



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2016 110 192.3**

(22) Anmeldetag: **02.06.2016**

(43) Offenlegungstag: **12.01.2017**

(51) Int Cl.: **G02B 5/20 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:
14/793,117 **07.07.2015** **US**

(71) Anmelder:
**TOYOTA MOTOR ENGINEERING &
MANUFACTURING NORTH AMERICA, INC.,
Erlanger, Ky., US**

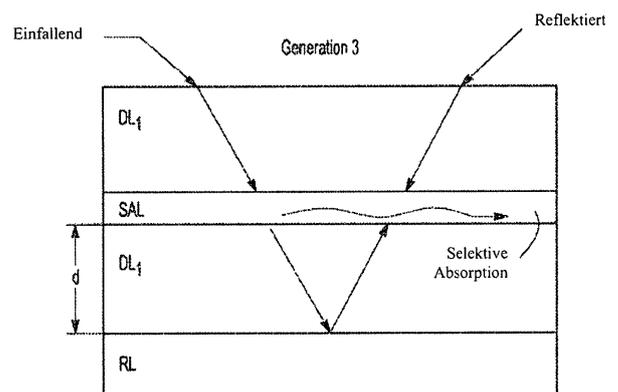
(74) Vertreter:
**KUHLEN & WACKER Patent- und
Rechtsanwaltsbüro, 85354 Freising, DE**

(72) Erfinder:
Banerjee, Debasish, Ann Arbor, Mich., US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Omnidirektionale rote strukturelle Farbe hoher Chroma mit Halbleiterabsorberschicht**

(57) Zusammenfassung: Pigment einer omnidirektionalen roten strukturellen Farbe hoher Chroma. Das Pigment einer omnidirektionalen strukturellen Farbe liegt in Form eines mehrschichtigen Stapels vor, der eine reflektierende Kernschicht, eine sich über der reflektierenden Kernschicht erstreckende Halbleiterabsorberschicht und eine sich über der Halbleiterabsorberschicht erstreckende dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex aufweist. Der mehrschichtige Stapel reflektiert ein einzelnes Band sichtbaren Lichts mit einem Farbton zwischen 0–40° und vorzugsweise zwischen 10–30° in einem a*b*-Lab-Farbdiagramm. Das einzelne Band sichtbaren Lichts besitzt eine Farbtonverschiebung von weniger als 30° in dem a*b*-Lab-Farbdiagramm, wenn es aus allen Winkeln zwischen 0–45° senkrecht zu einer äußeren Oberfläche des mehrschichtigen Stapels betrachtet wird.



Beschreibung

QUERVERWEIS AUF VERWANDTE ANMELDUNGEN

[0001] Die vorliegende Anmeldung ist eine „Continuation-in-part“ (CIP) der am 28. Januar 2015 eingereichten US-Patentanmeldung mit der Seriennummer 14/607,933, welche eine CIP der am 28. August 2014 eingereichten US-Patentanmeldung mit der Seriennummer 14/471,834 ist, welche wiederum eine CIP der am 15. August 2014 eingereichten US-Patentanmeldung mit der Seriennummer 14/460,511 ist, welche wiederum eine CIP der am 1. April 2014 eingereichten US-Patentanmeldung mit der Seriennummer 14/242,429 ist, welche wiederum eine CIP der am 23. Dezember 2013 eingereichten US-Patentanmeldung mit der Seriennummer 14/138,499 ist, welche wiederum eine CIP der am 6. Juni 2013 eingereichten US-Patentanmeldung mit der Seriennummer 13/913,402 ist, welche wiederum eine CIP der am 6. Februar 2013 eingereichten US-Patentanmeldung mit der Seriennummer 13/760,699 ist, welche wiederum eine CIP der am 10. August 2012 eingereichten 13/572,071 ist, die alle in ihrer Gesamtheit durch Inbezugnahme mit aufgenommen sind.

GEBIET DER ERFINDUNG

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft mehrschichtige Stapelstrukturen, welche eine rote Farbe hoher Chroma bzw. Buntheit mit einer minimalen oder nicht wahrnehmbaren Farbverschiebung aufweisen, wenn sie elektromagnetischer Breitbandstrahlung ausgesetzt sind und aus unterschiedlichen Winkeln betrachtet werden.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0003] Pigmente aus mehrschichtigen Strukturen sind bekannt. Darüber hinaus sind auch Pigmente bekannt, die eine omnidirektionale strukturelle Farbe hoher Chroma bzw. Buntheit aufweisen oder bereitstellen. Jedoch erfordern solche Pigmente aus dem Stand der Technik ganze 39 dünne Filmschichten, um gewünschte Farbeigenschaften zu erhalten.

[0004] Es versteht sich, dass die mit der Herstellung von dünn-schichtigen Mehrschichtpigmenten verbundenen Kosten proportional zur Anzahl der erforderlichen Schichten sind. Demzufolge können die Kosten im Zusammenhang mit der Herstellung von omnidirektionalen strukturellen Farben hoher Chroma unter Verwendung von mehrschichtigen Stapeln dielektrischer Materialien untragbar hoch sein. Deshalb wäre eine omnidirektionale strukturelle Farbe hoher Chroma wünschenswert, die eine minimale Anzahl von dünnen Filmschichten erfordert.

[0005] Zudem versteht sich, dass der Gestaltung von Pigmenten mit einer roten Farbe gegenüber Pigmenten anderer Farben, wie etwa blau, grün, etc., ein zusätzliches Hindernis entgegensteht. Insbesondere ist die Steuerung einer Winkelunabhängigkeit für rote Farbe schwierig, da dickere dielektrische Schichten erforderlich sind, was wiederum zu einer hoch-Harmonischen Gestaltung führt, das heißt, das Vorliegen der zweiten und möglicher dritter Harmonischen ist unvermeidlich. Auch ist der Farbtonraum der dunkelroten Farbe sehr eng. Demzufolge besitzt ein mehrschichtiger Stapel einer roten Farbe eine höhere Winkelvarianz.

[0006] Angesichts des Vorstehenden wäre ein Pigment einer roten omnidirektionalen strukturellen Farbe hoher Chroma mit einer minimalen Anzahl an Schichten wünschenswert.

KURZFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Vorgesehen ist ein Pigment einer omnidirektionalen roten strukturellen Farbe hoher Chroma. Das Pigment einer omnidirektionalen strukturellen Farbe liegt in Form eines mehrschichtigen Stapels vor, der eine reflektierende Kernschicht, eine sich über der reflektierenden Kernschicht erstreckende Halbleiterabsorberschicht und eine sich über der Halbleiterabsorberschicht erstreckende dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex aufweist. Der mehrschichtige Stapel reflektiert ein einzelnes Band sichtbaren Lichts mit einem Farbton zwischen 0–40° und vorzugsweise zwischen 10–30° in einem a*b*-Lab-Farbdiagramm. Darüber hinaus besitzt das einzelne Band sichtbaren Lichts eine Farbtonverschiebung von weniger als 30° im a*b*-Lab-Farbdiagramm, wenn es aus allen Winkeln zwischen 0–45° normal bzw. senkrecht zu einer äußeren Oberfläche des mehrschichtigen Stapels betrachtet wird, und stellt demzufolge eine für das menschliche Auge nicht wahrnehmbare Farbverschiebung bereit.

[0008] Die reflektierende Kernschicht besitzt eine Dicke zwischen 50 und einschließlich 200 Nanometern (nm) und kann aus einem reflektierenden Metall wie etwa Aluminium (Al), Silber (Ag), Platin (Pt), Zinn (Sn), Kombi-

nationen daraus und dergleichen hergestellt sein. Die reflektierende Kernschicht kann auch aus einem farbigen Metall wie etwa Gold (Au), Kupfer (Cu), Messing, Bronze und dergleichen hergestellt sein.

[0009] Die Halbleiterabsorberschicht kann eine Dicke zwischen 5 und einschließlich 500 nm besitzen und aus solchen Materialien wie etwa amorphem Silizium (Si), Germanium (Ge) und Kombinationen daraus hergestellt sein. Die Dicke der dielektrischen Schicht mit hohem Brechungsindex ist größer als eine Dicke von 0,1 Viertelwelle (QW) und kleiner oder gleich 4 QW für eine Zielwellenlänge, wobei die Zielwellenlänge einen vordefinierten Farbton innerhalb der 0–40° im a*b*-Lab-Farbdigramm besitzt. Die dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex kann aus einem dielektrischen Material wie etwa Zinksulfid (ZnS), Titandioxid (TiO₂), Hafniumoxid (HfO₂), Nioboxid (Nb₂O₅), Tantaloxid (Ta₂O₅) und Kombinationen daraus hergestellt sein.

[0010] Die reflektierende Kernschicht und die Halbleiterabsorberschicht können trocken abgeschiedene Schichten sein, wohingegen die dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex eine nass abgeschiedene Schicht sein kann. Darüber hinaus kann die reflektierende Kernschicht eine zentrale reflektierende Kernschicht sein und die Halbleiterabsorberschicht kann ein Paar von Halbleiterabsorberschichten sein, die sich über gegenüberliegende Seiten der zentralen reflektierenden Kernschicht erstrecken, d. h. die zentrale reflektierende Kernschicht ist sandwichartig zwischen dem Paar von Halbleiterabsorberschichten angeordnet. Ferner kann die dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex ein Paar von Schichten mit hohem Brechungsindex derart sein, dass die zentrale reflektierende Kernschicht und das Paar von Halbleiterabsorberschichten sandwichartig zwischen dem Paar von dielektrischen Schichten mit hohem Brechungsindex angeordnet sind.

[0011] Ein Verfahren zur Herstellung einer solchen omnidirektionalen roten strukturellen Farbe hoher Chroma beinhaltet die Fertigung des mehrschichtigen Stapels durch Trockenabscheidung der reflektierenden Kernschicht und Trockenabscheidung der sich über der reflektierenden Kernschicht erstreckenden Halbleiterabsorberschicht. Dann wird die sich über der Halbleiterabsorberschicht erstreckende dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex nass darauf abgeschieden. Auf diese Weise wird ein Hybridfertigungsverfahren zur Herstellung einer omnidirektionalen roten strukturellen Farbe hoher Chroma verwendet, die für Pigmente, Beschichtungen und dergleichen verwendbar ist.

KURZE BESCHREIBUNG DER FIGUREN

[0012] Fig. 1 ist eine schematische Darstellung eines mehrschichtigen Stapels einer omnidirektionalen strukturellen Farbe, der aus einer dielektrischen Schicht, einer selektiv absorbierenden Schicht (SAL) und einer Reflektorschicht hergestellt ist;

[0013] Fig. 2A ist eine schematische Darstellung eines elektrischen Feldpunktes von null oder nahe null innerhalb einer dielektrischen ZnS-Schicht, die elektromagnetischer Strahlung (EMR) mit einer Wellenlänge von 500 nm ausgesetzt ist;

[0014] Fig. 2B ist eine graphische Darstellung des Absolutwerts des elektrischen Feldes im Quadrat ($|E|^2$) über der Dicke der in Fig. 2A gezeigten dielektrischen ZnS-Schicht, wenn diese einer EMR mit Wellenlängen von 300, 400, 500, 600 und 700 nm ausgesetzt ist;

[0015] Fig. 3 ist eine schematische Darstellung einer dielektrischen Schicht, die sich über ein Substrat oder eine Reflektorschicht erstreckt und elektromagnetischer Strahlung mit einem Winkel θ relativ zu einer Normalenrichtung zu der äußeren Oberfläche der dielektrischen Schicht ausgesetzt ist;

[0016] Fig. 4 ist eine schematische Darstellung einer dielektrischen ZnS-Schicht mit einer Cr-Absorberschicht, die bei dem elektrischen Feldpunkt von null oder nahe null innerhalb der dielektrischen ZnS-Schicht für einfallende EMR mit einer Wellenlänge von 434 nm angeordnet ist;

[0017] Fig. 5 ist eine graphische Darstellung der prozentualen Reflexion über der reflektierten EMR-Wellenlänge für einen mehrschichtigen Stapel ohne eine Cr-Absorberschicht (z. B. Fig. 2A) und einen mehrschichtigen Stapel mit einer Cr-Absorberschicht (z. B. Fig. 4), welche weißem Licht ausgesetzt sind;

[0018] Fig. 6A ist eine graphische Darstellung von ersten Harmonischen (Grundschrwingungen) und zweiten Harmonischen (erste Oberschrwingungen), welche durch eine sich über einer Al-Reflektorschicht erstreckende dielektrische ZnS-Schicht bereitgestellt werden (z. B. Fig. 2A);

[0019] Fig. 6B ist eine graphische Darstellung der prozentualen Reflexion über der reflektierten EMR-Wellenlänge für einen mehrschichtigen Stapel mit einer dielektrischen ZnS-Schicht, die sich über einer Al-Reflektorschicht erstreckt, sowie außerdem einer Cr-Absorberschicht, die innerhalb der dielektrischen ZnS-Schicht derart angeordnet ist, dass die in Fig. 6A gezeigten zweiten Harmonischen absorbiert werden;

[0020] Fig. 6C ist eine graphische Darstellung der prozentualen Reflexion über der reflektierten EMR-Wellenlänge für einen mehrschichtigen Stapel mit einer dielektrischen ZnS-Schicht, die sich über einer Al-Reflektorschicht erstreckt, sowie außerdem einer Cr-Absorberschicht, die innerhalb der dielektrischen ZnS-Schicht derart angeordnet ist, dass die in Fig. 6A gezeigten ersten Harmonischen absorbiert werden;

