

發明專利說明書 200305030

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92106036 ※IPC分類：G02B1/10, 5/18

※申請日期：92.3.19

壹、發明名稱

(中文) 彩色繞射顏料及箔片

(英文) CHROMATIC DIFFRACTIVE PIGMENTS AND FOILS

貳、發明人(共6人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 亞伯托 雅葛堤亞

(英文) ALBERTO ARGOITIA

住居所地址：(中文) 美國加州聖塔羅莎市西方圓環 411 號

(英文) 411 OCCIDENTAL CIRCLE, SANTA ROSA, CALIFORNIA, 95401, U.S.A.

國籍：(中文) 委內瑞拉

(英文) VENEZUELA

參、申請人(共1人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 美商菲利克斯產品公司

(英文) FLEX PRODUCTS, INC.

住居所或營業所地址：(中文) 美國加州聖塔羅莎市瑪琳娜路 1402 號

(英文) 1402 MARINER WAY, SANTA ROSA, CALIFORNIA, 95407-7370, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

代表人：(中文) 羅伊 W. 拜

(英文) ROY W. BIE

發明人 2

姓名：(中文) 羅傑 W. 飛利浦斯

(英文) ROGER W. PHILLIPS

住居所地址：(中文) 美國加州聖塔羅莎市傑奎琳大道 466 號

(英文) 466 JACQUELINE DRIVE, SANTA ROSA, CALIFORNIA,
95405, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

發明人 3

姓名：(中文) 麥克 R. 諾菲

(英文) MICHAEL R. NOFI

住居所地址：(中文) 美國加州聖塔羅莎市拉尼尼大道 1916 號 E 室

(英文) 1916 LAZZINI AVENUE, UNIT E, SANTA ROSA, CA 95407,
U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

發明人 4

姓名：(中文) 保羅 G. 康伯斯

(英文) PAUL G. COOMBS

住居所地址：(中文) 美國加州聖塔羅莎市丹佛尚恩區 4733 號

(英文) 4733 DEVONSHIRE PLACE, SANTA ROSA, CALIFORNIA,
95405, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

發明人 5

姓名：(中文) 查爾斯 T. 瑪肯堤斯

(英文) CHARLES T. MARKANTES

住居所地址：(中文) 美國加州聖塔羅莎市史東尼波路 155 號 21 室

(英文) 155 STONY POINT ROAD, #21, SANTA ROSA,
CALIFORNIA, 95401, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

發明人 6

姓名：(中文) 理查 A. 布萊德利 二世

(英文) RICHARD A. BRADLEY, JR.

住居所地址：(中文) 美國加州聖塔羅莎市羅倫斯路 1436 號

(英文) 1436 LAWRENCE WAY, SANTA ROSA, CALIFORNIA,
95401, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 美國；2002 年 04 月 05 日；10/117,307

2. _____

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 美國；2002 年 04 月 05 日；10/117,307

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

(1)

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

技術領域

本發明大致係關於光效應顏料及箔片。更特定言之，本發明係關於於其之表面上可具有各種繞射結構以產生選定光學效應之彩色繞射顏料薄片及箔片。

先前技術

已發展出各種顏料、著色劑、及箔片供各式各樣的用途。舉例來說，繞射顏料被發展使用在諸如製作圖案化表面、及安全裝置的用途中。繞射圖案及壓花由於其之美觀及實用的視覺效果而具有寬廣的實用性。

一種極佳的裝飾效果為由繞射光柵所產生的真珠光視覺效果。此醒目的視覺效果係當光經由自繞射光柵反射而繞射成其之顏色成份時所產生。一般而言，繞射光柵基本上係由材料中之線條或溝槽製成之重複結構，而形成峰形及槽形的結構。當繞射光柵具有在反射性表面上之指定深度之規則隔開的溝槽時，在可見光譜內發生期望的光學效應。

熟知繞射光柵及其類似結構的變色性質，尤其係當將其使用於形成在連續箔片上之全息(holographic)影像時。如前所述之繞射表面的一特徵為其對視覺化用之方向性照明的表現較佳。在主要且充分準直光源下之顏色隨視角或照明角度之連續且快速的變化係由於根據各階繞射光束中之波長之光的角度分散所致。相對地，當使用漫射光源，諸如一般的室內燈光或來自陰暗天空之光線於照明繞

射著色劑或影像時，其並不會顯露甚多包含於繞射著色劑或影像中之視覺訊息，且典型上所看到的僅係來自壓花表面的彩色或非彩色反射。

已嘗試經由將透明媒劑中之繞射顆粒的小碎片分散於不規則的印刷表面上，而利用由此種裝置所產生的光學效應。此等研究工作包括提供可見光之分散，以致觀看者視相對於繞射表面或照明形體之觀看者方向而察覺到不同顏色之各式各樣的繞射結構。然而，迄今為止所產生之各結構有其限制，諸如對於許多用途美觀性不佳的閃亮外觀。

舉例來說，加州洛杉磯市的 Spectratek Technologies Inc. 生產一種相當大的繞射薄片，其會產生視照明或觀看方向而產生不同顏色的顆粒。然而，薄片的大尺寸亦會促成明顯的閃光或「閃亮」外觀。厚的薄片亦傾向於以高角度堆積在彼此上方，而造成彩度損耗及成為閃爍光的顏色變化。此種薄片說明於美國專利第 6,242,510 號中，其說明：「稜柱小板 18 在許多角度下反射光的獨特能力隨觀看者位置之線條的改變而呈現持續變化的影像。可將整體的效果最佳地描述為類似於晶體之輻射閃光、碎玻璃或甚至星光閃爍之無數小而明亮的反射」（第 5 欄，56-62 行）。

Spectratek 之文獻中說明此等顆粒具有 50 乘 50 微米之最小尺寸。由於此相當大的尺寸，因而其有可被看見為個別顆粒的傾向。另外，由於薄片厚度為約 12 微米，因而 50 微米顆粒僅具有約 4:1 之長徑比 (aspect ratio)，且即使係相當大

之100微米顆粒亦僅具有約8:1之長徑比，因此其無法相對於彼此及相對於基材共同定向。儘管知曉在許多的上漆及印刷方法中需要小於50微米之顆粒，但在商業上並無法取得顆粒大小的減小或長徑比的增加(即大於約8:1)。分析此等商業薄片顯示其包含受塑膠膜之厚層保護的金屬箔。金屬層形成繞射結構，其包含在相當於每毫米約1,700至1,800根線條(線/毫米)之間隔與約140奈米(nm)之波動深度下的線性波動。

在特定的應用中，可於繞射光柵之連續箔片形態中達成之顏色的連續變化較迄今為止利用以薄片為主之顏料所達成者更佳。製造其上具有繞射光柵之顆粒的習知結構及方法使此等顆粒並不適用於獲致可利用箔片結構所達到的光學特徵。迄今為止，修改一個結構參數雖然可能有利於光學性能，但其卻無可避免地會對另一重要特性有不利影響。當顆粒大時，錯誤定向會導致閃光效果。當顆粒小且未良好定向時，多種顏色不再明顯，而係傾向於在外觀上混雜在一起。因此，即使係在高度準直的照明下，觀看者亦會察覺到不明顯的顏色範圍，而非連續箔片之明亮的明顯顏色特徵。

在頒予Lee之美國專利第5,912,767號(以下稱為「Lee」)中說明一種提供更均勻顏色(諸如色移安全墨水所需者)的嘗試。Lee揭示需要具有圓形配置之繞射特徵之顆粒，與頻率在1,600至2,000線/毫米之間之溝槽(溝槽寬度為0.4至0.6微米)，以得到均勻的外觀。在一較佳具體實施例

中，*Lee*揭示改良顏色外觀均勻度之一種方法係調整溝槽間隔相對於距各顆粒之中心的距離。然而，圓形光柵結構由於有效線條的數目有限因而可能僅有非常低的亮度，其相較於具有簡單線性光柵型結構之相同尺寸的顆粒僅呈現非常小之20微米顆粒的分區。此外，*Lee*並未教示顆粒厚度或溝槽深度及可能提供發展製造此種複雜顆粒之有效率或經濟方法之動機之性能的定量。

頒予 Kimoto 等人之美國專利第 6,112,388 號（以下稱為「*Kimoto*」）教示使用無機介電層於保護及強化金屬箔。Kimoto 需要 1 微米之相當厚的介電層，以致最終顆粒厚度係在約 2.5 及 3 微米之間。由於期望的顆粒大小為 25 至 45 微米，因而此會導致在約 10:1 至 22:1 之間之長徑比。在此一長徑比之下端，有顆粒相對於經塗布或印刷物件之表面錯誤定向的較大趨勢，其與相當大的厚度結合而產生較粗糙的外表面。較粗糙的表面會損傷外觀，且其於許多應用，諸如汽車塗料中特別有問題。雖然較厚的表面光澤塗料可部分遮蓋糙度，但其會提高成本及製造循環時間。提高顆粒大小以改良長徑比將會使得此等顆粒太大而不適合噴漆應用，且會提高可觀察得的閃光效果。雖然此等顆粒可能經得起其他的上漆或印刷方法，但由於金屬層之厚度並不足以提高無機材料之破裂韌性，因而此顆粒高度易碎且相當脆。因此，在所得之產物中可能無法得到較高長徑比的效益。

將金屬薄片壓花係製造繞射顆粒的一種習知方式。然

而，將此等薄片塑性變形以得到永久波動高度之需求會產生不具有產生明亮明顯顏色之必需光學特性的顆粒。舉例來說，頒予 Kato 等人之美國專利第 6,168,100 號（以下稱為「Kato」）揭示將金屬薄片壓花成繞射性凹凸圖案之方法。Kato 之圖 7 描繪具有經測得為約 1,300 線/毫米之溝槽頻率與約 800 奈米深度之薄片的實際顯微照片。薄片呈現波紋，其中金屬層之實際厚度（其經建議在 0.4 至 1 微米之範圍內）低於溝槽深度。由於光學性能需要穩定的表面微結構，因而壓花程序必需將金屬箔片塑性變形，而會相對於箔片厚度產生顯著的溝槽深度。雖然由於溝槽的強化效果而可預期所得之波紋結構在橫越溝槽方向保持平坦，但薄片在溝槽之方向中看來亦具有明顯的曲率。

同樣地，頒予 Miekka 等人之美國專利第 5,549,774 及 5,629,068 號揭示經由在壓花金屬葉上塗布墨水，諸如金屬薄片墨水、金屬效應墨水、或具有由光學堆疊形成之顏料之墨水，而增進著色劑之光學效應的方法。此等專利建議此種壓花金屬葉顏料應具有在 10 至 50 微米之間之顆粒大小，以與上漆或印刷技術相容。其揭示在具有正弦形狀之線性溝槽之情況中之繞射特徵的頻率為大於約 600 線/毫米，且深度應低於約 500 奈米。

頒予 Miekka 等人之美國專利第 5,672,410、5,624,076、6,068,691、及 5,650,248 號揭示一種形成具有 10 至 50 奈米之金屬厚度之明亮壓花薄金屬顆粒之方法。其係經由利用鋁將壓花釋離表面金屬化而達成。此等專利建議繞射特徵之

頻率應在 500 至 1,100 線 / 毫米之間，且可使用相同的方法於製造具有對應於壓花載體薄膜或基材之結構的多層薄膜光學堆疊。然而，由於壓花技術會導致不期望的薄片變形（彎曲或偏離平坦）及 / 或破裂，因而減小顆粒之角度解析度以及整體亮度，因而其對薄的薄片存在限制。

總而言之，習知之技術教示製造具有當經還原及塗布至物體表面時總體產生一些顏色分散之繞射光柵型結構之顆粒的各種方式。雖然習知之繞射微結構根據波長而產生可見光之特性角度分散，但顆粒微結構及微機構之其他態樣偏好此等具有較不期望之閃亮或閃爍外觀之顆粒的組合。此顯示於經印刷或漆上習知顆粒之物件的最終外觀中。此種經印刷或上漆之物件具有明顯受限於顆粒之大小、厚度及脆弱性的外觀。

發明內容

本發明將繞射效應與薄膜干涉效應技術結合在一起，而產生迄今為止從所未見的新穎顏色效果。此外，由此等結合技術製備得有用於墨水、漆、塗料、及化粧品配方，以及擠塑塑膠之層狀薄片。由於在漫射光狀態中，當視角增加時，顏色自高波長移動至低波長，因而顏色效果獨特。然而，在高度方向性的照明狀態中（例如，日光），當視角增加時，顏色係在自低波長至高波長的相反方向中移動。在具結合照明條件的一些情況中，由於可同時看到兩種物理色移現象（即繞射及薄膜干涉效應），因而顏色以不尋常的方式移動。

更特定言之，本發明係關於彩色(即有色)多層繞射顏料薄片及箔片，以及加入此顏料薄片之繞射組合物。繞射顏料薄片及箔片於其上具有繞射結構，諸如繞射光柵圖案或全息影像圖案，其係由其上形成薄片或箔片之具有繞射結構之下方基材複製得。可於繞射顏料薄片及箔片上形成各種繞射結構，以產生選定的光學效應。

尤其，可將繞射顏料薄片及箔片製造成具有特定的繞射表面微結構以及提供增進光學效應的物理及微機械特質。視期望的光學效應而選擇適當的光柵微結構，以產生具有最佳繞射效應的薄片及箔片。此種光學效應係由繞射及反射光學之正確組合所產生，以產生，例如，當觀看者改變位置時變化及閃耀之強烈引人注意的光學效應。

在漫射光中，對本發明之薄片及箔片所觀察得之顏色係由經吸收的固有顏色，或來自光學薄膜干涉作用來自光學可變效果的顏色所主宰。在存在點光源(例如，太陽)的情況下，觀察得之顏色係在漫射照明(背景顏色)及繞射光下之光學效應的組合。

在各種具體實施例中，當將繞射組合物或箔片塗布至物體時，在一或多個背景顏色上以視覺察覺得光學繞射效應。舉例來說，可由繞射組合物或箔片展現色移背景。此種色移產生在第一視角下之第一背景顏色，及在第二視角下之不同於第一背景顏色的第二背景顏色。繞射組合物或箔片亦產生在第一及第二背景顏色上之光學繞射效應。

可將繞射顏料薄片形成為具有在反射芯層之相對側上

之對稱堆疊塗層結構，在反射層之一側上之不對稱堆疊塗層結構，或可將其形成為具有一或多個環繞反射芯層的包封塗層。可將繞射顏料薄片分散至液體介質諸如漆或墨水中，以產生繞射組合物，接著再將其塗布至各種物體。可將箔片層合至各種物體，或可將其形成於載體基材上。可將繞射組合物及箔片塗布至各種物體，以增添獨特的裝飾特徵以及可以視覺察覺及不可以視覺察覺的安全特徵。

