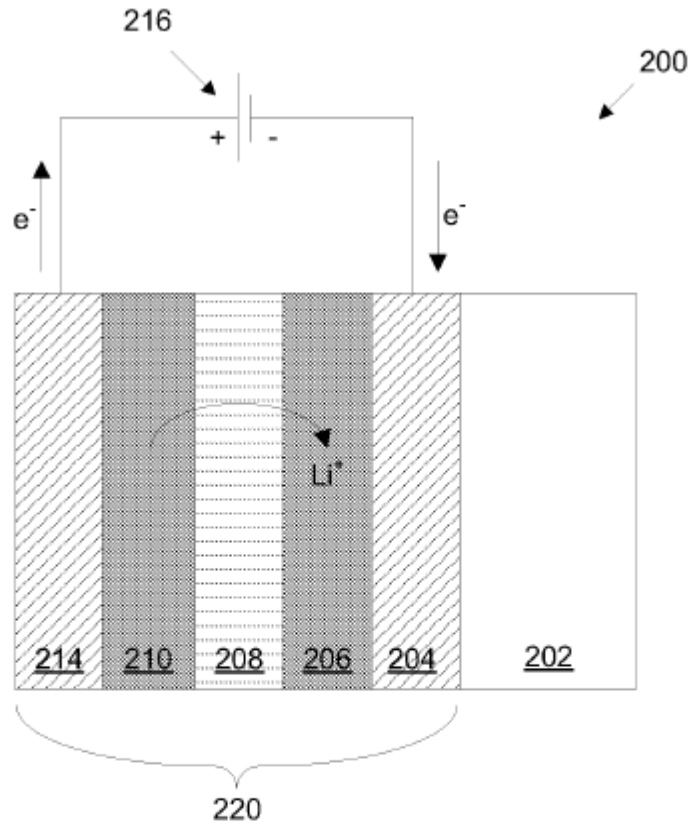


FIGURA 3

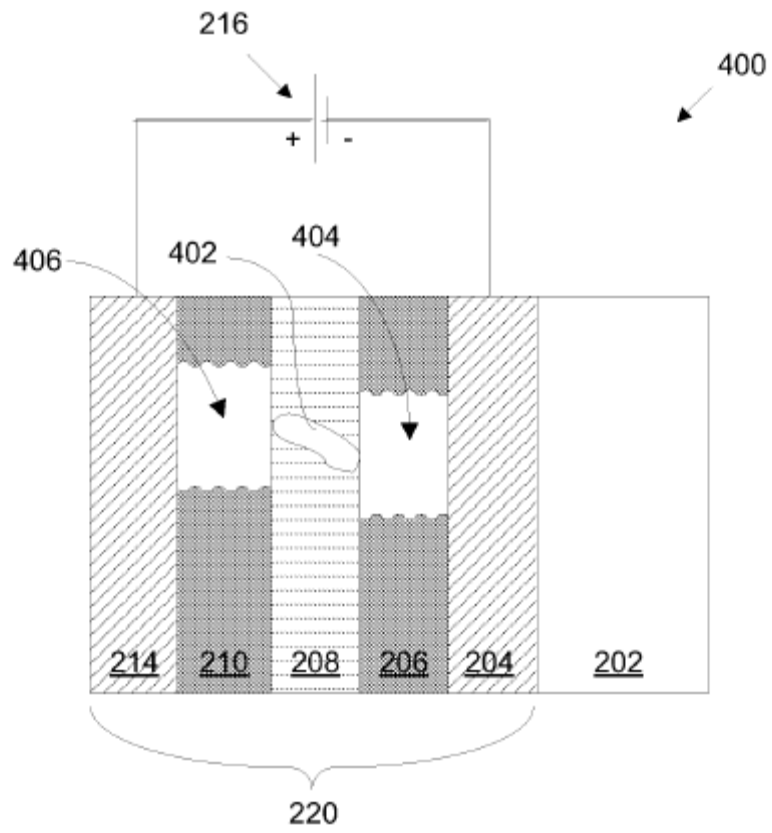


FIGURA 4

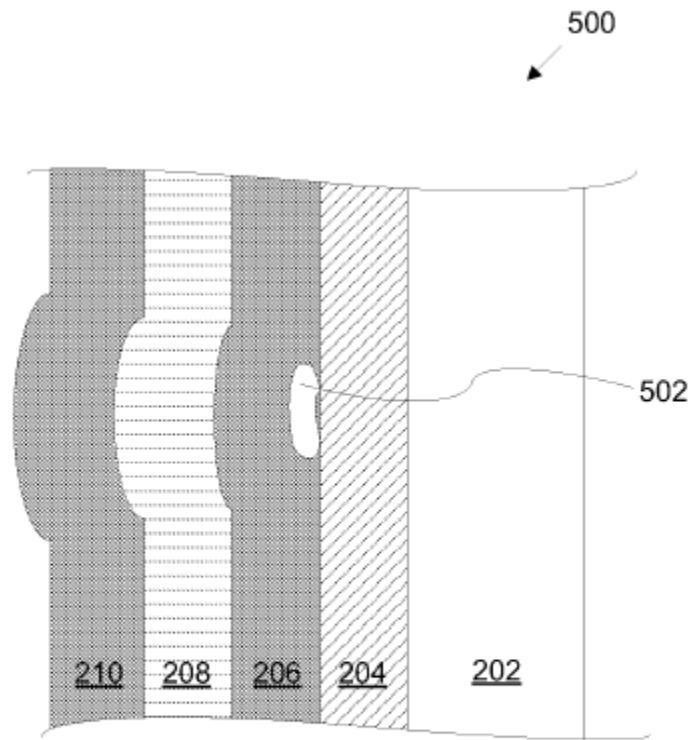


FIGURA 5A

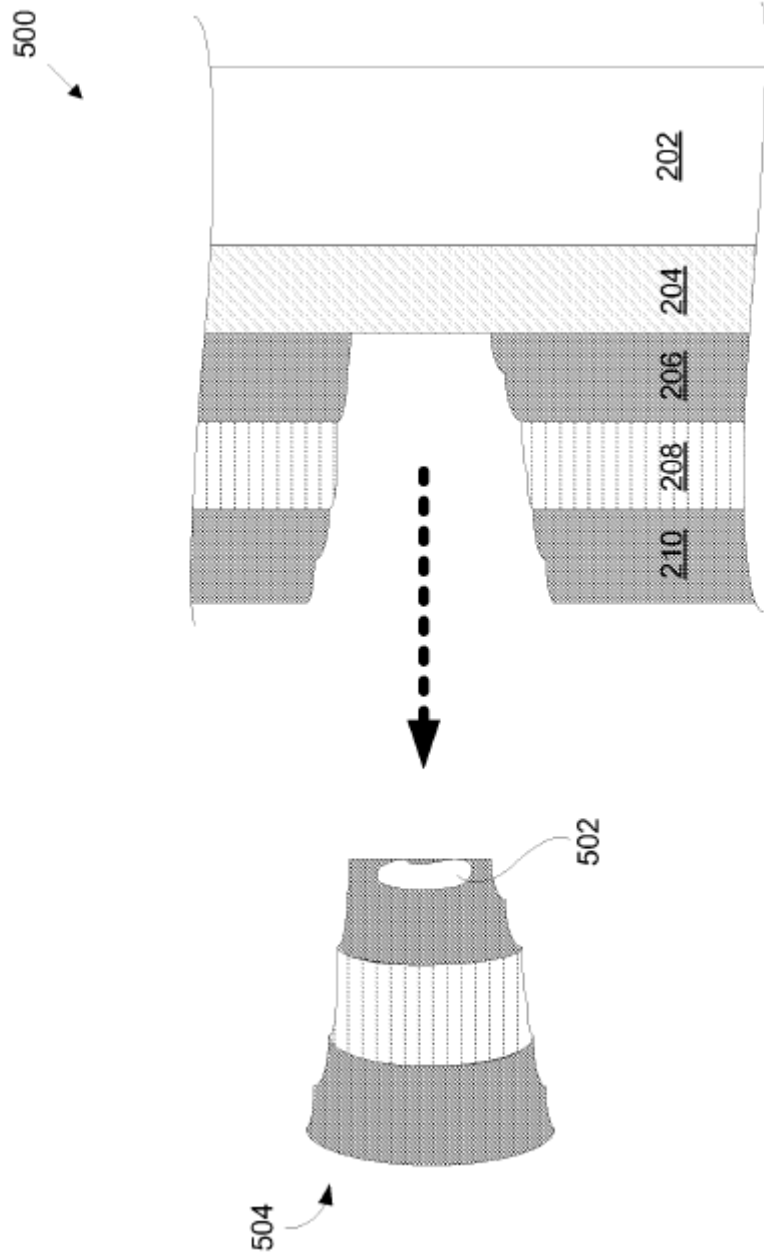


FIGURA 5B



