(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115612316 A
(43)申请公布日 2023.01.17

(21)申请号 202210965217.0
(22)申请日 2016.01.21
(30)优先权数据
14/607,933 2015.01.28 US
(62)分案原申请数据
201610040211.7 2016.01.21
(71)申请人 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·巴纳尔吉 吴松涛 K·沃
(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 谭冀
(51)Int.Cl.
*C09C 1/62*(2006.01)
*C09C 3/06*(2006.01)
*G02B 5/08*(2006.01)
*G02B 5/28*(2006.01)

权利要求书2页 说明书15页 附图12页

(54)发明名称

用于外部应用的耐久的混合的全向结构色颜料

(57)摘要

本发明涉及用于外部应用的耐久的混合的全向结构色颜料。具体地,提供了混合的全向结构色颜料。该颜料表现出对于人眼可见的颜色并且当暴露至宽频电磁辐射(例如白光)并由相对于该颜料的外表面的法线的介于0°和45°之间的角度进行观察时具有非常小或不显著的色移。该颜料为多层堆叠体形式,其具有反射芯层和至少两个高折射指数($n_h$)层。一个$n_h$层可为干式沉积的$n_h$介电层,其横过该反射芯层延伸,并且一个层可为湿式沉积的$n_h$外保护涂覆层。还可包括在干式沉积的$n_h$介电层和湿式沉积的$n_h$外保护层之间延伸的吸收体层。

CN 115612316 A

1.混合的全向结构色颜料,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干式沉积的高折射指数($n_h$)介电层,对于所需的控制波长而言,所述干式沉积的$n_h$介电层具有介于0.1－2.0四分之一波长厚度之间的厚度;

横过所述干式沉积的$n_h$介电层延伸的干式沉积的吸收体层,所述反射芯层、干式沉积的$n_h$介电层和干式沉积的吸收体层为平面层;和

横过所述干式沉积的吸收体层延伸的湿式沉积的$n_h$外氧化物层;

当所述多层堆叠体暴露至宽频带电磁辐射并由相对于所述多层堆叠体的外表面的法线的介于0°和45°之间的角度对所述多层堆叠体进行观察时,所述多层堆叠体具有有着小于200nm的预定半峰全宽(FWHM)和小于30°的预定颜色色调偏移的反射频带,

其中干式沉积的高折射指数($n_h$)介电层经定位,使得干式沉积的高折射指数($n_h$)介电层与干式沉积的吸收体层之间的界面存在于对于目标电磁辐射波长而言接近零的电场处。

2.权利要求1的混合的全向结构色颜料,其中所述反射芯层是具有介于30－200nm之间厚度的金属性芯反射体层并且是选自由Al、Ag、Pt、Cr、Cu、Zn、Au、Sn及其合金构成的组中的至少一种的金属性材料。

3.权利要求1的混合的全向结构色颜料,其中所述干式沉积的$n_h$介电层是选自由$CeO_2$、$Nb_2O_5$、SiN、$SnO_2$、SnS、$TiO_2$、ZnO、ZnS和$ZrO_2$构成的组中的至少一种的介电材料。

4.权利要求1的混合的全向结构色颜料,其中所述干式沉积的吸收体层是选自由Cr、Cu、Au、Sn、其合金、非晶Si和$Fe_2O_3$构成的组中的至少一种的吸收体材料。

5.权利要求1的混合的全向结构色颜料,其中所述干式沉积的吸收体层具有介于2－30nm之间的厚度。

6.权利要求1的混合的全向结构色颜料,其中所述湿式沉积的$n_h$外氧化物层是选自由$CeO_2$、$Nb_2O_5$、$SnO_2$、$TiO_2$、ZnO、和$ZrO_2$构成的组中的至少一种的氧化物。

7.权利要求1的混合的全向构色颜料,其中所述湿式沉积的$n_h$外氧化物层具有介于5－200nm之间的厚度。

8.权利要求1的混合的全向结构色颜料,其中所述干式沉积的$n_h$介电层是一对$n_h$介电层,且所述反射芯层在该一对$n_h$介电层之间延伸,所述干式沉积的吸收体层是一对干式沉积的吸收体层,且所述一对$n_h$介电层在该一对干式沉积的吸收体层之间延伸并且所述湿式沉积的$n_h$外氧化物层横过所述一对干式沉积的吸收体层的外表面延伸。

9.权利要求1的混合的全向结构色颜料,其中所述多层堆叠体具有小于2.0μm的厚度。

10.权利要求1的混合的全向结构色颜料,其中所述多层堆叠体具有少于10个层。

11.权利要求1的混合的全向结构色颜料,其中所述多层堆叠体具有少于8个层。

12.权利要求1的混合的全向结构色颜料,其中

所述反射芯层是具有介于30－200nm之间厚度的金属性芯反射体层并且是选自由Al、Ag和Au构成的组中的至少一种的金属性材料,

所述干式沉积的$n_h$介电层是选自由$TiO_2$、ZnS和$ZrO_2$构成的组中的至少一种的介电材料,

所述干式沉积的吸收体层具有介于2－30nm之间的厚度并且是是选自由Cr、非晶Si和

非晶$Fe_2O_3$构成的组中的至少一种的吸收体材料。

# 用于外部应用的耐久的混合的全向结构色颜料

[0001] 本申请是申请日为2016年01月21日、申请号为201610040211.7 并且发明名称为“用于外部应用的耐久的混合的全向结构色颜料”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2014年8月28日提交的序列号为14/471,834的美国专利申请的部分继续(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13/572,071的CIP,13/572,071 又为2011年2月5日提交的序列号为13/021,730的美国专利申请的CIP,序列号为13/021,730的美国专利申请又为2010年6月4日提交的12/793,772(美国专利8,736,959)的CIP,12/793,772又为2009年 2月18日提交的12/388,395(美国专利8,749,881)的CIP,12/388,395 又为2007年8月12日提交的序列号为11/837,539的美国专利申请(美国专利7,903,339)的CIP。2013年6月8日提交的序列号为 13/913,402的美国专利申请为2011年1月26日提交的13/014,398的 CIP,13/014,398为2010年6月4日提交的12/793,772的CIP, 12/793,772为2010年1月13日提交的12/686,861(美国专利8,593,728) 的CIP,12/686,861为2009年2月19日提交的12/389,256(美国专利 8,329,247)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] 本发明涉及在其上具有保护涂层的多层堆叠体结构,并且特别是涉及当暴露至宽频带电磁辐射并从不同角度观察其上的保护涂层时,表现出最小的或者不显著的色移的混合多层堆叠体结构。

## 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需要的颜色性质。

[0006] 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会是所需的。

[0007] 除了上述的以外,还理解的是,当暴露至太阳光、并且特别是紫外线时,颜料可表现出褪色、颜色变化等。如此,为耐候性的高色度全向结构的色颜料也会是所需的。

## 发明内容

[0008] 提供了一种混合的全向结构色颜料。当暴露至宽频带电磁辐射(例如白光)并由在0°和45°之间的角度进行观察时,该颜料表现出对于人眼可见的颜色并且具有非常小或不显著的色移。

[0009] 所述颜料处于多层堆叠体(在这里还称作多层薄膜)的形式,其反射具有小于300nm的预定半峰全宽(FWHM)的反射频带。此外,当所述颜料暴露至宽频带电磁辐射并由在0°和45°之间的角度对所述颜料进行观察时,该反射频带在使用CIELAB色彩空间的a*b*颜色映射上具有小于30°的预定色移。

[0010] 该多层堆叠体具有反射芯层和至少两个高折射指数($n_h$)层。一个$n_h$层可为干式沉积的$n_h$介电层,其横过该反射芯层延伸,并且一个层可为干式沉积的吸收体层,其横过该干式沉积的$n_h$介电层延伸。该多层堆叠体还包括外保护层,其可为湿式沉积的$n_h$外氧化物层的形式。在一些情况下,该湿式沉积的$n_h$外氧化物层覆盖该干式沉积的吸收体层且与其直接接触,并且可以或可以不完全围绕或包封该反射体芯层和至少两个$n_h$层。

[0011] 该反射芯层可为金属性反射体芯层,其具有介于30－200nm之间的厚度。在一些情况下,该金属性芯反射体层由Al、Ag、Pt、Cr、Cu、 Zn、Au、Sn及其合金中的至少一种制成。

[0012] 该干式沉积的$n_h$介电层由$CeO_2$、$Nb_2O_5$、SiN、$SnO_2$、SnS、$TiO_2$、 ZnO、ZnS和$ZrO_2$中的至少一种,或者包含$CeO_2$、$Nb_2O_5$、SiN、$SnO_2$、 SnS、$TiO_2$、ZnO、ZnS和$ZrO_2$中的至少一种的混合物制成。另外,对于所需的控制波长(control wavelength),该干式沉积的$n_h$介电层具有介于0.1QW－4.0QW之间的厚度,所需的控制波长为对于所需的颜色反射频带而言的中心波长。该干式沉积的吸收体层由Cr、Cu、 Au、Sn、其合金、非晶Si、$Fe_2O_3$等中的至少一种制成,并且可具有介于2－30nm之间的厚度。该湿式沉积的$n_h$外氧化物层由$CeO_2$、 $Nb_2O_5$、$SnO_2$、$TiO_2$、ZnO和$ZrO_2$中的至少一种制成,并且可具有介于5－200nm之间的厚度。

[0013] 在一些情况下,该多层具有中心反射体芯层和彼此相对布置且限制所述反射芯层的一对干式沉积的$n_h$介电层。另外,一对吸收体层可彼此相对布置并且限制该一对干式沉积的$n_h$介电层。此外,该湿式沉积的$n_h$外氧化物层可横过该一对吸收体层的外表面延伸。

[0014] 该混合的全向结构色颜料具有小于2.0μm的厚度,并且在一些情况下具有小于1.5μm的厚度。该颜料以及因此该多层堆叠体也可具有总计小于10个层,并且在一些情况下具有总计小于8个层。

[0015] 还提供了用于制备全向结构色颜料的方法。该方法包括通过提供反射芯层和干式沉积横过该反射芯层延伸的$n_h$介电层来制造如上所讨论的多层堆叠体。另外,该方法包括干式沉积横过该$n_h$介电层延伸的吸收体层和湿式沉积横过该吸收体层延伸的外$n_h$氧化物层。

[0016] 附图简要说明

[0017] 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多层堆叠体的示意性说明;

[0018] 图2A是暴露至波长为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;

[0019] 图2B为当暴露至波长为300、400、500、600和700nm的EMR 时图2A中所示的ZnS介电层的电场强度绝对值的平方($|E|^2$)对厚度的图示;

[0020] 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θ暴露至电磁辐射的介电层的示意性说明；

[0021] 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；

[0022] 图5为暴露至白光的不具有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；

[0023] 图6A为通过在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；

[0024] 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；

[0025] 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；

[0026] 图7A为以0和45度暴露至入射光时显示出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；

[0027] 图7B为当相对于外表面的法线以0°和45°角度暴露至白光时(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；

