

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[51] Int. Cl.  
G02B 5/18 (2006.01)  
B44F 1/08 (2006.01)

[21] 申请号 200710006262.9

[43] 公开日 2007 年 10 月 24 日

[11] 公开号 CN 101059573A

[22] 申请日 2003.4.4

[21] 申请号 200710006262.9

分案原申请号 03109340.X

[30] 优先权

[32] 2002.4.5 [33] US [31] 10/117,307

[71] 申请人 弗莱克斯产品公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 艾尔伯特·阿格蒂亚

罗杰·W·飞利浦斯

迈克尔·R·诺菲

保罗·G·库伯斯

查尔斯·T·马堪蒂斯

理查德·A·布拉德利

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 李德山

权利要求书 2 页 说明书 42 页 附图 28 页

[54] 发明名称

色衍射颜料和箔片

[57] 摘要

本发明提供了具有衍射结构的多层彩色衍射颜料片和箔。衍射颜料片可以有一个在反射中心层相对面的对称镀膜结构，在反射层的一面的一个非对称镀膜结构，或可以用包着反射中心层的一个或多个密封镀膜做成。衍射颜料片可以被散入如涂料或墨水的液体媒介以生成用于各种物体的衍射混合物。箔片可以被层压到各种物体上或在载体基座做成。衍射颜料片和箔片可以做成带有各种衍射结构以生成选定的光学效果。



1.一种衍射箔片，包括：

反射层，及

覆盖反射层的电介质层，

其中箔片在其上具有衍射结构，并且显示一种背景颜色以及在背景颜色上的光学衍射效果。

2.根据权利要求 1 所述的衍射箔片，包括：

带有衍射结构的表面，反射层覆盖该基座的该表面，及

覆盖电介质层的吸收层，

其中电介质层在一个选定的设计波长有一个光学厚度，使得箔片在第一入射或观察角显示至少一种第一背景颜色，并且

其中反射层，电介质层和吸收层中的每个都有在其中复制的衍射结构。

3.根据权利要求 1 所述的衍射箔，包括：

基座，具有在其上带有衍射结构的表面，反射层覆盖基座的表面，其中反射层和电介质层的每个都有在其中复制的衍射结构。

4.根据权利要求 1 所述的衍射箔，其中衍射结构是一个衍射光栅图案或一种全息像图案。

5.根据权利要求 4 所述的衍射箔，其中衍射光栅图案的光栅条数大于约每毫米 1100 条。

6.一种镀膜的产品，包括

具有一个或多个表面的物体，

覆盖该一个或多个表面的至少一部分的衍射镀膜层，镀膜层包括

一个衍射构造，包括：

一个颜料媒介；及

在其上带有衍射结构并被散入颜料媒介中的多个颜料片，该颜料片有一个多层结构，包括：

具有第一主表面和相对的第二主表面的反射层；

第一电介质层，覆盖反射层的第一主表面；

第二电介质层，覆盖反射层的第二主表面；

覆盖第一电介质层的第一吸收层；及

覆盖第二电介质层的第二吸收层；

其中第一和第二介质层在选定的设计波长有一个光学厚度，使得衍射片在一个第一入射或观察角显示至少第一种背景颜色。

7.根据权利要求 6 所述的镀膜物体，其中颜料片在第二入射或观察角有与第一种背景颜色不同的第二种背景颜色。

8.根据权利要求 61 所述的镀膜物体，还包括覆盖衍射镀膜层的透明顶部镀膜层。

9.根据权利要求 6 所述的镀膜物体，还包括部分覆盖衍射镀膜层的非衍射镀膜层。

10.根据权利要求 6 所述的镀膜物体，还包括位于衍射镀膜层下面的非衍射镀膜层。

## 色衍射颜料和箔片

本申请是申请日为 2003 年 4 月 4 日、申请号为 03109340.X、标题为“色衍射颜料和箔片”的专利申请的分案申请。

### 技术领域

本发明涉及具有光学效果的颜料和箔。尤其涉及到在表面上具有各种衍射结构以产生有选择的光学效果的色衍射颜料片和箔片。

### 背景技术

各种颜料，着色剂及箔片已经开发用于各种广泛应用。例如，衍射颜料已经应用于如制造图案表面和安全器件。由于美学和实用视觉效果，衍射图案和浮雕有着广泛的实际应用。

由衍射光栅产生的彩虹视觉效果是一种很好的装饰效果。当光束被从衍射光栅反射后被衍射进入它的颜色成份时，就会出现这种惊人的视觉效果。一般来说，衍射光栅基本上是用一种材料的线条或槽做成的重复结构以形成一个峰槽结构。当衍射光栅在一个反射表面上有特定深度并有规律性间隔的槽，就可以在可视的光谱中达到所需要的光学效果。

衍射光栅和类似结构的变色特性是众所周知的，尤其是当被用来在连续箔片上做成全息图像。上述衍射表面的一个特点是在方向性照明下它们能发挥更好的视觉性能。在主要的，良好准直的光源下，随着观察角或者照明角的变化而持续快速颜色变化是由于每一级衍射光束内根据波长的光的角度色散而形成的。相反，当用散光源，如普通的室内光或阴天的光线来照衍射着色剂或图像时，就不会显出在衍射着色剂或图像中的视觉信息，而一般所看到的仅仅是从凹凸表面的彩色或非彩色反射。

人们曾经试图通过将透明媒介中的衍射粒子的小颜料片散到不规则的已印刷好的表面上来开发这些器件的光学效果。这些努力包括各种提供可见光散射的衍射结构，这样，根据观察者相对于衍射表面或照明的几何条件的角度的不同，观察者可以观察到一个不同颜色。不过，到目前为止所设计的结构都有其局限性，如一个闪烁的外观在很多用途中从美学角度上并不合适。

例如，位于美国加州洛杉矶的斯伯克特可（Spectratek）技术有限公司生产一种相对大一些衍射片，此种衍射片粒子能够根据照明或观察角度产生成可变的颜色。不过，这种衍射片的大尺寸也会产生特殊的闪烁或闪烁外观。厚的衍射片在大角度下也会相互堆积，引起色度的减弱及颜色的变化，这就是所见的光的闪烁。在美国第 6,242,510 号专利中对此衍射片就有下列描述：“当相对于观察者的线条位置改变时，棱形板 18 的能在很多角度下反射光束的特有能力，会产生一个持续的变化图像。如同水晶，碎玻璃或是星光的发光闪耀一样的无数微小，明亮的反射是对整体效果的最恰当描述”（第 5 栏，56-62 行）。

在斯伯克特可的文献中描述的这些粒子的最小尺寸是 50 乘 50 微米。因为这种相对较大的尺寸它们容易被看作是单独的粒子。另外，由于衍射片的厚度约为 12 微米，一个 50 微米的粒子的纵横比仅有 4:1，即使一个较大的 100 微米的粒子的纵横比也只有 8:1，这样，就排除了粒子间以级与基座间共同定向的可能性。尽管在许多绘画和印刷方法中，对于小于 50 微米的粒子的需求已为大家公认，但是不论是减小了的粒子大小或增大了的纵横比，即，纵横比大于 8:1，在市场上都买不到。对市场上的衍射片的分析表明它们包括了一种受厚塑料膜保护的金属箔片。金属层形成衍射结构，其含有约从 1700 到 1800 条线/每毫米间隔的线性波动，同时其波动深度约为 140 纳米。

在一些应用中，以衍射光栅的持续箔片形式获得的连续的颜色变化比到目前为止由变色颜料片所得到的变色更为理想。传统的生成带有衍射光栅的粒子结构和方法使这种粒子得不到由箔片结构产生光学特征。到目前为止，通过改变某一结构参数来提高潜在的光学性能不

可避免地对另一个重要特点产生负面影响。当粒子变大时，方向的偏差会导致闪烁效果。当粒子很小但没有定好向时，多种颜色会混合在一起而不能很好的区别开来。这样，即使在高度准直的照明下，观察会感觉到一个模糊的颜色范围，而不是连续箔片的明亮可分的颜色特征。

李先生（以下称作李）所有的美国第 5,912,767 号专利中提供了一种如在变色安全墨水中需要的更为均一的颜色。李发现为了得到均一外观，需要有槽的频率在 1600 到 2000 条线/每毫米之间（一个槽的宽度从 0.4 到 0.6 微米）的环形排列的衍射粒子。在一个较为理想的实施例中，李发现一种改善颜色外观均一性的方法是相对于每个粒子中心的距离来调节槽间隔。但是，与带有简单的线性光栅结构的同样大小的粒子相比，由于仅仅是很小的 20 微米粒子的亚区域的有限的有效光线的数量，环形光栅结构的亮度可能会很低。况且，李并没有提到关于粒子的厚度或槽的深度，也没有提供性能的进行说明以激发开发一种有效或经济的方法来生成这种复杂粒子。

木元等人（以下称为木元）所有的美国第 6,112,388 号专利说明了用无机介质层来保护并加固金属箔片。木元要求一个相对厚的 1 微米的介质层，这样粒子的最后厚度约在 2.5 到 3 微米之间。由于理想的粒子大小是从 25 到 45 微米，这就导致其纵横比约为从 10: 1 到 22: 1。这种纵横比的低端，相对于涂有粒子的表面有很大的粒子的迷向倾向，再加上较大的厚度会产生一个粗糙的外表面。粗糙表面有损于外观，这在很多应用中，如汽车涂料中是个问题。虽然可以用一层厚的表面光泽涂料来部分盖住粗糙表面，但这样会增加成本及生产周期。用增加粒子的大小来改善纵横比会使粒子太大而不能用在喷漆应用中，同时也会增加可视闪烁效应。虽然这些粒子可以用于其他涂料或印刷方法，由于金属层的厚度不足于增加无机材料的抗断裂性，这些粒子很脆和易碎。因此，在这些产品中，大纵横比的优势可能发挥不出来。

浮雕金属片是一种传统的生产衍射粒子的方法。不过，为了得到

一个永久性的调制高度而所需的金属片的塑性变形会使粒子失去所需的产生明亮颜色的光学特性。例如，加藤等人（以下称为加藤）所有的美国第 6,168,100 号专利描述了用衍射凹凸图案浮雕金属片饰的方法。加藤的图 7 显示了一种槽频为约 1,300 条线/毫米，槽深为 800 纳米的金属片的实际显微图。金属片看起来有纹路，金属层的实际厚度在 0.4 到 1 微米之间，小于槽的深度。由于光学性能要求有一个稳定的表面微观结构，浮雕过程必需使金属箔塑性变形，这对箔片的厚度来说会导致一个很大的槽深度。由于槽的硬化效果，所产生的波纹结构在垂直于槽向的方向可能会保持平整，而在槽的方向，金属片会显得有一个明显的弯曲。

同样，米卡 (Miekka) 等人所有的美国第 5,549,774 号和 5,629,068 号专利描述了在浮雕金属悬浮上通过使用油墨，如金属片油墨，金属效果油墨，或带有光堆颜料的油墨，来加强着色剂的光学效果的方法。这些专利建议这些浮雕金属悬浮颜料片要有一个大小约为 10 到 50 微米的粒子以使其与绘画或印刷技术相容。在有正弦图形的线性槽时，衍射特征的频率大于 600 条线/毫米，而且它的深度应小于 500 纳米。

由米卡等人所有的美国第 5,672,410 号, 5,624,076 号, 6,068,691 号, 和 5,650,248 号专利描述了一种用来制作金属厚度为 10 到 50 纳米的薄亮的浮雕金属粒子的工序。这是通过用铝来镀一个浮雕释放表面来完成的。这些专利建议衍射特征的频率应在 500 到 1,100 条线/毫米之间，并可以用相同的工序来做有与浮雕载体薄膜或基座相应的结构的多层薄膜光学堆。不过，浮雕技术在做薄金属片中是有限的，因为这会导致不需要的金属片变形（弯曲或不平）和/或破裂，因而缩小粒子角度分辨率，同时也降低整体的亮度。

总之，传统的技术说明了制作带有衍射光栅类型结构的粒子的各种方法，当该结构再造和应用于一个物体表面是会产生一些颜色散射。虽然传统的衍射微型结构产生随波长变化的典型的可见光的角度散射，这些粒子微型结构和微型机械的其他状况会产生一个带有不需要的闪烁或闪光表面的粒子。这会体现在用传统粒子印刷或绘画的物体

的最终外观上。这种绘画或印刷的物体会有一个明显受粒子大小，厚度及脆弱性限制的外观。

### 发明内容

本发明将衍射效果与薄膜干涉效果技术结合在一起以生成新的，到目前为止还未见过的颜色效果。另外，用这些相结合的技术可制作在墨水，涂料，镀膜，化妆成分及外突塑料中有用的薄片。这些颜色效果很独特，因为随着观察角度的增大，在散光的条件下颜色会从长波长移向短波长。但在高方向性照明条件下（如阳光），颜色会随着观察角度的增大而相反地从短波长移向长波长。在组合的光条件下，颜色会以不平常的方法移动，因为两种的物理变色现象（即衍射和薄膜干涉效果）可以同时被观察到。

特别是，本发明涉及彩色（即颜色）的多层衍射颜料片和箔片及包括颜料片的衍射混合物。衍射颜料片和箔片有衍射结构，如一个衍射光栅图案或一个全息图象，这些是从有颜料片或箔片的带有一个衍射结构的下置基座复制而来的。衍射颜料片和箔片可以用各种衍射结构做成以生成选择的光学效果。

尤其是，衍射颜料片和箔片与物理和微型机械特性一起做成特殊的衍射表面微型结构以提供加强了的光学效果。根据所需要的光学效果，可以选择合适的光栅微型结构来制作具有最佳衍射效果的颜料片和箔片。这些光学效果是通过用衍射和反射光学的合适组合来产生的，以生成随着观察者的位置变化而变化和发光的如强烈的，引人注目的光学效果。

在散光下，从本发明中的颜料片和箔片观察到的颜色主要是由吸收产生的内在颜色，或由光学薄膜干涉产生的光变效果的。在有点光源（如太阳）时，所观察到的颜色是散射照明（背景色）和衍射光的光学效果的组合。

在各实施例中，当衍射混合物或箔片被涂到一个物体上时，光学衍射效果可以在一种或多种背景色下被看到。例如，通过衍射混合物

或箔片可以显示一个变色背景。这种颜色变化在第一个观察角会产生第一种背景颜色，而在第二个观察角会产生与第一种背景颜色不同的第二种背景颜色。衍射混合物或箔片在第一种和第二种背景颜色下也会产生一个光学衍射效果。

衍射颜料片可以做成在一个反射芯层的两面上的一个对称的镀膜结构，在反射层的一面的一个非对称镀膜结构，或可以做成一个或多个包着反射芯层的密封膜。衍射颜料片可以散入液体媒介如涂料或墨水以生成可涂到各种物体上的衍射混合物。箔片可以被层压到各种物体上或可以做一个载体基座上。衍射混合物和箔片可以被应用到各种物体上以增加独特的装饰性同时增加视觉和非视觉安全特征。

通过下列描述和所附权利要求书，或通过实践本发明，本发明这些和其它特征将会更为一目了然。

#### 附图说明

为了说明本发明中上述的和其它优势及特征，上面简要描述的本发明将以附图中的具体实施例为参考进行说明。值得一提的是，这些图示只是对本发明的典型实施例进行说明而不是用来限制本发明的范畴。本发明将通过下面的图示进行详细的解释和说明。

图1是衍射光栅将多色光分成它的成分波长的示意图；

图2是衍射光栅将多色光分成它的成分波长的另一示意图；

图3是可以用来做本发明的衍射颜料片和箔片的网状或箔光栅的示意图；

图4是根据本发明的一个实施例的衍射颜料片的镀膜结构的示意图；

图5是根据本发明的另一个实施例的衍射颜料片的镀膜结构的示意图；

图6A 和 6B 是根据本发明的又一个实施例的衍射颜料片的镀膜结构的示意图；

图7是根据本发明的另一个实施例的衍射颜料片的镀膜结构的示意图；

图 8 是根据本发明的又一个实施例的衍射颜料片的镀膜结构的示意图；

图 9 和图 10 是有多层镀膜物体的示意图，其中一个镀膜层有衍射颜料片而其余的镀膜层则有非衍射片；

图 11 是一个有至少一层包括衍射片和非衍射片的镀膜层的镀膜物体的示意图；

图 12 是根据本发明的一个实施例的衍射箔片的镀膜结构的示意图；

图 13 和 14 是在网状物上的本发明的衍射箔片的其他结构的示意图；

图 15 表示线条数为 500 条线/毫米的衍射光栅在法线和 45 度入射角处对不同波长的衍射角的曲线图；

图 16 表示线条数为 1000 条线/毫米的衍射光栅在法线和 45 度入射角处对不同波长的衍射角的曲线图；

图 17 表示线条数为 1400 条线/毫米的衍射光栅在法线和 45 度入射角处对不同波长的衍射角的曲线图；

图 18 表示线条数为 2000 条线/毫米的衍射光栅在法线和 45 度入射角处对不同波长的衍射角的曲线图；

图 19 表示线条数为 2400 条线/毫米的衍射光栅在法线和 45 度入射角处对不同波长的衍射角的曲线图；

图 20 表示线条数为 2500 条线/毫米和线条数为 3000 条线/毫米的衍射光栅在法线和 45 度入射角处对不同波长的衍射角的曲线图；

图 21 和 22 表示在不同槽深，在法线和 60 度入射角时 1400 条线/毫米的镀铝正弦光栅对不同波长的理论效率的曲线图；

图 23 和 24 表示 1000 条线/毫米的镀铝正弦及矩形波光栅在不同槽深时的理论效率的曲线图；

图 25-29 是用扫描电子显微镜所拍摄的根据本发明所做的各种衍射颜料片；

图 30 是本发明的一个衍射颜料片的镀膜微观结构的截面透射电

子显微图；

图 31-33 是本发明的各种衍射颜料片的颜色轨迹和色度的  $a^*b^*$  图；

图 34-36 是本发明的各种变色衍射颜料片的颜色轨迹和色度的  $a^*b^*$  图；

图 37 是本发明的各种铜衍射颜料片的颜色轨迹和色度的  $a^*b^*$  图；

图 38-39 是本发明的各种衍射颜料片的颜色轨迹和色度的  $a^*b^*$  图；及

图 40 是一个变色非衍射颜料片的颜色轨迹和色度的  $a^*b^*$  图；

### 具体实施方式

本发明涉及彩色衍射颜料片和箔片及带有颜料片的衍射混合物。用语“色彩”在这指由颜料片或箔片产生的颜色的强度或色度。本发明的颜料片和箔片的背景颜色可以是变色的或是非变色的单一颜色。

这里的用语“非变色”指的是与观察者的位置无关的具有一个固有背景色的颜料片和箔片。这种颜料片和箔片可以是背景颜色由干涉效应产生的多层干涉膜颜料片，或可以是有一个本质颜色的非干涉颜料片和箔片。

本发明的衍射颜料片和箔片可以用来给产品增加独特的装饰特点和给各种物体增加可视和非可视安全特征。衍射颜料片和箔片有衍射结构，如一个衍射光栅图案或一个全息图象，这些是从有颜料片或箔片的带有一个衍射结构的下置基座复制而来的。衍射颜料片和箔片可以用各种衍射结构做成以生成选择的光学效果。

在选择设计以达到一个或多个理想的背景颜色，很重要的需要考虑的是当观察角增大时，由干涉反射光学得到的变色从长波长移向短波长。相反，当观察角增大时，由衍射光学得到的变色从短波长移向长波长。当这些光学现象结合在一起时，它们就会随着观察角度的变化产生混合颜色光束的一些不平常的条件。这些条件可以用来生成新

的光学效果。这样，当衍射光学用到颜料片或箔片里时，来自衍射结构的许多不同的衍射效果与由干涉膜提供的背景颜色效果的大量选择相结合就会产生独特的颜色范围。另外，将衍射结构与干涉膜结合会产生即使在大观察角也保持高色度的光学效果。

在一些实施例中，将随着观察角度的变化而形成变色的干涉颜料片与衍射表面相结合就得到了变色衍射颜料片，这就产生了从任何角度都有很强的视觉感的彩虹色的变色效果。这种结构还有另一个特点就是，变色和衍射效果只有在聚焦光，如直射阳光下才有视觉效果。而在散射光中，来自不同角度的各个衍射级相互抵消，导致一种单一的视觉颜色。

本发明的颜料片和箔片的非变色或变色背景色可以通过有选择或非选择的，单一或组合的光学特性，如吸收，发射，反射，散射，荧光性，等等的有机或无机层的任意结合得到。干涉非变色和变色多层结构之间的结构不同随所选材料和所需颜色的不同而不同，但是一般来说表现在多层结构中介质材料的厚度和折射率的不同。例如，折射率大于约 1.65，并在选择的设计波长有一个光学厚度的介质材料一般会产生一个非变色或轻微变色的结构，如在布莱得力 (Bradley, Jr.) 等人的美国第 6,243,204 B1 号专利中所述，该专利附此作为参考。折射率大约为 2 或更高，并有一个少量四分之一波的光学厚度（也就是约为 1-2 QW）的介质材料会产生低变色或根本没有变色。折射率约为 1.65 或更低且在一个选择设计波长处有一个光学厚度的介质材料一般会产生一个变色结构，该结构随着入射或观察角的不同回在两种不同的背景颜色之间显示离散的变化。

可以根据所需的光学效果，来选择合适的光栅微型结构以生产带有所需最佳衍射效果的衍射片或箔片。例如，颜料片或箔片可以包括一个更高频率的衍射光栅微型结构，如格子大于每毫米 1100 条（条/毫米）的衍射光栅，以产生一个大范围的光学效果。这一种衍射光栅格子可以有一个至少约为 100 纳米的光栅深度。

在本发明的一些实施例中，衍射颜料片和箔片提供很强的可视光

学效果，这些光学效果由随着观察者位置的改变而变化和闪烁的衍射和反射光学结合产生。这种可视光学效果包括彩虹色效果和附加的变色效果，而且可以被用来产生装饰特征和视觉感知安全特征。

本发明的另一些实施例中，可以在衍射颜料片或箔片中提供隐性安全特征。在这些实施例中，衍射效果只在可视波长的范围以外如在紫外线(UV)或红外线(IR)波长范围内可以被观察到。这种隐性特征由使用只能在紫外线或红外线波长范围内产生衍射效果的光栅生成。例如，在法线入射时，具有线条频率小于约 500 条/毫米的颜料片产生在可见光谱内肉眼观察不到的衍射效果，但在波长约从 800 纳米到 1600 纳米的波长范围内则显示衍射效果，这种效果可用分析仪器识读。这样，传统的红外探测仪可以很快并且准确地探测到这种衍射颜料片的存在，而肉眼则不能探测到这种衍射结构的存在。

本发明的衍射颜料片可做成物理厚度约从 500 纳米到 6 微米(6000 纳米)，最好是约从 800 纳米到约 1400 纳米(1.4 微米)。虽然本发明的颜料片没有一个均一的形状，颜料片在主面上可以有一个约为 50 微米或更小，最好是约 25 微米或更小的平均粒子大小或宽度。本发明的颜料片的厚度对宽度的纵横比至少是约 10: 1，最好是至少约 25: 1。

本发明的衍射箔片可以做成物理厚度约为 12.5 微米到约为 200 微米，最好是约 12.5 微米到 50 微米。

在颜料片和箔片上的衍射结构的线条频率最好是大于约 1,200 条/毫米，这样当从法线入射到至少约 60 度照明时，在可见波长范围内相应于第一或更高阶衍射光束的光从更高阶衍射光束中基本上角度分开。另外，衍射结构振幅，这在光栅中是槽的深度，使零阶衍射光的强度被几乎抑制以在所需的波长范围和/或入射的角度增强高阶光束的强度。

因此，在本发明的一个实施例中，衍射结构是一个线性炫耀(即锯齿状)光栅，其线条频率至少约为 1,400 条/毫米，槽深大于约 140 纳米。在本发明的另一个实施例中，衍射结构是一个频率至少约为为

