

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6643192号
(P6643192)

(45) 発行日 令和2年2月12日(2020.2.12)

(24) 登録日 令和2年1月8日(2020.1.8)

(51) Int.Cl.

F 1

G02B 5/28 (2006.01)
G02B 5/22 (2006.01)G02B 5/28
G02B 5/22

請求項の数 14 外国語出願 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2016-113282 (P2016-113282)
 (22) 出願日 平成28年6月7日 (2016.6.7)
 (65) 公開番号 特開2017-21333 (P2017-21333A)
 (43) 公開日 平成29年1月26日 (2017.1.26)
 審査請求日 平成29年6月23日 (2017.6.23)
 (31) 優先権主張番号 14/793,117
 (32) 優先日 平成27年7月7日 (2015.7.7)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73) 特許権者 507342261
トヨタ モーター エンジニアリング ア
ンド マニュファクチャリング ノース
アメリカ、インコーポレイティド
アメリカ合衆国、75024 テキサス州
、プレイノ、ダブリュ1-3シー・ヘッド
クォーターズ・ドライブ、6565
(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100092624
弁理士 鶴田 準一
(74) 代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人 100123593
弁理士 関根 宣夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】半導体吸収体層を有する全方向高彩度赤色構造色

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反射性コア層；

前記反射性コア層にわたって延在しており、かつ、前記反射性コア層に直接接している半導体吸収体層；及び

前記半導体吸収体層にわたって延在しており、かつ、前記半導体吸収体層に直接接している高屈折率誘電体層；

を有する多層積層体を備え、

前記高屈折率誘電体層が、関係式 $0.1 Q W < D < 4 Q W$ に従う厚さ D を有し、 $Q W$ は、対象波長に対する四分の一波長厚さであり、前記対象波長は、 $a^* b^* L a b$ カラーマップ上で $0 \sim 40^\circ$ の範囲内の既定の色相を有し、

前記多層積層体は、前記 $a^* b^* L a b$ カラーマップ上で $0 \sim 40^\circ$ の間の前記既定の色相を有する可視光の单一帯域を反射し、前記可視光の单一帯域は、前記多層積層体の外側面に対する垂直方向 $0 \sim 45^\circ$ の間のすべての角度から見た場合に、前記 $a^* b^* L a b$ カラーマップ上で前記既定の色相の範囲内で $0 \sim 40^\circ$ の色相シフトを有する、全方向高彩度赤色構造色顔料。

【請求項 2】

前記 $a^* b^* L a b$ カラーマップ上で、前記色相が、 $10 \sim 30^\circ$ の間であり、及び前記色相シフトが、前記 $10 \sim 30^\circ$ の範囲内である、請求項 1 に記載の全方向高彩度赤色構造色顔料。

【請求項 3】

前記反射性コア層が、50～200ナノメートルの間の厚さを有する、請求項1又は2に記載の全方向高彩度赤色構造色顔料。

【請求項 4】

前記反射性コア層が、反射性金属及び有色の金属のうちの少なくとも1つから作られる、請求項1～3のいずれか一項に記載の全方向高彩度赤色構造色顔料。

【請求項 5】

前記反射性金属が、Al、Ag、Pt、Sn、Cr、及びこれらの組み合わせのうちの少なくとも1つである、請求項4に記載の全方向高彩度赤色構造色顔料。

【請求項 6】

前記有色の金属が、Au、Cu、真鍮、青銅、及びこれらの組み合わせのうちの少なくとも1つである、請求項4に記載の全方向高彩度赤色構造色顔料。

【請求項 7】

前記半導体吸収体層が、5～500ナノメートルの間の厚さを有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の全方向高彩度赤色構造色顔料。

【請求項 8】

前記半導体吸収体層が、アモルファスSi、Ge、及びこれらの組み合わせのうちの少なくとも1つから作られる、請求項1～7のいずれか一項に記載の全方向高彩度赤色構造色顔料。

【請求項 9】

前記高屈折率誘電体層が、ZnS、TiO₂、HfO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、及びこれらの組み合わせから成る群より選択される誘電性材料から作られる、請求項1～8のいずれか一項に記載の全方向高彩度赤色構造色顔料。

【請求項 10】

前記反射性コア層が、中心反射性コア層であり、前記半導体吸収体層が、前記中心反射性コア層の両側にわたって延在している1対の半導体吸収体層であり、前記中心反射性コア層が、前記1対の半導体吸収体層の間に挟まれている、請求項1～9のいずれか一項に記載の全方向高彩度赤色構造色顔料。

【請求項 11】

前記高屈折率誘電体層が、1対の高屈折率誘電体層であり、前記中心反射性コア層及び前記1対の半導体吸収体層が、前記1対の高屈折率誘電体層の間に挟まれている、請求項10に記載の全方向高彩度赤色構造色顔料。

【請求項 12】

前記反射性コア層が、乾式堆積層である、請求項1～11のいずれか一項に記載の全方向高彩度赤色構造色顔料。

【請求項 13】

前記1対の半導体吸収体層が、乾式堆積層である、請求項10又は11に記載の全方向高彩度赤色構造色顔料。

【請求項 14】

前記1対の高屈折率誘電体層が、湿式堆積層である、請求項11に記載の全方向高彩度赤色構造色顔料。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】****関連出願の相互参照**

本出願は、2015年1月28日出願の米国特許出願第14/607933号明細書の一部継続出願(CIP)であり、これはさらに、2014年8月28日出願の米国特許出願第14/471834号明細書のCIPであり、これはさらに、2014年8月15日出願の米国特許出願第14/460511号明細書のCIPであり、これはさらに、2014年4月1日出願の米国特許出願第14/242429号明細書のCIPであり、これ

10

20

30

40

50

はさらに、2013年12月23日出願の米国特許出願第14/138499明細書のCIPであり、これはさらに、2013年6月8日出願の米国特許出願第13/913402明細書のCIPであり、これはさらに、2013年2月6日出願の米国特許出願第13/760699明細書のCIPであり、これはさらに、2012年8月10日出願の米国特許出願第13/572071明細書のCIPであり、これらのすべては、その全内容が参照により援用される。

【0002】

本発明は、広帯域電磁放射線に暴露され、様々な角度から観察された際に、最小限の又は知覚されない色シフトで高彩度の赤色を呈する多層積層体構造に関する。

【背景技術】

10

【0003】

多層構造から作られる顔料は知られている。加えて、高彩度全方向構造色を呈する、又は提供する顔料も知られている。しかし、そのような先行技術の顔料では、所望される色特性を得るために、39もの薄膜層が必要であった。

【0004】

薄膜多層顔料の生産に伴うコストが、必要とされる層の数に比例することは理解される。従って、誘電性材料の多層積層体を用いての高彩度全方向構造色の生産に伴うコストは、非常に高くなり得る。従って、必要とされる薄膜層の数が最小限である高彩度全方向構造色が望ましい。

【0005】

20

上記に加えて、赤色顔料の設計が、青色、緑色などの他の色の顔料の場合に加えて追加の困難に直面することも理解される。特に、赤色の場合の角度非依存性(angular independence)の制御は、より厚い誘電体層が必要とされ、そしてその結果として、高次高調波設計となる、すなわち、二次及び場合によっては三次高調波の存在が避けられないことから、困難である。また、暗赤色の色相空間は非常に狭い。従って、赤色多層積層体は、より高い角度変動(angular variance)を有する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記から考えて、層の数が最小限である高彩度赤色全方向構造色顔料が望ましい。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

全方向高彩度赤色構造色顔料が提供される。この全方向構造色顔料は、反射性コア層、反射性コア層にわたって延在している半導体吸収体層、及び半導体吸収体層にわたって延在している高屈折率誘電体層を有する多層積層体の形態である。多層積層体は、 a^*b^*L $a b$ カラーマップ上での $0 \sim 40^\circ$ の間、好ましくは $10 \sim 30^\circ$ の間の色相を有する可視光の単一帯域を反射する。加えて、この可視光の単一帯域は、多層積層体の外側面に対する垂直方向 $0 \sim 45^\circ$ の間のすべての角度から見た場合に、 a^*b^*L $a b$ カラーマップ上での 30° 未満の色相シフトを有し、このため、生ずる色シフトは、人間の眼には知覚されない。

40

【0008】

反射性コア層は、下限上限値を含めて $50 \sim 200$ ナノメートル(nm)の間の厚さを有し、反射性金属、例えばアルミニウム(Al)、銀(Ag)、白金(Pt)、スズ(Sn)、これらの組み合わせ、及び同種のものなどから作られてよい。反射性コア層はまた、有色の金属(colorful metal)、例えば金(Au)、銅(Cu)、真鍮、青銅、及び同種のものなどから作られてもよい。

