

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6791637号
(P6791637)

(45) 発行日 令和2年11月25日(2020.11.25)

(24) 登録日 令和2年11月9日(2020.11.9)

(51) Int.Cl.	F I
C09C 1/62 (2006.01)	C09C 1/62
C09C 1/64 (2006.01)	C09C 1/64
C09C 1/66 (2006.01)	C09C 1/66
C09C 3/06 (2006.01)	C09C 3/06
G02B 5/22 (2006.01)	G02B 5/22

請求項の数 15 外国語出願 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-14076 (P2016-14076)	(73) 特許権者	507342261
(22) 出願日	平成28年1月28日(2016.1.28)		トヨタ モーター エンジニアリング ア
(65) 公開番号	特開2016-186069 (P2016-186069A)		ンド マニュファクチャリング ノース
(43) 公開日	平成28年10月27日(2016.10.27)		アメリカ、インコーポレイティド
審査請求日	平成31年1月23日(2019.1.23)		アメリカ合衆国、75024 テキサス州
(31) 優先権主張番号	14/607, 933		、プレイノ、ダブリュ1-3シー・ヘッド
(32) 優先日	平成27年1月28日(2015.1.28)		クォーターズ・ドライブ、6565
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100123593
			弁理士 関根 宣夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 外部塗装用の耐久性のあるハイブリッド全方向構造色顔料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反射性コア層、

前記反射性コア層にわたって延在する、2.0に等しいか又はそれより大きい屈折率を有する乾式堆積高屈折率誘電体層、

前記高屈折率誘電体層にわたって延在する乾式堆積吸収体層、及び

前記吸収体層にわたって延在する、2.0に等しいか又はそれより大きい屈折率を有する湿式堆積高屈折率外部酸化物質層、
を有する多層積層体を有し、

前記多層積層体が、前記多層積層体を広帯域電磁放射に曝し、かつ前記多層積層体の外表面の垂直方向に対して0°～45°の間の角度から観察したときに、300nmより小さい所与の半値幅(FWHM)を有する反射帯域、及び30°より小さい所与の色ずれを有する、

ハイブリッド全方向構造色顔料。

【請求項 2】

前記反射性コア層が、30nm～200nmの厚さを有する金属コア反射体層であり、かつAl、Ag、Pt、Cr、Cu、Zn、Au、Sn及びこれらの合金からなる群のうち少なくとも一つより選択される金属材料であり、

前記乾式堆積高屈折率誘電体層が、CeO₂、Nb₂O₅、SiN、SnO₂、SnS、TiO₂、ZnO、ZnS、及びZrO₂からなる群のうち少なくとも一つより選択さ

10

20

れる誘電体材料であり、

前記乾式堆積吸収体層が、Cr、Cu、Au、Sn、これらの合金、アモルファスSi、及びFe₂O₃からなる群のうち少なくとも一つより選択される吸収体材料であり、

前記湿式堆積高屈折率外部酸化物質層が、CeO₂、Nb₂O₅、SnO₂、TiO₂、ZnO、及びZrO₂からなる群より少なくとも一つより選択される酸化物である、

請求項1に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

【請求項3】

前記乾式堆積高屈折率誘電体層が、所望の調整波長について0.1QW~4.0QWの厚さを有する、請求項2に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

【請求項4】

前記乾式堆積吸収体層が2nm~30nmの厚さを有する、請求項2に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

【請求項5】

前記湿式堆積高屈折率外部酸化物質層が、5nm~200nmの厚さを有する、請求項2に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

【請求項6】

前記乾式堆積高屈折率誘電体層は、これらの間に前記反射性コア層が延在する一対の高屈折率誘電体層であり、前記乾式堆積吸収体層は、これらの間に前記一対の高屈折率誘電体層が延在する一対の乾式堆積吸収体層であり、前記湿式堆積高屈折率外部酸化物質層は、前記一対の乾式堆積吸収体層の外表面にわたって延在する、請求項5に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

【請求項7】

前記多層積層体が2.0μmより小さい厚さを有する、請求項6に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

【請求項8】

前記多層積層体が、1.5μmより小さい厚さを有する、請求項7に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

【請求項9】

前記多層積層体が10層よりも少ない、請求項8に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

【請求項10】

前記多層積層体が8層よりも少ない、請求項9に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

【請求項11】

反射性コア層をもたらし、

前記反射性コア層にわたって延在する、2.0に等しいか又はそれより大きい屈折率を有する高屈折率誘電体層を乾式堆積すること、

前記高屈折率誘電体層にわたって延在する吸収体層を乾式堆積すること、及び

前記吸収体層にわたって延在する、2.0に等しいか又はそれより大きい屈折率を有する高屈折率外部酸化物質層を湿式堆積すること

によって多層積層体を製造することを含み、

前記多層積層体が、前記多層積層体を広帯域電磁放射に曝し、前記多層積層体の外表面の垂直方向に対して0°~45°の間の角度から観察した時に、300nmより小さい所与の半値幅(FWHM)を有する反射帯域、及び30°より小さい所与の色ずれを有する、

全方向構造色顔料の製造方法。

【請求項12】

反射性コア層が、Al、Ag、Pt、Cr、Cu、Zn、Au、Sn及びこれらの合金からなる群のうち少なくとも一つより選択される金属材料から作られ、30nm~200nmの厚さを有し、

10

20

30

40

50

乾式堆積された前記高屈折率誘電体層が、所望の調整波長について $0.1\text{ QW} \sim 4.0\text{ QW}$ の厚さを有し、かつ CeO_2 、 Nb_2O_5 、 SiN 、 SnO_2 、 SnS 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZnS 、及び ZrO_2 からなる群のうち少なくとも一つより選択される誘電体材料から作られ、

前記乾式吸収体層が $2\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ の厚さを有し、かつ Cr 、 Cu 、 Au 、 Sn 、これらの合金、アモルファス Si 、及び Fe_2O_3 からなる群のうち少なくとも一つより選択される吸収体材料から作られ、

湿式堆積された前記高屈折率外部酸化層が、 $5\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ の厚さを有し、かつ CeO_2 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、及び ZrO_2 からなる群より少なくとも一つより選択される酸化物である、請求項 11 に記載の方法。

10

【請求項 13】

前記多層積層体が 10 層より少ない、請求項 11 又は 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記多層積層体が 8 層より少ない、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記多層積層体が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ より小さい全厚を有する、請求項 11 ～ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、保護コーティングを有する多層積層構造体、及び特に、保護コーティングを有しており、広帯域電磁放射に曝らし、かつ異なる角度から観察したときに、最小又は認識不可能な色ずれを呈するハイブリッド多層積層構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

< 関連発明の相互参照 >

本願は、2014年8月28日出願の米国特許出願 14 / 471, 834 号の一部継続出願であり、これは、2014年8月15日出願の米国特許出願 14 / 460, 511 号の一部継続出願であり、これは、2014年4月1日出願の米国特許出願 14 / 242, 429 号の一部継続出願であり、これは、2013年12月23日出願の米国特許出願 14 / 138, 499 号の一部継続出願であり、これは、2013年6月8日出願の米国特許出願 13 / 913, 402 号の一部継続出願であり、これは、2013年2月6日出願の米国特許出願 13 / 760, 699 号の一部継続出願であり、これは、2012年8月10日出願の 13 / 572, 071 号の一部継続出願であり、これは、2011年2月5日出願の米国特許出願 13 / 021, 730 号の一部継続出願であり、これは、2010年6月4日出願の米国特許出願 12 / 793, 772 号の一部継続出願（米国特許第 8, 736, 959 号）であり、これは、2009年2月18日出願の米国特許出願 12 / 388, 395 号の一部継続出願（米国特許第 8, 749, 881 号）であり、これは、2007年8月12日出願の米国特許出願 11 / 837, 529 号の一部継続出願（米国特許出願第 7, 903, 339 号）である。2013年6月8日出願の米国特許出願 13 / 913, 402 号は、2011年1月26日出願の 13 / 014, 398 号の一部継続出願であり、これは、2010年6月4日出願の 12 / 793, 772 号の一部継続出願であり、これは、2010年1月13日出願の 12 / 686, 861 号（米国特許第 8, 593, 728 号）の一部継続出願であり、これは、2009年2月19日出願の 12 / 389, 256 号（米国特許第 8, 329, 247 号）の一部継続出願であり、これらの全ては、それらの全体が参照により援用される。

30

40

【0003】

多層構造体から作られている顔料が知られている。加えて、高発色全方向構造色を呈し又はもたらす顔料がさらに知られている。しかしながら、従来技術の顔料は、所望の色特性を得るために、39層もの薄膜層を必要としていた。

50

【0004】

薄膜多層顔料の生産に関するコストは、必要とされる層の数に比例すると理解されたい。したがって、誘電体材料の多層積層体を使用した高発色全方向構造色の生産に関するコストは、非常に高額になりうる。それゆえ、最小限の薄膜層を必要とする高発色全方向構造色が望ましい。

【0005】

上記に加えて、太陽光、及び特に紫外光に曝すと、顔料は色あせ、変色などを呈することがあると理解されたい。したがって、耐候性のある高彩度全方向構造色顔料がさらに要求されている。

【発明の概要】

【0006】

ハイブリッド全方向構造色を提供する。この顔料は、広帯域電磁放射（例えば白色光）に曝し、かつ $0^{\circ} \sim 45^{\circ}$ の間の角度から観察したとき、人の目に見える色を呈し、かつ非常に小さい又は認識できない色ずれを有する。

【0007】

この顔料は、 300 nm より小さい所与の半値幅（FWHM）を有する反射帯域を反射する多層積層体、さらに本明細書において多層薄膜とも呼ばれるもの、の形態を有している。加えて、この反射帯域は、広帯域電磁放射に曝し、かつ $0^{\circ} \sim 45^{\circ}$ の角度から観察したときに、CIE LABを使用した a^*b^* 色マップにおいて 30° より小さい所与の色ずれを有する。