本發明之此等及其他特徵將可由以下之說明及隨附之申請專利範圍而更加明白，或可經由實行本發明而熟習。

實施方式

本發明係關於彩色繞射顏料薄片及箔片，以及加入此顏料薄片之繞射組合物。此處所使用之術語「彩色」係指由顏料薄片或箔片所產生之顏色或彩度的強度。本發明之薄片及箔片的背景顏色可為色移，或可為非色移的單色。

此處所使用之術語「非色移」指示顏料及箔片具有與觀看者之位置無關之天性固定的背景顏色。此種顏料及箔片可為多層干涉顏料，其中背景顏色係由干涉效應所產生，或可為具有固有顏色的非干涉顏料及箔片。

可使用本發明之繞射顏料薄片及箔片於使產品增添獨特的裝飾特徵，以及使各種物體增加可以視覺察覺及不可以視覺察覺的安全特徵。繞射顏料薄片及箔片於其上具有繞射結構，諸如繞射光柵圖案或全息影像圖案，其係由其上形成薄片或箔片之具有繞射結構之下方基材複製得。可於繞射顏料薄片及箔片上形成各種繞射結構，以產生選定

的光學效應。

在選擇獲致一或多種期望背景顏色的設計中，應考慮當視角增加時，由干涉反射光學而得之色移係自較高波長移動至較短波長。相對地，當視角增加時，由繞射光學而得之顏色變化係自較短波長移動至較高波長。當此等光學現象結合時，其產生當視角改變時之一些混合有色光束的不尋常狀態。可調整此等狀態以產生新穎的光學效應。因此，當將繞射光學加入至顏料薄片或箔片中時，由干涉塗料所提供之背景顏色效果與可由繞射結構而得之許多不同繞射效應結合的廣大選擇產生獨特的顏色領域。另外，將繞射結構與干涉塗料結合產生即使係在高視角下亦可維持高彩度的光學效應。

在一些具體實施例中，當將隨視角改變而產生色移之干涉顏料與產生自所有視角皆具強烈可觀看性之珍珠光色移效應之繞射表面結合時，製得色移繞射顏料。此種結構具有色移及繞射效應僅可於焦點光，諸如直照日光中經視覺察覺的額外特徵。在漫射光中，來自不同角度的各階繞射互相抵銷，並產生單一之可經視覺察覺的顏色。

本發明之薄片及箔片的非色移或色移背景顏色可由具有選擇性或非選擇性、單一或結合光學性質諸如吸收、發射、反射、散射、螢光等等之有機或無機層的任何組合而得。在干涉非色移及色移多層結構之間的結構差異係視選擇材料及期望顏色而異，但其典型的特徵在於在多層結構內之介電材料之厚度及折射率的差異。舉例來說，如論述

於 Bradley, Jr. 等人之美國專利第 6,243,204 B1 號 (將其以引用的方式併入本文中)，具有在選定設計波長下之光學厚度之具大於約 1.65 之折射率之介電材料典型上產生非色移或輕微色移的結構。具有低四分之一波值 (即約 1-2 QW) 之光學厚度之具約 2 以上之折射率之介電材料典型上產生低色移或完全無色移。具有在選定設計波長下之光學厚度之具約 1.65 以下之折射率之介電材料典型上產生當入射光之角度或視角改變時，展現在兩不同背景顏色之間之離散色移的色移結構。

視期望的光學效應而定，選擇適當的光柵微結構，以製造具有期望最佳繞射效應之繞射薄片及箔片。舉例來說，顏料薄片或箔片可包括較高頻率的繞射光柵微結構，諸如每毫米具有大於約 1100 個光柵線條 (線/毫米) 之繞射光柵圖案，以產生範圍寬廣的光學效應。此一繞射光柵圖案可具有至少約 100 奈米的光柵深度。

在本發明的一些具體實施例中，繞射薄片及箔片提供強烈引人注意的光學效應，由繞射及反射光學之正確組合所產生之光學效應隨觀看者之改變位置而變化及閃耀。此種引人注意的光學效應包括真珠光效果及視需要色移的效果，且可使用其於產生裝飾特徵以及可經視覺察覺的安全特徵。

在本發明的另一具體實施例中，可於繞射顏料薄片或箔片中提供隱蔽的安全特徵。在此種具體實施例中，繞射效應僅可於可見波長範圍外，諸如於紫外 (UV) 或紅外 (IR) 波

長範圍中察覺。此隱蔽特徵係經由使用僅於UV或IR波長範圍中優先產生繞射效應的光柵所產生。舉例來說，在正入射下，具低於約500線/毫米之光柵頻率之薄片產生無法在可見光譜中由人眼察覺的繞射效應，但其在約800奈米至約1600奈米之波長範圍內顯現繞射效應，而可由分析儀器讀取。因此，可將習知之IR偵測裝置構造成可快速且準確地偵測此種繞射薄片之存在，然而未經儀器輔助的人眼則無法偵測繞射結構的存在。

可將本發明之薄片形成為具有約500奈米至約6微米(6,000奈米)之物理厚度，以約800奈米至約1400奈米(1.4微米)較佳。雖然本發明之薄片並非均勻形狀，但薄片可具有約50微米以下之平均顆粒大小或穿越其之主要表面的「寬度」，及以約25微米以下較佳。本發明之薄片寬度對薄片厚度的長徑比係至少約10:1，以至少約25:1較佳。

可將本發明之繞射箔片形成為具有約12.5微米至約200微米之物理厚度，及以約12.5微米至約50微米較佳。

薄片及箔片上之繞射結構的線條頻率係大於約1,200線/毫米較佳，以致當在正入射直至距正入射至少約60度下照明時，對應於在第一階或較高階繞射光束中之可見波長範圍的光與較高階繞射光束中之相同波長範圍實質上地於角度上分開。另外，繞射結構振幅(其在光柵中係為溝槽深度)係使零階繞射光束的強度實質上受到抑制，以致較高階光束之強度在期望的波長範圍及/或入射角度上獲得增進。

因此，在本發明之一具體實施例中，繞射結構係具有至少約 1,400 線 / 毫米之頻率及大於約 140 奈米之溝槽深度的線性刻紋 (即鋸齒形狀) 光柵。在本發明之另一具體實施例中，繞射結構係具有至少約 2,000 線 / 毫米之頻率及大於約 140 奈米之溝槽深度的線性正弦光柵。

在此種情況下，在薄片之最佳長徑比及顆粒大小下之高反射性及挺度係經由將多個薄膜層沈積在具有包括可釋離中間塗層之結構化表面的基材上，以致適當尺寸的薄片自基材表面剝落並複製其形狀而得較佳。本發明之繞射薄片及箔片可使用習知之薄膜沈積技術形成，其係在形成薄塗層結構之技藝中所熟知。此種薄膜沈積技術之非限制性的例子包括物理蒸氣沈積 (PVD)、化學蒸氣沈積 (CVD)、其之電漿增進 (PE) 變形諸如 PECVD 或下游 PECVD、濺鍍、電解沈積、及其他可導致離散及均勻薄膜層之形成的類似沈積方法。物理及化學蒸氣沈積方法提供光滑、凹凸變化基材的適當複製，而不會招致不期望的表面糙度。

在一些具體實施例中，將繞射顏料薄片製造成具有特定的繞射表面微結構，以及提供增進的光學效應且克服先前習知之繞射顏料之缺失的物理及微機械特質。在習知之繞射顆粒顏料中，反射顏色對觀看及照明條件高度敏感，以致繞射顆粒先前必需具有以下之互相排斥的特定：1) 小顆粒大小，挺度及高長徑比，以有利於所有顆粒之實質上平行於經塗布物件之表面共同定向，或其他較佳的定向；2) 角度範圍及 / 或特性顏色之強度的限制；及 3) 增進反射顏

(13)

色之亮度，以克服由小顆粒大小所造成的天性減低。當其他特性經最適化時，本發明之薄片上的簡單線性光柵結構提供較於先前技藝所建議之光柵結構之更為複雜之變化，諸如同心或空間波動光柵大的亮度。

因此，繞射顆粒包括具有至少一含繞射結構(諸如高度之空間波動(相對於由小板或薄片之主軸所界定之參考平面))之高度反射性層之硬質小板或薄片狀顆粒較佳。薄片由於反射層、硬質透明面塗層或硬質中心層之機械性質而實質上為硬質。

雖然此處大部分的論述係關於繞射光柵，但熟悉技藝人士當明瞭全習影像圖案可取代許多具體實施例中之光柵。

繞射光柵設計技術

在本發明之一態樣中，提供利用繞射光柵技術於選擇製造具期望繞射性質之薄片或箔片之適當微結構的設計技術。在此技術中，可利用習知之光學軟體模擬各種光柵形狀，以抑制及/或控制鏡面反射強度及繞射階之空間位置，而得最佳的光柵設計。可選擇各種光柵形狀於模擬，其諸如三角形對稱、三角形刻紋、具不同平頂尺寸之方形波、及具不同溝槽頻率及深度分佈之正弦光柵。接著可使用模擬結果於選擇用於沈積塗層之光柵基材，而形成如稍後說明之顏料及箔片。將特定的模擬結果記述於以下的實施例段落中。

繞射光柵理論指示可將零階及連續階之效率最適化，因而可製造具有期望光學性質的光柵薄片或箔片。此等薄片

或箔片具有可視最終期望光學效應而調整的繞射光學性質。由於傳統顏料之顏色在高視角下強烈地褪色，因而除了傳統顏料之結合的折射、反射、吸收、及其類似光學性質之外，可引入繞射效應。結果，繞射顏料即使係在高視角下亦將產生強的繞射光束。

圖 1 及 2 係習知之繞射光柵 10 之操作的概略描述，其顯示多色光(白光)分離(繞射)成其之成份波長(彩虹)。如圖 1 所說明，在非正交於表面之角度下入射於光柵表面上之光產生零階或鏡面反射(其係鏡效應顏色)。繞射光柵 10 產生環繞零階反射的第一階繞射(-1st階及 1st階)。同樣地，在較第一階繞射高之角度下產生第二階繞射。

圖 2 進一步說明由入射於繞射表面上之光所產生的顏色效應。在此情況，入射光係正交於光柵。在環繞鏡面反射的不同角度下產生對應於彩虹顏色的第一階顏色。

對於一組獨特的分散角度及對於在光柵波峰之間的一定間隔「d」，來自光柵之各刻面的繞射光係與自任何其他刻面繞射之光同相，因此其建設性地結合，如方程式 1 所說明：

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

其中 $G=1/d$ 係溝槽密度或節距， α 係在入射光與正交於光柵之間的角度， β 係在繞射光束與正交於光柵之間的角度，及 m 係稱為繞射階的整數。對於 $m=0$ ， $\beta = -\alpha$ 對於所有波長(λ)，及光柵作為反射鏡，且波長未彼此分離。此稱為鏡面反射或零階。

角度分散係在波長 λ 及 $\lambda+\partial\lambda$ 之間之 m 階之光譜之角度散佈 $\partial\beta$ 的量度。其經定義為 $\partial\beta/\partial\lambda=m/d\cos\beta$ ，且指示溝槽之間的間隔愈近(較高頻率)，則角度分散愈強。換言之，波長之間的角度分離對一定的 m 階隨較高的溝槽頻率而增加。

對於一定的光柵頻率，各連續階較寬(較強的角度分散)，然而，對於較低頻率光柵將會發生光譜的重疊。此亦會導致階之間的標的角度分散。溝槽之間的間隔愈近，則繞射階將更分離。換言之，光柵之溝槽之間的間隔決定階的分離。

較大尺寸顆粒上之光柵由於在顆粒上存在多個光柵線條，因而其將可改良各個階的鮮明度，而產生較佳的解析力。解析力 R 係光柵分離相鄰光譜線之能力的量度。對於平面繞射光柵，解析力表示為 $R=mN$ ，其中 m 係繞射階及 N 係在光柵表面上照明之溝槽的總數。以 Nd 取代方程式1中之 Gm ，可得到更有意義的表示式：

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

其中量 Nd 即係光柵寬度(W)。如方程式2所表示， R 並非明確地視階或溝槽數而定；此等參數係包含在光柵寬度及入射和繞射之角度內。則最大可達成的解析力為 $R_{\max}=2W/\lambda$ 。達到理論解析力的程度亦係視光柵表面的光學品質而定。一般而言，據認為平面光柵之大於 $\lambda/10$ 之任何的偏離平坦度將會造成解析力的損失。

P-偏光作用或TE偏振光係光平行於光柵溝槽偏振，而S-

偏光作用或TM偏振光係垂直於光柵溝槽偏振。

方程式1可應用於入射及繞射光線垂直於溝槽的情況(如一般設置於光譜儀器中且稱為平面內繞射)。如入射光並非垂直於溝槽，則方程式1必須修改為：

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

其中 ε 係在入射光徑與在光柵中心垂直於溝槽之平面之間的角度。對於 ε 不同於零之形體(光柵之方位角旋轉)，繞射光譜係位在圓錐上而非在平面內，因此將此種情況稱為圓錐繞射。此外，對於一定的光柵頻率，溝槽深度決定各個階之相對強度。

可將先前關於繞射光柵理論之要點使用於模擬及設計用於製造本發明之薄片及箔片之適當的繞射光柵結構。舉例來說，解析力的定義指示在繞射薄片的情況中，較小的薄片顆粒可能需要較高的溝槽頻率。此外，降低零階效應及提高第一階之強度可達成繞射效應的增進，而連續階之光譜的重疊則會造成繞射光之視覺繞射效應的損失(彩度的損失)。

此外，如光柵對垂直於基材平面之軸方位角旋轉，則將會出現環繞鏡面反射(零階)之繞射階的圓錐。在大多數以薄片為主之顏料的應用中，漆或墨水介質包括隨意定向之小方位角顏料薄片的全體。在具有繞射光柵微結構之薄片的情況中，薄片尺寸及隨意定向係全體之光學性能的強烈因素。因此，在顏料介質諸如漆或墨水內之隨意方位角定向的繞射顏料薄片產生不存在於非繞射薄片中之繞射光

的環。

此外，光柵於反射中亦如同於透射中地作用。因此，當將繞射結構重疊於其上時，在光學可變或色移堆疊中將產生複雜的光徑。由此所產生之光學效應係薄膜干涉及繞射干涉效應的組合。