[0021] Fig. 7A ist eine graphische Darstellung eines elektrischen Feldes im Quadrat über der Dicke der dielektrischen Schicht, welche die Winkelabhängigkeit des elektrischen Feldes einer Cr-Absorberschicht für eine Exposition gegenüber einfallendem Licht bei 0 und 45 Grad zeigt;

[0022] Fig. 7B ist eine graphische Darstellung der prozentualen Absorption durch eine Cr-Absorberschicht über der reflektierten EMR-Wellenlänge, wenn diese weißem Licht bei Winkeln von 0 und 45° relativ zur Normalen der äußeren Oberfläche ausgesetzt ist (wobei 0° die Normale zur Oberfläche ist);

[0023] Fig. 8A ist eine schematische Darstellung eines mehrschichtigen Stapels einer roten omnidirektionalen strukturellen Farbe gemäß einem hierin offenbarten Aspekt;

[0024] Fig. 8B ist eine graphische Darstellung der prozentualen Absorption der in Fig. 8A gezeigten Cu-Absorberschicht über der reflektierten EMR-Wellenlänge für eine Exposition des in Fig. 8A gezeigten mehrschichtigen Stapels gegenüber weißem Licht bei Einfallswinkeln von 0 und 45°;

[0025] Fig. 9 ist ein graphischer Vergleich zwischen Berechnungs-/Simulationsdaten und experimentellen Daten für die prozentuale Reflexion über der reflektierten EMR-Wellenlänge für einen Konzeptnachweis eines mehrschichtigen Stapels einer roten omnidirektionalen strukturellen Farbe, der weißem Licht bei einem Einfallswinkel von 0° ausgesetzt ist;

[0026] Fig. 10 ist eine graphische Darstellung der prozentualen Reflexion über der Wellenlänge für einen mehrschichtigen Stapel einer omnidirektionalen strukturellen Farbe gemäß einem hierin offenbarten Aspekt;

[0027] Fig. 11 ist eine graphische Darstellung der prozentualen Reflexion über der Wellenlänge für einen mehrschichtigen Stapel einer omnidirektionalen strukturellen Farbe gemäß einem hierin offenbarten Aspekt;

[0028] Fig. 12 ist eine graphische Darstellung eines Abschnitts eines a^*b^* -Farbdiagramms unter Verwendung des CIELAB-(Lab)-Farbraums, in dem die Chroma und die Farbtonverschiebung einer herkömmlichen Farbe und einer aus Pigmenten gemäß einem hierin offenbarten Aspekt hergestellten Farbe verglichen werden (Probe (b));

[0029] Fig. 13A ist eine schematische Darstellung eines mehrschichtigen Stapels einer roten omnidirektionalen strukturellen Farbe gemäß einem anderen hierin offenbarten Aspekt;

[0030] Fig. 13B ist eine schematische Darstellung eines mehrschichtigen Stapels einer roten omnidirektionalen strukturellen Farbe gemäß einem anderen hierin offenbarten Aspekt;

[0031] Fig. 14A ist eine graphische Darstellung der prozentualen Reflexion über der Wellenlänge für den in Fig. 13A gezeigten Aspekt;

[0032] Fig. 14B ist eine graphische Darstellung der prozentualen Reflexion über der Wellenlänge für den in Fig. 13B gezeigten Aspekt;

[0033] Fig. 15 ist eine graphische Darstellung der prozentualen Absorption über der Wellenlänge für den in Fig. 13A gezeigten Aspekt;

[0034] Fig. 16 ist eine graphische Darstellung der prozentualen Reflexion über der Wellenlänge über dem Betrachtungswinkel für den in Fig. 13A gezeigten Aspekt;

[0035] Fig. 17 ist eine graphische Darstellung der Chroma und des Farbtons über dem Betrachtungswinkel für den in Fig. 13A gezeigten Aspekt;

[0036] Fig. 18 ist eine graphische Darstellung einer durch die in den Fig. 13A und Fig. 13B gezeigten Aspekte reflektierten Farbe bezogen auf ein a^*b^* -Lab-Farbdiagramm; und

[0037] Fig. 19 ist eine schematische Darstellung eines Verfahrens zur Fertigung eines mehrschichtigen Stapels einer omnidirektionalen roten strukturellen Farbe gemäß einem hierin offenbarten Aspekt.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0038] Vorgesehen ist ein Pigment einer omnidirektionalen roten strukturellen Farbe hoher Chroma. Die omnidirektionale rote strukturelle Farbe hoher Chroma liegt in Form eines mehrschichtigen Stapels vor, der eine reflektierende Kernschicht, eine Halbleiterabsorberschicht und eine dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex aufweist. Die Halbleiterabsorberschicht erstreckt sich über der reflektierenden Kernschicht und ist in einigen Fällen unmittelbar in Anlage an der reflektierenden Kernschicht oder auf dieser angeordnet. Die dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex erstreckt sich über der Halbleiterabsorberschicht und befindet sich in einigen Fällen unmittelbar in Anlage an der Halbleiterabsorberschicht oder auf dieser. Der mehrschichtige Stapel kann ein symmetrischer Stapel sein, d. h. die reflektierende Kernschicht ist eine zentrale reflektierende Kernschicht, die durch ein Paar von Halbleiterabsorberschichten begrenzt wird, und das Paar von Halbleiterabsorberschichten wird durch ein Paar von dielektrischen Schichten mit hohem Brechungsindex begrenzt.

[0039] Der mehrschichtige Stapel reflektiert ein einzelnes Band sichtbaren Lichts, das eine rote Farbe mit einem Farbton zwischen $0-40^\circ$ und vorzugsweise zwischen $10-30^\circ$ in einem a^*b^* -Lab-Farbdiagramm besitzt. Darüber hinaus ist die Farbtonverschiebung des einzelnen Bandes sichtbaren Lichts kleiner als 30° , vorzugsweise kleiner als 20° und stärker bevorzugt kleiner als 10° im a^*b^* -Lab-Farbdiagramm, wenn der mehrschichtige Stapel aus allen Winkeln zwischen $0-45^\circ$ senkrecht zu einer äußeren Oberfläche davon betrachtet wird. Demzufolge kann die Farbtonverschiebung des einzelnen Bandes reflektierten sichtbaren Lichts innerhalb des Bereichs von $15-45^\circ$ im a^*b^* -Lab-Farbdiagramm liegen.

[0040] Die reflektierende Kernschicht kann eine trocken abgeschiedene Schicht mit einer Dicke zwischen 50 und einschließlich 200 nm sein. Der Begriff „trocken abgeschieden“ bezieht sich auf Trockenabscheidungs-techniken, wie etwa physikalische Gasphasenabscheidungs(PVD)-Techniken, einschließlich Elektronenstrahlabscheidung, Sputtern, chemische Gasphasenabscheidung (CVD), plasmagestützte CVD und dergleichen. In einigen Fällen ist die reflektierende Kernschicht aus einem reflektierenden Metall wie etwa Al, Ag, Pt, Sn, Cr, Kombinationen daraus und dergleichen hergestellt. In anderen Fällen ist die reflektierende Kernschicht aus einem farbigen Metall wie etwa Au, Cu, Messing, Bronze, Kombinationen daraus und dergleichen hergestellt. Es versteht sich, dass sich die Begriffe „Messing“ und „Bronze“ auf Kupfer-Zink-Legierungen bzw. Kupfer-Zinn-Legierungen beziehen, welche Fachleuten bekannt sind.

[0041] Die Halbleiterabsorberschicht kann auch eine trocken abgeschiedene Schicht sein, die auf der reflektierenden Kernschicht abgeschieden wird. Alternativ kann die reflektierende Kernschicht auf der Halbleiterabsorberschicht abgeschieden werden. Die Halbleiterabsorberschicht kann eine Dicke zwischen 5 und einschließlich 500 nm besitzen und kann aus einem Halbleitermaterial wie etwa amorphem Silizium, Germanium, Kombinationen daraus und dergleichen hergestellt sein.

[0042] Die dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex kann eine nass abgeschiedene Schicht sein, wobei sich der Begriff „hoher Brechungsindex“ auf einen Brechungsindex größer als 1,6 bezieht. Auch bezieht sich der Begriff „nass abgeschieden“ auf Nassabscheidetechniken wie etwa Sol-Gel-Techniken, Rotationsbeschichtungstechniken, nasschemische Abscheidetechniken und dergleichen. Die dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex besitzt eine Dicke D , die der Relation $0,1 \text{ QW} < D \leq 4 \text{ QW}$ gehorcht, wobei QW eine Viertelwellendicke für eine Zielwellenlänge ist, d. h. $\text{QW} = \lambda_t/4$, wobei λ_t eine reflektierte Zielwellenlänge oder gewünschte reflektierte Wellenlänge ist. Die Zielwellenlänge besitzt den vordefinierten Farbton innerhalb der $0-40^\circ$ und vorzugsweise zwischen $10-30^\circ$ im a^*b^* -Lab-Farbdiagramm. In einigen Fällen beträgt die Zielwellenlänge zwischen 600–700 Nanometern und die dielektrische Schicht ist aus einem dielektrischen Material wie etwa ZnS , TiO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Kombinationen daraus und dergleichen hergestellt.

[0043] Die Gesamtdicke des mehrschichtigen Stapels kann kleiner als 3 Mikrometer, vorzugsweise kleiner als 2 Mikrometer, stärker bevorzugt kleiner als 1,5 Mikrometer und noch stärker bevorzugt kleiner oder gleich 1,0 Mikrometer sein. Darüber hinaus kann der mehrschichtige Stapel kleiner oder gleich 9 Schichten insgesamt und

vorzugsweise kleiner oder gleich 7 Schichten insgesamt und stärker bevorzugt kleiner oder gleich 5 Schichten insgesamt besitzen.

[0044] Bezugnehmend auf **Fig. 1** ist eine Gestaltung gezeigt, in der eine untenliegende Reflektorschicht (RL) eine sich darüber erstreckende erste dielektrische Materialschicht DL_1 und eine sich über der DL_1 -Schicht erstreckende selektiv absorbierende Schicht SAL aufweist. Darüber hinaus kann eine weitere DL_1 -Schicht vorgesehen sein und sich über der selektiv absorbierenden Schicht erstrecken oder auch nicht. In der Figur ist auch eine Darstellung gezeigt, wonach die gesamte einfallende elektromagnetische Strahlung durch die mehrschichtige Struktur entweder reflektiert oder selektiv absorbiert wird.

[0045] Eine solche in **Fig. 1** veranschaulichte Gestaltung entspricht einem anderen Ansatz, der zur Gestaltung und Fertigung eines gewünschten mehrschichtigen Stapels verwendet wird. Insbesondere wird nachstehend eine Dicke eines Energiepunktes von null oder nahe null für eine dielektrische Schicht verwendet und erörtert.

[0046] Beispielsweise ist **Fig. 2A** eine schematische Darstellung einer dielektrischen ZnS-Schicht, die sich über einer Al-Reflektorkernschicht erstreckt. Die dielektrische ZnS-Schicht besitzt eine Gesamtdicke von 143 nm, und für einfallende elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von 500 nm liegt bei 77 nm ein Energiepunkt von null oder nahe null vor. Anders ausgedrückt, weist die dielektrische ZnS-Schicht in einem Abstand von 77 nm von der Al-Reflektorschicht für einfallende elektromagnetische Strahlung (EMR) mit einer Wellenlänge von 500 nm ein elektrisches Feld von null oder nahe null auf. Darüber hinaus sieht **Fig. 2B** eine graphische Darstellung des Energiefeldes über der dielektrischen ZnS-Schicht für eine Reihe von unterschiedlichen einfallenden EMR-Wellenlängen vor. Wie in dem Graphen gezeigt, besitzt die dielektrische Schicht bei einer Dicke von 77 nm ein elektrisches Feld von null für die Wellenlänge von 500 nm, jedoch für EMR-Wellenlängen von 300, 400, 600 und 700 nm ein von null verschiedenes elektrisches Feld bei der Dicke von 77 nm.

[0047] In Bezug auf die Berechnung eines elektrischen Feldpunktes von null oder nahe null veranschaulicht **Fig. 3** eine dielektrische Schicht **4** mit einer Gesamtdicke D' , einer inkrementellen Dicke d' und einem Brechungsindex n' auf einem Substrat oder einer Kernschicht **2** mit einem Brechungsindex n_s . Einfallendes Licht trifft auf der äußeren Oberfläche **5** der dielektrischen Schicht **4** mit einem Winkel θ relativ zu der Linie **6** auf, welche zu der äußeren Oberfläche **5** rechtwinklig ist, und wird von der äußeren Oberfläche **5** mit dem gleichen Winkel θ reflektiert. Einfallendes Licht wird durch die äußere Oberfläche **5** und in die dielektrische Schicht **4** mit einem Winkel θ_F relativ zu der Linie **6** übertragen und trifft mit einem Winkel θ_s auf der Oberfläche **3** der Substratschicht **2** auf.

