

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-210605

(P2017-210605A)

(43) 公開日 平成29年11月30日(2017.11.30)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
C09C	3/06	(2006.01)	C09C	3/06	2H148
C09C	1/62	(2006.01)	C09C	1/62	4J037
C09C	1/64	(2006.01)	C09C	1/64	
G02B	5/28	(2006.01)	G02B	5/28	

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L 外国語出願 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2017-85886 (P2017-85886)	(71) 出願人	507342261
(22) 出願日	平成29年4月25日 (2017.4.25)		トヨタ モーター エンジニアリング ア
(31) 優先権主張番号	15/144,283		ンド マニュファクチャリング ノース
(32) 優先日	平成28年5月2日 (2016.5.2)		アメリカ, インコーポレイティド
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国, ケンタッキー 4101
			8, アーランガー, アトランティック ア
			ベニュー 25
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全方向高彩度赤構造色

(57) 【要約】

【課題】層数が少なく、全方向的に高彩度赤構造色を反射する多層干渉薄膜の提供。

【解決手段】全方向高彩度赤構造色を反射する多層薄膜。前記多層薄膜は、反射体層と、前記反射体層にわたって延在する少なくとも1つの吸収体層と、前記少なくとも1つの吸収体層にわたって延在する外側誘電体層とを含んでもよい。前記多層薄膜は、白色光に曝された場合に、可視光の単一狭帯域を反射し、前記外側誘電体層は、可視光の前記単一狭帯域の中心波長の2.0四分の一波長(QW)以下の厚さを有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反射体層と、前記反射体層にわたって延在する少なくとも 1 つの吸収体層と、前記少なくとも 1 つの吸収体層にわたって延在する外側誘電体層とを含む、全方向高彩度赤構造色を反射する多層干渉薄膜であって、

前記多層薄膜は、白色光に曝された場合に、可視光の単一狭帯域を反射し、前記外側誘電体層は、可視光の前記単一狭帯域の中心波長の 2.0λ 以下の厚さを有し、

可視光の前記単一狭帯域が、

200 nm 未満の可視 FWHM 幅；

L a b 色空間で $0^\circ \sim 30^\circ$ の色；及び

10

前記外側誘電体層の外表面に垂直な方向に対して $0 \sim 45^\circ$ の角度で前記多層薄膜を観察した場合に L a b 色空間で 30° 未満の色相シフト；

を有する、全方向高彩度赤構造色を反射する多層干渉薄膜。

【請求項 2】

前記反射体層が、 $5 \sim 200\text{ nm}$ の厚さを有し、Al、Ag、Pt 及び Sn のうちの少なくとも 1 種から作られたものである、請求項 1 に記載の多層干渉薄膜。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 つの吸収体層が、前記反射体層と前記外側誘電体層の間に延在する少なくとも 1 つの誘電体吸収体層である、請求項 1 に記載の多層干渉薄膜。

20

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの誘電体吸収体層が酸化物及び窒化物のうちの少なくとも 1 種から作られたものである、請求項 3 に記載の多層干渉薄膜。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つの誘電体吸収体層が、 Fe_2O_3 及び TiN のうちの少なくとも 1 種から作られたものであり、 $5 \sim 500\text{ nm}$ の厚さを有する、請求項 1 に記載の多層干渉薄膜。

【請求項 6】

前記外側誘電体層が 1.6 を超える屈折率を有する、請求項 1 に記載の多層干渉薄膜。

【請求項 7】

前記外側誘電体層が MgF_2 、ZnS 及び TiO_2 のうちの少なくとも 1 種から作られたものであり、請求項 6 に記載の多層干渉薄膜。

30

【請求項 8】

反射された可視光の単一狭帯域の中心波長が $600 \sim 700\text{ nm}$ であり、前記外側誘電体層の厚さが 175 nm 未満である、請求項 7 に記載の多層干渉薄膜。

【請求項 9】

前記少なくとも 1 つの吸収体層が誘電体吸収体層及び透明吸収体層である、請求項 1 に記載の多層干渉薄膜。

【請求項 10】

前記透明吸収体層が前記誘電体吸収体層にわたって延在し、かつ、前記誘電体吸収体層と前記外側誘電体層の間に配置されている、請求項 9 に記載の多層干渉薄膜。

40

【請求項 11】

前記誘電体吸収体層が Fe_2O_3 及び TiN のうちの少なくとも 1 種から作られたものである、請求項 9 に記載の多層干渉薄膜。

【請求項 12】

前記誘電体吸収体層が $5 \sim 500\text{ nm}$ の厚さを有する、請求項 1 に記載の多層干渉薄膜。

【請求項 13】

前記透明吸収体層が Cr、Ge、Ni、ステンレス鋼、Ti、Si、V、TiN、W、Mo、Nb 及び Fe_2O_3 のうちの少なくとも 1 種から作られたものである、請求項 9 に記載の多層干渉薄膜。

50

【請求項 14】

前記透明吸収体層が 5 ～ 20 nm の厚さを有する、請求項 13 に記載の多層干渉薄膜。

【請求項 15】

可視光の前記単一狭帯域が、200 nm 未満の可視 FWHM 幅、L a b 色空間において 5 ° ～ 25 ° の色、及び、前記外側誘電体層の外表面に垂直な方向に対して 0 ～ 45 ° の角度で前記多層薄膜を観察した場合に L a b 空間カラーマップにおいて 20 ° 未満の色相シフトを有する、請求項 1 に記載の多層干渉薄膜。

【請求項 16】

可視光の前記単一狭帯域が、200 nm 未満の可視 FWHM 幅、L a b 色空間において 5 ° ～ 25 ° の色、及び、前記外側誘電体層の外表面に垂直な方向に対して 0 ～ 45 ° の角度で前記多層薄膜を観察した場合に L a b 空間カラーマップにおいて 15 ° 未満の色相シフトを有する、請求項 1 に記載の多層干渉薄膜。

10

【請求項 17】

反射体層と、前記反射体層にわたって延在する誘電体吸収体層と、前記誘電体吸収体層にわたって延在する外側誘電体層と、前記誘電体吸収体層と前記外側誘電体層の間に延在する透明吸収体層とを有する多層薄膜を含む全方向高彩度赤構造色多層薄膜であって、