【0008】

この多層積層体は、反射性コア層及び少なくとも2つの高屈折率（ n_h ）層を有する。この n_h 層の1つは、反射性コア層にわたって延在する乾式堆積 n_h 誘電体層であってよく、またこの層の1つは、乾式堆積 n_h 誘電体層にわたって延在する乾式堆積吸収体層であってよい。この多層積層体は、さらに湿式堆積 n_h 外部酸化物層の形態であってよい外部保護層を含んでいてよい。いくつかの例において、この湿式堆積 n_h 外部酸化物層は、乾式堆積吸収体層を覆い、かつ直接に接しており、また、反射体コア層及び少なくとも2つの n_h 層を完全に囲い又は包んでいてもいなくてもよい。

【0009】

この反射性コア層は、 $30\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ の間の厚さを有する金属反射体コア層であってよい。ある例において、この金属コア反射体層は、Al、Ag、Pt、Cr、Cu、Zn、Au、Sn、及びこれらの合金のうちの少なくとも一つから作られている。

【0010】

乾式堆積 n_h 誘電体層は、 CeO_2 、 Nb_2O_5 、 SiN 、 SnO_2 、 SnS 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZnS 、及び ZrO_2 のうちの少なくとも一つ、又は CeO_2 、 Nb_2O_5 、 SiN 、 SnO_2 、 SnS 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZnS 、及び ZrO_2 のうちの少なくとも一つを有する混合体から作られている。加えて、乾式堆積 n_h 誘電体層は、所望の調整波長について $0.1\text{ QW} \sim 4.0\text{ QW}$ の間の厚さを有しており、この所望の調整波長は、所望の色反射帯域の中心波長である。乾式堆積吸収体層は、Cr、Cu、Au、Sn、これらの合金、アモルファスSi、 Fe_2O_3 、及びこれらと同種のもののうち少なくとも一つから作られており、 $2\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ の間の厚さを有してよい。湿性堆積 n_h 外部酸化物層は、 CeO_2 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、及び ZrO_2 のうちの少なくとも一つから作られており、 $5\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ の間の厚さを有してよい。

【0011】

いくつかの例において、この多層体は、中央反射体コア層、及び互いに対向して配置されかつ前記反射性コア層に結合している一対の乾式堆積 n_h 誘電体層を有する。加えて、一対の吸収体層は、互いに対向して配置され、一対の乾式堆積 n_h 誘電体層に結合してよい。さらに、湿性堆積 n_h 外部酸化物層は、一対の吸収体層の外表面にわたって延在してよい。

10

20

30

40

50

【0012】

このハイブリッド全方向構造色は、 $2.0\mu\text{m}$ より小さい厚さを有しており、また、いくつかの例において、 $1.5\mu\text{m}$ より小さい厚さを有している。この顔料、及びしたがって、この多層積層体は、全部で10層より少ない層を有してよく、またいくつかの例において全部で8層よりも少ない層を有してよい。

【0013】

全方向構造色顔料を製造する方法をさらに提供する。この方法は、反射性コア層を供給すること、及び反射性コア層にわたって延在する n_h 誘電体層を乾式堆積することによって、上述の多層積層体を製造することを含む。加えて、この方法は、 n_h 誘電体層にわたって延在する吸収体層を乾式堆積すること、及びこの吸収体層にわたって延在する外部 n_h 酸化物層を湿性堆積することを含む。

10

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、誘電体層、選択的吸収性層(SAL)及び反射体層から作られている全方向構造色多層積層体の模式図である。

【図2A】図2Aは、 500nm の波長を有する電磁放射(EMR)に曝したZnS誘電体層内のゼロ又はほぼゼロの電場点の模式図である。

【図2B】図2Bは、電場の絶対値の2乗($|E|^2$)に対する、 300nm 、 400nm 、 500nm 、 600nm 、及び 700nm の波長を有するEMRに曝した図2Aに示されるZnS誘電体層の厚さのグラフ図である。

20

【図3】図3は、基材又は反射体層上に延在し、かつこの誘電体層の外表面の垂直方向に対して角度から電磁放射に曝した、誘電体層の略図である。

【図4】図4は、ZnS誘電体層内の 434nm の波長を有する入射EMRに対するゼロ又はほぼゼロの電場点にCr吸収体層が配置されているZnS誘電体層の略図である。

【図5】図5は、Cr吸収体層を有しない多層積層体(例えば、図2A)及びCr吸収体層を有する多層積層体(例えば、図4)を白色光に曝したときの、反射率パーセントに対する反射EMR波長のグラフ表示である。

【図6A】図6Aは、A1反射体層上に延在するZnS誘電体層(例えば、図2A)によって表される第1高調波及び第2高調波のグラフ図である。

【図6B】図6Bは、A1反射体層にわたって延在するZnS誘電体層、及び図6Aに示されるような第2の高調波が吸収されるようにZnS誘電体層中に配置されているCr吸収体層を有する多層積層体の、反射率パーセントに対する反射EMR波長のグラフ図である。

30

【図6C】図6Cは、A1反射体層にわたって延在するZnS誘電体層、及び図6Aに示されるような第1の高調波が吸収されるようにZnS誘電体層中に配置されているCr吸収体層を有する多層積層体の、反射率パーセントに対する反射EMR波長のグラフ図である。

【図7A】図7Aは、 0° 及び 45° から入射光に曝したときのCr吸収体層の電場角度依存性を表している、電場の二乗に対する誘電体層の厚さのグラフ図である。

【図7B】図7Bは、外表面の垂直方向(0° は表面に対して垂直である)に対して 0° 及び 45° の角度から白色光を曝したときの、Cr吸収体層による吸収率パーセントに対する反射EMR波長のグラフ図である。

40

【図8A】図8Aは、本明細書において公開するある実施形態に基づく、赤色全方向構造色多層積層体の略図である。

【図8B】図8Bは、図10Aに示す多層積層体に対して 0° 及び 45° の入射角で白色光を曝したときの、図8Aに示すCu吸収体層の吸収率パーセントに対する反射EMR波長のグラフ図である。

【図9】図9は、入射角 0° で白色光に曝した赤色全方向構造色多層積層体の概念を証明するための、反射EMR波長に対する計算/シミュレーションデータ及び実験データのグラフ比較である。

50

【図 1 0】図 1 0 は、本明細書において開示するある実施形態に基づく全方向構造色多層積層体についての反射率パーセントに対する波長のグラフ図である。

【図 1 1】図 1 1 は、本明細書において開示するある実施形態に基づく全方向構造色多層積層体についての反射率パーセントに対する波長のグラフ図である。

【図 1 2】図 1 2 は、本明細書において開示するある実施形態に基づく全方向構造色多層積層体についての波長に対する反射率パーセントのグラフ図である。

【図 1 3】図 1 3 は、本明細書において開示するある実施形態に基づく全方向構造色多層積層体についての波長に対する反射率パーセントのグラフ図である。

【図 1 4】図 1 4 は、従来の塗料と、本明細書が開示するある実施形態に基づく顔料から作られた塗料の、彩度及び色ずれを比較した（試料（b））、C I E L A B を使用した $a^* b^*$ 色マップの一部のグラフ表示である。

10

【図 1 5】図 1 5 は、本明細書において開示するある実施形態に基づく全方向構造色多層積層体の略図である。

【図 1 6】図 1 6 は、本明細書が開示するある実施形態に基づく、保護コーティングを有する 5 層全方向構造色顔料の略図である。

【図 1 7】図 1 7 は、本明細書が開示するある実施形態に基づく 2 又はそれ以上の層を有する保護コーティングの略図である。

【図 1 8】図 1 8 は、本明細書が開示するある実施形態に基づく全方向構造色多層積層体の略図である。

【図 1 9】図 1 9 は、本明細書が開示するある実施形態に基づく、保護コーティングを有する 7 層全方向構造色顔料の略図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0015】

全方向構造色顔料を提供する。この全方向構造色は、多層積層体を 0° から 45° の間の角度から人の目によって観察したときに、可視スペクトルにおいて電磁放射の狭帯域を反射し、かつ小さい又は認識不可能な色ずれを有する、多層積層体（本明細書において、さらに「多層薄膜」と称する）の形態を有する。より専門的に、この多層積層体は、白色光に曝したときに 300 nm より小さい可視電磁放射の狭帯域を反射する。加えて、この顔料を多層積層体の外表面の垂直方向に対して 0° から 45° の間の角度から観察したときに、反射された可視光の狭帯域は、C I E L A B を使用した $a^* b^*$ 色マップにおいて、 30° より小さくシフトする。

30

【0016】

この多層積層体は、反射体コア層、反射体コア層にわたって延在する高屈折率（ n_h ）誘電体層、 n_h 誘電体層にわたって延在する吸収体層、及び吸収体層にわたって延在する n_h 外部保護層を有する。ある例において、反射電磁放射の狭帯域は、 200 nm より小さく、他の例において 150 nm より小さい、下記に定義する F W H M を有する。この多層積層体は、 $a^* b^*$ 色マップにおいて 20° より小さく、いくつかの例において 15° よりも小さい色ずれを、さらに有してよい。

【0017】

色ずれのもう一つの基準は、狭反射帯域の中心波長のシフトである。このような観点において、多層積層体を広帯域電磁放射に曝し、多層積層体の外表面の垂直方向に対して 0° から 45° の間の角度から観察したときに、反射可視光の狭帯域の中心波長は、 50 nm より小さく、好ましくは 40 nm より小さく、さらに好ましくは 30 nm より小さくシフトする。さらに、この多層積層体は、U V 領域及び / 又は I R 領域において電磁放射の個別の反射帯域を有していてもいなくてもよい。

40

【0018】

多層積層体の全厚は、 $2\text{ }\mu\text{ m}$ より小さく、好ましくは $1.5\text{ }\mu\text{ m}$ より小さく、さらにより好ましくは $1.0\text{ }\mu\text{ m}$ より小さい。したがって、この多層積層体は、薄い塗装コーティングの塗料顔料として使用することができる。

【0019】

50

多層積層体は、第1の層及び第2の層が延在する反射体コア層を含んでおり、この反射体コア層は、金属、例えばAl、Ag、Pt、Cr、Cu、Zn、Au、Sn、これらの合金、及び同種のものから作られる。反射体コア層は、通常30nm~200nmの間の厚さを有している。

