



(21) 申请号 202010092655.1

(22) 申请日 2016.06.07

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111175876 A

(43) 申请公布日 2020.05.19

(30) 优先权数据  
14/793,117 2015.07.07 US

(62) 分案原申请数据  
201610397388.2 2016.06.07

(73) 专利权人 丰田自动车工程及制造北美公司  
地址 美国肯塔基

(72) 发明人 D·班纳尔吉

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038

专利代理师 陈冠钦

(51) Int.Cl.

G02B 5/22 (2006.01)

G02B 5/26 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106338790 B, 2020.03.03

CN 1471562 A, 2004.01.28

CN 1313953 A, 2001.09.19

CN 101614956 A, 2009.12.30

CN 1930599 A, 2007.03.14

CN 104730737 A, 2015.06.24

JP 2004233500 A, 2004.08.19

CN 103402117 A, 2013.11.20

审查员 施宏杰

权利要求书2页 说明书12页 附图12页

(54) 发明名称

具有半导体吸收体层的全向高色度红色结构色料

(57) 摘要

本发明涉及具有半导体吸收体层的全向高色度红色结构色料。一种全向高色度红色结构色料。全向结构色料为多层堆叠体的形式,该多层堆叠体具有反射芯层、横过该反射芯层延伸的半导体吸收体层和横过该半导体吸收体层延伸的高折射指数介电层。该多层堆叠体反射在a\*b\*Lab颜色映射上具有介于0-40°之间、且优选介于10-30°之间的色调的单频带可见光。当从垂直于该多层堆叠体的外表面的介于0-45°之间的所有角度观察时,该单频带可见光在a\*b\*Lab颜色映射上具有小于30°的色调偏移。

1. 全向高色度红色结构色料,其包含:  
多层堆叠体,其具有:  
反射芯层;  
横过所述反射芯层延伸的半导体吸收体层;和  
横过所述半导体吸收体层延伸的高折射指数介电层;  
所述多层堆叠体反射在a\*b\*Lab颜色映射上具有介于0-40°之间的预定色调的单频带可见光,当从垂直于所述多层堆叠体的外表面的介于0-45°之间的所有角度观察时,所述单频带可见光在所述a\*b\*Lab颜色映射上具有在0-40°之间的所述预定色调内的色调偏移,  
其中单频带可见光具有小于200nm的可见半宽度(FWHM),且  
其中,所述高折射指数介电层具有厚度D,该厚度D遵循 $0.1QW < D \leq 4QW$ 的关系,其中QW是目标波长的四分之一波长厚度,所述目标波长在所述a\*b\*Lab颜色映射上具有0-40°内的所述预定色调。
2. 权利要求1的全向高色度红色结构色料,其中,所述反射芯层具有介于50-200纳米之间的厚度,包含端值。
3. 权利要求2的全向高色度红色结构色料,其中,所述反射芯层由选自以下的反射金属制成:Al、Ag、Pt、Sn、Cr及其组合。
4. 权利要求2的全向高色度红色结构色料,其中,所述反射芯层由选自以下的彩色的金属制成: Au、Cu、黄铜、青铜及其组合。
5. 权利要求2的全向高色度红色结构色料,其中,所述半导体吸收体层具有介于5-500纳米之间的厚度,包含端值;且由以下的材料制成:非晶的Si、Ge及其组合。
6. 权利要求1的全向高色度红色结构色料,其中,所述反射芯层是中心反射芯层且所述半导体吸收体层是横过所述中心反射芯层的相对侧延伸的一对半导体吸收体层,所述中心反射芯层夹在所述一对半导体吸收体层之间。
7. 权利要求6的全向高色度红色结构色料,其中,所述高折射指数介电层是一对高折射指数介电层,所述中心反射芯层和所述一对半导体吸收体层夹在所述一对高折射指数介电层之间。
8. 权利要求1的全向高色度红色结构色料,其中,单频带可见光具有大于80的色度。
9. 用于制备全向高色度红色结构色料的方法,该方法包括:  
通过以下制造多层堆叠体:  
干式沉积反射芯层;  
干式沉积横过该反射芯层延伸的半导体吸收体层;和  
湿式沉积横过该半导体吸收体层延伸的高折射指数介电层;  
该多层堆叠体反射在a\*b\*Lab颜色映射上具有介于0-40°之间的预定色调的可见光,且当从垂直于该多层堆叠体的外表面的介于0-45°之间的所有角度观察时,该可见光在该a\*b\*Lab颜色映射上具有在0-40°之间的预定色调内的色调偏移,且  
其中,单频带可见光具有小于200nm的可见半宽度(FWHM),且其中,所述高折射指数介电层具有厚度D,该厚度D遵循 $0.1QW < D \leq 4QW$ 的关系,其中QW是目标波长的四分之一波长厚度,所述目标波长在所述a\*b\*Lab颜色映射上具有0-40°内的所述预定色调。
10. 权利要求9的方法,其中,所述高折射指数介电层具有厚度D,该厚度D遵循 $0.1QW < D$

$\leq 4QW$ 的关系,其中 $QW$ 是目标波长的四分之一波长厚度,所述目标波长在 $a*b*Lab$ 颜色映射上具有 $0-40^\circ$ 内的预定色调。

11. 权利要求9的方法,其中,该反射芯层具有介于50-200纳米之间的厚度,包含端值,且由选自以下的反射金属制成:Al、Ag、Pt、Sn及其组合。

12. 权利要求11的方法,其中,该半导体吸收体层具有介于5-500纳米之间的厚度,包含端值。

13. 权利要求9的方法,其中所述高折射指数介电层由选自以下的介电材料制成:ZnS、 $TiO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 及其组合。

14. 权利要求9的方法,还包括将一对半导体吸收体层干式沉积于该反射芯层的相对侧上,该反射芯层夹在一对干式沉积的半导体吸收体层之间。

15. 权利要求14的方法,还包括湿式沉积一对高折射指数介电层,一对干式沉积的半导体吸收体层夹在一对湿式沉积的高折射指数介电层之间。

## 具有半导体吸收体层的全向高色度红色结构色料

[0001] 本申请是申请日为2016年6月7日、申请号为201610397388.2、发明名称为“具有半导体吸收体层的全向高色度红色结构色料”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请为2015年1月28日提交的序列号为14/607,933的美国专利申请的部分继续(CIP),序列号为14/607,933的美国专利申请又为2014年8月28日提交的序列号为14/471,834的美国专利申请的CIP,序列号为14/471,834的美国专利申请又为2014年8月15日提交的序列号为14/460,511的美国专利申请的CIP,序列号为14/460,511的美国专利申请又为2014年4月1日提交的序列号为14/242,429的美国专利申请的CIP,序列号为14/242,429的美国专利申请又为2013年12月23日提交的序列号为14/138,499的美国专利申请的CIP,序列号为14/138,499的美国专利申请又为2013年6月8日提交的序列号为13/913,402的美国专利申请的CIP,序列号为13/913,402的美国专利申请又为2013年2月6日提交的序列号为13/760,699的美国专利申请的CIP,序列号为13/760,699的美国专利申请又为2012年8月10日提交的序列号为13/572,071的美国专利申请的CIP,通过引用将上述所有申请的全部内容并入本文。

### 发明领域

[0004] 本发明涉及当暴露于宽频带电磁辐射并从不同角度观察时,表现出具有最小的或者不显著的色移的高色度红色颜色的多层堆叠体结构。

### 背景技术

[0005] 由多层结构制成的颜料是已知的。此外,表现出或者提供高色度全向结构色的颜料也是已知的。然而,这样的现有技术颜料需要多达39个薄膜层以便获得所期望的颜色性质。

[0006] 应理解的是,与薄膜多层颜料的制备相关的成本与所需要的层的数目成比例。如此,与使用多层介电材料堆叠体来制备高色度全向结构色相关的成本可高得负担不起。因此,需要最小数目的薄膜层的高色度全向结构色料会是所期望的。

[0007] 除了上述的以外,还应理解的是,相对于其它颜色(例如蓝色、绿色等)的颜料,具有红色颜色的颜料的设计面对着额外的困难。特别是,红色颜色的角度独立性的控制是困难的,因为需要较厚的介电层,这又导致高谐波设计,即第二谐波和可能的第三谐波的存在是不可避免的。而且,暗红色颜色色调空间非常窄。如此,红色颜色多层堆叠体具有较高的角向色散(angular variance)。

[0008] 基于上述原因,具有最小层数的高色度红色全向结构色颜料会是所期望的。

### 发明内容

[0009] 提供了一种全向高色度红色结构色颜料。全向结构色颜料为多层堆叠体的形式,该多层堆叠体具有反射芯层,横过该反射芯层延伸的半导体吸收体层,和横过该半导体吸

收体层延伸的高折射指数介电层。该多层堆叠体反射在a\*b\*Lab颜色映射上具有介于0-40°之间、且优选介于10-30°之间的色调的单频带可见光。此外,当从垂直于多层堆叠体的外表面的介于0-45°之间的所有角度观察时,该单频带可见光在a\*b\*Lab颜色映射上具有小于30°的色调偏移,并由此提供了对于人眼不显著的色移。

[0010] 反射芯层具有介于50-200纳米(nm)之间(包含端值)的厚度,且可由反射金属(例如铝(Al)、银(Ag)、铂(Pt)、锡(Sn)及其组合等)制成。反射芯层还可由彩色的(colorful)金属(例如金(Au)、铜(Cu)、黄铜、青铜等)制成。

[0011] 半导体吸收体层可具有介于5-500nm之间(包含端值)的厚度,且可由诸如非晶的硅(Si)、锗(Ge)及其组成的这样的材料制成。高折射指数介电层的厚度大于目标波长的四分之一波长厚度(QW)的0.1倍且小于或等于QW的4倍,目标波长在a\*b\*Lab颜色映射上具有0-40°内的预定色调。高折射指数介电层可由介电材料(例如硫化锌(ZnS)、二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)、氧化铪(HfO<sub>2</sub>)、氧化铌(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、氧化钽(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)及其组合)制成。

[0012] 反射芯层和半导体吸收体层可以是干式沉积的层,而高折射指数介电层可以是湿式沉积的层。此外,反射芯层可以是中心反射芯层且半导体吸收体层可以是横过该中心反射芯层的相对侧延伸的一对半导体吸收体层,即,该中心反射芯层夹在该一对半导体吸收体层之间。并且,高折射指数介电层可以是一对高折射指数介电层以便该中心反射芯层和该一对半导体吸收体层夹在该一对高折射指数介电层之间。