[0028] 图8A为根据在这里公开的一种实施方案的红色全向结构色多层堆叠体的示意性说明；

[0029] 图8B为白光以0°和45°的入射角暴露至图10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；

[0030] 图9为概念验证的红色全向结构色多层堆叠体以0°的入射角暴露至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；

[0031] 图10为根据在这里公开的一种实施方案的全向结构色多层堆叠体的百分比反射率对波长的图示；

[0032] 图11为根据在这里公开的一种实施方案的全向结构色多层堆叠体的百分比反射率对波长的图示；

[0033] 图12为根据在这里公开的一种实施方案的全向结构色多层堆叠体的百分比反射率对波长的图示；

[0034] 图13为根据在这里公开的一种实施方案的全向结构色多层堆叠体的百分比反射率对波长的图示；

[0035] 图14为使用CIELAB色彩空间的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在这里公开的一种实施方案的颜料制备的涂料的色度和色调偏移(样品(b))；

[0036] 图15为根据在这里公开的一种实施方案的全向结构色多层堆叠体的示意性说明；

[0037] 图16为根据在这里公开的一种实施方案的五层全向结构的色颜料的示意性说明；

[0038] 图17为根据在这里公开的一种实施方案的包含两个或更多个层的保护涂层的示意性说明；

[0039] 图18为根据在这里公开的一种实施方案的全向结构色多层堆叠体的示意性说明；

[0040] 图19为根据在这里公开的一种实施方案的具有保护涂层的七层全向结构的色颜料的示意性说明。

[0041] 发明详述

[0042] 提供了一种全向结构色颜料。该全向结构色具有多层堆叠体(在这里还称作多层薄膜)的形式,当由介于0至45度之间的角度通过人眼观察该多层堆叠体时,其反射可见光谱内的窄频带电磁辐射并具有小的或者不显著的色移。在更多的技术条件中,当暴露至白光时,该多层堆叠体反射宽度小于300nm的窄频带可见光电磁辐射。另外,当从相对于该多层堆叠体的外表面的法线的介于0至45度之间的角度观察该颜料时,在使用CIELAB色彩空间的a*b*颜色映射上该反射的可见光窄频带偏移小于30°。

[0043] 该多层堆叠体具有反射芯层、横过该反射芯层延伸的高折射指数 ($n_h$)介电层、横过该$n_h$介电层延伸的吸收体层和横过该吸收体层延伸的$n_h$外保护层。在一些情况下,反射的电磁辐射的窄频带具有下面限定的小于200nm的FWHM,并且在一些情况下小于150nm。该多层堆叠体在a*b*颜色映射上还可具有小于20°的色移,并且在一些情况下小于15°。

[0044] 色移的另一个量度是窄频带的中心波长的偏移。在这样的条件下,当将该多层堆叠体暴露至宽频带电磁辐射并由相对于该多层堆叠体的外表面的法线的介于0和45度之间的角度对该多层堆叠体进行观察时,反射的可见光的窄频带的中心波长偏移小于50nm、优选小于40 nm并且更优选小于30nm。此外,该多层堆叠体在UV范围和/或IR 范围内可具有或可不具有单独的电磁辐射反射频带。

[0045] 该多层堆叠体的总体厚度小于2μm,优选小于1.5μm,并且还更优选小于1.0μm。如此,该多层堆叠体可用作薄膜涂料涂层中的涂料颜料。

[0046] 该多层堆叠体还可以包括反射体芯层,第一层和第二层横过该反射体芯层延伸,并且该反射体芯层可由金属例如Al、Ag、Pt、Cr、Cu、Zn、Au、Sn、其合金等制成。该反射体芯层典型地具有介于30－200 nm之间的厚度。

[0047] 第一层由$n_h$介电材料制成,且第二层可由吸收材料制成。该$n_h$介电材料可以包括但不限于$CeO_2$、$Nb_2O_5$、SiN、$SnO_2$、SnS、$TiO_2$、ZnO、 ZnS和$ZrO_2$。该吸收材料包括选择性吸收材料,例如Cu、Au、Zn、 Sn、其合金等,或者可替代地,包括具有颜色的介电材料,例如$Fe_2O_3$、 $Cu_2O$、其组合等。该吸收材料还可以是非选择性吸收材料,例如Cr、 Ta、W、Mo、Ti、Ti-氮化物、Nb、Co、Si、Ge、Ni、Pd、V、氧化铁、其组合或合金等。该外保护层可包括但不限于$CeO_2$、$Nb_2O_5$、$SnO_2$、 $TiO_2$、ZnO和$ZrO_2$。

[0048] 对于所需的控制波长,该$n_h$介电层的厚度可介于0.1QW－4.0QW 之间。由选择性吸收材料制成的吸收层的厚度在20-80nm之间,而由非选择性吸收材料制成的吸收层的厚度在5-30nm之间。外保护层的厚度可介于5－200nm之间。

[0049] 该多层堆叠体可以具有反射的窄频带电磁辐射,其在可见光谱范围内具有对称峰的形式。可替代地,在可见光谱内反射的窄频带电磁辐射可以与UV范围相邻近,使得电磁辐射的反射频带的部分即UV 部分对于人眼是不可见的。另外可替代地,电磁辐射的反射频带可具有IR范围中的部分,使得IR部分对于人眼是不可见的。

[0050] 无论在可见光谱范围内的电磁辐射的反射频带邻接UV范围、IR 范围还是在可见光谱范围内具有对称峰,在这里公开的多层堆叠体在可见光谱范围内具有反射的窄频带电磁辐射,其具有低的、小的或者不显著的色移。该低的或者不显著的色移可以是反射的窄频

带电磁辐射的中心波长的小偏移的形式。可替代地，该低的或者不显著的色移可以是分别邻接IR范围或UV范围的电磁辐射的反射频带的UV侧边缘或IR侧边缘的小偏移的形式。当由相对于该多层堆叠体的外表面的法线的介于0至45度之间的角度观察该多层堆叠体时，中心波长、UV侧边缘和/或IR侧边缘的这样的小偏移典型地小于50nm，在一些情况下小于40nm，并且在其它情况下小于30nm。所述小或不显著的色移在使用CIELAB色彩空间的a*b*颜色映射上可为小色调偏移的形式。例如，在一些情况下，该多层堆叠体的色调偏移小于30°、优选小于25°、更优选小于20°、还更优选小于15°并且甚至还更优选小于10°。

[0051] 除了上述的以外，多层堆叠体形式的全向结构色可以是在其上具有外保护涂层(例如耐候性涂层)的多个颜料颗粒的形式。该外保护涂层可以包括一个或多个$n_h$氧化物层，其降低颜料颗粒的相对光催化活性。在一些情况下，该外保护涂层包括第一氧化物层和第二氧化物层。此外，第一氧化物层和/或第二氧化物层可以是混合氧化物层，即组合两种不同氧化物的氧化物层。

[0052] 用于制备全向结构的色颜料的方法可以包括或者可以不包括酸、酸性化合物、酸性溶液等的使用。换句话说，可以在酸性溶液中或者可以不在酸性溶液中处理多个全向结构的色颜料颗粒。该全向结构的色颜料以及用于制备该颜料的方法的其它教导和细节将在本文中随后进行讨论。

[0053] 参考图1，显示了一种设计，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$DL_1$和横过该$DL_1$层延伸的选择性吸收层SAL。另外，可以提供或可以不提供另一$DL_1$层并且其可以或可以不横过该选择性吸收层延伸。在该图中还显示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。

[0054] 如在图1中说明的这样的设计对应于用于设计和制造所需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。

[0055] 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。

[0056] 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。入射光相对于与垂直于外表面5的线6以角度θ照射介电层4的外表面5，并以相同的角度θ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$\theta_s$照射基材层2的表面3。

[0057] 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Maxwell方程，对于s极化，电场可以表示为：

[0058] $$\bar{E}(d)=\{u(z),0,0\}\exp(ik\alpha y)\big|_{z=d} \qquad (1)$$

[0059] 并且对于p极化，可以表示为：

[0060] $$\bar{E}(d)=\left\{0,u(z),-\frac{\alpha}{\tilde{\varepsilon}(z)}v(z)\right\}\exp(ik\alpha y)\Big|_{z=d} \qquad (2)$$

[0061] 其中$k=\frac{2\pi}{\lambda}$并且λ为将要反射的所需波长。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。

[0062] 如此，对于s极化

[0063] $$|E(d)|^2=|u(z)|^2\exp(2ik\alpha y)|_{z=d} \qquad (3)$$

[0064] 并且对于p极化

[0065] $$|E(d)|^2=\left[|u(z)|^2+\left|\frac{\alpha}{\sqrt{n}}v(z)\right|^2\right]\exp(2ik\alpha y)\Big|_{z=d} \qquad (4)。$$

[0066] 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：

[0067] $$\begin{pmatrix}u\\v\end{pmatrix}_{z=d}=\begin{pmatrix}\cos\varphi & (i/q)\sin\varphi\\ iq\sin\varphi & \cos\varphi\end{pmatrix}\begin{pmatrix}u\\v\end{pmatrix}_{z=0,\text{基材}} \qquad (5)$$

[0068] 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：

[0069] 对于s极化，$q_s=n_s\cos\theta_s$ (6)

[0070] 对于p极化，$q_s=n_s/\cos\theta_s$ (7)

[0071] 对于s极化，$q=n\cos\theta_F$ (8)

[0072] 对于p极化，$q=n/\cos\theta_F$ (9)

[0073] $$\varphi=k\cdot n\cdot d\cos(\theta_F) \qquad (10)$$

[0074] u(z)和v(z)可以表示为：

[0075] $$\begin{aligned}u(z)\big|_{z=d}&=u\big|_{z=0}\cos\varphi+v\big|_{z=o}\left(\frac{i}{q}\sin\varphi\right)\\&=\cos\varphi+\frac{i.q_s}{q}\sin\varphi\end{aligned} \qquad (11)$$

[0076] 和

[0077] $$\begin{aligned}v(z)\big|_{z=d}&=iqu\big|_{z=0}\sin\varphi+v\big|_{z=0}\cos\varphi\\&=iq\sin\varphi+q_s\cos\varphi\end{aligned} \qquad (12)$$

[0078] 因此，对于$\varphi=k\cdot n\cdot d\cos(\theta_F)$的s极化：

[0079] $$\begin{aligned}|E(d)|^2&=\left[\cos^2\varphi+\frac{q_s^2}{q^2}\sin^2\varphi\right]e^{2ik\alpha\gamma}\\&=\left[\cos^2\varphi+\frac{n_s^2}{n^2}\sin^2\varphi\right]e^{2ik\alpha\gamma}\end{aligned} \qquad (13)$$

[0080] 并且对于p极化：

[0081] $$|E(d)|^2=\left[\cos^2\varphi+\frac{n_s^2}{n^2}\sin^2\varphi+\frac{\alpha^2}{n}\left(q_s^2\cos^2\varphi+q^2\sin^2\varphi\right)\right]$$
$$=\left[\left(1+\frac{\alpha^2q_s^2}{n}\right)\cos^2\varphi+\left(\frac{n_s^2}{n^2}+\frac{\alpha^2q^2}{n}\right)\sin^2\varphi\right] \quad (14)$$