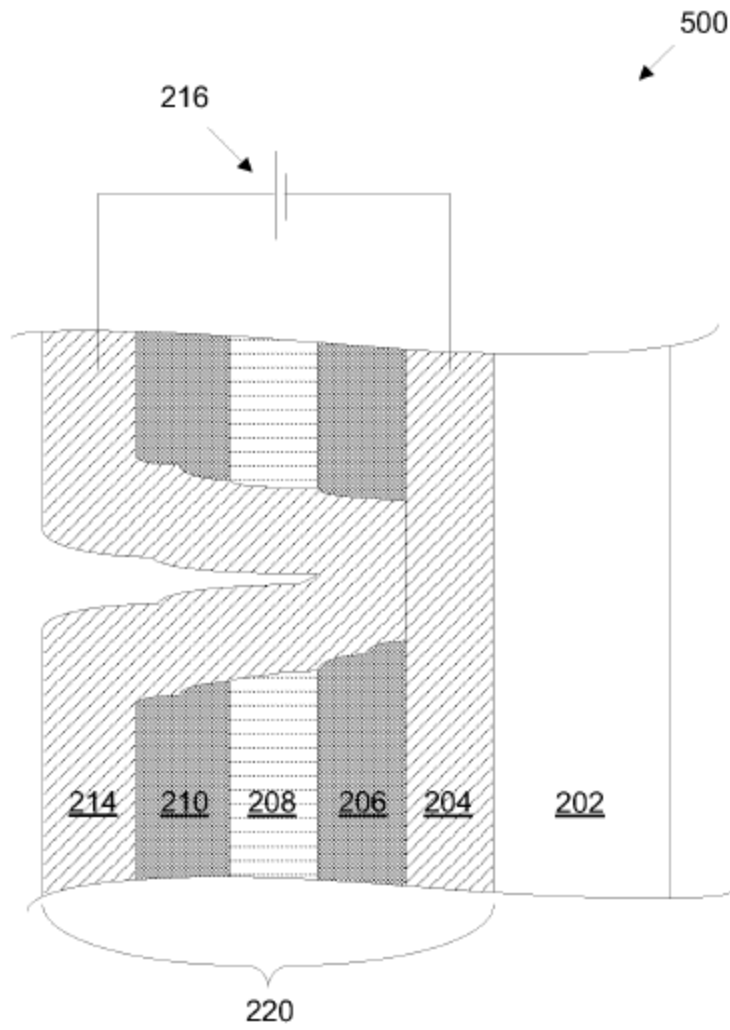


FIGURA 5C

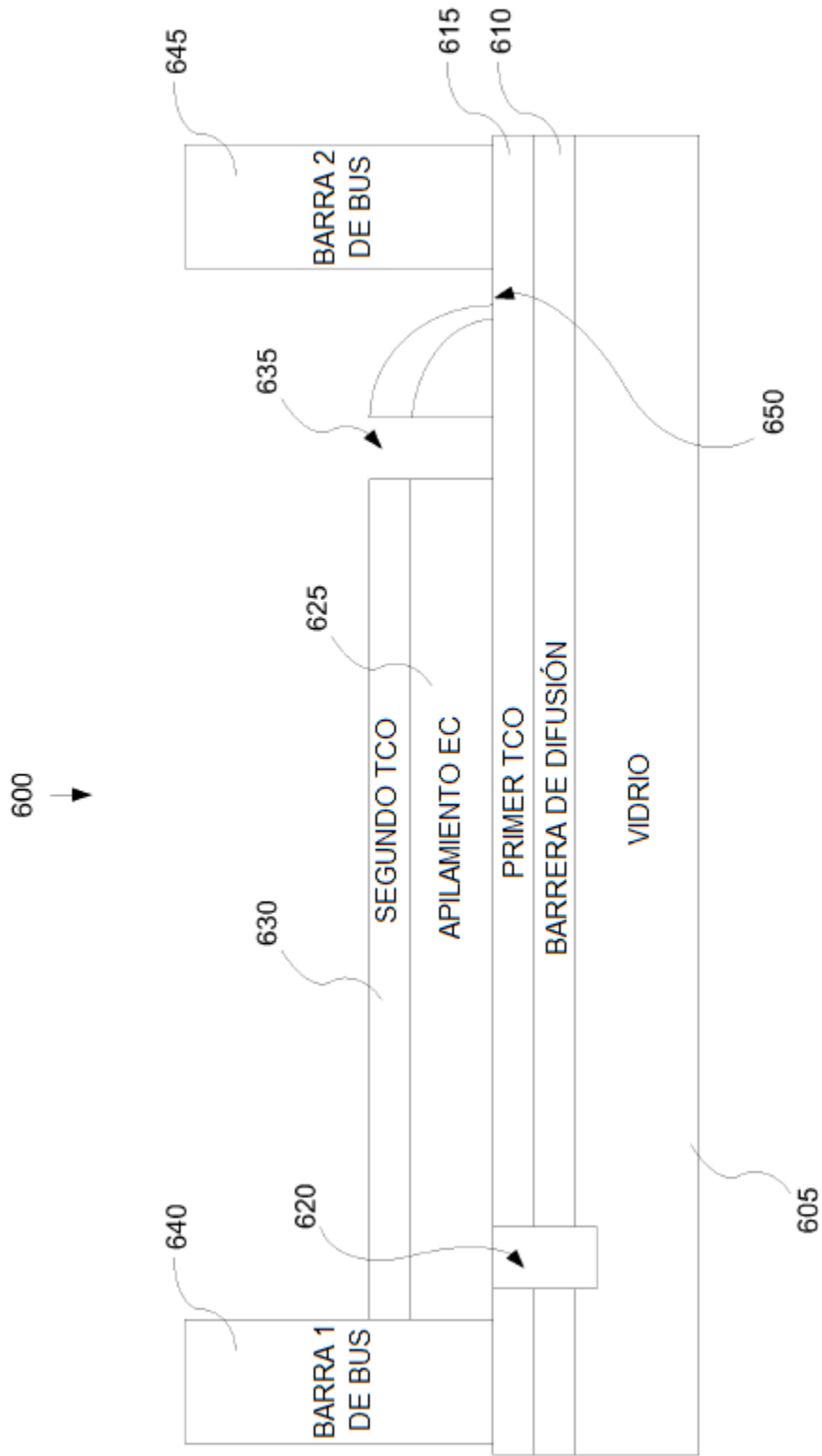


FIGURA 6A

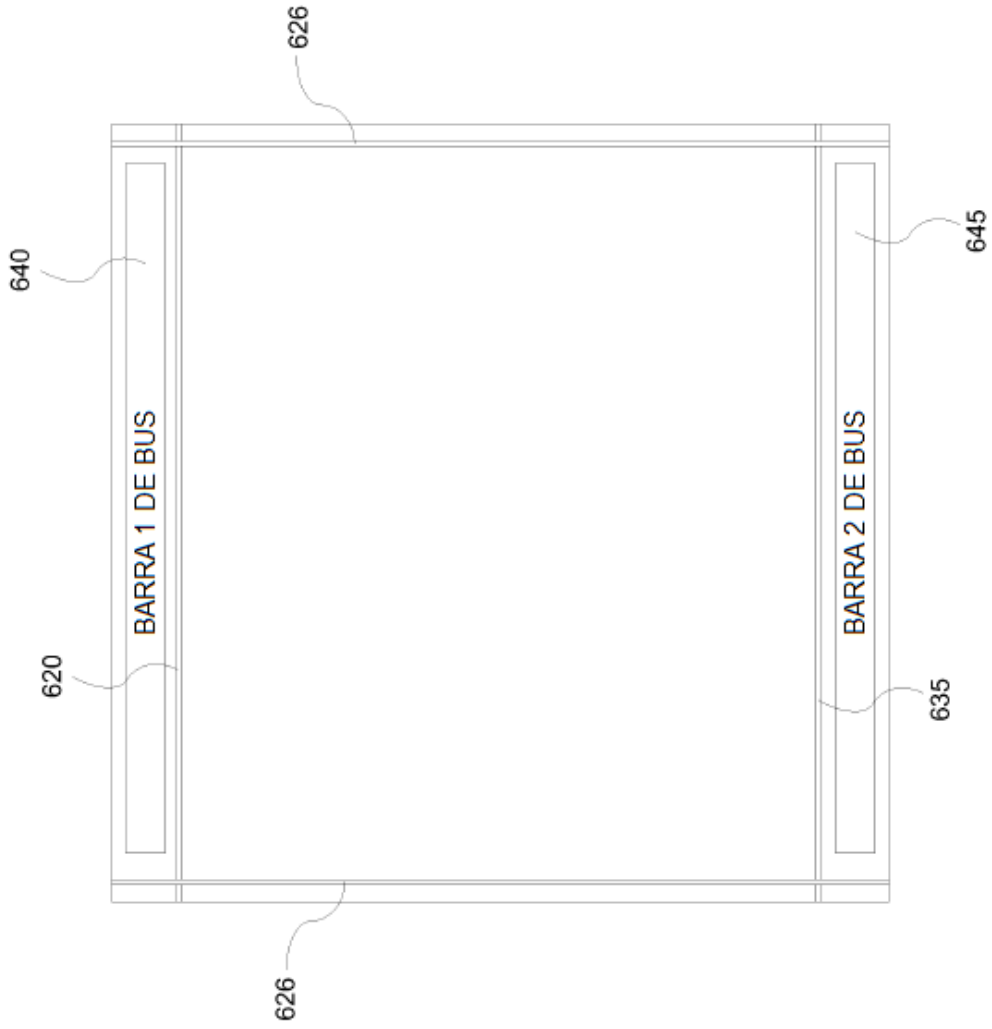


FIGURA 6B

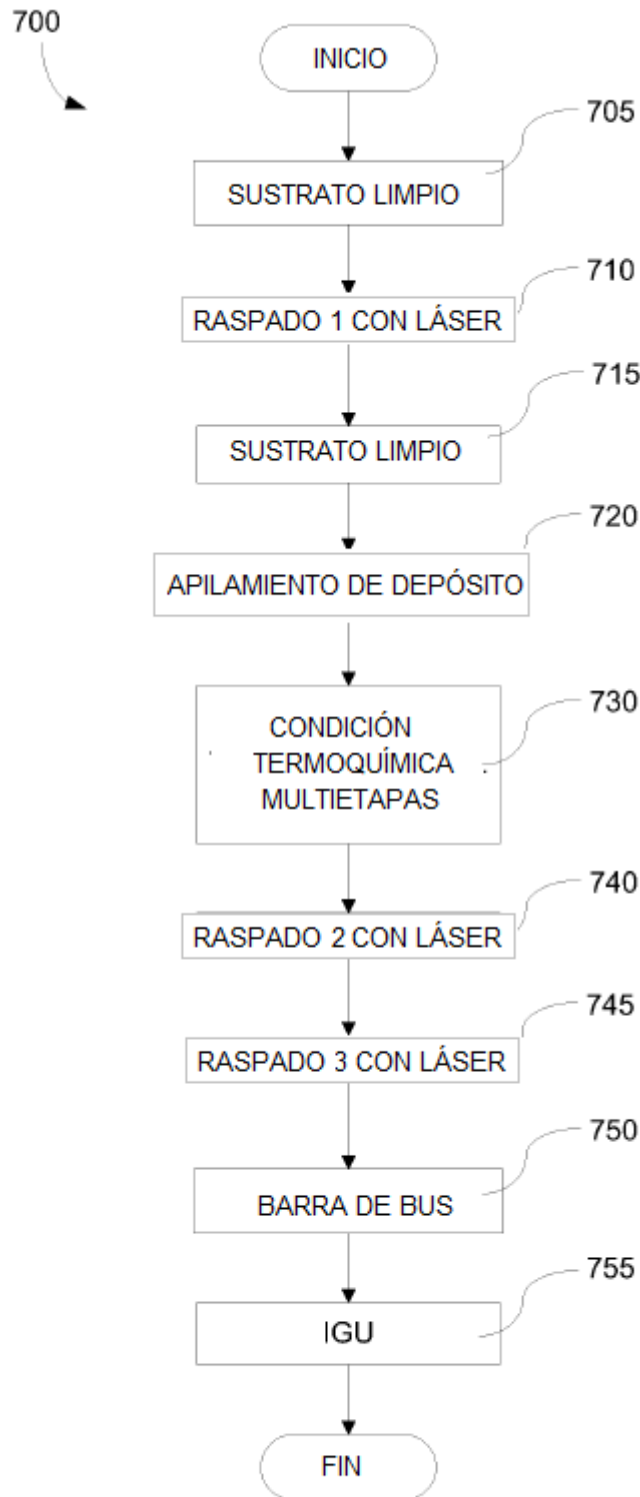