[0048] Für eine einzelne dielektrische Schicht gilt $\theta_s = \theta_F$, und die Energie/das elektrische Feld (E) kann als $E(z)$ ausgedrückt werden, wenn $z = d$. Aus den Maxwell-Gleichungen kann das elektrische Feld für eine s-Polarisation ausgedrückt werden als:

$$\vec{E}(d) = \{u(z), 0, 0\} \exp(ikay)|_{z=d} \quad (1)$$

und für eine p-Polarisation als:

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

wobei $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ und λ eine zu reflektierende gewünschte Wellenlänge ist. Auch gilt $\alpha = n_s \sin \theta_s$, wobei s' dem Substrat in **Fig. 5** entspricht, und $\tilde{\epsilon}(z)$ die Dielektrizitätskonstante der Schicht als eine Funktion von z ist. Demzufolge gilt

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

für eine s-Polarisation und

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

für eine p-Polarisation.

[0049] Es versteht sich, dass eine Variation des elektrischen Feldes entlang der Z-Richtung der dielektrischen Schicht 4 durch Berechnen der unbekannt Parameter $u(z)$ und $v(z)$ geschätzt werden kann, wobei gezeigt werden kann, dass:

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

[0050] Normalerweise ist i die Quadratwurzel von -1 . Unter Verwendung der Grenzbedingungen $u|_{z=0} = 1$, $v|_{z=0} = q_s$ und der folgenden Relationen:

$$q_s = n_s \cos\theta_s \text{ für eine s-Polarisation} \quad (6)$$

$$q_s = n_s / \cos\theta_s \text{ für eine p-Polarisation} \quad (7)$$

$$q = n \cos\theta_F \text{ für eine s-Polarisation} \quad (8)$$

$$q = n / \cos\theta_F \text{ für eine p-Polarisation} \quad (9)$$

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

können $u(z)$ und $v(z)$ ausgedrückt werden als:

$$(u(z)|_{z=d} = u|_{z=0} \cos\varphi + v|_{z=0} (i/q \sin\varphi) = \cos\varphi + \frac{i q_s}{q} \sin\varphi \quad (11)$$

und

$$v(z)|_{z=d} = i q u|_{z=0} \sin\varphi + v|_{z=0} \cos\varphi = i q_s \sin\varphi + q_s \cos\varphi \quad (12)$$

[0051] Daher gilt:

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

für eine s-Polarisation mit $\varphi = k \cdot n \cdot d \cos(\theta_F)$, und:

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

gilt für eine p-Polarisation, wobei gilt:

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

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

und

$$q_s = \frac{n}{\cos\theta_F} \quad (17)$$

[0052] Somit gilt für eine einfache Situation, wobei $\theta_F = 0$ oder ein senkrechter Einfall, $\varphi = k \cdot n \cdot d$ und $\alpha = 0$:

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

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

was es ermöglicht, nach der Dicke ‚d‘ aufzulösen, d. h. der Position oder Stelle innerhalb der dielektrischen Schicht, an der das elektrische Feld null ist.

[0053] Bezugnehmend auf **Fig. 4** wurde die Gleichung 19 verwendet, um den elektrischen Feldpunkt von null oder nahe null in der in **Fig. 2A** gezeigten dielektrischen ZnS-Schicht zu berechnen, wenn diese einer EMR mit einer Wellenlänge von 434 nm ausgesetzt ist. Der elektrische Feldpunkt von null oder nahe null wurde als 70 nm berechnet (statt 77 nm für eine Wellenlänge von 500 nm). Darüber hinaus wurde bei der Dicke oder dem Abstand von 70 nm ausgehend von der Al-Reflektorkernschicht eine 15 nm dicke Cr-Absorberschicht eingefügt, um eine ZnS-Cr-Schnittstelle eines elektrischen Feldes von null oder nahe null zu ermöglichen. Eine derartige erfinderische Struktur erlaubt Licht mit einer Wellenlänge von 434 nm das Hindurchtreten durch die Cr-ZnS-Schnittstellen, absorbiert jedoch Licht mit einer anderen Wellenlänge als 434 nm. Anders ausgedrückt, besitzen die Cr-ZnS-Schnittstellen ein elektrisches Feld von null oder nahe null in Bezug auf Licht mit einer Wellenlänge von 434 nm, und somit gelangt Licht mit 434 nm durch die Schnittstellen. Die Cr-ZnS-Schnittstellen besitzen jedoch kein elektrisches Feld von null oder nahe null für Licht mit einer anderen Wellenlänge als 434 nm, und somit wird solches Licht von der Cr-Absorberschicht und/oder den Cr-ZnS-Schnittstellen absorbiert und nicht von der Al-Reflektorschicht reflektiert.

[0054] Es versteht sich, dass ein gewisser Prozentsatz von Licht innerhalb von +/-10 nm der gewünschten 434 nm durch die Cr-ZnS-Schnittstelle gelangen wird. Jedoch versteht sich auch, dass ein derart enges Band reflektierten Lichts, z. B. 434 +/- 10 nm, dennoch einem menschlichen Auge eine scharfe strukturelle Farbe zur Verfügung stellt.

[0055] Das Ergebnis der Cr-Absorberschicht in dem mehrschichtigen Stapel in **Fig. 4** ist in **Fig. 5** veranschaulicht, wo die prozentuale Reflexion über der reflektierten EMR-Wellenlänge gezeigt ist. Wie durch die gestrichelte Linie gezeigt, die der in **Fig. 4** gezeigten dielektrischen ZnS-Schicht ohne eine Cr-Absorberschicht entspricht, liegt bei etwa 400 nm ein enger Reflexionspeak vor, doch liegt ein viel breiterer Peak bei etwa 550+ nm vor. Darüber hinaus wird nach wie vor eine beträchtliche Menge Licht in dem Wellenlängenbereich von 500 nm reflektiert. Demzufolge liegt ein Doppel-Peak vor, der verhindert, dass der mehrschichtige Stapel eine strukturelle Farbe besitzt oder aufweist.

[0056] Dagegen entspricht die durchgehende Linie in **Fig. 5** der in **Fig. 4** gezeigten Struktur mit der vorhandenen Cr-Absorberschicht. Wie in der Figur gezeigt, liegt bei etwa 434 nm ein scharfer Peak vor, und für Wellenlängen größer als 434 nm wird durch die Cr-Absorberschicht ein starker Abfall der Reflexion bewirkt. Es versteht sich, dass der durch die durchgehende Linie dargestellte scharfe Peak visuell als eine scharfe/strukturelle Farbe erscheint. Auch veranschaulicht **Fig. 5**, wo die Breite eines Reflexionspeaks oder -bandes gemessen wird, d. h. die Breite des Bandes wird bei 50% Reflexion der maximal reflektierten Wellenlänge bestimmt, auch volle Halbwertsbreite (FWHM) genannt.

[0057] Bezüglich des omnidirektionalen Verhaltens der in **Fig. 4** gezeigten mehrschichtigen Struktur kann die Dicke der dielektrischen ZnS-Schicht derart gestaltet oder eingestellt sein, dass nur die ersten Harmonischen von reflektiertem Licht vorgesehen sind. Es versteht sich, dass dies für eine „blaue“ Farbe ausreicht, doch erfordert die Erzeugung einer „roten“ Farbe zusätzliche Erwägungen. Beispielsweise ist die Steuerung einer Winkelunabhängigkeit für rote Farbe schwierig, da dickere dielektrische Schichten erforderlich sind, was wiederum zu einer hoch-Harmonischen Gestaltung führt, d. h. das Vorliegen der zweiten und möglicher dritter Harmonischen ist unvermeidlich. Auch ist der Farbtonraum der dunkelroten Farbe sehr eng. Demzufolge besitzt ein mehrschichtiger Stapel einer roten Farbe eine höhere Winkelvarianz.

[0058] Um die höhere Winkelvarianz für rote Farbe zu überwinden, offenbart die vorliegende Anmeldung eine einzigartige und neuartige Gestaltung/Struktur, die eine rote Farbe ermöglicht, welche winkelunabhängig ist.

Beispielsweise veranschaulicht **Fig. 6A** eine dielektrische Schicht, die erste und zweite Harmonische für einfallendes weißes Licht aufweist, wenn eine äußere Oberfläche der dielektrischen Schicht aus 0 und 45° relativ zu der Normalen der äußeren Oberfläche betrachtet wird. Wie durch die graphische Darstellung gezeigt, wird durch die Dicke der dielektrischen Schicht eine niedrige Winkelabhängigkeit (kleines $\Delta\lambda_c$) vorgesehen, doch weist ein derartiger mehrschichtiger Stapel eine Kombination aus blauer Farbe (1. Harmonische) und roter Farbe (2. Harmonische) auf und ist somit nicht für eine gewünschte „ausschließlich rote“ Farbe geeignet. Daher wurde das Konzept/die Struktur der Verwendung einer Absorberschicht zum Absorbieren einer unerwünschten harmonischen Reihe entwickelt. **Fig. 6A** veranschaulicht auch ein Beispiel für die Lage der Reflexionsband-Mittelwellenlänge (λ_c) für einen gegebenen Reflexionspeak und die Verteilung oder Verschiebung der Mittelwellenlänge ($\Delta\lambda_c$), wenn die Probe aus 0 und 45° betrachtet wird.

[0059] Bezugnehmend auf **Fig. 6B** wird die in **Fig. 6A** gezeigte zweite Harmonische mit einer Cr-Absorberschicht bei der geeigneten Dicke der dielektrischen Schicht (z. B. 72 nm) absorbiert, und eine scharfe blaue Farbe wird bereitgestellt. Auch veranschaulicht **Fig. 6C**, dass durch Absorbieren der ersten Harmonischen mit dem Cr-Absorber bei einer anderen Dicke der dielektrischen Schicht (z. B. 125 nm) eine rote Farbe bereitgestellt wird. Jedoch veranschaulicht **Fig. 6C** auch, dass die Verwendung der Cr-Absorberschicht noch zu mehr als einer gewünschten Winkelabhängigkeit durch den mehrschichtigen Stapel führen kann, d. h. einem größeren $\Delta\lambda_c$ als gewünscht.

[0060] Es versteht sich, dass die relativ große Verschiebung von λ_c für die rote Farbe im Vergleich zur blauen Farbe dadurch bedingt ist, dass der Farbtonraum der dunkelroten Farbe sehr eng ist, und durch die Tatsache, dass die Cr-Absorberschicht Wellenlängen in Verbindung mit einem von null verschiedenen elektrischen Feld absorbiert, d. h. kein Licht absorbiert, wenn das elektrische Feld null oder nahe null ist. Demzufolge veranschaulicht **Fig. 7A**, dass der Null- oder Nicht-Null-Punkt für Lichtwellenlängen bei unterschiedlichen Einfallswinkeln unterschiedlich ist. Derartige Faktoren führen zu der in **Fig. 7B** gezeigten winkelabhängigen Absorption, d. h. der Differenz der 0°- und 45°-Absorptionskurven. Somit wird, um die Gestaltung des mehrschichtigen Stapels und die Winkelunabhängigkeitsleistung weiter zu verfeinern, eine Absorberschicht verwendet, die z. B. blaues Licht unabhängig davon absorbiert, ob das elektrische Feld null ist oder nicht.

[0061] Insbesondere zeigt **Fig. 8A** einen mehrschichtigen Stapel mit einer Cu-Absorberschicht anstelle einer Cr-Absorberschicht, die sich über einer dielektrischen ZnS-Schicht erstreckt. Die Ergebnisse der Verwendung einer derartigen „farbigen“ oder „selektiven“ Absorberschicht sind in **Fig. 8B** gezeigt, die eine viel „engere“ Gruppierung der 0°- und 45°-Absorptionslinien für den in **Fig. 8A** gezeigten mehrschichtigen Stapel aufzeigt. Demzufolge veranschaulicht ein Vergleich zwischen **Fig. 8B** und **Fig. 7B** die signifikante Verbesserung der Winkelunabhängigkeit der Absorption, wenn anstelle einer nicht-selektiven Absorberschicht eine selektive Absorberschicht verwendet wird.

[0062] Basierend auf dem Vorstehenden wurde eine Konzeptnachweis-Mehrschichtstapelstruktur entworfen und angefertigt. Darüber hinaus wurden Berechnungs/Simulationsergebnisse und tatsächliche experimentelle Daten für die Konzeptnachweisprobe verglichen. Insbesondere, und wie durch die graphische Darstellung in **Fig. 9** gezeigt, wurde eine scharfe rote Farbe erzeugt (Wellenlängen größer als 700 nm werden vom menschlichen Auge typischerweise nicht gesehen), und es wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Berechnung/Simulation und den aus der tatsächlichen Probe erhaltenen experimentellen Lichtdaten erhalten. Anders ausgedrückt, können Berechnungen/Simulationen verwendet werden und/oder werden verwendet, um die Ergebnisse von Mehrschichtstapelgestaltungen gemäß einer oder mehreren hierin offenbarten Ausführungsformen und/oder mehrschichtigen Stapeln aus dem Stand der Technik zu simulieren.

[0063] **Fig. 10** zeigt eine Darstellung der prozentualen Reflexion über der reflektierten EMR-Wellenlänge für eine andere Gestaltung eines omnidirektionalen Reflektors, wenn dieser weißem Licht mit Winkeln von 0 und 45° relativ zu der Normalen der äußeren Oberfläche des Reflektors ausgesetzt ist. Wie durch die Darstellung gezeigt, stellen beide Kurven von 0° und 45° eine sehr geringe Reflexion dar, z. B. kleiner als 10%, die durch den omnidirektionalen Reflektor für Wellenlängen kleiner als 550 nm vorgesehen wird. Jedoch sieht der Reflektor, wie durch die Kurven gezeigt, einen starken Anstieg der Reflexion bei Wellenlängen zwischen 560–570 nm vor und erreicht ein Maximum von etwa 90% bei 700 nm. Es versteht sich, dass der Abschnitt oder Bereich des Graphen auf der rechten Seite (IR-Seite) der Kurve den IR-Abschnitt des durch den Reflektor vorgesehenen Reflexionsbandes darstellt.