[0082] 其中：

[0083] $\alpha=n_s\sin\theta_s=n\ \sin\theta_F$ (15)

[0084] $$q_s=\frac{n_s}{\cos\theta_s} \quad (16)$$

[0085] 和

[0086] $$q_s=\frac{n}{\cos\theta_F} \quad (17)$$

[0087] 由此，对于$\theta_F=0$或者垂直入射的简单情况，$\varphi=k\cdot n\cdot d$并且$\alpha=0$：

[0088] s极化的$|E(d)|^2$=p极化的$|E(d)|^2=\left[\cos^2\varphi+\frac{n_s^2}{n^2}\sin^2\varphi\right]$ (18)

[0089] $$=\left[\cos^2(k\cdot n\cdot d)+\frac{n_s^2}{n^2}\sin^2(k\cdot n\cdot d)\right] \quad (19)$$

[0090] 其允许解出厚度“d”，即介电层内电场为零的位置或地点。

[0091] 现在参考图4，使用式19来计算当暴露至波长为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，并且由此，这样的光由Cr吸收体层和/或Cr-ZnS界面吸收，并且不会由Al反射体层反射。

[0092] 理解的是，所需的434nm的+/-10nm范围内的一些百分比的光将通过Cr-ZnS界面。然而，还理解的是，这样的窄频带反射光，例如 434+/-10nm，仍会对人眼提供锐利的结构色。

[0093] 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400nm处，但是宽得多的峰存在于约550+nm处。此外，在500nm波长区域，仍然反射大量的光。如此，存在防止多层堆叠体具有或者表现出结构色的双峰。

[0094] 与之相比，图5中的实线对应于在图4中示出的存在Cr吸收层的结构。如在图中所示的，在约434nm处存在尖锐峰并且由Cr吸收体层提供了对于大于434nm的波长的反射率的急剧下降。理解的是，由实线表示的尖锐峰在视觉上呈现为锐利/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(其还已知为半峰全宽(FWHM))。

[0095] 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。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是非常狭窄的。如此，红色颜色多层堆叠体具有较高的角度色散(angular variance)。

[0096] 为了克服红色颜色的较高的角度色散，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和45度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，并且由此并不适用于所需的“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和45度观察试样时中心波长的分散或位移($\Delta\lambda_c$)。

[0097] 现在转向图6B，在恰当的介电层厚度(例如72nm)处用Cr吸收体层来吸收在图6A中示出的第二谐波，并且提供了锐利的蓝色颜色。此外，图6C描述了通过在不同的介电层厚度(例如125nm)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 吸收体层的使用不只是导致多层堆叠体的需要的角度依赖性，即比所需的$\Delta\lambda_c$大。

[0098] 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，即不吸收当电场为零或接近零时的光。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°和45°吸收率曲线中的不同。由此，为了进一步细化多层堆叠体设计和角度独立性性能，使用例如吸收蓝光的吸收体层，而无论电场是否为零或者不为零。

[0099] 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，延伸横过介电ZnS层。使用这样的“多彩”或者“选择性”吸收体层的结果在图8B中示出，其论证了对于在图 8A中所示的多层堆叠体来说0°和45°吸收线的“较紧密”的群聚。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。

[0100] 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，产生了锐利的红色颜色(大于700 nm的波长典型地不会由人眼看到)，并且在计算/模拟和由实际样品获得的试验光数据之间获得非常良好的一致性。换句话说，计算/模拟可以用于和/或用于模拟根据在这里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。

[0101] 在下文的表1中提供了模拟和/或实际制备的多层堆叠体样品的列表。如在表格中所示的，在这里公开的发明设计包括至少5个不同的层状结构。此外，可以由多种不同的材料来模拟和/或制作样品。提供表现出高色度、低色调偏移(△h)和极佳反射率的样品。此外，三层和五层样品具有在120-200nm之间的总厚度;七层样品具有在350- 600nm之间的总

厚度;九层样品具有在440-500nm之间的总厚度;并且十一层样品具有在600-660nm之间的总厚度。

[0102] 表1

[0103]

| | 平均色度 (0-45) | Δh (0-65) | 最大反射率 | 样品名称 |
|---|---|---|---|---|
| 3层 | 90 | 2 | 96 | 3-1 |
| 5层 | 91 | 3 | 96 | 5-1 |
| 7层 | 88 | 1 | 92 | 7-1 |
| | 91 | 3 | 92 | 7-2 |
| | 91 | 3 | 96 | 7-3 |
| | 90 | 1 | 94 | 7-4 |
| | 82 | 4 | 75 | 7-5 |
| | 76 | 20 | 84 | 7-6 |
| 9层 | 71 | 21 | 88 | 9-1 |
| | 95 | 0 | 94 | 9-2 |
| | 79 | 14 | 86 | 9-3 |
| | 90 | 4 | 87 | 9-4 |

[0104]

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 94 | 1 | 94 | 9-5 |
| | 94 | 1 | 94 | 9-6 |
| | 73 | 7 | 87 | 9-7 |
| 11层 | 88 | 1 | 84 | 11-1 |
| | 92 | 1 | 93 | 11-2 |
| | 90 | 3 | 92 | 11-3 |
| | 89 | 9 | 90 | 11-4 |

[0105] 现在转向图10,示出当相对于反射体的外表面的法线以0°和45°的角度暴露至白光时全向反射体的百分比反射率对反射的EMR波长的曲线图。如曲线图所示的,对于大于500nm的波长来说,0°和45°曲线均说明了由全向反射体提供的非常低的反射率,例如小于20%。然而,如通过曲线所示的,反射体在400-500nm之间的波长处提供了反射率的急剧增加,并在450nm处达到约90%的最大值。理解的是,该曲线的左手侧(UV侧)上的图形部分或区域表示由反射体提供的反射频带的UV部分。

[0106] 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 IR侧边缘从波长大于500nm的低反射率部分延伸至高反射率部分 (例如大于70%)。IR侧边缘的线性部分200相对于x轴以大于60°的角度(β)倾斜,具有在反射率轴上约50的长度L以及1.2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,β大于75°。此外,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IR 侧边缘和UV光谱的UV边缘之间等距离的波长。

[0107] 理解的是,术语“可见FWHM”意指曲线IR侧边缘和UV光谱范围的边缘之间的反射频带宽度,超出该宽度,由全向反射体提供的反射对于人眼是不可见的。以这种方式,在这里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UV部分来提供锐利色或结构色。换句话说,尽管存在这样的事实,即反射体可以反射延伸至UV区域内的较宽频带的电磁辐

射，但是在这里公开的全向反射体可利用电磁辐射光谱的不可见UV部分以提供窄频带的反射的可见光。

[0108] 现在转向图11，示出由根据在这里公开的一种实施方案的多层堆叠体提供的并且当以0°和45°观察时的整体上对称的反射频带。如在图中所示的，由多层堆叠体提供的反射频带当以0°观察时具有中心波长($\lambda_c(0°)$)并且当以45°观察时具有中心波长($\lambda_c(45°)$)。此外，当以0°和45°之间的角度观察该多层堆叠体时，该中心波长偏移小于50nm，即$\Delta\lambda_c(0\text{-}45°)$<50nm。此外，0°反射频带和45°反射频带的FWHM均小于200nm。

[0109] 图12示出当相对于反射体的外表面的法线以0°和45°的角度暴露至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。如通过曲线图所示的，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，如由曲线所示的，反射体在560-570nm之间的波长处提供反射率的急剧增加，并在700nm处达到约90％的最大值。理解的是，该曲线的右手侧(IR侧)上的图形部分或区域表示由反射体提供的反射频带的IR部分。

[0110] 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(β)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，β大于75°。而且，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，将在图12中所描述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。

[0111] 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，在这里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部分来提供锐利色或结构色。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，但是在这里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。

[0112] 现在参考图13，示出当相对于反射体表面以0°和45°的角度暴露至白光时，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，示出了由在这里公开的全向反射体提供的全向性质的定义或表征。特别地，并且当由发明反射体提供的反射频带具有如在图中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以用于$\lambda_c$。

[0113] 如在图13中所示的，当从角度45°($\lambda_c(45°)$)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，与由0°的角度($\lambda_c(0°)$)、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，在这里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，在这里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。

[0114] 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10，与对于由 45°观察相同的反射体的反射率($S_{IR}(45°)$)来说的IR侧边缘相比，对于由0°观察全向反射体的反射率($S_{IR}(0°)$)来说的IR侧边缘的偏移或位移($\Delta S_{IR}$)提供了全向反射体的全向性质的量度。此外，使用$\Delta S_{IR}$作为全向性的量度可以优选使用$\Delta\lambda_c$，例如用于提供与在图10或图12中所示的反射率频带，即延伸到EMR的UV或IR区域中的反射频带。理解的是，在和/或可以在可见FWHM处测量IR侧边缘的偏移($\Delta S_{IR}$)。

[0115] 参考图12，与对于由45°观察的相同反射体的反射率($S_{UV}(45°)$) 的IR侧边缘相比，对于由0°观察的全向反射体的反射率($S_{UV}(0°)$) 的UV侧边缘的偏移或位移($\Delta S_{IR}$)提供了全向反射体的全向性质的量度。理解的是，在和/或可以在可见FWHM处测量UV侧边缘的偏移($\Delta S_{UV}$)。

[0116] 自然地，零位移即完全无偏移($\Delta S_i = 0nm$；i＝IR，UV)会表征完美的全向反射体。然而，在这里公开的全向反射体可以提供小于50 nm的$\Delta S_L$，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，并且由此从实际的角度来说，该反射体为全向的。在一些情况下，在这里公开的全向反射体可以提供小于40nm的$\Delta S_i$，在其它情况下可以提供小于30nm的$\Delta S_i$，并且还在其它情况下可以提供小于20nm的$\Delta S_i$，而又还在其它情况下可以提供小于15nm的$\Delta S_i$。$\Delta S_i$的这样的位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。

[0117] 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14 中所示的(例如参见$\Delta\theta_1$和$\Delta\theta_3$)，由根据在这里公开的一种实施方案的多层堆叠体制备的颜料的色调偏移为30°或更小，并且在一些情况下，色调偏移为25°或更小，优选小于20°，更优选小于15°，并且还更优选小于10°。与之相比，传统的颜料表现出45°或更大的色调偏移(例如参见$\Delta\theta_2$和$\Delta\theta_4$)。理解的是，与$\Delta\theta_1$相关的色调偏移通常对应于红色颜色，然而对于由在这里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。例如，图14中显示的低色调偏移$\Delta\theta_3$通常对应于由示例性的混合全向结构色颜料提供的蓝色颜色，而由传统蓝色颜料所表现出的相对大的蓝色偏移由$\Delta\theta_4$说明。

[0118] 在图15中以附图标记10示出根据在这里公开的另一种实施方案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，然而这不是需要的。另外，该芯反射体层的示例性厚度为30至200nm 之间。