【0020】

第1の層は、 n_h 誘電体材料から作られており、第2の層は吸収性材料から作られている。 n_h 誘電体材料は、 CeO_2 、 Nb_2O_5 、 SiN 、 SnO_2 、 SnS 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZnS 、及び ZrO_2 を含んでいてよいが、これらに限定されるわけではない。吸収性材料は、選択的吸収性材料、例えばCu、Au、Zn、Sn、これらの合金、及び同種のもの、又は代替的に、有色誘電体材料、例えば Fe_2O_3 、 Cu_2O 、これらの組

10

み合わせ、及び同種のものを含んでいてよい。吸収性材料は、さらに非選択的吸収性材料、例えばCr、Ta、W、Mo、Ti、窒化Ti、Nb、Co、Si、Ge、Ni、Pd、V、酸化鉄、これらの組み合わせ又は合金、及び同種のものであってよい。外部保護層は、 CeO_2 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、及び ZrO_2 を含んでいてよいが、これらに限定されない。

【0021】

n_h 誘電体層の厚さは、所望の調整波長についての0.1QW~4.0QWの間であってよい。選択的吸収性材料から作られる吸収性層の厚さは、20nm~80nmの間であり、他方、非選択的吸収性材料から作られる吸収性層の厚さは、5nm~30nmの間である。外部保護層の厚さは、5nm~200nmの間であってよい。

20

【0022】

多層積層体は、可視スペクトルにおいて左右対称のピークの形状を有する電磁放射の反射狭帯域を有していてよい。代替的に、可視スペクトルにおける電磁放射の反射狭帯域は、UV領域に隣接していてよく、これにより、電磁放射の反射狭帯域の一部、例えばUV部分は人の目には見えない。もう一つの代替において、電磁放射の反射帯域は、IR領域に一部を有していてよく、これにより、IR部分は人の目には見えない。

【0023】

可視領域内にある電磁放射の反射帯域が、UV領域、IR領域と接していようと、又は可視スペクトルにおいて左右対称のピークを有していようと、本明細書が開示する多層積層体は、可視スペクトル内において電磁放射の反射狭帯域を有しており、これは低く、小さく、又は認識できない色ずれを有している。低い又は認識できない色ずれは、電磁放射の反射狭帯域の中心波長の小さいシフトの形態であってよい。代替的に、低い又は認識できない色ずれは、それぞれIR領域又はUV領域に接している電磁放射の反射帯域のUV側端、又はIR側端の小さいシフトの形態であってよい。多層積層体の外表面の垂直方向に対して0°~45°の間の角度から多層積層体を観察したときに、このような中心波長、UV側端、及び/又はIR側端の小さいシフトは、通常は50nmより小さく、いくつかの例において40nmより小さく、他の例において30nmより小さい。この低い又は認識できない色ずれは、さらにCIELAB色空間を使用したa*b*色マップ上の小さい色ずれの形態であってよい。例えば、ある例において、多層積層体についての色ずれは、30°より小さく、好ましくは25°より小さく、さらに好ましくは20°より小さく、さらにより好ましくは15°より小さく、さらにもっとより好ましくは10°より小さい。

30

40

【0024】

上記に加えて、多層積層体の形態である全方向構造色は、外部保護コーティング、例えば耐候性コーティングを有する複数の顔料粒子の形態であってよい。外部保護コーティングは、顔料粒子の相対的な光触媒反応を減少させる、一つまたはそれ以上の n_h 酸化物層を含んでいてよい。ある例において、外部保護コーティングは、第1の酸化物層及び第2の酸化物層を含んでいる。加えて、第1の酸化物層及び/又は第2の酸化物層は、ハイブリッド酸化物層、即ち二つの酸化物の組み合わせである酸化物層であってよい。

【0025】

全方向構造色顔料を製造する方法は、酸、酸性化合物、酸性溶液、及び同種のものを使用することを含んでいてもいなくてもよい。言い換えると、複数の全方向構造色顔料粒子は、酸性溶液で処理されてもされなくてもよい。全方向構造色顔料及びこの顔料を製造する方法についてのさらなる教示および詳細は、本明細書において後に論じる。

【0026】

図1を参照すると、下にある反射体層(RL)がこれにわたって延在する第1の誘電体材料層DL₁、及びDL₁層にわたって延在する選択的吸収性層SALを有する設計が、示されている。加えて、もう一つのDL₁層が提供され、選択的吸収性層にわたって延在していてもいなくてもよい。さらに、全ての入射電磁放射が多層積層体に反射され、又は選択的に吸収されている図が示されている。

10

【0027】

図1に表されるような設計は、所望の多層積層体を設計し、また製造するための異なる手法に対応している。特に、誘電体層のゼロ又はほぼゼロのエネルギー点の厚さを下記において使用し、また論じる。

【0028】

例えば図2Aは、A1反射体コア層にわたって延在するZnS誘電体層の略図である。このZnS誘電体層は143nmの全厚を有し、また500nmの波長を有する入射電磁放射について、77nmにおいてゼロ又はほぼゼロのエネルギー点を有している。言い換えると、500nmの波長を有する入射電磁放射(EMR)について、ZnS誘電体層は、A1反射体層から77nmの距離にゼロ又はほぼゼロの電場点を表す。加えて、図2Bは多数の異なる入射EMR波長についての、ZnS誘電体層をわたるエネルギー場のグラフ図を提供している。グラフにおいて示すように、誘電体層は、500nmの波長について、77nmの厚さにおいてゼロ又はほぼゼロの電場を有するが、しかし300nm、400nm、600nm、及び700nmのEMR波長について、77nmの厚さにおいてゼロでない電場を有する。

20

【0029】

ゼロ又はほぼゼロの電場点の計算について、図3は、屈折率n_sを有する基材又はコア層2上の、全厚「D」、増分の厚さ「d」、及び屈折率「n」を有する誘電体層4を表している。入射光は、誘電体層4の外表面5に、外表面5に対して垂直な線6に対して角度θ_iで当たり、外表面5から同じ角度θ_rで反射する。入射光は外表面5を透過し、線6に対して角度θ_tで誘電体層4に入り、基材層2の表面3に角度θ_sで当たる。

30

【0030】

z = dのとき、誘電体層一つについて、 $s = \frac{E_z}{E}$ かつエネルギー/電場(E)をE(z)と表現することができる。マクスウェルの方程式より、s偏光について：

【数1】

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

また、p偏光について：

40

【数2】

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

のように表現することができ、ここで、 $k = 2\pi/\lambda$ であり、 λ は反射されるべき所望の波長である。さらに、 $\alpha = n \sin \theta_s$ であり、ここで「s」は、図5において基材に対応し、また

【数 3】

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

は z の関数である、この層の誘電率である。
したがって、 s 偏光について、

【数 4】

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

10

及び p 偏光について、

【数 5】

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

20

である。

【0031】

誘電体層 4 の z 軸方向の電場の変化は、下記のように示すことができる未知のパラメータ $u(z)$ 、及び $v(z)$ を計算することによって概算することができることを理解されたい。

【数 6】

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

30

当然に、「 i 」は -1 の平方根である。境界条件

【数 7】

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

、及び下記の関係を利用して：

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

40

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

$$s \text{ 偏光について、} q_F = n \cos \theta_F \quad (8)$$

$$p \text{ 偏光について、} q_F = n / \cos \theta_F \quad (9)$$

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

$u(z)$ 及び $v(z)$ は、以下のように表現することができる：

【 数 8 】

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

及び

10

【 数 9 】

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

ゆえに、s 偏光について、

【 数 10 】

20

$$\varphi = \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \cdot d \cos(\theta_F)$$

を用いて：

【 数 11 】

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

30

及び、p 偏光について：

【 数 12 】

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

40

ここで、

【 数 13 】

$$\alpha = n_s \sin \theta_s = n \sin \theta_F \tag{15}$$

【数 1 4】

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

及び

【数 1 5】

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

10

【0 0 3 2】

このように、 $\theta_F = 0$ 又は垂直入射である単純な条件において、 $k \cdot n \cdot d$ 、及び
 $\theta_F = 0$ であり：

s 偏光についての $|E(d)|^2 = p$ 偏光についての

【数 1 6】

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

20

【数 1 7】

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

30

これは、厚さ「d」、例えば誘電体層中の電場がゼロになる位置、又は場所について解くことができる。

【0 0 3 3】

図 4 について言及すると、434 nm の波長を有する EMR に曝したときの、図 2 A に示す ZnS 誘電体層内の、ゼロ又はほぼゼロの電場点を計算するために、式 19 を使用した。ゼロ又はほぼゼロの電場点を計算すると、70 nm (500 nm 波長について 77 nm であるのに対して) であった。加えて、厚さ 15 nm の Cr 吸収体層を、Al 反射体コア層から 70 nm の厚さ又は距離に挿入して、ゼロ又はほぼゼロの電場 ZnS - Cr 境界を得た。このような独創的な構造は、434 nm の波長を有する光が Cr - ZnS 境界を透過させ、しかし、434 nm の波長を有しない光を吸収する。言い換えると、この Cr - ZnS 境界は 434 nm の波長を有する光に関してゼロ又はほぼゼロの電場を有し、それにより 434 nm の光はこの境界を透過する。しかしながら、Cr - ZnS 境界は、434 nm の波長を有しない光についてゼロ又はほぼゼロの電場点を有さず、これにより、このような光は Cr 吸収体層及び / 又は Cr - ZnS 境界に吸収され、Al 反射体層によって反射されない。

40

【0 0 3 4】

所望の 434 nm の + / - 10 nm 内の光の数パーセントは、Cr - ZnS 境界を通過することを理解されたい。しかしながら、このような反射光の狭帯域、例えば 434 + / - 10 nm は、それでも人の目に鮮明な構造色を提供することを理解されたい。