前記多層薄膜は、白色光に曝された場合に、可視光の単一狭帯域を反射し、前記外側誘電体層は、可視光の前記単一狭帯域の中心波長の 2.0 QW 以下の厚さを有し、可視光の前記単一狭帯域が、

200 nm 未満の可視 FWHM 幅；

L a b 色空間において 0 ° ～ 30 ° の色；及び

20

前記外側誘電体層の外表面に垂直な方向に対して 0 ～ 45 ° の角度で前記多層薄膜を観察した場合に L a b 色空間において 30 ° 未満の色相シフト；

を有する、全方向高彩度赤構造色多層薄膜。

【請求項 18】

前記誘電体吸収体層が酸化物及び窒化物のうちの少なくとも 1 種から作られたものであり、5 ～ 500 nm の厚さを有する、請求項 17 に記載の全方向高彩度赤構造色多層薄膜。

【請求項 19】

前記誘電体吸収体層が Fe_2O_3 及び TiN のうちの少なくとも 1 種から作られたものである、請求項 18 に記載の全方向高彩度赤構造色多層薄膜。

30

【請求項 20】

前記透明吸収体層が、Cr、Ge、Ni、ステンレス鋼、Ti、Si、V、TiN、W、Mo、Nb 及び Fe_2O_3 のうちの少なくとも 1 種から作られたものであり、5 ～ 20 nm の厚さを有する、請求項 17 に記載の全方向高彩度赤構造色多層薄膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、米国特許出願第 14 / 793 , 117 号、第 14 / 793 , 123 号及び第 14 / 793 , 133 号の一部継続出願 (CIP) である。米国特許出願第 14 / 793 , 117 号、第 14 / 793 , 123 号及び第 14 / 793 , 133 号は全て 2015 年 7 月 7 日に出願されたもので、2015 年 1 月 28 日に出願された米国特許出願第 14 / 607 , 933 号の CIP であり、これらの内容は全て引用により援用する。

40

【0002】

本明細書は、概して、高彩度赤構造色を示すための多層干渉薄膜に関し、より具体的には、全方向的に高彩度赤構造色を示すための多層干渉薄膜に関する。

【背景技術】

【0003】

多層構造体から製造された顔料が知られている。さらに、高彩度全方向構造色を示す又

50

はもたらず顔料も知られている。かかる顔料は、望ましい色特性を得るために39層もの誘電体層を必要とし、多層顔料の製造にかかる費用は薄膜層の数に比例する。そのため、誘電体材料の多層薄膜を使用する高彩度全方向構造色の製造は費用がかかりすぎる。赤色顔料の設計は、例えば青、緑などの他の色の顔料に対してもさらなるハードルとなっている。具体的には、赤色を得るための角度非依存性の制御は、高次高調波設計、すなわち二次及び場合によっては三次の高調波の存在をもたらずより厚い誘電体層が必要とされるために、困難である。また、暗赤色についてのL a b色空間における色相空間は非常に狭く、赤色を示す多層薄膜はより高い角度変動を示す。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

したがって、層数が少なく、全方向的に高彩度赤構造色を反射する代替的な多層干渉薄膜が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

一実施形態において、全方向高彩度赤構造色を反射する多層干渉薄膜は、反射体層と、当該反射体層にわたって延在する少なくとも1つの吸収体層と、当該少なくとも1つの吸収体層にわたって延在する外側誘電体層とを含む。外側誘電体層は、多層薄膜により反射される可視光の単一狭帯域の中心波長の2.0四分の一波長(QW)以下の厚さを有する。可視光の単一狭帯域は、300ナノメートル(nm)未満の可視半値全幅(可視FWHM)幅と、L a b色空間において0°~30°の赤色と、外側誘電体層の外側表面に垂直な方向に対して0~45°の角度で多層薄膜を観察した場合にL a b色空間において30°未満の色相シフトを有する。

20

【0006】

別の実施形態において、様々な角度で観察された場合に人間の目では外観の変化がない、赤色を反射するための全方向高彩度赤構造色多層薄膜は、反射体層と、当該反射体層にわたって延在する誘電体吸収体層と、当該誘電体吸収体層にわたって延在する透明吸収体層と、当該透明吸収体層にわたって延在する外側誘電体層とを含んでもよい。外側誘電体層は、多層薄膜により反射される可視光の単一狭帯域の中心波長の2.0QW以下の厚さを有する。可視光の単一狭帯域は、200ナノメートルnm未満の可視FWHM幅と、L a b色空間において0°~30°の赤色と、外側誘電体層の外側表面に垂直な方向に対して0~45°の角度で多層薄膜を観察した場合にL a b色空間において30°未満の色相シフトを有する。誘電体吸収体層は、酸化物及び窒化物のうちの少なくとも1種から作られたものであり、5~500nmの厚さを有する。透明吸収体層は、クロム(Cr)、ゲルマニウム(Ge)、ニッケル(Ni)、ステンレス鋼、チタン(Ti)、ケイ素(Si)、バナジウム(V)、窒化チタン(TiN)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)及び酸化鉄(Fe₂O₃)のうちの少なくとも1種から作られたものであり、5~20nmの厚さを有する。

30

【0007】

これらの特徴及び以下で説明する実施形態により示すさらなる特徴は、図面と併せて以下の詳細な説明を考慮することで、より完全に理解されるであろう。

40

【0008】

図面に記載の実施形態は、事実上、例示的及び例証的なものであり、特許請求の範囲により規定される主題を限定することを意図したものではない。例示的実施形態についての以下の詳細な説明は、添付の図面と併せて読んだ場合に理解することができ、同じ構造は、同じ参照番号で示されている。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1A】図1Aは、本明細書で示し説明する1又は2つ以上の実施形態に従う全方向高彩度赤構造色多層薄膜の設計に使用される反射体層(R)にわたって延在する誘電体層(

50

D)を有する多層薄膜を示す。

【図1B】図1Bは、本明細書で示し説明する1又は2つ以上の実施形態に従う全方向高彩度赤構造色多層薄膜の設計に使用される反射体層(R)にわたって延在する半導体吸収体層(SA)を有する多層薄膜を示す。

【図1C】図1Cは、本明細書で示し説明する1又は2つ以上の実施形態に従う全方向高彩度赤構造色多層薄膜の設計に使用される反射体層(R)にわたって延在する誘電体吸収体層(DA)を有する多層薄膜を示す。