[0064] Der starke Anstieg der durch den omnidirektionalen Reflektor vorgesehenen Reflexion ist durch eine UV-seitige Grenze jeder Kurve gekennzeichnet, die sich von einem Abschnitt geringer Reflexion bei Wellenlängen unter 550 nm bis hin zu einem Abschnitt hoher Reflexion, z. B. > 70%, erstreckt. Ein linearer Abschnitt

200 der UV-seitigen Grenze ist in einem Winkel (β) größer als 60° relativ zu der x-Achse geneigt, besitzt eine Länge L von etwa 40 auf der Reflexionsachse und eine Neigung von 1,4. In einigen Fällen ist der lineare Abschnitt in einem Winkel größer als 70° relativ zu der x-Achse geneigt, während β in anderen Fällen größer als 75° ist. Auch besitzt das Reflexionsband eine sichtbare FWHM von weniger als 200 nm und in einigen Fällen eine sichtbare FWHM von weniger als 150 nm und in anderen Fällen eine sichtbare FWHM von weniger als 100 nm. Darüber hinaus ist die Mittelwellenlänge λ_c für das in **Fig. 10** veranschaulichte sichtbare Reflexionsband als die Wellenlänge mit gleichem Abstand zwischen der UV-seitigen Grenze des Reflexionsbandes und der IR-Grenze des IR-Spektrums bei der sichtbaren FWHM definiert.

[0065] Es versteht sich, dass sich der Begriff „sichtbare FWHM“ auf die Breite des Reflexionsbandes zwischen der UV-seitigen Grenze der Kurve und der Grenze des IR-Spektrum-Bereichs bezieht, über welche hinaus eine durch den omnidirektionalen Reflektor vorgesehene Reflexion für das menschliche Auge nicht sichtbar ist. Auf diese Weise verwenden die hierin offenbarten erfinderischen Gestaltungen und mehrschichtigen Stapel den nicht-sichtbaren IR-Abschnitt des elektromagnetischen Strahlungsspektrums, um eine scharfe oder strukturelle Farbe bereitzustellen. Anders ausgedrückt, nutzen die hierin offenbarten omnidirektionalen Reflektoren den nicht-sichtbaren IR-Abschnitt des elektromagnetischen Strahlungsspektrums, um ein enges Band reflektierten sichtbaren Lichts bereitzustellen, ungeachtet der Tatsache, dass die Reflektoren ein viel breiteres Band elektromagnetischer Strahlung reflektieren können, das sich in den IR-Bereich erstreckt.

[0066] Unter Bezugnahme auf **Fig. 11** ist eine Darstellung der prozentualen Reflexion über der Wellenlänge für eine andere siebenschichtige Gestaltung eines omnidirektionalen Reflektors gezeigt, wenn dieser weißem Licht bei Winkeln von 0 und 45° relativ zu der Oberfläche des Reflektors ausgesetzt ist. Darüber hinaus ist eine Definition oder Charakterisierung von omnidirektionalen Eigenschaften gezeigt, die durch hierin offenbarte omnidirektionale Reflektoren bereitgestellt werden. Insbesondere, und wenn das durch einen erfinderischen Reflektor bereitgestellte Reflexionsband ein Maximum besitzt, d. h. einen Peak wie in der Figur gezeigt, hat jede Kurve eine Mittelwellenlänge (λ_c), die als diejenige Wellenlänge definiert ist, die eine maximale Reflexion aufweist oder erfährt. Der Begriff maximal reflektierte Wellenlänge kann auch für λ_c verwendet werden.

[0067] Wie in **Fig. 11** gezeigt, erfolgt eine Verschiebung oder Verlagerung von λ_c , wenn eine äußere Oberfläche des omnidirektionalen Reflektors aus einem 45° -Winkel ($\lambda_c(45^\circ)$) betrachtet wird, z. B. wenn die äußere Oberfläche relativ zu einem auf die Oberfläche blickenden menschlichen Auge um 45° geneigt ist, im Vergleich zu dem Fall, dass die Oberfläche aus einem Winkel von 0° ($\lambda_c(0^\circ)$) betrachtet wird, d. h. senkrecht zu der Oberfläche. Diese Verschiebung von λ_c ($\Delta\lambda_c$) stellt ein Maß für die omnidirektionale Beschaffenheit des omnidirektionalen Reflektors bereit. Normalerweise wäre eine Verschiebung von null, d. h. überhaupt keine Verschiebung, ein perfekt omnidirektionaler Reflektor. Jedoch können hierin offenbarte omnidirektionale Reflektoren ein $\Delta\lambda_c$ von weniger als 50 nm bereitstellen, was dem menschlichen Auge so vorkommen mag, als ob sich die Farbe der Oberfläche des Reflektors nicht verändert hat, und somit ist der Reflektor praktisch gesehen omnidirektional. In einigen Fällen können hierin offenbarte omnidirektionale Reflektoren ein $\Delta\lambda_c$ von weniger als 40 nm bereitstellen, in anderen Fällen ein $\Delta\lambda_c$ von weniger als 30 nm und in wieder anderen Fällen ein $\Delta\lambda_c$ von weniger als 20 nm und in noch anderen Fällen ein $\Delta\lambda_c$ von weniger als 15 nm. Eine derartige Verschiebung von $\Delta\lambda_c$ lässt sich durch eine Darstellung der tatsächlichen Reflexion über der Wellenlänge für einen Reflektor bestimmen und/oder alternativ durch Modellieren des Reflektors, falls die Materialien und Schichtdicken bekannt sind.

[0068] Eine andere Definition oder Charakterisierung der omnidirektionalen Eigenschaften eines Reflektors kann durch die Verschiebung einer seitlichen Grenze für einen gegebenen Satz von Winkelreflexionsbändern bestimmt werden. Beispielsweise und bezugnehmend auf **Fig. 11** stellt eine Verschiebung oder Verlagerung einer UV-seitigen Grenze (ΔS_{UV}) für eine Reflexion von einem omnidirektionalen Reflektor, der aus 0° ($S_{UV}(0^\circ)$) betrachtet wird, im Vergleich zur UV-seitigen Grenze für eine Reflexion durch denselben Reflektor, der aus 45° ($S_{UV}(45^\circ)$) betrachtet wird, ein Maß für die omnidirektionale Beschaffenheit des omnidirektionalen Reflektors bereit. Es versteht sich, dass die Verschiebung der UV-seitigen Grenze (ΔS_{UV}) bei der sichtbaren FWHM gemessen wird und/oder werden kann.

[0069] Normalerweise würde eine Verschiebung von null, d. h. überhaupt keine Verschiebung ($\Delta S_{UV} = 0$ nm), einen perfekt omnidirektionalen Reflektor kennzeichnen. Jedoch können hierin offenbarte omnidirektionale Reflektoren ein ΔS_{UV} von weniger als 50 nm bereitstellen, was dem menschlichen Auge so vorkommen mag, als ob sich die Farbe der Oberfläche des Reflektors nicht verändert hat, und somit ist der Reflektor praktisch gesehen omnidirektional. In einigen Fällen können hierin offenbarte omnidirektionale Reflektoren ein ΔS_{UV} von weniger als 40 nm bereitstellen, in anderen Fällen ein ΔS_{UV} von weniger als 30 nm und in wieder anderen Fällen ein ΔS_{UV} von weniger als 20 nm und in noch anderen Fällen ein ΔS_{UV} von weniger als 15 nm. Eine derartige

Verschiebung von ΔS_{UV} kann durch eine Darstellung der tatsächlichen Reflexion über der Wellenlänge für einen Reflektor bestimmt werden und/oder alternativ durch Modellieren des Reflektors, falls die Materialien und Schichtdicken bekannt sind.

[0070] Die Verschiebung einer omnidirektionalen Reflexion kann auch durch eine geringe Farbtonverschiebung gemessen werden. Beispielsweise beträgt die Farbtonverschiebung von Pigmenten, die aus mehrschichtigen Stapeln gemäß einem hierin offenbarten Aspekt gefertigt sind, 30° oder weniger, wie in **Fig. 12** gezeigt (s. z. B. $\Delta\theta_1$), und in einigen Fällen beträgt die Farbtonverschiebung 25° oder weniger, bevorzugt weniger als 20° , stärker bevorzugt weniger als 15° und noch stärker bevorzugt weniger als 10° . Dagegen weisen herkömmliche Pigmente eine Farbtonverschiebung von 45° oder mehr auf (s. z. B. $\Delta\theta_2$). Es versteht sich, dass die mit 6,01 verbundene Farbtonverschiebung allgemein einer roten Farbe entspricht, doch ist die geringe Farbtonverschiebung für jede Farbe relevant, die durch ein hierin offenbartes Hybridpigment einer omnidirektionalen strukturellen Farbe reflektiert wird.

[0071] Eine schematische Darstellung eines omnidirektionalen mehrschichtigen Stapels gemäß einem anderen hierin offenbarten Aspekt ist in **Fig. 13A** mit Bezugszeichen **10** gezeigt. Der mehrschichtige Stapel **10** besitzt eine erste Schicht **110** und eine zweite Schicht **120**. Eine optionale Reflektorschicht **100** kann beinhaltet sein. Beispielhafte Materialien für die Reflektorschicht **100**, mitunter als eine Reflektorkernschicht bezeichnet, können Al, Ag, Pt, Cr, Cu, Zn, Au, Sn und Legierungen hieraus beinhalten, sind jedoch nicht auf diese beschränkt. Demzufolge kann die Reflektorschicht **100** eine metallische Reflektorschicht sein, muss jedoch nicht. Darüber hinaus liegen beispielhafte Dicken für die Kernreflektorschicht im Bereich zwischen 30 und 200 nm.

[0072] Ein symmetrisches Paar von Schichten kann sich auf einer der Reflektorschicht **100** gegenüberliegenden Seite befinden, d. h. die Reflektorschicht **100** kann eine weitere erste Schicht aufweisen, die gegenüberliegend zu der ersten Schicht **110** derart angeordnet ist, dass die Reflektorschicht **100** sandwichartig zwischen einem Paar von ersten Schichten angeordnet ist. Darüber hinaus kann eine weitere zweite Schicht **120** gegenüberliegend zu der Reflektorschicht **100** derart angeordnet sein, dass eine fünfschichtige Struktur bereitgestellt wird. Daher sollte verstanden werden, dass die Erörterung der hierin vorgesehenen mehrschichtigen Stapel auch die Möglichkeit einer Spiegelstruktur in Bezug auf eine oder mehrere zentrale Schichten beinhaltet. Demzufolge kann **Fig. 13A** zur Veranschaulichung einer Hälfte eines fünfschichtigen Mehrschichtstapels dienen.

[0073] Im Unterschied zu den oben erörterten Aspekten kann die erste Schicht **110** eine Absorberschicht sein, z. B. eine Halbleiterabsorberschicht mit einer Dicke zwischen 5 und einschließlich 500 nm. Die Halbleiterabsorberschicht **110** kann aus amorphem Si oder Ge hergestellt sein und kann elektromagnetische Strahlung wie in **Fig. 14A** veranschaulicht derart absorbieren, dass Wellenlängen von weniger als im Allgemeinen 550–575 nm eine Reflexion von weniger als 15–20% besitzen. Die zweite Schicht **120** kann eine dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex mit einer Dicke sein, die die Reflexion von Wellenlängen größer als im Allgemeinen 575–600 nm ermöglicht, welche einem Farbton zwischen $0-40^\circ$ und vorzugsweise zwischen $10-30^\circ$ im a^*b^* -Lab-Farbraumdiagramm entsprechen. Darüber hinaus ist die Chroma für das Reflexionsband sichtbaren Lichts größer als 70, vorzugsweise größer als 80 und stärker bevorzugt größer oder gleich 90. Das Reflexionsspektrum eines derartigen in **Fig. 13A** gezeigten mehrschichtigen Stapels mit in nachstehender Tabelle 1 aufgeführten Dicken ist in **Fig. 14A** veranschaulichend für Betrachtungswinkel von 0° und 45° gezeigt. Wie in der Figur gezeigt, beträgt die Verschiebung der Mittelwellenlänge weniger als 50 nm, vorzugsweise weniger als 30 nm und noch stärker bevorzugt weniger als 20 nm. Darüber hinaus versteht sich, dass auch die UV-Seite des Reflexionsbandes eine sehr geringe Verschiebung besitzt. In Kombination mit der Breite des Bandes im sichtbaren Spektrum entspricht die Verschiebung des Reflexionsbandes zwischen Winkeln von 0 und 45° einer für das menschliche Auge nicht wahrnehmbaren Farbveränderung.