2,000 条/毫米，槽深大于约 140 纳米的线性正弦光栅。

在这种条件下，颜料片在最佳的纵横比和粒子大小时的高反射和硬度最好是通过在一个有一个可释中间镀膜层结构表面的基座上镀多层薄膜层来获得，这样合适尺寸的衍射片就会从基座表面分开而复制它的形状。本发明的衍射颜料片和箔片可以用传统的众所周知的镀薄膜结构的薄膜镀膜技术做成。这些薄膜镀膜技术的非限定例子包括，物理蒸汽沉积(PVD)，化学蒸汽沉积(CVD)，对这两种沉积进行等离子加强 (PE)的变形如等离子加强化学蒸汽沉积 (PECVD) 或下游等离子加强化学蒸汽沉积，溅镀，电解沉积和其它可以构成离散均一薄膜层的沉积方法。物理和化学蒸汽沉积方法提供一个光滑的，浮雕基座的充足复制，而不会产生不必要的粗糙表面。

在一些实施例中，衍射颜料片在既有提供增强了的光学效果又克服现有传统衍射颜料片的不足的物理和微型机械特征的同时，可做成具有特别衍射表面微型结构。在传统的衍射粒子颜料片中，反射的颜色对于观察和照明条件都非常敏感，这样衍射粒子必须具有先前互斥的特点：即 1) 一个小的粒子尺寸，坚硬及大纵横比以使所有粒子的排向几乎与镀膜物体的表面平行，或其它更好的排向；2) 角度变化和/或特征颜色的强度的局限；和 3) 反射颜色的亮度的增强以克服由小粒子引起的内在亮度的减弱。当优化了其它特征时，本发明衍射颜料片上简单线性光栅结构提供了一个比现有技术的各种光栅结构中的复杂变体，如同心或空间调制光栅，更高的亮度。

因此，衍射粒子最好包括含有一个如高度（相对于由小板或小片的主轴定义的一个参照平面）空间调制的衍射结构的至少一层高反射层的坚硬小板或片状粒子。这种颜料片会由于反射层的机械特性，坚硬的透明外层或坚硬的中心层而变得坚硬。

虽然这里讨论的大多数例子都涉及衍射光栅，业内人士都知道在许多实施例中可以用全息图象格子取代光栅。

## 衍射光栅设计技术

本发明的一个方面提供了一种设计技术，该技术运用衍射光栅理论来选择用来制作具有所需衍射特性的衍射颜料片或箔片的合适的微型结构。在这种技术中，各种光栅形状可以用传统的光学软件来模拟以抑制和/或控制镜面的反射强度和衍射阶的空间位置以获得一个最佳的光栅设计。可以选择各种光栅的形状进行模拟，如三角对称，三角炫耀，带有不同坪段的矩形波，和具有不同槽频和深度的正弦光栅。模拟结果可以用来选择用于沉积镀膜层的光栅基座以形成下述的颜料片和箔片。具体仿制结果在下文例子部分说明。

衍射光栅理论表明零阶和递阶的效率可以被优化，因此可以生产具有所需的光学特性的光栅颜料片或箔片。这些颜料片或箔片具有可以依据最终需要的光学效果而改变的衍射光学特性。由于传统的颜料片颜色在大观察角时会严重的退色，折射，反射，吸收和传统颜料片的其他类似光学特性可以加到衍射效果中。结果，衍射颜料即使在大观察角也会生成强烈的衍射光束。

图 1 和 2 是一个传统衍射光栅 10 的工作示意图，该图表示将多色光束分离（衍射）进入它的成分波长（彩虹）。如图 1 所示，光以非法线角度入射到一个光栅表面产生一个镜面效果颜色的零阶或镜面反射。衍射光栅 10 生成一个围绕着零阶反射一阶衍射（-1<sup>st</sup> 阶和 1<sup>st</sup> 阶）。同样地，在比一阶衍射更高的角度生成一个二阶衍射。

图 2 进一步说明了光入射到衍射表面的颜色效果。在这一个例子中，入射光与光栅成法线。相应于彩虹颜色的第一阶颜色在围绕着镜面反射的不同角度被生成。

在一套独特的分离角和光栅峰之间的间隔为“d”时，来自光栅的每一面的衍射光束与来自其他面的衍射光束同相，这样它们就如方程 1 所示相加结合：

$$Gm\lambda = \sin \alpha + \sin \beta \quad (\text{方程 1})$$

其中  $G = 1/d$  是槽的密度或间距， $\alpha$  为入射光束与光栅法线之间的角度， $\beta$  为衍射光束与光栅法线之间的角度， $m$  是称为衍射阶的一

个整数。当在所有的波长( $\lambda$ ) $m = 0$ ,  $\beta = -\alpha$ 时, 光栅就起着镜子的作用, 而波长就不会被相互分开。这就叫做镜面反射或零阶。

角度散射是对波长 $\lambda$  和  $\lambda + \partial\lambda$ 之间的阶谱  $m$  的角度分布的测量。它被定义为  $\partial\beta/\partial\lambda = m/d\cos\beta$ , 表明槽与槽之间的距离越近(高频率), 角度散射就越强。换句话说, 在一个给定的阶数  $m$ , 波长之间的角度分离会随着槽数频率而增加。

在一个给定的光栅频率, 每个次阶更宽(更强的角度散射), 不过, 在低频率光栅中会出现光谱的重叠。这也导致阶间的目标角度散射。槽间的间隔越近, 衍射阶就分的越开。换言之, 一个光栅的槽间隔决定了阶的分离。

由于在粒子上有多条光栅线出现, 在大粒子上的光栅会改善各阶的精确度, 并导致一个更高的分辨能力。分辨能力  $R$  是一个光栅对邻近光谱线的分离能力的测量。对于一个平面衍射光栅来说, 分辨能力可以表示为  $R = mN$ , 其中  $m$  为衍射阶数,  $N$  为在光栅表面受到照明的槽的总数。在方程 1 中用  $Nd$  代替  $Gm$ , 就得到下列更有意义的表达式:

$$R = Nd(\sin \alpha + \sin \beta)/\lambda \quad (\text{方程 } 2)$$

其中  $Nd$  的值就是光栅的宽度( $W$ )。如方程 2 所表达,  $R$  并不明显地取决于槽的阶数或槽的数量; 这些参数可以在光栅的宽度和入射及衍射角中得到。最大的可达到的分辨能力为  $R_{\max} = 2W/\lambda$ 。能达到的理论分辨能力也取决于光栅表面的光学质量。总之, 在一个平面光栅中任何大于  $\lambda/10$  平面度的分离将会导致分辨能力的损失。

P-偏振或 TE 偏振光是指光的偏振平行于光栅槽, 而 S-偏振或 TM 偏振光是指光的偏振垂直于光栅槽。

方程 1 适用于入射光束和衍射光束垂直于槽的情形下(如在通常的分光仪中和称为同面衍射)。如果入射光束与槽不相互垂直, 方程 1 就要改为:

$$Gm\lambda = \cos \epsilon (\sin \alpha + \sin \beta) \quad (\text{方程 } 3)$$

其中 $\epsilon$ 是入射光路与垂直于光栅中心的槽的平面之间的角度。从几何角度来说， $\epsilon$ 不等于零（光栅的方位角旋转），衍射光谱位于一个圆锥物上而不在一个平面中，因此这样的例子就被称为圆锥衍射。另外，对一个给定的槽频率，槽的深度决定了各种阶的相对强度。

衍射光栅理论上述几点可以被用于模拟和设计合适的衍射光栅结构以制作本发明的衍射颜料片和箔片。例如，分辨能力的定义表明在衍射颜料片中，更小的片粒子也需要更高的槽频率。而且，零阶效果的减少及增强一阶的强度也许会达到加强衍射效果的功能，而各阶光谱的重叠也许会导致在衍射光中可见衍射效果的减弱（色度的减弱）。

再者，如果光栅围绕着与基座平面垂直一个轴进行方位旋转，环绕于镜面反射（零阶）的衍射阶圆锥将会出现。在大多数片状颜料应用中，涂料和墨水媒介包括随意定向的小方位角颜料片的集合。在带有衍射光栅微观结构的衍射颜料片中，颜料片的大小和随意定向是集合的光学性能中的主要因素。因此，在颜料媒介，如涂料或墨水中随意定向的衍射颜料片会产生在非衍射颜料片中是不存在的衍射光束环。

再者，光栅在透射中与反射同样工作。这样，当衍射结构重叠时，在光学可变或变色堆中会出现复杂的光路。由此产生的光学效果是薄膜干涉和衍射干涉效果的组合。

如上所述，相对于光栅的入射能量的能量值（效率）随着槽的频率，形状和深度的不同而变化。结果，通过模拟，光栅可以对特定波长得到最优化。这样，形成本发明的衍射颜料片和箔片的合适衍射光栅结构可以选择具有指定的线条数，槽形状和槽深，使光栅对特别的颜色特征得到优化。对于一个特定的光栅，光栅频率和槽深可基于上述方程和考虑而决定。

在本发明的一些实施例中，一种光栅结构被运用于频率从约为1000到约4000条/毫米的衍射光栅格中，线条数最好是从约1400到约3500条/毫米，更好的是从约1400到约2000条/毫米。另外，光

栅的槽深可以是约 20 纳米到约 300 纳米，最好是从约 100 纳米到约 250 纳米。

各种形状的光栅如三角对称光栅，三角炫耀光栅，矩形光栅，正弦光栅，等等，可以用于本发明的光栅结构。或者，光栅可以是一个具有垂直或非垂直交叉槽的，在不同的平面内的不同角度同时产生多种衍射图案的十字光栅。

关于选择合适光栅结构的其它细节在美国第 09/919,346 号，并于 2001 年 7 月 31 日申请的专利中得到说明，该发明附此作为参考。

现在回到图例，其中相同的结构用类似的名称表示，图例只显示需要理解本发明的一些结构。图 3 所示的是网状或箔片衍射光栅 20 的示意图，光栅 20 有一个置于上表面的可以用来做成根据本发明的衍射颜料片或箔片的衍射结构 22。对于一个具体光栅，光栅线条数和深度可以用上述的方程和考虑来决定。例如，可以使用一个衍射光栅，使一个做好的衍射颜料片或箔片将会有一个衍射结构，这一结构的间距和振幅经过选择以减弱零阶衍射光束的强度以便增加至少一个更高阶衍射光束的强度和颜色对比度。在一个实施例中，衍射结构有至少约为 1,400 条/毫米的频率和由表面深度至少约为 100 纳米的变化提供的振幅调制。在另一个实施例中，衍射结构可以约为 3000 条/毫米或更少，表面深度的变化可以为约 220 纳米或更小。

一种多层镀膜层 24 做在光栅 20 的上表面上，如用传统的沉积技术，这样，衍射结构 22 在镀膜层 24 中被复制，形成一个薄膜结构。如图所示，镀膜层 24 复制了光栅 20 的外形，这样，光栅顶峰和通道在镀膜层 24 的相对表面 26。当镀膜 24 的薄膜结构被用来做成颜料片时，镀膜 24 被打碎，并从光栅 20 上用如通过水解或释放层取下，以做成许多衍射颜料片。衍射结构被做在颜料片的一个或两个主要表面的至少一部分上面。当镀膜 24 的薄膜结构被用来做箔片时，薄膜结构可以被用于一个非释放的衍射光栅基板。

镀膜 24 一般包括一个反射层和一个或多个弹力系数高于反射层的反射材料的不同材料层，这就增加了衍射颜料片的硬度。例如，一

一个介质层可以做在反射层的一个或两个主面上。介质层可以是几乎透明的介质材料。其它层如吸收层可以做在介质层上。

当入射光束以法线角度入射到衍射颜料片或箔片时，衍射颜料片或箔片的衍射结构能够生成一个第一和第二阶衍射光束的角度分离，而使第一和第二阶衍射光束从 400 纳米到 800 纳米没有波长的角度重叠。衍射结构的其他特征是在法线角度入射时零阶和第一阶的强度比为至少约 0.25，而零阶和第一阶衍射或反射光束之间的角度分离至少为约 30 度。

衍射颜料片或箔上衍射结构可以是带有至少约为 1,400 条/毫米和深度至少为 100 nm 的衍射光栅格。最好是，衍射光栅格的条数从约 1400 到约 3500 条/毫米，深度从约为 100 纳米到约 300 纳米。更好的是，衍射光栅格的线条数从约 1400 到约 2000 条/毫米，深度从约 140 纳米到约 220 纳米。

所用的网状或箔光栅可以从各种商业源得到。另外，网状或箔光栅可以来自一个热塑膜，该热塑膜通过加热软化膜的表面，然后通过将其通过浮雕滚筒以将衍射光栅或全息图案传到软化表面。通过这种方法，可以在实质上无限长度的片子上形成衍射光栅或全息图案。或者，网上或箔上的衍射结构可以通过将镀有紫外线固化聚合体，如聚甲基丙烯酸甲酯异丁烯(PMMA)，的塑料膜卷通过紫外透明滚筒来做成，这些紫外透明滚筒将衍射表面传到紫外线固化聚合体，聚合体就被通过紫外透明滚筒的一束紫外光固化了。关于在基座上制作浮雕表面的其它方法在由米卡等人所有的美国第 5,549,774 号专利中有说明，并附此引作参考。

### 衍射颜料片

图 4 所示的为一个非变色衍射片 30 的镀膜结构，该结构由只有吸收或干涉的固有颜色的一个多层镀膜做成。衍射片 30 可以是一个三层对称薄膜结构设计，包括一个中心反射层 32，和在反射层 32 的相对主表面但不在反射层的至少一个侧面上的相对介质层 34 及 36。或

者，衍射片 30 可以是一个两层设计，包括一个反射层 32，和介质层 34 或 36 中的一层。介质层为衍射片 30 提供了增强的硬度和耐久性。在这个实施例中，衍射片的非变色背景颜色由干涉效果提供，衍射片将会由于表面上的衍射结构而显示衍射效果。衍射片 30 的衍射结构的光栅线条数和深度可以由上述方法决定和做成。

反射层 32 最好是由反射材料做成，如各种的金属或金属合金，因为它们的高反射率且易使用性，虽然非金属反射材料也可以使用。合适金属材料的非限定例包括铝，银，铜，金，白金，锡，钛，钯，镍，钴，铑，铌，铬，和它们的化合物，混合物或合金。合适的反射合金和化合物例子包括青铜，黄铜，氮化钛等等，以及上述金属的合金如银钯。反射层 32 最好包括一个具有固有颜色的反射材料如铜，金，银-铜合金，黄铜，青铜，氮化钛和它们的化合物，混合物或合金。

介质层 34 和 36 可以包括各种介质材料，如折射率大于约 1.3 的材料。例如，介质层 34 和 36 可以包括折射率大于约 1.65 的高折射率介质材料，最好是大于 2。合适的高折射率介质材料的非限定例包括：硫化锌(ZnS)，氧化锌(ZnO)，氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)，二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)，钻石碳，氧化铟(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，氧化铟锡(ITO)，五氧化钽(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)，氧化铈(CeO<sub>2</sub>)，氧化钇(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，氧化铕(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，氧化铁如氧化三铁(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)和氧化二铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，氮化铪(HfN)，碳化铪(HfC)，氧化铪(HfO<sub>2</sub>)，氧化镧(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，氧化镁(MgO)，氧化钕(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，氧化镨(Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>)，氧化钐(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，三氧化锑(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，硅，一氧化硅(SiO)，三氧化硒(Se<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，氧化锡(SnO<sub>2</sub>)，三氧化钨(WO<sub>3</sub>)，它们的化合物等等。其它合适的高折射率介质材料包括混合氧化物如那些在由库母丝 (Coombs) 等人所有的美国第 5,989,626 号专利中所举的例子，该专利附此作参考。当用美国第 5,989,626 号专利中的材料来作介质层时，它们一般是在理想配比状态如氧化锆钛 (ZrTiO<sub>4</sub>)。这种混合氧化物的非限定例包括氧化锆钛，氧化铌钛，以及它们的化合物等等。

另外，也可以用低折射率的介质材料，如那些折射率约为 1.65 或更低的材料。合适的低折射率介质材料的非限定例包括二氧化硅

( $\text{SiO}_2$ )，氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )，氟化金属如氟化镁( $\text{MgF}_2$ )，氟化铝( $\text{AlF}_3$ )，氟化铈( $\text{CeF}_3$ )，氟化镧( $\text{LaF}_3$ )，氟化钠铝(例如,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  or  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ )，氟化钕( $\text{NdF}_3$ )，氟化钐( $\text{SmF}_3$ )，氟化钡( $\text{BaF}_2$ )，氟化钙( $\text{CaF}_2$ )，氟化锂( $\text{LiF}$ )，以及它们的化合物或其它任何折射率约为 1.65 或更低的材料。如，有机单体和聚合体可以被用作低折射率材料，包括二烯或烯烃，如丙烯酸盐(即甲酯异丁烯)，氟碱烷烃(perfluoroalkenes)，聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene (Teflon))，氟化乙丙烯(fluorinated ethylene propylene) (FEP)，及它们的混合物等等。

值得一提的是，上列的有些介质材料一般以非理想配比的形式存在，这通常取决于用来将介质材料沉积为镀膜层的特定方法，上列的化合物名称只表明大致的理想配比。例如，一氧化硅和二氧化硅中的硅氧比通常分别为 1:1 和 1:2，但是一个特定介质层的实际硅氧比会与通常值有些不同。这些非理想配比介质材料也在本发明的范围之内。

反射层 32 的物理厚度可以从约 10 纳米到约 200 纳米。如果需要不透明，反射层 32 的物理厚度可以从约 40 纳米到约 200 纳米，最好是从约 80 纳米到约 160 纳米。不过，值得一提的是如果需要也可以提供半透明的反射层。一般来说，反射金属层在约 35-40 纳米时变为不透明。这样，在需要半透明的情况下，反射层的物理厚度可以是少于约 50 纳米，最好是少于约 40 纳米。例如，一个 10 纳米的厚度可以有效地用来提供一个半透明的反射层。

介质层 34 和 36 每层的物理厚度可以是约 10 微米或更少，最好是约为 5 微米或更少，更好的是 3 微米或更少，如从约 200 纳米到约 600 纳米，最好是从约 250 纳米到约 450 纳米。衍射片 30 的总厚度少于约 1500 纳米，最好少于约 1400 纳米，更好的是从约 500 纳米到约 900 纳米。

在制作相应于衍射片 30 的很多衍射片的一个方法中，介质层和反射层根据需要的两层或三层设计按顺序沉积到一个网状或箔光栅上，以形成一个带有薄层结构的多层镀膜。这个薄膜结构依此被打碎，并被从光栅上取下做成许多的衍射颜料片。

图 5 所示的是根据本发明的另一个实施例的衍射片 40 的镀膜结构。衍射片 40 是一个两层设计，有一个基本上包着并密封中心反射层 44 的连续介质层 42。衍射片 40 的介质层和反射层可以由相同的材料构成，也可以有相同的厚度如前述衍射片 30 中相应层一样。衍射片 40 的衍射结构的光栅线条数和深度可以按上述的方法决定和做成。

在制作相应于衍射片 40 的很多衍射片的一个方法中，包括至少一个反射层的一层或多层薄膜层被置于一个网状或箔片光栅上，以形成一个衍射薄膜结构，这个薄膜结构依此被打碎，并被从光栅上取下做成许多相应于反射层 44 的衍射颜料预备片。如果需要预备片可以通过磨碾弄得更碎。然后预备片在一个密封工序中被镀上介质层 42，以做成很多衍射颜料片。当使用一个密封工序时，密封层最好是一个包括一种材料的连续层，并且在衍射片周围的厚度基本相同。

图 6A 所示的是根据本发明的另一个实施例的一个变色衍射颜料片 50。衍射片 50 有一个基本对称的在反射层 52 的相对面上有镀膜层的多层薄膜结构。如图所示，第一和第二介质层 54a, 54b 位于反射层 52 的相对面，第一和第二吸收层 56a, 56b 分别在第一和第二介质层 54a, 54b 上。一个衍射光栅结构 58 在衍射片 50 中的所有层中复制。衍射光栅结构 58 的光栅线条数和深度可以按上述的方法决定和做成。

衍射颜料片 50 的镀膜设计与衍射光栅的结构相结合会生成一个可以观察到衍射效果的变色背景色。例如，衍射片 50 的介质层可以做成在一个选定的设计波长中有一个光学厚度，这样，当涂到一个物体上时，一个包括相应于衍射片 50 的许多衍射片的颜料成分通过变色背景显示出彩色衍射效果。

衍射片 50 的反射层可以由各种反射材料做成，如前面讨论的衍射片 30 的反射层 32。反射层 52 的物理厚度可以为约 40 纳米到约 200 纳米，最好是从约 40 纳米到约 160 纳米。或者，反射层可以是部分透明（也就是半透明），这样，它的物理厚度就在约 10 纳米到约 40 纳米的范围内。

介质层 54a, 54b 在衍射片 50 的薄膜堆结构中起着间隔装置的作用。

用。这些层可以做成一个有效的光学厚度以传印干涉颜色和所需的变色特征。介质层可以是透明的，或者也可以是选择性吸收的，以便有助于颜料片的颜色效果。光学厚度是一个众所周知的光学参数并被定义为乘积 $\eta d$ ，其中 $\eta$ 表示层的折射率， $d$ 表示层的物理厚度。一般说来，层的光学厚度用四分之一波长（QWOT）的光学厚度来表示，这相当于 $4\eta d/\lambda$ ，其中 $\lambda$ 是出现 QWOT 条件的波长。在一个选定的设计波长上，介质层的光学厚度范围从约 2QWOT 到约 9QWOT，最好是从约 2QWOT 到约 6QWOT，这取决于所需要的变色。介质层通常的物理厚度从约 60 纳米到约 1000 纳米，最好是从约 200 纳米到约 700 纳米，这要取决于所需要的颜色特征。

衍射片 50 中的介质导 54a 和 54b 可以由各种介质材料做成，如前面的衍射片 30 的介质层 34 和 36 中提到的高折射率和低折射率的介质材料。介质层的每一层可以由一种材料或多种混合材料和结构做成。例如，介质层可以只由一种低折射率材料 或只由一种高折射率材料，两种或更多种的低折射材料的混合或多层膜，两种或更多种的高折射率材料的混合或多层膜，或低折射率和高折射率材料的混合或多层膜做成。

每一层介质层可由相同或不同的材料做成，并且可以有相同或不同的光学或物理厚度。当介质层由不同材料做成或有不同的厚度时，衍射片在每一边上显示不同的颜色，并且颜料片或涂料混合物中衍射片的混合结果将会显现出一种由两种颜色混合的新颜色。这种颜色取决于来自衍射片两边的两种颜色的相加色理论。在一个多样性的衍射片中，得到的颜色可以是具有面向观察者的不同的衍射片的随机分配而产生的两种颜色的相加之和。

衍射片 50 的吸收层 56a 和 56b 可以由具有所需吸收特性的任何吸收材料做成，也就是说一种在可见恒量中有一个吸收系数的材料（ $n$  几乎等于  $k$ ），或一种吸收系数会在电磁范围内变化的材料（ $n$  不等于  $k$ ，并且是可变的）。因此，选择吸收材料与非选择吸收材料都可以使用。例如，吸收层可以由非选择吸收金属材料做成，这些材料沉

积到一个厚度使得吸收层是至少部分吸收或半不透明。

吸收层 56a 和 56b 的合适吸收材料的非限定例包括金属吸收材料，如铬，镍，铝，银，铜，钯，铂，钛，钒，钴，铁，锡，钨，钼，铑，铌，和其它相应的金属氧化物，金属硫化物，金属碳化物，金属氮化物，和金属磷化物。其它合适的吸收材料包括碳，石墨，硅，锗，含陶合金，与介质矩阵材料混合的金属，和其它可以在可见光谱内有均匀或选择吸收的物质。上述吸收材料的各种化合物，混合物，和合金材料都可以用来做成衍射片 50 的吸收层。