【0009】

半導体吸収体層は、下限上限値を含めて $5 \sim 500$ nmの間の厚さを有してよく、アモルファスシリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)、及びこれらの組み合わせなどの材料から作られてよい。高屈折率誘電体層の厚さは、対象波長に対しての 0.1 四分の一波長

50

厚さ (quarter wave thickness) (Q W) よりも大きく、 4 Q W 以下であり、 対象波長は、 $a^* b^* L$ a b カラーマップ上での 0 ~ 40 ° の範囲内の既定の色相を有する。高屈折率誘電体層は、 誘電性材料、 例えは硫化亜鉛 (Z n S) 、 二酸化チタン (T i O₂) 、 酸化ハフニウム (H f O₂) 、 酸化ニオブ (N b₂ O₅) 、 酸化タンタル (T a₂ O₅) 、 及びこれらの組み合わせなどから作られてよい。

【 0 0 1 0 】

反射性コア層及び半導体吸収体層は、 乾式堆積層であってよく、 一方高屈折率誘電体層は、 湿式堆積層であってよい。加えて、 反射性コア層は、 中心反射性コア層であってよく、 半導体吸収体層は、 中心反射性コア層の両側にわたって延在する 1 対の半導体吸収体層であってよく、 すなわち、 中心反射性コア層は、 1 対の半導体吸収体層の間に挟まれている。さらに、 高屈折率誘電体層は、 1 対の高屈折率層であってよく、 それによって、 中心反射性コア層及び 1 対の半導体吸収体層は、 1 対の高屈折率誘電体層の間に挟まれている。

【 0 0 1 1 】

そのような全方向高彩度赤色構造色を作るためのプロセスは、 反射性コア層を乾式堆積すること、 及び反射性コア層にわたって延在する半導体吸収体層を乾式堆積することによって多層積層体を製造することを含む。次に、 半導体吸収体層にわたって延在する高屈折率誘電体層が、 その上に湿式堆積される。この方法により、 ハイブリッド製造プロセスを用いて、 顔料、 コーティング、 及び同種のものに用いることができる全方向高彩度赤色構造色が作製される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 2 】

【 図 1 】 図 1 は、 誘電体層、 選択性吸収層 (S A L) 、 及び反射体層から作られる全方向構造色多層積層体の概略図である。

【 図 2 A 】 図 2 A は、 5 0 0 n m の波長を有する電磁放射線 (E M R) に暴露された Z n S 誘電体層内のゼロ又はゼロに近い電場点の概略図である。

【 図 2 B 】 図 2 B は、 3 0 0 、 4 0 0 、 5 0 0 、 6 0 0 、 及び 7 0 0 n m の波長を有する E M R に暴露された場合の、 図 2 A に示した Z n S 誘電体層の厚さに対する電場の絶対値の二乗 (| E |²) をグラフで示したものである。

【 図 3 】 図 3 は、 基材又は反射体層上に広がり、 誘電体層の外側面に対しての垂直方向に対する角度 で電磁放射線に暴露された誘電体層の概略図である。

【 図 4 】 図 4 は、 4 3 4 n m の波長を有する入射 E M R の場合における、 Z n S 誘電体層内のゼロ又はゼロに近い電場点に位置する C r 吸収体層を有する Z n S 誘電体層の概略図である。

【 図 5 】 図 5 は、 白色光に暴露された C r 吸収体層を有しない多層積層体 (例 : 図 2 A) 及び C r 吸収体層を有する多層積層体 (例 : 図 4) における、 反射 E M R 波長に対する反射率パーセントをグラフで示したものである。

【 図 6 A 】 図 6 A は、 A 1 反射体層上に延在している Z n S 誘電体層 (例 : 図 2 A) が見せる一次高調波及び二次高調波を示すグラフである。

【 図 6 B 】 図 6 B は、 A 1 反射体層にわたって延在している Z n S 誘電体層に加えて、 図 6 A に示す二次高調波が吸収されるように Z n S 誘電体層内に配置される C r 吸収体層を有する多層積層体における、 反射 E M R 波長に対する反射率パーセントをグラフで示したものである。

【 図 6 C 】 図 6 C は、 A 1 反射体層にわたって延在している Z n S 誘電体層に加えて、 図 6 A に示す一次高調波が吸収されるように Z n S 誘電体層内に配置される C r 吸収体層を有する多層積層体における、 反射 E M R 波長に対する反射率パーセントをグラフで示したものである。

【 図 7 A 】 図 7 A は、 0 及び 4 5 度の入射光への暴露における C r 吸収体層の電場の角度依存性を示す、 誘電体層厚さに対する電場の二乗をグラフで示したものである。

【 図 7 B 】 図 7 B は、 外側面の垂直方向に対して 0 及び 4 5 ° の角度 (0 ° は面に対して)

10

20

30

40

50

垂直)の白色光に暴露された場合の、反射EMR波長に対するCr吸収体層による吸収率パーセントをグラフで示したものである。

【図8A】図8Aは、本明細書で開示される態様における赤色全方向構造色多層積層体の概略図である。

【図8B】図8Bは、0及び45°の入射角で図8Aに示した多層積層体を白色光に暴露した場合の、反射EMR波長に対する図8Aに示したCu吸収体層の吸収率パーセントをグラフで示したものである。

【図9】図9は、0°の入射角の白色光に暴露された概念実証赤色全方向構造色多層積層体における、反射EMR波長に対する反射率パーセントについての計算/シミュレーションデータと実験データとの比較を示すグラフである。

【図10】図10は、本明細書で開示される態様における全方向構造色多層積層体の場合の波長に対する反射率パーセントをグラフで示したものである。

【図11】図11は、本明細書で開示される態様における全方向構造色多層積層体の場合の波長に対する反射率パーセントをグラフで示したものである。

【図12】図12は、CIELAB(Lab)色空間を用いたa*b*カラーマップの一部をグラフで示したものであり、従来の塗料及び本明細書で開示される態様における顔料から作られた塗料(サンプル(b))の彩度並びに色相のシフトが比較される。

【図13A】図13Aは、本明細書で開示されるもう一つの態様における赤色全方向構造色多層積層体の概略図である。

【図13B】図13Bは、本明細書で開示されるもう一つの態様における赤色全方向構造色多層積層体の概略図である。

【図14A】図14Aは、図13Aで示される態様における波長に対する反射率パーセントをグラフで示したものである。

【図14B】図14Bは、図13Bで示される態様における波長に対する反射率パーセントをグラフで示したものである。

【図15】図15は、図13Aで示される態様における波長に対する吸収率パーセントをグラフで示したものである。

【図16】図16は、図13Aで示される態様における反射率パーセント対波長対観察角度をグラフで示したものである。

【図17】図17は、図13Aで示される態様における観察角度に対する彩度及び色相をグラフで示したものである。

【図18】図18は、a*b*Labカラーマップに関して、図13A及び13Bに示される態様によって反射される色をグラフで示したものである。

【図19】図19は、本明細書で開示される態様における全方向赤色構造色多層積層体を製造するためのプロセスの概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

全方向高彩度赤色構造色顔料が提供される。この全方向高彩度赤色構造色顔料は、反射性コア層、半導体吸収体層、及び高屈折率誘電体層を有する多層積層体の形態である。半導体吸収体層は、反射性コア層にわたって延在し、いくつかの例では、反射性コア層に直接接して又はその上に位置する。高屈折率誘電体層は、半導体吸収体層にわたって延在し、いくつかの例では、半導体吸収体層に直接接して又はその上に存在する。多層積層体は、対称積層体であってよく、すなわち、反射性コア層が、1対の半導体吸収体層に隣接する中心反射性コア層であり、この1対の半導体吸収体層は、1対の高屈折率誘電体層に隣接している。

【0014】

多層積層体は、a*b*Labカラーマップ上での0~40°の間、好ましくは10~30°の間の色相の赤色を有する可視光の単一帯域を反射する。加えて、この可視光の単一帯域の色相シフトは、多層積層体の外側面に対する垂直方向0~45°の間のすべての角度から多層積層体を見た場合に、a*b*Labカラーマップ上での30°未満、好ましく

10

20

30

40

50

は 20° 未満、より好ましくは 10° 未満である。従って、反射可視光の単一帯域の色相シフトは、 $a^*b^*L a b$ カラーマップ上での 15 ~ 45° の領域内であり得る。