Tabelle 1

Schicht	Material	Dicke (nm)
100	Al	80
110	amorphes Si	300
120	ZnS oder TiO ₂	44

[0074] Ein anderer Aspekt einer omnidirektionalen roten strukturellen Farbe hoher Chroma in Form eines mehrschichtigen Stapels ist in **Fig. 13B** mit Bezugszeichen **12** gezeigt. Der Aspekt **12** ähnelt dem in **Fig. 13A** gezeigten Aspekt **10** mit Ausnahme einer zusätzlichen Absorberschicht **112**, die sich über der dielektrischen

Schicht **120** mit hohem Brechungsindex erstreckt, und einer zusätzlichen dielektrischen Schicht **122** mit hohem Brechungsindex, die sich über der zweiten Absorberschicht **112** erstreckt. Die Absorberschicht **112** kann gleich oder verschieden von der Absorberschicht **110** sein, d. h. die Schicht **112** kann aus amorphem Si, Ge, etc. hergestellt sein. Auch kann die zweite dielektrische Schicht **122** gleich oder verschieden von der ersten dielektrischen Schicht **120** sein. Es versteht sich, dass **Fig. 13B** der Veranschaulichung einer Hälfte eines 9-schichtigen Stapels dienen kann, wobei die Reflektorschicht **100** eine zentrale oder Kern-Reflektorschicht ist, welche sandwichartig zwischen den in der Figur gezeigten Schichten **110**, **120**, **112**, **122** und einer dazu gegenüberliegend angeordneten Gruppe von Schichten **110**, **120**, **112**, **122** angeordnet ist.

[0075] Ein Reflexionsspektrum des in **Fig. 13B** gezeigten mehrschichtigen Stapels mit in nachstehender Tabelle 2 gezeigten Schichtdicken ist in **Fig. 14B** gezeigt. Wie in dieser Figur gezeigt, ist die Verschiebung der Wellenlänge zwischen Betrachtungswinkeln von 0 und 45° senkrecht zu einer äußeren Oberfläche des mehrschichtigen Stapels, für den eine Reflexion von 70% gezeigt ist, relativ gering. Beispielsweise kann die Verschiebung der Wellenlänge weniger als 50 nm, vorzugsweise weniger als 30 nm und stärker bevorzugt weniger als 20 nm betragen. Erneut erfolgt diese Verschiebung im sichtbaren Spektrum als eine für das menschliche Auge nicht wahrnehmbare Farbverschiebung. Alternativ werden die omnidirektionalen Eigenschaften durch die in der Figur gezeigte geringe oder kleine Verschiebung der UV-seitigen Grenze des Reflexionsspektrums (ΔS_{UV}) gezeigt oder beschrieben.

Tabelle 2

Schicht	Material	Dicke (nm)
100	Al	80
110	amorphes Si	155
120	ZnS oder TiO ₂	35

[0076] **Fig. 15** zeigt eine Absorption über der Wellenlänge für die in **Fig. 13A** gezeigte Gestaltung. Wie in dieser Figur gezeigt, absorbiert der mehrschichtige Stapel **10** über 80% des sichtbaren Lichtspektrums für Wellenlängen von bis zu etwa 550 nm. Darüber hinaus absorbiert der Aspekt **10** mehr als 40% aller Wellenlängen von bis zu 600 nm.

[0077] Demzufolge stellt eine Kombination aus der absorbierenden Schicht **110** und der dielektrischen Schicht **120** ein sichtbares Reflexionsband mit einem Farbton zwischen 0–40° und vorzugsweise zwischen 10–30° im a*b*-Lab-Farbraum, d. h. reflektierte Wellenlängen im roten Farbspektrum, bereit.

[0078] Eine graphische Darstellung für den Aspekt **10** ist in **Fig. 16** in Abhängigkeit von prozentualer Reflexion, reflektierter Wellenlänge und Betrachtungswinkel gezeigt. Wie in diesem 3D-Konturdiagramm gezeigt, ist die Reflexion sehr gering, d. h. weniger als 20% für Wellenlängen zwischen 400–550–575 nm und Betrachtungswinkel zwischen 0–45–50°. Jedoch liegt bei einer Wellenlänge von etwa 600 nm ein starker Anstieg der prozentualen Reflexion vor.

[0079] Eine andere Methode oder Technik zum Beschreiben der omnidirektionalen Eigenschaften der hierin offenbarten erfinderischen Mehrschichtstapel ist eine Darstellung der Chroma und des Farbtons über dem Betrachtungswinkel, wie in **Fig. 17** gezeigt. **Fig. 17** veranschaulicht die Reflexionseigenschaften des in **Fig. 13A** gezeigten Aspekts, bei dem der Farbton für Winkel zwischen 0 und 45° zwischen 20–30 beträgt und eine Veränderung oder Verschiebung von weniger als 10° besitzt. Darüber hinaus beträgt die Chroma zwischen 80–90 für alle Betrachtungswinkel zwischen 0–45°, wenn die Chroma (C^*) als $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$ definiert ist, wobei a^* und b^* die Koordinaten im Lab-Farbraum oder -diagramm für die durch einen mehrschichtigen Stapel reflektierte Farbe sind, wenn dieser elektromagnetischer Breitbandstrahlung, z. B. weißem Licht, ausgesetzt ist.

[0080] **Fig. 18** zeigt oder stellt den Farbton der in den **Fig. 13A** (mit ‚A‘ gekennzeichnet) und **Fig. 13B** (mit ‚B‘ gekennzeichnet) gezeigten Aspekte in einem a*b*-Lab-Farbraumdiagramm dar. In dem Diagramm ist auch der Bereich zwischen 15–40° gezeigt. Es versteht sich, dass diese beiden Punkte für einen Betrachtungswinkel von 0° bezogen auf die Normale einer äußeren Oberfläche der mehrschichtigen Stapel veranschaulicht sind. Darüber hinaus versteht sich, dass sich der Farbton für die in den **Fig. 13A** und **Fig. 13B** gezeigten Aspekte zwischen Betrachtungswinkeln von 0–45° nicht aus dem Farbtonbereich von 15–40° herausbewegt. Anders ausgedrückt, zeigen die Aspekte eine geringe Farbtonverschiebung, beispielsweise weniger als 30°, vorzugsweise weniger als 20° und noch stärker bevorzugt weniger als 10°. Es versteht sich noch dazu, dass die in

den **Fig. 13A** und **Fig. 13B** gezeigten Aspekte auch derart gestaltet sein können, dass ein einzelnes Band sichtbaren Lichts mit einem Farbton zwischen 0–40° vorgesehen ist und in **Fig. 18** eingezeichnet werden kann, und zwar vorzugsweise ein einzelnes Band sichtbaren Lichts mit einem Farbton zwischen 10–30°.

[0081] Bezugnehmend auf **Fig. 19** ist ein Verfahren zur Fertigung einer omnidirektionalen roten strukturellen Farbe hoher Chroma allgemein mit Bezugszeichen **20** gezeigt. Das Verfahren **20** beinhaltet Trockenabscheiden einer reflektierenden Kernschicht in Schritt **202**, gefolgt von Trockenabscheiden einer Halbleiterabsorberschicht auf der trocken abgeschiedenen reflektierenden Kernschicht in Schritt **210**. Danach wird in Schritt **220** eine dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex auf der trocken abgeschiedenen Halbleiterabsorberschicht nass abgeschieden. Es versteht sich, dass die Schritte **210** und **220** wiederholt werden können, um auf der trocken abgeschiedenen reflektierenden Kernschicht zusätzliche Schichten zu erzeugen. Darüber hinaus kann die trocken abgeschiedene reflektierende Kernschicht auf der Halbleiterabsorberschicht abgeschieden werden, genau wie die nass abgeschiedene dielektrische Schicht.

[0082] Eine nicht erschöpfende Aufstellung von Materialien, aus denen die trocken abgeschiedenen dielektrischen n_h -Schichten hergestellt sein können, ist in nachstehender Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

Materialien mit Brechungsindex (sichtbarer Bereich)			Materialien mit Brechungsindex (sichtbarer Bereich)	
Material	Brechungsindex		Material	Brechungsindex
Germanium (Ge)	4,0–5,0		Chrom (Cr)	3,0
Tellurium (Te)	4,6		Zinnsulfid (SnS)	2,6
Galliumantimonid (GaSb)	4,5–5,0		niedrigporöses Si	2,56
Indiumarsenid (InAs)	4,0		Chalkogenidglas	2,6
Silizium (Si)	3,7		Ceroxid (CeO ₂)	2,53
Indiumphosphat (InP)	3,5		Wolfram (W)	2,5
Galliumarsenat (GaAs)	3,53		Galliumnitrid (GaN)	2,5
Galliumphosphat (GaP)	3,31		Mangan (Mn)	2,5
Vanadium (V)	3		Nioboxid (Nb ₂ O ₃)	2,4
Arsenselenid (As ₂ Se ₃)	2,8		Zinktellurid (ZnTe)	3,0
CuAlSe ₂	2,75		Chalkogenidglas + Ag	3,0
Zinkselenid (ZnSe)	2,5–2,6		Zinksulfid (ZnS)	2,5–3,0
Titandioxid (TiO ₂) – Sol-Gel	2,36		Titandioxid (TiO ₂) – im Vakuum abgeschieden	2,43
SnO ₂	2,0		Hafniumoxid (HfO ₂)	2,0
Zinksulfid (ZnS)	2,3 + i(0,015)		Nioboxid (Nb ₂ O ₅)	2,1
Titannitrid (TiN)	1,5 + i(2,0)		Aluminium (Al)	2,0 + i(15)
Chrom (Cr)	2,5 + i(2,5)		Siliziumnitrid (SiN)	2,1
Niobpentoxid (Nb ₂ O ₅)	2,4		Zirkonoxid (ZrO ₂)	2,36
Hafniumoxid (HfO ₂)	1,9–2,0			

[0083] Die obigen Beispiele und Aspekte dienen lediglich Veranschaulichungszwecken, und Veränderungen, Modifikationen und dergleichen erschließen sich Fachleuten und fallen noch in den Schutzbereich der Erfindung. Demzufolge wird der Schutzbereich der Erfindung durch die Ansprüche und alle Äquivalente davon definiert.

Patentansprüche

1. Omnidirektionale rote strukturelle Farbe hoher Chroma, umfassend:
einen mehrschichtigen Stapel mit:
einer reflektierenden Kernschicht;
einer sich über der reflektierenden Kernschicht erstreckenden Halbleiterabsorberschicht; und
einer sich über der Halbleiterabsorberschicht erstreckenden dielektrischen Schicht mit hohem Brechungsindex;
wobei der mehrschichtige Stapel ein einzelnes Band sichtbaren Lichts mit einem Farbton zwischen 0–40° in einem a*b*-Lab-Farbdiagramm reflektiert, wobei das einzelne Band sichtbaren Lichts eine Farbtonverschiebung innerhalb der 0–40° in dem a*b*-Lab-Farbdiagramm besitzt, wenn es aus allen Winkeln zwischen 0–45° senkrecht zu einer äußeren Oberfläche des mehrschichtigen Stapels betrachtet wird.
2. Omnidirektionale rote strukturelle Farbe hoher Chroma nach Anspruch 1, wobei der Farbton zwischen 10–30° liegt und die Farbtonverschiebung innerhalb der 10–30° in dem a*b*-Lab-Farbdiagramm liegt.
3. Omnidirektionale rote strukturelle Farbe hoher Chroma nach Anspruch 1, wobei die reflektierende Kernschicht eine Dicke zwischen 50 und einschließlich 200 Nanometern besitzt.
4. Omnidirektionale rote strukturelle Farbe hoher Chroma nach Anspruch 3, wobei die reflektierende Kernschicht aus einem reflektierenden Metall hergestellt ist, das aus der Gruppe bestehend aus Al, Ag, Pt, Sn, Cr und Kombinationen daraus ausgewählt ist.
5. Omnidirektionale rote strukturelle Farbe hoher Chroma nach Anspruch 3, wobei die reflektierende Kernschicht aus einem farbigen Metall hergestellt ist, das aus der Gruppe bestehend aus Au, Cu, Messing, Bronze und Kombinationen daraus ausgewählt ist.
6. Omnidirektionale rote strukturelle Farbe hoher Chroma nach Anspruch 3, wobei die Halbleiterabsorberschicht eine Dicke zwischen 5 und einschließlich 500 Nanometern besitzt und aus der Gruppe bestehend aus amorphem Si, Ge und Kombinationen daraus hergestellt ist.
7. Omnidirektionale rote strukturelle Farbe hoher Chroma nach Anspruch 6, wobei die dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex eine Dicke D besitzt, die der Relation $0,1 \text{ QW} < D \leq 4 \text{ QW}$ gehorcht, wobei QW eine Viertelwellendicke für eine Zielwellenlänge ist, wobei die Zielwellenlänge einen vordefinierten Farbton innerhalb der 0–40° in dem a*b*-Lab-Farbdiagramm besitzt.
8. Omnidirektionale rote strukturelle Farbe hoher Chroma nach Anspruch 7, wobei die dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex aus einem dielektrischen Material hergestellt ist, das aus der Gruppe bestehend aus ZnS, TiO₂, HfO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅ und Kombinationen daraus ausgewählt ist.
9. Omnidirektionale rote strukturelle Farbe hoher Chroma nach Anspruch 8, wobei die reflektierende Kernschicht eine zentrale reflektierende Kernschicht ist und die Halbleiterabsorberschicht ein Paar von Halbleiterabsorberschichten ist, die sich über gegenüberliegende Seiten der zentralen reflektierenden Kernschicht erstrecken, wobei die zentrale reflektierende Kernschicht sandwichartig zwischen dem Paar von Halbleiterabsorberschichten angeordnet ist.
10. Omnidirektionale rote strukturelle Farbe hoher Chroma nach Anspruch 9, wobei die dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex ein Paar von dielektrischen Schichten mit hohem Brechungsindex ist, wobei die zentrale reflektierende Kernschicht und das Paar von Halbleiterabsorberschichten sandwichartig zwischen dem Paar von dielektrischen Schichten mit hohem Brechungsindex angeordnet sind.
11. Verfahren zur Herstellung einer omnidirektionalen roten strukturellen Farbe hoher Chroma, wobei das Verfahren umfasst:
Fertigen eines mehrschichtigen Stapels durch:
Trockenabscheiden einer reflektierenden Kernschicht;
Trockenabscheiden einer sich über der reflektierenden Kernschicht erstreckenden Halbleiterabsorberschicht;
und
Nassabscheiden einer sich über der Halbleiterabsorberschicht erstreckenden dielektrischen Schicht mit hohem Brechungsindex;
wobei der mehrschichtige Stapel sichtbares Licht mit einem Farbton zwischen 15–40° in einem a*b*-Lab-Farbdiagramm reflektiert und eine Farbtonverschiebung innerhalb der 15–40° in dem a*b*-Lab-Farbdiagramm be-

sitzt, wenn er aus allen Winkeln zwischen $0-45^\circ$ senkrecht zu einer äußeren Oberfläche des mehrschichtigen Stapels betrachtet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der Farbton zwischen $10-30^\circ$ liegt und die Farbtonverschiebung innerhalb der $10-30^\circ$ in dem a^*b^* -Lab-Farbdiagramm liegt.

13. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die reflektierende Kernschicht eine Dicke zwischen 50 und einschließlich 200 Nanometern besitzt und aus einem reflektierenden Metall hergestellt ist, das aus der Gruppe bestehend aus Al, Ag, Pt, Sn und Kombinationen daraus ausgewählt ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die reflektierende Kernschicht aus einem farbigen Metall hergestellt ist, das aus der Gruppe bestehend aus Au, Cu, Messing, Bronze und Kombinationen daraus ausgewählt ist.

15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Halbleiterabsorberschicht eine Dicke zwischen 5 und einschließlich 500 Nanometern besitzt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Halbleiterabsorberschicht aus der Gruppe bestehend aus amorphem Si, Ge und Kombinationen daraus hergestellt ist.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex eine Dicke D besitzt, die der Relation $0,1 \text{ QW} < D \leq 4 \text{ QW}$ gehorcht, wobei QW eine Viertelwellendicke für eine Zielwellenlänge ist, wobei die Zielwellenlänge einen vordefinierten Farbton innerhalb der $15-40^\circ$ in dem a^*b^* -Lab-Farbdiagramm besitzt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex aus einem dielektrischen Material hergestellt ist, das aus der Gruppe bestehend aus ZnS , TiO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 und Kombinationen daraus ausgewählt ist.

19. Verfahren nach Anspruch 18, ferner beinhaltend Trockenabscheiden eines Paares von Halbleiterabsorberschichten auf gegenüberliegenden Seiten der reflektierenden Kernschicht, wobei die reflektierende Kernschicht sandwichartig zwischen dem Paar von trocken abgeschiedenen Halbleiterabsorberschichten angeordnet ist.

20. Verfahren nach Anspruch 19, ferner beinhaltend Nassabscheiden eines Paares von dielektrischen Schichten mit hohem Brechungsindex, wobei das Paar von trocken abgeschiedenen Halbleiterabsorberschichten sandwichartig zwischen dem Paar von nass abgeschiedenen dielektrischen Schichten mit hohem Brechungsindex angeordnet ist.