【0 0 3 5】

50

図4の多層積層体内のCr吸収体層の結果が図5に示され、ここでは、反射EMR波長に対する反射率パーセントが示されている。Cr吸収体層を有しない、図4に示されるZnS誘電体層に対応する点線によって示されるように、約400nmにおいて狭い反射ピークが存在するが、約550+nmにおいてより広いピークが存在する。加えて、500nm波長領域内において、未だ大量の反射光がある。このように、多層積層体が構造色を呈することを妨げる、二つのピークが存在する。

【0036】

対照的に、図5に示される実線は、Cr吸収体層を有する図4の構造に対応する。図において示すように、約434nmにおいて鋭いピークが存在し、434nmよりも大きい波長についての反射率の鋭い低下が、Cr吸収体層によって得られる。実線で表現される鋭いピークは、視覚的に鮮明な構造色として現れることを理解されたい。さらに、図5は反射ピーク又は帯域の幅を測定しているところ、例えば帯域の幅が、反射波長の最大値の半分、さらに半値幅(FWHM)としても知られるところにおいて測定される。

【0037】

図4に示される多層構造体の全方向性について、ZnS誘電体層の厚さを設計し、又は設定することにより、反射光の第1高調波のみをもたらしことができる。これは「青」色を得るためには十分であるが、しかしながら「赤」色の作製にはさらなる考慮が必要であることを理解されたい。例えば、赤色についての角度非依存性の調節は困難であり、これは、より厚い誘電体層を要するためであり、これにより、高い調和設計をもたらし、即ち、第2及びあるべき第3の高調波が不可避となってしまう。さらに、暗褐色の色空間は非常に狭い。したがって、赤色多層積層体は高い角度変化を有する。

【0038】

赤色のこの高い角度変化を克服するため、本出願は、独特かつ新規な、角度非依存性の赤色をもたらし設計/構造を開示する。例えば、図6Aは、外表面の垂直方向に対して0°及び45°の角度からこの誘電体層の外表を観察したときに、入射白色光について第1及び第2の高調波を呈する誘電体層を表している。このグラフ表示に示されるように、低い角度依存性(小さい θ_c)が、誘電体層の厚さによりもたらされるが、しかしこのような多層積層体は、青色(第1の高調波)と赤色(第2の高調波)の組み合わせを有しており、ゆえに所望の「赤のみ」の色には適さない。ゆえに、吸収体層を利用して所望でない高調波の群を吸収する、この理論/構造が発展してきた。図6Aは、所与の反射ピークの反射帯域の中心波長(λ_c)の位置、及びこの試料を0°及び45°の間の角度から観察した場合のこの中心波長の分散又はシフト($\Delta\lambda_c$)の例をさらに表している。

【0039】

図6Bについて言及すると、図6Aにおいて示される第2の高調波が、Cr吸収体層によって、適切な誘電体層の厚さ(例えば72nm)において吸収され、そして鮮明な青色がもたらされる。さらに、図6Cは、第1の高調波を、Cr吸収体層によって異なる誘電体層の厚さ(例えば125nm)において吸収することにより、赤色がもたらされることを示している。しかしながら、図6Cは、Cr吸収体層の使用により、この多層積層体の所望のものよりも高い角度依存性、即ち、所望の θ_c よりも大きくなりうることを、さらに表している。

【0040】

青色と比較した赤色に関する θ_c の相対的に大きいシフトは、この暗赤色の色空間が非常に狭いことと、Cr吸収体層がゼロでない、又はほぼゼロでない電場に対応する色を吸収すること、即ちこの電場がゼロ又はほぼゼロのときに、光を吸収しないという事実によると理解されたい。したがって、図7Aは、異なる入射角度によって、光波長に対するこのゼロ又はほぼゼロの電場点が異なることを示している。この様な要因は、図7Bに示される角度非依存吸収性、即ち、0°及び45°における吸収率曲線の違いをもたらし。したがって、多層積層体の設計及び角度非依存性の性能をさらに向上させるため、電場がゼロか否かによらずに、例えば青色光を吸収する吸収体層を使用する。

【0041】

特に、図 8 A は、C r 吸収体層の代わりに C u 吸収体層が Z n S 層にわたって延在している多層積層体を示している。このような「有色」又は「選択的な」吸収体層を使用した結果が図 8 B において示され、これは図 8 A に示される多層積層体の 0 ° 及び 4 5 ° の吸収率線の、より「厳しい」組み分けを表している。したがって、図 8 B 及び図 7 B との間の比較は、非選択的吸収体層の代わりに選択的吸収体層を使用することにより、吸収率の角度非依存性の顕著な向上があることを示している。

【 0 0 4 2 】

上記に基づいて、概念を証明するための多層積層体構造を設計し、作製した。加えて、概念を証明するための試料についての計算 / シミュレーション結果、及び実際の実験データを比較した。特に、また図 9 のグラフプロットにおいて示すように、鮮明な赤色がもたらされ (7 0 0 n m より大きい波長は通常人の目には見えない) 、また、計算 / シミュレーション及び実際の試料から得られた実験の光のデータとの間で、非常に良好な一致が得られた。言い換えると、計算 / シミュレーションは、本発明の一つ又はそれ以上実施形態及び / 又は公知の多層積層体の多層積層体設計の結果をシミュレートし、又はシミュレートするために使用することができる。

【 0 0 4 3 】

シミュレートし、及び / 又は実際に作製した多層積層体の試料の目録を、下記の表 1 において提供する。表において示すとおり、本明細書で開示されるこの発明の設計は、少なくとも 5 つ異なる層構造を含んでいる。加えて、この試料は、広い領域の材料からシミュレートし、及び / 又は作製した。高い彩度、低い色ずれ (Δh) 、優れた反射率を呈した試料をもたらした。さらに、3 及び 5 層の試料は 1 2 0 ~ 2 0 0 n m の間の全厚を有し ; この 7 層の試料は 3 5 0 ~ 6 0 0 n m の全厚を有し ; この 9 層の試料は 4 4 0 ~ 5 0 0 n m の全厚を有し、この 1 1 層の試料は 6 0 0 ~ 6 6 0 n m の全厚を有していた。

【 0 0 4 4 】

【 表 1 】

表 1

	平均色 (0 - 4 5)	Δh (0 - 6 5)	最大反射率	試料名
3 層	9 0	2	9 6	3 - 1
5 層	9 1	3	9 6	5 - 1
7 層	8 8	1	9 2	7 - 1
	9 1	3	9 2	7 - 2
	9 1	3	9 6	7 - 3
	9 0	1	9 4	7 - 4
	8 2	4	7 5	7 - 5
	7 6	2 0	8 4	7 - 6
9 層	7 1	2 1	8 8	9 - 1
	9 5	0	9 4	9 - 2
	7 9	1 4	8 6	9 - 3
	9 0	4	8 7	9 - 4
	9 4	1	9 4	9 - 5
	9 4	1	9 4	9 - 6
	7 3	7	8 7	9 - 7
1 1 層	8 8	1	8 4	1 1 - 1
	9 2	1	9 3	1 1 - 2
	9 0	3	9 2	1 1 - 3
	8 9	9	9 0	1 1 - 4

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

図 1 0 について言及すると、反射体の外表面の垂直方向に対して 0° 及び 45° の角度から白色光に曝したときの全方向反射体についての、反射 E M R 波長対反射率パーセントのプロットを示している。プロットで示すように、 0° 及び 45° の曲線は、 500 nm より大きい波長について全方向反射体がもたらす、非常に低い反射率、例えば 20% より小さい反射率を表している。しかしながら、この反射体は、曲線によって示すように、 $400 \sim 500\text{ nm}$ の間の波長において反射率の鋭い増加をもたらす、かつ 450 nm において約 90% の最大値に到達する。この曲線の左手側 (U V 側) にある、グラフの部分又は領域は、この反射体によりもたらされる反射帯域の U V 部分を表していることを理解されたい。

10

【 0 0 4 6 】

この全方向反射体によってもたらされる反射率のこの鋭い増加は、 500 nm より大きい波長にある低反射率部分から高反射率部分、例えば $> 70\%$ の部分まで延長する各曲線の I R 側端によって特徴づけられる。I R 側端の直線部分 200 は、 x 軸に関して 60° より大きい角度 () に傾いており、反射率軸上の約 50 の長さ L 及び 1.2 の傾きを有している。ある例において、直線部分は x 軸に関して 70° より大きい角度に傾いており、他方、他の例では 75° よりも大きい。さらに、反射帯域は 200 nm より小さい可視 F W H M を有しており、ある例において、 150 nm より小さい可視 F W H M を、他の例において 100 nm より小さい可視 F W H M を有する。加えて、図 1 0 で表すような可視反射帯域の中心波長 λ_c は、反射帯域の I R 側端と可視 F W H M の U V スペクトルの U V 端から等距離にある波長として定義される。

20

【 0 0 4 7 】

用語「可視 F W H M」は、この曲線の I R 側端と、これを超えると全方向反射体によって供給される反射は人の目には見えない U V スペクトル領域の端部との間の反射帯域の幅を言及している。このように、本明細書で開示する本発明の設計品及び多層積層体は、鮮明な構造色をもたらすために、電磁放射の不可視 U V 部分を使用する。言い換えると、この反射体が、U V 領域に延在するさらに広い電磁放射の帯域を反射するという事実にかかわらず、本明細書で開示する全方向反射体は、反射される可視光の狭帯域を提供するために、電磁放射スペクトルの不可視 U V 部分を利用している。

【 0 0 4 8 】

図 1 1 を参照すると、本発明の実施形態に基づく多層積層体を 0° 及び 45° から観察したときにもたらされる、全体的に左右対称の反射帯域を示している。図において表すとおり、多層積層体によってもたらされる反射帯域は、 0° から見たときに中心波長 λ_c (0°) を、 45° から見たときに中心波長 λ_c (45°) を有する。さらに、多層積層体を 0° から 45° の間の角度から見たときに、中心波長のシフトは 50 nm より小さく、即ち λ_c ($0 - 45^{\circ}$) $< 50\text{ nm}$ である。加えて、この 0° の反射帯域及び 45° の反射帯域の F W H M は 200 nm より小さい。