[0013] 制备这样的全向高色度红色结构色料的方法包括通过干式沉积反射芯层和干式沉积横过该反射芯层延伸的半导体吸收体层来制造多层堆叠体。然后,在其上湿式沉积横过该半导体吸收体层延伸的高折射指数介电层。以这种方式,使用混合制造方法来产生可用于颜料、涂层等的全向高色度红色结构色料。

## 附图说明

[0014] 图1是由介电层、选择性吸收层(SAL)和反射体层制成的全向结构色料多层堆叠体的示意性说明;

[0015] 图2A是暴露于波长为500nm的电磁辐射(EMR)的ZnS介电层内的零电场点或接近零的电场点的示意性说明;

[0016] 图2B为当暴露于波长为300、400、500、600和700nm的EMR时图2A中所示的ZnS介电层的电场绝对值的平方( $|E|^2$ )对厚度的图示;

[0017] 图3为在基材或反射体层上方延伸并相对于介电层外表面的法线方向以角度 $\theta$ 暴露于电磁辐射的介电层的示意性说明;

[0018] 图4为对于波长为434nm的入射EMR来说,具有位于ZnS介电层内的零电场点或者接近零的电场点处的Cr吸收体层的ZnS介电层的示意性说明;

[0019] 图5为暴露于白光的不具有Cr吸收体层的多层堆叠体(例如图2A)和具有Cr吸收体层的多层堆叠体(例如图4)的百分比反射率对反射的EMR波长的图示;

[0020] 图6A为由在Al反射体层上方延伸的ZnS介电层(例如图2A)所表现出的第一谐波和第二谐波的图示;

[0021] 图6B为具有横过Al反射体层延伸的ZnS介电层加上位于ZnS介电层内的Cr吸收体层(从而吸收在图6A中所示的第二谐波)的多层堆叠体的百分比反射率对反射的EMR波长的

图示；

[0022] 图6C为具有横过Al反射体层延伸的ZnS介电层加上位于ZnS介电层内的Cr吸收体层(从而吸收在图6A中所示的第一谐波)的多层堆叠体的百分比反射率对反射的EMR波长的图示；

[0023] 图7A为以0和45度暴露于入射光时显示出Cr吸收体层的电场角度依赖性的电场平方值对介电层厚度的图示；

[0024] 图7B为当相对于外表面的法线以0和45°角度暴露于白光时(0°为与表面垂直)Cr吸收体层的百分比吸收率对反射的EMR波长的图示；

[0025] 图8A为根据本文公开的一方面的红色全向结构色料多层堆叠体的示意性说明；

[0026] 图8B为白光以0和45°的入射角暴露于图8A中所示的多层堆叠体时,在图8A中所示的Cu吸收体层的百分比吸收率对反射的EMR波长的图示；

[0027] 图9为概念验证的红色全向结构色料多层堆叠体以0°的入射角暴露于白光时百分比反射率对反射的EMR波长的计算/模拟数据和试验数据之间的对比图；

[0028] 图10为根据本文公开的一方面的全向结构色料多层堆叠体的百分比反射率对波长的图示；

[0029] 图11为根据本文公开的一方面的全向结构色料多层堆叠体的百分比反射率对波长的图示；

[0030] 图12为使用CIELAB (Lab) 色空间的a\*b\*颜色映射的一部分的图示,其中比较了常规涂料与由根据本文公开的一方面的颜料制备的涂料的色度和色调偏移(样品(b))；

[0031] 图13A为根据本文公开的另一方面的红色全向结构色料多层堆叠体的示意性说明；

[0032] 图13B为根据本文公开的另一方面的红色全向结构色料多层堆叠体的示意性说明；

[0033] 图14A是对于图13A中所示的方面的百分比反射率对波长的图示；

[0034] 图14B是对于图13B中所示的方面的百分比反射率对波长的图示；

[0035] 图15是对于图13A中所示的方面的百分比吸收率对波长的图示；

[0036] 图16是对于图13A中所示的方面的百分比反射率对波长对视角的图示；

[0037] 图17是对于图13A中所示的方面的色度及色调对视角的图示；

[0038] 图18是由图13A和13B中所示的方面反射的颜色相对于a\*b\*Lab颜色映射的图示；和

[0039] 图19是根据本文公开的一个方面的用于制造全向红色结构色料多层堆叠体的方法的示意性说明。

## 具体实施方式

[0040] 提供了一种全向高色度红色结构色颜料。全向高色度红色结构色料为多层堆叠体形式,该多层堆叠体具有反射芯层、半导体吸收体层和高折射指数介电层。该半导体吸收体层横过该反射芯层延伸,且在一些情况下直接抵靠该反射芯层或位于该反射芯层的顶部。该高折射指数介电层横过该半导体吸收体层延伸,且在一些情况下直接抵靠该半导体吸收体层或位于该半导体吸收体层的顶部。该多层堆叠体可以是对称的堆叠体,即,该反射芯层

是被一对半导体吸收体层约束的中心反射芯层,且该一对半导体吸收体层被一对高折射指数介电层约束。

[0041] 多层堆叠体反射具有红色颜色的单频带可见光,该单频带可见光在a\*b\*Lab颜色映射上具有介于0-40°之间、且优选介于10-30°之间的色调。此外,当从垂直于其外表面的介于0-45°之间的所有角度观察该多层堆叠体时,该单频带可见光的色调偏移在a\*b\*Lab颜色映射上为小于30°,优选小于20°,且更优选小于10°。如此,反射的单频带可见光的色调偏移可在a\*b\*Lab映射上的15-45°区域内。

[0042] 反射芯层可以是具有介于50-200nm之间(包含端值)的厚度的干式沉积的层。术语“干式沉积的”意指诸如包括电子束沉积、溅射的物理气相沉积(PVD),化学气相沉积(CVD),等离子体辅助CVD等干式沉积工艺。在一些情况下,反射芯层由反射金属(例如Al、Ag、Pt、Sn、Cr及其组合等)制成。在其它情况下,反射芯层由彩色的金属(例如Au、Cu、黄铜、青铜及其组合等)制成。应理解术语“黄铜”和“青铜”分别指本领域技术人员已知的铜-锌合金和铜-锡合金。

[0043] 半导体吸收体层还可以是沉积到反射芯层上的干式沉积的层。在替代方式中,可将反射芯层沉积到半导体吸收体层上。半导体吸收体层可具有介于5-500nm之间(包含端值)的厚度,且可由半导体材料(例如非晶的硅、锗及其组合等)制成。

[0044] 高折射指数的介电层可以是湿式沉积的层,其中术语“高折射指数”意指大于1.6的折射指数。并且术语“湿式沉积的”意指例如溶胶凝胶工艺、旋涂工艺、湿化学沉积工艺等的湿式沉积工艺。高折射指数介电层具有厚度D,该厚度D遵循 $0.1QW < D \leq 4QW$ 的关系,其中QW为目标波长的四分之一波长厚度,即 $QW = \lambda_t/4$ ,其中 $\lambda_t$ 是目标波长或期望的反射的波长。目标波长在a\*b\*Lab颜色映射上具有0-40°内、且优选介于10-30°之间的预定色调。在一些情况下,目标波长在600-700纳米之间,且介电层由介电材料(例如ZnS、TiO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及其组合等)制成。

[0045] 多层堆叠体的整体厚度可以小于3微米,优选小于2微米,更优选小于1.5微米,且进一步更优选小于或等于1.0微米。此外,多层堆叠体具有的总层数少于或等于9,优选总层数少于或等于7,且更优选总层数少于或等于5。

[0046] 参考图1,示出了一种设计,其中下面的反射体层(RL)具有横过该反射体层延伸的第一介电材料层DL<sub>1</sub>和横过该DL<sub>1</sub>层延伸的选择性吸收层SAL。另外,可以提供或不提供另一DL<sub>1</sub>层并且其可以横过该选择性吸收层延伸或可以不横过该选择性吸收层延伸。在该图中还示出了由该多层结构反射或选择性吸收所有的入射电磁辐射的说明。

[0047] 如在图1中说明的,这样的设计对应于用于设计和制造所期望的多层堆叠体的不同途径。特别地,下面使用和讨论了对于介电层而言的零能量点或接近零能量的点的厚度。

[0048] 例如,图2A为ZnS介电层的示意性说明,其横过Al反射体芯层延伸。该ZnS介电层具有143nm的总厚度,并且对于波长为500nm的入射电磁辐射来说,零能量点或接近零的能量点存在于77nm处。换句话说,对于波长为500nm的入射电磁辐射(EMR),ZnS介电层在离Al反射体层77nm距离处表现出零电场或接近零的电场。此外,图2B提供了对于数个不同的入射EMR波长来说,跨过ZnS介电层的能量场的图示。如在图中所示的,对于500nm波长,介电层在77nm厚度处具有零电场,但是对于300、400、600和700nm的EMR波长,在77nm厚度处具有非零电场。

[0049] 关于零电场点或接近零的电场点的计算,图3说明了具有总厚度“D”、增量厚度“d”和折射指数“n”的介电层4,其位于具有折射指数 $n_s$ 的基材或芯层2上。入射光相对于垂直于外表面5的线6以角度 $\theta$ 照射到介电层4的外表面5,并以相同的角度 $\theta$ 从外表面5反射。入射光透射穿过外表面5并相对于线6以角度 $\theta_F$ 进入介电层4中,并且以角度 $\theta_s$ 照射到基材层2的表面3。

[0050] 对于单一介电层来说, $\theta_s = \theta_F$ 并且当 $z=d$ 时能量/电场(E)可以表示为 $E(z)$ 。根据麦克斯韦(Maxwell)方程,对于s极化,电场可以表示为:

$$[0051] \quad \vec{E}(d) = \{u(z), 0, 0\} \exp(ik\alpha y) \Big|_{z=d} \quad (1)$$

[0052] 并且对于p极化,可以表示为:

$$[0053] \quad \vec{E}(d) = \left\{ 0, u(z), -\frac{\alpha}{\tilde{\varepsilon}(z)} v(z) \right\} \exp(ik\alpha y) \Big|_{z=d} \quad (2)$$

[0054] 其中 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ 并且 $\lambda$ 为将要反射的所期望的波长。此外, $\alpha = n_s \sin \theta_s$ ,其中“s”对应