[0119] 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可以与反射体层100相对地布置，从而提供五层结构。因此，应理解的是，在这里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15可以是五层多层堆叠体的一半的说明。

[0120] 第一层110可以是干式沉积的高折射指数($n_h$)介电层。出于本公开内容的目的，术语高折射指数材料意指具有等于或大于2.0的折射指数的材料。此外，术语“干式沉积的”意指使用本领域技术人员已知的干式沉积技术例如化学气相沉积(CVD)和物理气相沉积(PVD) 沉积和/或形成的层。此外，术语“干式沉积”意指使用本领域技术人员已知的干式沉积技术来沉积层。

[0121] 用于干式沉积的$n_h$介电层110的示例性材料包括但不限于$CeO_2$、$Nb_2O_5$、SiN、$SnO_2$、SnS、$TiO_2$、ZnO、ZnS和$ZrO_2$。另外，对于所需的控制波长，(一个或多个)干式沉积的$n_h$介电层可具有介于0.1 QW和4.0QW之间的厚度，该所需的控制波长为所需的颜色反射频带的中心波长。理解的是，术语“QW”或“QW厚度”意指所需的控制波长的四分之一的厚度，即$QW=\lambda_{cw}/4$，其中$\lambda_{cw}$是所需的控制波长。

[0122] 第二层120可以是干式沉积的吸收层。示例性的吸收层材料包括但不限于Cr、Cu、Au、Sn、其合金、非晶Si和$Fe_2O_3$，并且第二层 120的厚度优选介于2和30nm之间。

[0123] 图16说明了具有对称层的五层设计颜料10a，包括横过反射体芯层100延伸的外保护层200。该颜料10a具有相对布置的干式沉积的 $n_h$介电层110a和干式沉积的吸收层120a。该外保护层200可为湿式沉积的保护层和/或$n_h$氧化物层。理解的是，术语“湿式沉积的”意指使用本领域技术人员已知的湿式化学技术例如溶胶凝胶处理、逐层处理、旋涂等沉积和/或形成的层。湿式沉积的层材料的示例性例子包括 $CeO_2$、$Nb_2O_5$、$SnO_2$、$TiO_2$、ZnO和$ZrO_2$，并且这样的层的厚度可在 5－200nm的范围内。

[0124] 在下表2中显示了可由其制得干式沉积的$n_h$介电层和/或湿式沉积的$n_h$外保护层的材料的非排他性列表。

[0125] 表2

[0126]

| 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 Si | 2.56 |
| 砷化铟 (InAs) | 4.0 | | 硫属化物玻璃 | 2.6 |
| 硅 (Si) | 3.7 | | 氧化铈 ($CeO_2$) | 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 ($Nb_2O_3$) | 2.4 |
| 硒化砷 ($As_2Se_3$) | 2.8 | | 碲化锌 (ZnTe) | 3.0 |
| $CuAlSe_2$ | 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 ($TiO_2$) –溶胶凝胶 | 2.36 | | 二氧化钛 ($TiO_2$) – 真空沉积 | 2.43 |
| SnO2 | 2.0 | | 氧化铪 ($HfO_2$) | 2.0 |
| 硫化锌 (ZnS) | 2.3 + *i*(0.015) | | 氧化铌 (Nb2O5) | 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 (Nb2O5) | 2.4 | | 氧化锆 (ZrO2) | 2.36 |
| 氧化铪 (HfO2) | 1.9-2.0 | | | |

[0127] 在一些情况下，外保护层200可由如图17所说明的两个湿式沉积的层制得。例如，湿式沉积的层202可为第一$n_h$氧化物并且湿式沉积的层204可为第二$n_h$氧化物。另外，单一的外保护层200、层202 和/或层204可为包含一种或多种$n_h$氧化物的混合$n_h$氧化物层。

[0128] 理解的是，图16中所示的五层设计具有吸收体层120和120a，其直接邻近于外保护层200或在外保护层200下方。换句话说，通过干式沉积制备的并且在用外保护层涂覆其之前的五层颜料具有外吸收层，而不具有外介电层。还理解的是，该外保护层不仅可充当保护层，而且还可充当颜色增强层。例如并且仅出于说明性的目的，该外保护层200可仅充当保护涂层并且对由颜料10a表现出的颜色没有影响。如此，通过反射体芯层100，干式沉积的$n_h$介电层110、110a和吸收层120、120a提供了颜料10a的整个颜色。可替代地，外保护层200 可向颜料10a提供一些颜色影响，例如颜料色度的增加，由颜料向人眼表现的“颜色”的略微偏移，颜料的全向性的略微增加(即色移的减少)，颜料的全向性的略微减少，等等。

[0129] 现在转向图18，以附图标记20显示了发明的多层堆叠体的另一个实施方案。多层堆叠体20类似于多层堆叠体10，除了另外的吸收层105在反射体芯层100和干式沉积的$n_h$介电层110之间延伸。还与图16中所示的颜料10a类似，在图19中显示了颜料20a，其中对称层105a、110a和120a横过反射体芯层100延伸并且分别与层105、 110和120相对设置。该颜料20a还具有湿式沉积的$n_h$外保护氧化物层200。

[0130] 用于制备在这里公开的多层堆叠体的方法可以是本领域技术人员已知的任何方

法或工艺，或者是本领域技术人员尚不知晓的一种或多种方法。典型的已知方法包括湿法，例如溶胶凝胶处理、逐层处理、旋涂等。其它已知的干法包括化学气相沉积处理和物理气相沉积处理，例如溅射、电子束沉积等。

[0131] 在这里公开的多层堆叠体可以用于大多数的任何色彩应用，例如用于涂料的颜料，施加至表面的薄膜等。另外，图16和18中说明的颜料表现出如图10－14所示的全向结构色特性。

[0132] 为了更好地教导本发明，但不以任何方式限制其范围，在下文讨论了耐候性全向结构的色颜料以及制备这样的颜料的工艺方案的例子。

[0133] 方案1-涂覆有$ZrO_2$层的5层颜料

[0134] 在100ml圆底烧瓶中将两克5层颜料悬浮在30ml乙醇中并且在室温下以500rpm进行搅拌。在1小时内以恒定的速率滴定溶解在10 ml乙醇中的2.75ml丁醇锆(80％在正丁醇中)的溶液。与此同时，将稀释在3ml乙醇中的1ml DI水计量加入。在滴定后，搅拌悬浮液另外15分钟。过滤混合物，用乙醇洗涤并且随后用异丙醇洗涤，并且在100℃下干燥24小时，或者可替代地在200℃下进一步退火24小时，其最终结果为具有如图16所说明的结构的5层颜料。如果需要，可施加在更高温度下的进一步退火。

[0135] 方案2-涂覆有$TiO_2$层的5层颜料

[0136] 在100ml圆底烧瓶中将两克5层颜料悬浮在30ml IPA中并且在 40℃下进行搅拌。随后，在2.5小时内以恒定的速率滴定溶解在20ml IPA中的2.5ml乙醇钛(97％)的溶液。与此同时，将稀释在4ml IPA 中的2.5ml DI水计量加入。在滴定后，搅拌悬浮液另外30分钟。随后将混合物冷却至室温，过滤，用IPA洗涤，并且在100℃下干燥24 小时，或者可替代地在200℃下进一步退火24小时，其最终结果为具有如图16所说明的结构的5层颜料。如果需要，可施加在更高温度下的进一步退火。

[0137] 在下表3中显示了涂层、用于制备涂层的工艺、涂层厚度、涂层厚度均匀性和光催化活性的总结。

[0138] 表3

[0139]

| 样品 | 芯* | 层 | 材料 | 涂覆方案 | 厚度（nm） | 均匀性 | 光催化活性** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | P5 | 第一 | $CeO_2$ | *** | 20 | G | 70% |
| 2 | P5 | 第一 | $ZrO_2$ | 1 | 80 | G | 29% |
| 3 | P5 | 第一 | $TiO_2$ | 2 | 80 | G | 36% |
| 4 | P5 | 第一 | $TiO_2$ | 2 | 80 | G | 27% |
| | | 第二 | $ZrO_2$- | *** | 15 | G | |

[0140]

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $Al_2O_3$ | | | | |

[0141] *P5＝5层颜料

[0142] **与未涂覆的5层颜料相比

[0143] ***专有涂覆方案

[0144] 考虑到上述内容，表4提供了在本教导中包括的不同氧化物层、可被涂覆的基材以及涂层厚度范围的列表。

[0145] 表4

[0146]

| 氧化物层 | 基材 | 涂层厚度范围(nm) |
|---|---|---|
| $SiO_2$ | 云母,P5,金属,氧化物 | 10-160 |
| $TiO_2$ | 云母,P5,金属,氧化物 | 20-100 |
| $ZrO_2$ | 云母,P5,金属,氧化物 | 20-100 |
| $Al_2O_3$ | 云母,P5,金属,氧化物 | 5-30 |
| $CeO_2$ | 云母,P5,氧化物 | ～5-40 |
| $SiO_2$-$Al_2O_3$ | 云母,P5,氧化物 | 20-100 |
| $ZrO_2$-$Al_2O_3$ | 云母,P5,金属,氧化物 | 10-50 |

[0147] 除了上述的以外，还可以使具有保护涂层的全向结构的色颜料经受有机硅烷表面处理。例如，一种说明性的有机硅烷处理方案为在100 ml圆底烧瓶中，使涂覆有如上所述的一种或多种保护层的0.5g颜料悬浮于pH为约5.0(通过稀乙酸溶液调节)的10ml EtOH/水(4:1) 溶液中。超声处理浆料20秒，随后在500rpm下搅拌15分钟。接下来，将0.1-0.5体积％的有机硅烷试剂添加至该浆料，并在500rpm下搅拌溶液另外2小时。随后使用DI水离心或过滤该浆料，并将剩余颜料再分散于10ml EtOH/水(4:1)溶液中。在发生回流下将颜料-EtOH/水浆料加热至65℃，并在500rpm下搅拌30分钟。随后使用 DI水然后使用IPA离心或过滤该浆料，从而制备颜料颗粒饼状物。最后，在100℃下干燥所述饼状物12小时。如果需要，可施加在更高温度下的进一步退火。

[0148] 有机硅烷方案可以使用本领域技术人员已知的任何有机硅烷偶联剂，示例性地包括N-(2-氨乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS)，N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(MAPTMS)，N-[2(乙烯基苄基氨基)-乙基]-3-氨丙基三甲氧基硅烷，3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷等。

[0149] 上文的实施例和实施方案仅为说明性的目的，并且变化、改变等对于本领域技术人员来说将是清楚的，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。