如先前所說明，相對於光柵之入射能量(效率)之能量的量值係成溝槽頻率、形狀、及深度之函數而改變。結果，可透過模擬將光柵對特定的波長最適化。因此，可選擇具有指定線條頻率、溝槽形狀、及溝槽深度之用於形成本發明之薄片及箔片的適當繞射光柵結構，以致對特定的顏色特性將光柵最適化。光柵頻率及深度係基於概述於上之方程式及考量而對特殊的光柵作決定。

在本發明之一些具體實施例中，利用具有頻率自約1000至約4000光柵線/毫米，以自約1400至約3500光柵線/毫米較佳，及自約1400至約2000光柵線/毫米更佳之繞射光柵圖案的光柵結構。此外，光柵可具有約20奈米至約300奈米，及以自約100奈米至約250奈米較佳之溝槽深度。

可對使用於本發明之光柵結構選擇各種形狀的光柵，其諸如三角形對稱光柵、三角形刻紋光柵、方形波光柵、正弦光柵等等。或者，光柵可為具有垂直或不垂直相交溝槽之交叉光柵，其同時在不同平面中在各種角度下產生多個繞射圖案。

關於適當光柵結構之選擇的額外細節揭示於2001年7月31日提出申請之共同申請中之美國專利申請案序號

09/919,346，將其之揭示內容以引用的方式併入本文中。

現參照圖式，其中以類似的元件符號指示類似的結構，圖式僅顯示瞭解本發明所需之結構。圖3係可使用於形成根據本發明之繞射顏料薄片及箔片之於其之上表面上具有繞射結構22之基料或箔片繞射光柵20的概略描繪。光柵線條頻率及深度可基於先前所說明之方程式及考量而對所利用的特殊光柵作決定。舉例來說，可使用繞射光柵，以致形成之薄片或箔片將於其上具有繞射結構，且節距及振幅經選擇成使零階繞射光束之強度減低，以提高至少一較高階繞射光束之強度及色反差。在一具體實施例中，繞射結構具有至少約1,400線/毫米之節距及至少約100奈米之由表面深度之改變所提供的振幅波動。在再一具體實施例中，繞射結構可為約3,000線/毫米以下，及表面深度之改變可為約220奈米以下。

將多層塗層24形成於光柵20之上表面上(諸如利用習知之沈積技術)，以致將繞射結構22複製於形成薄膜結構之塗層24中。如圖所說明，塗層24複製光柵20之表面形態，以致在塗層24之相對表面26上存在光柵波峰及溝。當使用塗層24之薄膜結構於形成薄片時，接著將塗層24弄破並自光柵20移除，諸如經由溶解於溶劑中或經由釋離層，而形成複數個繞射顏料薄片。繞射結構經形成於顏料薄片之一或兩個主要表面的至少一部分上。當使用塗層24之薄膜結構於形成箔片時，可將薄膜結構塗布至非釋離的繞射光柵基材。

塗層 24 一般包括一反射層及一或多層具有較反射層之反射材料實質上更高之彈性模數的不同材料，其使繞射顏料薄片之挺度提高。舉例來說，可將介電層形成於反射層之一或兩個主要表面上。介電層可包括實質上透明的介電材料。可將額外的層，諸如吸收層，形成於介電層上。

當入射光正交於薄片或箔片，以致在第一及第二階繞射光束內在自約 400 奈米至約 800 奈米之波長沒有角度重疊時，薄片或箔片上之繞射結構可產生第一及第二階繞射光束之角度分離。繞射結構之特徵亦可在於在正入射下之至少約 0.25 之零階強度對第一階強度之比及至少約 30 度之在零階及第一階繞射或反射光束之間的角度分離。

薄片或箔片上之繞射結構可為具至少約 1,400 線/毫米及至少約 100 奈米之光柵深度的繞射光柵圖案。繞射光柵圖案可具有自約 1400 至約 3500 線/毫米，與自約 100 奈米至約 300 奈米之光柵深度較佳。繞射光柵圖案可具有自約 1400 至約 2000 線/毫米，與自約 140 奈米至約 220 奈米之光柵深度更佳。

所利用之基料或箔片光柵可自各種商業來源取得。此外，基料或箔片光柵可由經由將薄膜表面熱軟化，然後再使薄膜通過於經軟化之表面上產生繞射光柵或全習影像之壓花輥進行壓花之熱塑性薄膜製得。以此方式，可形成其上具有繞射光柵或全習影像之有效無限長度之片材。或者，基料或箔片上之繞射結構可經由使經塗布 UV 可固化聚合物，諸如聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 之塑膠膜之捲

筒，通過一組UV透明輥，藉此輥子將繞射表面設定至UV可固化聚合物中，及藉由通過UV透明輥之UV光使聚合物固化而製得。於基材上形成壓花表面之其他方法揭示於頒予Miecka等人之美國專利第5,549,774號中，將其以引用的方式併入本文中。

繞射顏料薄片

圖4描繪非色移繞射薄片30之塗層結構，其係由僅經由吸收或經由干涉而具有固有顏色之多層塗層製得。薄片30可具有大致對稱之薄膜結構的三層設計，包括中心反射層32及在反射層32之相對主要表面上但不在反射層之至少一側面上之相對介電層34及36。或者，可以兩層設計形成薄片30，其包括反射層32及介電層34或36之其中一者。介電層提供薄片30增加的剛性及耐用性。在此具體實施例中，薄片之非色移背景顏色係由干涉效應所提供，且薄片將由於在其之表面上的繞射結構而顯現繞射效應。薄片30之繞射結構的光柵頻率及深度可如前所述而決定及形成。

反射層32包括反射性材料諸如各種金屬或金屬合金較佳(由於其之高反射性及容易使用)，雖然亦可使用非金屬反射性材料。適當金屬材料之非限制性例子包括鋁、銀、銅、金、鉑、錫、鈦、鈹、鎳、鈷、銻、鈮、鉻、及其之化合物、組合或合金。適當反射性合金及化合物之例子包括青銅、黃銅、氮化鈦等等，以及以上所列之金屬的合金諸如銀-鈹。反射層32包括具有固有顏色之反射性材料諸如銅、金、銀-銅合金、黃銅、青銅、氮化鈦、及其之化

合物、組合或合金較佳。

介電層 34 及 36 可包含各種介電材料，諸如具有大於約 1.3 之折射率的材料。舉例來說，介電層 34 及 36 可包含具有大於約 1.65，及以大於約 2 較佳之「高」折射率之介電材料。適當高折射率介電材料之非限制性例子包括硫化鋅 (ZnS)、氧化鋅 (ZnO)、氧化鋯 (ZrO_2)、二氧化鈦 (TiO_2)、似鑽石碳、氧化銦 (In_2O_3)、銦錫氧化物 (ITO)、五氧化鉭 (Ta_2O_5)、氧化鈰 (CeO_2)、氧化釔 (Y_2O_3)、氧化鎔 (Eu_2O_3)、鐵之氧化物諸如氧化 (II) 二鐵 (III) (Fe_3O_4) 及氧化鐵 (Fe_2O_3)、氮化鈦 (HfN)、碳化鈦 (HfC)、氧化鈦 (HfO_2)、氧化釧 (La_2O_3)、氧化鎂 (MgO)、氧化釷 (Nd_2O_3)、氧化鐳 (Pr_6O_{11})、氧化釷 (Sm_2O_3)、三氧化銻 (Sb_2O_3)、矽、一氧化矽 (SiO)、三氧化硒 (Se_2O_3)、氧化錫 (SnO_2)、三氧化鎢 (WO_3)、其之組合等等。其他適當的高折射率介電材料包括諸如說明於頒予 Coombs 等人之美國專利第 5,989,626 號中之混合氧化物，將其之揭示內容以引用的方式併入本文中。當將美國專利第 5,989,626 號之材料使用作為介電層時，其最常經氧化成其之化學計量狀態諸如 $ZrTiO_4$ 。此種混合氧化物之非限制性例子包括氧化鋯鈦、氧化鈦鈦、其之組合等等。

另外，可使用具「低」折射率之介電材料，諸如具約 1.65 以下之折射率之材料。適當之低折射率介電材料的非限制性例子包括二氧化矽 (SiO_2)、氧化鋁 (Al_2O_3)、金屬氟化物諸如氟化鎂 (MgF_2)、氟化鋁 (AlF_3)、氟化鈰 (CeF_3)、氟化釧 (LaF_3)、氟化鈉鋁 (例如， Na_3AlF_6 或 $Na_5Al_3F_{14}$)、氟化鈦

(NdF_3)、氟化釤(SmF_3)、氟化鋇(BaF_2)、氟化鈣(CaF_2)、氟化鋰(LiF)、其之組合、或任何其他具約1.65以下之折射率的低折射率材料。舉例來說，可將有機單體及聚合物利用作為低折射率材料，其包括二烯或烯類諸如丙烯酸酯(例如，甲基丙烯酸酯)、全氟烯、聚四氟乙烯(鐵氟龍(Teflon))、氟化乙烯丙烯(FEP)、其之組合等等。

應明瞭數種以上所列的介電材料典型上係以非化學計量形式存在，其通常係視用於將介電材料沈積為塗層的特定方法而定，且以上所列之化合物名係指示近似的化學計量。舉例來說，一氧化矽及二氧化矽分別具有標稱的1:1及1:2矽：氧比，但特殊介電塗層之實際矽：氧比與此等標稱值稍有差異。此種非化學計量的介電材料亦係在本發明之範圍內。

反射層32可具有自約10奈米至約200奈米之物理厚度。若需要不透明性，則反射層32可具有自約40奈米至約200奈米之物理厚度，及以自約80奈米至約160奈米較佳。然而，應明瞭若需要，可設置半不透明的反射層。典型上，反射性金屬層在大約35-40奈米下成為不透明。因此，當需要半不透明性時，反射層可具有低於約50奈米之物理厚度，及以低於約40奈米較佳。舉例來說，可有效地利用10奈米厚度，以提供半不透明的反射層。

介電層34及36各可具有約10微米以下之物理厚度，以約5微米以下較佳，及約3微米以下更佳，諸如自約200奈米至約600奈米，及以自約250奈米至約450奈米較佳。薄片30

之總厚度係低於約 1500 奈米，以低於約 1,400 奈米較佳，及自約 500 奈米至約 900 奈米更佳。

在製造複數個相當於薄片 30 之繞射薄片的方法中，根據期望的兩層或三層薄片設計以連續方式將介電層及反射層沈積於基料或箔片光柵上，而形成具有薄膜結構之多層塗層。接著將此薄膜結構弄破，及自光柵移除，而形成複數個繞射顏料薄片。

圖 5 描繪根據本發明之另一具體實施例之繞射薄片 40 的塗層結構。薄片 40 具有以一相連介電層 42 實質上環繞及包封中心反射層 44 之兩層設計。薄片 40 之介電層及反射層可包括與先前之薄片 30 中之相對層所說明者相同的材料，且可具有相同的厚度。薄片 40 之繞射結構的光柵頻率及深度可如前所述而決定及形成。

在製造複數個相當於薄片 40 之繞射薄片的方法中，將一或多個包括至少一反射層之薄膜層沈積於基料或箔片光柵上，而形成繞射薄膜結構，接著將其弄破，及自光柵移除，而形成複數個對應於反射層 44 之繞射顏料前薄片。若需要，可進一步經由研磨而將前薄片弄碎。接著於包封方法中將前薄片塗布介電層 42，而形成複數個繞射顏料薄片。當使用包封方法時，當明瞭包封層係包含一材料，且在薄片結構周圍實質上具有相同厚度之連續層。

現參照圖 6A，其描繪根據本發明之另一具體實施例的色移繞射顏料薄片 50。薄片 50 具有在反射層 52 之相對側上具有塗層之大致對稱的多層薄膜結構。如圖所說明，第一及

第二介電層 54a、54b 覆蓋反射層 52 之相對側，及第一及第二吸收層 56a、56b 分別覆蓋第一及第二介電層 54a、54b。繞射光柵結構 58 經複製於薄片 50 的所有層中。繞射光柵結構 58 之光柵頻率及深度可如前所述而決定及形成。

顏料薄片 50 之塗層設計與繞射光柵結構結合產生可於其上觀察到繞射光學效應的色移背景顏色。舉例來說，可將薄片 50 之介電層形成為具有在選定設計波長下之光學厚度，以致當將包括複數個相當於薄片 50 之薄片的顏料組合物塗布至物體時，其在色移背景上展現真珠光繞射效應。

薄片 50 之反射層 52 可包括各種反射性材料，諸如先前關於薄片 30 之反射層 32 而論述之材料。可將反射層 52 形成為具有自約 40 奈米至約 200 奈米之適當的物理厚度，及以自約 40 奈米至約 160 奈米較佳。或者，反射層可為部分透明（即半不透明），以致其之物理厚度係在自約 10 奈米至約 40 奈米之範圍內。

介電層 54a、54b 作為薄片 50 之薄膜堆疊結構中的隔離物。此等層係經形成為具有有效光學厚度，以賦予干涉顏色及期望的色移性質。介電層可視需要為透明，或可為選擇性吸收，以促進顏料的顏色效應。光學厚度係經定義為乘積 ηd 之熟知的光學參數，其中 η 係層之折射率及 d 係層之物理厚度。典型上，層之光學厚度係以四分之一波光學厚度表示，其等於 $4\eta d/\lambda$ ，其中 λ 係發生 QWOT 條件之波長。介電層之光學厚度在選定的設計波長下可自約 2 QWOT 至約

9 QWOT，及以自約2 QWOT至約6 QWOT較佳，其係視期望的色移而定。介電層典型上具有自約60奈米至約1000奈米之物理厚度，及以自約200奈米至約700奈米較佳，其係視期望的顏色特性而定。

薄片50中之介電層54a及54b可包括各種介電材料，諸如先前關於薄片30之介電層34及36而說明之高折射率或低折射率介電材料。各介電層可由單一材料形成，或可經形成為具有各種材料組合及形態。舉例來說，介電層可僅由低折射率材料或僅由高折射率材料、由二或多種低折射率材料之混合物或多個次層、由二或多種高折射率材料之混合物或多個次層、或由低折射率及高折射率材料之混合物或多個次層形成。

介電層各可包含相同材料或不同材料，且各層可具有相同或不同的光學或物理厚度。當明瞭當介電層包含不同材料或具有不同厚度時，在薄片之各側上將展現不同顏色，且所得之於顏料或漆混合物中之薄片的混合物將顯現作為兩種顏色之組合的新穎顏色。所得之顏色將係基於來自薄片兩側之兩種顏色的顏色加成理論。在多數的薄片，所得之顏色將係由以不同側朝觀察者定向之薄片之隨機分佈所產生之兩種顏色的加成總和。