【0015】

反射性コア層は、下限上限値を含めて 50 ~ 200 nm の間の厚さの乾式堆積層であつてよい。「乾式堆積」の用語は、電子ビーム蒸着を含む物理蒸着 (PVD) 法、スパッタリング、化学蒸着 (CVD)、プラズマ CVD、及び同種のものなどの乾式堆積法を意味する。いくつかの例では、反射性コア層は、反射性金属、例えば Al、Ag、Pt、Sn、Cr、これらの組み合わせ、及び同種のものなどから作られる。他の例では、反射性コア層は、有色金属、例えば Au、Cu、真鍮、青銅、これらの組み合わせ、及び同種のものなどから作られる。「真鍮」及び「青銅」の用語は、それぞれ、当業者に公知の銅 亜鉛合金及び銅 スズ合金を意味することは理解される。 10

【0016】

半導体吸収体層はまた、反射性コア層上に堆積された乾式堆積層であつてもよい。もう一つの選択肢として、反射性コア層は、半導体吸収体層上に堆積されてもよい。半導体吸収体層は、下限上限値を含めて 5 ~ 500 nm の間の厚さを有していてよく、半導体材料、例えばアモルファスシリコン、ゲルマニウム、これらの組み合わせ、及び同種のものなどから作られてよい。

【0017】

高屈折率誘電体層は、湿式堆積層であつてよく、ここで、「高屈折率」の用語は、1.6 よりも大きい屈折率を意味する。また、「湿式堆積」の用語は、ゾルゲル法、スピンドティング法、湿式化学堆積法 (wet chemistry deposition techniques)、及び同種のものなどの湿式堆積法を意味する。高屈折率誘電体層は、 $0.1 QW < D < 4 QW$ に従う厚さ D を有し、ここで、 QW は、対象波長に対する四分の一波長厚さであり、すなわち、 $QW = \lambda / 4$ であり、ここで、 λ は、対象又は所望される反射波長である。対象波長は、 $a^*b^*L a b$ カラーマップ上での 0 ~ 40°、好ましくは 10 ~ 30° の範囲内の既定の色相を有する。いくつかの例では、対象波長は、600 ~ 700 ナノメートルの間であり、誘電体層は、誘電性材料、例えば ZnS、TiO₂、HfO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、これらの組み合わせ、及び同種のものなどから作られる。 20

【0018】

多層積層体の全体厚さは、3 ミクロン未満、好ましくは 2 ミクロン未満、より好ましくは 1.5 ミクロン未満、なおより好ましくは 1.0 ミクロン以下であつてもよい。加えて、多層積層体は、合計で 9 以下の層、好ましくは合計で 7 以下の層、より好ましくは合計で 5 以下の層を有してよい。 30

【0019】

図 1 を参照すると、下層反射体層 (RL) がそれにわたって延在している第一の誘電性材料層 DL₁、及び DL₁ 層にわたって延在している選択性吸収層 SAL を有する設計が、示される。加えて、もう一つの DL₁ 層が備えられて、選択性吸収層にわたって広がっていてもよく、又は備えられていなくてもよい。この図にはさらに、すべての入射電磁放射線は、多層構造によって反射されるか、又は選択的に吸収されるかのいずれかであることも示される。 40

【0020】

図 1 に示されるような設計は、所望される多層積層体の設計及び製造のための用いられる異なる手法に対応する。特に、誘電体層におけるゼロ又はゼロに近いエネルギー点の厚さ (zero or near-zero energy point thickness) が用いられ、以下で考察される。

【0021】

例えば、図 2 A は、Al 反射体コア層にわたって延在している ZnS 誘電体層の概略図である。ZnS 誘電体層は、143 nm の総厚さを有し、波長 500 nm の入射電磁放射線について、ゼロ又はゼロに近いエネルギー点は、77 nm に存在する。言い換えると、ZnS 誘電体層は、500 nm の波長を有する入射電磁放射線 (EMR) について、Al 反射体層から 77 nm の距離において、ゼロ又はゼロに近い電場を示す。加えて、図 2 B 50

では、いくつかの異なる入射 E M R 波長における、Z n S 誘電体層にわたるエネルギー場をグラフで示したものを提供する。グラフに示されるように、誘電体層は、500 nm の波長について、77 nm の厚さにゼロ電場を有するが、300、400、600、及び 700 nm の E M R 波長について、77 nm の厚さの電場はゼロではない。

【0022】

ゼロ又はゼロに近い電場点の計算について、図 3 は、屈折率 n_s を有する基材又はコア層 2 上の、総厚さ「D」、増分厚さ「d」、及び屈折率「n」を有する誘電体層 4 を示す。入射光は、外側面 5 に対して垂直であるライン 6 に対する角度 θ で誘電体層 4 の外側面 5 に当たり、同じ角度 θ で外側面 5 から反射する。入射光は、ライン 6 に対する角度 θ_F で外側面 5 を通って誘電体層 4 の中へと透過し、角度 θ_s で基材層 2 の面 3 に当たる。

10

【0023】

単一の誘電体層においては、 $\theta_s = \theta_F$ であり、エネルギー / 電場 (E) は、E(z) として表すことができ、この場合 $z = d$ である。マクスウェルの式から、電場は、s 偏光について：

【0024】

【数1】

$$\bar{E}(d) = \{u(z), 0, 0\} \exp(ik\alpha y) \Big|_{z=d} \quad (1)$$

20

【0025】

として表すことができ、p 偏光について：

【0026】

【数2】

$$\bar{E}(d) = \left\{ 0, u(z), -\frac{\alpha}{\tilde{\epsilon}(z)} v(z) \right\} \exp(ik\alpha y) \Big|_{z=d} \quad (2)$$

30

【0027】

として表すことができ、式中、 $k = 2\pi / \lambda$ であり、 λ は、反射されることが所望される波長である。また、 $\alpha = n_s \sin \theta_s$ であり、ここで、「s」は、図 5 の基材に対応し、

【0028】

【数3】

$$\tilde{\epsilon}(z)$$

40

【0029】

は、z の関数としての層の誘電率である。従って、s 偏光について、

【0030】

【数4】

$$|E(d)|^2 = |u(z)|^2 \exp(2ikay) \Big|_{z=d} \quad (3)$$

【0031】

であり、p偏光について、

【0032】

【数5】

10

$$|E(d)|^2 = \left[|u(z)|^2 + \left| \frac{a}{\sqrt{n}} v(z) \right|^2 \right] \exp(2ikay) \Big|_{z=d} \quad (4)$$

【0033】

である。

【0034】

誘電体層4のZ方向に沿った電場の変動は、未知のパラメータ $u(z)$ 及び $v(z)$ の計算によって推定することができることは理解され、ここで、それは、以下のように示すことができる：

20

【0035】

【数6】

$$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \Big|_{z=d} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & (i/q)\sin\varphi \\ iq\sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \Big|_{z=0, \text{ 基材}} \quad (5)$$

30

【0036】

当然、「i」は-1の平方根である。境界条件

【0037】

【数7】

$$u \Big|_{z=0} = 1, v \Big|_{z=0} = q_s$$

【0038】

40

及び、以下の関係式：

$$s\text{偏光について、} q_s = n_s \cos \theta_s \quad (6)$$

$$p\text{偏光について、} q_s = n_s / \cos \theta_s \quad (7)$$

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

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

$$= k \cdot n \cdot d \cos \theta_F \quad (10)$$

を用いることで、 $u(z)$ 及び $v(z)$ は、

【0039】

【数8】

$$\begin{aligned}
 u(z) \Big|_{z=d} &= u \Big|_{z=0} \cos \varphi + v \Big|_{z=0} \left(\frac{i}{q} \sin \varphi \right) \\
 &= \cos \varphi + \frac{i \cdot q_s}{q} \sin \varphi
 \end{aligned} \tag{11}$$

及び

$$\begin{aligned}
 v(z) \Big|_{z=d} &= iqu \Big|_{z=0} \sin \varphi + v \Big|_{z=0} \cos \varphi \\
 &= iq \sin \varphi + q_s \cos \varphi
 \end{aligned} \tag{12}$$

【0040】

として表すことができる。従って、s偏光について：

【0041】

【数9】

$$\begin{aligned}
 |E(d)|^2 &= \left[\cos^2 \varphi + \frac{q_s^2}{q^2} \sin^2 \varphi \right] e^{2ik\alpha\gamma} \\
 &= \left[\cos^2 \varphi + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2 \varphi \right] e^{2ik\alpha\gamma}
 \end{aligned} \tag{13}$$

【0042】

であり、ここで、 $= k \cdot n \cdot d \cos(\gamma_F)$ であり、p偏光について：

【0043】

【数10】

$$\begin{aligned}
 |E(d)|^2 &= \left[\cos^2 \varphi + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2 \varphi + \frac{\alpha^2}{n} (q_s^2 \cos^2 \varphi + q^2 \sin^2 \varphi) \right] \\
 &= \left[\left(1 + \frac{\alpha^2 q_s^2}{n} \right) \cos^2 \varphi + \left(\frac{n_s^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 q^2}{n} \right) \sin^2 \varphi \right]
 \end{aligned} \tag{14}$$