上述吸收材料的适合合金例包括铬镍 铁合金(Ni-Cr-Fe)，不锈钢，耐蚀镍基合金 Hastalloys (如 Ni-Mo-Fe; Ni-Mo-Fe-Cr; Ni-Si-Cu) 及钛合金，如，钛碳混合物(Ti/C)，钛钨混合物(Ti/W)，钛铌混合物(Ti/Nb)，钛硅混合物(Ti/Si)以及它们的混合物。如上所述，吸收层也可以由一个吸收的金属氧化物，金属硫化物，金属碳化物，金属氮化物，金属磷化物或它们的混合物做成。例如，一种较好的吸收硫化物是硫化银。其它适合吸收层的化合物包括含钛化合物如氮化钛(TiN)，氮氧化钛( $TiN_xO_y$ )，碳化钛(TiC)，氮碳化钛( $TiN_xC_z$ )，氮氧碳化钛( $TiN_xO_yC_z$ )，硅化钛，硼化钛和它们的混合物。在  $TiN_xO_y$  和  $TiN_xO_yC_z$  中，最好是  $x = 0$  到  $1$ ， $y = 0$  到  $1$ ，及  $z = 0$  到  $1$ ，而且在  $TiN_xO_y$  中  $x + y = 1$ ，在  $TiN_xO_yC_z$  中  $x + y + z = 1$ 。对于  $TiN_xC_z$ ，最好是  $x = 0$  到  $1$ ， $z = 0$  到  $1$ ，并且， $x + z = 1$ 。或者，吸收层可以由沉积于钛矩阵中的钛合金做成，也可以由沉积于钛合金矩阵中的钛做成。

吸收层的物理厚度可以从约 3 纳米到约 50 纳米，最好是从可以 5 纳米到可以 20 纳米。吸收层的每层可以由相同的或不同的材料做成，也可以有相同或不同的物理厚度。

对应于衍射片 50 的很多衍射片可以通过一个网状镀膜工序来做成，其中，各层被先后沉积在有衍射表面结构的一个网状材料上，以形成一个薄膜结构。这种薄膜结构然后被打碎，并从网上剥离，以做成许多的衍射片。

图 6A 还显示了衍射颜料片 50 的另一个镀膜结构(用虚线表示)，

其中，一层或多层的吸收层和介质层在一个密封工序中围绕着反射层 52 被镀膜。例如，当一个密封工序用来制做外吸收层时，吸收层 56a 和 56b 被做成基本上包着下面的衍射片结构的连续吸收镀膜层 56 的一部分。同样的，一个密封工序也可以用来制作下面的介质层，这样，介质层 54a 和 54b 就被做成基本上包着反射层 52 的连续介质镀膜层 54 的一部分。

这样，衍射颜料片 50 可以体现在一个多层薄膜堆片或由一层或多层的密封层包着的一个多层薄膜密封粒子里。

各种镀膜工序可以用来形成密封介质层和反射层。例如，合适的用来制作介质层的方法包括真空蒸汽沉积，溶胶--凝胶水解，液态床中的化学气相沉积，装满粒子的振动盘的下游等离子，电气化学沉积。一种合适的氧化硅溶胶--凝胶工序在安得思 (Andes) 等人所有的美国第 5,858,078 号专利中有说明，该专利附此作为参考。在本发明中有用的其他合适的溶胶--凝胶工序在布罗达拉 (Brodalla) 等人所有的美国第 4,756,771 号专利中；金克 (Zink) 等人于 1989 年在聚合物材料科技 (Polym. Mater. Sci. Eng) 杂志第 61 号第 204-208 页中发表的‘由溶胶--凝胶方法得到的硅酸铝玻璃的光学探头和特性’；和麦可满 (McKiernan) 等人于 1991 年在有机聚合物材料 (J.Inorg.Organomet.Polym.) 杂志第 1 期第 1 号第 87-103 页中发表的‘由溶胶--凝胶技术得到的硅酸及硅酸铝玻璃中的香豆素染料的发光及激光特性’有说明，这些资料附此作为参考。

用来制作吸收层的更合适的方法包括真空蒸汽沉积，和在粒子的机械振动床上喷射，如飞利普 (Phillips) 等人所有的美国第 6,241,858 B1 号专利中所述，该专利附此作为参考。或者，吸收层可以通过有机金属化合物的高温分解的方法来沉淀，或者用相关的化学气相沉积工序，该工序可以在一个液态床中进行，如由史密得 (Schmid) 等人所有的美国第 5,364,467 号和第 5,763,086 号专利中所述，这些专利附此作为参考。如果没有再进行磨碎，这些方法就会产生一个由介质和吸收材料包着的密封芯片段。上述镀膜工序的各种组合可用在具有多层

密封镀膜的颜料片的制作过程中。如果需要合适的吸收材料可以用作单种材料或作为下置不同吸收材料的一个外层。

在本发明的另一个实施例中，可以提供非对称变色衍射片，包括一个在如图 6A 所示的衍射片 50 的反射层 52 的一边的具有相同层数的薄膜堆结构。这种薄膜层堆结构与下述的箔片结构相似。因此，不对称的衍射片包括，如一层反射层，上覆反射层的一层介质层，和上覆介质层的一层吸收层。这些层的每一层如上述衍射片 50 的相应层一样，可以由相同的材料做成，也可以有相同的物理厚度。非对称变色衍射片也可以以薄膜堆结构的形式提供如图 6A 所示的衍射片 50，其中反射层各面的介质层有不同的厚度或由不同的材料做成。非对称衍射片可以用网状镀膜工序做成，其中各层按依此沉积到一个具有衍射表面的网状材料上以形成一个薄膜结构，该结构然后被打碎并从网上剥离以形成很多衍射片。

带有类似箔片结构的散入一个颜料媒介中的非对称衍射片生成一种比仅含有对称衍射片的衍射混合物更亮的衍射混合物。这因为在衍射混合物中的一些非对称衍射片的反射层向外。另外，对称和非对称衍射片可以以不同的比例散入一个颜料媒介以生成一个带有可变亮度和颜色的混合物。

图 6B 是根据本发明的另一个实施例的变色衍射颜料片 150。衍射片 150 有一个反射层 152 的相对面上有镀膜层的基本上对称的多层薄膜结构。如图所示，第一和第二介质层 154a, 154b 上覆反射层 152 的对边，第一和第二吸收层 156a, 156b 分别上覆第一，第二吸收层 154a, 154b。而且，第三和第四介质层 158a, 158b 分别上覆第一和第二吸收层 156a, 156b。一个衍射光栅结构 159 在衍射片 150 的所有层中被复制了。衍射光栅结构 159 的光栅线条数和深度可以按上述的方法决定且做成。

颜料片 150 的镀膜设计与衍射光栅结构结合生成一个变色背景颜色，通过该颜色可以观察到衍射光学效果。例如，衍射片 150 的介质层在选定的设计波长可以有一个光学厚度，这样，当涂到一个物体上

时，包括对应于衍射片 150 的许多衍射片的颜料混合物透过变色背景显示一种彩色衍射效果。

对应于衍射片 150 的许多衍射片可以通过上述的网状镀膜工序形成，其中各层按顺序被沉积到一个带有衍射表面结构的网状材料上，以形成一个薄膜结构。这种薄膜结构然后被打碎并从网上剥离以做成衍射片。由上述衍射片 50 的相应层，衍射片 150 的每层可以由相同的材料做成，也可以有相同厚度。

图 6B 还显示了用于衍射片 150 的另一个镀膜结构(用虚线表示)，其中，一层或多层的吸收层和介质层在一个密封工序中围绕着反射层 152 被镀膜。例如，当一个密封工序用来制做外介质层时，介质层 158a 和 158b 被做成基本上包着下面的衍射片结构的连续介质镀膜层 158 的一部分。同样的，一个密封工序也可以用来制作衍射片 150 的下面的一层或多层吸收层和介质层。例如，吸收层 156a 和 156b 可以是基本上包着下面的衍射片结构的连续吸收镀膜层 156 的一部分。一个密封工序也可以用来制作介质层，这样，介质层 154a 和 154b 就被做成基本上包着反射层 152 的连续介质镀膜层 154 的一部分。

这样，衍射颜料片 150 可以体现在一个多层薄膜堆片或由一层或多层的密封层包着的一个多层薄膜密封粒子。

在衍射片 150 的另一个实施例中，可以提供非对称的变色衍射片，包括一个在如图 6B 所示的衍射片 150 的反射层 152 的一边的具有相同层数的薄膜堆结构。非对称变色衍射片也可以以薄膜堆结构的形式提供如图 6B 所示的衍射片 150，其中在反射层各面并覆盖吸收层的介质层有不同的厚度或由不同的材料做成。

图 7 中是根据本发明的另一个实施例的衍射颜料片 60。衍射片 60 包括在相对主表面上有第一和第二反射层 64a 和 64b 的中心支撑层 62。通过在反射层间插入支撑层，衍射片 60 被大大地固定和加固，并提高了硬度。

反射层 64a 和 64b 可以由上述的任何反射材料做成，和与上述衍射片 30 的反射层 32 相似的厚度范围。衍射片 60 有做在至少一个表

面上的一个衍射结构 66。衍射结构 66 的光栅条数和深度可并由上述的方法决定和做成。

对应于衍射片 60 的许多衍射片可以通过一个网状镀膜工序形成，其中各层按顺序被沉积到一个网状材料上，以形成一个薄膜结构。这种薄膜结构然后被打碎并从网上剥离以做成很多衍射片。

衍射片 60 本身可以用作一个颜料片或可以用作带有一层或多层附加层 68a, 68b 的反射中心段。例如，附加介质层可以附加上覆反射层 54a 和 54b。这些附加的介质层可以增加衍射片 60 的耐力，硬度和对环境抵抗。

附加层 68a, 68b 也可以包括如衍射片 50 中所述的介质层和吸收层。如上所述，这种镀膜结构生成一种变色背景，通过该背景可以观察到衍射光学效果。

附加层 68a, 68b 可以做为网状镀膜工序的一部分来形成，其中，各层按顺序沉积到网状材料上并被释放以形成一个薄膜堆片结构。或者，一层或多层的附加层 68a, 68b，如一个介质层和一个吸收层在一个密封工序中可以被做成几乎包住下面的衍射片结构的连续镀膜层 68 的一部分。

最好用介质材料来做支撑层 62。介质材料最好是无机材料，因为无机介质材料良好的脆性和坚硬度，如由库耳特 (Coulter) 等人所的美国第 6,013,370 号和第 6,150,022 号专利中所述，这些专利附此作为参考。可以采用的各种介质材料包括氟化金属，氧化金属，硫化金属，氮化金属，碳化金属和它们的混合物等等。介质材料可以是晶体状态，非晶体状态，或半晶体状态。这些材料容易得到，并且很容易用到物理或化学气相沉积工序中，或其它的湿化学工序如溶胶-凝胶镀膜。

适合用作支撑层 62 的介质材料的非限定例包括氟化镁，一氧化硅，二氧化硅，氧化铝，二氧化钛，氧化钨，氮化铝，氮化硼，碳化硼，碳化钨，碳化钛，氮化钛，氮化硅，硫化锌，玻璃片（如用卷镀做的带有释放层的玻璃片）如合成板，钻石碳，及它们的混合物等等。或者，支撑层 62 可以由预先加工成的有大纵横比的介质或陶瓷片材料做

成，如由玻璃做成的合成板，氧化铝，二氧化硅，碳，云母氧化铁，镀膜云母，氮化硼，碳化硼，石墨，氯氧化铋，它些各种的混合物等等。

在另一个实施例中，除了介质支撑层以外，各种具有足够张力对压力比的半导体和导体材料也能起到支撑层的作用。这些材料包括硅，硅化金属，由 III, IV, or V 族半导体化合物，具有中心立方晶体结构的金属，金属陶瓷成分或化合物，半导体玻璃，及上面各种的混合物等等。不过，从这里的说明可以看出，任何可以提供如本发明所述的功能并能够起到坚硬层的作用的玻璃状材料的都可用作这些材料的可取替代材料。

支撑层 62 的厚度可以从约 10 纳米到约 1000 纳米，最好是从约 50 纳米到约 200 纳米，虽然这里的范围不应看作限制。

另外，衍射片 60 可以做成一个密封的粒子，如图 7 中的虚线所示。粒子可以是一个两层设计，其中反射层 64 几乎包着并密封支撑层 62。密封的粒子本身可以用作一个颜料粒子，或可以用作有一层或多层附加层 68 的衍射芯段。例如，一个外介质层可以上覆并密封反射层 64。这一外介质层给密封粒子加强了耐度，坚硬度和抗环境程度。附加层 68 也可以包括如在衍射片 50 中所述的介质层和吸收层。如上所述，这种镀膜结构生成一种变色背景颜色，通过这些颜色可以观察到衍射效果。

图 8 是根据本发明的另一个实施例的变色颜料片 70。颜料片 70 是在一个介质芯层 72 的相对面上有基本上对称的多层薄膜结构的一个三层设计。这样，第一和第二吸层 74a 和 74b 在介质芯层 72 的相对主表面上。颜料片 70 在至少一个表面上有一个衍射结构 76。衍射结构 76 的光栅条数和深度可以按上述的方法决定和做成。颜料片 70 各层可以按上述的网状镀膜和剥离工序做成。

图 8 还显示了另一个用于衍射片 70 的镀膜结构（用虚线表示），其中，吸收层在一个密封工序中包镀芯层 72。因此，吸收层 74a 和 74b 被做成几乎包着芯层 72 的一个连续镀膜层 74 的一部分。

这样，衍射颜料片 70 可以体现在一个多层薄膜堆片或一个多层薄膜密封粒子。衍射片 70 的介质层和吸收层的合适材料和厚度可以与上述衍射片 50 的相同。

前述实施例的各种修改和组合也在本发明的范围之内。例如，附加介质层，吸收层和/或其它光学镀膜可以做在上述各衍射片实施例的周围，或在形成衍射片之前的反射膜上，以生成其他所需的光学特征。这种附加镀膜可给颜料片提供加强的光学效果。颜料片的新颜色可以通过压缩顶峰设计得到，如由库布思（Coombs）等人所有的美国第 5,214,530 号专利中所述，此专利附此作为参考。

本发明的衍射片的厚度最好是小于约 3 微米，更好的是小于约 2 微米。关于长度和宽度，每片的大小将因为破碎工序的不同而不同。不过，中值片的大小，宽度和长度较好是从约 5 微米到约 200 微米，更好的是从约 5 微米到约 100 微米，最好的范围是从约 18 微米到约 22 微米。

衍射片的背景色是通过如荧光，磷光，固有吸收，和薄膜干涉等独特原因生成的。可见衍射效果的程度因为光栅的条数的不同而不同。例如，带有 500 条/毫米光栅数的衍射片的涂料的可视衍射效果就低，而当光栅数多于 1400 条/毫米或 2000 条/毫米时，衍射效果就得到增强。事实上，高达约 3000 条/毫米的光栅微型结构的条纹数可以通过多层光学堆在衍射上片上得到。由衍射片生成的光学效果可以根据衍射片的几何微型结构进行调整。

### 衍射混合物

本发明的衍射颜料片可以散入一个颜料媒介以生成一种衍射混合物如墨水，涂料或类似物质，它们可以运用到各种物体或纸张上。颜料片也可以散入一种如塑料材料的颜料媒介，这种材料可以被模压或挤压以形成一个具有衍射效果的物体。颜料片也可散入如化妆成分或汽车涂料的颜料媒介。

加入颜料媒介的衍射颜料片通过入射到固化媒介的表面上的射

线生成一种预定的光学反应。最好是，颜料媒介含有树脂或树脂的混合物，它们能通过加热如热交叉耦合，热安装，或繁解蒸发，或光化学交叉耦合使树脂固化或硬化。有用的颜料媒介包括各种的聚合混合物或有机粘合剂如醇酸树脂，聚酯树脂，丙烯酸树脂，聚亚安树脂，乙烯基树脂，环氧胶，苯乙烯等等。这些树脂的合适例子包括三聚氰胺，丙烯酸盐如甲基丙烯酸，氯乙烯聚丁本乙烯树脂(ABS)，以醇酸树脂为主的墨水和涂料成分和各种它们的混合物。与颜料媒介混合的衍射片生成一种可直接用作涂料，墨水或可模压塑料材料的衍射混合物。衍射混合物也可以当作传统涂料，墨水或塑料材料的添加剂。

颜料媒介最好也含有溶解树脂的溶剂。一般说来，有机溶剂或水都有可以作为溶剂。在媒介中也可以用挥发性溶剂。最好是用一种即挥发又可稀释的溶剂，如稀释剂作挥发性溶剂。尤其是，颜料媒介的快速干化可以通过增加低沸点混合物溶剂，如甲基乙荃酮(MEK)溶剂的量来实现。

另外，本发明的衍射片可以附加地与各种添加材料混合，如传统的非衍射颜料片，粒子，或不同色调，色度和亮度的染料，以获得所需的颜色特征。例如，颜料片可以与其它传统的干涉或非干涉型颜料混合，以便生成其它范围的颜色。这种预先混合好的混合物然后可以散入一个聚合媒介如涂料，墨水，塑料或其它聚合颜料媒介以便用传统的方法使用。

可以与本发明的衍射片相混合的合适的添加剂例子包括，薄层颜料如多层膜的变色片，铝片，石墨片，玻璃片，氧化铁，氮化硼，云母片，镀有二氧化钛干涉膜的云母片，镀有多层膜的片状硅化基座的干涉颜料片，金属介质或全介质干涉颜料片，等等，和非薄层颜料片如铝粉，碳黑，蓝色颜料，钴颜料，有机颜料或染料，金红石，或含有无机颜料的尖晶石，天然颜料，无机颜料如二氧化钛，滑石，陶土，等等；及各种它们的混合物。例如，可以加入铝粉或碳黑颜料以控制亮度和其它颜色特征。

本发明的彩色衍射颜料片也可以与其它衍射片，如于 2001 年 7

月 31 日申请的美国第 09/919,346,号专利所述的高反射非彩色衍射片，混在一起，该发明附此作参考。本发明的彩色颜料片也可以与各种暗色的非彩色衍射片，如于 2001 年 12 月 20 日申请的美国第 10/029,405 号专利中所述的，混在一起，该发明附此作参考。这些可与本发明的衍射片混合在一起的添加衍射片可以有对称或不对称的层结构。

本发明的颜料片可以很容易并且很经济地用于涂料和墨水中，这些涂料和墨水可涂到各种物质或纸上，如机动化的交通工具，货币，和安全性文件，家用电器，建筑结构，地板，织物，运动用品，电子包装/外壳，产品包装，饮料容器等等。衍射片也可以用于制作彩色塑料材料，镀膜混合物，挤压零件，静电镀膜，玻璃，和陶器材料。

衍射颜料片可以有一个预先选好的尺寸并放入一个颜料媒介以生成一种适用于印刷工艺的墨水，如凹雕，平版印刷，丝网印刷，凹版印刷，医用刀片和湿镀膜。衍射颜料片也适用于散入传统的涂料媒介或树脂使其能与传统的涂料方法相匹配，特别是与油漆的机动工具或需要一个基部，中间部分，顶部等等的其它结构相匹配。衍射颜料也适用于化妆成分，薄膜等等的装饰应用中。

根据本发明一个镀膜物包括一个带有一个表面的物体，一层衍射镀膜层上覆该表面至少一部分。镀膜层包括一种含有上述颜料媒介的衍射混合物，许多衍射颜料片散入颜料媒介中。镀膜物还可以包括一个镀膜底层，这种镀层可以包括一个在镀衍射镀膜层之前做到一个物体上的预镀层，主要镀层和/或封顶层。一个透明的顶镀层如一种无色镀层可以用在衍射镀层上。这种镀膜层结构通常在油漆机动工具如汽车中产生。这种镀膜层结构的其它细节在由飞利浦（Phillips）等人所的美国第 5,571,624 号专利中已得到说明，该专利附此作参考。

或者，镀膜物还可包括一层位于衍射镀膜层下面的非衍射镀膜层，或一种部分上覆衍射镀膜层的非衍射镀膜层，因而在物体上面形成一个衍射格。这种镀膜结构如图 9 和图 10 所示，图中显示了一个多层镀膜的应用例子，其中的一层镀膜层带有根据本发明的衍射片而其它镀膜层有非衍射片。例如，图 9 显示一种镀膜物 100，包括一个在

其上面有一层衍射镀膜层 104 的表面部分 102。一种非衍射镀膜层 106 部分上覆衍射镀膜层 104，从而生成一种在衍射镀膜层 104 的暴露表面的衍射图图案。图 10 所示的是一个带有相反镀膜结构的镀膜物体 110，其中，衍射镀膜层 104 上覆一个非衍射镀膜层 106。

在另一个实施例中，镀膜物包括一个带有散布到其中的衍射片的单层镀膜层。非衍射片也可以附加散入带有衍射片的镀膜层。例如，图 11 所示一个镀膜物体 120，包括一个在其上面有一镀膜层 124 的一个表面部分 122。镀膜层 124 包括许多衍射片 126 和附加的被散入颜料媒介的非衍射片 128。如果在一个特殊应用中需要，一个透明的顶部镀膜层 130 可以被置于镀膜层 124 的上面。另外，在涂镀膜层 124 之前，一个基座镀膜层 132 可以附加到表面部分 122。

带有衍射镀膜或着色的打印或不规则形状的物体看起来会象有一个连续全息或衍射光栅箔，这样，物体部分的主色具有照明光源和观察者并列的功能。涂在一个物体上的本发明的衍射混合物也会生成几乎连续的颜色衍射效果，当运用于一弯曲物体时，在漫射和镜面或直线照明的混合下混合物也会生成几乎均一并连续的可以观察到的颜色范围。

衍射颜料片在安全文件上可提供附加的防伪和影印安全特点及对高价值和/或关键部件和供应品的鉴定。例如，衍射片可以用来做一个光学安全器件，包括第一部分，第二部分和在第一和第二部分的至少一部分中的颜料片装置。颜料片的衍射结构包括一系列几乎等间距的线性特征，以减少零阶衍射光束而增加第一或更高阶衍射光束，这样安全器件的外观由第一或更高阶反射的散射光束所决定。

### 衍射箔片

图 12 所示的是变色衍射箔片 200 的一个镀膜结构。衍射箔 200 做在一个基座 202 上，这种基座可以是任何适用的材料，如柔软的 PET 网，载体基座或其它塑料材料，一个衍射结构如衍射光栅格或全息图像格被做在上面。基座 202 的合适厚度为，例如，约为 0.5 千分之一

寸到约 7 千分之一寸。

衍射箔 200 包括一层上覆基座 202 的反射层 204，一层上覆反射层 204 的介质层 206，和一个上覆介质层 206 的附加吸收层 208。衍射箔 200 中的反射层，介质层，和吸收层的每一层复制基座 202 的衍射结构。衍射箔 200 中的反射层，介质层，和吸收层如上述衍射片 30 和 50 中的相应层可以由相同的材料做成也可以有相同的厚度。

如果反射层材料本身具有颜色吸收，衍射箔 200 就可以不要吸收层 208。这样，在这种实施例中的箔包括上覆基座 202 的反射层 204，和上覆反射层 204 的介质层 206。这种箔会有一个背景颜色和通过背景颜色可以观察到的衍射效果。箔中每一层的反射层和介质层有一个复制的基座 202 的衍射结构。在这种箔的一个理想实施例中，介质层包括氟化镁，反射层包括铜。

衍射箔 200 可能通过一个网状镀膜程序来做成，使上述各层相继置于带有衍射结构的网上。各种的层可以通过传统的化学气相沉积或物理气相沉积的方法置于网上的衍射结构之上以形成一个薄膜箔，该箔复制箔层内的衍射结构。箔 200 可以做在载体基座上，基座可以是没有释放层的网。另外，箔 200 可以做在有释放层的网上，这样，箔就可以被取下并粘附到一个物体的表面上。

例如，图 13 是带有一个附加释放层 224 的衍射结构的网 222 之上的衍射箔 200。反射层 204 被置于附加释放层 224 之上，接着沉积介质层 206 和吸收层 208。当不使用释放层时，箔 200 可以粘在网 222 上作为载体使用。当使用释放层时，箔 200 通过附加粘附层 232，如透明的粘剂或紫外可固化粘剂压到一个透明基座上（没有图示）。在被压之前，粘附层 232 可以被用于吸收层 208 和/或透明基座上。

图 14 是另一个实施例，其中，带有与箔 200 相同的薄膜层的变色衍射片 240 被做于带有衍射结构和一个附加释放层 224 的网 222 之上。箔 240 使吸收层 208 沉积在网 222 之上，接着是介质层 206 和反射层 204。当没有用到释放层时，箔可以作为载体被粘附到最好是透明的网 222 上。当使用到释放层时，箔 240 也可以通过一个粘接层 244，