薄片50之吸收層56a及56b可包含任何具有期望吸收性質之吸收劑材料，即具有在可見常數中之吸收係數之材料(n 幾乎等於 k)或吸收係數在電磁範圍內改變的材料(n 不同於 k 且可變)。因此，可使用選擇性吸收材料或非選擇性吸

收材料。舉例來說，吸收層可由經沈積至使吸收層為至少部分吸收、或半不透明之厚度的非選擇性吸收金屬材料所形成。

吸收層 56a 及 56b 之適當吸收材料的非限制性例子包括金屬吸收劑諸如鉻、鎳、鋁、銀、銅、鈮、鉑、鈦、鈮、鈷、鐵、錫、鎢、鉬、銻、及鈮，以及相關的金屬氧化物、金屬硫化物、金屬碳化物、金屬氮化物、及金屬磷化物。其他適當的吸收材料包括碳、石墨、矽、鍺、金屬瓷料、混合於介電基質中之金屬、及其他可於可見光譜中作為均勻或選擇性吸收劑之物質。可使用以上之吸收材料的各種組合、混合物、化合物、或合金於形成薄片 50 之吸收層。

以上之吸收材料之適當合金的例子包括英高鎳 (Ni-Cr-Fe)、不銹鋼、赫史特合金 (例如，Ni-Mo-Fe、Ni-Mo-Fe-Cr、Ni-Si-Cu) 及鈦基合金諸如鈦與碳混合 (Ti/C)、鈦與鎢混合 (Ti/W)、鈦與鈮混合 (Ti/Nb)、及鈦與矽混合 (Ti/Si)、及其之組合。如前所述，吸收層亦可包含吸收金屬氧化物、金屬硫化物、金屬碳化物、金屬氮化物、金屬磷化物、或其之組合。舉例來說，一較佳的吸收硫化物材料為硫化銀。吸收層之適當化合物的其他例子包括鈦基化合物諸如氮化鈦 (TiN)、氧氮化鈦 (TiN_xO_y)、碳化鈦 (TiC)、氮化碳化鈦 (TiN_xC_z)、氧氮化碳化鈦 ($\text{TiN}_x\text{O}_y\text{C}_z$)、矽化鈦 (TiSi_2)、硼化鈦 (TiB_2)、及其之組合。在 TiN_xO_y 及 $\text{TiN}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 之情況中， $x=0$ 至 1， $y=0$ 至 1，及 $z=0$ 至 1 較佳，其中在 TiN_xO_y 中 $x+y=1$ ，及在 $\text{TiN}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 中 $x+y+z=1$ 。關於 TiN_xC_z ，

$x=0$ 至 1 及 $z=0$ 至 1 較佳，其中 $x+z=1$ 。或者，吸收層可包含設置於Ti之基質中之鈦基合金，或可包含設置於鈦基合金之基質中之Ti。

吸收層可經形成為具有約3奈米至約50奈米之物理厚度，及以約5奈米至約20奈米較佳。吸收層各可包含相同材料或不同材料，且各層可具有相同或不同的物理厚度。

可利用基料塗布方法形成複數個相當於顏料薄片50之繞射薄片，其中將各個層連續沈積於具有繞射表面結構之基料材料上，而形成薄膜結構。接著將此薄膜結構弄破並自基料移除，而形成複數個繞射薄片。

圖6A進一步顯示繞射顏料薄片50之另一塗層結構(虛線)，其中於包封方法中將一或多個吸收層及介電層環繞反射層52塗布。舉例來說，當使用包封方法於形成外部吸收層時，吸收層56a及56b經形成為實質上環繞其下之薄片結構之相連吸收塗層56的部分。同樣地，亦可使用包封方法於形成下層的介電層，以致介電層54a及54b經形成為實質上環繞反射層52之相連介電塗層54的部分。

因此，可將繞射顏料薄片50具體化為多層薄膜堆疊薄片或具有一或多個環繞包封層之多層薄膜包封顆粒。

可利用各種塗布方法於經由包封形成介電及吸收塗層。舉例來說，形成介電層之適當的較佳方法包括真空蒸氣沈積、溶膠水解、於流體化床中之CVD、於經填充顆粒之振動盤上的下游電漿、及電化學沈積。適當的 SiO_2 溶膠方法說明於頒予Andes等人之美國專利第5,858,078號中，將

其之揭示內容以引用的方式併入本文中。有用於本發明之適當溶膠塗布技術的其他例子揭示於頒予 Brodalla 之美國專利第 4,756,771 號；Zink 等人，利用溶膠方法製備得之鋁矽酸鹽玻璃之光學探針及性質 (*Optical Probes and Properties of Aluminosilicate Glasses Prepared by the Sol-Gel Method*)，聚合材料科學工程 (Polym. Mater. Sci. Eng.)，61，204-208 頁 (1989)；及 McKiernan 等人，利用溶膠技術製備得之摻雜於矽酸鹽及鋁矽酸鹽玻璃中之薰草素染料的發光及雷射作用 (*Luminescence and Laser Action of Coumarin Dyes Doped in Silicate and Aluminosilicate Glasses Prepared by the Sol-Gel Technique*)，無機有機金屬聚合物期刊 (J. Inorg. Organomet. Polym.)，1(1)，87-103 頁 (1991)；將其各者之揭示內容以引用的方式併入本文中。

形成吸收層之適當的較佳方法包括真空蒸氣沈積、及濺鍍於顆粒之機械振動床上，如揭示於 Phillips 等人之美國專利第 6,241,858 B1 號中，將其以引用的方式併入本文中。或者，吸收層可透過金屬-有機化合物之熱解或可於流體化床中進行之相關之 CVD 方法經由分解而沈積，如說明於頒予 Schmid 等人之美國專利第 5,364,467 及 5,763,086 號，將其之揭示內容以引用的方式併入本文中。如未進行進一步的研磨，則此等方法產生具有介電材料及環繞其之吸收材料的包封芯薄片截面。在具有多個包封塗層之顏料薄片的製造過程中可利用以上之塗布方法的各種組合。可將適當的吸收材料塗布為單一材料，或若需要為在下方之不同吸收材

料上之外部覆蓋層。

在本發明之另一具體實施例中，可提供包括具有與在如圖 6A 所示之薄片 50 之反射層 52 之一側上之相同層之薄膜堆疊結構的不對稱色移繞射薄片。此一薄膜堆疊結構係類似於以下所論述之箔片的結構。因此，不對稱薄片包括，例如，反射層、在反射層上方之介電層、及在介電層上方之吸收層。各此等層可包含如關於薄片 50 之相對層而說明於上的相同材料，且可具有相同厚度。不對稱色移繞射薄片亦可以諸如圖 6A 中之薄片 50 所示之薄膜堆疊結構的形態設置，其中在反射層之各側上之介電層具有不同厚度或包含不同材料。不對稱薄片可利用基料塗布方法形成，其中將各個層連續沈積於具有繞射表面之基料材料上而形成薄膜結構，接著再將其弄破及自基料移除，而形成複數個繞射薄片。

具有分散於顏料介質中之箔片狀結構的不對稱繞射薄片產生較僅包含對稱繞射薄片之繞射組合物更明亮的繞射組合物。此係由一些不對稱薄片以其之反射層面向外側設置於繞射組合物中所產生。此外，可將對稱及不對稱繞射薄片兩者以不同量一起分散於顏料介質中，而產生具有不同程度之亮度及顏色組合的繞射組合物。

現參照圖 6B，其描繪根據本發明之另一具體實施例的色移繞射顏料薄片 150。薄片 150 具有包括在反射層 152 之相對側上之塗層之大致對稱的多層薄膜結構。如圖所說明，第一及第二介電層 154a、154b 覆蓋反射層 152 之相對側，及第

一及第二吸收層 156a、156b 分別覆蓋第一及第二介電層 154a、154b。此外，第三及第四介電層 158a、158b 分別覆蓋第一及第二吸收層 156a、156b。繞射光柵結構 159 經複製於薄片 150 之所有層中。繞射光柵結構 159 之光柵頻率及深度可如前所述而決定及形成。

顏料薄片 150 之塗層設計與繞射光柵結構結合產生可於其上觀察到繞射光學效應的色移背景顏色。舉例來說，將薄片 150 之介電層形成為具有在選定設計波長下之光學厚度，以致當將包括複數個相當於薄片 150 之薄片的顏料組合物塗布至物體時，其在色移背景上展現真珠光繞射效應。

複數個相當於顏料薄片 150 之繞射薄片可利用如先前所說明的基料塗布方法形成，其中將各個層連續沈積於具有繞射表面結構之基料材料上，而形成薄膜結構。接著再將此薄膜結構弄破及自基料移除，而形成繞射薄片。顏料薄片 150 之各層可包含如關於薄片 50 之相對層而說明於上的相同材料，且可具有相同厚度。

圖 6B 進一步顯示繞射顏料薄片 150 之另一塗層結構(虛線)，其中於包封方法中將一或多個吸收層及介電層環繞反射層 152 塗布。舉例來說，當使用包封方法於形成外部介電層時，介電層 158a 及 158b 經形成為實質上環繞其下之薄片結構之相連介電塗層 158 的部分。同樣地，亦可使用包封方法於形成薄片 150 中之一或多個下層的吸收及介電層。舉例來說，吸收層 156a 及 156b 可經形成為實質上環繞

其下之薄片結構之相連吸收塗層 156 的部分。亦可使用包封方法於形成下層的介電層，以致介電層 154a 及 154b 經形成為實質上環繞反射層 152 之相連介電塗層 154 的部分。

因此，可將繞射顏料薄片 150 具體化為多層薄膜堆疊薄片或具有一或多個環繞包封層之多層薄膜包封顆粒。

在薄片 150 之另一具體實施例中，可提供包括具有與在如圖 6B 所示之薄片 150 之反射層 152 之一側上之相同層之薄膜堆疊結構的不對稱色移繞射薄片。不對稱色移繞射薄片亦可以諸如圖 6B 中之薄片 150 所示之薄膜堆疊結構的形態設置，其中在反射層之各側上及在吸收層上之介電層具有不同厚度或包含不同材料。

現參照圖 7，其描繪根據本發明之另一具體實施例的繞射顏料薄片 60。薄片 60 包括一中心支承層 62 與在其之相對主要表面上之第一及第二反射層 64a 及 64b。經由將支承層插於反射層之間，薄片 60 經顯著地穩定及強化，且具有增加的剛性。

反射層 64a 及 64b 可由先前說明之任何反射材料形成，且其厚度範圍與諸如先前關於薄片 30 之反射層 32 所說明者相同。薄片 60 具有形成於其之至少一表面上之繞射結構 66。繞射結構 66 之光柵頻率及深度可如前所述而決定及形成。

複數個相當於顏料薄片 60 之繞射薄片可利用基料塗布方法形成，其中將各個層連續沈積於基料材料上，而形成薄膜結構。接著再將此薄膜結構弄破及自基料移除，而形

成複數個薄片。

可將薄片 60 的本身使用作為顏料薄片，或可將其使用作為於其上塗布有一或多個額外層 68a、68b 的反射芯截面。舉例來說，可視需要加上額外的介電層，以覆蓋反射層 54a 及 54b。此等額外的介電層可增加薄片 60 的耐用性、剛性、及環境抵抗力。

額外層 68a、68b 亦可包括諸如關於薄片 50 所說明的介電層、及諸如關於薄片 50 所說明之其上的吸收層。如先前所說明，此一塗層結構產生可於其上以視覺察覺到繞射光學效應的色移背景。

可將額外層 68a、68b 形成為基料塗布方法之部分，其中將各個層連續沈積於基料材料上，並釋離而形成薄膜堆疊薄片結構。或者，可於包封方法中將一或多個額外層 68a、68b，諸如介電層及吸收層，形成為實質上環繞其下之薄片結構之相連塗層 68 的部分。

將介電材料使用作為支承層 62 較佳。介電材料為無機較佳，由於經發現無機介電材料具有良好的脆性及剛性之特性，如揭示於 Coulter 等人之美國專利第 6,013,370 號及 Coulter 等人之美國專利第 6,150,022 號中，將其之揭示內容以引用的方式併入本文中。可利用之各種介電材料包括金屬氟化物、金屬氧化物、金屬硫化物、金屬氮化物、金屬碳化物、其之組合等等。介電材料可為結晶、非晶形、或半結晶狀態。此等材料可容易地取得，及利用物理或化學蒸氣沈積方法、或其他的濕式化學方法諸如溶膠塗布容易

地塗布。

支承層 62 之適當介電材料的非限制性例子包括氟化鎂、一氧化矽、二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、氧化鎢、氮化鋁、氮化硼、碳化硼、碳化鎢、碳化鈦、氮化鈦、氮化矽、硫化鋅、玻璃薄片(例如，於輥塗機中製得具有釋離層之玻璃薄片)諸如合成小板、似鑽石碳、其之組合等等。或者，支承層 62 可包括具高長徑比之預成形的介電或陶瓷前薄片材料，諸如由玻璃、鋁氧、二氧化矽、碳、雲母氧化鐵、經塗布之雲母、氮化硼、碳化硼、石墨、氧氯化鈹、其之各種組合等等形成之合成小板。

在另一具體實施例中，各種具有充分之拉伸對壓縮強度比之半導體及導電性材料可替代介電支承層而作為支承層。此種材料之例子包括矽、金屬矽化物、由任何第 III、IV、或 V 族元素形成之半導體化合物、具有體心立方晶體結構之金屬、金屬瓷料組合物或化合物、半導體玻璃、其之各種組合等等。然而，由此處之教授當明瞭任何提供說明於此之功能且可作為具似玻璃品質之硬質層的支承材料將係其中一種此等材料之可接受的替代品。

支承層 62 之厚度可在自約 10 奈米至約 1,000 奈米之範圍內，及以自約 50 奈米至約 200 奈米較佳，儘管不應將此等範圍視為限制。

或者，可將薄片 60 形成為如圖 7 中之虛線所說明的包封顆粒。顆粒可為具有實質上環繞及包封支承層 62 之反射層 64 的兩層設計。可將包封顆粒的本身使用作為顏料顆粒，

或可將其使用作為於其上塗布有一或多個額外塗層 68 的繞射芯截面。舉例來說，可加上外部介電層，以覆蓋及包封反射層 64。此外部介電層使包封顆粒的耐用性、剛性、及環境抵抗力增加。額外層 68 亦可包括諸如關於薄片 50 所說明之介電層、及其上之吸收層。如先前所論述，此一塗層結構產生可於其上以視覺察覺到繞射光學效應的色移背景顏色。