【0044】

であり、ここで：

$$= n_s \sin n_s = n \sin n_F \quad (15)$$

$$q_s = n_s / \cos n_s \quad (16) \text{ 及び}$$

$$q_s = n / \cos n_F \quad (17)$$

である。

【0045】

10

20

30

40

50

従って、 $F = 0$ 、又は垂直入射光である単純な状況の場合、 $= k \cdot n \cdot d$ 、及び $= 0$ であり：

【0046】

【数11】

$$|E(d)|^2 \quad (s\text{ 偏光の場合}) = |E(d)|^2 \quad (p\text{ 偏光の場合}) = \left[\cos^2 \varphi + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2 \varphi \right] \quad (18)$$

$$= \left[\cos^2(k \cdot n \cdot d) + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2(k \cdot n \cdot d) \right] \quad (19)$$

10

【0047】

であり、これによって、厚さ「 d 」に関して、すなわち、電場がゼロである誘電体層内の位置又は場所に関して式を解くことが可能となる。

【0048】

ここで図4を参照し、式19を用いて、434nmの波長を有するEMRに暴露された場合における図2Aに示したZnS誘電体層中のゼロ又はゼロに近い電場点を計算した。ゼロ又はゼロに近い電場点は、70nmであると算出された（波長500nmについての77nmとは異なって）。さらに、A1反射体コア層から70nmの厚さ又は距離に15nm厚のCr吸収体層を挿入して、ゼロ又はゼロに近い電場のZnS-Cr界面を得た。そのような本発明の構造では、434nmの波長を有する光はCr-ZnS界面を透過させるが、434nmの波長を有する光に関してゼロ又はゼロに近い電場を有し、従って、434nmの光はこの界面を透過する。しかし、Cr-ZnS界面は、434nmの波長を有しない光に対してはゼロ又はゼロに近い電場を有しておらず、従って、そのような光は、Cr吸収体層及び/又はCr-ZnS界面によって吸収され、A1反射体層によって反射されない。

20

【0049】

所望される434nmの±10nm以内の光のある程度のパーセントは、Cr-ZnS界面を透過することは理解される。しかし、そのような狭い帯域の反射光、例えば434±10nmは、それでも、人間の眼に鮮明な構造色をもたらすことも理解される。

【0050】

図4の多層積層体中のCr吸収体層の結果を、反射EMR波長に対する反射率パーセントが示される図5に示す。Cr吸収体層なしの図4に示されるZnS誘電体層に対応する破線によって示されるように、狭い反射ピークが、約400nmに存在するが、それよりも非常に広いピークが、約550+nmに存在する。加えて、500nm波長域中にも、著しい量の反射光が依然として存在する。従って、多層積層体が構造色を有する又は呈することを妨げる二重ピークが存在する。

30

【0051】

対照的に、図5の実線は、Cr吸収体層を持つ図4に示される構造に対応する。図に示されるように、およそ434nmに鋭いピークが存在し、434nmを超える波長に対する反射率の急な減少が、Cr吸収体層によって得られている。実線によって表される鋭いピークが、視覚的には鮮明な/構造色として見えることは理解される。図5にはまた、反射ピーク又は帯域の幅が測定される位置も示されており、すなわち、帯域の幅は、最大反射波長の50%反射率で特定され、これは、半値全幅(FWHM)としても知られる。

40

【0052】

図4に示される多層積層体の全方向拳動に関して、反射光の一次高調波のみが得られる

50

ように ZnS 誘電体層の厚さは設計又は設定することができる。これは、「青」色については充分であるが、「赤」色の発生には、さらなる考慮が必要であることは理解される。例えば、より厚い誘電体層が必要とされ、そしてその結果として、高次高調波設計、すなわち、二次及び場合によっては三次高調波の存在が避けられないことから、赤色についての角度非依存性の制御は、困難である。また、暗赤色の色相空間は非常に狭い。従って、赤色多層積層体は、より高い角度変動を有する。

【0053】

赤色について角度変動が高くなることを克服するため、本出願は、角度非依存性である赤色をもたらす独特で新規な設計 / 構造を開示する。例えば、図 6 A は、誘電体層の外側面が、外側面の法線に対して 0 及び 45° から観察されたときに、入射白色光に対して一次及び二次高調波を示す誘電体層を示している。グラフによる図示で示されるように、誘電体層の厚さによって低い角度依存性（小 \circ ）が得られるが、そのような多層積層体は、青色（一次高調波）及び赤色（二次高調波）の組み合わせを有し、従って、所望される「赤のみ」の色の場合には適さない。従って、不要な高調波系列を吸収するために吸収体層を用いるという概念 / 構造が開発されてきた。図 6 A はまた、サンプルが 0 及び 45° から観測された場合の、ある反射ピークに対する反射帯域の中心波長（ nm ）の位置、及びその中心波長の分散（dispersion）又はシフト（ nm ）の例も示す。

【0054】

ここで図 6 B を参照すると、図 6 A に示される二次高調波は、適切な誘電体層厚さ（例： 72 nm ）にある Cr 吸収体層によって吸収され、鮮明な青色が得られる。また、図 6 C は、異なる誘電体層厚さ（例： 125 nm ）にある Cr 吸収体によって一次高調波を吸収することにより、赤色が得られることを示している。しかし、図 6 C はまた、 Cr 吸収体層の使用が、多層積層体によって所望されるよりも大きい角度依存性、すなわち、所望されるよりも大きい \circ という結果になり得ることも示している。

【0055】

赤色についての \circ のシフトが青色と比較して相対的に大きいことは、暗赤色色相空間が非常に狭いこと、及び Cr 吸収体層がゼロではない電場に伴う波長を吸収すること、すなわち、電場がゼロ又はゼロに近い場合に光を吸収しないことに起因することは理解される。従って、図 7 A は、異なる入射角度では、光波長に対するゼロ又はゼロではない電場点が異なることを示している。このような因子の結果、図 7 B に示される角度依存性の吸収、すなわち、 0° 及び 45° の吸収曲線の相違がもたらされる。従って、多層積層体の設計及び角度非依存性の性能をさらに改良するために、電場がゼロであるか又はゼロでないかとは関係なく、例えば青色光を吸収する吸収体層が用いられる。

【0056】

特に、図 8 A は、 Cr 吸収体層の代わりに Cu 吸収体層が誘電体 ZnS 層にわたって延在している多層積層体を示す。このような「有色」又は「選択的」吸収体層を用いた結果を図 8 B に示し、これは、図 8 A に示される多層積層体における 0° 及び 45° の吸収曲線が、非常に「より緊密に」まとまっていることを示している。従って、図 8 B と図 7 B との比較から、非選択的吸収体層ではなく選択的吸収体層を用いた場合に、吸収の角度非依存性が大きく向上することが示される。

【0057】

上記に基づいて、概念立証多層積層体を設計し、製造した。加えて、概念立証サンプルについての計算 / シミュレーション結果及び実際の実験データを比較した。特に、図 9 のグラフのプロットで示されるように、鮮明な赤色が発生し（ 700 nm を超える波長は、通常は人間の眼では見えない）、計算 / シミュレーションと実際の試料から得られた実験光データとは、非常に良好に一致した。言い換えると、計算 / シミュレーションは、本明細書で開示される 1 つ以上の実施形態における多層積層体設計及び / 若しくは先行技術の多層積層体の結果をシミュレートすることができ、並びに / 又はシミュレートに用いられる。

【0058】

10

20

30

40

50

図10は、反射体の外側面の垂直方向に対して0及び45°の角度から白色光に暴露された場合の、もう一つの全方向反射体設計における反射EMR波長に対する反射率パーセントのプロットを示す。このプロットから示されるように、550nm未満の波長において、0°及び45°の曲線はいずれも、この全方向反射体によって非常に低い反射率、例えば10%未満の反射率が得られていることを示している。しかし、これらの曲線から示されるように、反射体は、560~570nmの間の波長にて急激な反射率の増加を見せ、700nmにておよそ90%の最大値に達している。曲線の右側(IRR側)のグラフの部分又は領域が、反射体によって提供される反射帯域のIRR部分を表すことは理解される。