于图5中的基材,并且 $\tilde{\varepsilon}(z)$ 为作为z的函数的所述层的介电常数。如此,对于s极化

$$[0055] \quad |E(d)|^2 = |u(z)|^2 \exp(2ik\alpha y) \Big|_{z=d} \quad (3)$$

[0056] 并且对于p极化

$$[0057] \quad |E(d)|^2 = \left[ |u(z)|^2 + \left| \frac{\alpha}{\sqrt{n}} v(z) \right|^2 \right] \exp(2ik\alpha y) \Big|_{z=d} \quad (4)。$$

[0058] 应理解的是,电场沿着介电层4的Z方向上的变化可以通过计算未知参数 $u(z)$ 和 $v(z)$ 来估算,其可示出为:

$$[0059] \quad \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \Big|_{z=d} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & (i/q)\sin\varphi \\ iq\sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \Big|_{z=0, \text{基材}} \quad (5)$$

[0060] 自然地,“i”为-1的平方根。使用边界条件 $u|_{z=0}=1, v|_{z=0}=q_s$ ,以及如下的关系式:

$$[0061] \quad \text{对于s极化, } q_s = n_s \cos\theta_s \quad (6)$$

$$[0062] \quad \text{对于p极化, } q_s = n_s / \cos\theta_s \quad (7)$$

$$[0063] \quad \text{对于s极化, } q = n \cos\theta_F \quad (8)$$

$$[0064] \quad \text{对于p极化, } q = n / \cos\theta_F \quad (9)$$

$$[0065] \quad \varphi = \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{d} \cos(\theta_F) \quad (10)$$

[0066]  $u(z)$ 和 $v(z)$ 可以表示为:

$$[0067] \quad \begin{aligned} u(z) \Big|_{z=d} &= u \Big|_{z=0} \cos\varphi + v \Big|_{z=0} \left( \frac{i}{q} \sin\varphi \right) \\ &= \cos\varphi + \frac{i \cdot q_s}{q} \sin\varphi \end{aligned} \quad (11)$$

[0068] 和



$$\begin{aligned}
 [0069] \quad v(z)|_{z=d} &= iqu|_{z=0} \sin\varphi + v|_{z=0} \cos\varphi \\
 &= iqs\sin\varphi + q_s \cos\varphi
 \end{aligned} \quad (12)$$

[0070] 因此,对于具有  $\varphi = \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{d} \cos(\theta_F)$  的s极化:

$$\begin{aligned}
 [0071] \quad |E(d)|^2 &= \left[ \cos^2\varphi + \frac{q_s^2}{n^2} \sin^2\varphi \right] e^{2ika\gamma} \\
 &= \left[ \cos^2\varphi + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2\varphi \right] e^{2ika\gamma}
 \end{aligned} \quad (13)$$

[0072] 并且对于p极化:

$$\begin{aligned}
 [0073] \quad |E(d)|^2 &= \left[ \cos^2\varphi + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2\varphi + \frac{\alpha^2}{n} (q_s^2 \cos^2\varphi + q^2 \sin^2\varphi) \right] \\
 &= \left[ \left( 1 + \frac{\alpha^2 q_s^2}{n} \right) \cos^2\varphi + \left( \frac{n_s^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 q^2}{n} \right) \sin^2\varphi \right]
 \end{aligned} \quad (14)$$

[0074] 其中:

$$[0075] \quad \alpha = n_s \sin\theta_s = n \sin\theta_F \quad (15)$$

$$[0076] \quad q_s = \frac{n_s}{\cos\theta_s} \quad (16)$$

[0077] 和

$$[0078] \quad q = \frac{n}{\cos\theta_F} \quad (17)$$

[0079] 由此,对于  $\theta_F = 0$  或者垂直入射的简单情况,  $\varphi = \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{d}$  并且  $\alpha = 0$ :

$$[0080] \quad s \text{极化的 } |E(d)|^2 = p \text{极化的 } |E(d)|^2 = \left[ \cos^2\varphi + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2\varphi \right] \quad (18)$$

$$[0081] \quad = \left[ \cos^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{d}) + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{d}) \right] \quad (19)$$

[0082] 其允许解出厚度“d”,即介电层内电场为零的位置或地点。

[0083] 现在参考图4,使用式19来计算当暴露于波长为434nm的EMR时在图2A中所示的ZnS介电层中的零电场点或接近零的电场点。计算该零电场点或接近零的电场点为70nm(对于500nm波长,代替为77nm)。此外,在离Al反射体芯层70nm厚度或距离处插入15nm厚的Cr吸收体层,以提供零电场或接近零的电场ZnS-Cr界面。这样的发明结构允许波长为434nm的光通过Cr-ZnS界面,但是吸收不具有434nm波长的光。换句话说,Cr-ZnS界面对于波长为434nm的光具有零电场或接近零的电场,并且由此434nm光通过该界面。然而,Cr-ZnS界面对于波长不为434nm的光不具有零电场或接近零的电场,并且因此,这样的光被Cr吸收体层和/或Cr-ZnS界面吸收,并且不会被Al反射体层反射。

[0084] 应理解的是,所期望的434nm的+/-10nm范围内的一些百分比的光将通过Cr-ZnS界

面。然而,还应理解的是,这样的窄频带反射光,例如 $434\pm 10\text{nm}$ ,仍会对人眼提供耀眼的结构色。

[0085] 在图5中说明图4中的多层堆叠体中的Cr吸收体层的结果,其中示出百分比反射率对反射的EMR波长。如通过虚线所示出的,其对应于在图4中所示的没有Cr吸收体层的ZnS介电层,狭窄的反射峰存在于约 $400\text{nm}$ 处,但是宽得多的峰存在于约 $550\text{nm}$ 处。此外,在 $500\text{nm}$ 波长区域,仍然存在大量的反射光。如此,存在防止多层堆叠体具有或者表现出结构色的双峰。

[0086] 与之相比,图5中的实线对应于在图4中示出的存在Cr吸收体层的结构。如在图中所示的,在约 $434\text{nm}$ 处存在尖锐峰并且由Cr吸收体层提供了对于大于 $434\text{nm}$ 的波长的反射率的急剧下降。应理解的是,由实线表示的尖锐峰在视觉上呈现为耀眼/结构色。此外,图5描述了反射峰或频带的宽度的测量,即在最大反射波长的50%反射率处确定频带的宽度(其还已知为半宽度(FWHM))。

[0087] 关于在图4中所示的多层结构的全向行为,可以设计或设定ZnS介电层的厚度使得仅提供反射光的第一谐波。应理解的是,这对于“蓝色”颜色是足够的,然而,“红色”颜色的产生需要其它的条件。例如,红色颜色的角度独立性的控制是困难的,因为需要较厚的介电层,这又导致高谐波设计,即第二谐波和可能的第三谐波的存在是不可避免的。而且,暗红色颜色色调空间非常狭窄。如此,红色颜色多层堆叠体具有较高的角向色散。

[0088] 为了克服红色颜色的较高的角向色散,本申请公开了一种独特的和新颖的设计/结构,其提供不依赖于角度的红色颜色。例如,图6A说明了当从相对于外表面的法线的 $0^\circ$ 和 $45^\circ$ 观察介电层的外表面时对于入射的白光来说表现出第一谐波和第二谐波的介电层。如通过图示所示出的,由介电层的厚度来提供低角度依赖性(小的 $\Delta\lambda_c$ ),然而,这样的多层堆叠体具有蓝色颜色(第一谐波)和红色颜色(第二谐波)的组合,并且因此并不适用于所期望的“仅为红色”颜色。因此,开发出了使用吸收体层来吸收所不需要的谐波系列的概念/结构。图6A还说明了对于给出的反射峰来说反射频带中心波长( $\lambda_c$ )的位置的例子,以及当从 $0^\circ$ 和 $45^\circ$ 观察试样时中心波长的分散或偏移( $\Delta\lambda_c$ )。

[0089] 现在转向图6B,在恰当的介电层厚度(例如 $72\text{nm}$ )处用Cr吸收体层来吸收在图6A中示出的第二谐波,并且提供了耀眼的蓝色颜色。此外,图6C描述了通过在不同的介电层厚度(例如 $125\text{nm}$ )处用Cr吸收体吸收第一谐波来提供红色颜色。然而,图6C还说明了Cr吸收体层的使用可导致大于多层堆叠体所期望的角度依赖性,即比所期望的 $\Delta\lambda_c$ 大。

[0090] 应理解的是,对于红色颜色来说,与蓝色颜色相比,相对大的 $\lambda_c$ 偏移是由于暗红色颜色色调空间非常狭窄以及这样的事实:Cr吸收体层吸收与非零电场相关的波长,即当电场为零或接近零时不吸收光。如此,图7A描述了零点或非零点对于不同入射角度下的光波长来说是不同的。这样的因素导致在图7B中所示的角度依赖性吸收,即在 $0^\circ$ 和 $45^\circ$ 吸收率曲线中的不同。因此,为了进一步细化多层堆叠体设计和角度独立性性能,使用吸收例如蓝光的吸收体层,而无论电场是否为零或者不为零。

[0091] 特别地,图8A示出具有Cu吸收体层的多层堆叠体,该Cu吸收体层替代Cr吸收体层,横过介电ZnS层延伸。使用这样的“彩色的”或者“选择性”吸收体层的结果在图8B中示出,其证明了对于在图8A中所示的多层堆叠体来说 $0^\circ$ 和 $45^\circ$ 吸收线的“较紧密”的集聚。如此,图8B和图7B之间的对比说明了当使用选择性吸收体层而不是非选择性吸收体层时吸收率角度

独立性的显著改进。

[0092] 基于上述内容,设计并制备了概念验证的多层堆叠体结构。此外,对比了用于概念验证的样品的计算/模拟结果和实际试验数据。特别地,并且通过图9中的曲线图所示的,产生了耀眼的红色颜色(大于700nm的波长典型地不会被人眼看到),并且在计算/模拟和由实际样品获得的试验性光数据之间获得了非常良好的一致性。换句话说,计算/模拟可以用于和/或被用于模拟根据本文公开的一种或多种实施方案的多层堆叠体设计和/或现有技术多层堆叠体的结果。

[0093] 图10示出当相对于反射体的外表面的法线以0和45°的角度暴露于白光时另一个全向反射体设计的百分比反射率对反射的EMR波长的曲线图。如该曲线图所示,0°和45°曲线均说明了对于小于550nm的波长来说由全向反射体提供的非常低的反射率(例如小于10%)。然而,如该曲线所示,反射体在介于560-570nm之间的波长处提供了反射率的急剧增加,并在700nm处达到约90%的最大值。应理解的是,该曲线的右手侧(IR侧)上的图形的部分或区域表示由反射体提供的反射频带的IR部分。