如热压粘剂，对压力敏感的粘剂，永固粘剂等等粘附到一个如相对层 242 的基座上。粘接层 244 可以在反射层 204 和/或相对层 242 上。

当用热压粘剂时，箔的光学堆被排列好，使得光学外表面与释放层相邻。这样，例如，图 14 中的箔 240 从网 222 中释放时，吸收层 208 就在相对层 242 的外面。在一个理想的实施例中，释放层 224 是一个在吸收层 208 上的透明硬盖以保护从网 222 中释放出来的各层。其它制作和使用光学堆来作为热压粘剂的细节在美国第 5,648,165, 5,002,312, 4,930,866, 4,838,648, 4,779,898, 和 4,705,300 号专利中有详细说明，这些专利附此作为参考。

本发明的颜料片和箔提供了许多好处和优势。颜料片和箔有衍射和薄膜干涉效果。当这种粒子被散入一种镀膜混合物并用于一物体时，即使颜料粒子太小不能被肉眼观察到，随着观察角度的不同也会演示出衍射和薄膜干涉效果。

另外，具有颜色特性的薄膜铜层或其化合物的非干涉薄膜层可以与衍射成分一起用来制作本发明的衍射片和箔。带有复制的衍射光栅的光学堆的衍射片可以通过喷射，印刷工艺，镀膜器件等等像墨水，涂料，或镀膜一样被使用。

即使在含有衍射片的镀膜中衍射片的槽随意定向，本发明的颜料片也会生成预想外的颜色。而且，通过本发明的衍射箔和含有衍射片的镀膜可以观察到在现有技术中看不见的新颜色。箔和衍射片中的薄膜干涉镀膜的颜色轨迹被改变了，并以出现在光学堆中双重的衍射结构中。当照明变化从散射到高度直接照射时，大的颜色变色可以在衍射箔中和含有衍射颜料的镀膜中被观察到。当从散射光（如建筑内照亮的日光灯）变为反射光（如阳光或点光）时，在箔中或含有从背景颜到亮色这种颜料的镀膜中会突现一串颜色。另外，通过本发明的箔和镀膜，在反射光条件下，亮色会在较高的观察角度出现。

下面的例子是用来说明本发明的，但并不是限制本发明的范围。

### 例子

为了量化某一特别物体的颜色特性，用由 Commission Internationale de l'Eclairage (CIE)发展而成的 L\*a\*b\*颜色系统是很有用的，为发更准确的描述颜色，该系统在工业中现已成为标准。在该系统中，L\*表示亮度，a\*和 b\*表示染色的配比。L\*a\*b\*颜色系统用来生成下面一些例子各种 a\*b\*图表，这些图表示颜色的轨迹和一种选择的衍射颜料的染色度。

L\*a\*b\*颜色系统允许用  $\Delta E_{ab}$  参数来对两种测量的方法中颜色的不同进行比较，这可以指出用 L\*a\*b\*颜色空间测得的颜色变化，如两种不同变色片的的颜色不同。 $\Delta E_{ab}$  的数字值可以用测得的 L\*a\*b\* 的值通过下列的方程算得：

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

其中  $\Delta$  表示所比较得到的不同值。

在以下例子所述中的拉内塔压降 (Laneta drawdowns) 用一个村上角度光谱仪 (Murakami goniospectrophotometer) 来分析。压降 (drawdown) 指的是滴在纸上的一滴涂料或墨水试样以对颜色进行评估。一般来说，压降是用油灰刀或压舌板的边缘将一球形的涂料或墨水压平以取得涂料或墨水的一层薄膜。或者，通过梅杰 (Mayer) 滚筒压过拉内塔卡和一球形涂料得到。村上 (Murakami) 器件在一个选定的结构中对一个固定的照明位置 (45°) 和可变的观察角度 (-80° 到 80°) 提供有关试样在 L\*a\*b\* 颜色范围内的亮度 (L\*) 和 a\*, b\* 的色度坐标信息。

### 例 1-7

相对于衍射光栅入射能量 (效能) 的能量大小作为光栅类型和槽深度的一个函数是不化着的。作为一个结果光栅可以优化到一个特别的波长。对于任何一波长分布进入各种衍射阶中的光谱可以通过上述的方程 1 计算。

例 1-7 中的各种从 500 条/毫米到 3000 条/毫米的衍射光栅通过传统的光学软盘被复制以决定最佳的光栅结构。图 15-20 仿制结果的

曲线图，表示衍射角度作为例 1-7 中各种衍射光栅的各种波长的函数。特别是，图 15-20 表示各种可视波长(400 纳米紫外线波 到 700 纳米的红外线波)的衍射角度在法线各 45 度入射的情况。下表 1 提出了一些相关图示和被仿制的光栅结构的例子阶数。

Table 1 表 1

例子	图例	光栅结构
1	15	500 条/毫米 光栅
2	16	1000 条/毫米光栅
3	17	1400 条/毫米光栅
4	18	2000 条/毫米光栅
5	19	2400 条/毫米光栅
6	20	2500 条/毫米光栅
7	20	3000 条/毫米光栅

图 15 中所示的 500 条/毫米光栅（例 1），在一个给定的衍射角度，如例 40 中的角度（在法线入射），第 3 阶法线入射弯曲处有一种与第二阶法线入射弯曲处重叠的颜色。在 45 度入射出现了相同的效果。在光栅为 1000 条/毫米的例子中（例 2），在法线入射和 45 度入射重叠颜色出现在第一和第二阶，如图 16 所示。在光栅等于或高于 1400 条/毫米（例 3-7）中，观察不到重叠现象。

### 例 8

一个具有 1400 条/毫米的铝制正弦衍射光栅用传统的光学软盘做的模式。图 21 和 22 的曲线图表示在不同的槽深度，400, 550 和 700 纳米的波长的光处于法线和 60 度入射角时的理论效率（反射的百分比）。模型的结果表明槽的深度靠近 160 纳米是取得最小零阶和最大第 1 阶分布的最好深度，因此增强了光栅的衍射效果。

采用相同的标准，优化的槽深定在 2000 条/毫米的光栅约为 220

纳米，而 3000 条/毫米的光栅为 116 纳米。

### 例 9-10

光栅数为 1000 条/毫米(例 9)的铝正弦衍射光栅及光栅数为 1000 条/毫米(例 10)的矩形波衍射光栅用传统的光学软盘做的模型。例 10 的光栅是对称的，线条顶端的长度与光栅区间的比为 0.5。图 23 和 24 的曲线图表示例 9 和例 10 在不同的槽深，550 纳米入射时的理论效率；

模型表示 1000 条/毫米的矩形波光栅，最大的阶是在槽深为 150 纳米时得到的，这一深度正好是零阶最小的时候。在相同的线条数时，正弦光栅表示槽深约为 200 纳米的第 1 阶的最大值和零阶的最小值。不过，与矩形波结构相比，在正弦光栅中的连续阶不会有相同的图格。通过合理的安排槽的频度，形状，深度等等，就可以在颜料应用中得到相似的衍射效果。

### 例 11

图 25-29 是用电子显微扫描所拍摄的根据本发明所做的各种衍射颜料片。特别是图 25 表示光栅数为 1400 条/毫米的衍射片，图 26 表示光栅数为 1400 条/毫米交叉光栅，及图 27 表示光栅数为 2000 条/毫米的衍射片。在所有例子中得到的微型结构很相似，表示对光栅基座的完好仿制。

### 例 12

图 28-29 是用电子显微扫描所拍摄的光栅数为 3000 条/毫米并且用下面镀膜设计的衍射片的照片，

**2QWOTZnS@687 nm /160 nm Al /2QWOTZnS@687 nm**

图 28 和 29 证明即使是高光栅线条数，光栅格是对于用来做光栅片的一薄膜堆可透明的。在所有例子中得到的微型结构很相似，表示对光栅基座的完好仿制。

### 例 13

图 30 的横截电子图表示衍射颜料粒子的镀膜微观结构，该结构从光栅基座上被分层。尤其是，显微图表示用来做包括一层介质层 406 和反射层 408 的多层镀膜结构的 2000 条/毫米光栅 402。一个分层区 404 在光栅 402 和介质层 406 之间。介质层 406 在 550 纳米时的 7 QWOT 的 ZnS 层，反射层 408 是铝的 80 纳米层。ZnS 层的物理厚度约为 410 纳米，这样，提供了物理镀膜厚度约为 490 的薄膜堆。显微图表示镀膜层沿着光栅的侧面 402 燕维持着未镀膜光栅的衍射光学效果。

通过将下面的薄膜层沉淀到 50 纳米的 NaCl 释放层得到的一种衍射颜料，该释放层位于一衍射光栅聚合网基座下面：

**5 nm Cr /2QWOT MgF<sub>2</sub>@600 nm /160 nm Al /2QWOT MgF<sub>2</sub>@600 nm /5nm Cr**

沉淀层暴露于温水，溶解了释放层，因而将薄膜堆变为片。当应用于物体时，这些片会与衍射光学效果一起演示一种从金色到银色的变色背景。

### 例 15

通过将下面的薄膜层沉淀到 60 纳米的 NaCl 释放层得到的一种衍射颜料，该释放层位于一衍射光栅箔基座下面：

**8 nm Cr /X QWOTZnS @ Y nm /160 nm Al /X QWOTZnS @ Y nm /8 nm Cr**

三种颜料样品(A-C)都有上述的光学镀膜设计，它们的渐减值 (X, Y)在下面的表 2 中：

表 2

样品	X	Y
A	3	400
B	4	500
C	4	635

光栅箔基座和沉淀的各层暴露于水中，溶解了 NaCl 层，从而将薄膜堆变为带有大的宽粒子的片子，而后又被弄碎以做成衍射片。衍射片是平均粒子大小为 20 微米的超声波片。弄碎后，这些片被加到涂料媒介中并作为压降用于拉内塔卡。涂料媒介中的一引起衍射片也被喷射到具有不同形状的物体中以显示它们点缀后的外观。

颜料样品 A, B, C 的背景颜色分别为红色，绿色，和紫色。当样品用严格的散射光观察时，背景颜色被认为是最强烈的颜色，并对一些衍射微波光束扮演着过滤器的作用。作为与衍射效果相结合的背景颜色的结果，当镀膜物体在不同的角度被观察时，会出现独特的全范围颜色。

图 31-33 的  $a^*b^*$  图表分别表示颜料样品 A-C 的颜色轨迹和染色性。用村上角度光谱仪对其进行测量。对背景颜色的过滤效果在图 31-33  $a^*, b^*$  的颜色轨迹得以说明。例如，颜料样品 A (图 31) 在坐标的第 1( $+b, +a$ ) 和第 4 ( $+a, -b$ ) 象限中轨迹，过滤了黄色，绿色和蓝色。颜料样品 B (图 32) 基本上在坐标的第 2( $+b, -a$ ) 和第 3( $-a, -b$ ) 象限中，过滤了大部分的橙色，红色和紫色。颜料样品 C (图 33) 在坐标的所有的象限中都有轨迹。

样品 A-C 中的背景颜色由干涉折射效果产生。这可以从图 31-33 的  $a^*b^*$  图象观察到，红和绿(例 A 和 B)饱和光谱颜色，但紫色(例 C)是一种更不饱和的非光谱颜色，並且通过紫罗兰色和红色的光束得到的。

#### 例 16

通过将下面的薄膜层沉淀到 60 纳米的 NaCl 释放层得到的一种变色衍射颜料，该释放层位于一 1400 条/毫米衍射光栅箔基座下面：

**8 nmCr /X QWOTMgF<sub>2</sub> @ Y nm /160 nm Al /X QWOTMgF<sub>2</sub> @ Y nm /8 nm Cr**

三种颜料样品(D-F)都有上述的光学镀膜设计，它们的渐减值(X, Y)在下面的表 3 中：

表 3

样品	X	Y
D	4	531
E	4	665
F	3	497

光栅箔基座和沉淀的各层暴露于水中，溶解了 NaCl 层，从而将薄膜堆变为带有大的宽粒子的片子，而后又被弄碎以做成衍射片。衍射片是平均粒子大小为 20 微米的超声波片。弄碎后，这些片被加到涂料媒介中并作为压降用于拉内塔卡。涂料媒介中的一引起衍射片也被喷射到具有不同形状的物体中以显示它们点缀后的外观。

颜料样品 D, E 和 F 的背景颜色分别为绿/蓝，洋红/绿，和红/金。当观察角度从零度到更大的角度时，样品中的背景色会从相应的长波如(绿色)到更短的波(如蓝色)。

图 34-36 的 a\*b\*图表分别表示样品颜料 D-F 的颜色轨道和染色性。用村上角度光谱仪对其进行测量。对背景颜色的过滤效果在图 34-36a\*,b\*的颜色轨迹得以说明。例如，颜料样品 D(图 34) 在坐标的第 2(+b,-a)象限中轨迹。颜料样品 E(图 35) 和 F(图 36) 在坐标的第 1(+b,+a)和第 4(+a,-b)象限中。然而它们的轨迹却很不相同。

对于一个特定的变色膜设计，一个非光珊涂料的压降在大角度接近零的值(几乎没有色彩的模糊色)和在 45 度照明/镜面反射观察时特定设计的色度图中的点之间只显示一条直线。对于一个平板一样的

颜料，没有衍射效果，变色镀膜设计会由光束的干涉生成一种变色颜料。当在变色干涉现象中加入衍射时，由两种不同现象的重叠来获得光学印象是不平常的并且又很有吸引力。在轻微变色衍射颜料的例子中，对一些衍射波光束来说，背景颜色扮演着过滤器的作用，并过滤器的颜色随着观察角而不同。

### 例子 17-19

通过将薄膜层沉淀到位于衍射聚合网基座下面的释放层做成的含有铜的衍射颜料，并且这种基座的光栅条数为 1400 条/毫米。用于形成含有铜的衍射颜料的镀膜设计包括：

2QWOTZnS@450 nm / Cu / 2QWOT ZnS@450 nm (Ex. 17);

2QWOTZnS@750 nm / Cu / 2QWOTZnS@750 nm (Ex. 18); and

8 nm Cr / 2QWOT ZnS@750 nm / Cu / 2QWOTZnS@750 nm / 8 nm Cr(Ex. 19).

用于例 17-19 的镀膜设计的 Cu 层的物理在 60 纳米到 100 纳米之间。沉淀层暴露于温水，溶解了释放层，因而将薄膜堆变为片。

当应用于物体时，例 17 的颜料片演示一种铜色背景色和衍射光学效果，当应用于物体时，而例 18 的颜料片演示一种橄榄色背景色和衍射光学效果。由于 ZnS 的光学厚度的变色，例 18 的颜料片演示不同于例 17 中的颜料片的背景颜色。当应用于物体时，例 19 的颜料片演示一种茶色/蓝色背景色和衍射光学效果。

图 37 的 a\*b\*图表例 17-19 各种衍射颜料片的颜色轨道和染色性。图 37 的 a\*b\*图表示由例 17 和 18 中 ZnS 层的不同光学厚度而使背景颜色改变，当一部分吸收(Cr)颜色变化增加到镀膜设计中（例 19）。值得一提的是，衍射颜轨迹在例 18 和 19 中不同，这由于 Cr 层部分反射光束。由于 Cr 层被部分传播，一些光在进入介质/反射(ZnS/Cu)堆之前，将会被该层反射/衍射。

### 例 20-22

通过薄膜层基座沉淀到释放层得到的一种彩色衍射颜料，该释放

层位于—1400 条/毫米衍射光栅聚合网基座下面。用于形成衍射颜料的镀膜设计如下：

**8 nm Cr /4QWOT ZnS@500 nm /Al /4QWOT ZnS@500 nm /8 nm Cr (Ex. 20);**

**8 nm Cr /4QWOT MgF<sub>2</sub>@530nm /Al /4QWOT MgF<sub>2</sub>@530nm /8 nm Cr (Ex. 21).**

作为比较一个非衍射变色颜料通过将薄膜层基座沉淀到释放层来做成，该释放层位于—1400 条/毫米光滑聚合网基座下面。用于形成非衍射颜料的镀膜设计如下：

**8 nm Cr /4QWOT MgF<sub>2</sub>@530nm /Al /4QWOT MgF<sub>2</sub>@530nm /8 nm Cr (Ex. 22).**

例 20 中的颜料片演示一种轻微变色的绿色背景色和衍射光学效果，而例 21 中的颜料片演示一种变色的绿色/蓝色背景色和衍射光学效果。例 22 中的颜料片一种变色的绿色/蓝色背景色，但没有衍射效果。

图 38-40 的 a\*b\*图表分明别表示例 20-22 中颜料片的颜色轨道和染色性。用村上角度光谱仪对其进行测量。图 28-40 听的 a\*b\*图表示一个固定的样品物体分别镀上了例 20-22 中的颜料片成分而在(a\*, b\*坐标中)出现的颜色变化，和当入射角相对于样物的法线从零度到 70 度时，固定观察的角度 (12 到 70 度)。

颜料相应的颜色变色表示在图 38-40 的 a\*b\*坐标中，作为一系列的线条和轨迹，这些可以用来帮助观察在观察镀上颜料的曲形物时所观察到的颜色变色。每一条轨迹表示观察角度的常量角度值，一条连续的轨迹与在一系列照明角度测得的颜色值连接在一起，其中实际测量的值与线条上的标明的相一致。a\*b\*坐标中不同的标志表示观察者在 12, 20, 30, 40, 50, 60, 和 70 度下的特别轨迹。对于每个观察者的位置，当照明源方向在 10 经零到 70 的增量增加时，坐标颜色从完整颜料光谱反应被计算。这样，通过从每一条轨迹的终端的开始或结尾进行计算，每个标识的照明光源的角度值是可以决定的。这些角度在坐标中要么为 0 要么为 70。这样，关于平表面观察者的所给观察角度，对从法线到 70 度入射角的照明光源进行扫视，导致了相应于轨

迹的一种被观察到的颜色。

为了对镀上颜料的曲形物进行观察，对于观察者和照明角度的变化，一条线是不够的。在  $a^*b^*$  坐标中的颜色空相对于所给的表面弯曲度，在观察和照明条件下与增加的变化是相反的。这表明颜料的一种好处和它在涂料中的用处，这可以通过照明条件的范围来突出物体的弯曲。颜色空间可以被标出或在第一条轨迹上的任何一点得到，轨迹上的运动表明相对于表面的法线照明弯度的一个变煞费苦心。邻近轨迹是相对于观察方向的变化，如当一固定观察观察物体上的弯曲度时会出现。

图 38 的  $a^*b^*$  坐标中所示的轨迹偏颜色间隔区间关于例 20 的非衍射颜料的绿色背景颜色配比特点。这些轨迹也会形成向外突出的轨道，并且每个轨道的最高点接近于反射点。这些轨迹的分开预示着更大的颜色对比，尤其在反射的区间内。例 20 的非变色颜料在散射光中有一种另人愉快的颜色，当强烈的照明光源如明亮的阳光出现时，也在弯曲区间提供了更高水平的对比。

关于非衍射变色绿/蓝颜料（例 22），图 40 中的  $a^*b^*$  坐标表示的轨迹形成了椭圆形的图形，最高点在反射处，并以规则逆时针方式变化，另一最高点在原始区间。轨迹的规则变化表明了在更广的照明和观察条件下的强烈的颜色对比。

关于衍射变色绿/蓝颜料（例 21），图 39 中的  $a^*b^*$  坐标表示不是一个规则的或普通的形状，也不是关于它们的方向或运动的格式。这些轨迹不规则的路线包括了一个重叠最少的更广范围的颜色区间，这将会提供一个更为强烈的颜色对比和沿着曲面的明显的颜色。这样，沿着镀有衍射变色绿/蓝颜料的曲面各区间会显现出不同的颜色。

在衍射和干涉效果相结合的时候，着色区间将会不在关于点对称，而会观察者和照明的每一个位置下有一个独特的颜色。通过将变色效果与衍射颜色相结合，物体的曲度和深度在独特的颜色下会更为突出，这些独特的颜色在散射和高度准直光线的条件下会不断的变化。

只要没有偏离本发明的精神或本质特点，本发明可能还包括其它

---

的特别形式。这里描述的实施例只是用来说明本发明而不是用来限制本发明。因此，本发明的范围是通过下附的权利要求书来说明而不是上述的说明书。在本权利要求书含意和相当的范围内的任何改变都包括在本发明的范围内。