【0059】

全方向反射体によって提供される反射率の急激な増加は、550nm未満の波長における低反射率部分から、高反射率部分まで伸びる各曲線のUV側端部(UV-sided edge)、例えば>70%によって特徴付けられる。UV側端部の直線部分200は、x軸に対して60°を超える角度(°)で傾き、反射率軸上でおよそ40である長さL及び1.4の傾きを有する。この直線部分は、x軸に対して70°を超える角度で傾く場合もあり、°が75°を超える場合もある。また、反射帯域は、200nm未満の可視FWHMを有し、いくつかの例では、150nm未満の可視FWHMであり、他の例では、100nm未満の可視FWHMである。加えて、図10に示される可視反射帯域の中心波長(°)は、可視FWHMにおける反射帯域のUV側端部とIRRスペクトルのIRR端部とから等距離にある波長として定義される。

【0060】

「可視FWHM」の用語が、この曲線のUV側端部と、これを超えると全方向反射体によって提供される反射は人間の眼には見えないIRR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ことは理解される。この方法により、本明細書で開示される本発明の設計品及び多層積層体は、電磁放射線スペクトルの不可視IRR部分を用いることで、鮮明な又は構造色を提供する。言い換えると、本明細書で開示される全方向反射体は、反射体がIRR領域にまで延在する電磁放射線のもっと非常に広い帯域を反射し得るという事実にも関わらず、狭い帯域の反射可視光を提供するために、電磁放射線スペクトルの不可視IRR部分を利用している。

【0061】

ここで図11を参照すると、反射体の面に対して0及び45°の角度からの白色光に暴露された場合の、もう一つの7層設計全方向反射体における波長に対する反射率パーセントのプロットが示される。加えて、本明細書で開示される全方向反射体によって提供される全方向特性の定義又は特性決定も示される。特に、本発明の反射体によって提供される反射帯域が、図に示されるように、最大値、すなわちピークを有する場合、各曲線は、最大反射率を示す又は起こす波長として定義される中心波長(°)を有する。最大反射波長の用語が、°に対して用いられてもよい。

【0062】

図11に示されるように、全方向反射体の外側面が、角度45°から観察される場合、例えば、外側面が、面を見る人間の眼に対して45°傾斜される場合(°(45°))、面が、0°の角度、すなわち、面に対して垂直方向から観察される場合(°(0°))と比較して、°のシフト又は変位(displacement)が生ずる。この°のシフト(°)は、全方向反射体の全方向特性の尺度を提供する。当然、ゼロシフト、すなわち、シフトがまったく生じない場合、完全に全方向性の反射体ということになる。しかし、本明細書で開示される全方向反射体は、50nm未満の°を提供することができ、これは、人間の眼には、反射体の面が色を変化させていないかのように見え、従って、実用上の観点から、この反射体は、全方向性である。いくつかの例では、本明細書で開示される全方向反射体は、40nm未満の°を提供することができ、他の例では、30nm未満の°であり、さらに他の例では、20nm未満の°であり、なおさらに他の例では、15nm未満の°である。そのような°のシフトは、反射体における波長に対する

10

20

30

40

50

実際の反射率のプロットによって、及び／又はもう一つの選択肢として、材料及び層の厚さが既知である場合は、反射体のモデリングによって特定することができる。

【0063】

反射体の全方向特性のもう一つの定義又は特性決定は、ある一式の角度反射帯域に対する側端部のシフトによって特定することができる。例えば、図11を参照して、0°から観察された全方向反射体からの反射に対するUV側端部($S_{UV}(0^\circ)$)の、45°から観察された同じ反射体による反射に対するUV側端部($S_{UV}(45^\circ)$)と比較したシフト又は変位(S_{UV})は、全方向反射体の全方向特性の尺度を提供する。UV側端部のシフト(S_{UV})が、可視FWHMにおいて測定される、及び／又はされてよいことは理解される。

10

【0064】

当然、ゼロシフト、すなわち、シフトがまったく生じないことは($S_{UV} = 0 \text{ nm}$)、完全に全方向性の反射体であると特性決定することになる。しかし、本明細書で開示される全方向反射体は、50 nm未満の S_{UV} を提供することができ、これは、人間の眼には、反射体の面が色を変化させていないかのように見え、従って、実用上の観点から、この反射体は、全方向性である。いくつかの例では、本明細書で開示される全方向反射体は、40 nm未満の S_{UV} を提供することができ、他の例では、30 nm未満の S_{UV} であり、さらに他の例では、20 nm未満の S_{UV} であり、なおさらには他の例では、15 nm未満の S_{UV} である。そのような S_{UV} のシフトは、反射体における波長に対する実際の反射率のプロットによって、及び／又はもう一つの選択肢として、材料及び層の厚さが既知である場合は、反射体のモデリングによって特定することができる。

20

【0065】

全方向反射のシフトはまた、低色相シフトによって評価することもできる。例えば、本明細書で開示される態様における多層積層体から製造された顔料の色相シフトは、図12に示されるように(例えば、₁参照)、30°以下であり、ある例では、色相シフトは、25°以下であり、好みしくは20°未満、より好みしくは15°未満、なお好みしくは10°未満である。対照的に、従来の顔料は、45°以上の色相シフトを示す(例えば、₂参照)。₁に伴う色相シフトは、一般的には、赤色に相当するが、低色相シフトは、本明細書で開示されるハイブリッド全方向構造色顔料によって反射されるいきなる色に対しても適切であることは理解される。

30

【0066】

本明細書で開示されるもう一つの態様における全方向多層積層体の概略図が、図13Aの符号10で示される。多層積層体10は、第一の層110及び第二の層120を有する。所望に応じて反射体層100が含まれてよい。反射体コア層と称される場合もある反射体層100のための材料の例としては、これらに限定されないが、Al、Ag、Pt、Cr、Cu、Zn、Au、Sn、及びこれらの合金が挙げられる。従って、反射体層100は、金属反射体層であってよいが、これは必要条件ではない。加えて、コア反射体層の代表的厚さは、30から200 nmの間の範囲である。

【0067】

対称である1対の層が、反射体層100の両側に存在してよく、すなわち、反射体層100は、反射体層100が1対の第一の層の間に挟まるように、第一の層110とは反対側に配置されるもう一つの第一の層を有してよい。加えて、もう一つの第二の層120が、5層構造が提供されるように、反射体層100の反対側に配置されてよい。従って、本明細書で提供される多層積層体の考察が、1つ又は複数の中心層に対して鏡像構造の可能性も含むことは理解されるべきである。従って、図13Aは、5層多層積層体の半分の図であり得る。

40

【0068】

上記で考察した態様とは対照的に、第一の層110は、吸収体層であってよく、例えば、下限上限値を含めて5～500 nmの間の厚さを有する半導体吸収体層である。半導体吸収体層110は、アモルファスSi又はGeから作られてよく、図14Aに示されるよ

50

うに、一般的には 550 ~ 575 nm 未満の波長が 15 ~ 20 % 未満の反射率を有するように、電磁放射線を吸収してよい。第二の層 120 は、a * b * La b 色空間マップ上での 0 ~ 40 ° の間、好ましくは 10 ~ 30 ° の間の色相に相当する一般的には 575 ~ 600 nm を超える波長の反射が得られる厚さを有する高屈折率誘電体層であってよい。加えて、可視光の反射帯域に対する彩度は、70 超、好ましくは 80 超、より好ましくは 90 又は超である。図 13 A に示され、かつ以下の表 1 に挙げる層厚さを有するような多層積層体の反射スペクトルを、0 ° 及び 45 ° の観察角度について図 14 A に図で示す。図に示されるように、中心波長のシフトは、50 nm 未満、好ましくは 30 nm 未満、さらにより好ましくは 20 nm 未満である。加えて、反射帯域の UV 側も、非常に小さいシフトであることとは理解される。可視スペクトルにおける帯域の幅と合わせると、0 及び 45 ° の角度間の反射帯域のシフトは、人間の眼には知覚されない色変化に相当している。 10

【0069】

【表 1】

層	材料	厚さ (nm)
100	Al	80
110	アモルファス Si	300
120	ZnS 又は TiO ₂	44

20

【0070】

多層積層体の形態である全方向高彩度赤色構造色のもう一つの態様が、図 13 B の符号 12 で示される。態様 12 は、図 13 A に示される態様 10 に類似しているが、但し、高屈折率誘電体層 120 にわたって延在している追加の吸収体層 112、及び第二の吸収体層 112 にわたって延在している追加の高屈折率誘電体層 122 が存在する。吸収体層 112 は、吸収体層 110 と同じであっても、又は異なっていてもよく、すなわち、層 112 は、アモルファス Si、Ge などから作られてよい。また、第二の誘電体層 122 も、第一の誘電体層 120 と同じであっても、又は異なっていてもよい。図 13 B は、反射体層 100 が、図に示される層 110、120、112、22 と、それらと反対側に配置されたもう一つの一式の層 110、120、112、122 との間に挟まれた中心又はコア反射体層である 9 層積層体の半分の図であり得ることは理解される。 30