FIGURA 7A

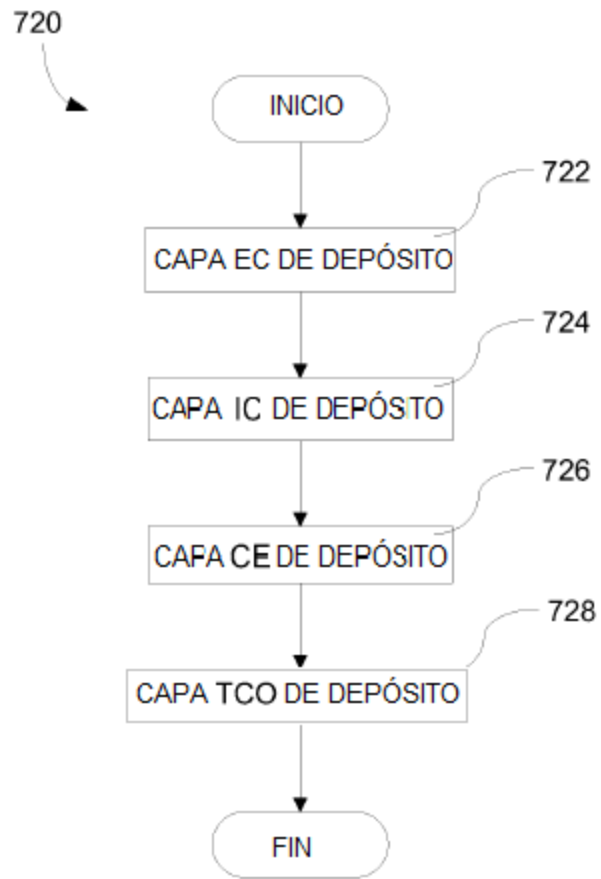


FIGURA 7B

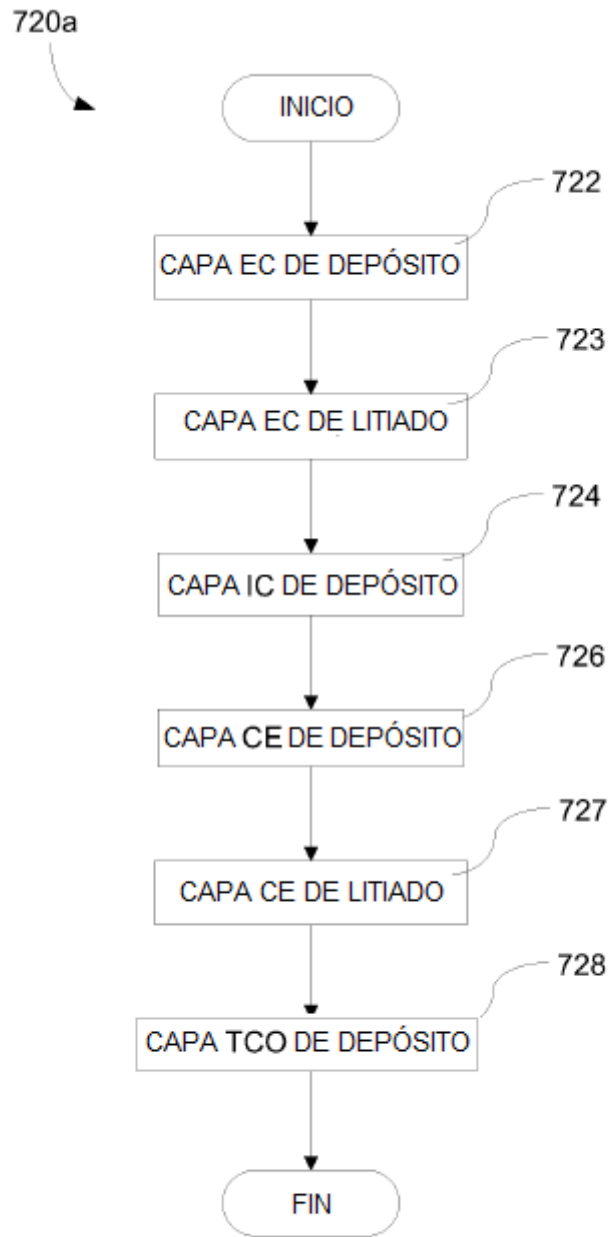


FIGURA 7C

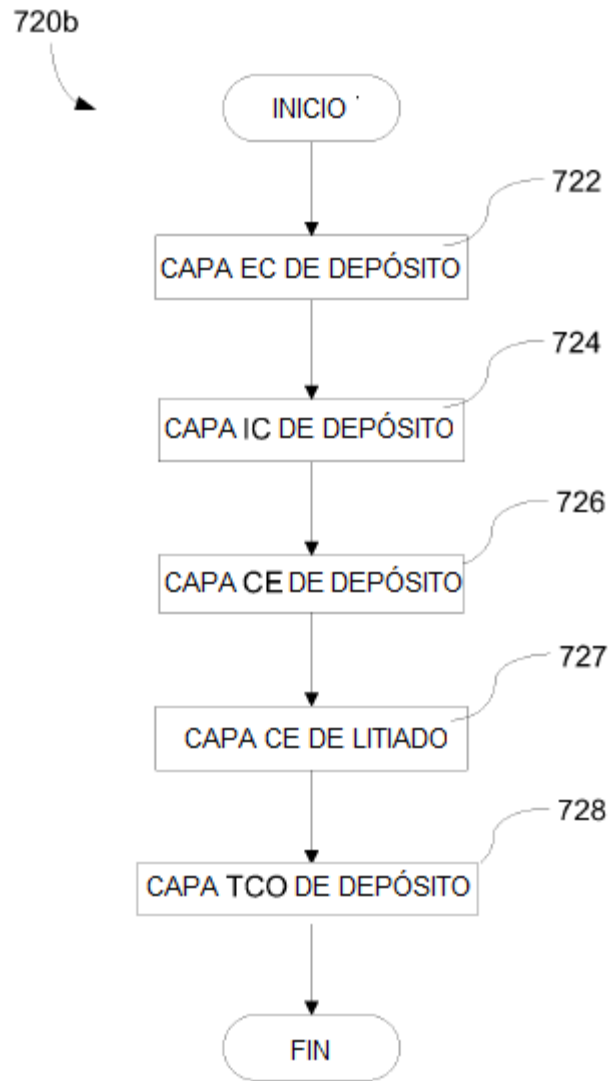


FIGURA 7D

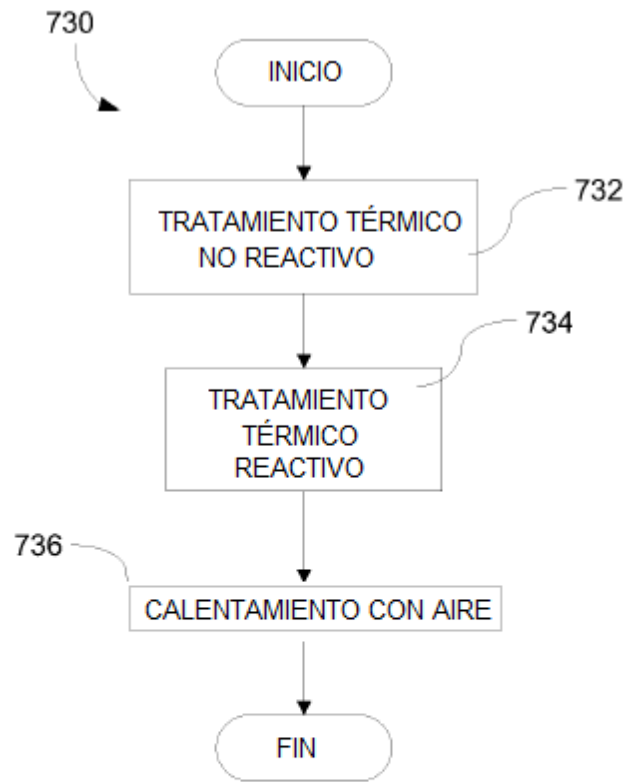