現參照圖 8，其描繪根據本發明之另一具體實施例的色移顏料薄片 70。薄片 70 係在介電芯層 72 之相對側上具有大致對稱多層薄膜結構的三層設計。因此，第一及第二吸收層 74a 及 74b 係形成於介電芯層 72 之相對主要表面上。薄片 70 具有形成於其之至少一表面上之繞射結構 76。繞射結構 76 之光柵頻率及深度可如前所述而決定及形成。薄片 70 之層可利用如先前所說明之基料塗布及薄片移除方法形成。

圖 8 進一步描繪薄片 70 之另一塗層結構(虛線)，其中於包封方法中將吸收層環繞芯層 72 塗布。因此，吸收層 74a 及 74b 經形成為實質上環繞芯層 72 之相連塗層 74 的部分。

因此，可將顏料薄片 70 具體化為多層薄膜堆疊薄片或多層薄膜包封顆粒。薄片 70 之介電及吸收層之適當的材料及厚度可與以上關於薄片 50 所教授者相同。

前述具體實施例之各種修改及組合亦被視為係在本發明之範圍內。舉例來說，可環繞各以上的薄片具體實施例，或在薄片形成之前在複合反射薄膜上形成額外的介電、吸收、及/或其他的光學塗層，以產生更期望的光學

特性。此種額外塗層可提供顏料增進的光學效應。顏料之新穎顏色可使用如論述於Coombs等人之美國專利第5,214,530號中之波峰抑制設計而得，將其之揭示內容以引用的方式併入本文中。

本發明之薄片具有低於約3微米之厚度較佳，低於約2微米更佳。至於長度及寬度，各薄片將由於使用於形成薄片之破裂方法而具有不同的尺寸。然而，寬度及長度兩者的中間薄片尺寸係自約5微米至約200微米較佳，自約5微米至約100微米更佳，及自約18微米至約22微米最佳。

薄片之背景顏色係由明顯的原因，諸如螢光、磷光、固有吸收、及薄膜干涉所產生。可見繞射效應之程度係隨光柵頻率而改變。舉例來說，含具500線/毫米頻率之薄片的漆喪失可見繞射效應，而具較高頻率諸如1400或2000線/毫米之薄片的繞射效應獲得增進。事實上，在由多層光學堆疊製得之薄片上可獲致至多約3000線/毫米之光柵微結構頻率。可視薄片之幾何微結構而調整由薄片所產生之光學效應。

繞射組合物

可將本發明之繞射顏料薄片散佈於顏料介質內，而產生可塗布至各式各樣之物體或紙張的繞射組合物諸如墨水、漆等等。亦可將顏料薄片分散於可成型或擠塑形成具有繞射效應之物體的顏料介質諸如塑膠材料中。亦可將顏料薄片分散於顏料介質諸如化粧品配方或汽車漆料內。

加至顏料介質之繞射顏料薄片經由入射於固化介質之

表面上之輻射而產生預定的光學響應。顏料介質包含可經由熱方法諸如熱交聯、熱定形、或熱溶劑蒸發或經由光化學交聯而乾燥或硬化之樹脂或樹脂之混合物較佳。有用的顏料介質包括各種聚合組合物或有機黏合劑諸如醇酸樹脂、聚酯樹脂、丙烯酸系樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、乙烯基樹脂、環氧樹脂、苯乙烯等等。此等樹脂之適當例子包括三聚氰胺、丙烯酸酯諸如甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS) 樹脂、以醇酸樹脂為主之墨水及漆配方、及其之各種混合物。薄片與顏料介質結合產生可直接使用作為漆、墨水、或可成型塑膠材料之繞射組合物。亦可將繞射組合物利用作為習知之漆、墨水、或塑膠材料之添加劑。

顏料介質亦包含樹脂之溶劑較佳。關於溶劑，一般可使用有機溶劑或水。亦可將揮發性溶劑使用於介質中。關於揮發性溶劑，使用揮發性且可稀釋的溶劑，諸如稀釋劑較佳。尤其，可經由提高具低沸點組合物之溶劑諸如甲基乙基酮 (MEK) 的量，而達到顏料介質的較快速乾燥。

此外，視需要可將本發明之繞射薄片與各種添加劑材料諸如習知之非繞射顏料薄片、顆粒、或不同色調、彩度及亮度的染料摻混，以達到期望的顏色特性。舉例來說，可將薄片與干涉型或非干涉型之其他習知的顏料混合，以產生其他的顏色範圍。接著可將此預摻混組合物分散至聚合介質諸如漆、墨水、塑膠或其他聚合顏料媒劑中，而以習知方式使用。

可與本發明之繞射薄片混合之適當添加劑的例子包括層狀顏料諸如多層色移薄片、鋁薄片、石墨薄片、玻璃薄片、氧化鐵、氮化硼、雲母薄片、以干涉作用為基礎之經塗布 TiO_2 的雲母薄片、以多重塗布板狀矽酸鹽基材為主之干涉顏料、金屬介電質或全介電質干涉顏料等等；及非層狀顏料諸如鋁粉、碳黑、群青藍、鈷基顏料、有機顏料或染料、金紅石或尖晶石基無機顏料、天然產生的顏料、無機顏料諸如二氧化鈦、滑石、瓷土等等；以及其之各種混合物。舉例來說，可加入顏料諸如鋁粉或碳黑，以控制明度及其他顏色性質。

亦可將本發明之彩色繞射顏料薄片與其他繞射薄片，諸如揭示於2001年7月31日提出申請之共同申請中之美國申請案序號09/919,346中之高反射性彩色繞射薄片摻混，其之揭示內容先前經以引用的方式併入本文中。亦可將本發明之彩色顏料薄片與諸如揭示於2001年12月20日提出申請之共同申請中之美國申請案序號10/029,405中之各種黑暗無色的繞射薄片摻混，將其之揭示內容以引用的方式併入本文中。可與本發明之薄片摻混之此等額外的繞射薄片可具有對稱或不對稱的薄片層結構。

本發明之顏料薄片可容易且經濟地利用於可塗布至各種物體或紙張，諸如電動交通工具、貨幣及安全文件、家用電器、建築結構、地板材料、織物、運動物品、電子封裝/框罩、產品封裝、飲料容器等等的漆及墨水中。亦可將薄片利用於形成有色塑膠材料、塗布組合物、擠塑零

件、靜電塗層、玻璃、及陶瓷材料。

繞射顏料薄片可於顏料介質中具有預先選定的尺寸及載入量，以產生適用於印刷方法諸如凹版、平版、網版、照相凹版、刮刀刀片、及濕式塗布的墨水。繞射顏料薄片亦適合分散於諸如可與習知之上漆方法，尤其係將電動交通工具或其他需要打底塗料、中間塗料、面塗料等等之結構上漆之方法相容之習知之漆媒劑或樹脂中。繞射顏料亦適合於在化粧品配方、層合薄膜等等中的裝飾應用中。

根據本發明之經塗布物件包括具有一表面之物體、及在至少一部分之表面上方之繞射塗層。此塗層包括含有如先前所說明之顏料介質及分散於顏料介質中之複數個繞射顏料薄片的繞射組合物。經塗布物件可進一步包括在塗布繞射塗層之前塗布至物體之打底塗層(其可包括預塗層、底塗層、及/或密封劑塗層)。可於繞射塗層上方塗布透明面塗層諸如透明塗料。此一塗層結構典型上係在將電動交通工具諸如汽車上漆時所產生。此一塗層結構之進一步的細節記述於頒予 Phillips 等人之美國專利第 5,571,624 號中，將其以引用的方式併入本文中。

或者，經塗布物件可進一步包括在繞射塗層下方之非繞射塗層、或部分覆蓋繞射塗層之非繞射塗層，因而在物體上形成繞射圖案。圖 9 及 10 中說明此種塗層結構，其顯示其中一塗層加入根據本發明之繞射薄片及另一塗層具有非繞射薄片之多重塗布應用。舉例來說，圖 9 顯示經塗布物件 100，其包括其上具有繞射塗層 104 之表面截面 102。非

繞射塗層 106 部分覆蓋繞射塗層 104，因而產生依據繞射塗層 104 之暴露表面的繞射圖案。圖 10 描繪具有相反塗布形態之經塗布物件 110，其中繞射塗層 104 覆蓋非繞射塗層 106。

在又一具體實施例中，經塗布物件可包括其中分散有繞射薄片之單一塗層。視需要亦可將非繞射薄片分散於具有繞射薄片之塗層中。舉例來說，圖 11 描繪經塗布物件 120，其包括其上具有塗層 124 之表面截面 122。塗層 124 包括散佈於顏料介質中之複數個繞射薄片 126 及非必需之非繞射薄片 128。若特定的應用需要，則可視需要將透明面塗層 130 塗布於塗層 124 上。此外，視需要可在塗布塗層 124 之前，將打底塗層 132 塗布至表面截面 122。

具有繞射顏料塗層或著色之經印刷或不規則形狀的物體具有在物體上有連續全習或繞射光柵箔片之外觀，以致物體之區域的主要著色係照明源及觀看者之並列的函數。塗布至物體之本發明之繞射組合物亦產生實質上連續色調的真珠光繞射效應。當塗布至曲面物體時，組合物亦產生可於漫射及鏡面或方向照明之混合下觀察之實質上均勻及連續的顏色範圍。

繞射顏料薄片適合提供在安全文件上之額外的防偽造及影印特徵以及在高價及/或重要零件及供應物上之證明特徵。舉例來說，可使用顏料薄片於形成包括第一區域、第二區域、及在第一或第二區域之至少一者中之顏料薄片之集合的光學安全裝置。顏料薄片具有包括實質上均等間

隔之線性特徵之序列的繞射結構，其提供零階繞射光束之減低及第一或較高階繞射光束的充分增加，以致安全裝置之外觀係受第一或較高階反射之光的分散所支配。

繞射箔片

現參照圖 12，其描繪色移繞射箔片 200 之塗層結構。繞射箔片 200 係形成於基材 202 上，此基材可為任何適當的材料，諸如撓性 PET 基料、載體基材、或其他塑膠材料，於其上形成繞射結構諸如繞射光柵圖案或全習影像圖案。基材 202 之適當厚度係，例如，約 0.5 密爾 (mil) 至約 7 密爾。

繞射箔片 200 包括在基材 202 上方之反射層 204、在反射層 204 上方之介電層 206、及在介電層 206 上方之非必需之吸收層 208。繞射箔片 200 之各反射、介電、及吸收層具有複製於其中之基材 202 的繞射結構。繞射箔片 200 之反射、介電、及吸收層可包含如關於薄片 30 及 50 中之相對層而說明於上的相同材料，且可具有相同厚度。

當反射層材料具有其個自的顏色吸收時，可將繞射箔片 200 形成為沒有吸收層 208。因此，此一具體實施例中之箔片包括在基材 202 上方之反射層 204、及在反射層 204 上方之介電層 206。此一箔片展現一背景顏色及在背景顏色上之光學繞射效應。箔片之各反射及介電層具有複製於其中之基材的繞射結構。在此一箔片之一較佳具體實施例中，介電層包含氟化鎂，及反射層包含銅。

繞射箔片 200 可利用基料塗布方法形成，其中將如前所述之各種層連續沈積於其上具有繞射結構之基料上。可利

用習知之CVD或PVD沈積技術將各種層沈積於基料上之繞射結構上，而形成具有複製於箔片之層中之繞射結構的薄膜箔片。可將繞射箔片200形成於載體基材上，其可為沒有釋離層的基料。或者，可將箔片200形成於基料之釋離層上，以致可接著將箔片移除並附著至物體之表面。

舉例來說，圖13描繪形成於其上具有非必需之釋離層224之具有繞射結構之基料222上的繞射箔片200。將反射層204沈積於非必需之釋離層224上，隨後再沈積介電層206及吸收層208。當未使用釋離層時，箔片200可以附著至作為載體之基料222使用。或者，當使用釋離層時，可經由非必需之黏著層232，諸如透明黏著劑或紫外光(UV)可固化黏著劑，將箔片200層合至透明基材(未示於圖中)。黏著層232可在層合之前塗布於吸收層208及/或透明基材上。

現參照圖14，其描繪將具有與箔片200相同之薄膜層之色移繞射箔片240形成在具有繞射結構及其上之非必需之釋離層224之基料222上的另一具體實施例。箔片240係經形成為使吸收層208沈積於基料222上，隨後再沈積介電層206及反射層204。當未使用釋離層時，箔片240可以附著至作為載體之基料222(其為透明較佳)使用。當使用釋離層時，箔片240亦可經由黏著層244諸如可燙印黏著劑、感壓黏著劑、永久黏著劑等等，而附著至基材諸如相對表面242。可將黏著層244塗布於反射層204及/或相對表面242上。

當使用燙印塗布時，箔片之光學堆疊係經設置成使光學

外表面鄰接於釋離層。因此，舉例來說，當將圖 14 中之箔片 240 自基料 222 釋離時，吸收層 208 光學存在於相對表面 242 之外部上。在一較佳具體實施例中，釋離層 224 係殘留於吸收層 208 上，以於自基料 222 轉移之後保護下方層的透明硬塗層。製造及使用光學堆疊作為燙印箔片的進一步細節可見於美國專利第 5,648,165、5,002,312、4,930,866、4,838,648、4,779,898、及 4,705,300 號，將其之揭示內容以引用的方式併入本文中。

本發明之顏料薄片及箔片提供許多效益及優點。此顏料薄片及箔片具有繞射及薄膜干涉效應。當將此種顆粒分散於塗布組合物中並塗布至物體時，即使顏料顆粒太小而無法被人眼解析，其仍顯現隨視角改變的繞射及薄膜干涉效應。

此外，在製造本發明之薄片及箔片時，可將非干涉薄膜層諸如薄膜銅層或具有特性顏色之化合物（例如，TiN）與繞射成份結合使用。包括具有複製繞射光柵之光學堆疊的顏料薄片可使用無氣噴塗機、印刷機、塗布裝置等等而如同任何墨水、漆、或塗料般地塗布。

本發明之顏料薄片即使係薄片於含有薄片之塗料中隨意溝槽定向，其亦產生意料之外的繞射顏色。此外，由本發明之繞射箔片及包含薄片之塗料兩者產生未於先前技藝中看到的新穎顏色軌線。箔片及薄片中之薄膜干涉塗層的顏色軌線經由在光學堆疊內存在重疊繞射結構而經修飾。當照明自漫射改變為高度方向狀態時，在繞射箔片及

包含繞射顏料之塗料中看到大的顏色變化。當自漫射光(例如,在建築物內利用螢光燈照明)移動至鏡面光(例如,日光或聚光燈)時,在箔片或包含此種顏料之塗料中會自背景顏色突然出現顏色至明亮的顏色。此外,在鏡面光下在相當高的視角下由本發明之箔片及塗料產生明亮的顏色。