【図2】図2は、図1A～1Cに示した多層薄膜についてのLab色空間における反射特性を示す。

【図3A】図3Aは、図1Aに示した多層薄膜についての誘電体層(D)の厚さの関数としての彩度及び色相の値をグラフで示す。

【図3B】図3Bは、図1Bに示した多層薄膜についての半導体吸収体層(SA)の厚さの関数としての彩度及び色相の値をグラフで示す。

【図3C】図3Cは、図1Cに示した多層薄膜についての誘電体吸収体層(DA)の厚さの関数としての彩度及び色相の値をグラフで示す。

【図4】図4は、基材層にわたって延在する誘電体層を有し、誘電体層の外側表面に垂直な方向に対して角度で電磁線に曝された多層薄膜を示す。

【図5】図5は、波長550nmの光に曝された2つの多層薄膜についての層厚の関数としての電場の値($|電場|^2$)をグラフで示す。多層薄膜のうちの一方は、反射体層にわたって延在する誘電体吸収体層と、当該誘電体吸収体層にわたって延在する透明吸収体層と、当該透明吸収体層にわたって延在する誘電体層とを有し(R/DA/TA/D)、もう一方の多層薄膜は、反射体層にわたって延在する誘電体吸収体層と、当該誘電体吸収体層にわたって延在する誘電体層とを有する(R/DA/D)。

【図6】図6は、波長550nm～650nmの光に曝された場合の(R/DA/TA/D)多層薄膜についての層厚の関数としての電場($|電場|^2$)をグラフで示す。

【図7】図7は、本明細書で示し説明する1又は2つ以上の実施形態に従う多層薄膜を示す。

【図8】図8は、本明細書で示し説明する1又は2つ以上の実施形態に従う多層薄膜を示す。

【図9】図9は、本明細書で示し説明する1又は2つ以上の実施形態に従う多層薄膜についての、白色光を当て、多層薄膜の外側表面に垂直な方向に対して0°及び45°で観察した場合の、波長の関数としての反射率(%)をグラフで示す。

【図10】図10は、本明細書で示し説明する1又は2つ以上の実施形態に従う多層薄膜についての、白色光を当て、多層薄膜の外側表面に垂直な方向に対して0°及び45°で観察した場合の、波長の関数としての反射率(%)をグラフで示す。

【図11】図11は、本明細書で示し説明する1又は2つ以上の実施形態に従う多層薄膜についての、白色光を当て、多層薄膜の外側表面に垂直な方向に対して様々な角度で観察した場合の、Lab色空間における色をグラフで示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

図7は、概して、高彩度赤構造色を反射するための全方向反射体であることができる多層薄膜の一実施形態を示す。多層薄膜は、概して、反射体層と、当該反射体層にわたって延在する少なくとも1つの吸収体層と、当該少なくとも1つの反射体層にわたって延在する外側誘電体層とを有する。上記少なくとも1つの吸収体層は、誘電体層が赤色スペクトル内の波長を有する光の反射をもたらす厚さを有する場合に、概して550nm未満の波長を有する光を吸収する。高彩度赤構造色を得るための全方向反射性を有する様々な多層薄膜の構造及び特性、多層薄膜構造体を設計する方法、当該構造体を使用できる用途を、本明細書中でより詳しく説明する。

【0011】

本明細書に記載の多層薄膜構造体は、入射又は観察角度範囲にわたって、可視光の赤色

10

20

30

40

50

スペクトル内の波長を全方向反射するために使用してもよい。用語「電磁波」、「電磁線」及び「光」は、本明細書において、互換的に、多層薄膜構造体に入射した様々な波長の光を意味すること、及び、かかる光は、電磁スペクトルの紫外（UV）、赤外（IR）及び可視部分内の波長を有しても良いことが理解されるであろう。

【0012】

図1A～1C及び図2には、Lab色空間でプロット又は示した場合の可視光スペクトルの赤領域において所望の色相レベルを達成するにあたっての、反射体層にわたって延在する様々なタイプの層の有効性が示されている。図1Aは、反射体層にわたって延在するZnS誘電体層を示し、図1Bは、反射体層にわたって延在するSi半導体吸収体層を示し、図1Cは、反射体層にわたって延在するFe₂O₃誘電体吸収体層を示す。誘電体層、半導体吸収体層及び誘電体吸収体層についての様々な厚さの関数として、図1A～1Cに示した各多層薄膜からの反射のシミュレーションを行った。シミュレーションの結果を、a*b*カラーマップとしても知られているLab色空間でプロットし、図2に示した。図2に示した各データ点は、図1Aに示した多層薄膜の場合の誘電体層、図1Bに示した多層薄膜の場合の半導体吸収体層又は図1Cに示した多層薄膜の場合の誘電体吸収体層の特定の厚さに応じて彩度及び色相を与える。

【0013】

【数1】

彩度は、 $C = \sqrt{(a^*^2 + b^*^2)}$ として定義することができ、色相は、 $\tan^{-1}(a^*/b^*)$ として定義することができる。

【0014】

色相は、所与のデータ点の正のa*軸に対する角度として言及されることもある。色相値（hue value）は、物体が示す色、例えば赤色、緑色、青色などの度合いを与え、彩度値（chroma value）は、色の「明度」の度合いを与える。図2に示されているように、図1Aに示した多層薄膜は、図1B～1Cに示した多層薄膜と比べて低い彩度を与える。したがって、図1A～1C及び図2は、高彩度の色が望ましい場合には、吸収体層、例えば半導体層又は誘電体吸収体層が、反射体層にわたって延在する第1の層として誘電体層よりも好ましいことを実証している。

【0015】

図3A～3Cには、彩度及び色相が、層厚の関数として示されている。具体的には、図3Aは、図1Aに示したA1反射体層にわたって延在するZnS誘電体層の厚さの関数として彩度及び色相をグラフで示している。図3Bは、図1Bに示したA1反射体層にわたって延在するSi半導体吸収体層の厚さの関数として彩度及び色相を示している。図3Cは、図1Cに示したA1反射体層にわたって延在するFe₂O₃誘電体吸収体層の厚さの関数として彩度及び色相の値を示している。図3A～3C中の点線は、Lab色空間における10～30°の所望の色相値に対応する。図3A～3Cは、10～30°の色相範囲内でより高い彩度値は、半導体吸収体層又は誘電体吸収体層が反射体層にわたって延在する多層薄膜の場合に達成されることを示している。複数の実施形態において、外側誘電体層が吸収体層、例えば半導体吸収体層又は誘電体吸収体層にわたって延在している。