FIGURA 7E



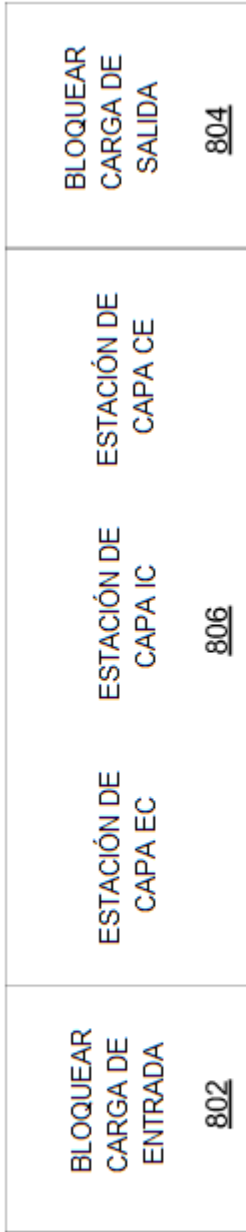


FIGURA 8A

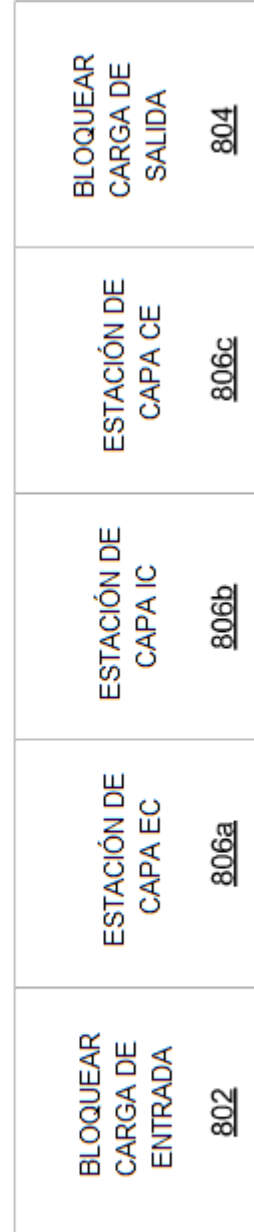


FIGURA 8C

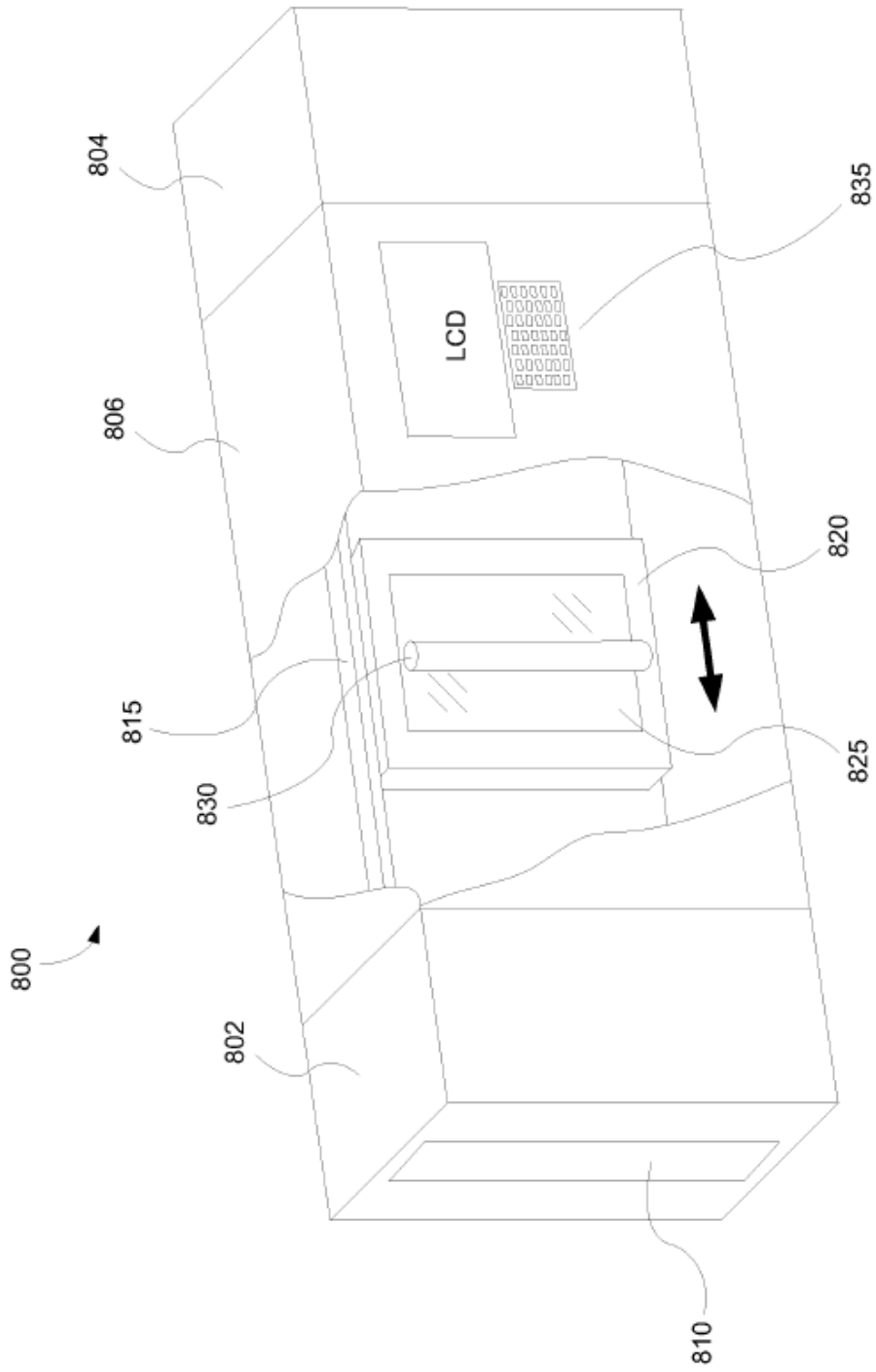


FIGURA 8B

800b

BLOQUEAR CARGA DE ENTRADA 802	ESTACIÓN DE CAPA EC 806a	ESTACIÓN DE LITIO 807a	ESTACIÓN DE CAPA IC 806b	ESTACIÓN DE CAPA CE 806c	ESTACIÓN DE LITIO 807b	ESTACIÓN DE CAPA TCO 808	BLOQUEAR CARGA DE SALIDA 804
----------------------------------	-----------------------------	---------------------------	-----------------------------	-----------------------------	---------------------------	-----------------------------	---------------------------------

FIGURA 8D

800c

BLOQUEAR CARGA DE ENTRADA 802	ESTACIÓN DE CAPA EC 806a	ESTACIÓN DE LITIO 806b	ESTACIÓN DE CAPA IC 806c	ESTACIÓN DE LITIO 807	ESTACIÓN DE CAPA TCO 808	BLOQUEAR CARGA DE SALIDA 804
----------------------------------	-----------------------------	---------------------------	-----------------------------	--------------------------	-----------------------------	---------------------------------

FIGURA 8E