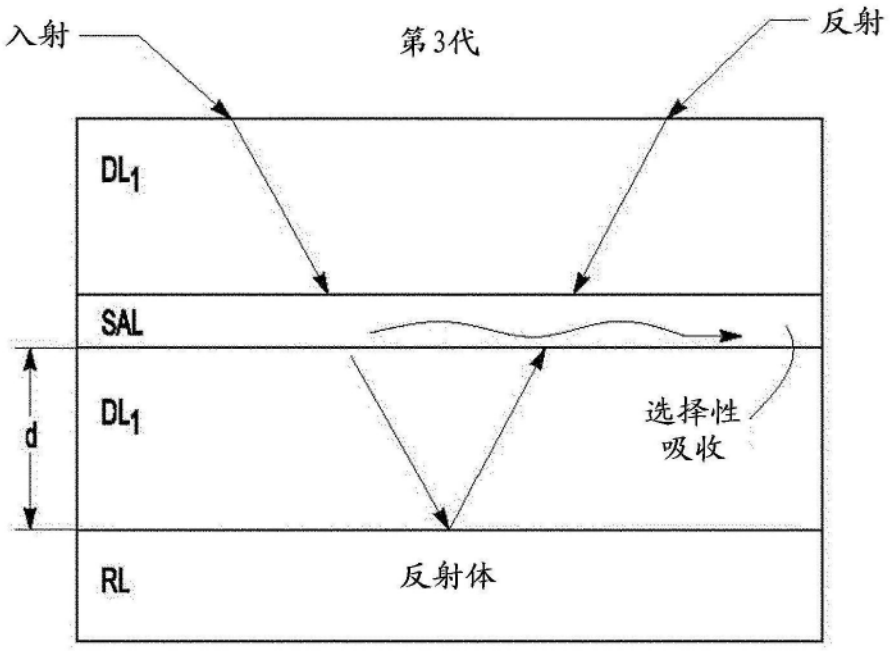

入射
第3代
反射
DL1
SAL
d
DL1
选择性
吸收
RL
反射体

图1

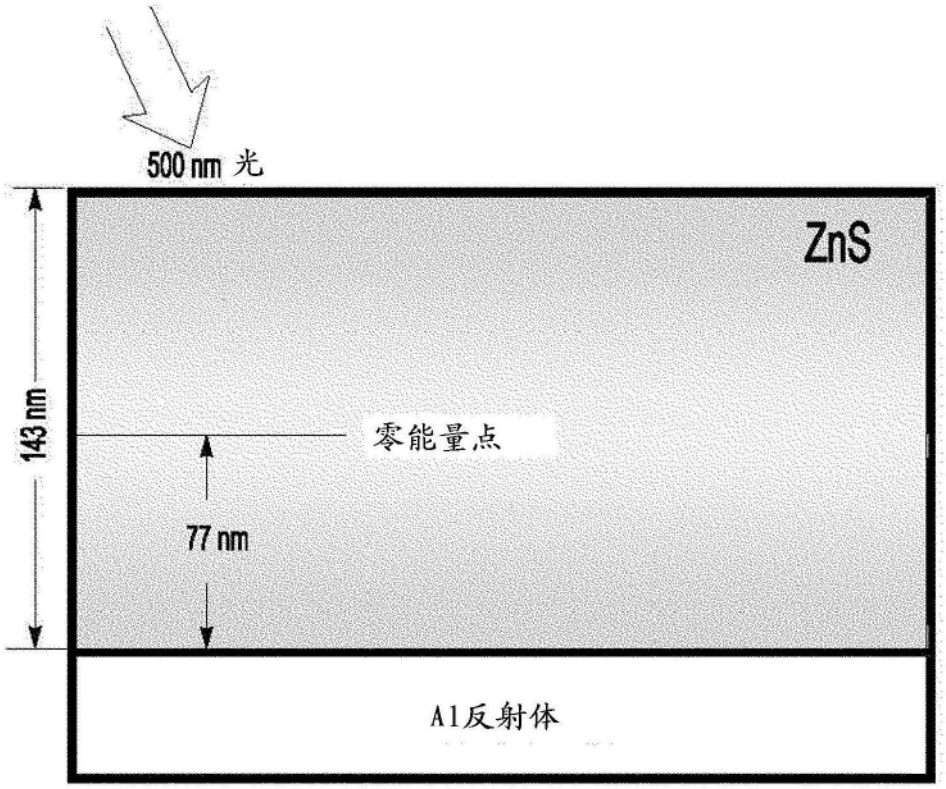

500 nm 光
ZnS
143 nm
零能量点
77 nm
A1反射体

图2A

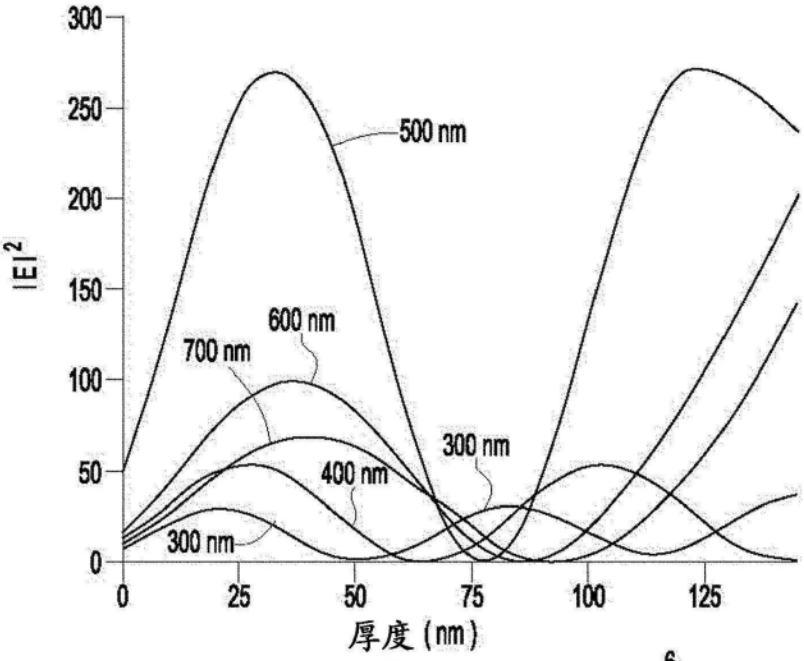



图 2B

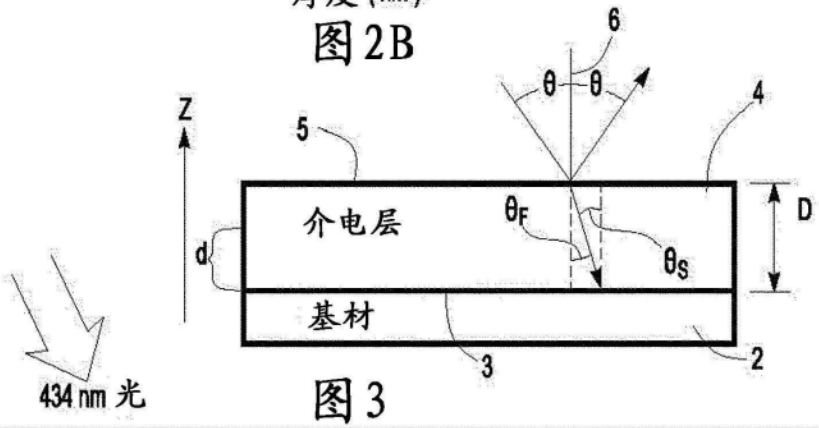



图 3

Fig-4

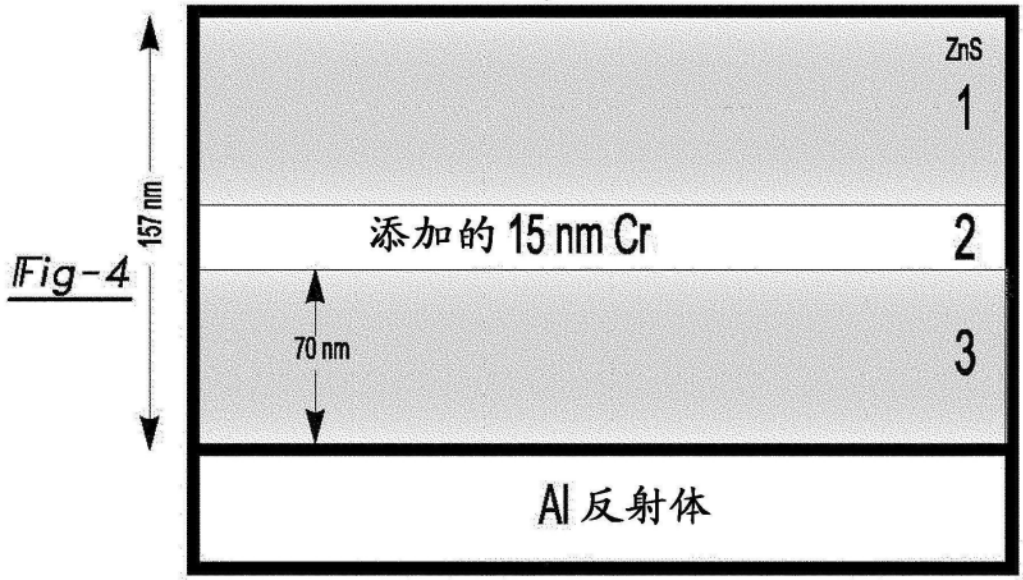



图 4

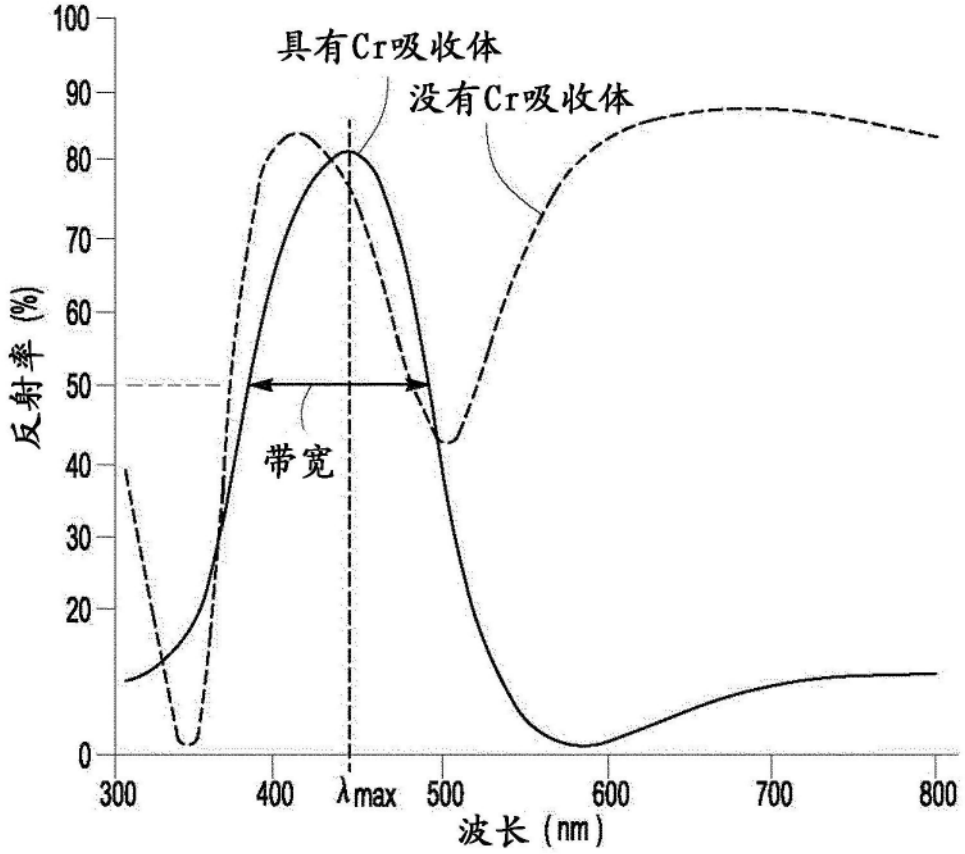

具有Cr吸收体
没有Cr吸收体
带宽
反射率 (%)
波长 (nm)
λmax
100
90
80
70
60
50
40
30
20
0
300
400
500
600
700
800