【0016】

複数の実施形態において、さらなる透明吸収体層が吸収体層と外側誘電体層の間に延在する。透明吸収体層の位置は、550nm以下の波長の光の吸収を増進するが約650nmの波長の光を反射するように選択される。

【0017】

【数 2】

したがって、透明吸収体層は、電場 ($|E|^2$) が波長 650 nm におけるよりも波長 550 nm におけるもののほうが小さい厚さで配置される。数学的には、これは、

$$|E_{550}|^2 \ll |E_{650}|^2 \quad (1)$$

と表すことができ、好ましくは、

$$|E_{650}|^2 \approx 0 \quad (2)$$

である。

10

【0018】

複数の実施形態において、図 4 及び以下の議論は、光の所定の波長でゼロ又はゼロ近傍 (near-zero) の電場の地点の厚さの計算方法を与える。本明細書の目的上、用語「ゼロ近傍」は、

【0019】

【数 3】

$$|E|^2 \leq 10$$

20

【0020】

と定義される。図 4 は、屈折率 n_s を有する基材層 2 上に、全厚「D」、インクリメンタル厚さ (incremental thickness) 「d」及び屈折率「n」を有する誘電体層 4 を備えた多層薄膜を示す。基材層 2 は、多層薄膜のコア層又は反射体層であることができる。入射光は、誘電体層 4 の外側表面 5 に、外側表面 5 に対して垂直である線 6 に対して角度 θ_i で当り、同じ角度 θ_i で外側表面 5 から反射される。入射光は外側表面 5 を透過して誘電体層 4 中に、線 6 に対して角度 θ_t で入り、基材層 2 の表面 3 に角度 θ_s で当たる。単一誘電体層の場合、 $\theta_s = \theta_t$ であり、エネルギー / 電場 (E) は、 $z = d$ の場合に $E(z)$ として表すことができる。

30

【0021】

【数 4】

マクスウェルの方程式より、電場は、s 偏光について：

$$\vec{E}(d) = \{u(z), 0, 0\} \exp(ik\alpha y) \Big|_{z=d} \quad (3)$$

及び、p 偏光について：

$$\vec{E}(d) = \left\{ 0, u(z), -\frac{\alpha}{\tilde{\varepsilon}(z)} v(z) \right\} \exp(ik\alpha y) \Big|_{z=d} \quad (4)$$

10

と表すことができる。ここで、 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ であり、 λ は反射されるべき所望の波長である。また

、 $\alpha = n_s \sin \theta_s$ であり、ここで、「s」は図 5 における基材(substrate)に対応し、 $\tilde{\varepsilon}(z)$ は、 z の関数として層の誘電率である。そのため、s 偏光について

$$|E(d)|^2 = |u(z)|^2 \exp(2ik\alpha y) \Big|_{z=d} \quad (5)$$

であり、p 偏光について

$$|E(d)|^2 = \left[|u(z)|^2 + \left| \frac{\alpha}{\sqrt{n}} v(z) \right|^2 \right] \exp(2ik\alpha y) \Big|_{z=d} \quad (6)$$

20

である。

【0022】

誘電体層 4 の Z 方向に沿う電場の変動は、未知のパラメータ $u(z)$ 及び $v(z)$ の計算によって推定できることは分かっており、ここで、以下のように示すことができる：

【0023】

【 数 5 】

$$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}_{z=d} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & (i/q)\sin\varphi \\ iq\sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}_{z=0, \text{substrate}} \quad (7)$$

ここで、「 i 」は -1 の平方根である。境界条件 $u|_{z=0}=1, v|_{z=0}=q_s$ 、及び下記の等式：

$$s \text{ 偏光について、 } q_s = n_s \cos \theta_s \quad (8)$$

$$p \text{ 偏光について、 } q_s = n_s / \cos \theta_s \quad (9)$$

$$s \text{ 偏光について、 } q = n \cos \theta_F \quad (10)$$

$$p \text{ 偏光について、 } q = n / \cos \theta_F \quad (11)$$

$$\phi = k \cdot n \cdot d \cos(\theta_F) \quad (12)$$

を使用すると、 $u(z)$ 及び $v(z)$ は：

$$\begin{aligned} u(z)|_{z=d} &= u|_{z=0} \cos\varphi + v|_{z=0} \left(\frac{i}{q} \sin\varphi \right) \\ &= \cos\varphi + \frac{i \cdot q_s}{q} \sin\varphi \end{aligned} \quad (13)$$

及び

$$\begin{aligned} v(z)|_{z=d} &= iqu|_{z=0} \sin\varphi + v|_{z=0} \cos\varphi \\ &= iq\sin\varphi + q_s \cos\varphi \end{aligned} \quad (14)$$

と表すことができる。

【 0 0 2 4 】

【数 6】

したがって、s 偏光については、 $\phi = \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \cdot d \cos(\theta_F)$ を使用して、

$$\begin{aligned} |E(d)|^2 &= \left[\cos^2 \phi + \frac{q_s^2}{n^2} \sin^2 \phi \right] e^{2ik\alpha y} \\ &= \left[\cos^2 \phi + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2 \phi \right] e^{2ik\alpha y} \end{aligned} \quad (15)$$

10

であり、p 偏光については、

$$\begin{aligned} |E(d)|^2 &= \left[\cos^2 \phi + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2 \phi + \frac{\alpha^2}{n} (q_s^2 \cos^2 \phi + q^2 \sin^2 \phi) \right] \\ &= \left[\left(1 + \frac{\alpha^2 q_s^2}{n} \right) \cos^2 \phi + \left(\frac{n_s^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 q^2}{n} \right) \sin^2 \phi \right] \end{aligned} \quad (16)$$

であり、ここで、

$$\alpha = n_s \sin \theta_s = n \sin \theta_F \quad (17)$$

20

$$q_s = \frac{n_s}{\cos \theta_s} \quad (18)$$

及び

$$q = \frac{n}{\cos \theta_F} \quad (19)$$

である。

30

【0025】

【数 7】

したがって、 $\theta_F = 0$ 又は垂直入射の単純な状況では、 $\phi = \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \cdot d$ 、及び $\alpha = 0$ であり、

$$s \text{ 偏光についての } |E(d)|^2 = p \text{ 偏光についての } |E(d)|^2 = \left[\cos^2 \phi + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2 \phi \right] \quad (20)$$

$$= \left[\cos^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \cdot d) + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \cdot d) \right] \quad (21)$$