Es folgen 11 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

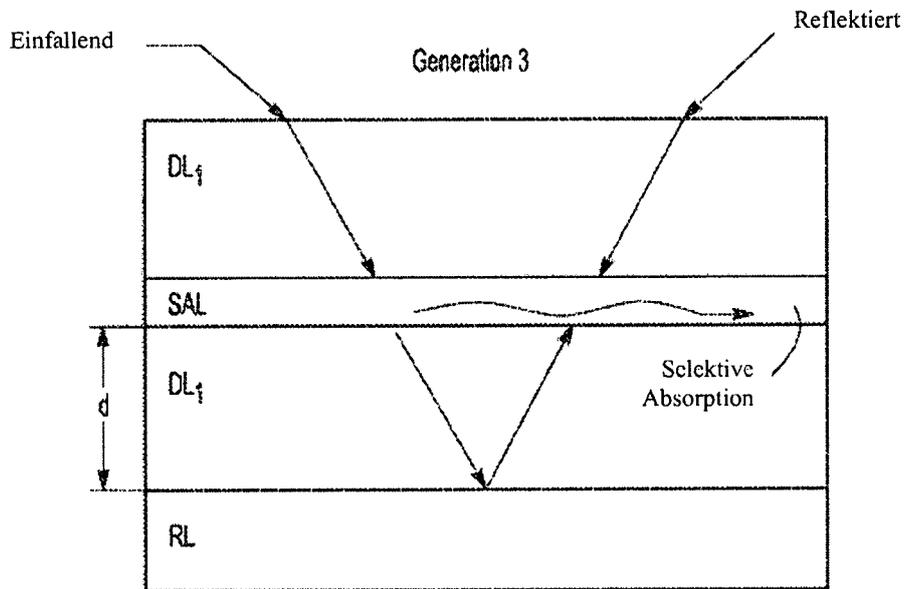


Fig. 2A

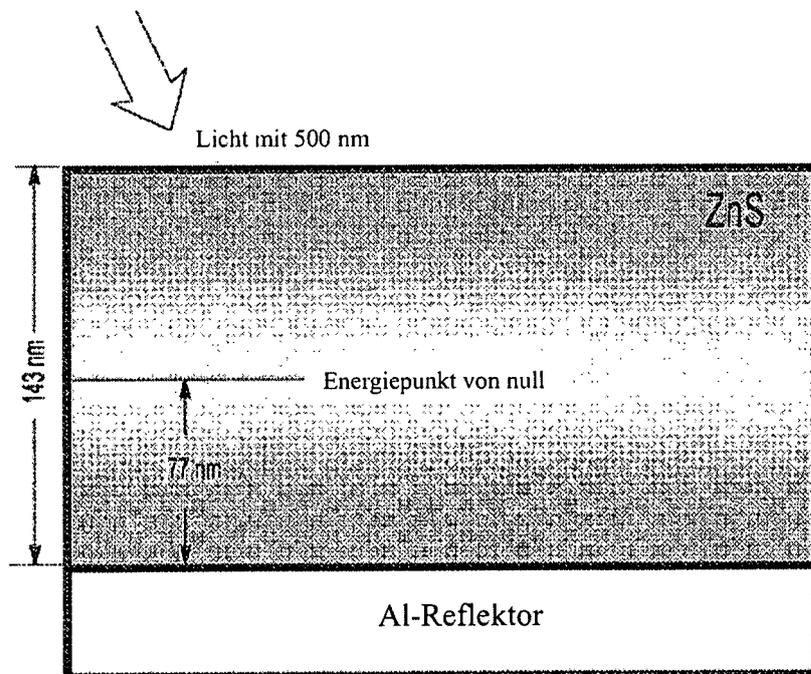


Fig. 2B

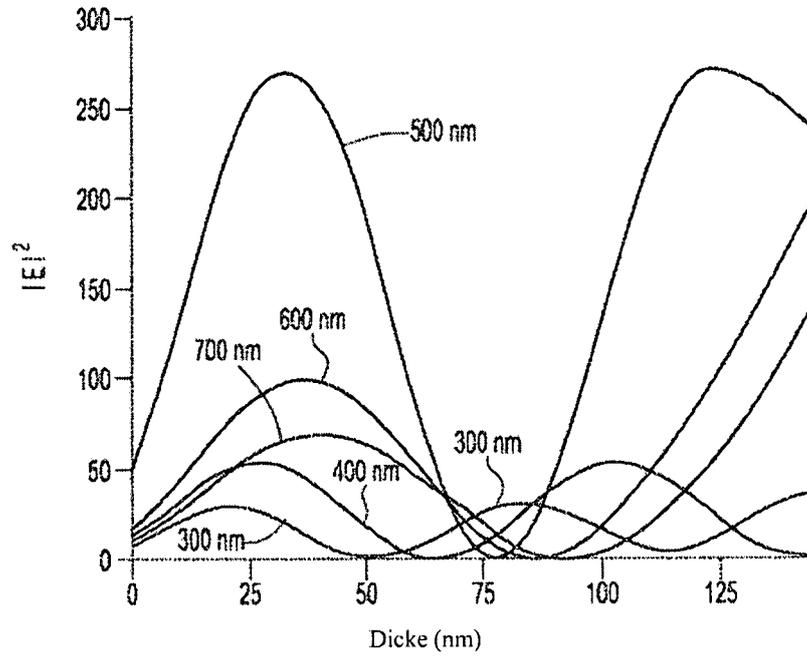


Fig. 3

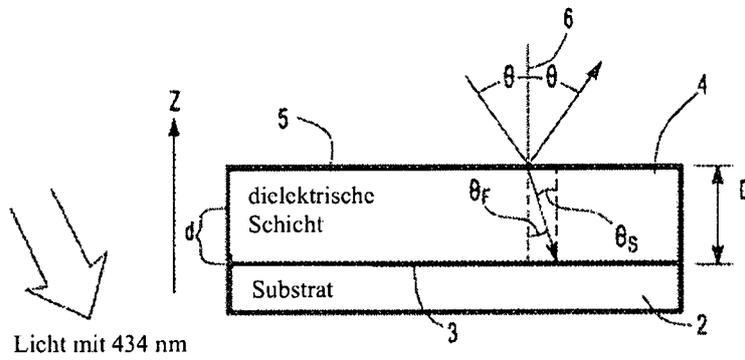


Fig. 4

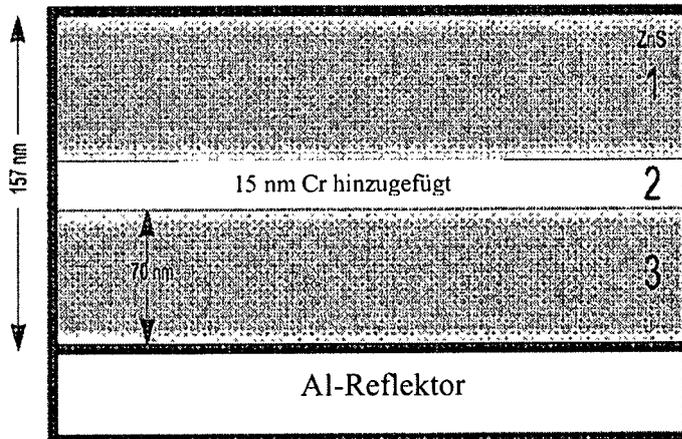


Fig. 5

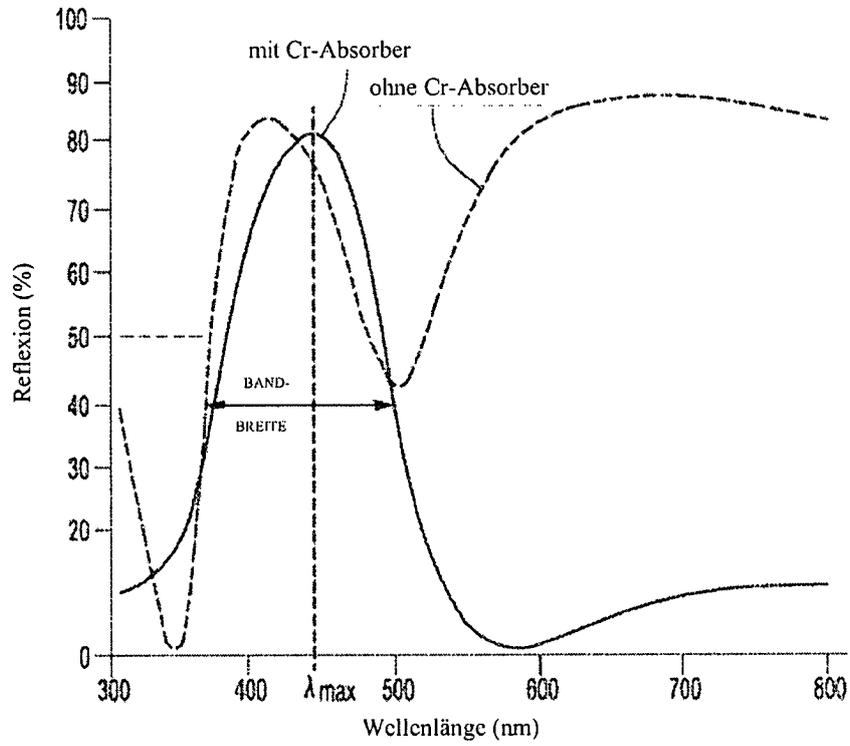


Fig. 6A

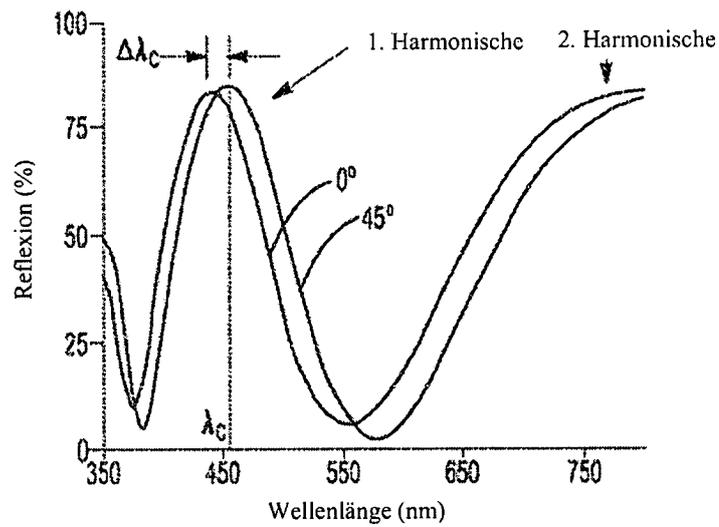


Fig. 6B

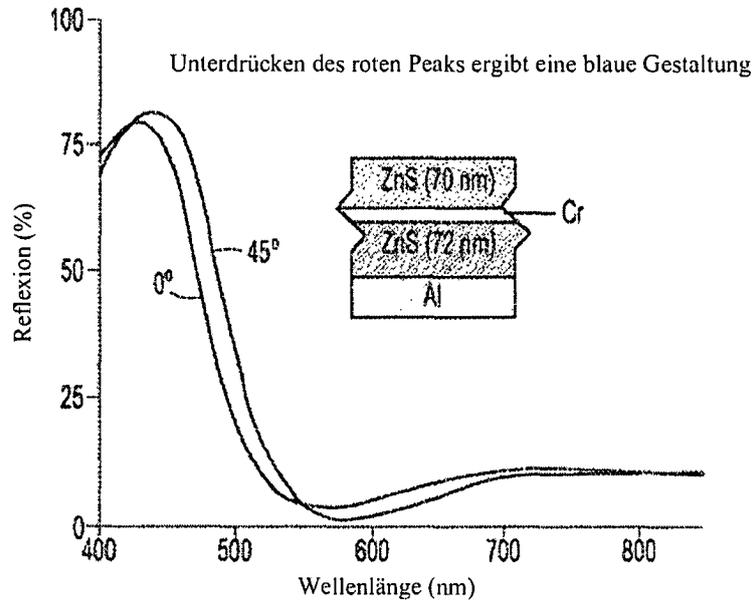


Fig. 6C

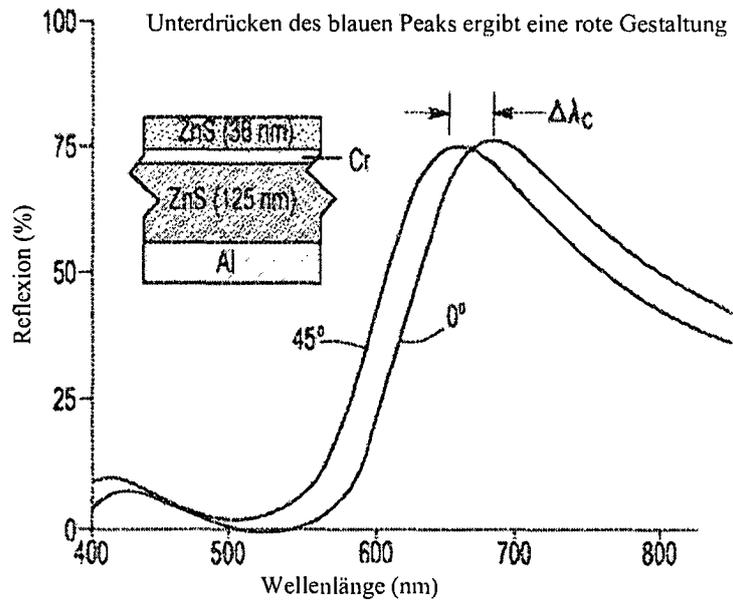


Fig. 7A

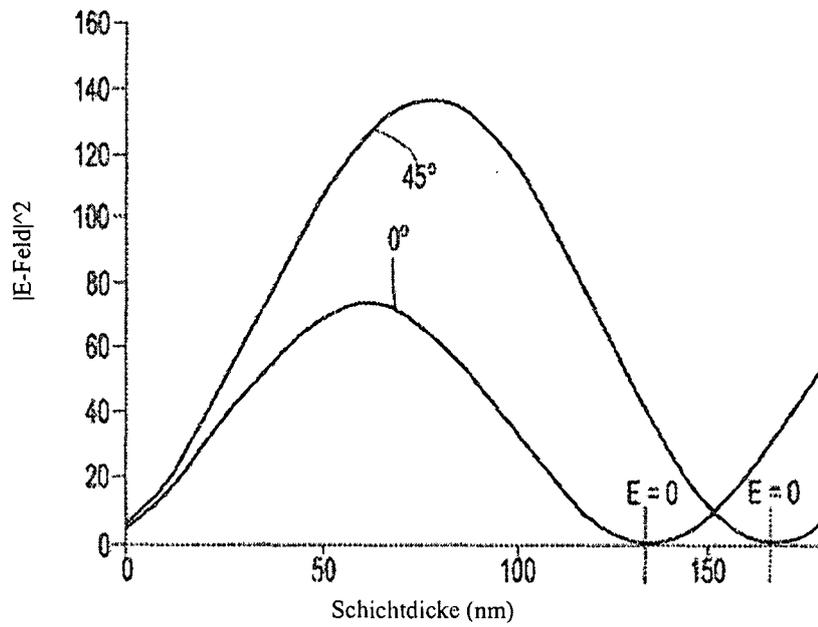


Fig 7B

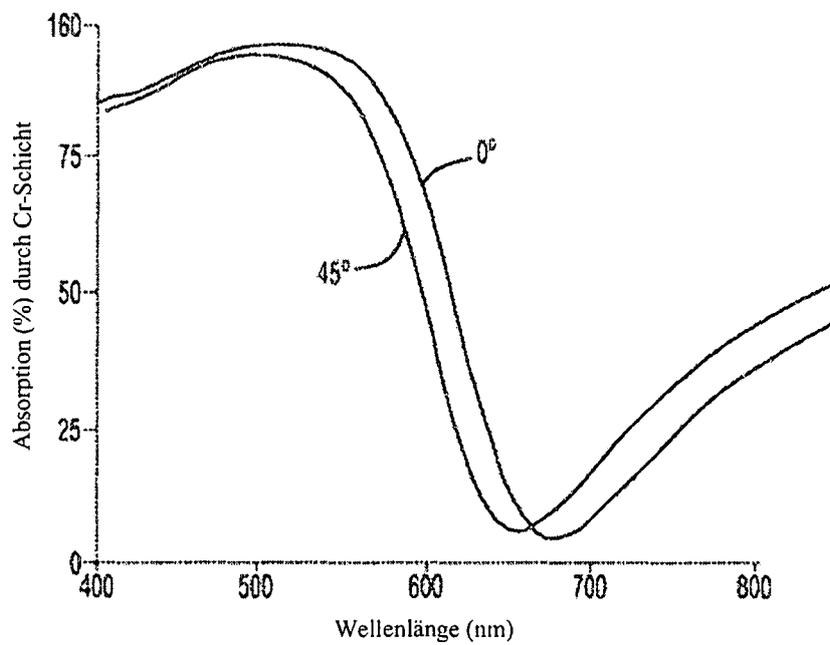


Fig. 8A

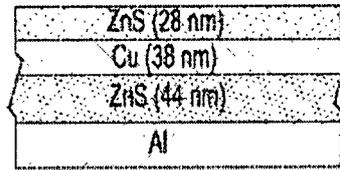