图5

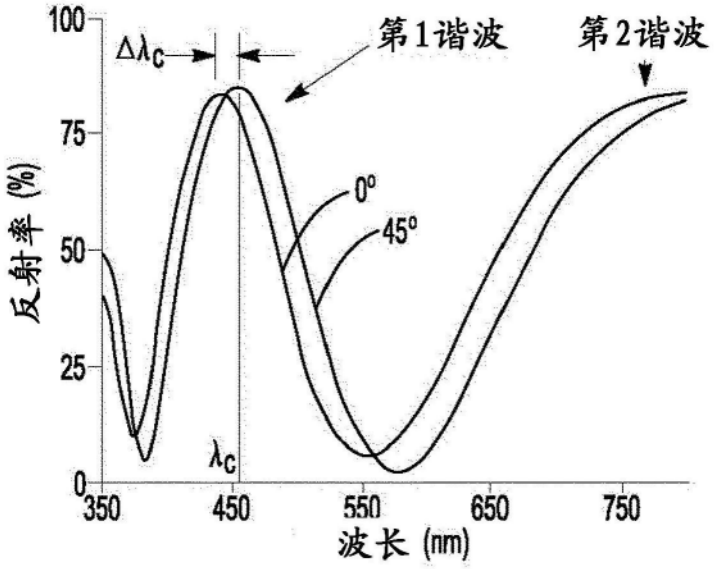

Δλc
第1谐波
第2谐波
0°
45°
λc
反射率 (%)
波长 (nm)
100
75
50
25
0
350
450
550
650
750

图6A

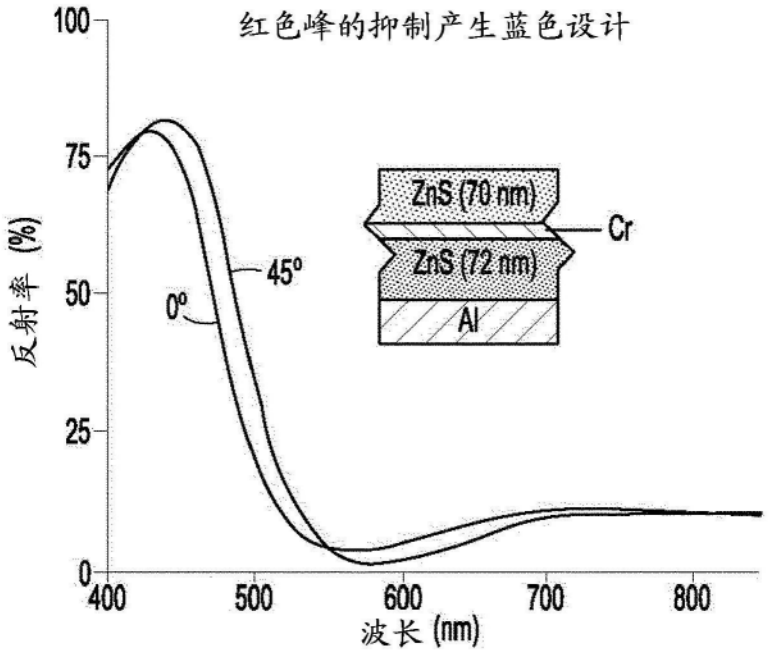

红色峰的抑制产生蓝色设计
100
75
50
25
0
反射率 (%)
400
500
600
700
800
波长 (nm)
ZnS (70 nm)
Cr
ZnS (72 nm)
Al
45°
0°

图6B

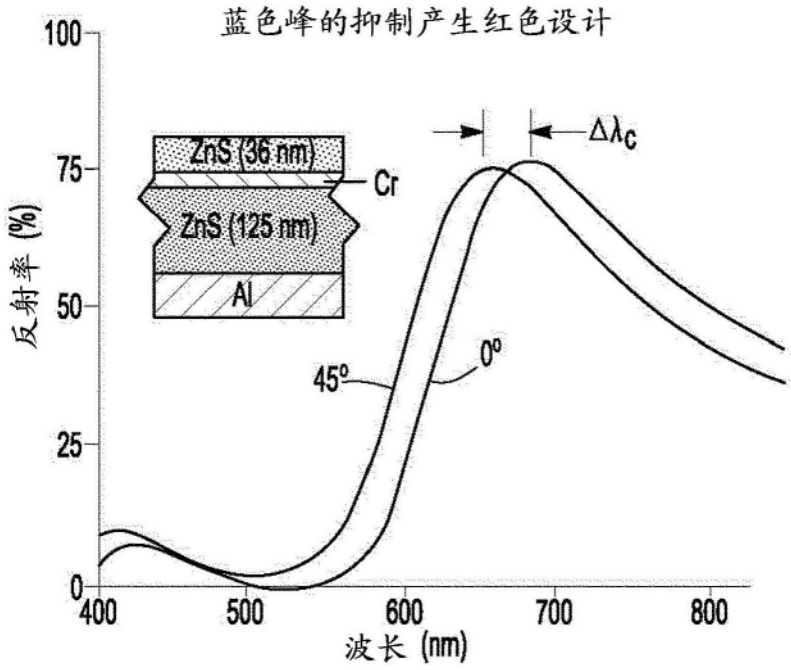

蓝色峰的抑制产生红色设计
100
75
50
25
0
反射率 (%)
400
500
600
700
800
波长 (nm)
ZnS (36 nm)
Cr
ZnS (125 nm)
Al
Δλc
45°
0°

图6C

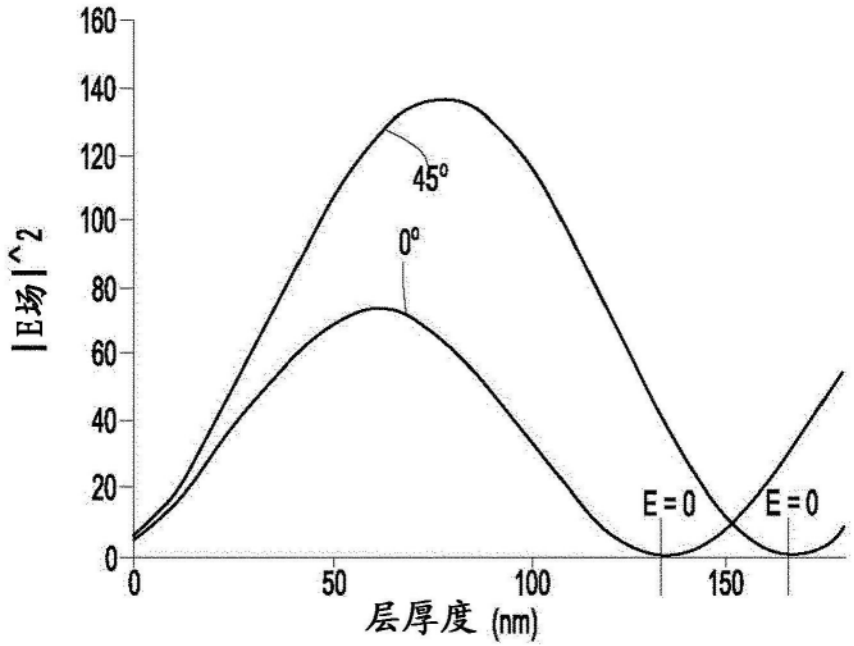

160
140
120
100
80
60
40
20
0
|E场|^2
45°
0°
E = 0
E = 0
0
50
100
150
层厚度 (nm)

图7A

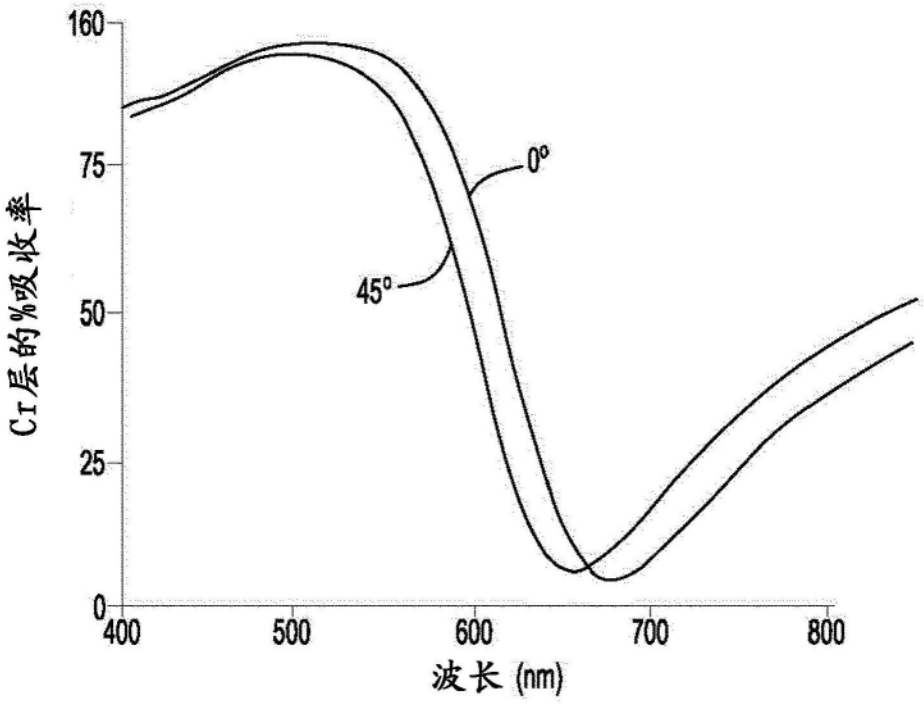

160
75
50
25
0
Cr层的%吸收率
0°
45°
400
500
600
700
800
波长 (nm)