30

【 0 0 4 9 】

図 1 2 は、この反射体の表面の垂直方向に対して 0° 及び 45° の角度から白色光に曝したときの、もう一つの全方向反射体設計についての反射率パーセント対反射 E M R 波長のプロットを示している。プロットに示されるように、 0° 及び 45° の曲線は共に、 550 nm より小さい波長について全方向反射体によってもたらされる非常に低い反射率、例えば 10% より小さい反射率を表している。しかしながら、曲線によって示されるように、この反射体は、 $560\text{ nm} \sim 570\text{ nm}$ の間の波長において鋭い反射率の増加をもたらす、 700 nm において最大値の約 90% に到達する。この曲線の右手側 (I R 側) にあるグラフの部分又は領域は、この反射体によりもたらされる反射帯域の I R 部分を表していることを理解されたい。

40

【 0 0 5 0 】

この全方向反射体によってもたらされる反射率のこの鋭い増加は、 550 nm より小さい波長にある低反射率部分から高反射率部分、例えば $> 70\%$ の部分まで延長する各曲線

50

のUV側端によって特徴づけられる。UV側端の直線部分200は、x軸に関して60°より大きい角度()に傾いており、反射率軸上の約40の長さL及び1.4の傾きを有している。ある例において、直線部分はx軸に関して70°より大きい角度に傾いており、他方、他の例ではは75°よりも大きい。さらに、反射帯域は200nmより小さい可視FWHMを有しており、ある例において、150nmより小さい可視FWHMを、他の例において100nmより小さい可視FWHMを有する。加えて、図12において表すこの可視反射帯域の中心波長 λ_c は、反射帯域のUV側端と可視FWHMのIRスペクトルのIR端から等距離にある波長として定義される。

【0051】

用語「可視FWHM」は、この曲線のUV側端と、これを超えると全方向反射体によって供給される反射は人の目には見えないIRスペクトル領域の端部との間の反射帯域の幅を言及していると理解されたい。このように、本明細書が開示する本発明の設計品及び多層積層体は、鮮明な構造色をもたらすために、電磁放射の不可視IR部分を使用する。言い換えると、反射体が、IR領域に延在するさらに広い電磁放射の帯域を反射するという事実にかかわらず、本明細書が開示する全方向反射体は、反射される可視光の狭帯域を提供するために、電磁放射スペクトルの不可視IR部分を利用している。

【0052】

図13について言及すると、この反射体の表面に対して0°及び45°の角度から白色光に曝したときの、もう一つの7層設計の全方向反射体の反射率パーセント対波長のプロットを示している。加えて、本明細書により開示する全方向反射体によってもたらされる全方向特性の定義又は評価を示している。特に、また本発明の反射体によりもたらされる反射帯域が最大、即ち図に示されるようなピークを持つとき、各曲線は最大反射率を呈し又は経験する波長として定義される中心波長(λ_c)を有する。最大反射波長の用語は λ_c としても使用される。

【0053】

図13に示されるように、全方向反射体の表面を、45°の角度($\lambda_c(45^\circ)$)、例えば表面を見る人の目に対して外表面が45°に傾いている角度から観察したとき、0°の角度($\lambda_c(0^\circ)$)、例えば表面に対して垂直方向から表面を観察したときと比較して、 λ_c のシフト又は変位がある。この λ_c のシフト(λ_c)は、全方向反射体の全方向特性の量目をもたらす。当然に、ゼロシフト、即ちまったくシフトがないときは、完全な全方向反射体である。しかしながら、本明細書が開示する全方向反射体は、人の目にはあたかも反射体の表面の色が変わらないかのように見え、そのため、実用的見地からこの反射体は全方向性である、50nmより小さい λ_c を提供することができる。いくつかの例において、本明細書が開示する全方向反射体は、40nm未満の λ_c を提供することができ、他の例において30nm未満の λ_c を提供することができ、さらに他の例において、20nm未満の λ_c を提供することができ、さらにいっそう他の例において、15nm未満の λ_c を提供することができる。このような λ_c のシフトは、反射体の実際の反射率に対する波長のプロット、及び/又は代替的に、材料及び層の厚さが既知であれば、反射体のモデリングによって測定することができる。

【0054】

反射体の全方向特性のもう一つの定義または特性は、所与の角度反射帯域の端側のシフトによって測定することができる。例えば、図10を参照して、同一の反射体を45°から観察したときの反射率についてのIR側端($S_{IR}(45^\circ)$)と比較した、全方向反射体を0°から観察したときの反射率についてのIR側端($S_{IR}(0^\circ)$)のシフト又は変位(S_{IR})は、全方向反射体の全方向特性の量目をもたらす。加えて、 λ_c 、例えば図10又は図12に示されるものと類似した反射率帯域をもたらす反射体、即ちEMRのUV又はIR領域内に延長する反射帯域についてのもの、を使用する場合、 S_{IR} を全方向性の量目として使用することが好ましい。IR側端のシフト(S_{IR})は、可視FWHMにおいて測定され、及び/又はすることができることを理解されたい。

【0055】

図 1 2 の参照により、同一の反射体を 45° から観察したときの反射率についての I R 側端 ($S_{UV}(45^\circ)$) と比較した、全方向反射体を 0° から観察したときの反射率についての I R 側端 ($S_{UV}(0^\circ)$) の、シフト又は変位 (S_{IR}) は、全方向反射の全方向特性の量目を提供する。UV 側端のシフト (S_{UV}) は、可視 FWHM において測定され、及び / 又はすることができると理解されたい。

【0056】

当然に、ゼロシフト、即ちまったくシフトがない場合 ($S_i = 0 \text{ nm}$; $i = IR, UV$) は、完全な全方向反射体を特徴づける。しかしながら、本明細書が開示する全方向反射体は、 50 nm より小さい S_L をもたらしことができ、これにより、人の目には反射体の表面の色が変化しないように見え、したがって実用的見地からは、この反射体は全方向性である。いくつかの例において、本明細書において開示する全方向反射体は、 40 nm より小さい S_i をもたらしことができ、他の例において S_i は 30 nm より小さく、さらにほかの例において、 S_i は 20 nm より小さく、さらに他の例において S_i は 15 nm より小さい。このような S_i のシフトは、反射体の実際の反射率に対する波長のプロット、及び / 又は代替的に、材料及び層の厚さが既知であれば、反射体のモデリングによって測定することができる。

【0057】

全方向反射のシフトは、さらに低い色ずれによって測定することができる。例えば、図 1 4 に示されるように (例えば $_1$ 及び $_3$ を参照されたい)、本明細書が開示する実施形態に基づく多層積層体から製造される顔料の色ずれは、 30° より小さく、ある例において、色ずれは 25° より小さく、好ましくは 20° より小さく、さらに好ましくは 15° より小さく、さらにより好ましくは 10° より小さい。対照的に、従来の顔料は、 45° 又はそれより大きい色ずれを示す (例えば $_2$ 及び $_4$ を参照されたい)。

$_1$ に関する色ずれは、全体的に赤色に対応するが、しかしながら低い色ずれは、本明細書が開示するハイブリッド全方向構造色顔料によって反射されるいかなる色についても関連があることを理解されたい。例えば、図 1 4 に示される低い色ずれ $_3$ は、全体的に実施形態のハイブリッド全方向構造色顔料によってもたらされる青色に対応するのに対して、従来の青色顔料が表す大きい色ずれは、 $_4$ によって表わされる。

【0058】

本明細書が開示するもう一つの実施形態に基づく全方向多層積層体を、図 1 5 において参照番号 10 で示している。多層積層体 10 は、第 1 の層 110 及び第 2 の層 120 を有している。随意的反射体層 100 を含んでいてもよい。反射体層 100、場合により反射体コア層とも呼ばれるこの層についての例示的な材料は、Al、Ag、Pt、Cr、Cu、Zn、Au、Sn 及びこれらの合金を含んでいてもよいが、これらに限定されない。このように、反射体 100 は金属反射体層であってよいが、しかしながらこれは必須ではない。加えて、コア反射体層の例示的な厚さは、 30 nm から 200 nm の間にわたる。

【0059】

左右対称の一对の層は、反射体層 100 の反対側にあってよく、即ち反射体層 100 は、第 1 層 110 の反対側に配置されているもう一つの第 1 層を有していてもよく、これにより反射体 100 は一对の第 1 層に挟まれる。加えて、もう一つの第 2 層 120 は、反射体層 100 の反対側に配置されていてよく、これにより 5 層構造がもたらされる。それゆえ、本明細書における多層積層体の考察は、一つまたはそれより多いコア層について鏡構造の可能性をさらに含んでいることを理解されたい。したがって、図 1 5 は 5 層多層積層体の半分の図であってよい。

【0060】

第 1 層 110 は高屈折率 (n_h) 誘電体層であって、乾式堆積物であってよい。本公開の目的のため、用語「高屈折率材料」は、 2.0 と等しいか、又はそれより大きい屈折率を有する材料を言及している。さらに、用語「乾式堆積物」は、当業者にとって知られている乾式堆積法、例えば化学気相成長 (CVD) 及び物理気相成長 (PVD) によって堆積及び / 又は形成した層を言及している。さらに、用語「乾式堆積法」は、当業者に知ら

10

20

30

40

50

れている乾式堆積技術を用いて、層を堆積することを言及している。

【0061】

乾式堆積 n_h 誘電体層 110 についての例示的な材料は、 CeO_2 、 Nb_2O_5 、 SiN 、 SnO_2 、 SnS 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZnS 、及び ZrO_2 を含むが、これらに限定されない。加えて、乾式堆積 n_h 誘電体層は、所望の調整波長の $0.1\text{QW} \sim 4.0\text{QW}$ の間の厚さを有してよく、この所望の調整波長は、所望の反射帯域の中心波長である。用語「QW」又は「QWの厚さ」は、所望の調整波長の4分の1の厚さ、即ち $\text{QW} = c_w / 4$ を言及しており、ここで c_w は所望の調整波長である。

【0062】

第2層 120 は、乾式堆積吸収体層であってよい。例示的な吸収体層材料は、 Cr 、 Cu 、 Au 、 Sn 、これらの合金、アモルファス Si 、及び Fe_2O_3 を含むが、これらに限定されず、また第2層 120 の厚さは好ましくは 2nm から 30nm の間である。