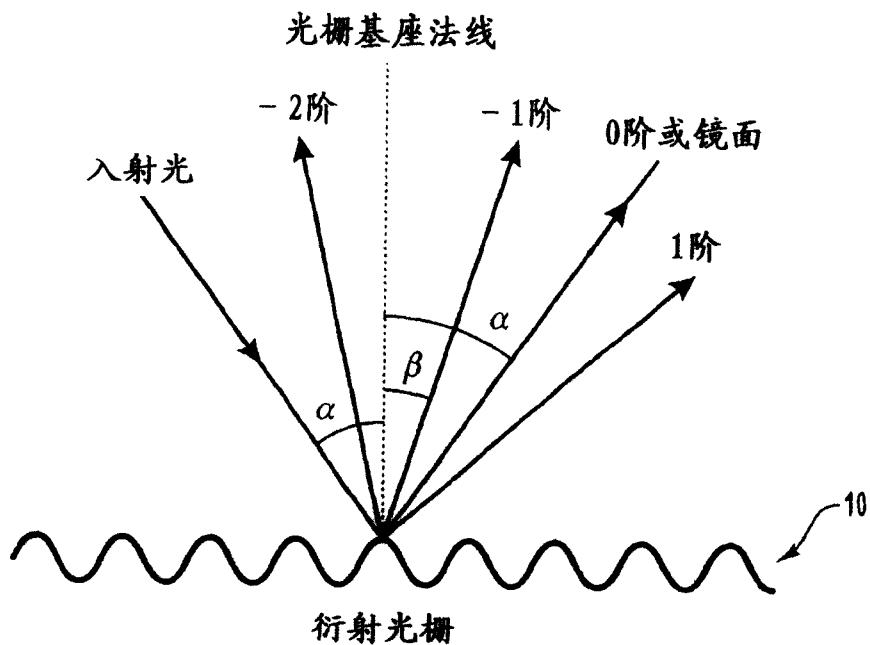


图1

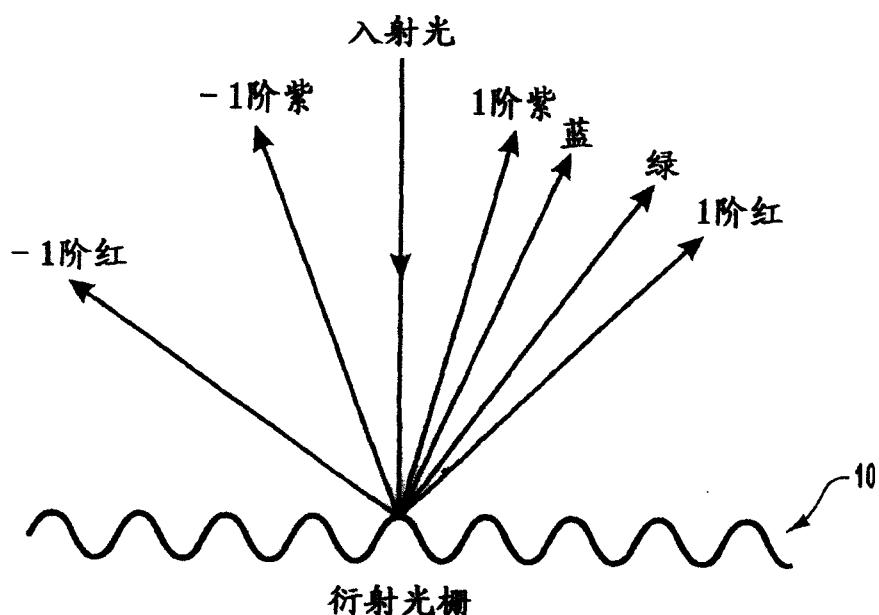


图2

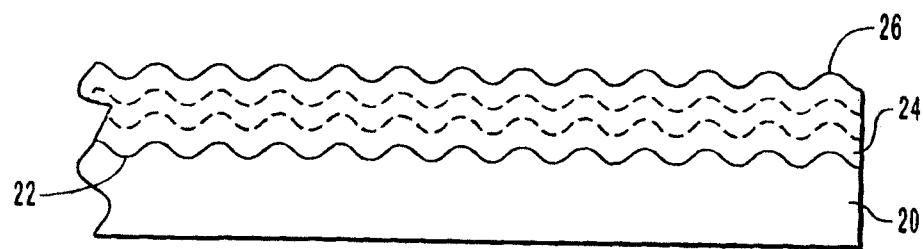


图 3

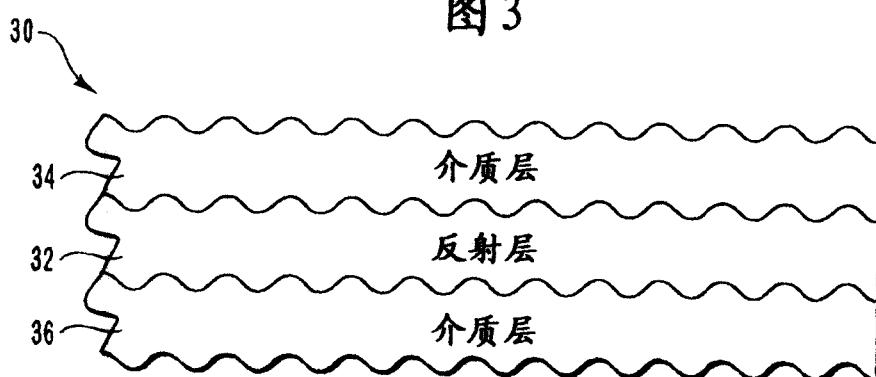


图 4

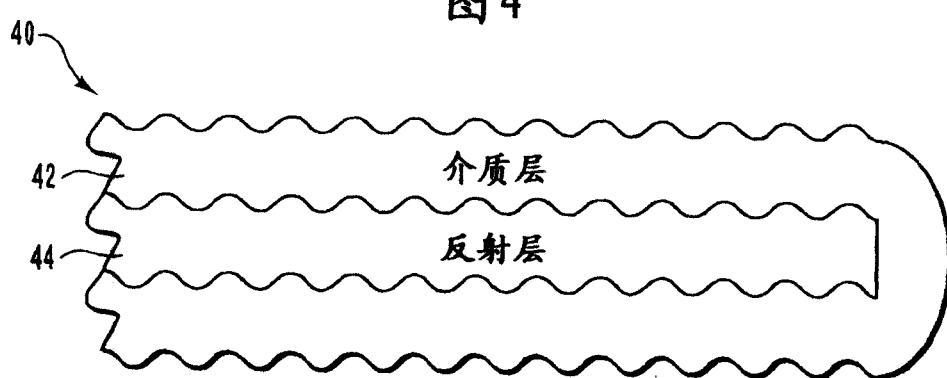


图 5

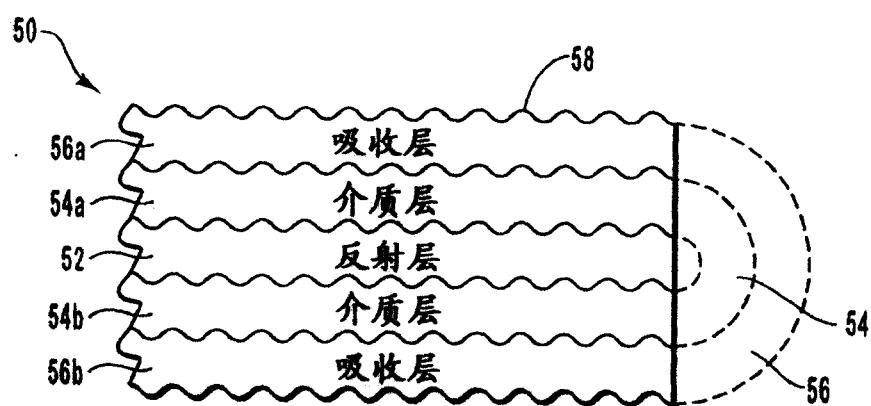


图 6A

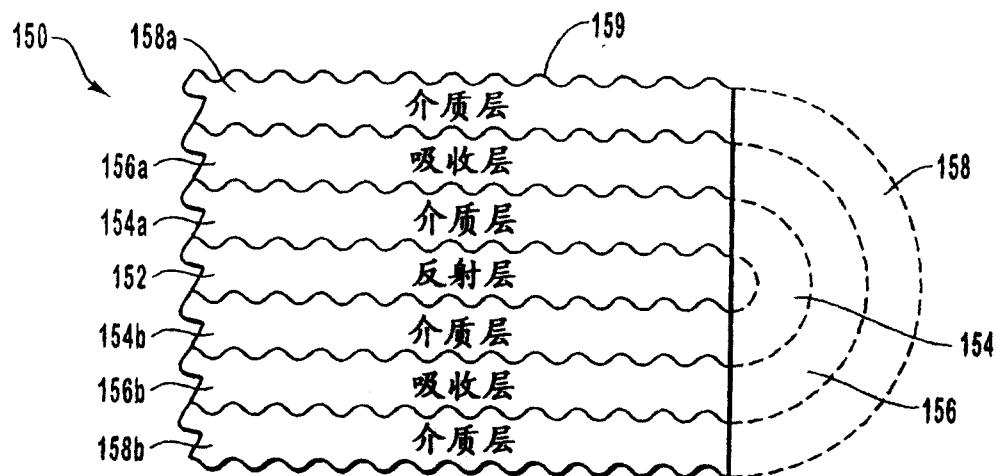


图 6B

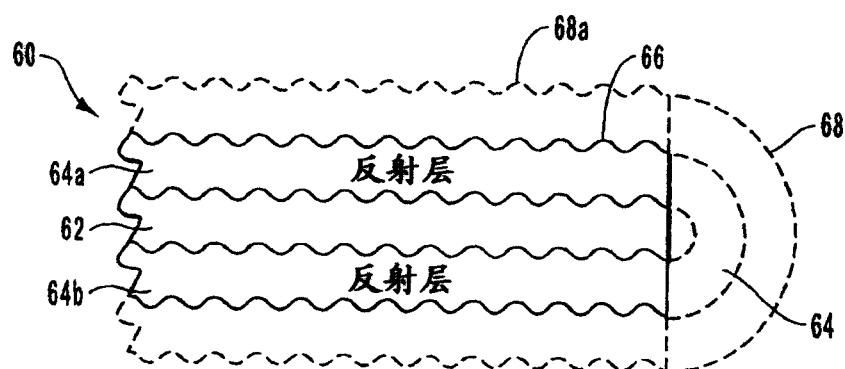


图 7

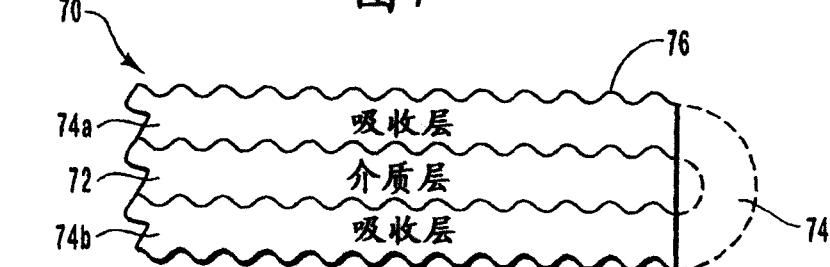


图 8

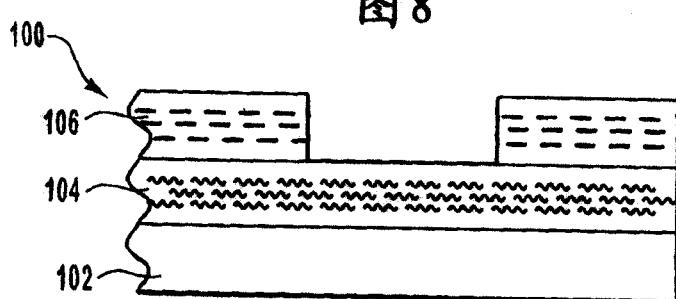


图 9

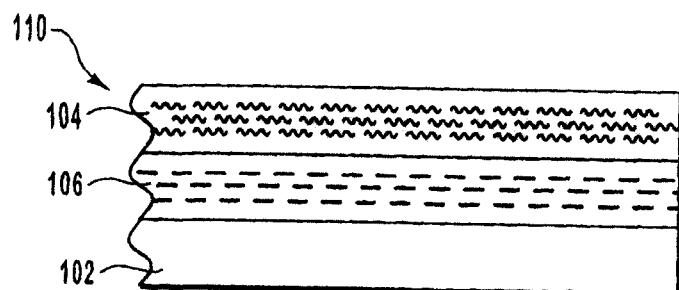


图 10

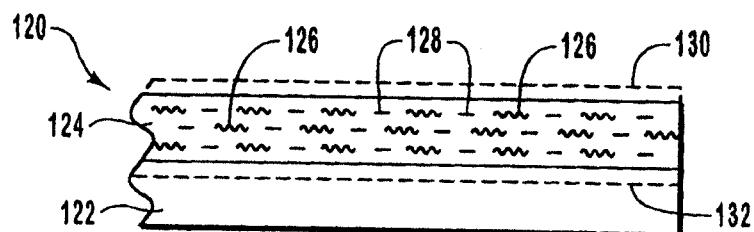


图 11

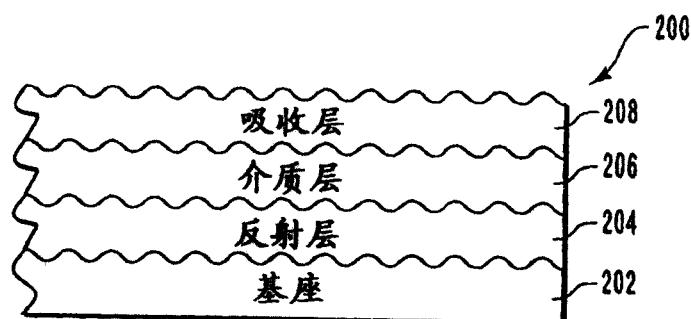


图 12

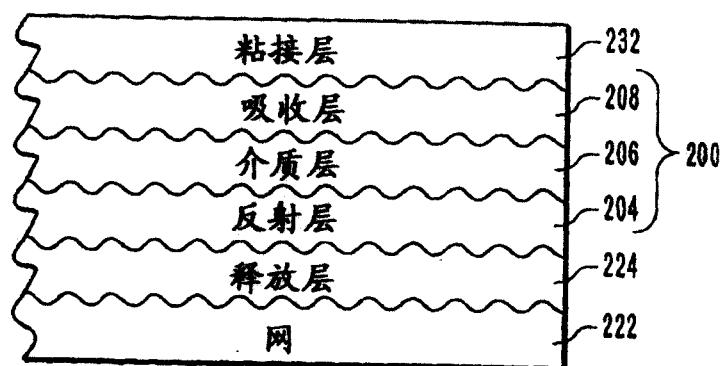


图 13

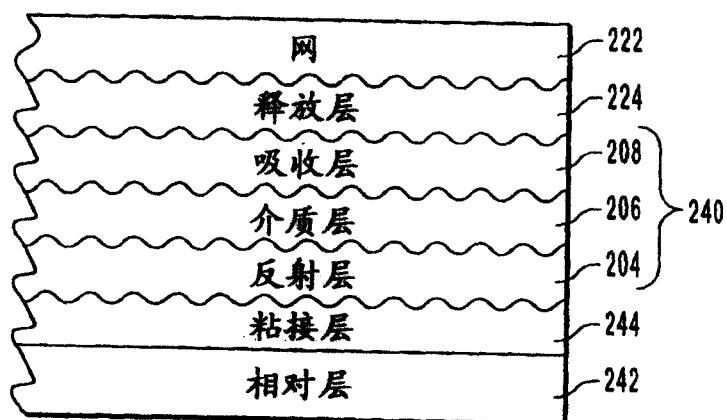
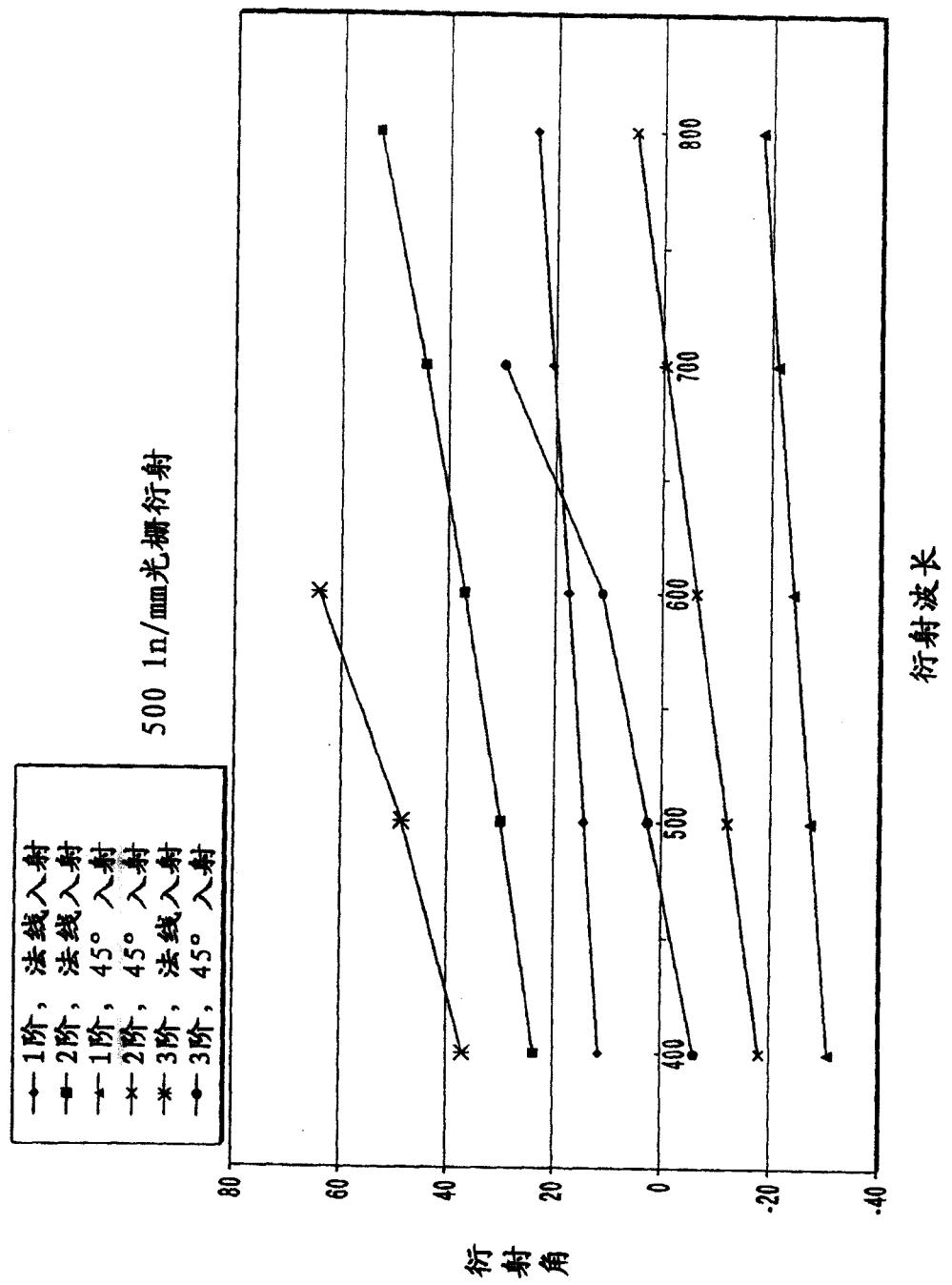
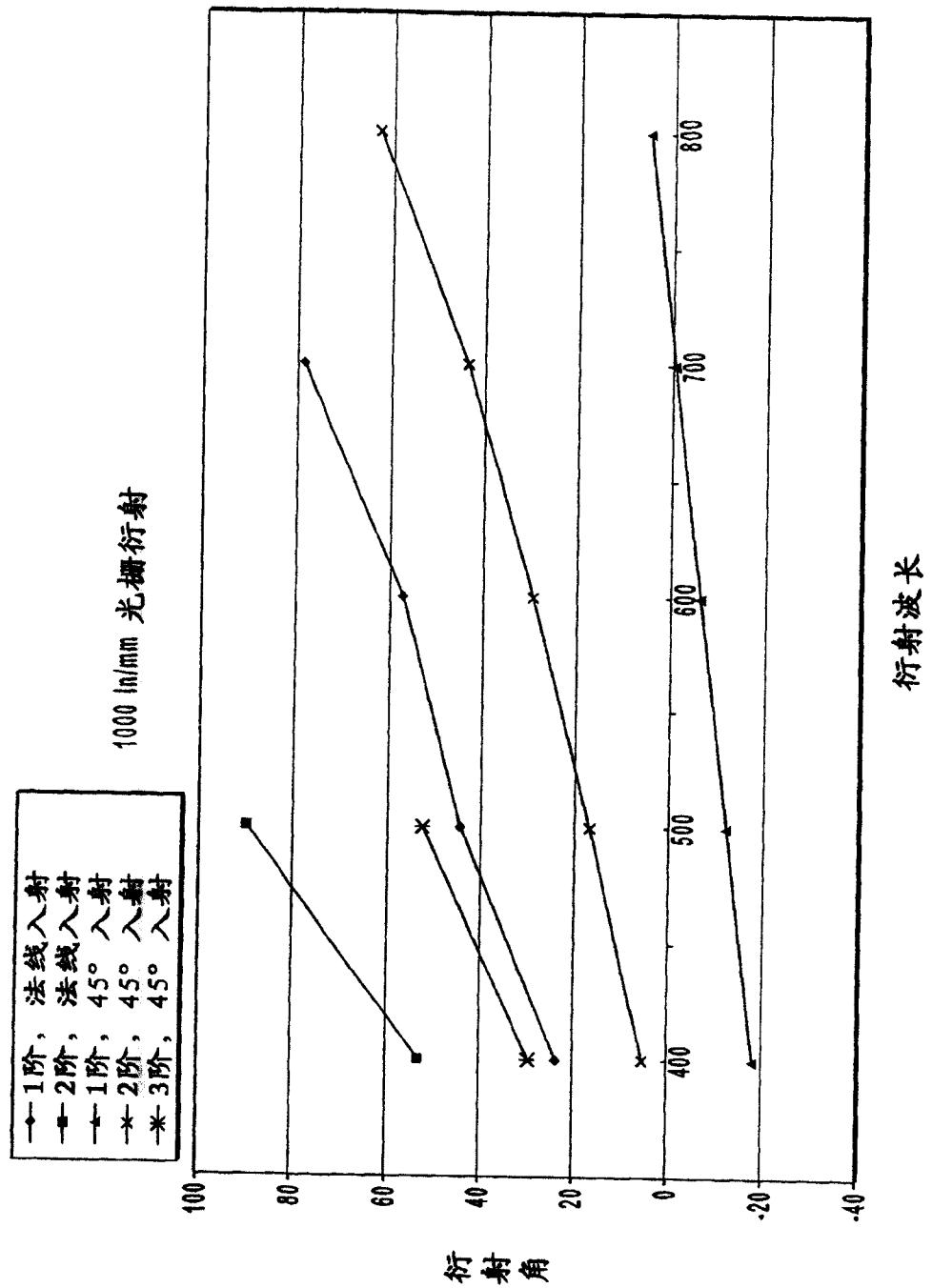
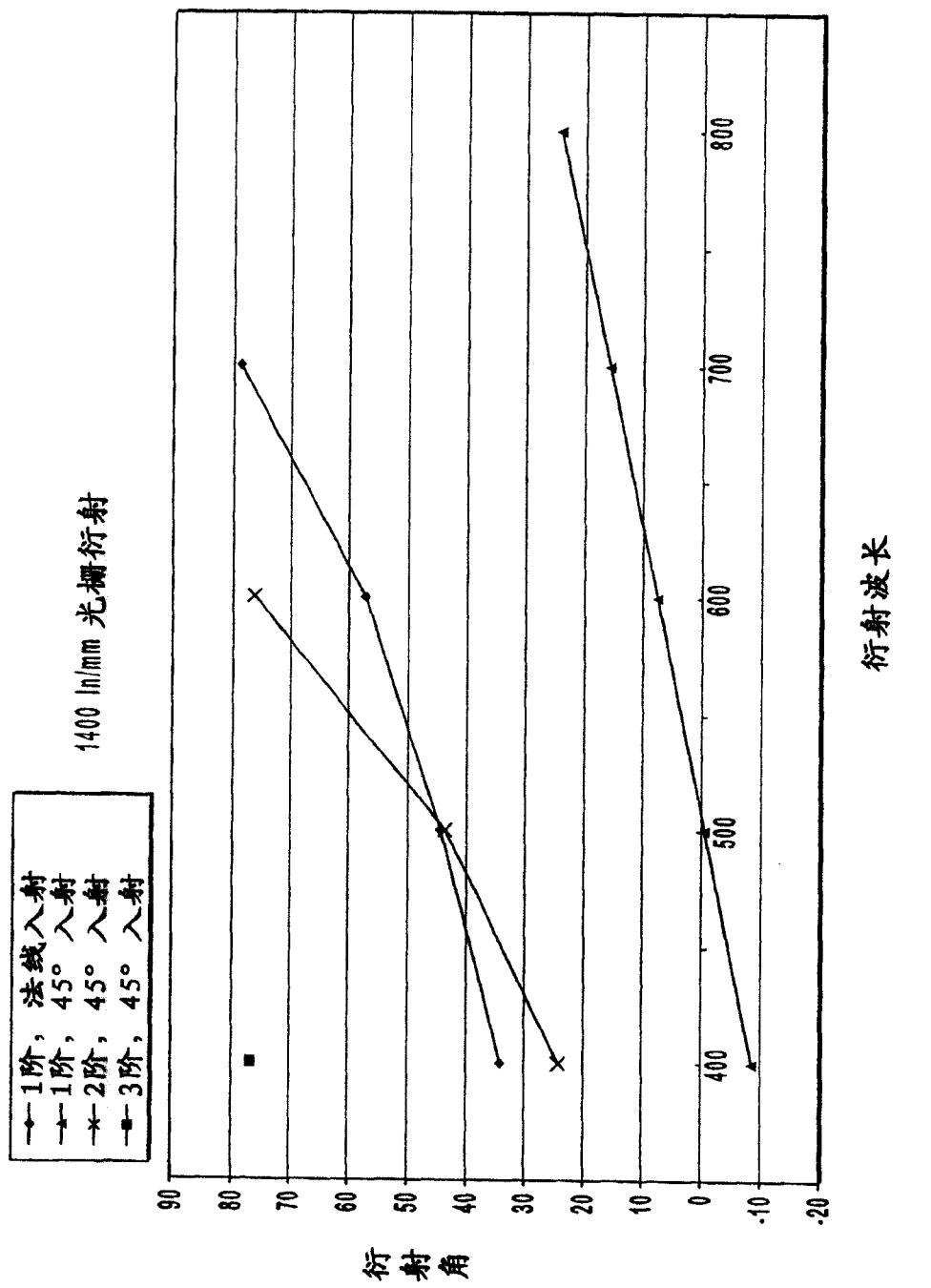
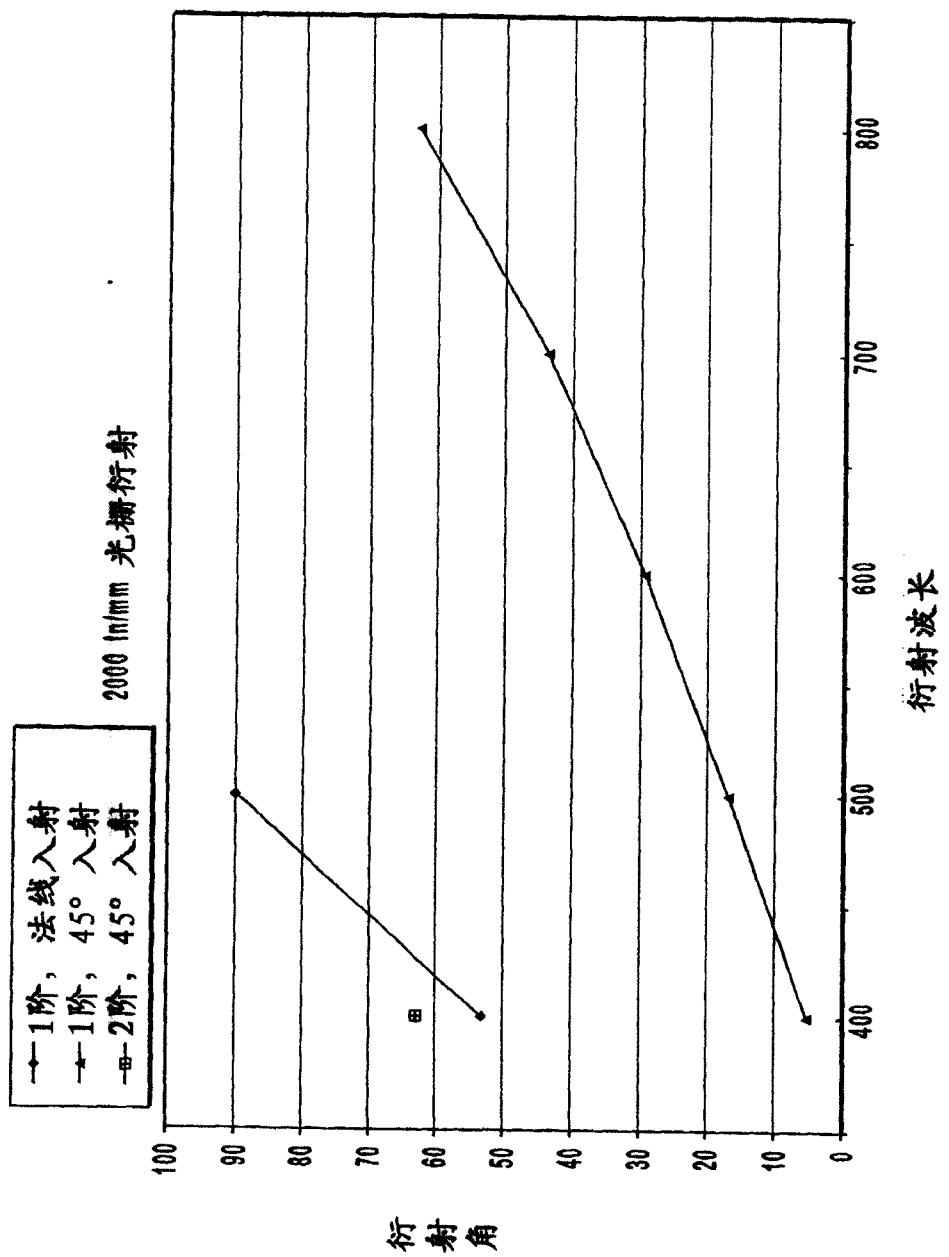