【0071】

以下の表 2 に示される層厚さを有する図 13 B に示される多層積層体の反射スペクトルを、図 14 B に示す。この図に示されるように、多層積層体の外側面に対する垂直方向に 0 及び 45 ° の観察角度間で、反射率 70 % が示される波長のシフトは比較的小さい。例えば、波長のシフトは、50 nm、好ましくは 30 nm、より好ましくは 20 nm であり得る。ここでも、可視スペクトル中のこのシフトは、人間の眼には知覚されない色シフトとして発生する。もう一つの選択肢として、全方向特性は、図に示される反射スペクトルの UV 側端部の低又は小シフト (S_{UV}) によって示され、又は記述される。

【0072】

【表 2】

30

40

層	材料	厚さ (nm)
100	Al	80
110	アモルファス Si	155
120	ZnS 又は TiO ₂	35

【0073】

50

図15は、図13Aに示される設計における波長に対する吸収を示す。この図に示されるように、多層積層体10は、およそ550nmまでの波長において、80%を超える可視光スペクトルを吸収する。加えて、態様10は、600nmまでのすべての波長の40%超を吸収する。従って、吸収層110及び誘電体層120の組み合わせは、 a^*b^*La b色空間上での0~40°の間、好ましくは10~30°の間の色相を有する可視反射帯域、すなわち、赤色スペクトルの反射波長を提供する。

【0074】

態様10の場合を、反射率パーセント、反射される波長、及び観察角度の関数としてグラフで表したものと図16に示す。この3D等高線プロットに示されるように、400~550~575nmの間の波長及び0~45~50°の間の観察角度において、反射率は非常に低く、すなわち、20%未満である。しかし、およそ600nmの波長において、反射率パーセントの急激な上昇が見られる。

【0075】

本明細書で開示される本発明の多層積層体の全方向特性を述べるためのもう一つの方法又は技術は、図17に示されるように、観察角度に対する彩度及び色相のプロットである。図17は、図13Aに示される態様の反射特性を示しており、ここで、0から45°の間の角度に対する色相は、20~30の間であり、その変化又はシフトは10°未満である。加えて、彩度は、0~45°の間のすべての観察角度に対して80~90の間であり、ここで、彩度(C^*)は、

【0076】

【数12】

10

20

$$C^* = \sqrt{a^*{}^2 + b^*{}^2}$$

【0077】

として定義され、 a^* 及び b^* は、白色光を例とする広帯域電磁放射線に暴露された場合に多層積層体によって反射される色に対する La b色空間又はマップ上の座標である。

【0078】

30

図18は、図13A(「A」と表示)及び13B(「B」と表示)に示される態様の色相を、 a^*b^*La b色空間マップ上で示すか、又はプロットしたものである。マップ上には、15~40°の間の領域も示される。これら2つの点が、多層積層体の外側面に垂直な方向に対して0°の観察角度の場合について示されたものであることは理解される。加えて、0~45°の観察角度において、図13A及び13Bに示される態様の場合の色相が、15~40°の色相領域から外れないことも理解される。言い換えると、これらの態様は、低い色相シフト、例えば、30°未満、好ましくは20°未満、なにより好ましくは10°未満のシフトを示している。なおさらに、図13A及び13Bに示される態様が、0~40°の間の色相を有する可視光の単一帯域が提供され、図18上にプロットすることができるよう設計されてもよいことも理解され、好ましくは10~30°の間の色相を有する可視光の単一帯域である。

40

【0079】

ここで図19を参照すると、全方向高彩度赤色構造色を製造するためのプロセスが、符号20で概略的に示される。プロセス20は、工程202で反射性コア層を乾式堆積すること、及びそれに続いて、工程210で、乾式堆積反射性コア層上に半導体吸収体層を乾式堆積することを含む。その後、工程220で、乾式堆積半導体吸収体層上に高屈折率誘電体層が湿式堆積される。乾式堆積反射性コア層上に追加の層を作製するために、工程210及び220が繰り返されてよいことは理解される。加えて、乾式堆積反射性コア層は、湿式堆積誘電体層と同様に、半導体吸収体層上に堆積されてもよい。

【0080】

50

乾式堆積 n_h 誘電体層が作られてよい材料の非網羅的なリストを、以下の表 3 に示す。

【0081】

【表 3】

屈折率材料（可視領域）		屈折率材料（可視領域）	
材料	屈折率	材料	屈折率
ゲルマニウム (Ge)	4.0-5.0	クロム (Cr)	3.0
テルル (Te)	4.6	硫化スズ (SnS)	2.6
アンチモン化ガリウム (GaSb)	4.5-5.0	低多孔性Si	2.56
ヒ化インジウム (InAs)	4.0	カルコゲナイトガラス	2.6
ケイ素 (Si)	3.7	酸化セリウム (CeO ₂)	2.53
インジウムリン (InP)	3.5	タンゲステン (W)	2.5
ヒ化ガリウム (GaAs)	3.53	窒化ガリウム (GaN)	2.5
ガリウムリン (GaP)	3.31	マンガン (Mn)	2.5
バナジウム (V)	3	酸化ニオブ (Nb ₂ O ₃)	2.4
セレン化ヒ素 (As ₂ Se ₃)	2.8	テルル化亜鉛 (ZnTe)	3.0
CuAlSe ₂	2.75	カルコゲナイトガラス+Ag	3.0
セレン化亜鉛 (ZnSe)	2.5-2.6	硫化亜鉛 (ZnS)	2.5-3.0
二酸化チタン (TiO ₂) - ゾルゲル	2.36	二酸化チタン (TiO ₂) - 真空蒸着	2.43
SnO ₂	2.0	酸化ハフニウム (HfO ₂)	2.0
硫化亜鉛 (ZnS)	2.3+i (0.015)	酸化ニオブ (Nb ₂ O ₅)	2.1
窒化チタン (TiN)	1.5+i (2.0)	アルミニウム (Al)	2.0+i (15)
クロム (Cr)	2.5+i (2.5)	窒化ケイ素 (SiN)	2.1
五酸化ニオブ (Nb ₂ O ₅)	2.4	酸化ジルコニウム (ZrO ₂)	2.36
酸化ハフニウム (HfO ₂)	1.9-2.0		

【0082】

上記の例及び態様は、単に説明することを目的とするものであり、変更、改変、及び同種のものは、当業者に明らかであり、なおさらに本発明の範囲内に含まれる。従って、本発明の範囲は、請求項及びそのすべての均等物によって定められる。

本発明は、さらに下記の実施形態を含む：

態様 1

反射性コア層；

前記反射性コア層にわたって延在している半導体吸収体層；及び

前記半導体吸収体層にわたって延在している高屈折率誘電体層

を有する多層積層体を有し、

前記多層積層体は、 $a^*b^*L a b$ カラーマップ上の 0 ~ 40° の間の色相を有する可視光の単一帯域を反射し、前記可視光の単一帯域は、前記多層積層体の外側面に対する垂直方向 0 ~ 45° の間のすべての角度から見た場合に、前記 $a^*b^*L a b$ カラーマップ上の前記 0 ~ 40° の範囲内の色相シフトを有する、

全方向高彩度赤色構造色。

態様 2

前記 $a^*b^*L a b$ カラーマップ上で、前記色相が、10 ~ 30° の間であり、及び前記色相シフトが、前記 10 ~ 30° の範囲内である、態様 1 に記載の全方向高彩度赤色構造色。

態様 3

前記反射性コア層が、下限上限を含めて 50 ~ 200 ナノメートルの間の厚さを有する、態様 1 に記載の全方向高彩度赤色構造色。

態様 4

10

20

30

40

50

前記反射性コア層が、A1、Ag、Pt、Sn、Cr、及びこれらの組み合わせから成る群より選択される反射性金属から作られる、態様3に記載の全方向高彩度赤色構造色。

態様5

前記反射性コア層が、Au、Cu、真鍮、青銅、及びこれらの組み合わせから成る群より選択される有色の金属から作られる、態様3に記載の全方向高彩度赤色構造色。

態様6

前記半導体吸収体層が、下限上限を含めて5～500ナノメートルの間の厚さを有し、Amorphous Si、Ge、及びこれらの組み合わせから成る群から作られる、態様3に記載の全方向高彩度赤色構造色。