【0063】

図16は、反射体コア層 100 にわたって延在する外部保護層 200 を有する左右対称の層を有する5層設計顔料 10a である。この顔料 10a は、対向して配置されている乾式堆積 n_h 誘電体層 110a 及び乾式吸収体層 120a を有する。外部保護層 200 は、湿性堆積保護層、及び/又は n_h 酸化物層であってよい。用語「湿式堆積物」は、当業者に知られている湿式化学技術、例えばゾル・ゲル処理、レイヤー・バイ・レイヤー処理、スピンコーティング及び同種のものを使用して堆積し、及び/又は形成した層を言及していると理解されたい。湿式堆積層材料の典型的な例は、 CeO_2 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、及び ZrO_2 を含んでおり、またこのような層の厚さは $5\text{nm} \sim 200\text{nm}$ の範囲内であってよい。

【0064】

乾式堆積 n_h 誘電体層、及び/又は湿式堆積 n_h 外部保護層を作ることができる材料の完全には網羅していない目録を、下記の表2に示す。

【0065】

10

20

【表 2】

表 2

屈折率材料 (可視領域)		屈折率材料 (可視領域)	
材料	屈折率	材料	屈折率
ゲルマニウム (Ge)	4.0~5.0	クロム (Cr)	3.0
テルル (Te)	4.6	硫化スズ (SnS)	2.6
アンチモン化ガリウム (GaSb)	4.5~5.0	細孔性Si	2.56
ヒ化インジウム (InAs)	4.0	カルコゲンガラス	2.6
ケイ素 (Si)	3.7	酸化セリウム (CeO ₂)	2.53
リン化インジウム (InP)	3.5	タングステン (W)	2.5
ヒ化ガリウム (GaAs)	3.53	窒化ガリウム (GaN)	2.5
リン化ガリウム (GaP)	3.31	マグネシウム (Mn)	2.5
バナジウム (V)	3	酸化ニオブ (Nb ₂ O ₃)	2.4
三セレン化ニヒ素 (As ₂ Se ₃)	2.8	テルル化亜鉛 (ZnTe)	3.0
CuAlSe ₂	2.75	カルコゲンガラス + Ag	3.0
セレン化亜鉛 (ZnSe)	2.5~2.6	硫化亜鉛 (ZnS)	2.5~3.0
二酸化チタン (TiO ₂) ーゾル・ゲル	2.36	二酸化チタン (TiO ₂) ー真空蒸着	2.43
SnO ₂	2.0	二酸化ハフニウム (HfO ₂)	2.0
硫化亜鉛 (ZnS)	2.3+ i (0.015)	酸化ニオブ (Nb ₂ O ₅)	2.1
窒化チタン (TiN)	1.5+ i (2.0)	アルミニウム (Al)	2.0+ i (15)
クロム (Cr)	2.5+ i (2.5)	窒化ケイ素 (SiN)	2.1
五酸化ニオブ (Nb ₂ O ₅)	2.4	酸化ジルコニウム (ZrO ₂)	2.36
二酸化ハフニウム (HfO ₂)	1.9~2.0		

【0066】

ある例において、外部保護層200は、図17に表すような2つの湿式堆積層から作られていてよい。例として、湿式堆積層202は第一の n_h 酸化物であってよく、湿式堆積層204は第二の n_h 酸化物であってよい。加えて、単一の外部保護層200、層202、及び/又は層204は、一つまたはそれより多い n_h 酸化物を含む混合 n_h 酸化物層であってよい。

【0067】

図16に示す5層設計品は、外部保護層200に直接隣接し、又はその下にある吸収体

10

20

30

40

50

層 1 2 0 及び 1 2 0 a を有していると理解されたい。言い換えると、乾式堆積法により製造され、外部保護層を被覆する前の 5 層設計顔料は、外側の吸収体層と、外側でない誘電体層を有する。外部保護層は保護層としてのみでなく、色増強層としても機能することができることを、さらに理解されたい。例として、そして例示のみの目的として、外部保護層 2 0 0 は保護コーティングとしてのみ働き、顔料 1 0 a が表す色に対して何ら影響しないことができる。したがって、顔料 1 0 a の全体的な色は反射体コア層 1 0 0、乾式堆積 n_h 誘電体層 1 1 0、1 1 0 a、及び吸収体層 1 2 0、1 2 0 a によってもたらされる。代替的に、この外部保護層 2 0 0 は、顔料 1 0 a に対して、いくつかの色効果、例えば、顔料の彩度を増加させ、顔料の人の目に表される「色」のわずかなずれ、顔料の全方向性のわずかな増加（即ち、色ずれの低下）、顔料の全方向性のわずかな減少、及び同様のものをもたらす。

10

【 0 0 6 8 】

図 1 8 を参照すると、本発明の多層積層体のもう一つの実施態様が、参照番号 2 0 において示されている。多層積層体 2 0 は、反射体コア層 1 0 0 と乾式堆積 n_h 誘電体層 1 1 0 との間にわたって延在する追加の吸収体層 1 0 5 を除いて、多層積層体 1 0 に類似している。図 1 6 に示す顔料 1 0 a とさらに類似して、顔料 2 0 a が図 1 9 において示され、そこでは、左右対称な層 1 0 5 a、1 1 0 a、及び 1 2 0 a が、反射体コア層 1 0 0 にわたって延在し、かつそれぞれ層 1 0 5、1 1 0、1 2 0 に対向して配置されている。顔料 2 0 a は、湿式堆積 n_h 外部保護酸化層 2 0 0 を、さらに有している。

20

【 0 0 6 9 】

本明細書において開示する多層積層体の製造方法は、当業者に知られており、又は未だ知られていない、いかなる方法又は工程であってよい。典型的な方法は、湿式方法、例えばゾル・ゲル処理、レイヤー・バイ・レイヤー処理、スピンコーティング、及び同種のものを含んでいる。他の知られている乾式方法は、化学蒸着処理及び物理蒸着処理、例えばスパッタリング、電子ビーム蒸着、及び同種のものを含んでいる。

【 0 0 7 0 】

本明細書が開示する多層積層体は、ほぼいかなる色塗り、例えば塗料用の顔料、表面に塗装される薄膜及び同種のものに使用することができる。加えて、図 1 6 及び 1 8 に表す顔料は、図 1 0 ~ 1 4 に示すような全方向構造色特性を呈する。

30

【 0 0 7 1 】

本発明をより教示するため、しかしいかなる方法によってもその範囲を限定するものではないものとして、耐候性全方向構造色顔料、及びこのような顔料を製造するための作製工程の例を下記において論じる。

【 0 0 7 2 】

< 手順 1 > ZrO_2 層によって被覆された 5 層顔料

2 グラムの 5 層顔料を、1 0 0 m l 丸底フラスコ中の 3 0 m l のエタノールに懸濁し、室温で、5 0 0 r p m で撹拌した。2 . 7 5 m l のジルコニウムブトキシド（1 - ブタノール中 8 0 %）の溶液を、1 0 m l のエタノールに溶解し、1 時間、一定レートで滴定した。同時に、1 m l の脱イオン水を 3 m l のエタノールに希釈したものを、量定して入れた。滴定後、この懸濁液を、さらに 1 5 分間撹拌した。この混合液を、ろ過し、エタノール、続いてイソプロパノールで洗浄し、また 1 0 0 ° で 2 4 時間乾燥し、又は代替的にさらに 2 0 0 ° で 2 4 時間アニールして、最終的に図 1 6 に表す構造を有する 5 層顔料を得た。必要であれば、より高い温度によるさらなるアニールを行ってもよい。

40

【 0 0 7 3 】

< 手順 2 > TiO_2 層によって被覆されている 5 層顔料

2 グラムの 5 層顔料を、1 0 0 m l 丸底フラスコ内の 3 0 m l の I P A に懸濁し、4 0 ° で撹拌した。そして、2 . 5 m l のチタンエトキシド（9 7 %）の溶液を 2 0 m l の I P A に溶解したものを、2 . 5 時間、一定レートで滴定した。同時に、2 . 5 m l の脱イオン水を 4 m l の I P A に希釈したものを、量定して入れた。滴定後、この懸濁液を、さらに 3 0 分間撹拌した。この混合液を室温に低下させ、ろ過し、I P A で洗浄し、2 4 時

50

間 100 で乾燥し、又は代替的にさらに 200 で 24 時間アニールして、最終的に図 16 に表す構造を有する 5 層顔料を得た。必要であれば、より高い温度によるさらなるアニールを行ってもよい。

【0074】

コーティング、コーティングを製造するための手順、コーティングの厚さ、コーティングの厚さの均一性、及び光分解反応性をまとめたものを、下記の表 3 に示す。

【0075】

【表 3】

表 3

試料	コア*	層	材料	コーティング手順	厚さ (nm)	均一性	光分解反応**
1	P5	第 1	CeO ₂	***	20	G	70%
2	P5	第 1	ZrO ₂	1	80	G	29%
3	P5	第 1	TiO ₂	2	80	G	36%
4	P5	第 1	TiO ₂	2	80	G	27%
		第 2	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	***	15	G	

* P5 = 5 層顔料

** コーティングを有しない 5 層顔料との比較

*** 特許のコーティング手順

【0076】

上述より、表 4 は、本教示に含まれる、多様な酸化物層、被覆することができる基質、及びコーティングの厚さの目録を提供している。

【0077】

【表 4】

表 4

酸化物層	基質	コーティングの厚さの範囲 (nm)
SiO ₂	雲母、P5、金属、酸化物	10~160
TiO ₂	雲母、P5、金属、酸化物	20~100
ZrO ₂	雲母、P5、金属、酸化物	20~100
Al ₂ O ₃	雲母、P5、金属、酸化物	5~30
CeO ₂	雲母、P5、酸化物	~5~40
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	雲母、P5、酸化物	20~100
ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	雲母、P5、金属、酸化物	10~50