图 14









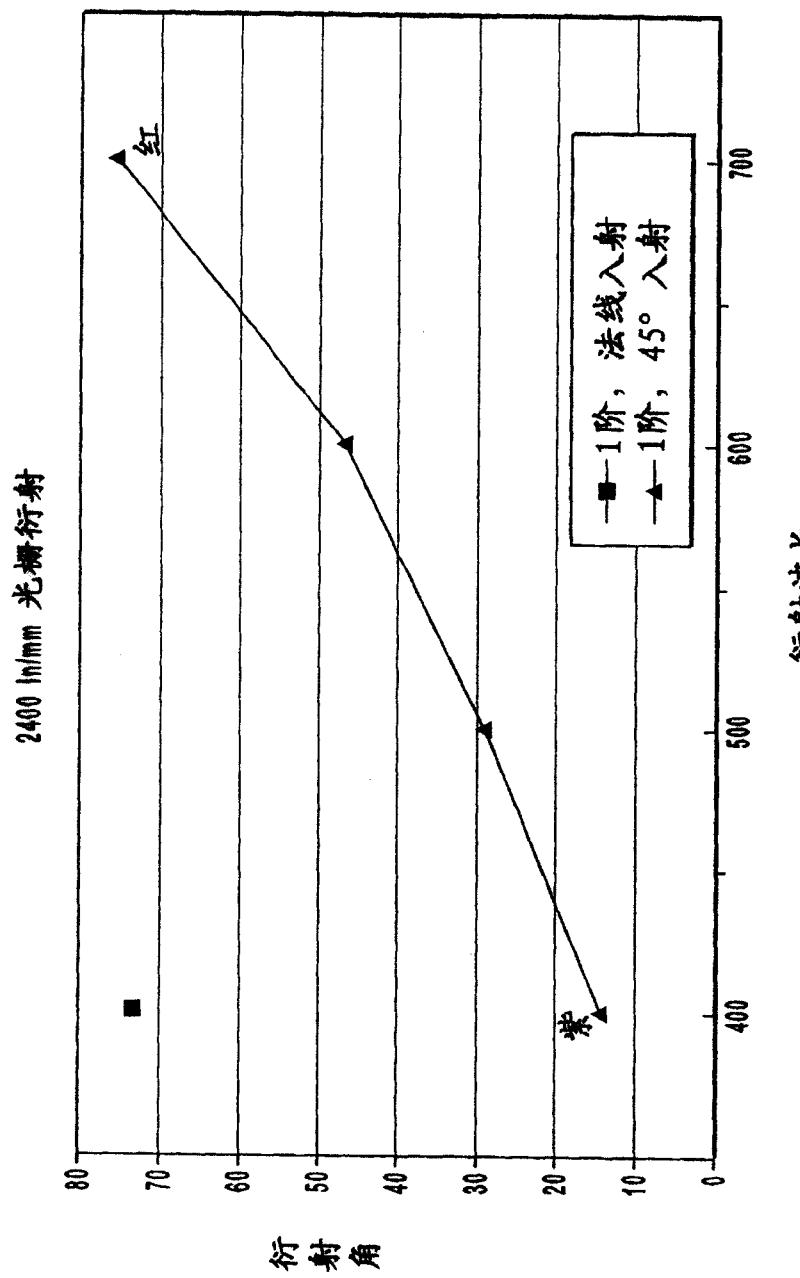


图 19

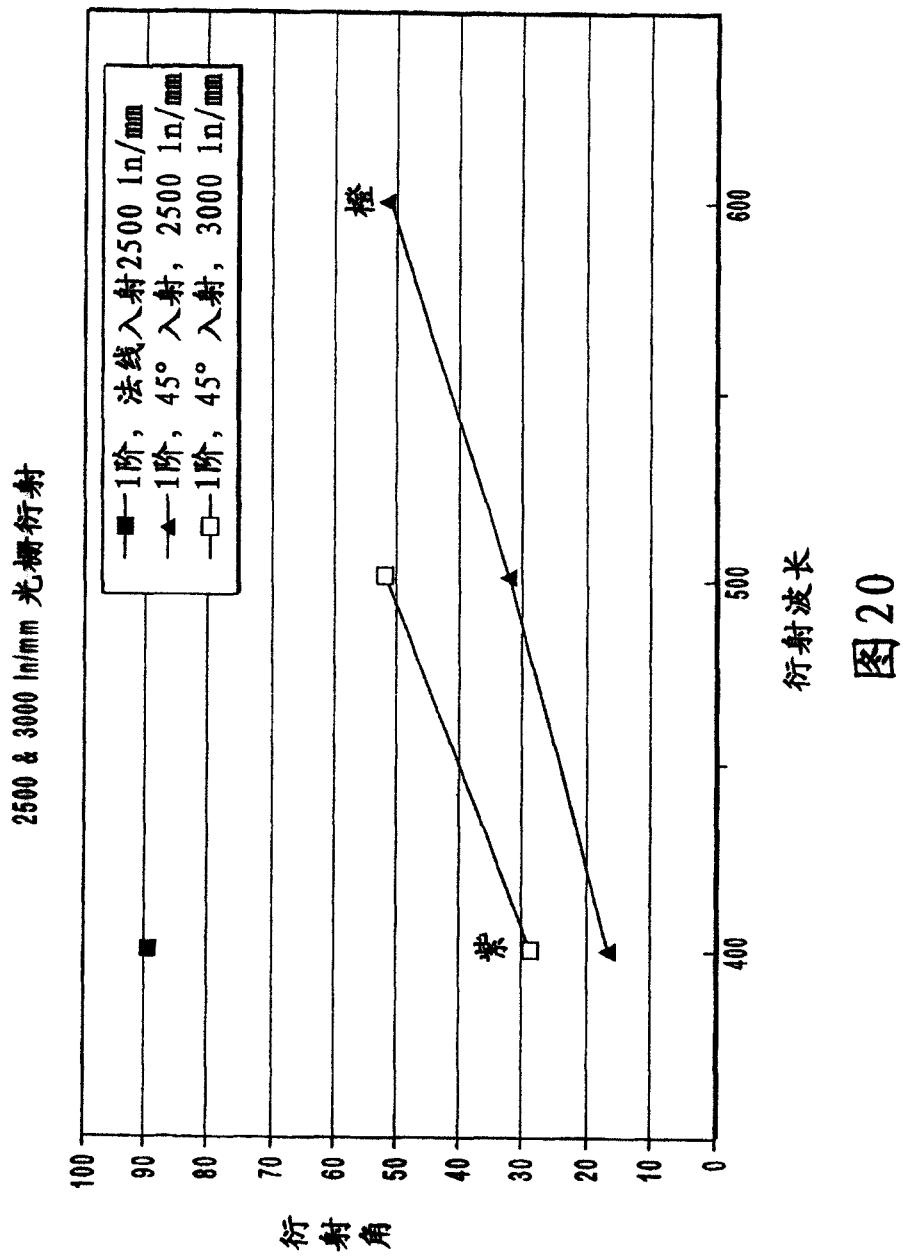


图 20

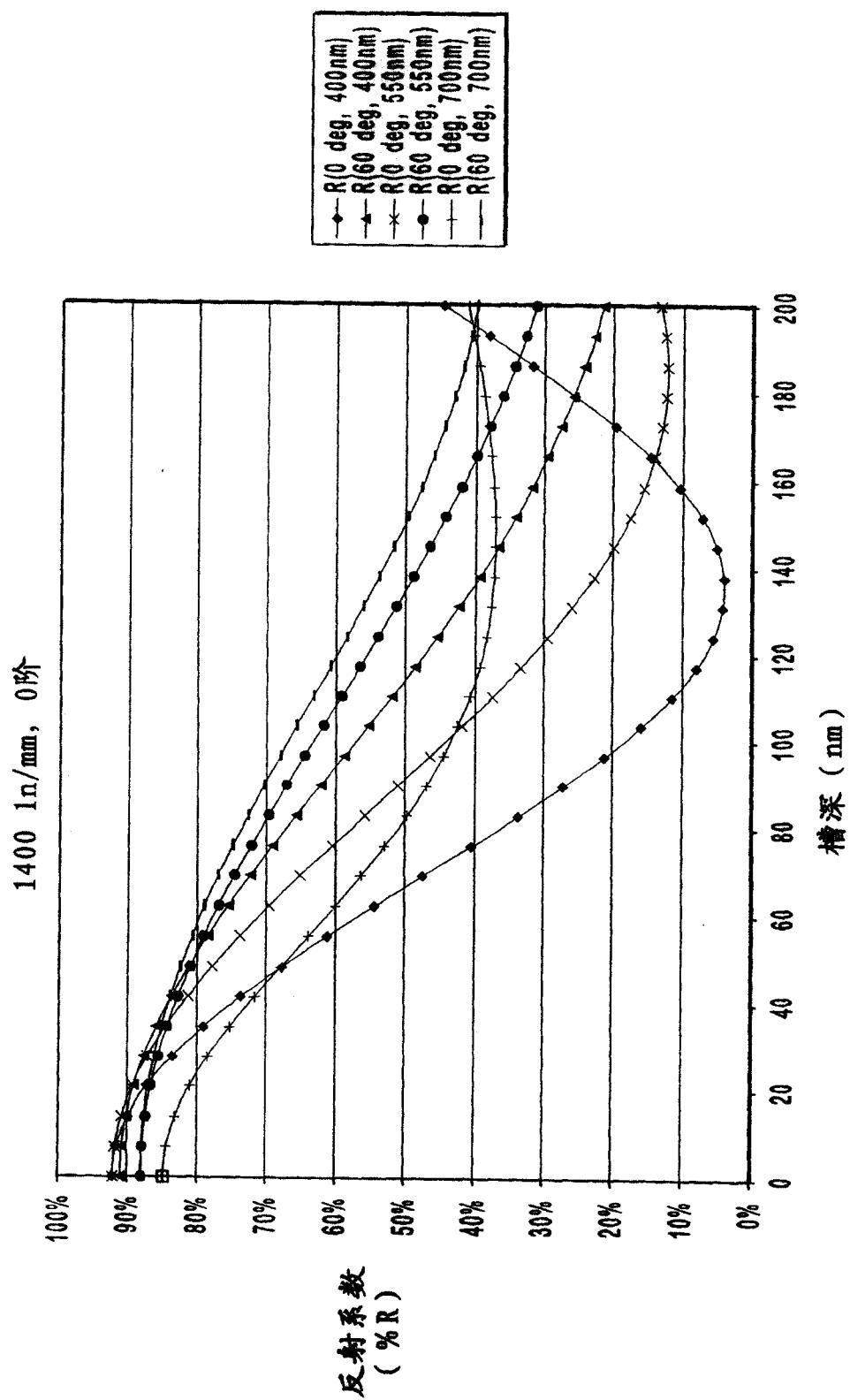


图 21

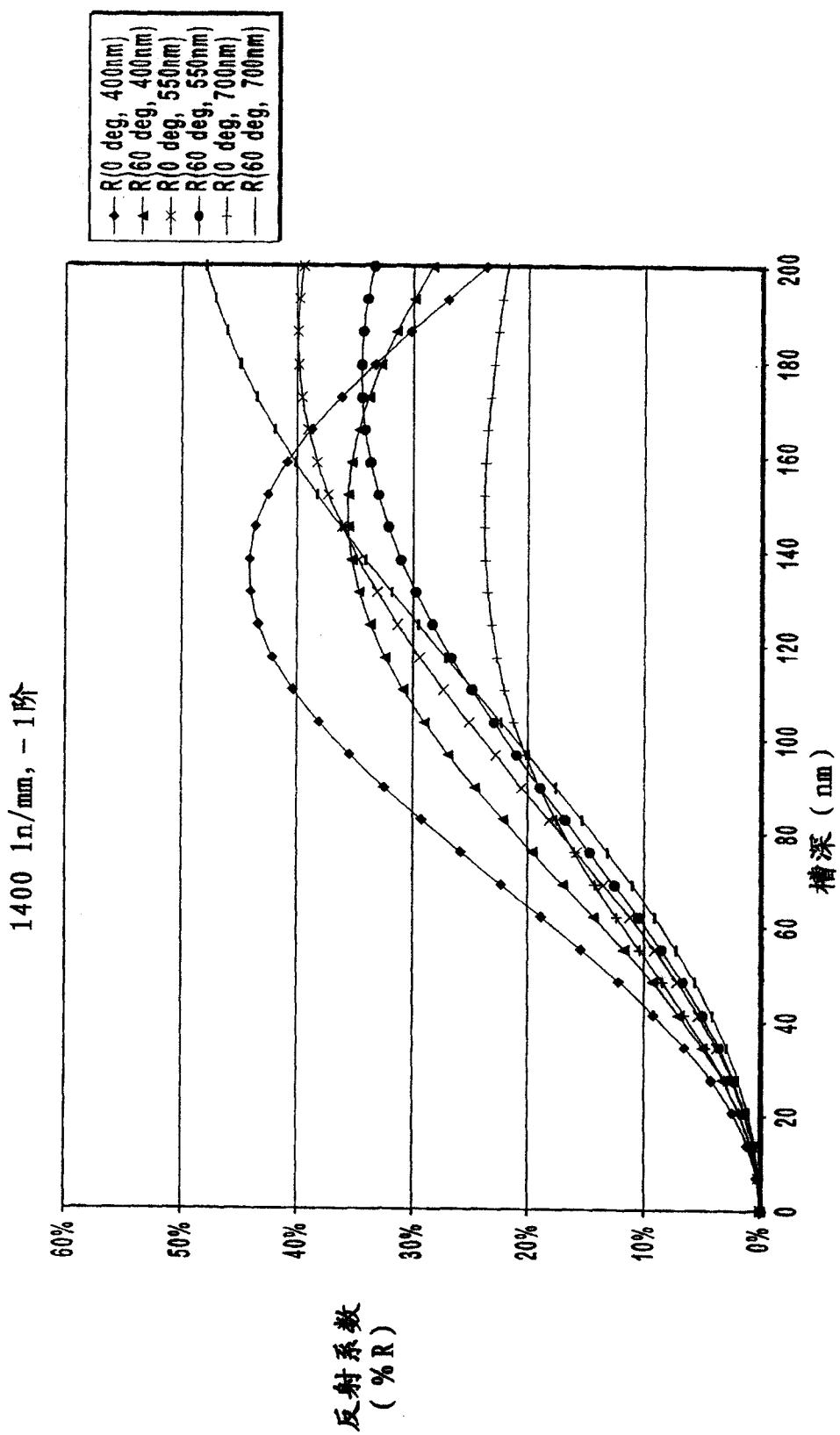


图 22

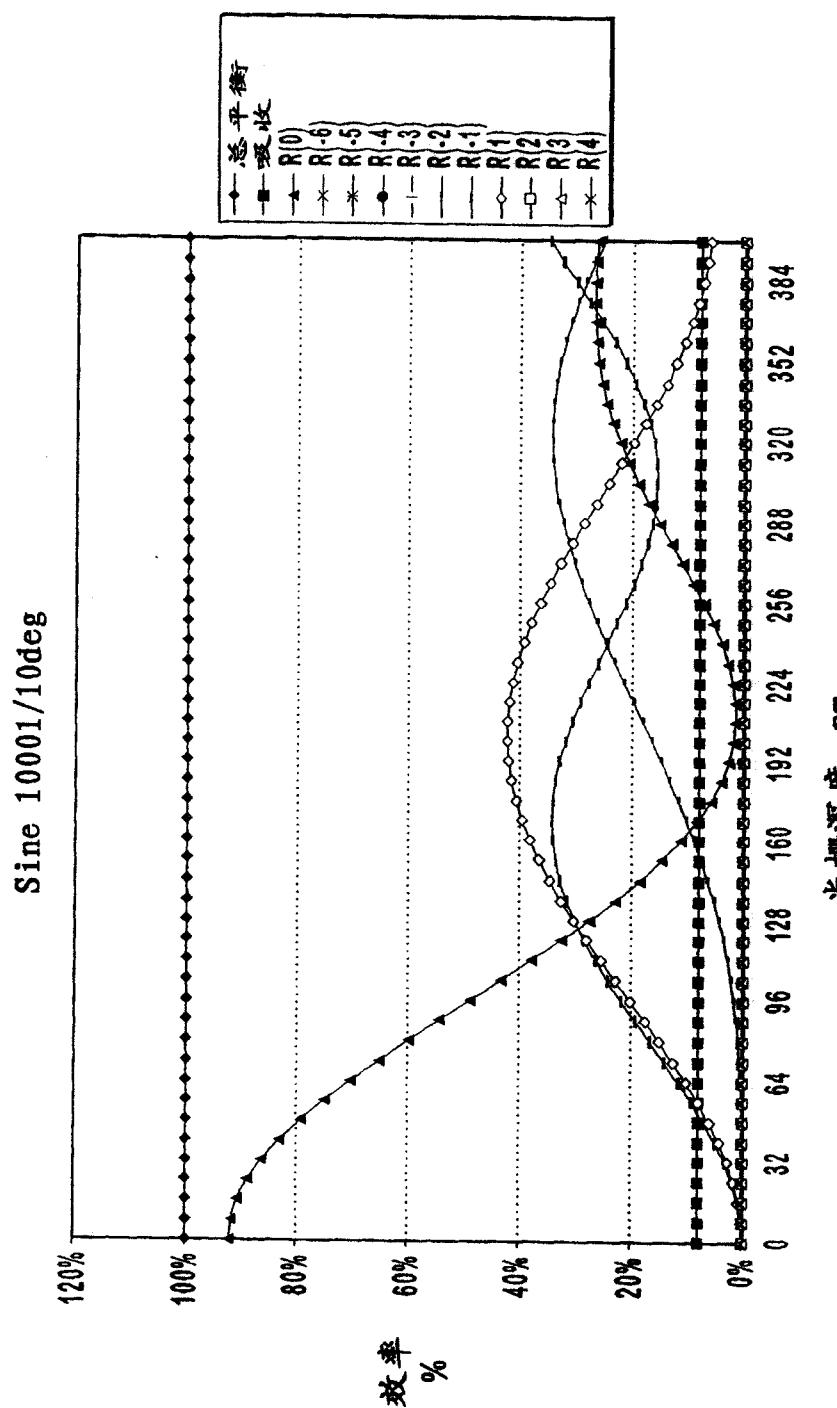


图 23

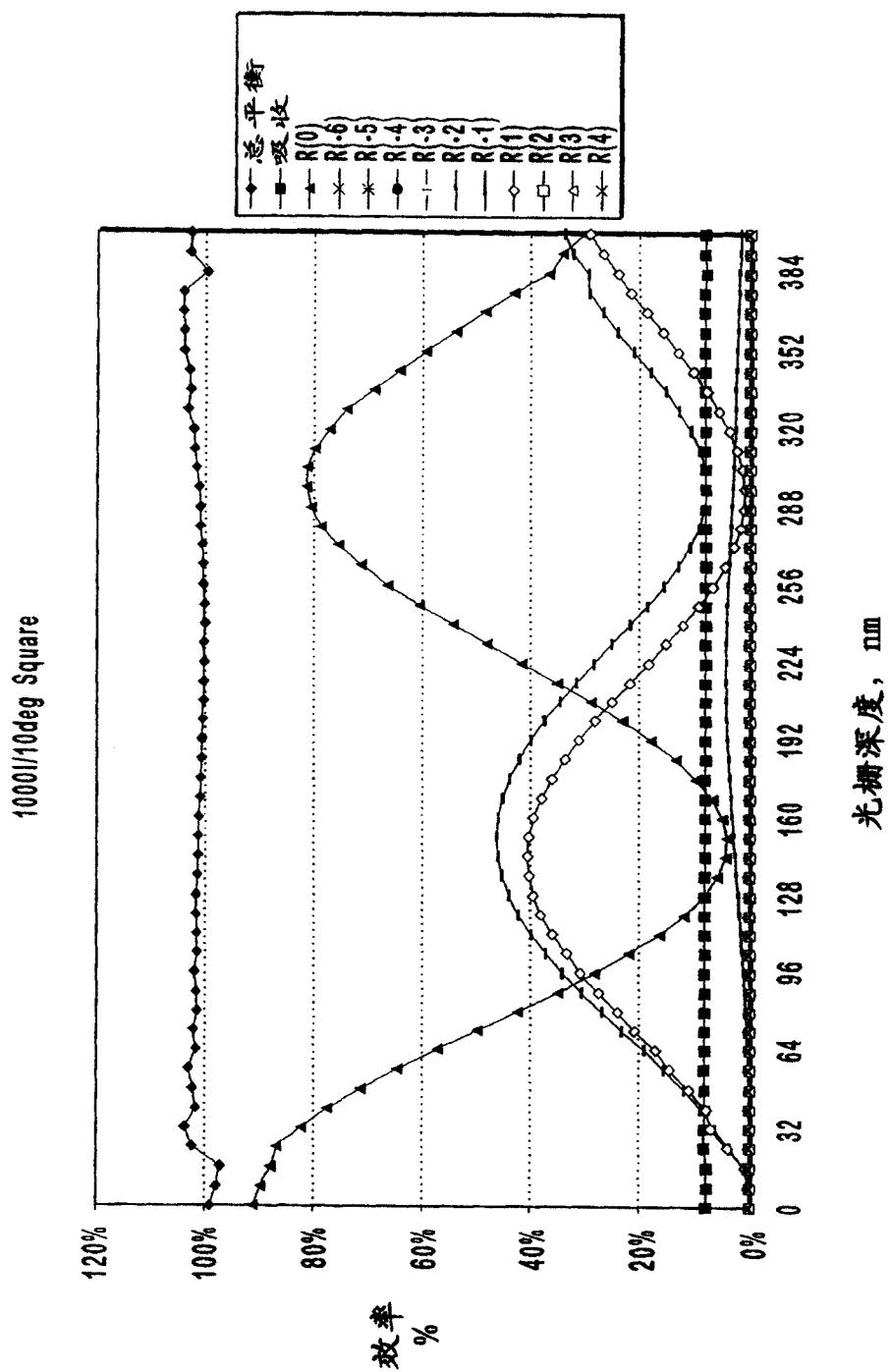


图 24



图26

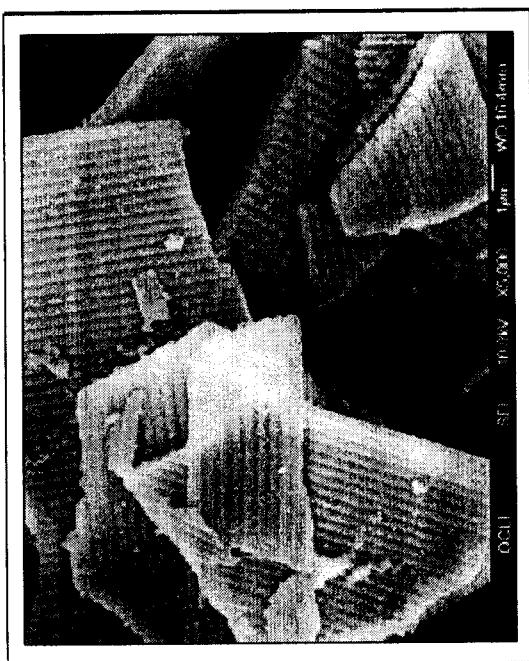


图27

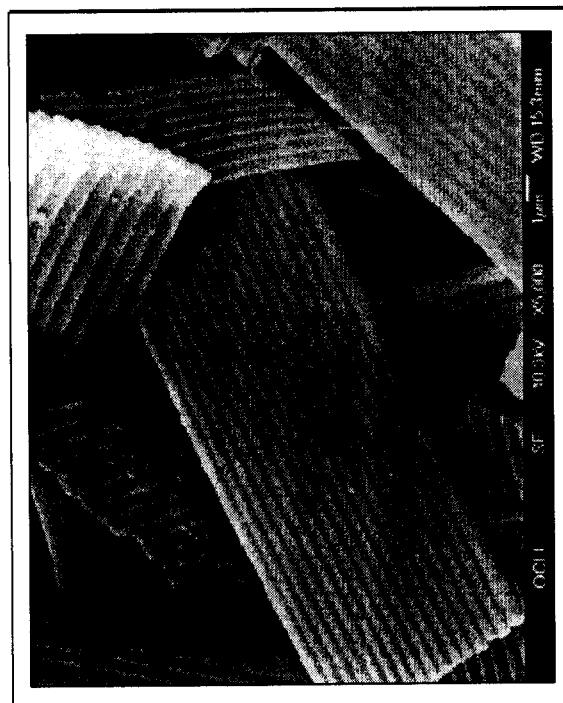


图25

图29

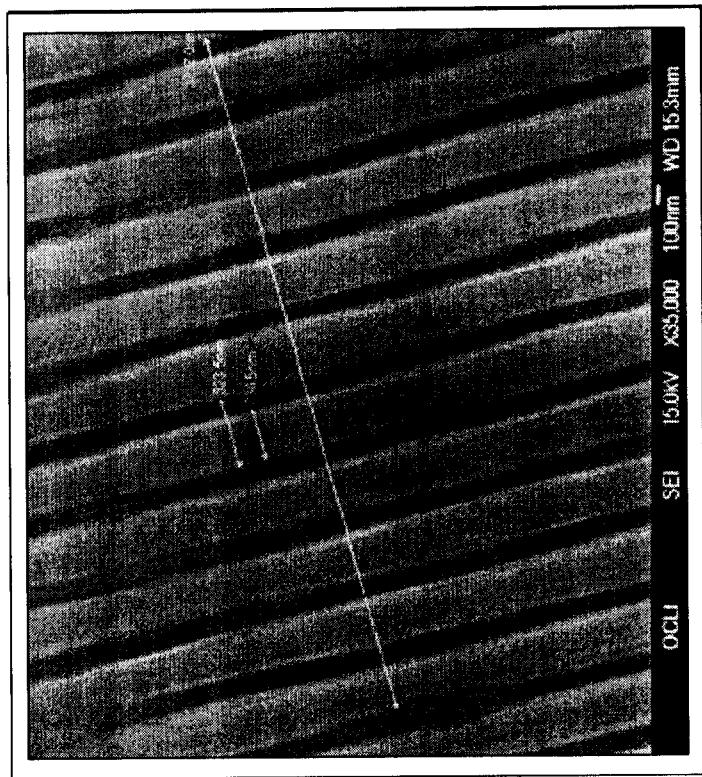
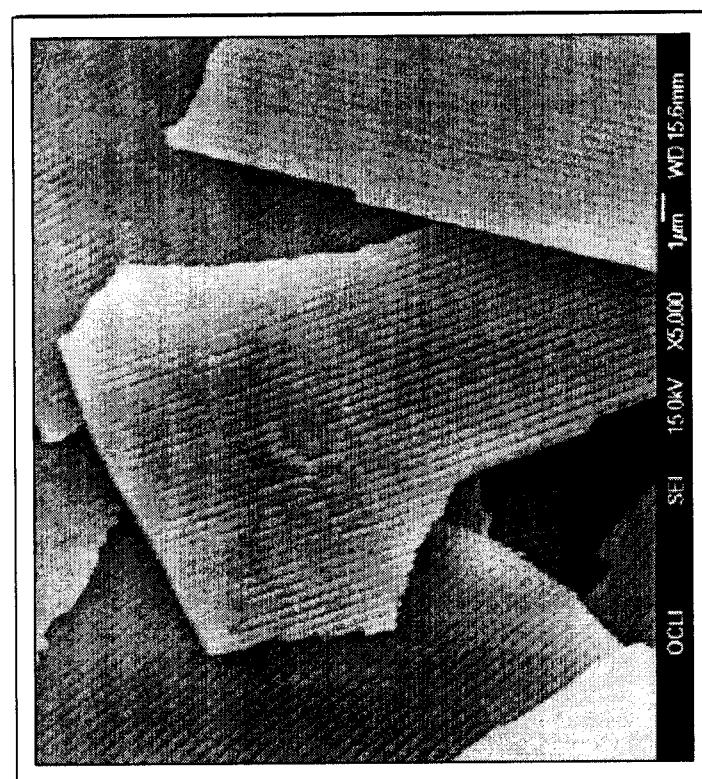