40

であり、これにより厚さ「d」に関して、すなわち誘電体層中の電場がゼロである位置または場所に関して、解くことができる。厚さ「d」は、誘電体層と吸収体の間の界面にゼロ又はほぼゼロの電場を与える、吸収体層上に延在する誘電体層の厚さであってもよいことが分かる。

【0026】

図 5 には、X 軸上で 200 nm のわずかに右側に位置する垂直線により示されている透明吸収体層と外側誘電体層の間の界面での電場がゼロ又はゼロ近傍である多層薄膜の実施

50

形態の場合の層厚の関数としての電場が実線で示されている。図5に実線で表されている電場をもたらす多層薄膜は、厚さ100nmのAl反射体層(R)と、Al反射体層Rにわたって延在する厚さ199nmの Fe_2O_3 誘電体吸収体層(DA)と、 Fe_2O_3 誘電体吸収体層DAにわたって延在する厚さ14nmのCr透明吸収体層(TA)と、透明吸収体層にわたって延在する厚さ30nmの外側ZnS誘電体層(D)とを有する。図5に実線で表されている電場をもたらす多層薄膜の構造は、図に示されているようにD/DA/TA/Dとして記載することができる。用語「透明吸収体層」は、当該層を光が透過するような厚さを有する吸収体層を指す。比較のために、図5において点線により表されている電場をもたらす多層薄膜は、厚さ100nmのAl反射体層(R)と、Al反射体層Rにわたって延在する厚さ200nmの誘電体吸収体層DAと、誘電体吸収体層DAにわたって延在する厚さ30nmの外側ZnS誘電体層(D)とを有する(R/DA/D)。図5に示されているように、R/DA/TA/D多層薄膜の場合の誘電体吸収体層と透明吸収体層の間の界面に存在する電場よりも高い電場がR/DA/T多層薄膜の場合の誘電体吸収体層と外側誘電体層の間の界面に存在する。したがって、R/DA/T多層薄膜の場合よりもR/DA/TA/D多層薄膜の場合に、より多量の波長550nmの光が誘電体吸収体層に到達し(反射されない)、吸収される。また、R/DA/T多層薄膜の場合の外側誘電体層と空気の間における電場よりもR/DA/TA/D多層薄膜の場合の外側誘電体層と空気の間における電場の方が低い。したがって、波長550nmの光は、R/DA/T多層薄膜の外側誘電体層の外側表面で反射される量よりもR/DA/TA/D多層薄膜の外側誘電体層の外側表面で反射される量のほうが少ない。

【0027】

図6には、波長550nmの光及び波長650nmの光に曝されたR/DA/TA/D多層薄膜についての層厚の関数としての電場が示されている。当該多層薄膜は、図5に関して上で述べたR/DA/TA/D多層薄膜と同じ構造及び材料、すなわち、厚さ100nmのAl反射体層(R)と、Al反射体層Rにわたって延在する厚さ199nmの Fe_2O_3 誘電体吸収体層(DA)と、 Fe_2O_3 誘電体吸収体層DAにわたって延在する厚さ14nmのCr透明吸収体層(TA)と、透明吸収体層にわたって延在する厚さ30nmの外側ZnS誘電体層(D)とを有する。図6に示されているように、X軸上で200nmをほんのわずかに下回る位置に存在する垂直線により示されている誘電体吸収体層と透明吸収体層の間の界面での電場は、波長650nmの光(点線)の場合よりも波長550nmの光(実線)の場合の方がかなり小さい。したがって、誘電体吸収体層は、波長650nmの光よりもかなり多く波長550nmの光を吸収し、波長550nmの光よりもかなり多く波長650nmの光を反射する。

【0028】

図7には、本明細書に開示する実施形態に従う全方向高彩度赤構造色を反射する多層薄膜10が示されている。多層薄膜10は、反射体層110と、反射体層110にわたって延在する少なくとも1つの吸収体層120と、少なくとも1つの吸収体層120にわたって延在する外側誘電体層130とを含む。複数の実施形態において、「外側誘電体層」は、外側自由表面、すなわち、吸収体層や保護コーティングの一部でない他の誘電体層に接触していない外側表面を有する。反射体層110が一对の吸収体層と一对の外側誘電体層の間に挟まれたコア層であるように、第2の少なくとも1つの吸収体層及び第2の外側誘電体層を反射体層110のもう一方の側に配置できる。一对の吸収体層と一对の外側誘電体層の間に挟まれたコア層を備えたかかる多層薄膜は、5層多層薄膜と呼ぶことができる。反射体層は、5~200nmの厚さを有することができ、例えばAl、Ag、Pt、Snなどの「灰色金属(gray metallic)」材料のうちの少なくとも1種、例えばAu、Cu、真鍮などの「有彩色金属(colorful metallic)」材料のうちの少なくとも1種、例えば Fe_2O_3 、TiNなどの有彩色誘電体材料のうちの少なくとも1種、又はこれらの組み合わせから製造されたものであることができる。少なくとも1つの吸収体層120は、5~500nmの厚さを有することができ、例えばCr、Cu、Au、真鍮などの少なくとも1種の吸収体金属材料、例えば Fe_2O_3 、TiNなどの少なくとも1種の有彩色

誘電体材料、例えばアモルファスの Si、Ge などの少なくとも 1 種の半導体吸収体材料、又はこれらの組み合わせから製造されたものであることができる。外側誘電体層は、多層薄膜により反射される可視光の狭帯域の中心波長（例えば 650 nm）の 2 QW 未満の厚さを有することができる。外側誘電体層は、例えば ZnS、MgF₂ などの 1.6 を超える屈折率を有する誘電体材料から製造されたものであることができる。