图7B

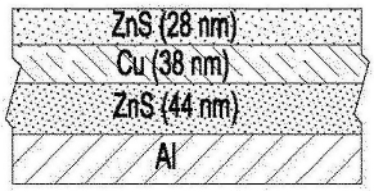

ZnS (28 nm)
Cu (38 nm)
ZnS (44 nm)
Al

图8A

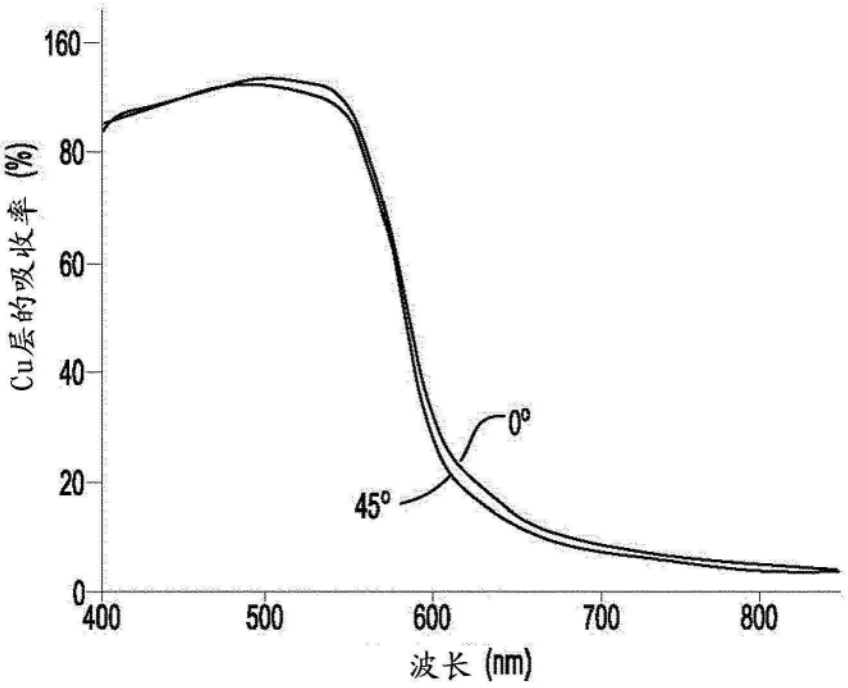

160
80
60
40
20
0
400
500
600
700
800
Cu层的吸收率 (%)
波长 (nm)
0°
45°

图8B

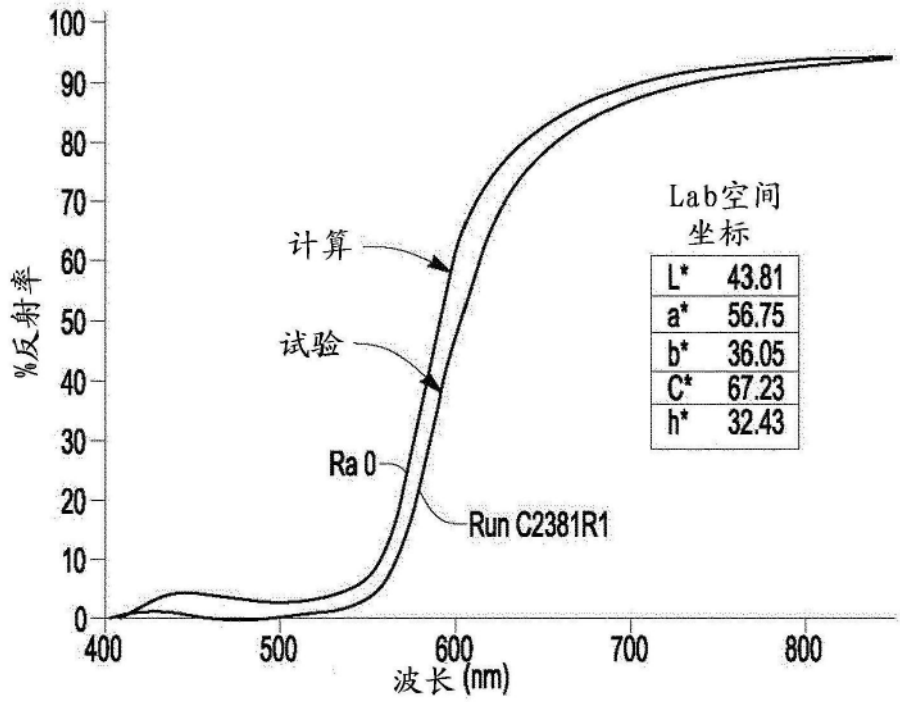

%反射率
波长 (nm)
计算
试验
Ra 0
Run C2381R1
Lab空间
坐标
L* 43.81
a* 56.75
b* 36.05
C* 67.23
h* 32.43

图9

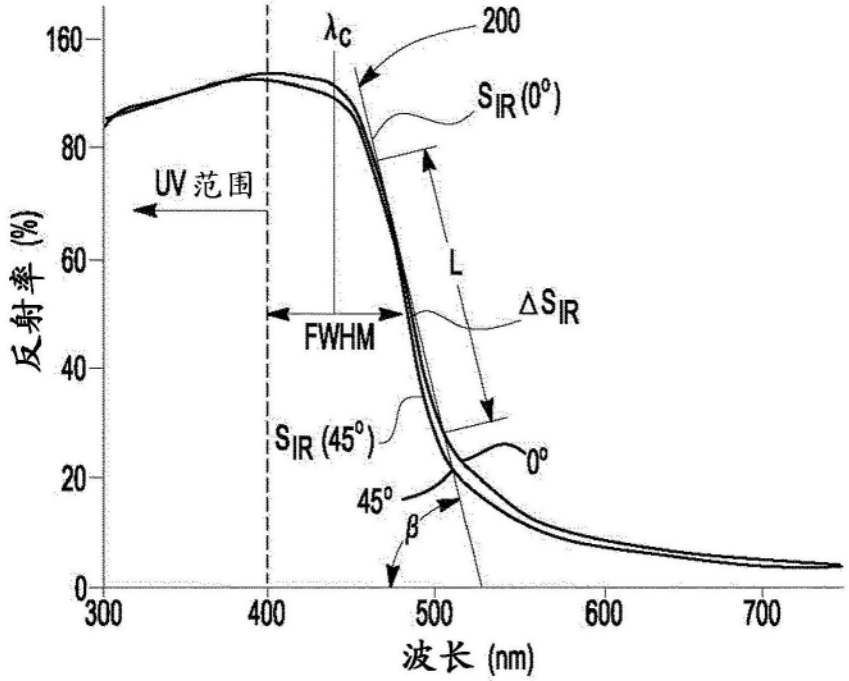

反射率 (%)
波长 (nm)
λc
200
SIR (0°)
UV 范围
L
ΔSIR
FWHM
SIR (45°)
0°
45°
β

图10

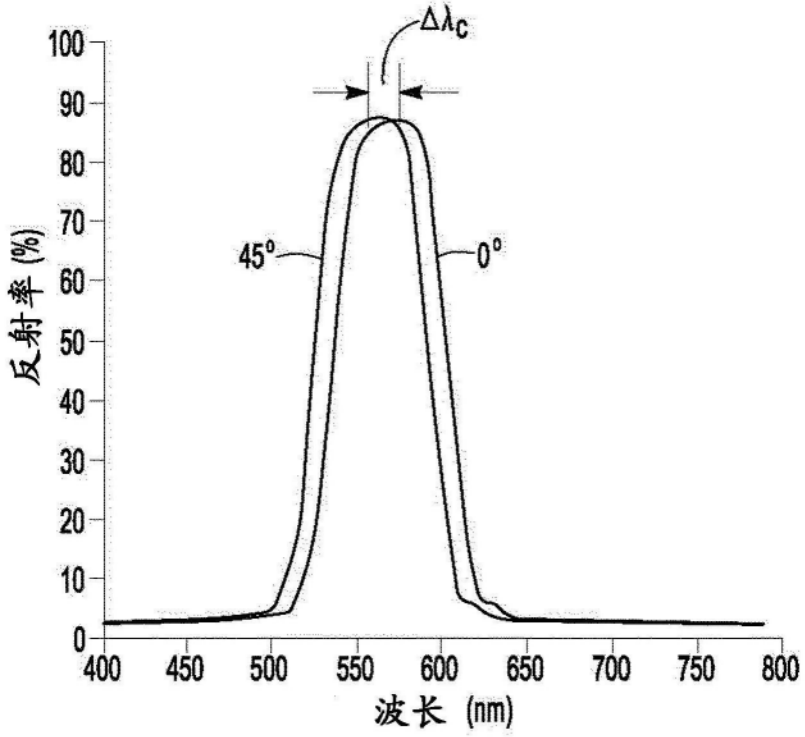

Δλc
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
反射率 (%)
45°
0°
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波长 (nm)

图11

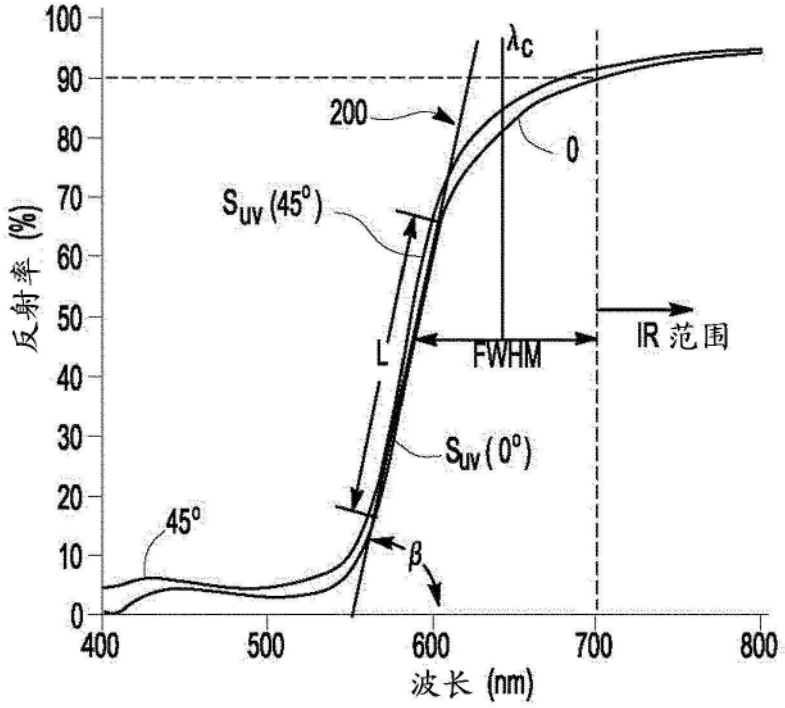

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
反射率 (%)
λc
200
0
Suv (45°)
L
FWHM
IR 范围
Suv (0°)
45°
β
400
500
600
700
800
波长 (nm)