【0078】

上記に加えて、保護コーティングを有する全方向構造色顔料は、オルガノシラン表面処理を施してもよい。例えば、ある例示的なオルガノシラン工程処理では、0.5 g の上述の一又はそれより多い保護層で被覆された顔料を、100 ml 丸底フラスコ内の 10 ml の pH 約 5.0 (希釈した酢酸溶液で調整した) の EtOH / 水 (4 : 1) 溶液に懸濁する。このスラリーを 20 秒間超音波処理し、500 rpm で 15 分間攪拌した。次に 0.1 ~ 0.5 vol % のオルガノシラン剤をスラリーに加え、溶液を 500 rpm でさらに 2 時間攪拌した。このスラリーを、脱イオン水を使用して遠心分離し、又はろ過し、そして残留顔料を EtOH / 水 (4 : 1) 溶液 10 ml に再分散した。この顔料 - EtOH / 水スラリーを還流下で 65 に加熱し、500 rpm で 30 分攪拌した。そしてこのスラ

10

20

30

40

50

リーを、脱イオン水、その後IPAを使用して遠心分離し、又はろ過して、顔料粒子のケーキを得た。最後に、このケーキを100で12時間乾燥した。必要であれば、より高い温度によるさらなるアニールを行ってもよい。

【0079】

オルガノシラン工程は、当業者にとって公知であるいかなるオルガノシランカップリング剤を使用することもでき、例えばN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APTMS)、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン3-メソアルキルオキシプロピルトリメトキシシラン(MAPTMS)、N-[2(ビニルベンジルアミノ)-エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシド-オキシプロピルトリメトキシシラン及び同種のものを含む。

10

【0080】

上述の例及び実施形態は、説明のみを目的とし、当業者にとって明らかな変更、修正、及び同種のものは本発明の範囲に含まれる。したがって、本発明の範囲は、請求項及びこれと同等な全てのものによって定義される。

【0081】

本発明は、さらに下記の実施形態を含む：

1. 反射コア層、

前記反射コア層にわたって延在する乾式堆積高屈折率(n_h)誘電体層、

前記 n_h 誘電体層にわたって延在する乾式堆積吸収体層、及び

前記吸収体層にわたって延在する湿式 n_h 外部酸化物層を有する多層積層体を有し、

20

前記多層積層体が、前記多層積層体を広帯域電磁放射に曝し、かつ前記多層積層体の外表面の垂直方向に対して $0^\circ \sim 45^\circ$ の間の角度から観察したときに、300nmより小さい所与の半値幅(FWHM)を有する反射帯域、及び 30° より小さい所与の色ずれを有する、

ハイブリッド全方向構造色顔料。

2. 前記反射コア層が、30nm~200nmの厚さを有する金属コア反射体層であり、かつAl、Ag、Pt、Cr、Cu、Zn、Au、Sn及びこれらの合金からなる群のうち少なくとも一つより選択される金属材料である、前記1に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

3. 前記乾式堆積 n_h 誘電体層が、 CeO_2 、 Nb_2O_5 、 SiN 、 SnO_2 、 SnS 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZnS 、及び ZrO_2 からなる群のうち少なくとも一つより選択される誘電体材料である、前記2に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

30

4. 前記乾式堆積 n_h 誘電体層が、所望の調整波長についての $0.1\text{QW} \sim 4.0\text{QW}$ の厚さを有する、前記3に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

5. 前記乾式堆積吸収体層が、Cr、Cu、Au、Sn、これらの合金、アモルファスSi、及び Fe_2O_3 からなる群のうち少なくとも一つより選択される吸収体材料である、前記4に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

6. 前記乾式吸収体層が2nm~30nmの厚さを有する、前記5に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

7. 前記湿式堆積 n_h 外部酸化物層が、 CeO_2 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、及び ZrO_2 からなる群のうち少なくとも一つより選択される酸化物である、前記6に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

40

8. 前記湿式堆積 n_h 外部酸化物層が、5nm~200nmの間の厚さを有する、前記7に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

9. 前記乾式堆積 n_h 誘電体層は、これらの間に前記反射コア層が延在する一対の n_h 誘電体層であり、前記乾式堆積吸収体層は、これらの間に一対の n_h 誘電体層が延在する一対の乾式堆積吸収体層であり、前記湿式堆積 n_h 外部酸化物層は、前記一対の乾式堆積吸収体層の外表面にわたって延在する、前記8に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

10. 前記多層積層体が $2.0\mu\text{m}$ より小さい厚さを有する、前記9に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

50

11．前記多層積層体が、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ より小さい厚さを有する、前記9に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

12．前記多層積層体が10層よりも少ない、前記11に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

13．前記多層積層体が8層よりも少ない、前記12に記載のハイブリッド全方向構造色顔料。

14．反射コア層をもたらし、

反射体コア層にわたって延在する高屈折率(n_h)誘電体層を乾式堆積すること、

n_h 誘電体層にわたって延在する吸収体層を乾式堆積すること、及び

吸収体層にわたって延在する n_h 酸化物層を湿式堆積すること

10

によって多層積層体を製造することを含み、

前記多層積層体が、前記多層積層体を広帯域電磁放射に曝し、前記多層積層体の外表面の垂直方向に対して $0^\circ \sim 45^\circ$ の間の角度から観察した時に、 300 nm より小さい所与の半値幅(FWHM)を有する反射帯域、及び 30° より小さい所与の色ずれを有する、
全方向構造色顔料の製造方法。

15．反射コア層が、Al、Ag、Pt、Cr、Cu、Zn、Au、Sn及びこれらの合金からなる群のうち少なくとも一つより選択される金属材料から作られる、 $30\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ の厚さを有する金属コア反射体層であり、

前記乾式堆積 n_h 誘電体層が、所望の調整波長の $0.1\text{ QW} \sim 4.0\text{ QW}$ の間の厚さを有し、かつ CeO_2 、 Nb_2O_5 、 SiN 、 SnO_2 、 SnS 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZnS 、及び ZrO_2 からなる群のうち少なくとも一つより選択される誘電体材料から作られる、前記14に記載の方法。

20

16．前記乾式吸収体層が $2\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ の厚さを有し、かつCr、Cu、Au、Sn、これらの合金、アモルファスSi、及び Fe_2O_3 からなる群のうち少なくとも一つより選択される吸収体材料から作られる、前記15に記載の方法。

17．湿式堆積 n_h 外部酸化物層が、 $5\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ の厚さを有し、かつ CeO_2 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、及び ZrO_2 からなる群より少なくとも一つより選択される酸化物である、前記16に記載の方法。

18．前記多層積層体が10層より少ない、前記17に記載の方法。

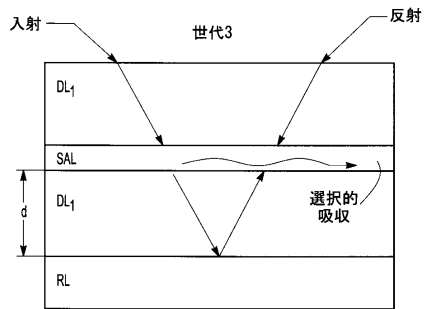
30

19．前記多層積層体が8層より少ない、前記17に記載の方法。

20．前記多層積層体が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ より小さい全厚を有する、前記17に記載の方法。