【0029】

図 8 には、本明細書に開示する実施形態に従う全方向高彩度赤構造色を反射する多層薄膜 10 が示されている。多層薄膜 10 は、反射体層 110 と、反射体層 110 にわたって延在する吸収体層 122 と、吸収体層 122 にわたって延在する透明吸収体層 124 と、透明吸収体層 124 にわたって延在する外側誘電体層 130 とを含む。吸収体層 122 は、金属吸収体層、誘電体吸収体層又は半導体吸収体層であることができる。反射体層 110 が一对の吸収体層と一对の透明吸収体層及び一对の外側誘電体層の間に挟まれたコア層であるように、第 2 の吸収体層、第 2 の透明吸収体層及び第 2 の外側誘電体層を反射体層 110 のもう一方の側に配置できることが分かる。一对の吸収体層、一对の透明吸収体層及び一对の外側誘電体層の間に挟まれたコア層を備えたかかる多層薄膜は、7 層多層薄膜と呼ぶことができる。反射体層は、5 ~ 200 nm の厚さを有することができ、例えば Al、Ag、Pt、Sn などの「灰色金属」材料のうちの少なくとも 1 種、例えば Au、Cu、真鍮などの「有彩色金属」材料のうちの少なくとも 1 種、例えば Fe₂O₃、TiN などの有彩色誘電体材料のうちの少なくとも 1 種、又はこれらの組み合わせから製造されたものであることができる。吸収体層 120 は、5 ~ 500 nm の厚さを有することができ、例えば Cr、Cu、Au、真鍮などの少なくとも 1 種の吸収体金属材料、例えば Fe₂O₃、TiN などの誘電体吸収体材料、例えばアモルファスの Si、Ge などの少なくとも 1 種の半導体吸収体材料、又はこれらの組み合わせから製造されたものであることができる。透明吸収体層は、5 ~ 20 nm の厚さを有することができ、例えば Cr、Ge、Ni、ステンレス鋼、Ti、Si、V、TiN、W、Mo、Nb 及び Fe₂O₃ のうちの少なくとも 1 種から製造されたものであることができる。外側誘電体層は、多層薄膜により反射される可視光の狭帯域の中心波長（例えば 650 nm）の 2 QW 未満の厚さを有することができ、外側誘電体層は、例えば ZnS、MgF₂ などの 1.6 を超える屈折率を有する誘電体材料から製造されたものであることができる。

【0030】

図 9 には、多層薄膜の外側表面に垂直な方向に対して 0° 及び 45° の角度で白色光が当たった場合の、本明細書に開示する 1 又は 2 以上の実施形態によりもたらされる反射光波長に対する反射率（%）の形式で代表的な反射率スペクトルが示されている。反射率スペクトルにより示されているように、550 nm の波長に対して、0° 及び 45° の曲線は両方とも非常に低い反射率、例えば 10% 未満を示している。しかし、560 ~ 570 nm の波長における反射率の急激な増加は 700 nm で約 90% の最大値に達することが観察された。曲線の右手側（IR 側）のグラフの部分又は領域が実施形態によりもたらされる反射帯域の IR 領域を表す。反射率の急激な増加は、550 nm 未満の波長における低反射率部分から高反射率部分、例えば 70% 超、好ましくは 80% 超、より好ましくは 90% 超まで延びる 0° 曲線（S_{UV}（0°））及び 45° 曲線（S_{UV}（45°））の UV 側端により特徴付けられる。複数の実施形態によりもたらされる全方向性の程度の尺度は、可視 FWHM 位置における S_{UV}（0°）端と S_{UV}（45°）端の間のシフトであることができる。S_{UV}（0°）端と S_{UV}（45°）端の間にゼロシフトであると、すなわちシフトがないと、完全に全方向性の多層薄膜と特徴づけられる。本明細書に開示する実施形態についての S_{UV}（0°）端と S_{UV}（45°）端の間のシフトが 100 nm 未満、好ましくは 75 nm 未満、より好ましくは 50 nm 未満、さらに好ましくは 25 nm 未満である場合には、0 ~ 45° の角度で人間の視点から観察した場合に、人間の目には、多層薄膜の表面は色が変わらないが、多層薄膜が全方向性であるかのように見える。UV 側端の直線上部分 200 は X 軸に対して 60° を超える角度（ ）で傾いており、反射率の軸上でおよそ 40 の長さ L を有し、1.4 の傾きを有する。複数の実施形態に

において、直線状部分は、 x 軸に対して 70° を超える角度で傾いている。他の実施形態において、直線状部分は、 75° を超える角度で傾いている。反射帯域は、 300 nm 未満、好ましくは 200 nm 未満、より好ましくは 150 nm 未満、さらに好ましくは 100 nm 未満の可視 FWHM を有する。図 9 に示されている可視反射帯域の中心波長 λ_c は、可視 FWHM において反射帯域の UV 側端と IR スペクトルの IR 端とから等距離である波長として定義される。用語「可視 FWHM」は、この曲線の UV 側端と、これを超えると全方向反射体によりもたらされる反射は人間の目に見えなくなる IR スペクトル範囲の端部との間の反射帯域の幅を意味する。本明細書に開示する実施形態はシャープな色又は構造色をもたらすために電磁放射線スペクトルの非可視 IR 部分を用いる、すなわち本明細書に開示する実施形態は狭帯域の反射可視光をもたらすために電磁放射線の非可視 IR 部分を利用するが、電磁放射線のかなり広い帯域が IR 領域に広がっていてもよいことが理解されるべきである。

10

【0031】

次に図 10 を参照すると、本明細書に開示する実施形態に従う多層薄膜の反射スペクトルは、可視スペクトルにピークがある狭い可視光帯域を示している。このピークは、極大反射率の波長であり、多層薄膜の外側表面に垂直に観察した場合 ($\lambda_c(0^\circ)$) に多層薄膜が示す反射率曲線の中心波長、及び多層薄膜の外側表面に対して 45° の角度で観察した場合に多層薄膜が示す反射率曲線の中心波長 $\lambda_c(45^\circ)$ を規定することができる。 0° の角度から表面を観察した場合 ($\lambda_c(0^\circ)$)、すなわち表面に対して垂直に観察した場合と比較して、多層薄膜の外側表面を角度 45° から観察した場合、例えば当該外側表面をその表面を見る人間の目に対して 45° 傾けた場合の、その $\lambda_c(\lambda_c(45^\circ))$ のシフト又は変位が図 10 に示されている。 λ_c のシフト (λ_c) は、全方向反射体の全方向性の尺度である。 λ_c のゼロシフト、すなわち、