[0094] 由全向反射体提供的反射率的急剧增加的特征在于每条曲线的UV侧边缘由波长小于550nm的低反射率部分延伸至高反射率部分(例如大于70%)。UV侧边缘的线性部分200相对于x轴以大于60°的角度( $\beta$ )倾斜,具有在反射率轴上约40的长度L以及1.4的斜率。在一些情况下,线性部分相对于x轴以大于70°的角度倾斜,而在其它情况下, $\beta$ 大于75°。另外,反射频带具有小于200nm的可见FWHM,并且在一些情况下具有小于150nm的可见FWHM,并且在其它情况下具有小于100nm的可见FWHM。此外,将如在图10中所说明的可见反射频带的中心波长 $\lambda_c$ 定义为在可见FWHM处的反射频带的UV侧边缘和IR光谱的IR边缘之间等距离的波长。

[0095] 应理解的是,术语“可见FWHM”意指曲线UV侧边缘和IR光谱范围的边缘之间的反射频带的宽度,超出该宽度,由全向反射体提供的反射对人眼是不可见的。以这种方式,本文公开的发明设计和多层堆叠体使用电磁辐射光谱的不可见IR部分来提供耀眼色或结构色。换句话说,尽管存在这样的事实,即反射体可以反射延伸至IR区域内的较宽频带的电磁辐射,但是本文公开的全向反射体利用电磁辐射光谱的不可见IR部分以提供窄频带的反射的可见光。

[0096] 现在参考图11,示出了当相对于反射体表面以0和45°的角度暴露于白光时,另一个七层设计全向反射体的百分比反射率对波长的曲线图。此外,示出了由本文公开的全向反射体提供的全向性质的定义或表征。特别地,并且当由本发明的反射体提供的反射频带具有如图所示的最大值即峰值时,每条曲线具有中心波长( $\lambda_c$ ),其定义为表现出或者经历最大反射率的波长。术语最大反射的波长还可用于 $\lambda_c$ 。

[0097] 如图11所示,当从角度45°( $\lambda_c(45^\circ)$ )观察全向反射体的外表面、例如外表面相对于观察该表面的人眼倾斜45°时,与从0°的角度( $\lambda_c(0^\circ)$ )、即垂直于该表面来观察该表面时相比,存在 $\lambda_c$ 的偏移或位移。 $\lambda_c$ 的这种偏移( $\Delta\lambda_c$ )提供了全向反射体的全向性质的量度。自然地,零偏移即完全无偏移会是完美的全向反射体。然而,本文公开的全向反射体可以提供小于50nm的 $\Delta\lambda_c$ ,其对于人眼来说可以表现为仿佛反射体的表面没有改变颜色,并且因此从实际的角度来看,该反射体为全向的。在一些情况下,本文公开的全向反射体可以提供小于40nm的 $\Delta\lambda_c$ ,在其它情况下可以提供小于30nm的 $\Delta\lambda_c$ ,并且还在其它情况下可以提供小于20nm的 $\Delta\lambda_c$ ,而又还在其他情况下可以提供小于15nm的 $\Delta\lambda_c$ 。 $\Delta\lambda_c$ 的这样的偏移可以通过反

射体的实际反射率对波长的曲线图来确定,和/或可替代地,如果已知材料和层厚度,那么可以通过对反射体进行建模来确定。

[0098] 反射体的全向性质的另一个定义或表征可以通过所给出的一组角度反射频带的侧边缘的偏移来确定。例如,并且参考图11,与对于从 $45^\circ$ 观察相同的反射体的反射率( $S_{UV}(45^\circ)$ )来说的UV侧边缘相比,对于从 $0^\circ$ 观察全向反射体的反射率( $S_{UV}(0^\circ)$ )来说的UV侧边缘的偏移或位移( $\Delta S_{UV}$ )提供了全向反射体的全向性质的量度。应理解的是,在可见FWHM处测量UV侧边缘的偏移( $\Delta S_{UV}$ )、和/或可以在可见FWHM处测量UV侧边缘的偏移( $\Delta S_{UV}$ )。

[0099] 自然地,零偏移即完全无偏移( $\Delta S_{UV}=0\text{nm}$ )会表征完美的全向反射体。然而,本文公开的全向反射体可以提供小于 $50\text{nm}$ 的 $\Delta S_{UV}$ ,其对于人眼来说可以表现为仿佛反射体的表面没有改变颜色,并且因此从实际的角度来说,该反射体为全向的。在一些情况下,本文公开的全向反射体可以提供小于 $40\text{nm}$ 的 $\Delta S_{UV}$ ,在其它情况下可以提供小于 $30\text{nm}$ 的 $\Delta S_{UV}$ ,并且还在其它情况下可以提供小于 $20\text{nm}$ 的 $\Delta S_{UV}$ ,而又还在其它情况下可以提供小于 $15\text{nm}$ 的 $\Delta S_{UV}$ 。 $\Delta S_{UV}$ 的这样的偏移可以通过反射体的实际反射率对波长的曲线图来确定,和/或可替代地,如果已知材料和层厚度,那么可以通过对反射体进行建模来确定。

[0100] 还可以通过低色调偏移来测量全向反射的偏移。例如,如在图12中所示的(例如参见 $\Delta\theta_1$ ),由根据本文公开的一方面的多层堆叠体制备的颜料的色调偏移为 $30^\circ$ 或更小,并且在一些情况下,色调偏移为 $25^\circ$ 或更小,优选小于 $20^\circ$ ,更优选小于 $15^\circ$ ,并且还更优选小于 $10^\circ$ 。与之相比,传统的颜料表现出 $45^\circ$ 或更大的色调偏移(例如参见 $\Delta\theta_2$ )。应理解的是,与 $\Delta\theta_1$ 相关的色调偏移通常对应于红色颜色,然而对于由本文公开的混合全向结构色颜料所反射的任何颜色而言,低的色调偏移是相关的。

[0101] 在图13A中以附图标记10示出根据本文公开的另一方面的全向多层堆叠体的示意性说明。该多层堆叠体10具有第一层110和第二层120。可包括任选的反射体层100。用于反射体层100(有时称作反射体芯层)的示例性材料可包括但不限于Al、Ag、Pt、Cr、Cu、Zn、Au、Sn及其合金。如此,该反射体层100可为金属性反射体层,然而这不是必需的。另外,芯反射体层的示例性厚度介于 $30$ 至 $200\text{nm}$ 之间。

[0102] 对称的一对层可以位于反射体层100的相对侧上,即反射体层100可以具有与第一层110相对布置的另一第一层,从而将反射体层100夹在一对第一层之间。此外,另一第二层120可以相对地布置于反射体层100,从而提供五层结构。因此,应理解的是,本文提供的多层堆叠体的讨论还包括关于一个或多个中心层的镜像结构的可能性。如此,图13A可以是五层多层堆叠体的一半的说明。

[0103] 相对于以上讨论的方面,第一层110可以是吸收体层,例如,具有介于 $5$ - $500\text{nm}$ 之间(包含端值)的厚度的半导体吸收体层。半导体吸收体层110可以由非晶的Si或Ge制成,且如图14A所示吸收电磁辐射,使得小于大概 $550$ - $575\text{ nm}$ 的波长具有小于 $15$ - $20\%$ 的反射率。第二层120可以是高折射指数介电层,具有提供大于大概 $575$ - $600\text{ nm}$ 的波长的反射的厚度,其对应于在 $a*b*Lab$ 色空间映射上介于 $0$ - $40^\circ$ 之间、且优选介于 $10$ - $30^\circ$ 之间的色调。此外,可见光的反射的频带的色度大于 $70$ ,优选大于 $80$ ,且更优选等于或大于 $90$ 。图14A中示例性地示出了对于 $0^\circ$ 和 $45^\circ$ 的视角,如图13A所示的且具有以下表1中所列的层厚度的这样的多层堆叠体的反射光谱。如图所示,中心波长的偏移小于 $50\text{ nm}$ ,优选小于 $30\text{ nm}$ ,且再更优选小于 $20\text{ nm}$ 。此外,应理解的是,反射频带的UV侧还具有非常小的偏移。结合可见光谱中的频带的

宽度,介于角度0和45°之间的反射的频带的偏移对应于对于人眼不显著的颜色改变。

[0104] 表1

[0105]	层	材料	厚度 (nm)
	100	Al	80
	110	非晶的Si	300
	120	ZnS或TiO <sub>2</sub>	44

[0106] 在图13B中以附图标记12示出多层堆叠体形式的全向高色度红色结构色料的另一方面。该方面12与图13A所示的方面10相似,不同在于另外的吸收体层112横过高折射指数介电层120延伸且另外的高折射指数介电层122横过第二吸收体层112延伸。吸收体层112可以与吸收体层110相同或不同,即,层112可由非晶的Si、Ge等制成。而且,第二介电层122可与第一介电层120相同或不同。应理解的是,图13B可以是9层堆叠体的一半的说明,其中反射体层100是中心或芯反射体层,其夹在如图所示的层110、120、112、122和与其相反布置的另一组层110、120、112、122之间。

[0107] 图14B中示出了如图13B所示的且具有以下表2所示的层厚度的多层堆叠体的反射光谱。如该图所示,垂直于多层堆叠体(其示出了70%的反射率)的外表面的介于0和45°之间的视角的波长偏移相对小。例如,波长偏移可以小于50 nm,优选小于30 nm,和更优选小于20 nm。同样地,可见光谱中的该偏移作为对于人眼不显著的色移发生。在替代方式中,通过图中所示的反射光谱的UV侧边缘中的低的或小的偏移( $\Delta S_{UV}$ )来显示或描述全向性质。

[0108] 表2

[0109]	层	材料	厚度 (nm)
	100	Al	80
	110	非晶的Si	155
	120	ZnS或TiO <sub>2</sub>	35

[0110] 图15示出了图13A中所示的设计的吸收对波长。如该图所示,多层堆叠体10对于直至约550nm的波长吸收超过80%的可见光光谱。此外,该方面10吸收直至600nm的所有波长的的大于40%。如此,吸收层110和介电层120的组合提供了可见反射频带,其在a\*b\*Lab色空间上具有介于0-40°之间、且优选在10-30°之间的色调,即,红色颜色光谱中的反射的波长。