態様7

10

前記高屈折率誘電体層が、関係式 $0.1QW < D < 4QW$ に従う厚さDを有し、QWは、対象波長に対する四分の一波長厚さであり、前記対象波長は、前記 a^*b^*Lab カラーマップ上で前記 $0\sim40^\circ$ の範囲内の既定の色相を有する、態様6に記載の全方向高彩度赤色構造色。

態様8

前記高屈折率誘電体層が、ZnS、TiO₂、HfO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、及びこれらの組み合わせから成る群より選択される誘電性材料から作られる、態様7に記載の全方向高彩度赤色構造色。

態様9

20

前記反射性コア層が、中心反射性コア層であり、前記半導体吸収体層が、前記中心反射性コア層の両側にわたって延在している1対の半導体吸収体層であり、前記中心反射性コア層が、前記1対の半導体吸収体層の間に挟まれている、態様8に記載の全方向高彩度赤色構造色。

態様10

前記高屈折率誘電体層が、1対の高屈折率誘電体層であり、前記中心反射性コア層及び前記1対の半導体吸収体層が、前記1対の高屈折率誘電体層の間に挟まれている、態様9に記載の全方向高彩度赤色構造色。

態様11

反射性コア層を乾式堆積すること；

前記反射性コア層にわたって延在する半導体吸収体層を乾式堆積すること；及び

30

前記半導体吸収体層にわたって延在する高屈折率誘電体層を湿式堆積すること

によって多層積層体を製造することを含み、

前記多層積層体は、 a^*b^*Lab カラーマップ上で $15\sim40^\circ$ の間の色相を有する可視光を反射し、前記多層積層体の外側面に対する垂直方向 $0\sim45^\circ$ の間のすべての角度から見た場合に、前記 a^*b^*Lab カラーマップ上で前記 $15\sim40^\circ$ の範囲内の色相シフトを有する、

全方向高彩度赤色構造色を製造する方法。

態様12

前記 a^*b^*Lab カラーマップ上で、前記色相が、 $10\sim30^\circ$ の間であり、前記色相シフトが、前記 $10\sim30^\circ$ の範囲内である、態様11に記載の方法。

40

態様13

前記反射性コア層が、下限上限を含めて $50\sim200$ ナノメートルの間の厚さを有し、A1、Ag、Pt、Sn、及びこれらの組み合わせから成る群より選択される反射性金属から作られる、態様11に記載の方法。

態様14

前記反射性コア層が、Au、Cu、真鍮、青銅、及びこれらの組み合わせから成る群より選択される有色の金属から作られる、態様13に記載の方法。

態様15

前記半導体吸収体層が、下限上限を含めて $5\sim500$ ナノメートルの間の厚さを有する、態様13に記載の方法。

50

態様 1 6

前記半導体吸収体層が、アモルファス Si、Ge、及びこれらの組み合わせから成る群から作られる、態様 1 5 に記載の方法。

態様 1 7

前記高屈折率誘電体層が、関係式 $0.1 QW < D < 4 QW$ に従う厚さ D を有し、 QW は、対象波長に対する四分の一波長厚さであり、前記対象波長は、前記 $a^* b^* L a b$ カラーマップ上で前記 $15 \sim 40^\circ$ の範囲内の既定の色相を有する、態様 1 6 に記載の方法。

態様 1 8

前記高屈折率誘電体層が、ZnS、TiO₂、HfO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、及びこれらの組み合わせから成る群より選択される誘電性材料から作られる、態様 1 7 に記載の方法。

態様 1 9

前記反射性コア層の両側に、1対の半導体吸収体層を乾式堆積することをさらに含み、前記反射性コア層が、前記1対の乾式堆積半導体吸収体層の間に挟まれている、態様 1 8 に記載の方法。

態様 2 0

1対の高屈折率誘電体層を湿式堆積することをさらに含み、前記1対の乾式堆積半導体吸収体層が、前記1対の湿式堆積高屈折率誘電体層の間に挟まれている、態様 1 9 に記載の方法。

【図 1】

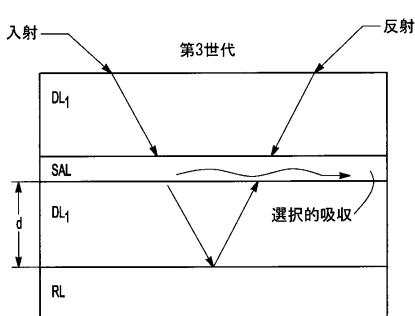


Fig-1

【図 2 A】

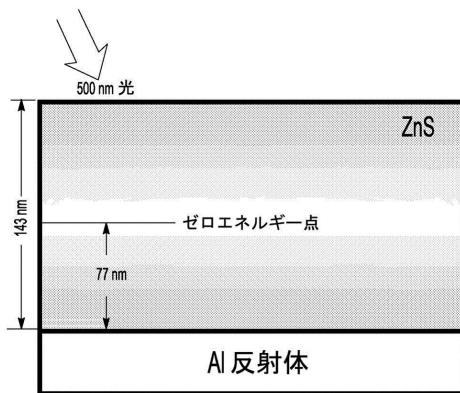
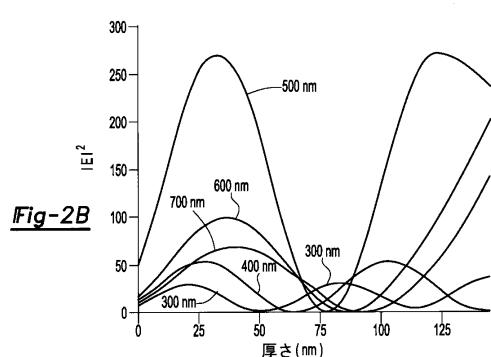
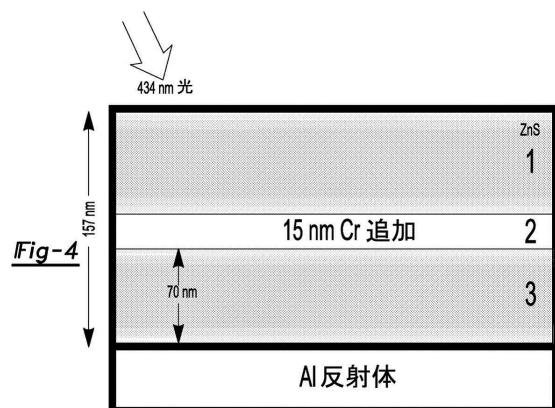