20

【0032】

【数 8】

$$\Delta \lambda_c \approx 0$$

30

【0033】

は、完全に全方向性の多層薄膜からの反射を表す。しかし、開示する実施形態は、 100 nm 未満、好ましくは 75 nm 未満、より好ましくは 50 nm 未満、さらに好ましくは 25 nm 未満の λ_c をもたらし、これは、 $0 \sim 45^\circ$ の角度で人間の視点から観察した場合に、人間の目には、反射体の表面は色が変わらないが、多層薄膜が全方向性であるかのように見える。 λ_c のシフトは、白色光に曝された多層薄膜から求められた反射率対波長プロットにより、又は、多層薄膜のモデリングにより決定することができる。図 10 に示されている反射された可視光の狭帯域が、赤色をもたらすこと、及び、多層薄膜を $0 \sim 45^\circ$ の角度で観察した場合の中心波長の小さいシフト又は変位が全方向赤構造色をもたらすこと、すなわち、 $0 \sim 45^\circ$ の角度で観察した場合に人間の目に色が変わるようには見えない明赤色を多層薄膜が反射することが分かる。

40

【0034】

図 10 における 0° 及び 45° の曲線は両方とも、 550 nm 未満の波長の場合に、非常に低い反射率、例えば 10% 未満の反射率を示している。しかし、 700 nm で約 90% の最大値に達する $560 \sim 570\text{ nm}$ の波長での反射率の鋭い増加が観察される。曲線の右側 (IR 側) のグラフの部分は、複数の実施形態によりもたらされる反射帯域の IR 部分を表すことが分かる。反射率のこの鋭い増加は、波長 550 nm 未満での低反射率部分から高反射率部分、例えば反射率が 70% を超える、好ましくは 80% を超える、より好ましくは 90% を超える高反射率部分まで広がる 0° 曲線 ($S_{UV}(0^\circ)$) 及び 45° 曲線 ($S_{UV}(45^\circ)$) の UV 側端により特徴付けられる。反射帯域は、 300 nm

50

未満、好ましくは200nm未満、より好ましくは150nm未満、さらに好ましくは100nm未満の可視FWHMを有する。図10に示されている反射された可視光の狭帯域が、赤色をもたらすこと、及び、多層薄膜を0~45°の角度で観察した場合の中心波長の小さいシフト又は変位が全方向赤構造色をもたらすこと、すなわち、0~45°の角度で観察した場合に人間の目に色が変わるようには見えない明赤色を多層薄膜が反射することが分かる。

【0035】

図11を参照し、本明細書に開示する実施形態に従う多層薄膜の反射特性をLab色空間において説明することもできる。Lab色空間は、a*のX座標とb*のY座標を有する。図11は、0~45°の角度で観察した場合の従来の塗料の反射特性を示し、色相シフトが λ_2 として示されている。比較すると、本明細書に開示される実施形態に従う多層薄膜は、0~45°で観察した場合に、小さな色相シフト(λ_1)をもたらす。図11で λ_1 により表される色相シフトは30°未満、好ましくは25°未満、より好ましくは20°未満、さらに好ましくは15°未満である。図11は、本明細書に開示される実施形態に従う多層薄膜が赤色に対応する色相、すなわち $\lambda_{1L} \sim \lambda_{1H}$ の色相をもたらすことも示している。複数の実施形態において、多層薄膜は、Lab色空間において0~30°、好ましくはLab色空間において5~25°、より好ましくはLab色空間において10~22°の色相をもたらす。複数の実施形態において、本明細書に開示される実施形態に従う多層薄膜は0及び45°で観察された場合に、多層薄膜構造体が呈する観察される色が $\lambda_{1L} \sim \lambda_{1H}$ により示される領域内の色相を有するような色相シフトを有する。本明細書に開示される複数の実施形態に従う多層薄膜についての彩度は従来の塗料よりもかなり高い。複数の実施形態において、多層薄膜についての彩度は、60~120、好ましくは80~110、より好ましくは85~105に及ぶことができる。

【0036】

本明細書に開示される複数の実施形態に従う多層薄膜は、顔料、例えば物体を塗装するために使用される塗料用の塗料顔料として、又は物体に適用される連続薄膜として使用することができる。顔料として使用される場合、全方向高彩度赤構造色を呈する塗料を提供するために、塗料バインダー、充填剤などを使用し、当該顔料と混合することができる。用語「実質的」及び「約」は、本明細書において、任意の定量的な比較、値、測定又は他の表現に帰属する不確定性の固有の程度を表すために用いられることがあることに留意されたい。これらの用語は、定量的な表現が、問題になっている主題の基本的な機能に変化をもたらさずに、記載した基準値から変わりうる程度を表すためにも用いられる。

【0037】

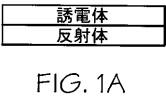
特定の実施形態を本明細書で例示及び説明したが、特許請求する主題の精神及び範囲から離れずに様々な他の変更及び修飾を行ってもよいことが理解されるべきである。さらに、特許請求する主題の様々な態様を本明細書で説明したが、かかる態様は組み合わせて利用される必要はない。したがって、添付の特許請求の範囲は、特許請求する主題の範囲内にあるかかる変更及び修飾を全て包含することを意図する。