图28



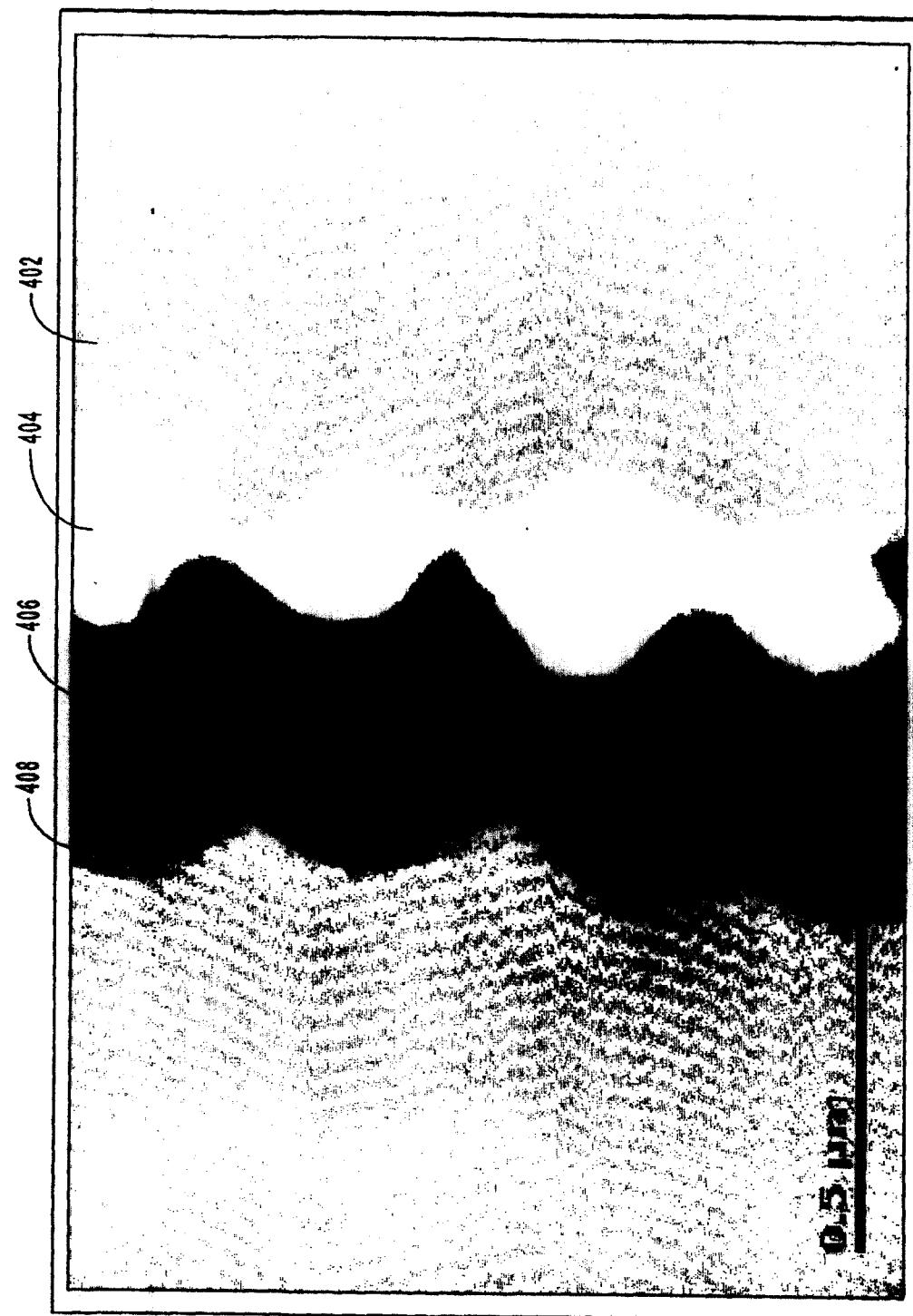


图 30

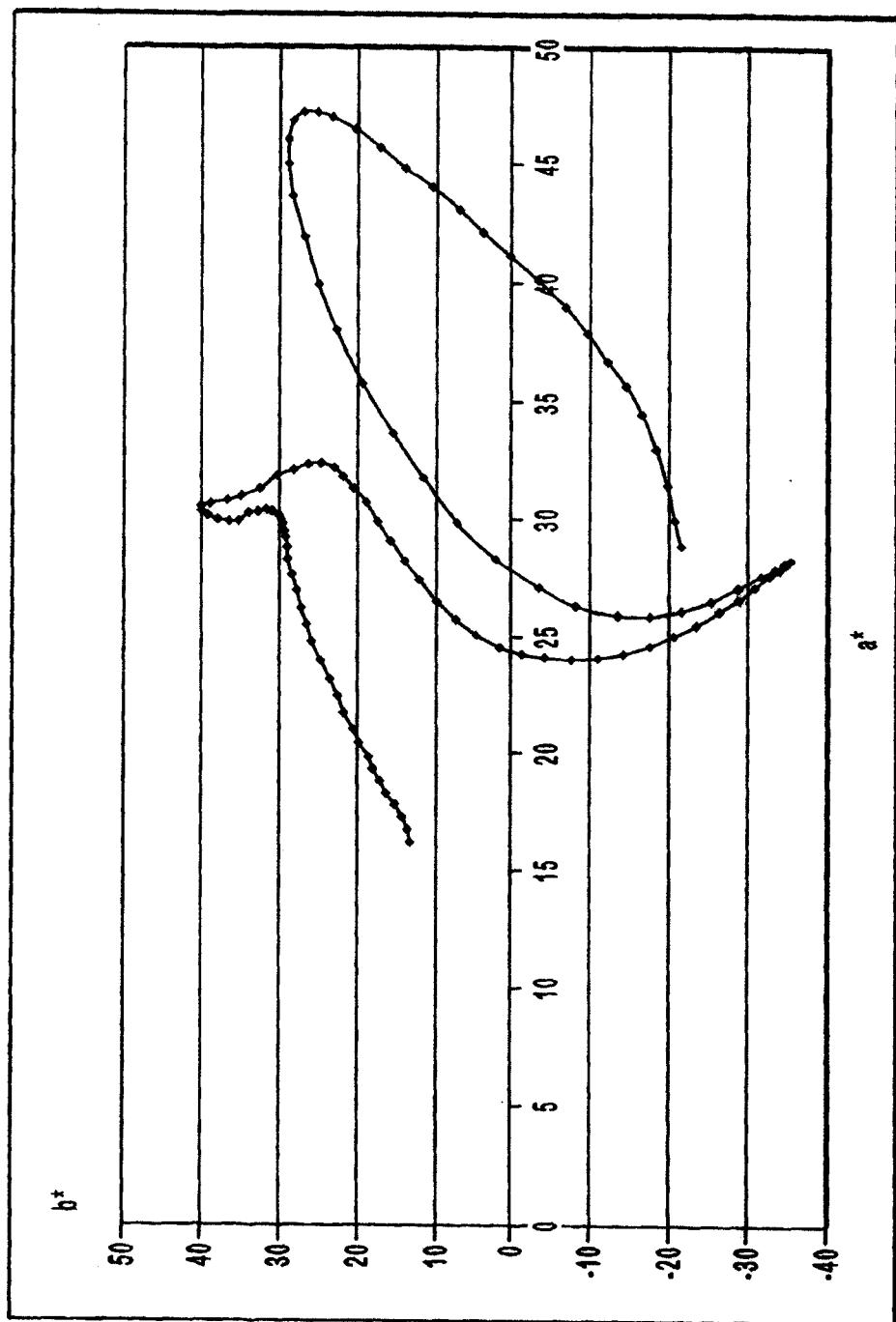


图 31

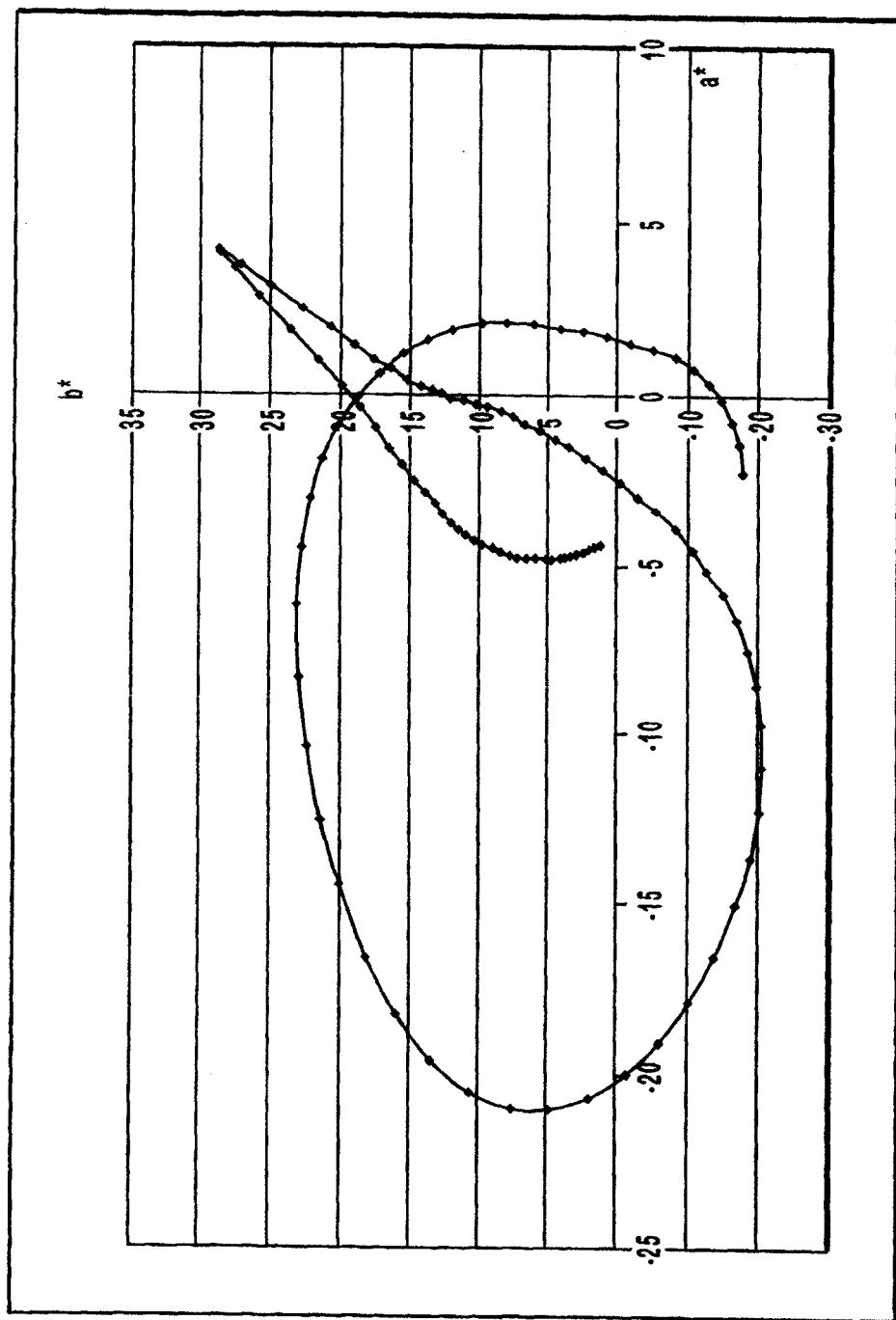


图 32

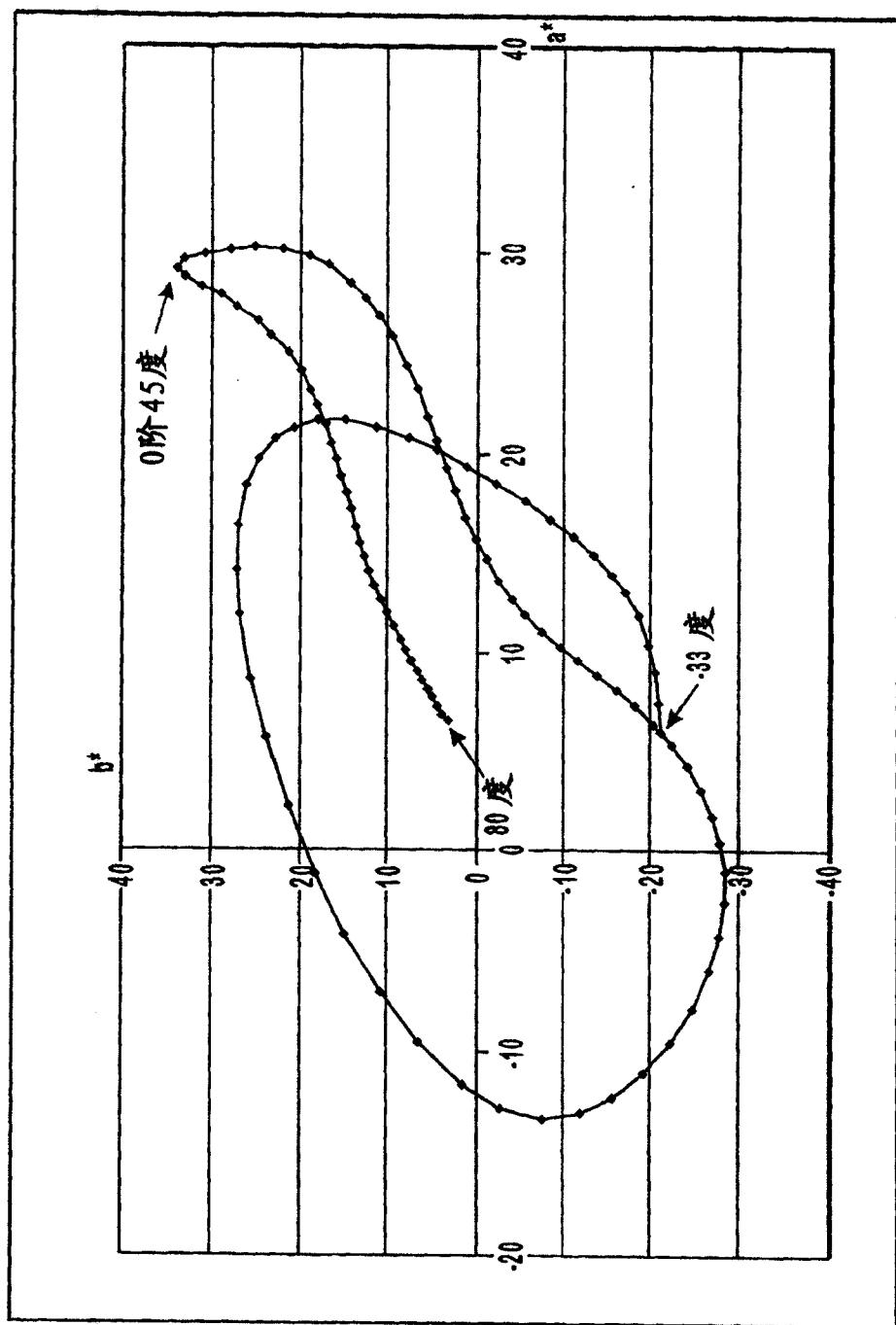


图 33

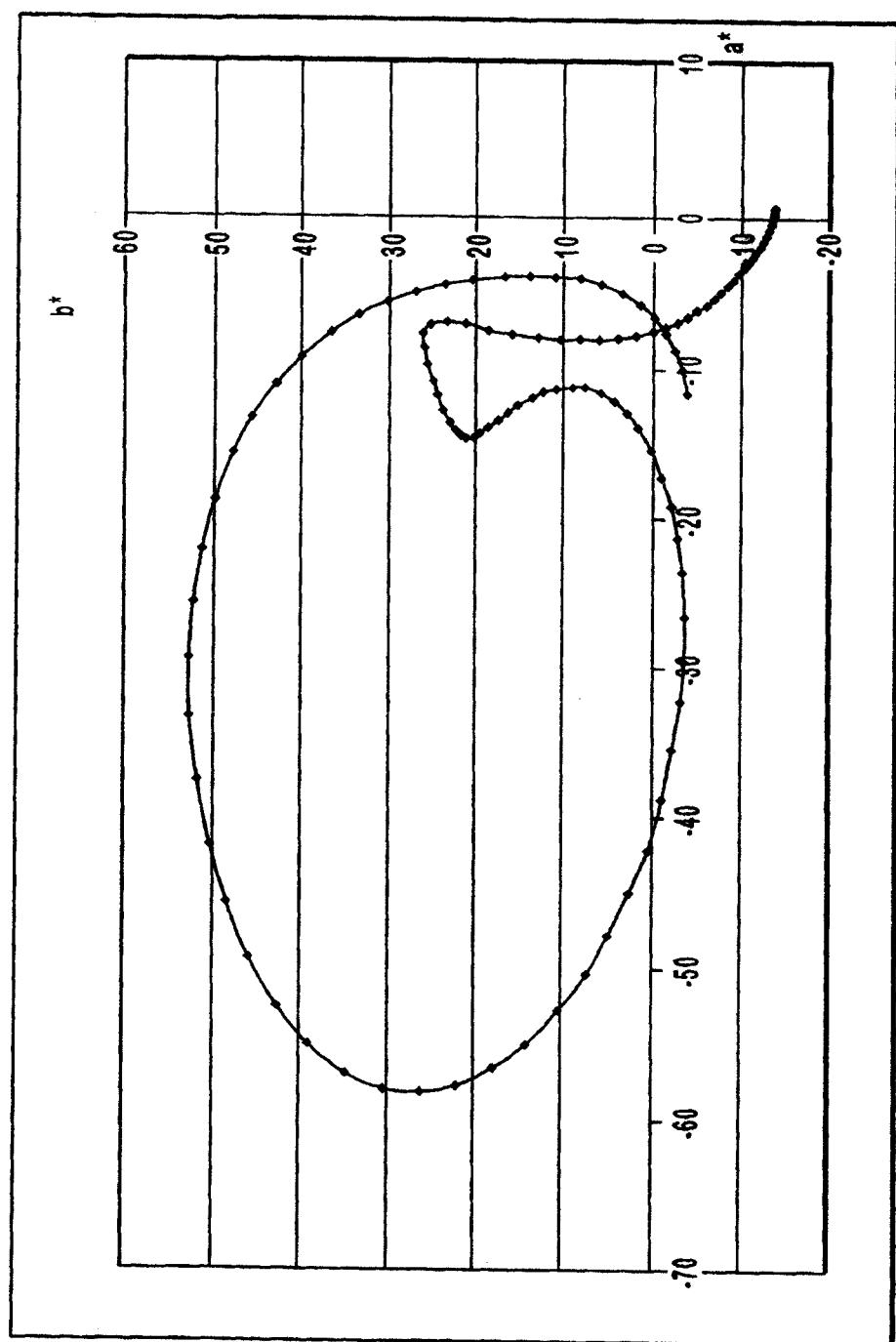


图 34