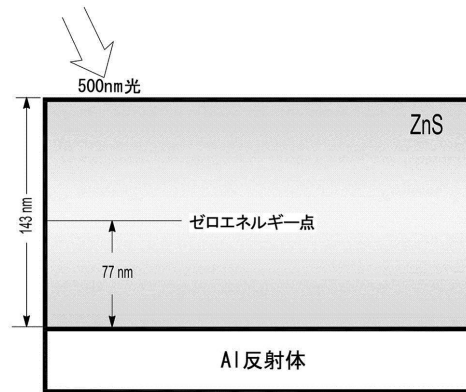
【図 1】

図1



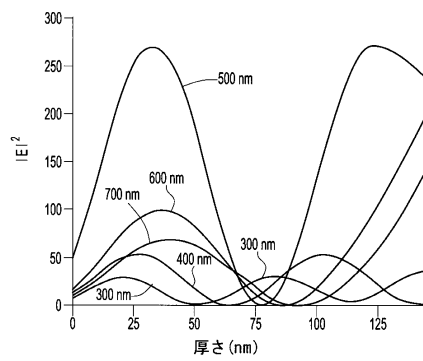
【図 2 A】

図2A



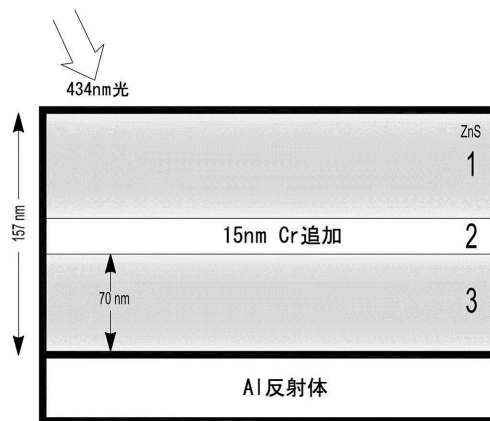
【図 2 B】

図2B



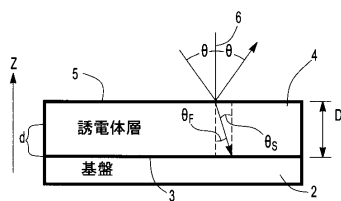
【図 4】

図4

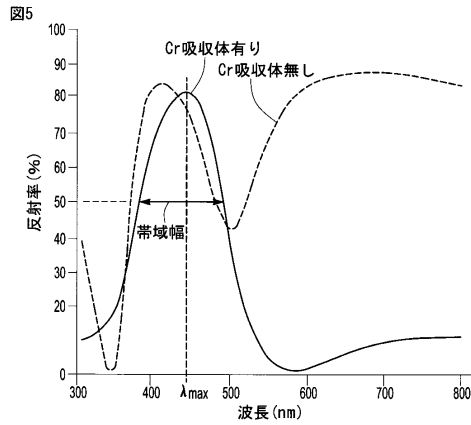


【図 3】

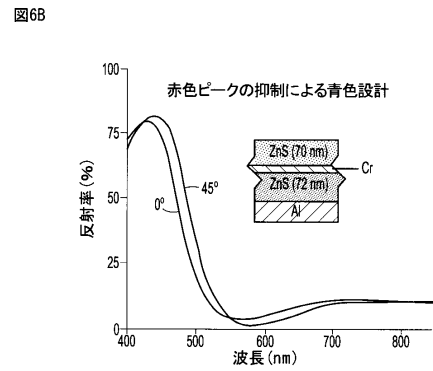
図3



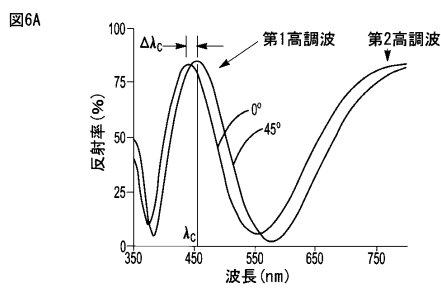
【図 5】



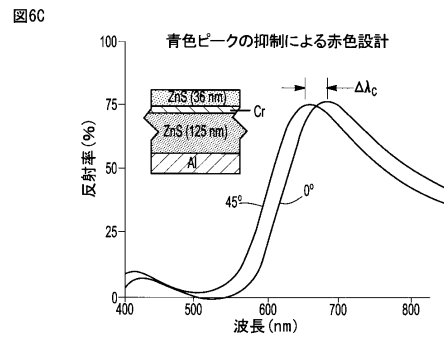
【図 6 B】



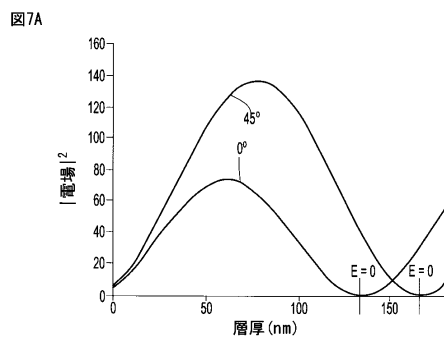
【図 6 A】



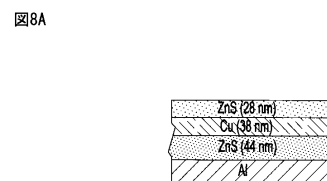
【図 6 C】



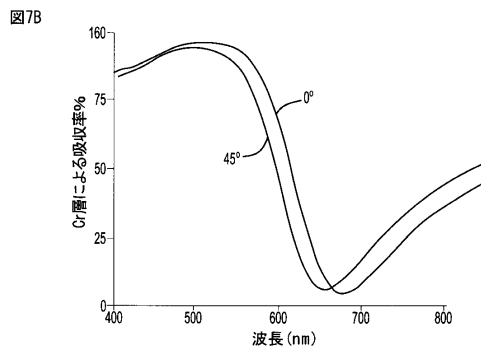
【図 7 A】



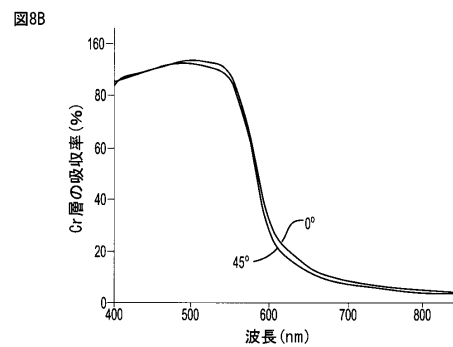
【図 8 A】



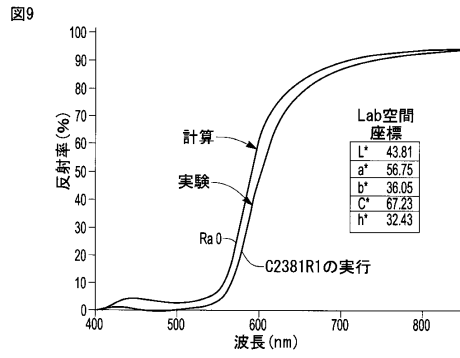
【図 7 B】



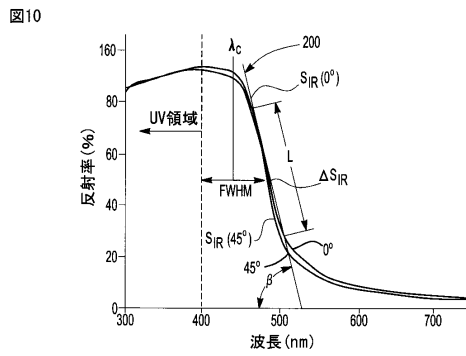
【図 8 B】



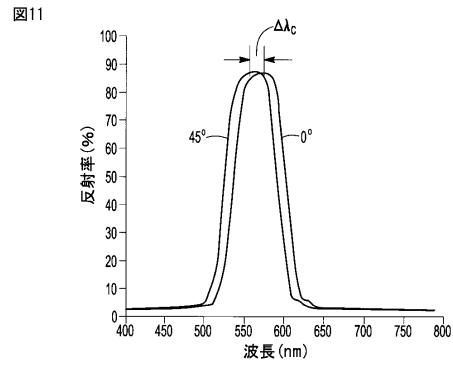
【図 9】



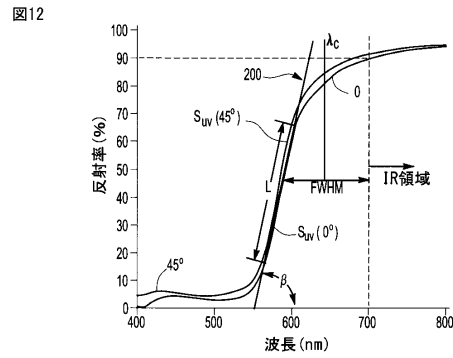
【図 10】



【図 11】

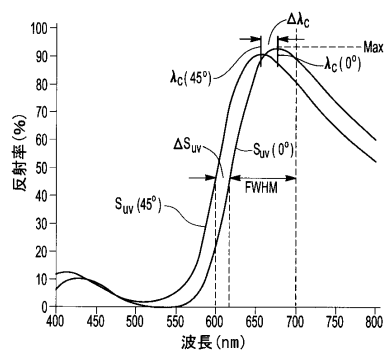


【図 12】



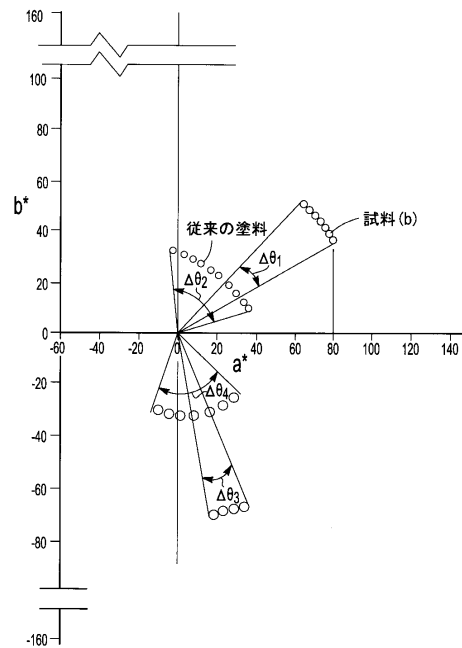
【図 13】

図13



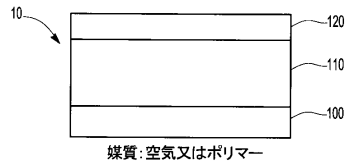
【図 14】

図14



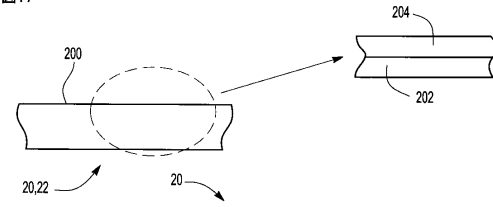
【図 15】

図15



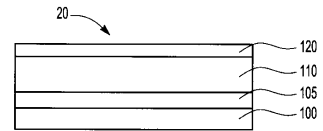
【図 17】

図17



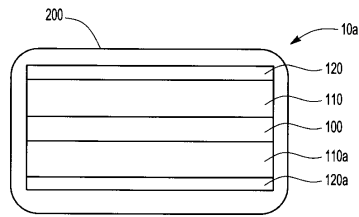
【図 18】

図18



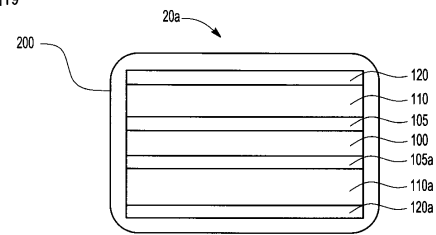
【図 16】

図16



【図 19】

図19



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 B 5/28 (2006.01) G 0 2 B 5/28

(74)代理人 100160543

弁理士 河野上 正晴

(72)発明者 デバシシュ パネルジー

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 0 5 , アナーバー , スプリング ホロー コート 3 1 0 4

(72)発明者 ウ ソンタオ

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 0 3 , アナーバー , アップルリッジ ドライブ 3 0 3 6

(72)発明者 コア ボー

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 9 8 , イプシランティ , ノース ワーウィック コート 8 3
1 3

審査官 仁科 努

(56)参考文献 特開2014-237819(JP, A)
米国特許出願公開第2014/0211303(US, A1)
特表2002-530712(JP, A)
特表平09-508172(JP, A)
特開平07-258579(JP, A)
特表2008-510866(JP, A)
特表2013-518946(JP, A)
特開平07-268241(JP, A)
特表2009-511725(JP, A)
米国特許第05423912(US, A)
特表2005-513207(JP, A)
米国特許第06157489(US, A)
特表2004-510013(JP, A)
特表2004-512394(JP, A)
特表2002-523606(JP, A)
特表平11-504953(JP, A)
特開2002-080749(JP, A)
米国特許第06399228(US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 C 1 / 6 2
C 0 9 C 1 / 6 4
C 0 9 C 1 / 6 6
C 0 9 C 3 / 0 6
G 0 2 B 5 / 2 2
G 0 2 B 5 / 2 8