[0111] 图16示出了该方面10的图示,作为百分比反射率的函数、被反射的波长及观察的角度。如该3D等值线图所示,反射率非常低,即,对于介于400-550-575nm之间的波长且在介于0至45-50°之间的视角下,反射率小于20%。然而,在约600nm的波长处存在百分比反射率的急剧增加。

[0112] 描述本发明公开的本发明的多层堆叠体的全向性质的另一方法或技术是如图17所示的色度及色调对视角的曲线图。图17示出了图13A所示的方面的反射特性,其中介于0和45°之间的角度的色调介于20-30之间,且具有小于10°的改变或偏移。此外,对于介于0-45°之间的所有视角,色度介于80-90之间,其中色度(C\*)定义为  $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$ , a\*和b\*是当暴露于宽频带电磁辐射(例如白光)时,由多层堆叠体反射的颜色在Lab色空间或映射上的坐标。

[0113] 图18显示或标绘了图13A(标记为“A”)和13B(标记为“B”)所示的方面在a\*b\*Lab色

空间映射上的色调。在该映射上还显示介于15-40°之间的区域。应理解的是,这两个点用于说明相对于多层堆叠体的外表面的法线的0°视角。另外,应理解的是,介于0-45°的视角之间,如图13A和13B所示的该方面的色调没有移动至15-40°色调区域之外。换言之,该方面表明了低的色调偏移,例如小于30°,优选小于20°,且仍更优选小于10°。还应进一步理解的是,图13A和13B所示的该方面还可经设计从而提供了具有介于0-40°之间的色调的单频带可见光,且可绘制曲线于图18,且优选为具有介于10-30°之间的色调的单频带可见光。

[0114] 现在转向图19,以附图标记20大致示出了用于制造全向高色度红色结构色料的方法。方法20包括在步骤202干式沉积反射芯层,然后在步骤210将半导体吸收体层干式沉积到干式沉积的反射芯层上。然后,在步骤220将高折射指数的介电层湿式沉积到干式沉积的半导体吸收体层上。应理解的是,可重复步骤210和220以在干式沉积的反射芯层上产生另外的层。此外,可将干式沉积的反射芯层沉积到半导体吸收体层上,也可将湿式沉积的介电层沉积到半导体吸收体层上。

[0115] 可制成干式沉积的 $n_H$ 介电层的材料的非穷尽式的列表示于以下表3。

[0116] 表3

折射指数材料 (可见区域)		折射指数材料 (可见区域)	
材料	折射指数	材料	折射指数
锗 (Ge)	4.0-5.0	铬 (Cr)	3.0
碲 (Te)	4.6	硫化锡(SnS)	2.6
锑化镓 (GaSb)	4.5-5.0	低孔的 Si	2.56
砷化铟 (InAs)	4.0	硫属化物玻璃	2.6
硅 (Si)	3.7	氧化铈 (CeO <sub>2</sub> )	2.53
磷化铟 (InP)	3.5	钨 (W)	2.5
砷化镓 (GaAs)	3.53	氮化镓 (GaN)	2.5
磷化镓 (GaP)	3.31	锰 (Mn)	2.5
钒 (V)	3	氧化铌 (Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2.4
硒化砷 (As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> )	2.8	碲化锌 (ZnTe)	3.0
CuAlSe <sub>2</sub>	2.75	硫属化物玻璃 + Ag	3.0
硒化锌 (ZnSe)	2.5-2.6	硫化锌 (ZnS)	2.5-3.0
二氧化钛 (TiO <sub>2</sub> ) - 溶胶凝胶	2.36	二氧化钛 (TiO <sub>2</sub> ) - 真空沉积的	2.43
SnO <sub>2</sub>	2.0	氧化铪 (HfO <sub>2</sub> )	2.0
硫化锌 (ZnS)	2.3 + i(0.015)	氧化铌 (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	2.1
氮化钛 (TiN)	1.5 + i(2.0)	铝 (Al)	2.0 + i(15)
铬 (Cr)	2.5 + i(2.5)	氮化硅 (SiN)	2.1
五氧化二铌	2.4	氧化锆 (ZrO <sub>2</sub> )	2.36
(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )			
氧化铪 (HfO <sub>2</sub> )	1.9-2.0		

[0119] 上文的实施例和方面仅为说明性的目的,并且变化、改变等对于本领域技术人员来说将是明显的,并且也仍然落入本发明的范围内。如此,本发明的范围由权利要求及其所