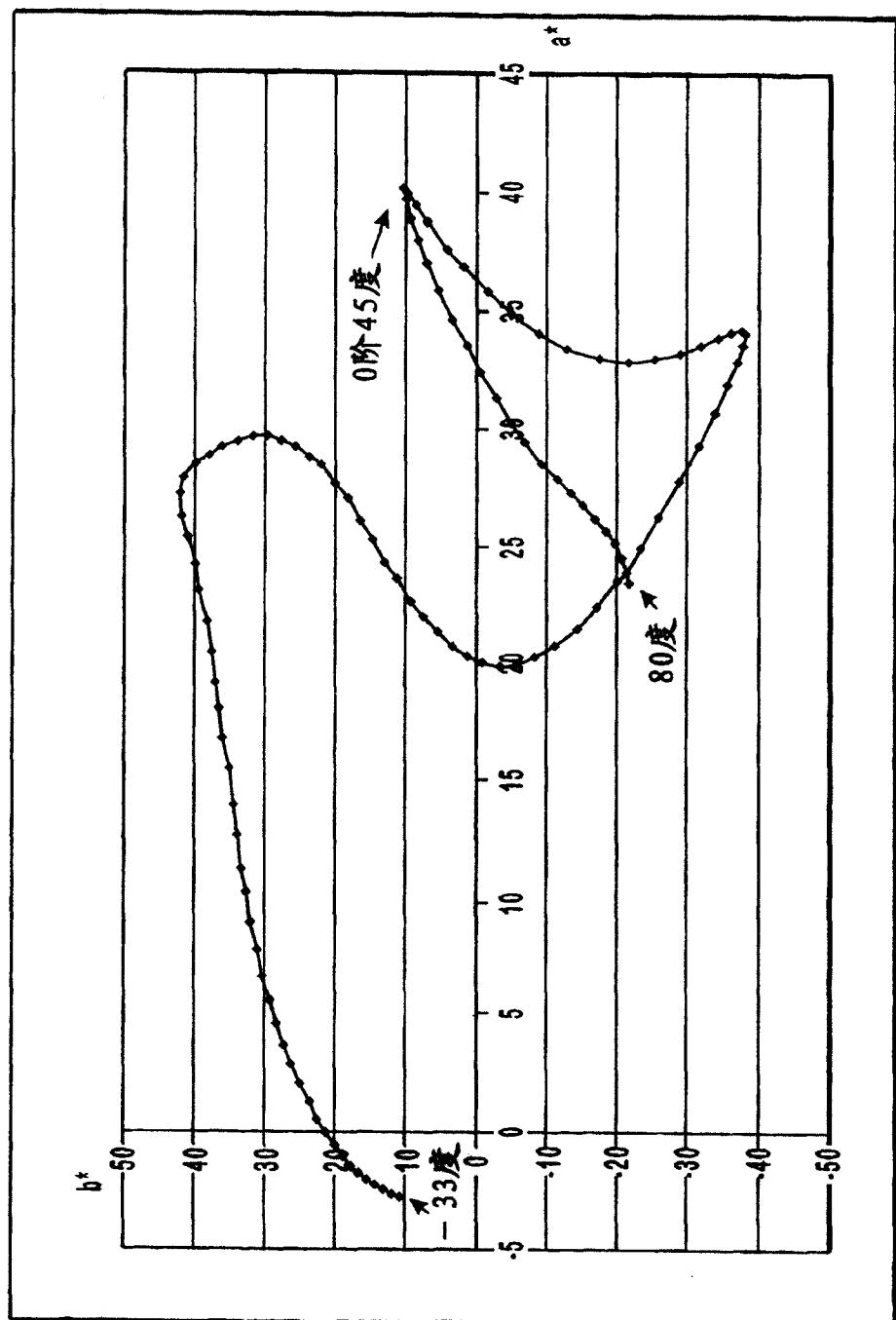


图 35

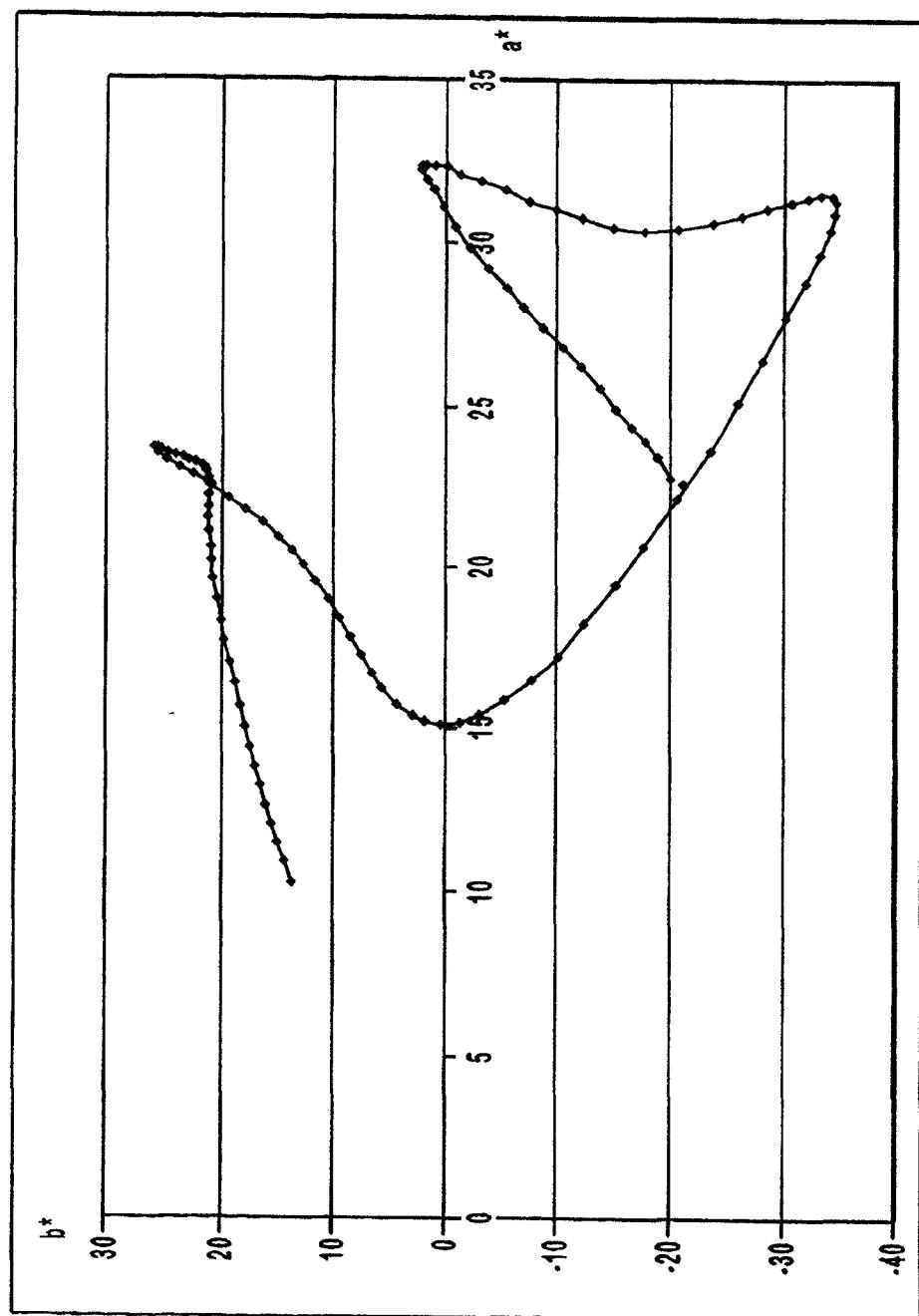


图 36

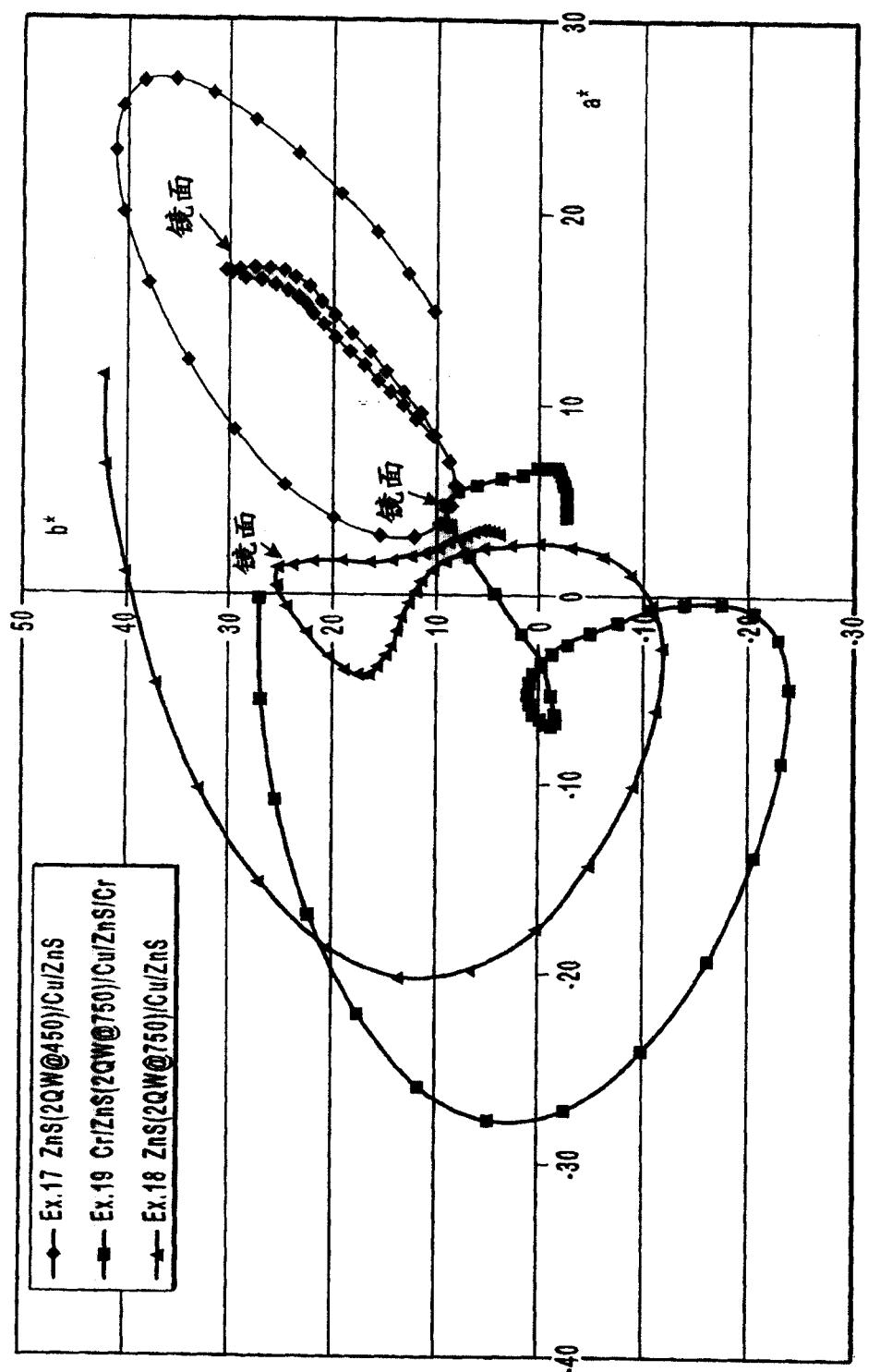


图 37

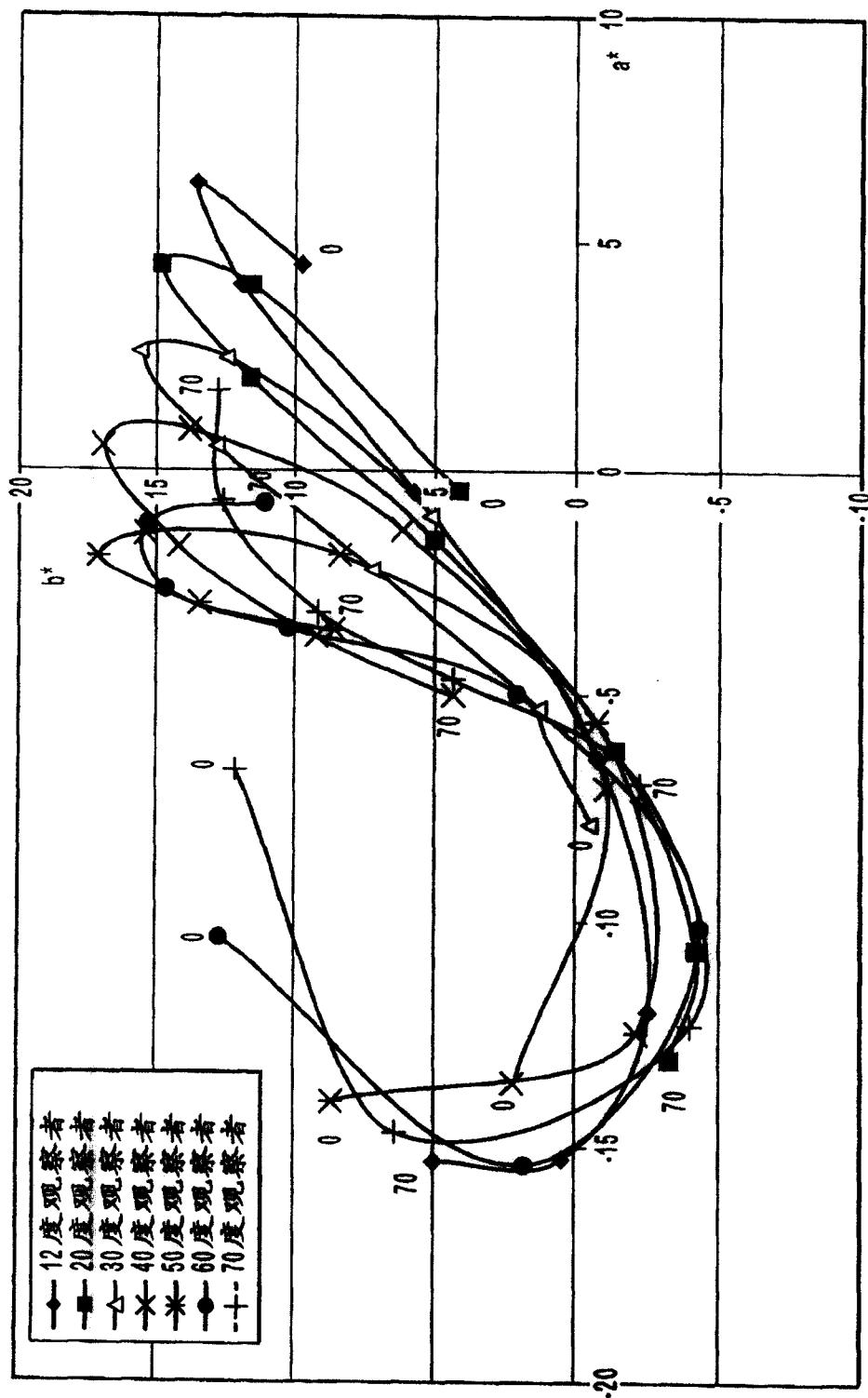
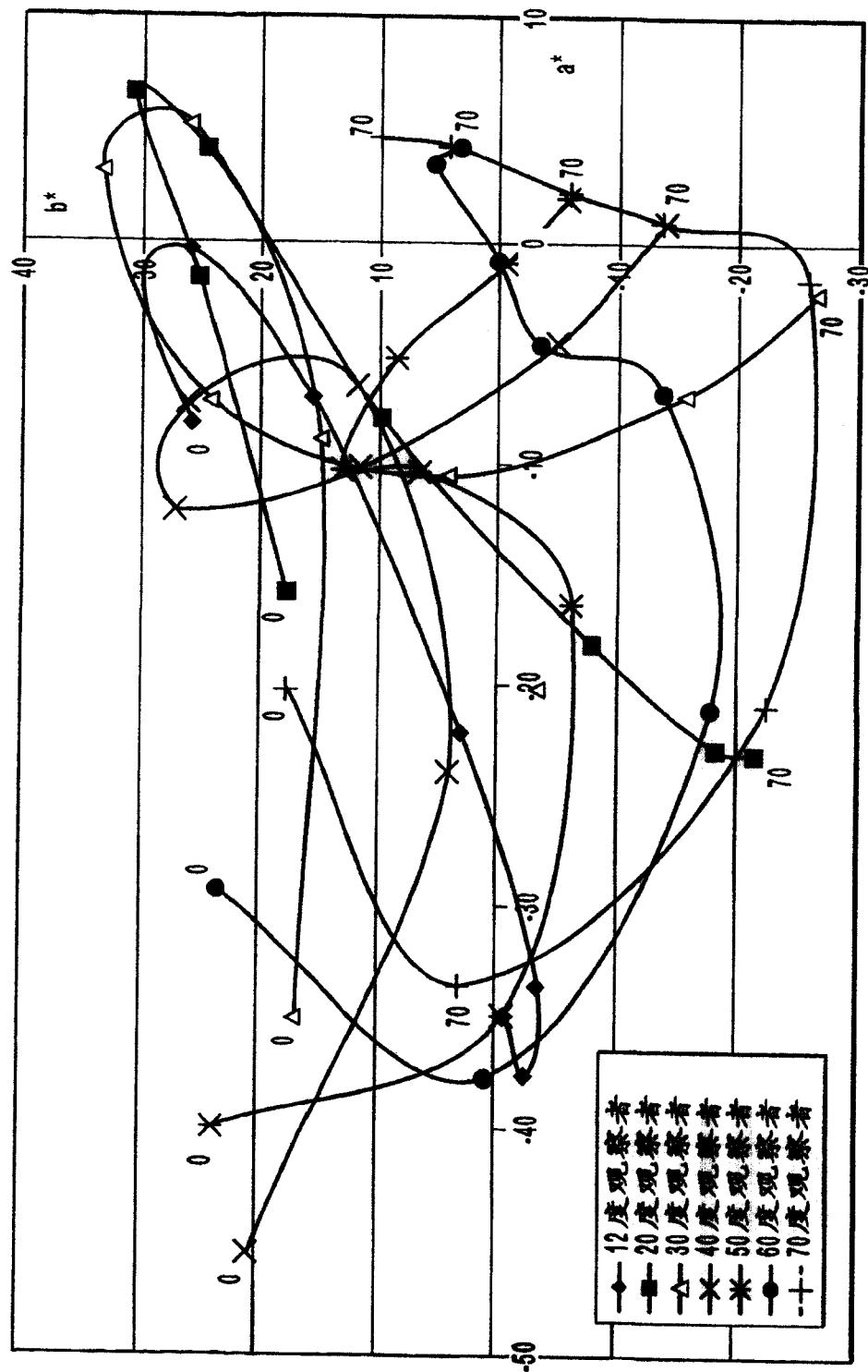


图 38



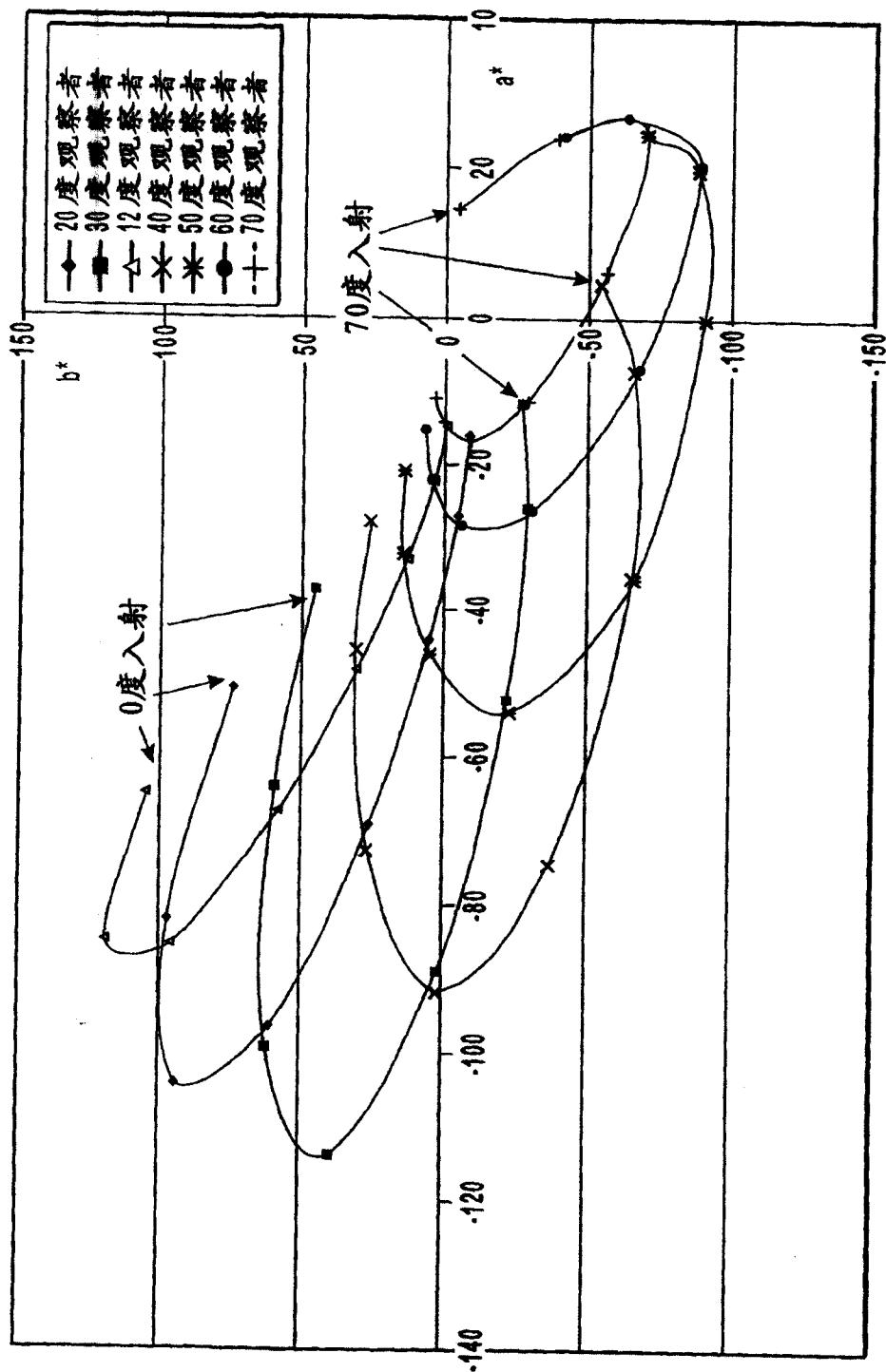


图 40