图12

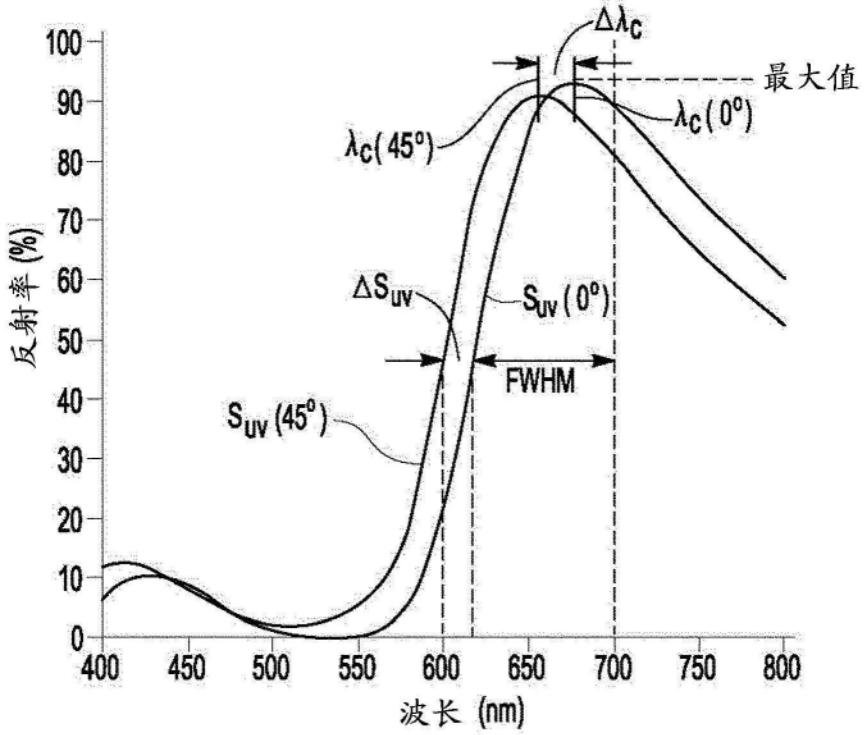

Δλc
最大值
λc(45°)
λc(0°)
ΔSuv
Suv(0°)
FWHM
Suv(45°)
反射率 (%)
波长 (nm)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
400
450
500
550
600
650
700
750
800

图13

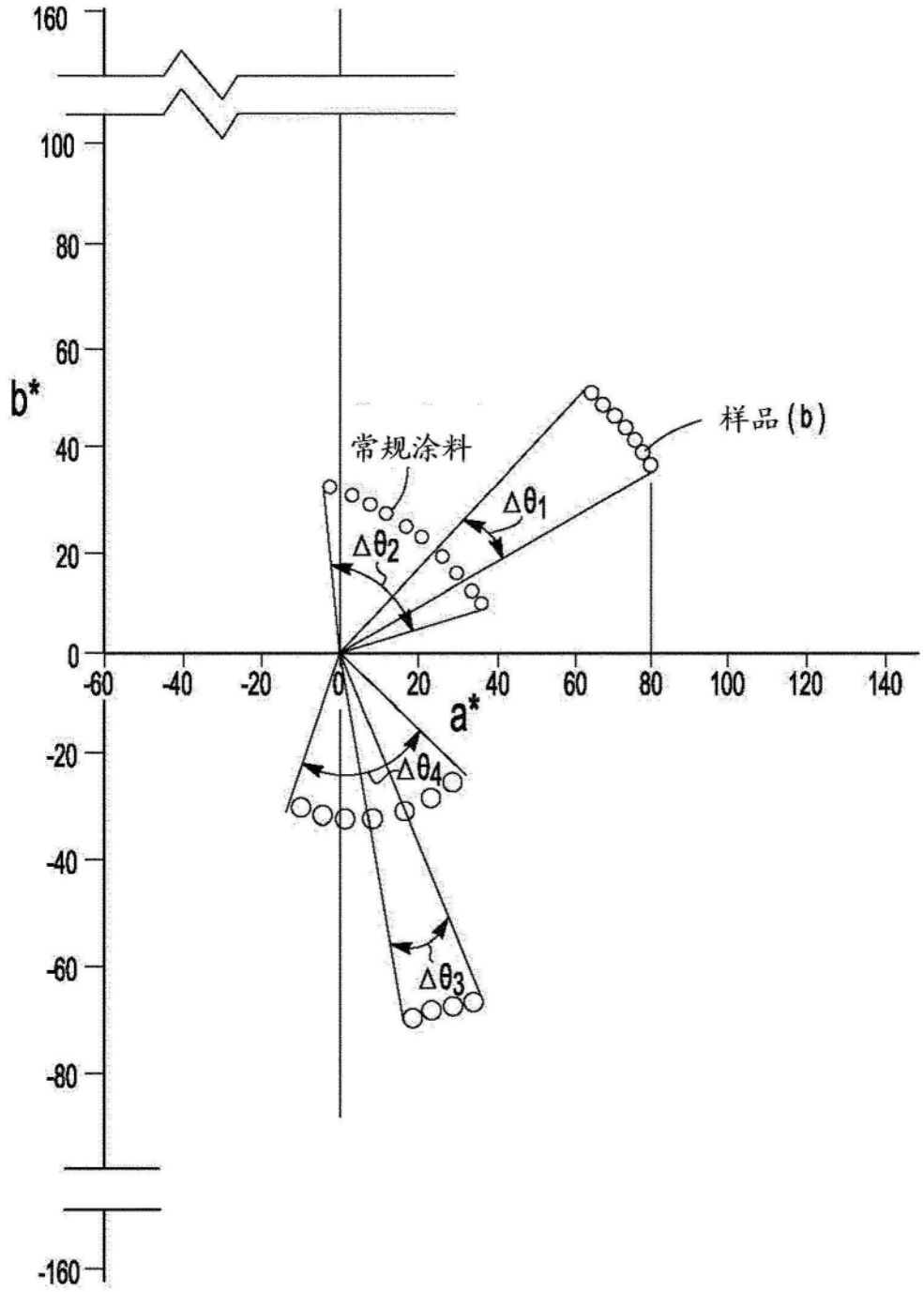

160
100
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-160
b*
-60
-40
-20
0
20
40
60
80
100
120
140
a*
常规涂料
样品(b)
Δθ1
Δθ2
Δθ3
Δθ4

图14

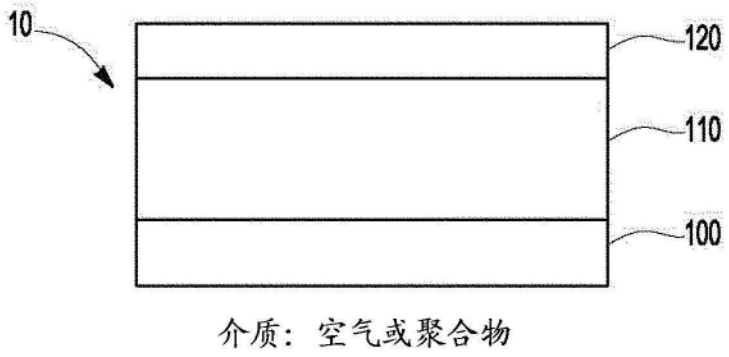



图15

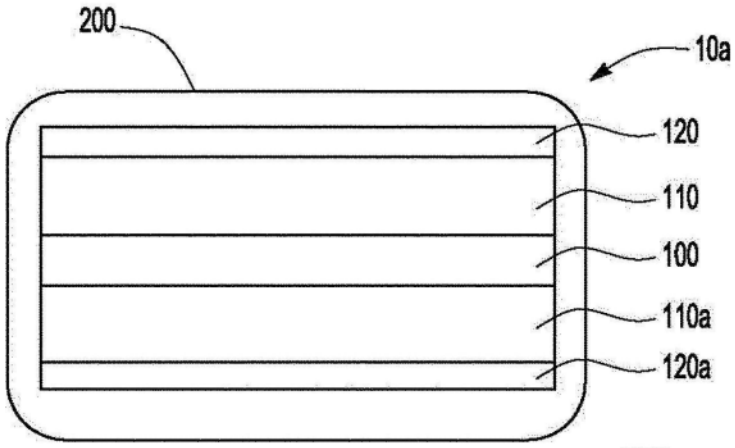



图16

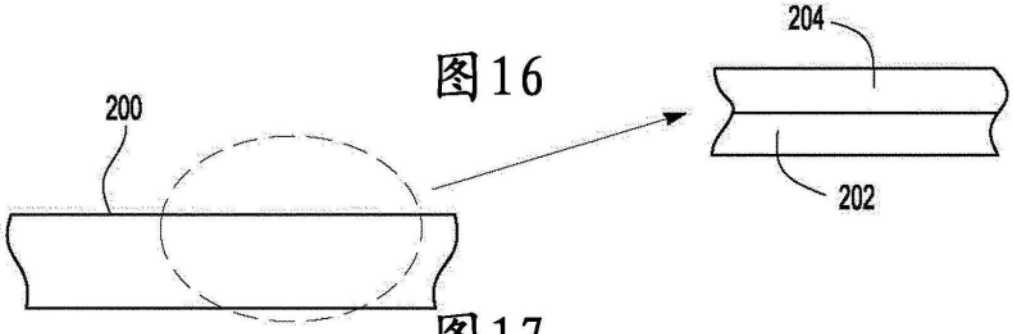



图17

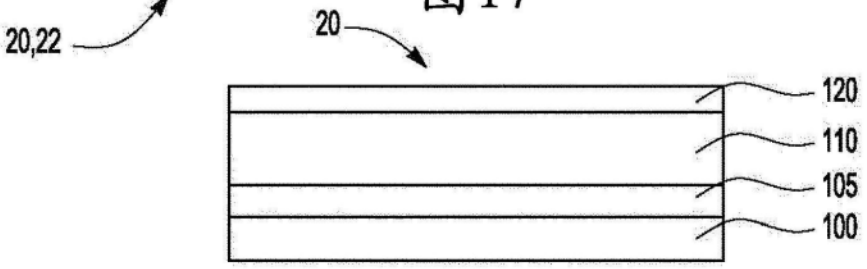



图18

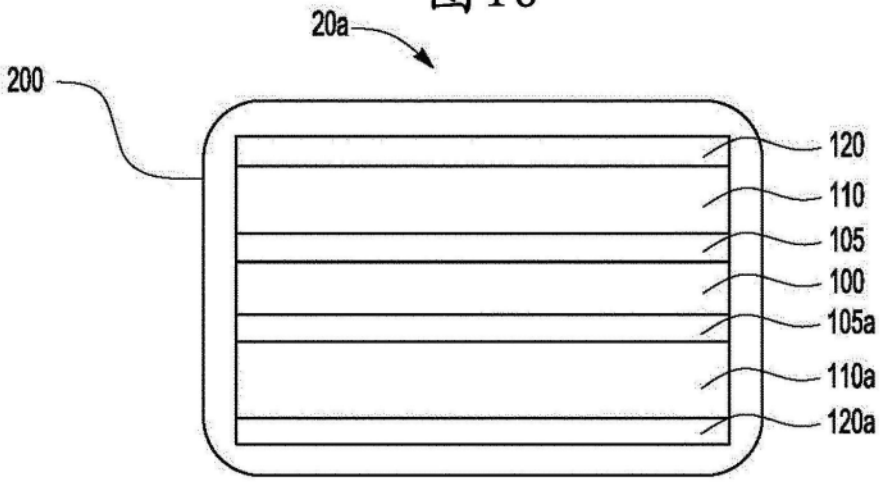



图19