有等价形式来定义。





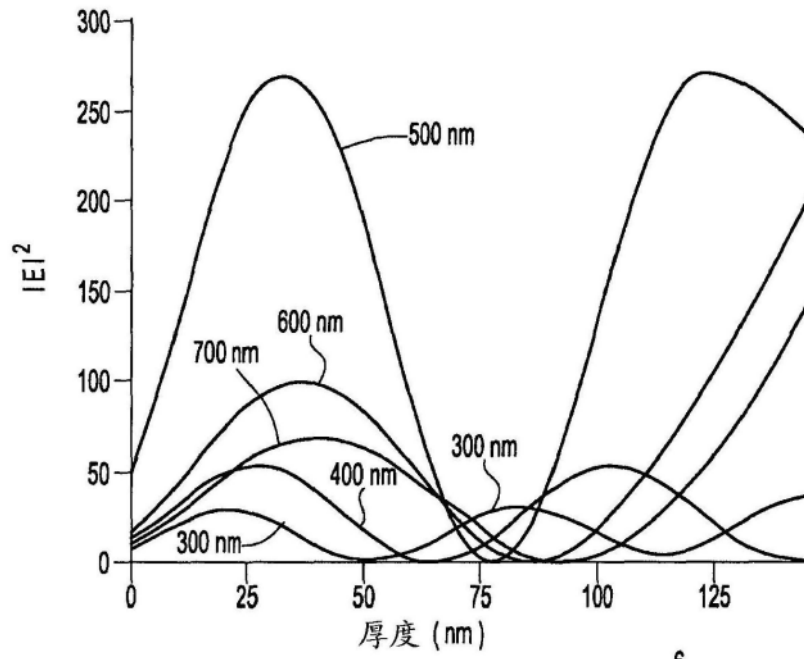


图 2B

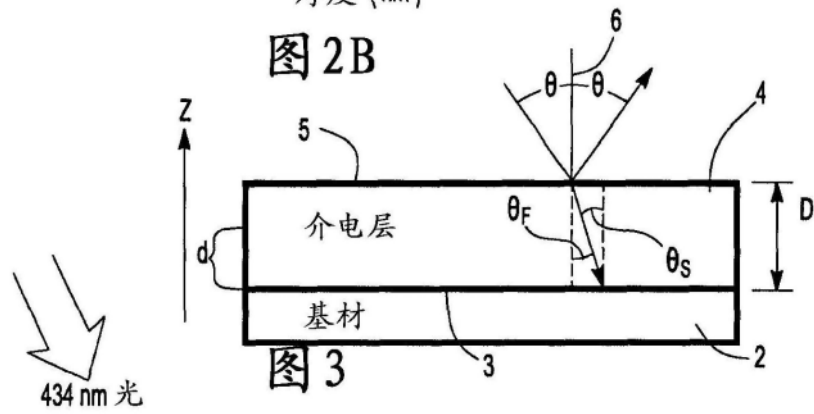


图 3

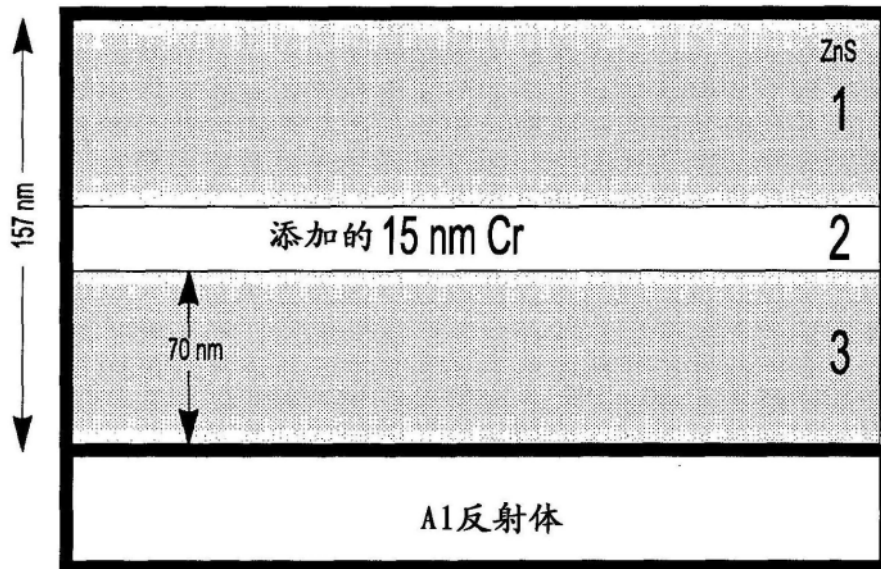


图 4

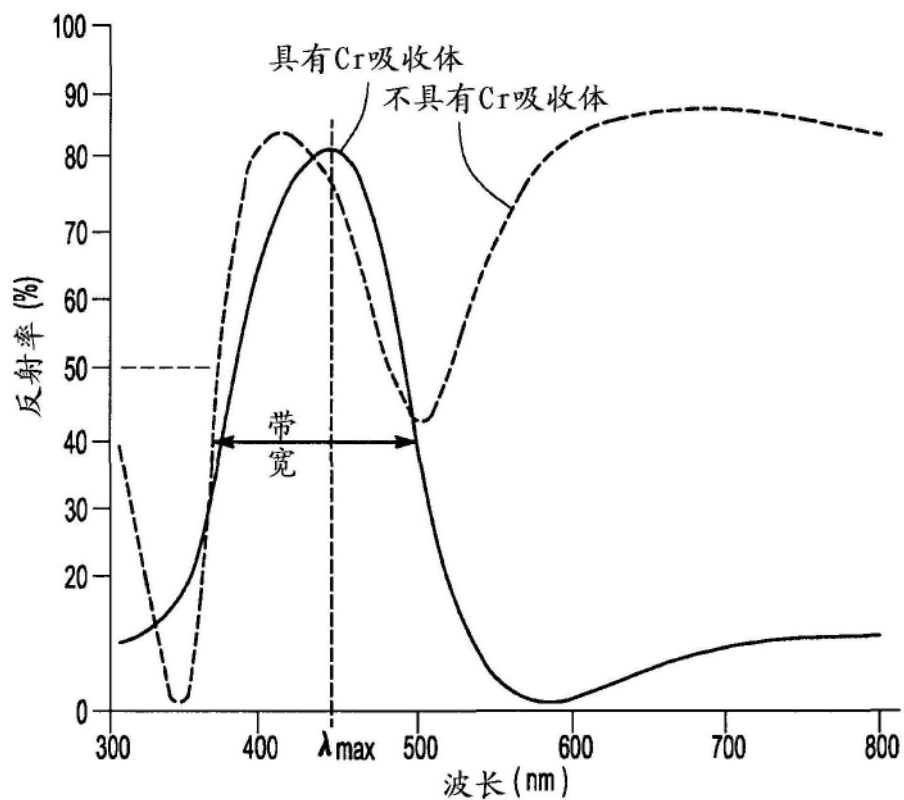


图5

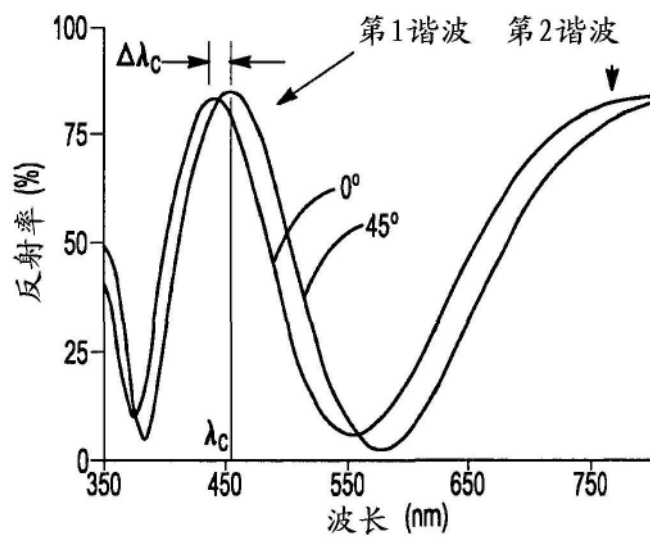


图6A

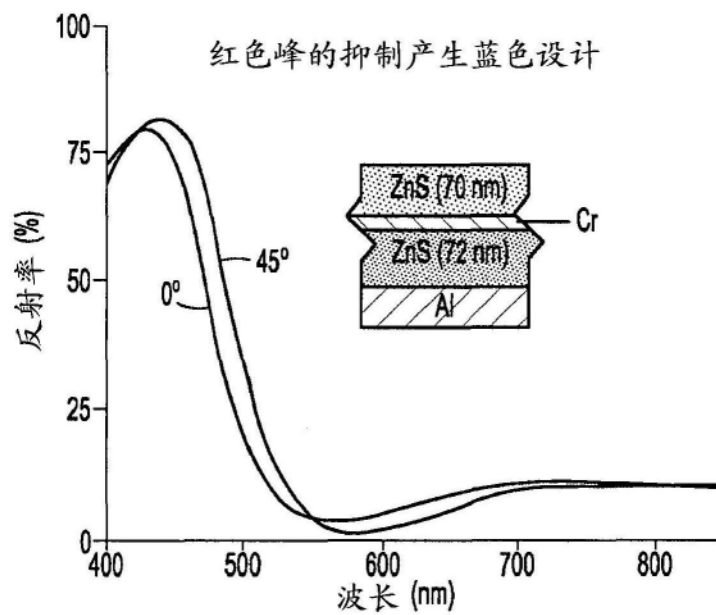


图6B

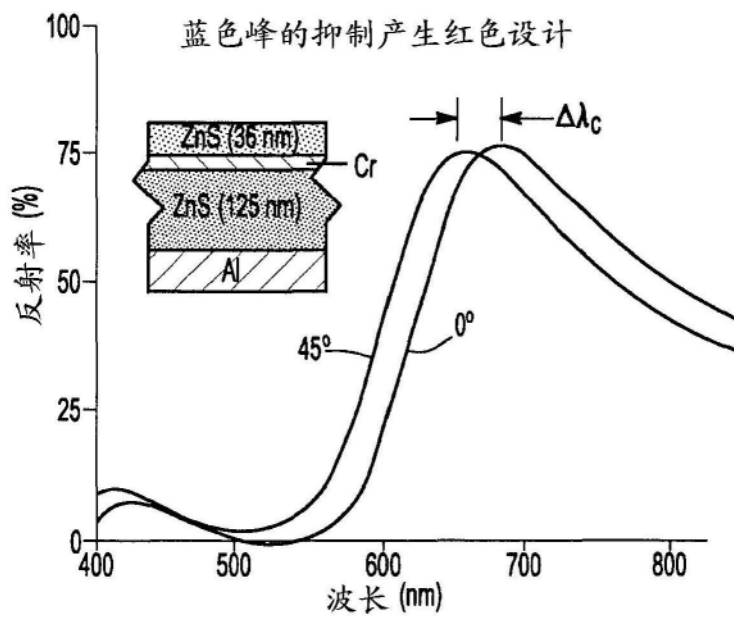


图6C

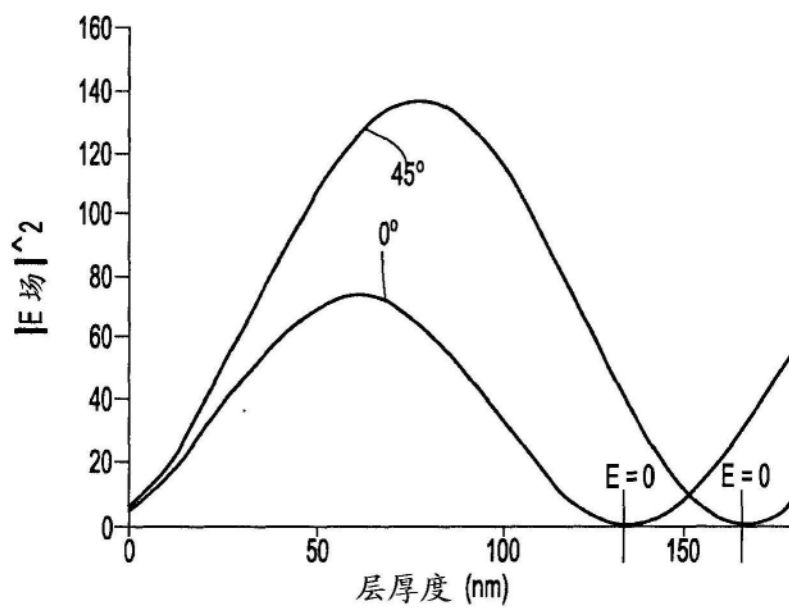