列舉以下之實施例以說明本發明,但其並非要限制本發明之範圍。

實施例

為將特殊物體的顏色特性量化,可用地引入由國際照明委員會(Commission Internationale de l'Eclairage)所發展之 $L^*a^*b^*$ 色標系統(CIE 1976),其目前在工業中被使用作為標準,以精確地說明色值。在此系統中, L^* 指示明度,及 a^* 及 b^* 係色度座標。使用 $L^*a^*b^*$ 色標系統於產生在一些以下之實施例中所說明的各種 a^*b^* 圖,其係將選定繞射顏料之顏色軌線及色度作圖。

$L^*a^*b^*$ 色標系統可透過參數 ΔE^*_{ab} 而比較兩測量之間的色差,此參數 ΔE^*_{ab} 係指示於 $L^*a^*b^*$ 顏色空間中測得的顏色變化,諸如兩不同顏料設計的色差。 ΔE^*_{ab} 之數值係使用測得的 $L^*a^*b^*$ 值透過以下之方程式計算:

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

其中符號 Δ 係指示所比較之測量的差。

說明於一些以下實施例中之拉內達展延(Laneta drawdowns)係使用穆拉卡米角度光譜光度計(Murakami

goniospectrophotometer)分析。「展延」係散佈於紙張上以評估顏色的漆或墨水樣品。典型上，展延係利用油灰刀或刮勺之邊緣將漆或墨水之小液滴「展延」得漆或墨水之薄膜而形成。或者，展延係使用梅耶桿(Mayer rod)拉過拉內達卡片及通過漆之小液滴而得。選定形態的穆拉卡米裝置提供在固定照明位置(45°)及可變觀看者角度(-80°至80°)之關於樣品明度(L*)的資訊，及測量樣品之L*a*b*顏色空間中的a*、b*色度座標。

實施例 1-7

繞射光柵之相對於入射能量之能量的量值(效率)係成光柵之類型及其溝槽深度之函數而改變。因此，可對特定波長使光柵最適化。對任何波長在各個繞射階中之光譜分佈將係由先前記述的方程式1所指示。

使用習知之光學軟體模擬具有500線/毫米至3000線/毫米之各種繞射光柵(實施例1-7)，以決定最佳的光柵形態。圖15-20係模擬結果的圖，其顯示實施例1-7之各種繞射光柵之繞射角度成各種波長之函數。尤其，圖15-20顯示在正向及45°入射下之各種可見波長(400奈米藍紫色至700奈米紅色)的繞射角度。下表1記述特定的實施例編號與相對應的圖號及模擬的光柵結構。

表 1

實施例	圖	光柵結構
1	15	500線/毫米光柵
2	16	1000線/毫米光柵

3	17	1400線 / 毫米光柵
4	18	2000線 / 毫米光柵
5	19	2400線 / 毫米光柵
6	20	2500線 / 毫米光柵
7	20	3000線 / 毫米光柵

對於如圖 15 所示之 500 線 / 毫米光柵 (實施例 1)，在一定的繞射角度，例如 40 度 (在正入射) 下，第 3 階正入射曲線具有與第 2 階正入射曲線重疊的顏色。45 度入射亦發生相同的效應。在 1000 線 / 毫米光柵 (實施例 2) 之情況中，如圖 16 所示，在正及 45° 入射下對第 1 及第 2 階發生重疊的顏色。如圖 17-20 所示，在等於或高於 1400 線 / 毫米之頻率下 (實施例 3-7) 未觀察到重疊。

實施例 8

使用習知之光學軟體模擬具有 1400 線 / 毫米之鋁化正弦繞射光柵。圖 21 及 22 係顯示對 400、550 及 700 奈米波長光在正及 60° 入射下在不同溝槽深度之光柵之理論效率 (反射率百分比) 的圖。模擬結果顯示接近約 160 奈米之溝槽深度係得到最小零階及最大 1st 階貢獻，因而增進光柵之繞射效應的良好折衷。

使用相同的標準，測得最佳的溝槽深度為對 2000 線 / 毫米光柵之約 220 奈米，及對 3000 線 / 毫米光柵之約 116 奈米。

實施例 9-10

使用習知之光學軟體模擬具有 1000 線 / 毫米之鋁化正弦繞射光柵 (實施例 9) 及具有 1000 線 / 毫米之鋁化方形波繞射

光柵(實施例10)。實施例10之光柵為對稱，其中在線條之頂端之長度與光柵週期之間的比等於0.5。圖23及24係顯示實施例9及10之光柵在不同溝槽深度及對550奈米在準正入射下之理論效率的圖。

模擬顯示對於具有1000線/毫米之方形波光柵，在對應於零階之最小值之約150奈米的溝槽深度下得到階的最大值。在相同頻率下，正弦光柵對約200奈米之溝槽深度呈現1st階之最大值及零階之最小值。然而，相對於方形波形態，正弦光柵中之連續階並未依循相同的型態。藉由溝槽頻率、形狀、深度等等的明智設置，可於顏料應用中獲致類似的繞射效應。

實施例 11

圖25-27係利用掃描電子顯微鏡拍攝根據本發明而製得之各種經研磨繞射薄片的照片。明確言之，圖25顯示具1400線/毫米線性光柵之薄片，圖26顯示具1400線/毫米交叉光柵之薄片，及圖27顯示具2000線/毫米線性光柵之薄片。於所有情況中製得之微結構皆相當均勻，顯示光柵基材的良好複製。

實施例 12

圖28-29係利用掃描電子顯微鏡拍攝具有3000線/毫米線性光柵，且利用以下塗層設計製造之經研磨繞射薄片的照片：

2QWOT ZnS@687 nm/160 nm Al/2QWOT ZnS@687 nm

圖28及29證實即使係對高光柵頻率，光柵圖案亦可轉移至

用於製造光柵薄片之薄膜堆疊。製得之微結構相當均勻，顯示光柵基材的良好複製。

實施例 13

圖 30 係顯示經自光柵基材脫層之繞射顏料顆粒之塗層微結構的截面透射電子顯微照片。尤其，顯微照片顯示用於形成包括介電層 406 及反射層 408 之多層塗層結構的 2000 線/毫米光柵 402。在光柵 402 與介電層 406 之間顯示一脫層區 404。介電層 406 係在 550 奈米下之 ZnS 之 7 QWOT 層，及反射層 408 係 Al 之 80 奈米層。ZnS 層之物理厚度係約 410 奈米，其因此提供具約 490 奈米之物理塗層厚度的薄膜堆疊。顯微照片顯示塗層依循光柵 402 之側面，因此其應維持未經塗布光柵之繞射光學效應。

實施例 14

經由將以下之薄膜層沈積於在經畫線繞射光柵聚合物基料基材上方之 50 奈米 NaCl 釋離層上，而形成繞射顏料：

5 nm Cr/2QWOT MgF₂@600 nm/160 nm Al/2QWOT MgF₂@600
nm/5 nm Cr

使沈積層暴露至溫水，將釋離層溶解，因而將薄膜堆疊轉變成薄片。當塗布至物體時，薄片展現金至銀的色移背景以及繞射光學效應。

實施例 15

經由將以下之薄膜層沈積於在 1400 線/毫米線性光柵箔片基材上方之 60 奈米 NaCl 釋離層上，而形成繞射顏料：

8 nm Cr/X QWOT ZnS@Y nm/160 nm Al/X QWOT ZnS@Y nm/8 nm Cr

形成具有以上之光學塗層設計與對各樣品列於表2中之各別削減值(X, Y)的三顏料樣品(A-C)。

表 2

樣品	X	Y
A	3	400
B	4	500
C	4	635

使光柵箔片基材及沈積層暴露至水，將NaCl層溶解，因而將薄膜堆疊轉變成具大且寬廣之顆粒大小的薄片，接著再將其弄碎形成繞射薄片。將薄片超音波研磨成具有約20微米之平均顆粒大小。於研磨後，將薄片加至漆媒劑，並塗布至拉內達卡片成為展延。亦將漆媒劑中的一些繞射薄片噴塗於具有不同形狀之物體上，以顯示其之裝飾性外觀。

顏料樣品A、B、及C分別具有紅色、綠色及紫色的背景顏色。被視為係當利用嚴格漫射光觀看樣品時之最強顏色的背景顏色成為一些繞射微波光束的濾光器。由於背景顏色與繞射效應結合的結果，當在不同角度下觀察經塗布物體時產生獨特的色域。

圖31-33係分別將顏料樣品A-C之顏色軌線及色度作圖的 a^*b^* 圖。測量係利用穆拉卡米角度光譜光度計進行。來自背景顏色的「濾光」效果清楚顯示在描繪於圖31-33之 a^*, b^* 圖中的顏色行徑中。舉例來說，顏料樣品A(圖31)在圖的 $1^{st}(+b, +a)$ 及 $4^{th}(+a, -b)$ 象限中行進，將黃色、綠色及藍

色過濾掉。顏料樣品 B(圖 32)基本上停留於圖的 $2^{nd}(+b,-a)$ 及 $3^{rd}(-a,-b)$ 象限中，將大部分的橙色、紅色及紫色過濾掉。顏料樣品 C(圖 33)顯示在圖之所有四個象限中的顏色行進。

樣品 A-C中之背景顏色係由干涉折射效應所產生。由圖 31-33之 $a*b*$ 圖可看到紅色及綠色(樣品 A及 B)係光譜飽和顏色，但紫色(樣品 C)係經由將藍紫色及紅色光束混合而得之非光譜較不飽和的顏色。

實施例 16

經由將以下之薄膜層沈積於在 1400 線/毫米線性光柵箔片基材上方之 60 奈米 NaCl 釋離層上，而形成色移繞射顏料：

$$8\text{ nm Cr/X QWOT MgF}_2@Y\text{ nm}/160\text{ nm Al/X QWOT MgF}_2@Y\text{ nm}/8\text{ nm Cr}$$

形成具有以上之光學塗層設計與對各樣品列於表 3 中之各別削減值的三顏料樣品 (D-F)。

表 3

樣品	X	Y
D	4	531
E	4	665
F	3	497

使光柵箔片基材及沈積層暴露至水，將 NaCl 層溶解，因而將薄膜堆疊轉變成具大且寬廣之顆粒大小的薄片，接著再將其弄碎形成繞射薄片。將薄片超音波研磨成具有約 20

微米之平均顆粒大小。於研磨後，將薄片加至漆媒劑，並塗布至拉內達卡片成為展延。亦將漆媒劑中之一些繞射薄片噴塗於具有不同形狀之物體上，以顯示其之裝飾性外觀。

顏料樣品 D、E、及 F 分別具有綠色/藍色、紫紅色/綠色、及紅色/金色的色移背景顏色。當視角自 0° 改變至較高角度時，顏料樣品中之背景顏色自相對的較高波長(例如，綠色)行進至較低波長(例如，藍色)。

圖 34-36 係分別將顏料樣品 D-F 之顏色軌線及色度作圖的 a^*b^* 圖。測量係利用穆拉卡米角度光譜光度計進行。在描繪於圖 34-36 之 a^*b^* 圖中的顏色行徑中清楚地顯示「濾光效果」。舉例來說，顏料樣品 D(圖 34)停留於 $2^{nd}(+b, -a)$ 象限中。顏料樣品 E(圖 35)及 F(圖 36)在 $1^{st}(+b, +a)$ 及 $4^{th}(+a, -b)$ 象限中行進，但其之軌線相當不同。

對於特殊的色移塗層設計，非光柵漆展延將僅顯現在對於高角度之接近零之值(幾乎無色彩的消褪顏色)與特殊設計在 45° 照明/視鏡面反射下之色調之圖特性中之點之間的線。若無繞射效應，則對於平的小板狀顏料，色移塗層設計將經由光干涉而產生色移顏料。當將繞射加至色移干涉現象時，經由重疊此兩不同現象而得的光學印象不尋常且極具吸引力。如同在輕微色移繞射顏料中的情況，背景顏色成為一些繞射微波光束的濾光器，其中濾光器的顏色隨視角而改變。

實施例 17-19

經由將薄膜層沈積於在具有1400線/毫米頻率之經畫線繞射光柵聚合物基料基材上方之釋離層上，而形成銅基繞射顏料。使用於形成銅基繞射顏料之塗層設計如下：

2QWOT ZnS@450 nm/Cu/2QWOT ZnS@450 nm(例17)；

2QWOT ZnS@750 nm/Cu/2QWOT ZnS@750 nm(例18)；及

8 nm Cr/2QWOT ZnS@750 nm/Cu/2QWOT ZnS@750 nm/8 nm Cr
(例19)

對於實施例17-19之塗層設計，Cu層之厚度係在約60奈米及約100奈米之間。使沈積層暴露至溫水，將釋離層溶解，因而將薄膜堆疊轉變成薄片。

實施例17之顏料薄片當塗布至物體時展現青銅背景顏色以及繞射光學效應，而實施例18之顏料薄片當塗布至物體時展現黃褐色的背景顏色以及繞射光學效應。實施例18之顏料薄片由於ZnS之光學厚度的變化，而展現不同於實施例17之顏料薄片的背景顏色。實施例19之顏料薄片當塗布至物體時展現藍綠色/藍色的背景顏色與繞射光學效應。

圖37係將實施例17-19之顏料薄片之顏色軌線及色度作圖的a*b*圖。圖37之a*b*圖顯示實施例17及18中之由於ZnS層之不同光學厚度所致之背景顏色的變化，及當將部分吸收劑(Cr)加至塗層設計時(實施例19)的顏色變化。應注意在實施例18及19之間的繞射顏色行進差異係由於Cr層部分反射一些光所致。由於Cr層為部分透射，因而一些光在進入至介電質/反射器(ZnS/Cu)堆疊之前將被此層反射/繞

射。

實施例 20-22

經由將薄膜層沈積於在具有 1400 線 / 毫米頻率之經畫線繞射光柵聚合物基料基材上方之釋離層上，而形成彩色繞射顏料。使用於形成繞射顏料之塗層設計如下：

8 nm Cr/4QWOT ZnS@500 nm/Al/4QWOT ZnS@500 nm/8 nm Cr (例20)；

8 nm Cr/4QWOT MgF₂@530 nm/Al/4QWOT MgF₂@530 nm/8 nm Cr (例21)

經由將薄膜層沈積於在具有 1400 線 / 毫米頻率之光滑聚合物基料基材上方之釋離層上，而形成比較用之非繞射色移顏料。使用於形成非繞射色移顏料之塗層設計如下：
8 nm Cr/4QWOT MgF₂@530 nm/Al/4QWOT MgF₂@530 nm/8 nm Cr (例 22)。