Fig. 8B

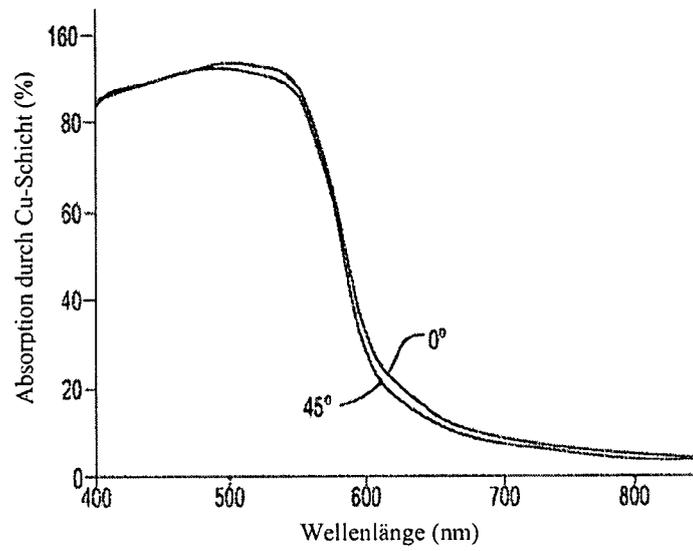


Fig. 9

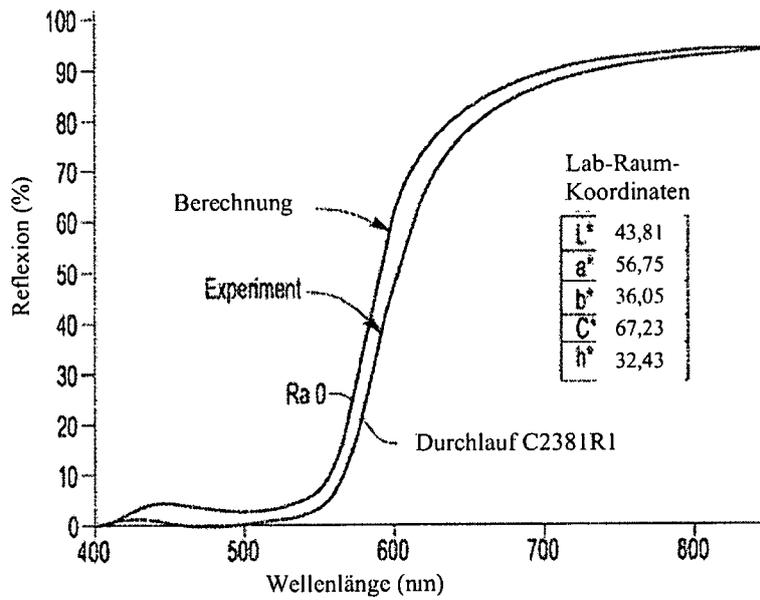


Fig. 10

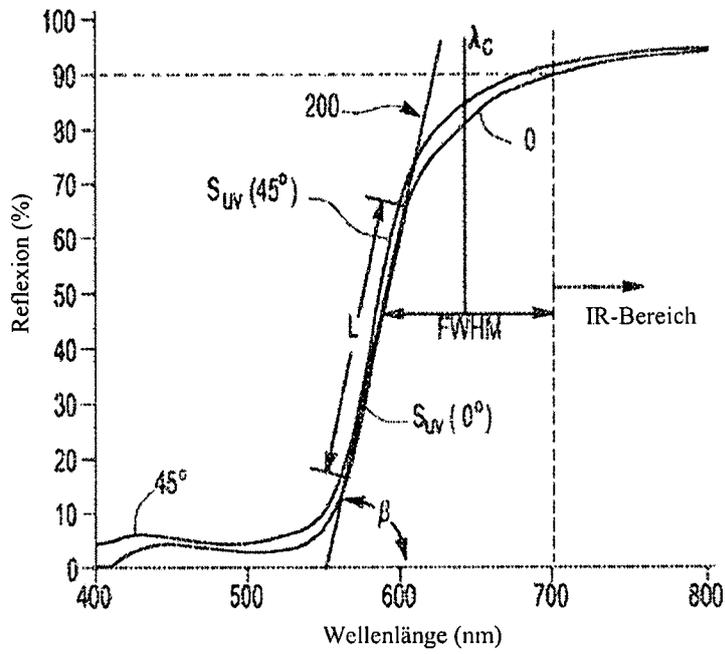


Fig. 11

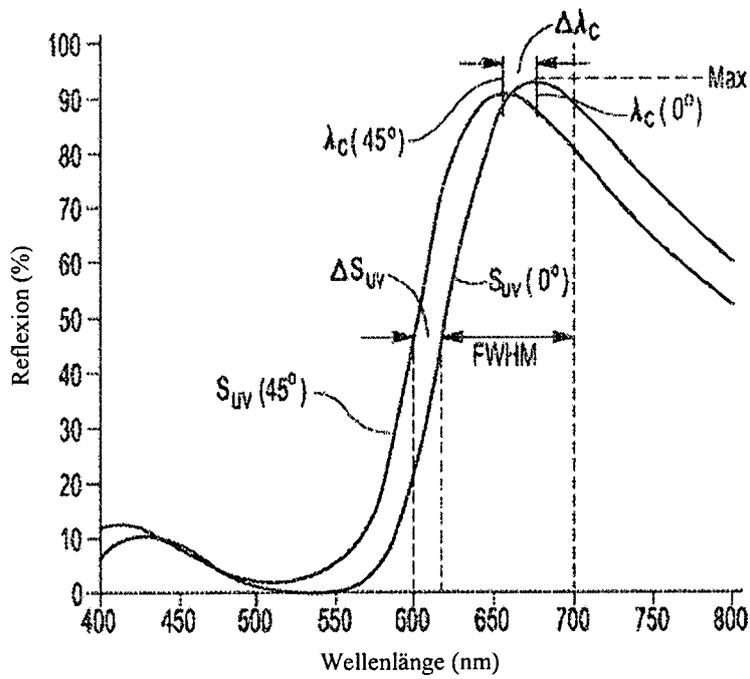


Fig. 12

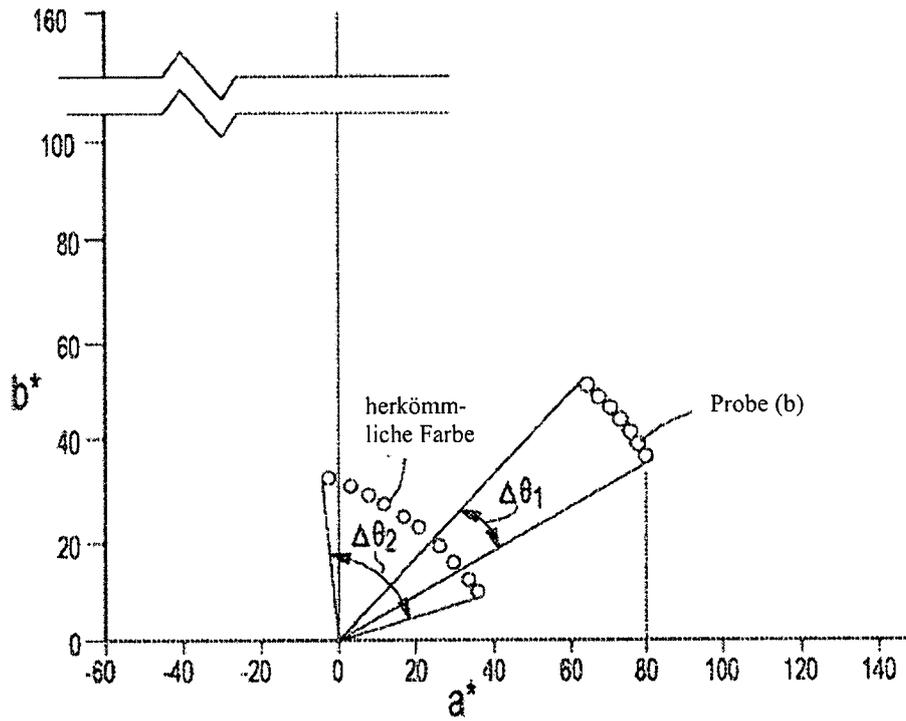


Fig. 13A

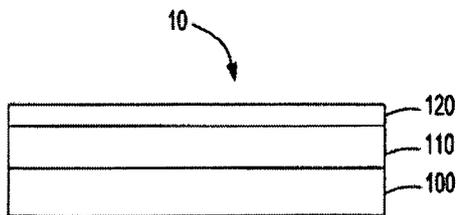


Fig. 13B

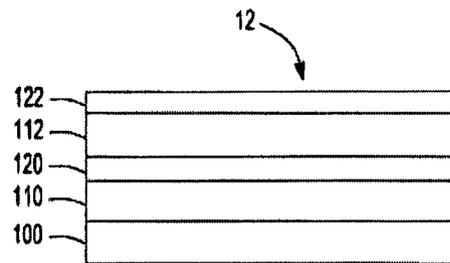


Fig. 14A

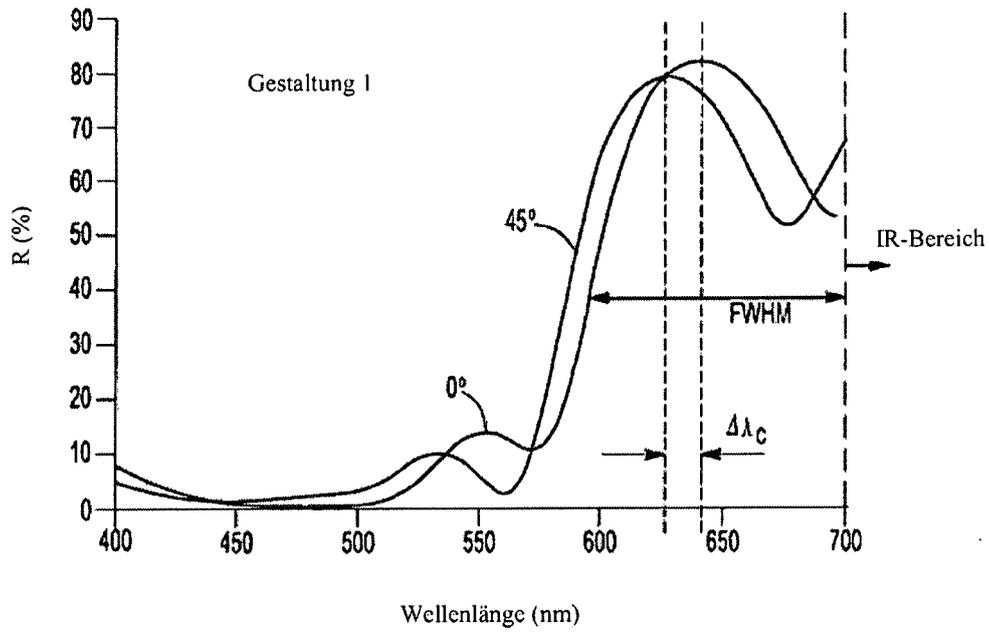


Fig. 14B

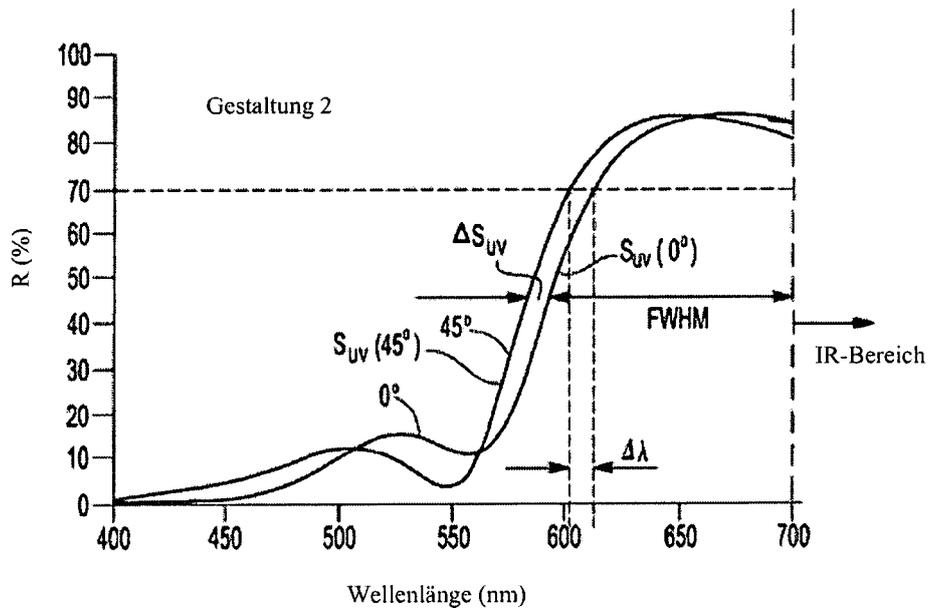


Fig. 15

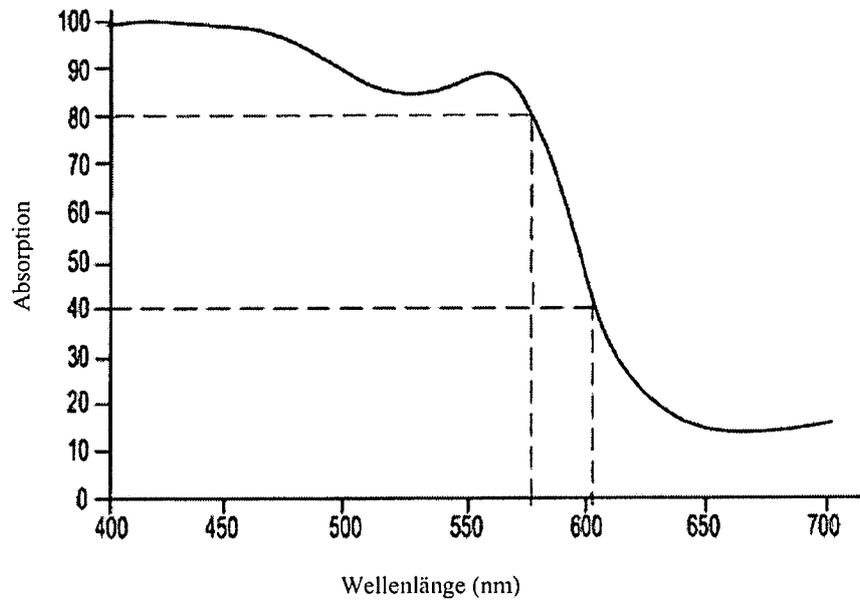


Fig. 16

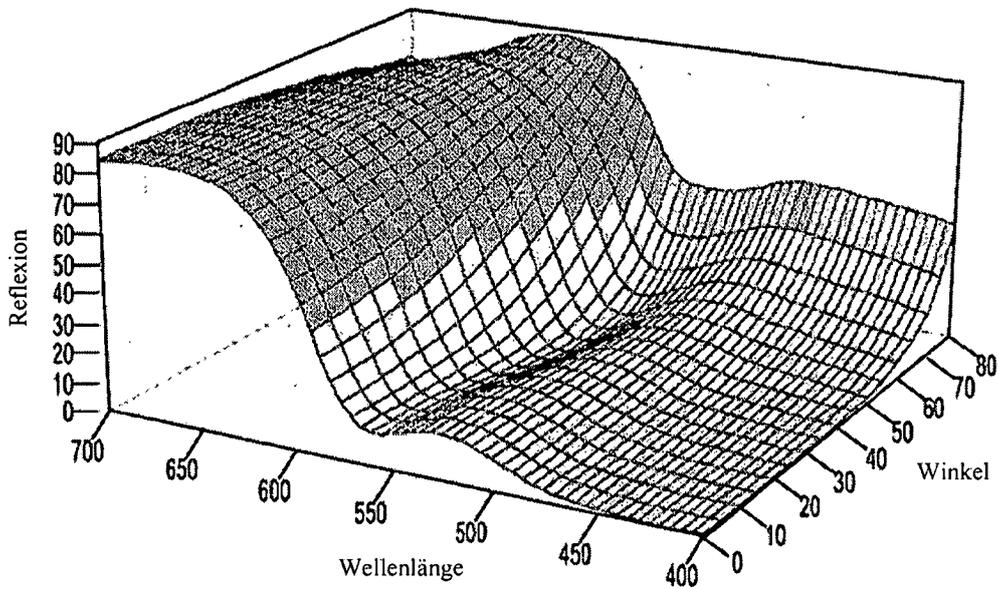


Fig. 17

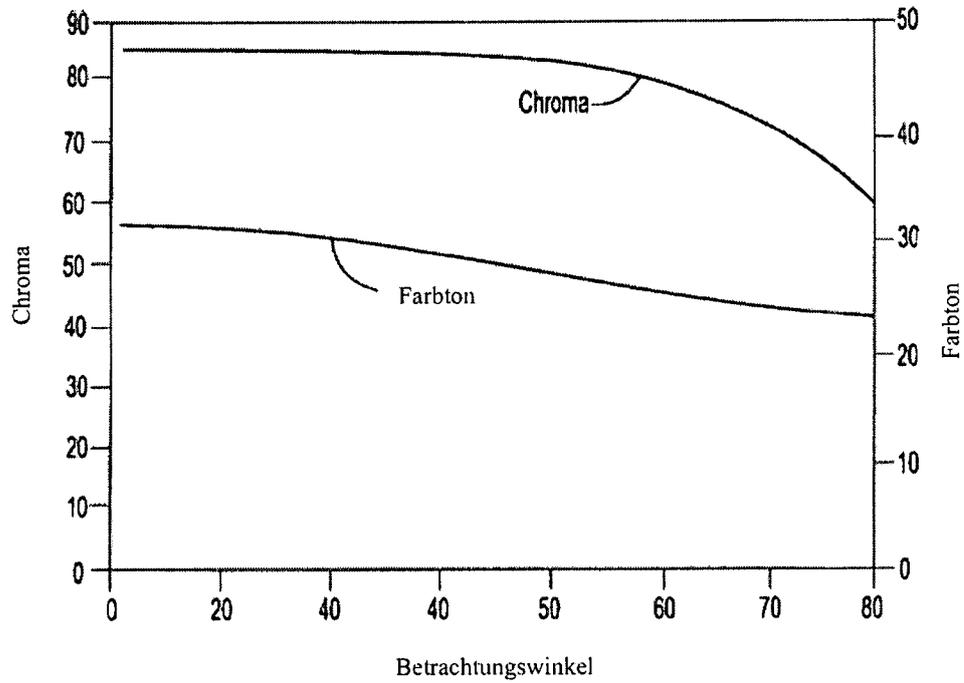


Fig. 18

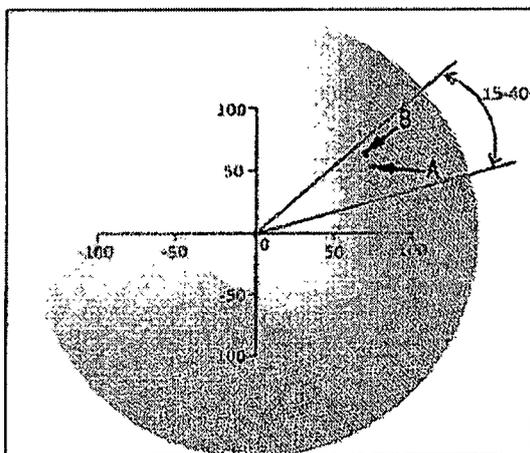


Fig. 19