图7A

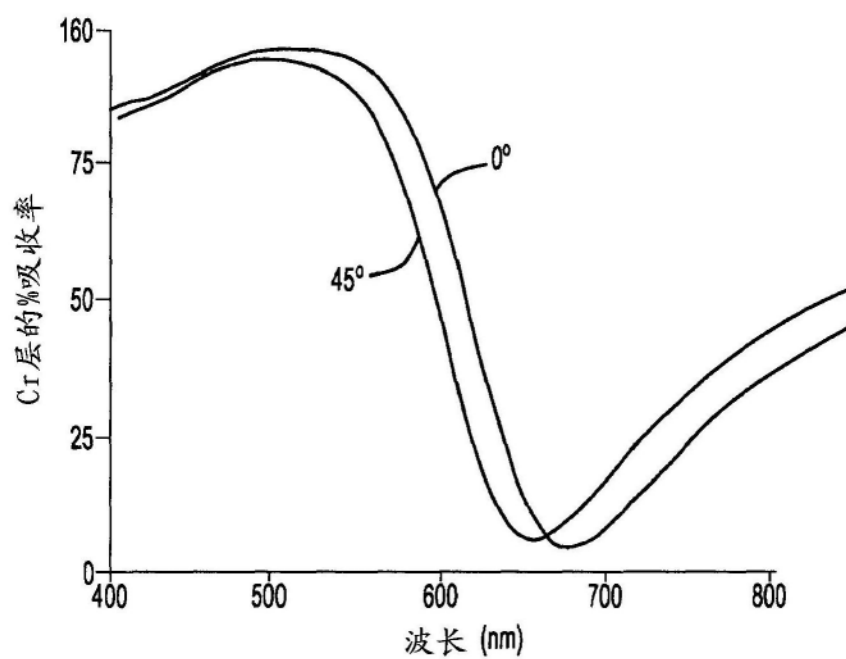


图7B

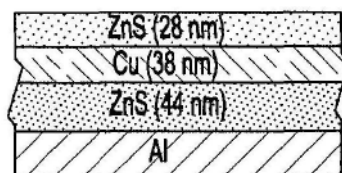


图8A

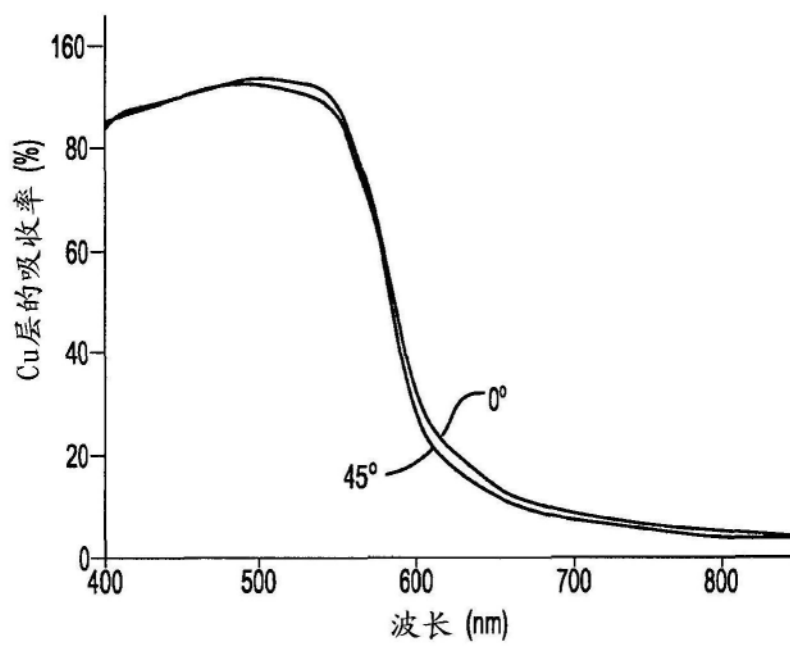


图8B

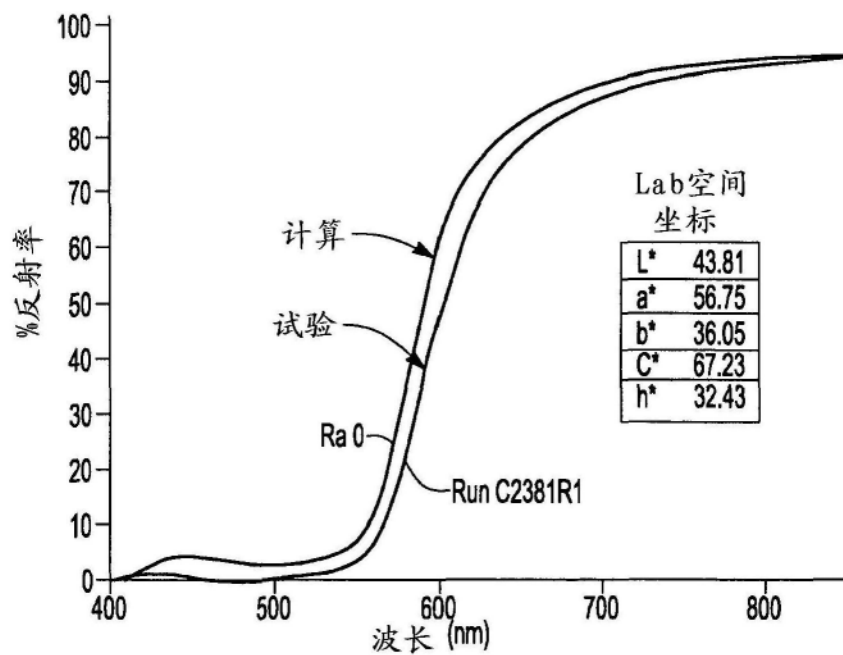


图9

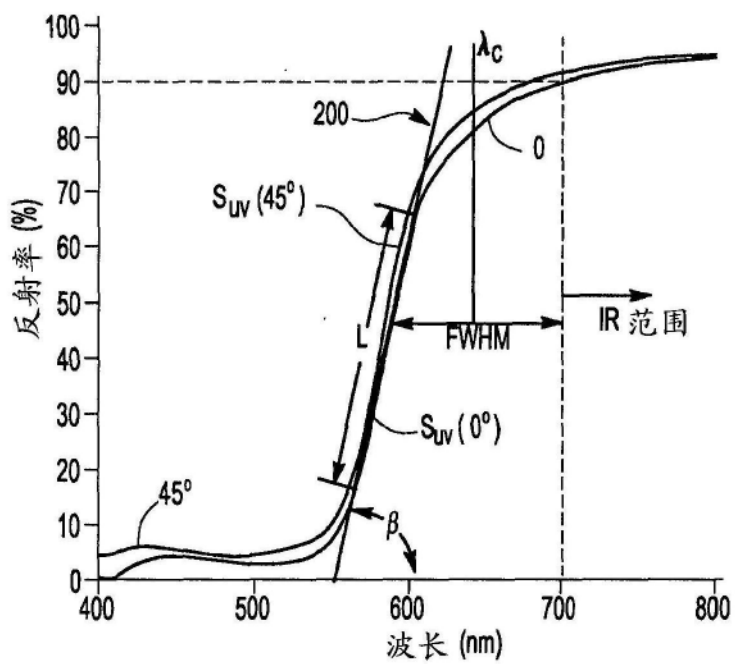


图10

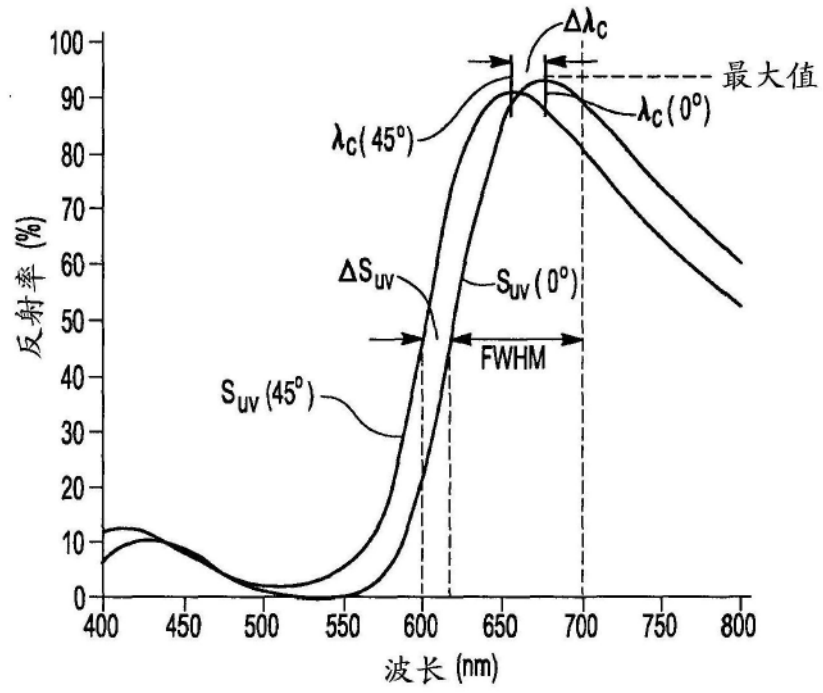


图11

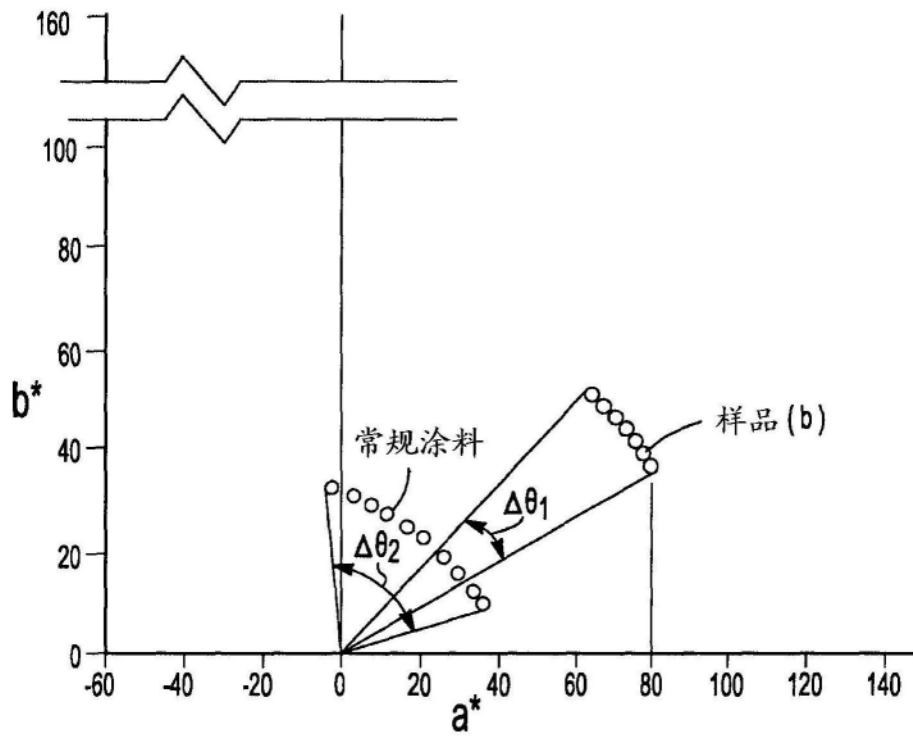


图12

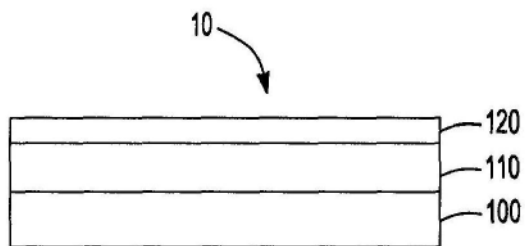


图13A