實施例 20 之顏料薄片展現輕微色移的綠色背景顏色以及繞射光學效應，而實施例 21 之顏料薄片展現色移綠色 / 藍色背景顏色以及繞射光學效應。實施例 22 之顏料薄片展現色移綠色 / 藍色背景顏色而無繞射光學效應。

圖 38-40 係分別將實施例 20-22 之顏料薄片之顏色軌線及色度作圖的 a*b* 圖。測量係利用穆拉卡米角度光譜光度計進行。圖 38-40 之 a*b* 圖顯示經塗布實施例 20-22 之各別顏料薄片組合物之固定樣品物體之顏色 (a*, b* 座標) 的變化，及當入射光相對於樣品物體之正向自零改變至 70 度時之固定觀看者角度 (12 至 70 度)。

將顏料之相關顏色變化於圖 38-40 之 a^*b^* 圖中描繪為一系列的線條或軌線，可使用其於幫助瞭解當觀看經塗布顏料之曲面物體時觀看者所可察覺的顏色變化。各軌線呈現觀看者定向之恒定值角度，軌線之連續線條連接在一系列照明角度下之測量色值，其中實際測量值係對應於線條上的符號標記位置。 a^*b^* 圖中之不同符號記號對特定軌線呈現 12、20、30、40、50、60 及 70 度之固定觀看者定向。顏色座標係當儀器之照明源定向對各觀看者定向自 0 至 70 度以 10 度增量步進時，自顏料之完整光譜響應計算得。在特定軌線上之共同符號記號呈現對應於照明源定向之各增量。因此，可經由自各軌線終端之於圖中標示為 0 或 70 之開端或末端計算，而測定在各符號記號之照明源角度的獨特值。因此，對於觀看者相對於平面表面之一定的定向，使照明源自正向掃掠至 70 度之入射角產生對應於軌線的觀察顏色。

為瞭解觀察者對經塗布顏料之曲面物體的察覺，當觀看者及照明角度兩者改變時，單一軌線並不足夠。隨觀看者及照明條件中之增量改變橫越之於 a^*b^* 圖中之顏色空間係對應於一定的表面曲率。此顯示本發明顏料之一效益及其於漆中之用途，其係要在一定的照明條件範圍內突顯物體之曲率。可在第一軌線上之任何點描繪或得到顏色空間，其中在軌線上之移動呈現照明源相對於表面正向之傾斜的改變。相鄰的軌線係對應於諸如當固定觀察者觀看物體之曲率時所發生之觀看者方向的改變。

圖 38 之 a^*b^* 圖中所示之軌線係朝以實施例 20 之非色移繞射顏料之綠色背景顏色之顏色座標特性為中心之顏色空間的區域分出。此等軌線亦形成向外伸出的迴線，其中各迴線的頂點近似於鏡面反射點。此等軌線之間的分離係預示較高的色反差，尤其係在對應於鏡面反射的區域中。實施例 20 之非色移顏料於漫射照明中具有討喜的顏色，但當存在強照明源，諸如明亮日光時，其亦對曲面區域提供較高的反差度。

對於非繞射色移綠色/藍色顏料(實施例 22)，圖 40 之 a^*b^* 圖中所示之軌線形成具有在鏡面條件下之頂點的似橢圓形狀，且以相對頂點位於原點附近的規則逆時針方式行進。軌線之規則行進係預示透過較寬廣範圍之照明及觀看條件的高色反差。

對於繞射色移綠色/藍色顏料(實施例 21)，圖 39 之 a^*b^* 圖中所示之軌線並未形成規則或共同的形狀，其之方向或移動亦沒有固定型態。此等軌線之不規則路徑涵蓋較寬廣的顏色空間區域而有最小的重疊，其將可提供較高的色反差以及沿曲面表面的明顯顏色。因此，沿經塗布繞射色移綠色/藍色顏料之曲面表面之各個區域將展現不同組的顏色。

當繞射及干涉效應結合時，顏色範圍一般將非對一點成對稱，而係將對各觀看者及照明之位置為獨特。經由將色移效應與繞射顏色結合，物體之曲率及深度在於漫射及高度準直照明條件兩者中改變之獨特顏色方案中突顯。

本發明可以其他特定形式具體實施，而不脫離其之精神或基本特性。應將說明具體實施例之所有方面僅視為說明性而非限制性。因此，本發明之範圍係由隨附之申請專利範圍而非先前之說明所指示。應將所有在申請專利範圍之相等物之意義及範圍內的所有變化涵蓋於其之範圍內。

圖式簡單說明

為說明得到本發明之於發明內容中所引述及其他優點及特徵的方式，經由參照說明於附圖中之其之特定具體實施例當可更明確地說明簡述於發明內容中之本發明。當明瞭此等圖式僅描述本發明之典型體實施例，因此不應將其視為限制其之範圍，本發明已經由使用附圖而就額外的特異性及細節作說明及解釋，其中：

圖1係描繪多色光經由繞射光柵而分離成其之成份波長的說明；

圖2係描繪多色光經由繞射光柵而分離成其之成份波長的另一說明；

圖3係可使用於形成本發明之繞射顏料薄片及箔片之基料(web)或箔片光柵的概略描繪；

圖4係根據本發明之一具體實施例之繞射顏料薄片之塗層結構的概略圖式；

圖5係根據本發明之另一具體實施例之繞射顏料薄片之塗層結構的概略圖式；

圖6A及6B係根據本發明之再一具體實施例之繞射顏料薄片之塗層結構的概略圖式；

圖 7 係根據本發明之另一具體實施例之繞射顏料薄片之塗層結構的概略圖式；

圖 8 係根據本發明之另一具體實施例之繞射顏料薄片之塗層結構的概略圖式；

圖 9 及 10 係多重塗布物件之概略圖式，其中一塗層加入繞射顏料薄片，及另一塗層具有非繞射薄片；

圖 11 係具有包括繞射薄片及視需要包括非繞射薄片之至少一塗層之經塗布物件的概略圖式；

圖 12 係根據本發明之一具體實施例之繞射箔片之塗層結構的概略圖式；

圖 13 及 14 係形成於基料上之根據本發明之繞射箔片的另類概略構造；

圖 15 係說明對具 500 線 / 毫米之繞射光柵在正入射及 45° 入射下之各種波長之繞射角度的圖；

圖 16 係說明對具 1000 線 / 毫米之繞射光柵在正入射及 45° 入射下之各種波長之繞射角度的圖；

圖 17 係說明對具 1400 線 / 毫米之繞射光柵在正入射及 45° 入射下之各種波長之繞射角度的圖；

圖 18 係說明對具 2000 線 / 毫米之繞射光柵在正入射及 45° 入射下之各種波長之繞射角度的圖；

圖 19 係說明對具 2400 線 / 毫米之繞射光柵在正入射及 45° 入射下之各種波長之繞射角度的圖；

圖 20 係說明對具 2500 線 / 毫米之繞射光柵及具 3000 線 / 毫米之繞射光柵在正入射及 45° 入射下之各種波長之繞射角

度的圖；

圖 21 及 22 係顯示 1400 線 / 毫米鋁化正弦光柵在各種溝槽深度在正入射及 60° 入射下對各種光波長之理論效率的圖；

圖 23 及 24 係顯示 1000 線 / 毫米鋁化正弦及方形波光柵在各種溝槽深度下之理論效率的圖；

圖 25-29 係利用掃描電子顯微鏡拍攝根據本發明所製得之各種繞射顏料薄片的照片；

圖 30 係顯示本發明之繞射顏料薄片之塗布微結構的截面透射電子顯微照片；

圖 31-33 係描繪本發明之各種繞射顏料之顏色軌線及色度的 a^*b^* 圖；

圖 34-36 係描繪本發明之各種色移繞射顏料之顏色軌線及色度的 a^*b^* 圖；

圖 37 係描繪本發明之各種銅基繞射顏料之顏色軌線及色度的 a^*b^* 圖；

圖 38-39 係描繪本發明之各種繞射顏料之顏色軌線及色度的 a^*b^* 圖；及

圖 40 係描繪色移非繞射顏料之顏色軌線及色度的 a^*b^* 圖。

圖式代表符號說明

10	繞射光柵
20	基料或箔片繞射光柵
22、58、66、76、159	繞射結構

24	多層塗層
26	表面
30	非色移繞射薄片
32、44、52、64、64a、64b、 152、204	反射層
34、36、42、54a、54b、72、 154、154a、154b、158、158a、 158b、206	介電層
40、50、60、70、126、150	繞射薄片
56、56a、56b、74a、74b、156、 156a、156b、208	吸收層
62	中心支承層
68、68a、68b	額外層
100、110、120	經塗布物件
102、122	表面截面
104	繞射塗層
106	非繞射塗層
124	塗層
128	非繞射薄片
130	面塗層
132	打底塗層
200、240	繞射箔片
202	基材
222	基料

224	釋 離 層
232、244	黏 著 層
242	相 對 表 面

肆、中文發明摘要

本發明提供其上具有繞射結構之多層彩色繞射顏料薄片及箔片。此繞射顏料薄片可具有於反射芯層之相對側上之對稱堆疊塗層結構，於反射層之一側上之不對稱堆疊塗層結構，或可經形成為具有一或多個環繞反射芯層之包封塗層。可將繞射顏料薄片散佈至液體介質諸如漆或墨水中，以產生繞射組合物供後續塗布至各種物體用。可將箔片層合至各種物體，或可形成於載體基材上。繞射顏料薄片及箔片可經形成為於其上具有各種繞射結構，以產生選定的光學效應。

伍、英文發明摘要

Multilayer chromatic diffractive pigment flakes and foils are provided having diffractive structures thereon. The diffractive pigment flakes can have a symmetrical stacked coating structure on opposing sides of a reflective core layer, an asymmetrical stacked coating structure on one side of a reflective layer, or can be formed with one or more encapsulating coatings around the reflective core layer. The diffractive pigment flakes can be interspersed into liquid media such as paints or inks to produce diffractive compositions for subsequent application to a variety of objects. The foils can be laminated to various objects or can be formed on a carrier substrate. The diffractive pigment flakes and foils can be formed with a variety of diffractive structures thereon to produce selected optical effects.

拾、申請專利範圍

1. 一種繞射顏料薄片，其包括複數個層，該顏料薄片具有每毫米至少 1,400 個光柵線條及至少約 100 奈米之光柵深度之在整個層內的繞射光柵。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之繞射顏料薄片，其包括具有第一主要表面、相對之第二主要表面及至少一側面之中心介電層；
在該介電層之第一主要表面上方之第一吸收層；及
在該介電層之第二主要表面上方之第二吸收層。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之繞射顏料薄片，包括：
具有第一主要表面、相對之第二主要表面、及至少一側面之中心反射層，
在該中心反射層之其中一主要表面上方之至少一介電層；
其中該顏料薄片具有每毫米至少 1,400 個光柵線條及至少約 100 奈米之光柵深度之在整個層內的繞射光柵圖案。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之繞射顏料薄片，包括：
在該反射層之第一主要表面上方之第一介電層，
在該反射層之第二主要表面上方之第二介電層，
其中該第一及第二介電層包含具大於約 1.3 之折射率之介電材料。
5. 根據申請專利範圍第 4 項之顏料薄片，其中該第一及第二介電層係實質上環繞該反射層之相連介電層的部分。

6. 根據申請專利範圍第3項之顏料薄片，其進一步包括：
在該介電層上方之吸收層。
7. 根據申請專利範圍第3項之顏料薄片，其中該反射層包括具有固有顏色及選自由銅、金、銀-銅合金、黃銅、青銅、氮化鈦、及其之化合物、組合或合金所組成之群之反射性材料。
8. 根據申請專利範圍第3項之顏料薄片，其中該反射層具有約10至約200奈米之物理厚度。
9. 根據申請專利範圍第6項之顏料薄片，包括：
在該反射層之第一主要表面上方之第一介電層，
在該反射層之第二主要表面上方之第二介電層，
在該第一介電層上方之第一吸收層，及
在該第二介電層上方之第二吸收層。
10. 根據申請專利範圍第9項之顏料薄片，其中該第一及第二介電層包括具有約1.65以下之折射率之介電材料。
11. 根據申請專利範圍第9項之顏料薄片，其中該第一及第二介電層包括具有大於約1.65之折射率之介電材料。
12. 一種繞射組合物，包括顏料介質及分散於顏料介質中之複數個根據申請專利範圍第2項之繞射顏料薄片。
13. 根據申請專利範圍第12項之繞射組合物，其包括分散於顏料介質中之複數個根據申請專利範圍第4項之繞射顏料薄片。
14. 根據申請專利範圍第12項之繞射組合物，其包括分散於顏料介質中之複數個根據申請專利範圍第8項之繞