10

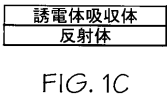
20

30

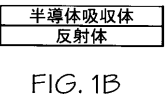
【 図 1 A 】



【 図 1 C 】



【 図 1 B 】



【 図 2 】

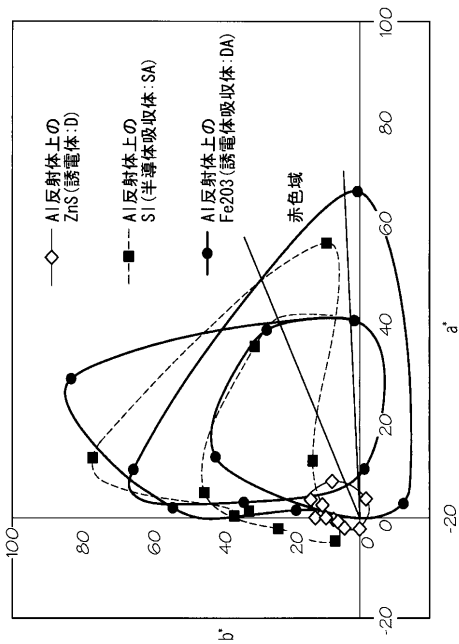


FIG. 2

【 図 3 A 】

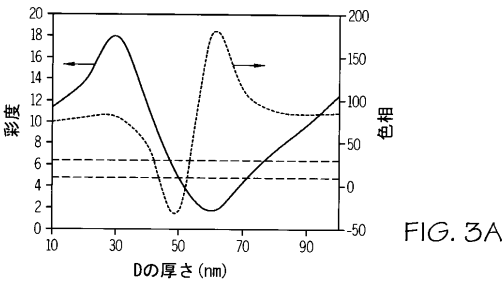


FIG. 3A

【図 3 B】

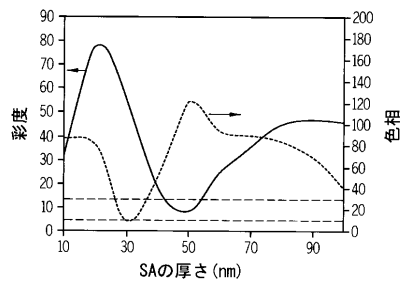


FIG. 3B

【図 3 C】

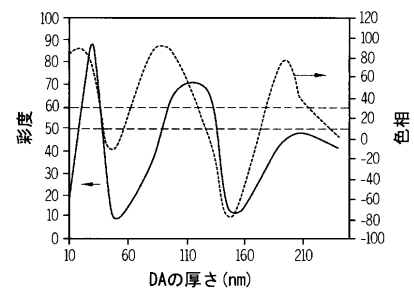


FIG. 3C

【図 4】

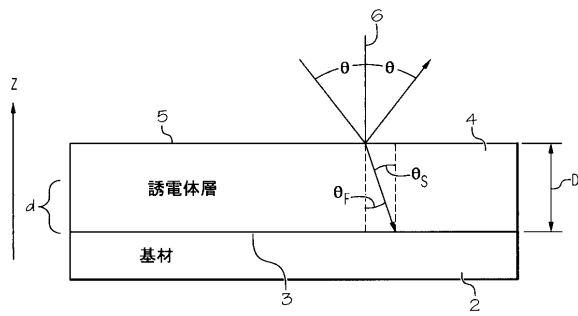


FIG. 4

【図 5】

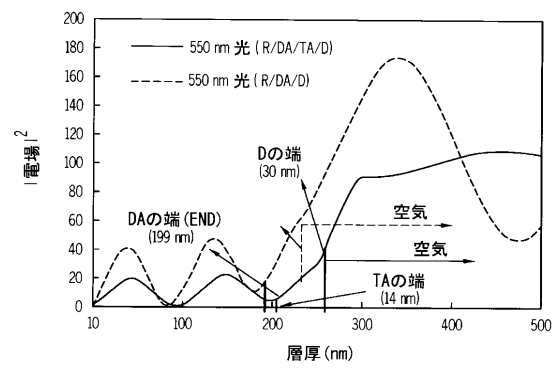
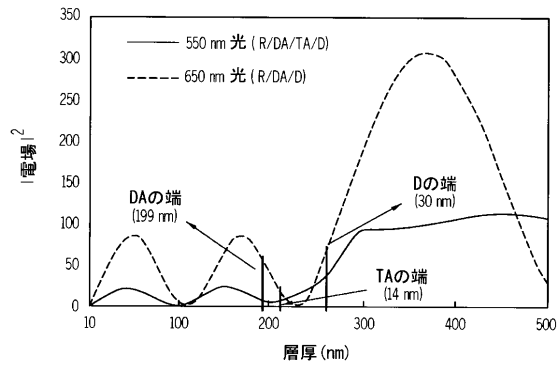
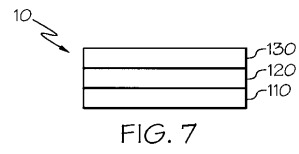


FIG. 5

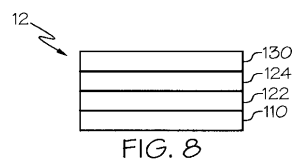
【図 6】



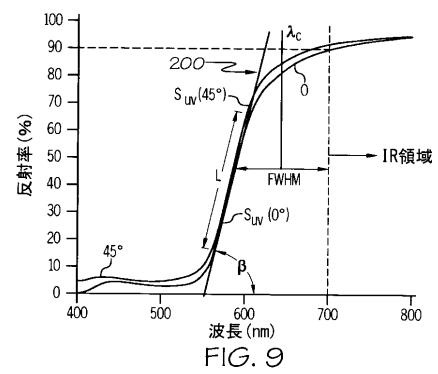
【図 7】



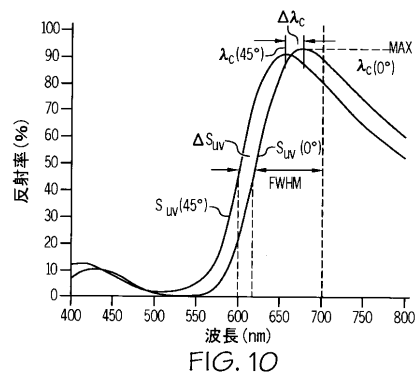
【図 8】



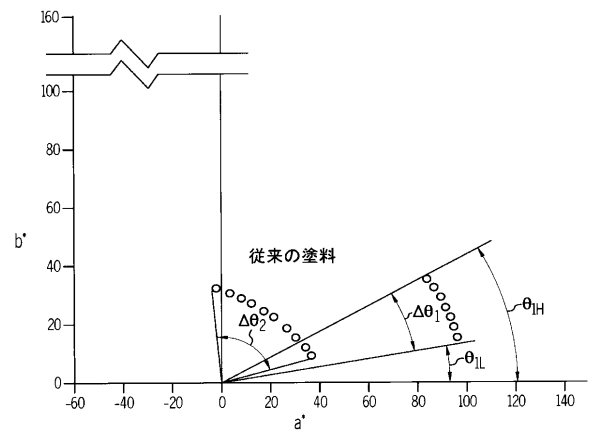
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(72)発明者 デバシシュ パネルジー

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 0 5 , アナーバー , スプリング ホロー コート 3 1 0 4

(72)発明者 チン ジョウ リー

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 0 3 , アナーバー , アスペン リッジ ドライブ 2 9 1 5

F ターム(参考) 2H148 GA03 GA13 GA24

4J037 AA04 AA05 CA03 CA09 CA18 CA24 EE03 FF02 FF06

【外国語明細書】
2017210605000001.pdf