Fig-2A

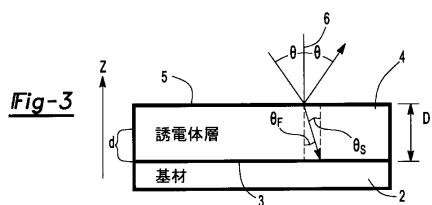
【図 2 B】



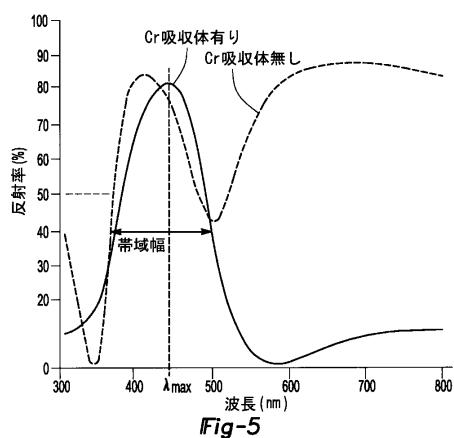
【図 4】



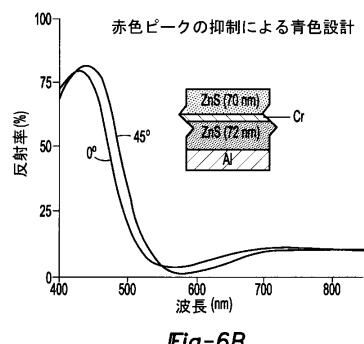
【図 3】



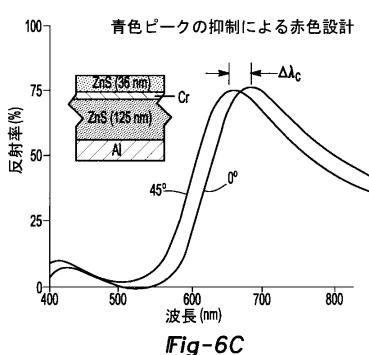
【図 5】



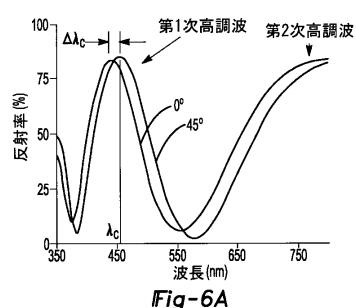
【図 6 B】



【図 6 C】



【図 6 A】



【図 7 A】

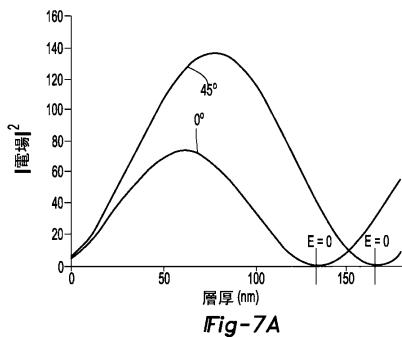


Fig-7A

【図 7 B】

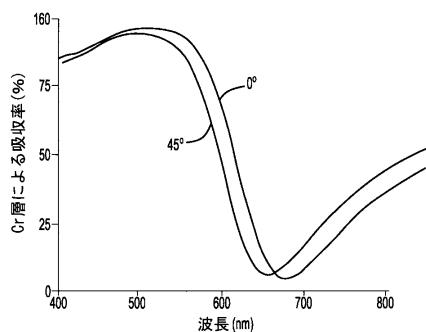


Fig-7B

【図 8 A】

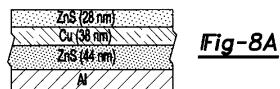


Fig-8A

【図 8 B】

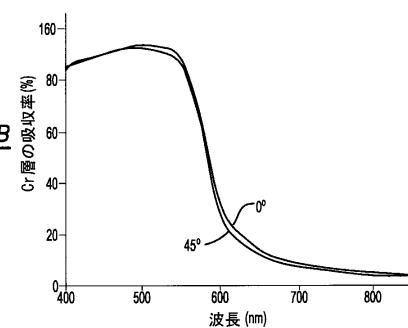


Fig-8B

【図 9】

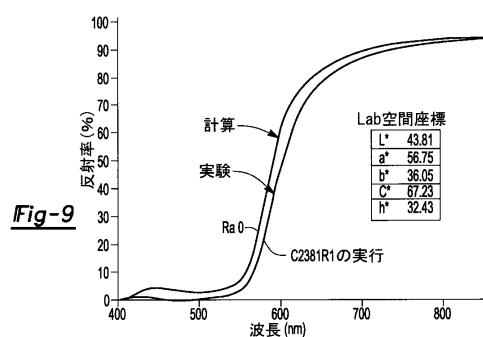


Fig-9

【図 10】

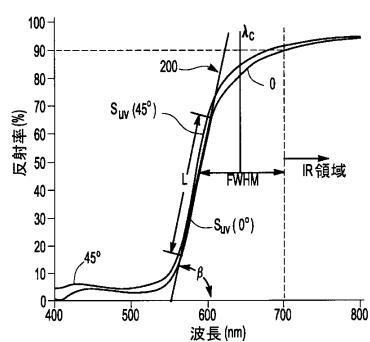


Fig-10

【図 11】

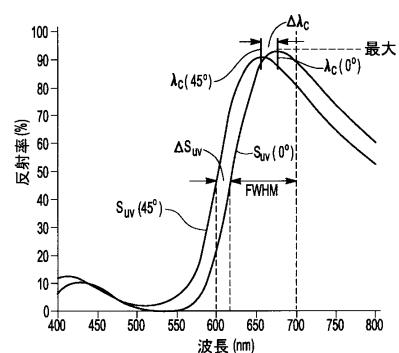
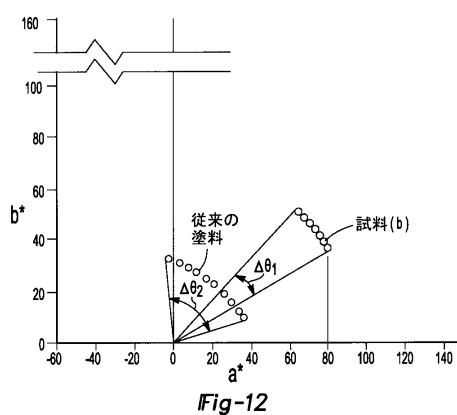


Fig-11

【図12】



【図13B】

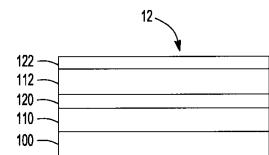


Fig-13B

【図13A】

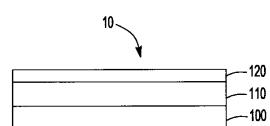


Fig-13A

【図14A】

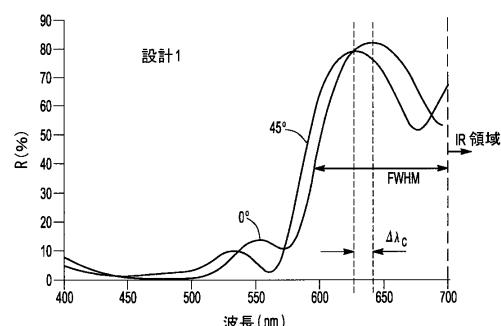


Fig-14A

【図14B】

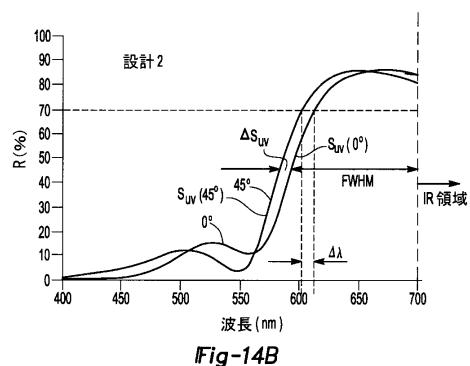


Fig-14B

【図16】

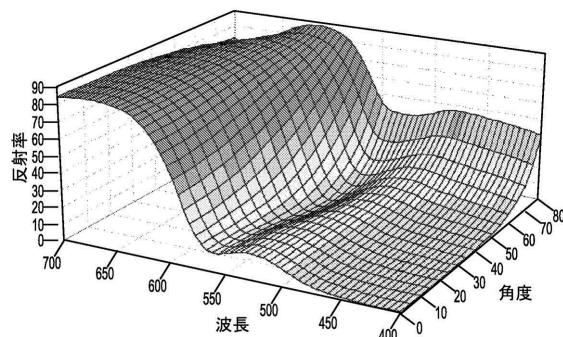


Fig-16

【図15】

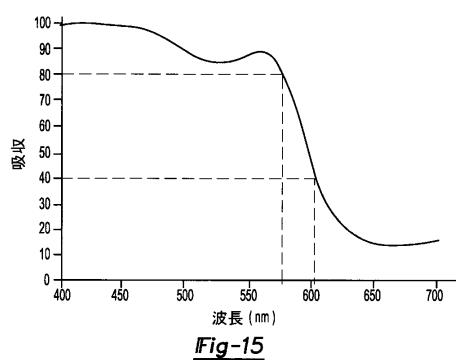


Fig-15

【図17】

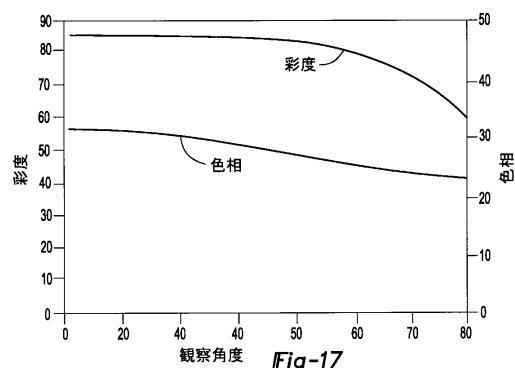


Fig-17

【図19】

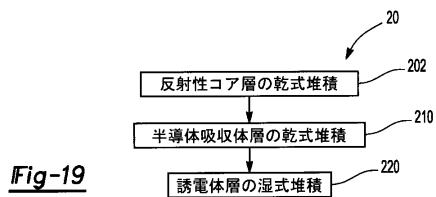


Fig-19

【図18】

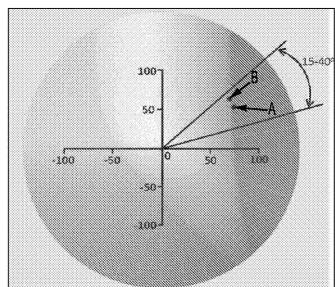


Fig-18

フロントページの続き

(74)代理人 100160543

弁理士 河野上 正晴

(72)発明者 デバシシュ バナージー

アメリカ合衆国, ミシガン 48105, アナーバー, スプリング ホロー コート 3104

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 米国特許出願公開第2015/0138642(US, A1)

特表2004-510013(JP, A)

特開2015-120350(JP, A)

米国特許出願公開第2015/0138641(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B5/20-5/28