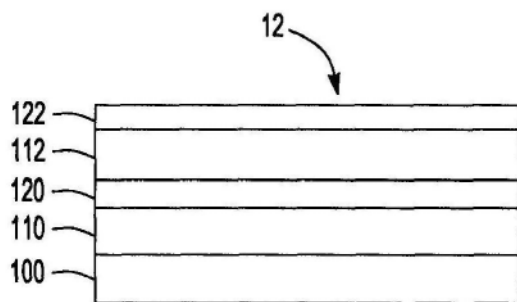


图13B

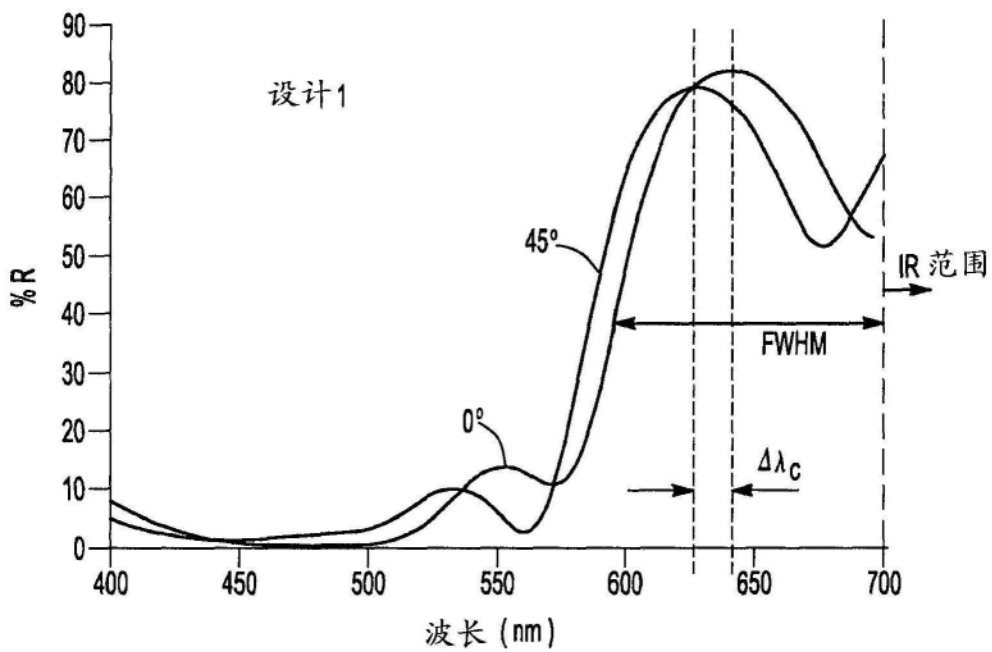


图14A



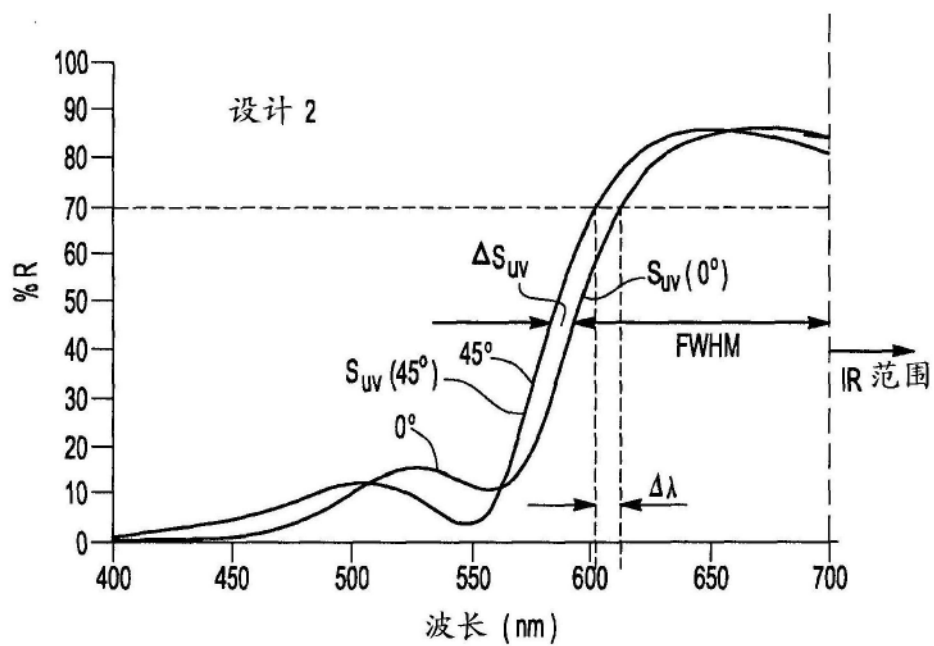


图14B

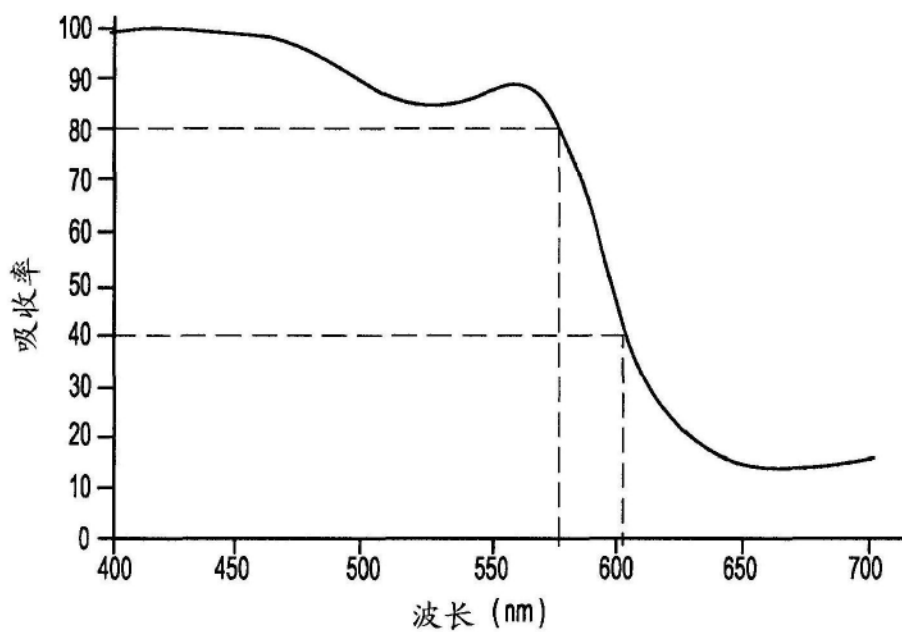


图15

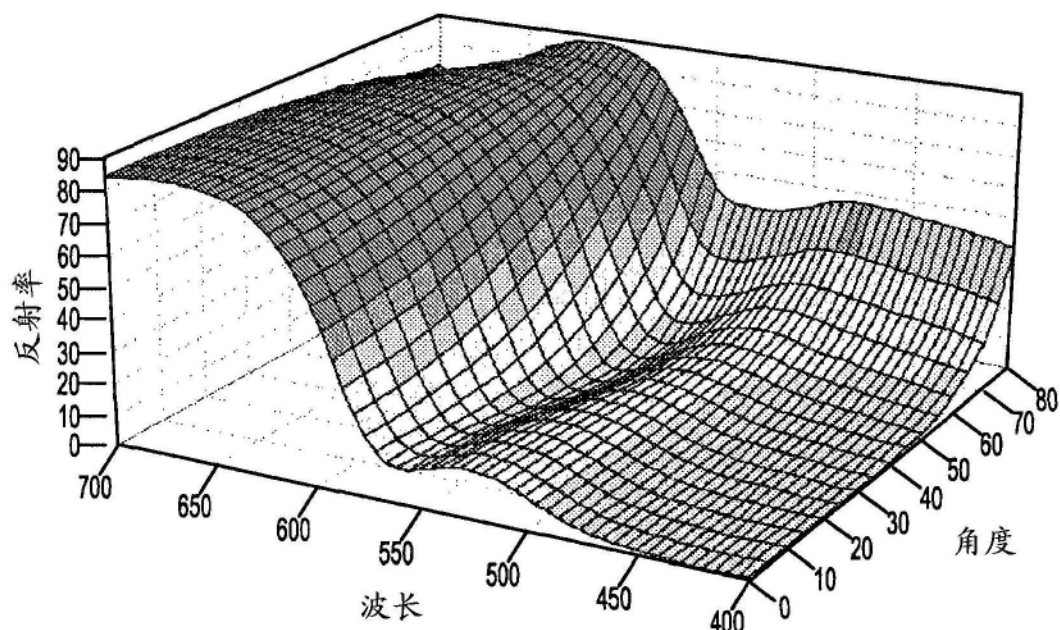


图16

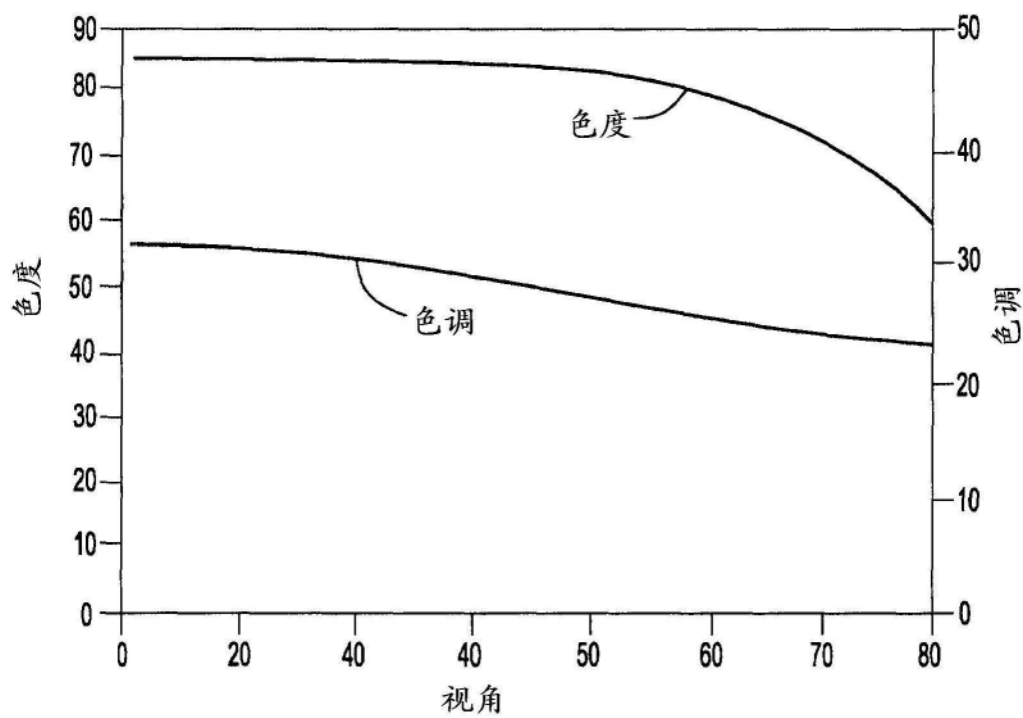


图17

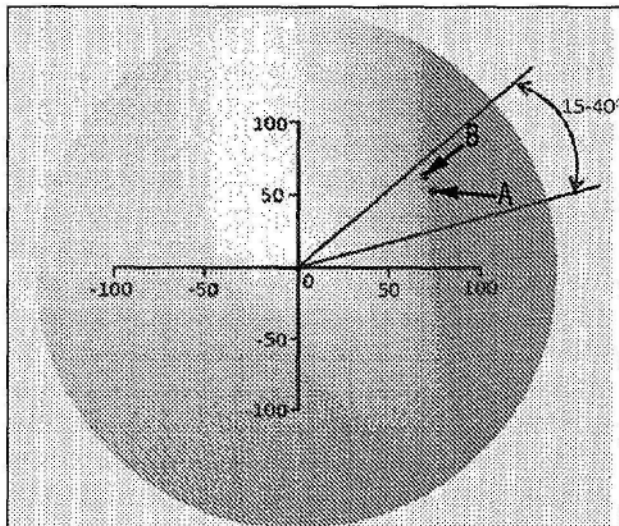


图 18

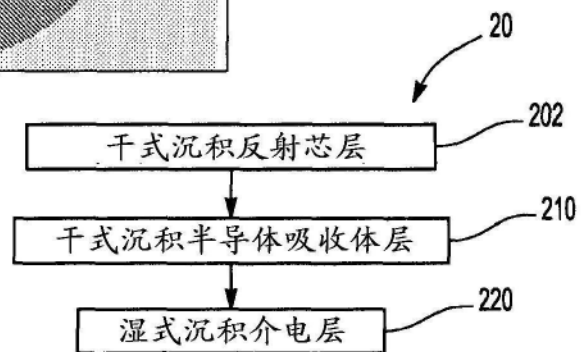


图 19