射薄片。

15. 根據申請專利範圍第12項之繞射組合物，其包括分散於顏料介質中之複數個根據申請專利範圍第9項之繞射薄片。

16. 一種繞射箔片，包括：

一反射層，及

一在該反射層上方之介電層，

其中該箔片於其上具有繞射結構，且展現背景顏色及在背景顏色之上的光學繞射效應。

17. 根據申請專利範圍第16項之繞射箔片，包括：

一基材，其具有其上有繞射結構之表面，該反射層係在基材之表面上方，及

一在該介電層上方之吸收層，

其中該介電層具有在選定設計波長下之光學厚度，以致該箔片在第一入射光角度或視角下展現至少第一背景顏色，及

其中各該反射、介電及吸收層具有複製於其中之繞射結構。

18. 根據申請專利範圍第16項之繞射箔片，包括：

一基材，其具有其上有繞射結構之表面，該反射層係在基材之表面上方，及

其中各該反射及介電層具有複製於其中之繞射結構。

19. 根據申請專利範圍第16項之箔片，其中該繞射結構係

為繞射光柵圖案或全息(holographic)影像圖案。

20. 根據申請專利範圍第19項之箔片，其中該繞射光柵圖案具有每毫米大於約1100個光柵線條。

21. 一種經塗布物件，包括：

一具有一或多個表面之物體，

一在該一或多個表面之至少一部分上方之繞射塗層，該塗層包括含下列成份之繞射組合物：

顏料介質；及

複數個其上具有繞射結構且分散於顏料介質中之顏料薄片，該顏料薄片具有包括下列之多層結構：

具有第一主要表面、及相對之第二主要表面之反射層；

在該反射層之第一主要表面上方之第一介電層；

在該反射層之第二主要表面上方之第二介電層；

在該第一介電層上方之第一吸收層；及

在該第二介電層上方之第二吸收層；

其中該第一及第二介電層具有在選定設計波長下之光學厚度，以致該顏料箔片在第一入射光角度或視角下展現至少第一背景顏色。

22. 根據申請專利範圍第21項之經塗布物件，其中該顏料薄片在第二入射光角度或視角下具有不同於該第一背景顏色之第二背景顏色。

24. 根據申請專利範圍第 21 項之經塗布物件，其進一步包括部分覆蓋該繞射塗層之非繞射塗層。

25. 根據申請專利範圍第 21 項之經塗布物件，其進一步包括在該繞射塗層下方之非繞射塗層。

拾壹、圖式

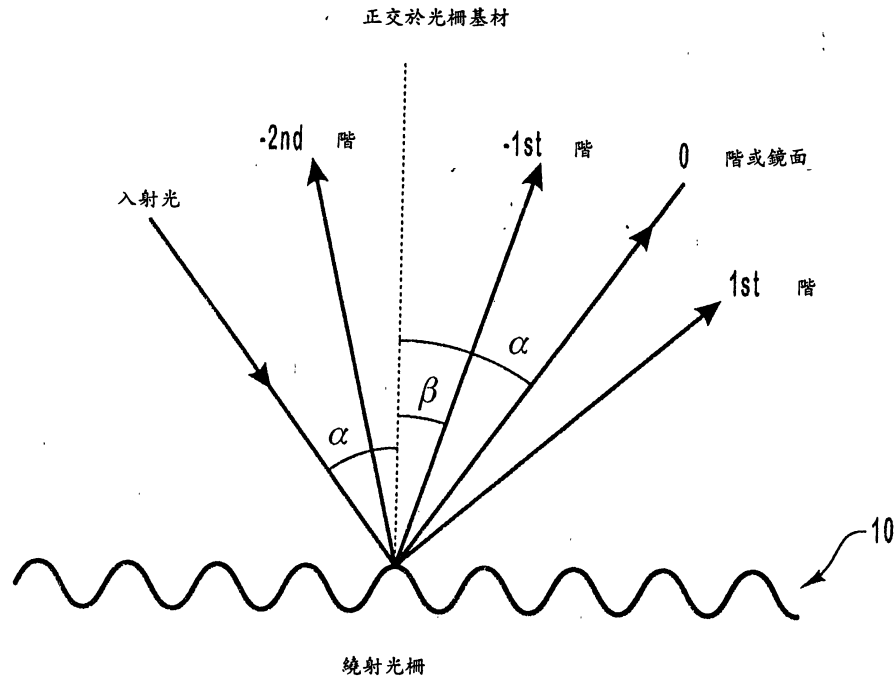


圖 1

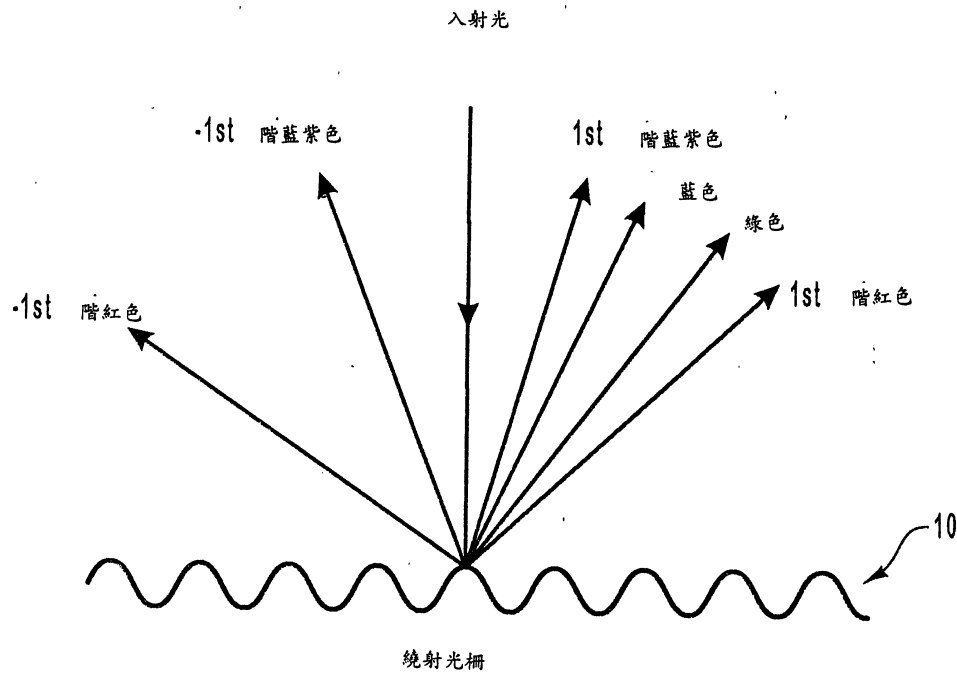


圖 2

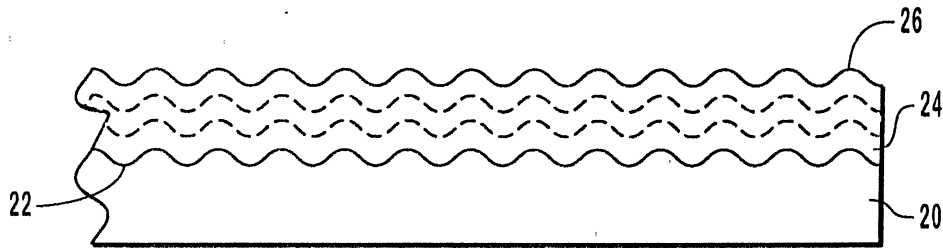


圖 3

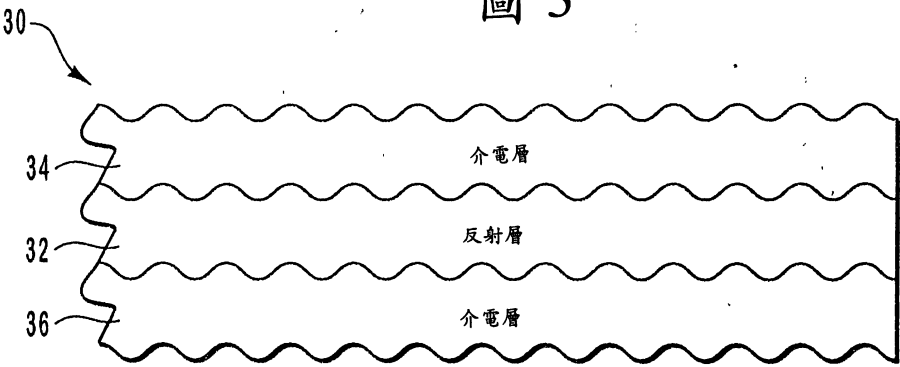


圖 4

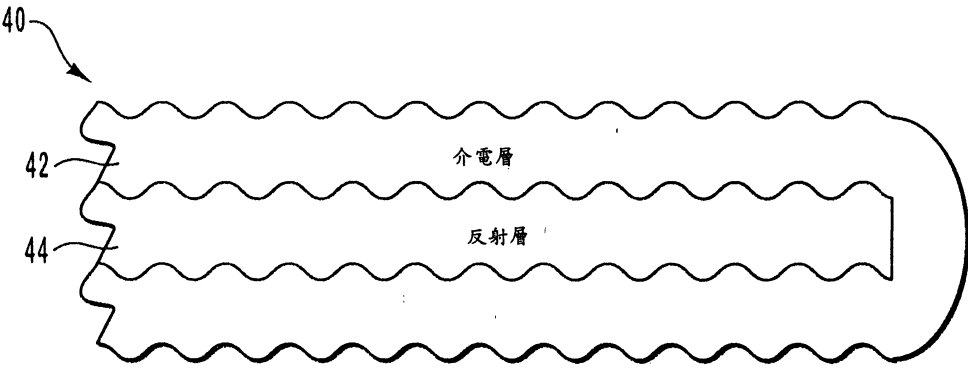


圖 5

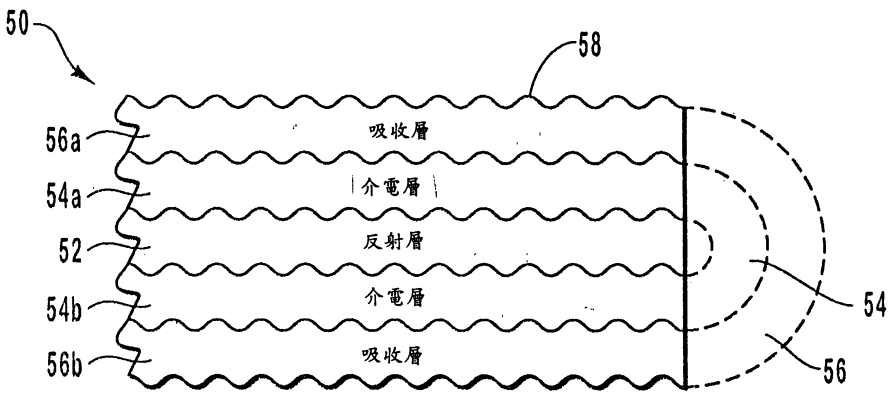


圖 6A

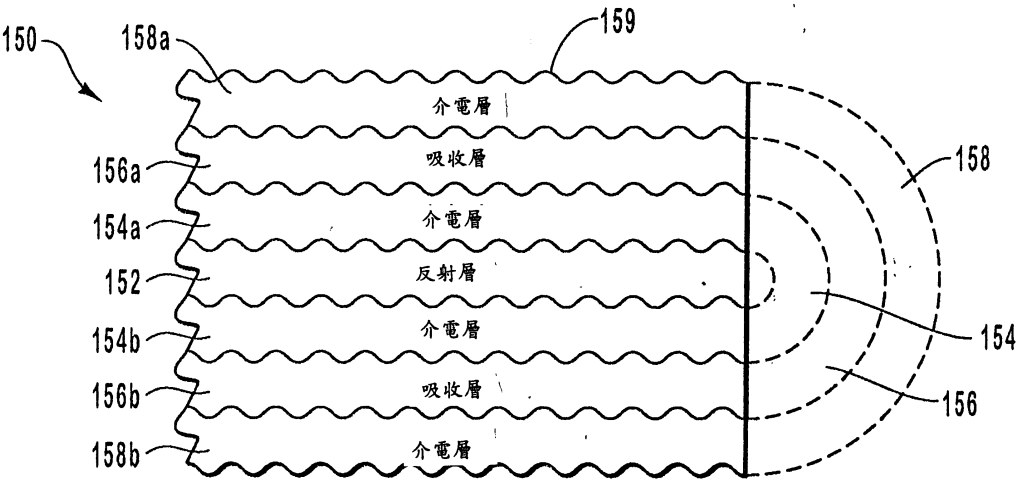
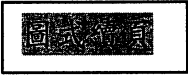


圖 6B

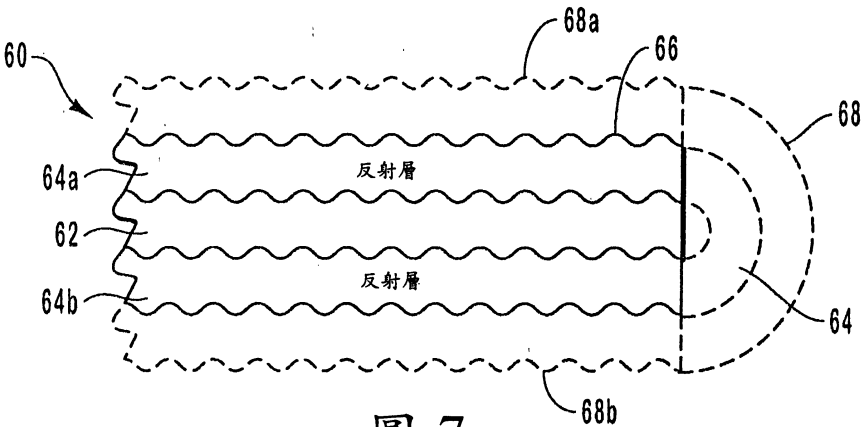


圖 7

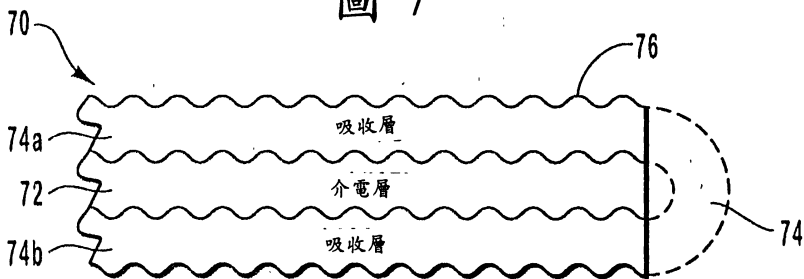


圖 8

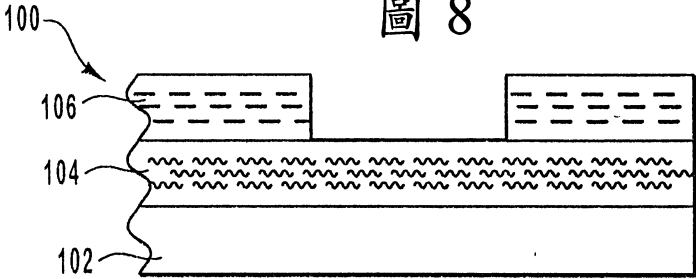


圖 9

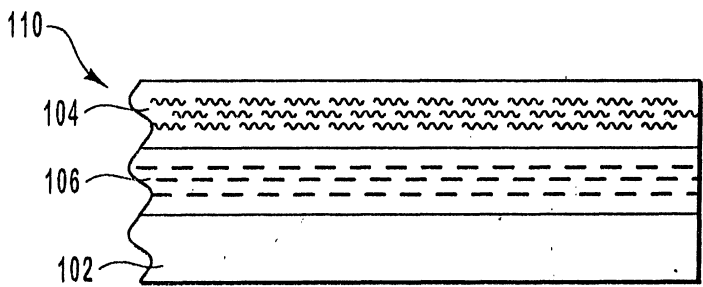


圖 10

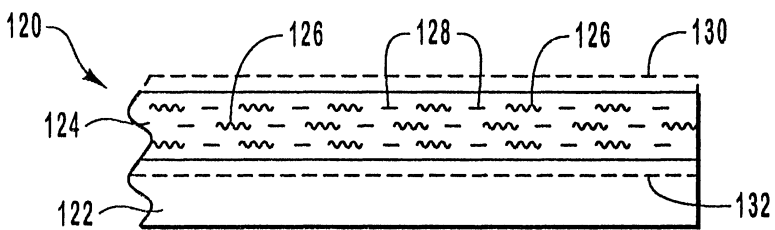


圖 11

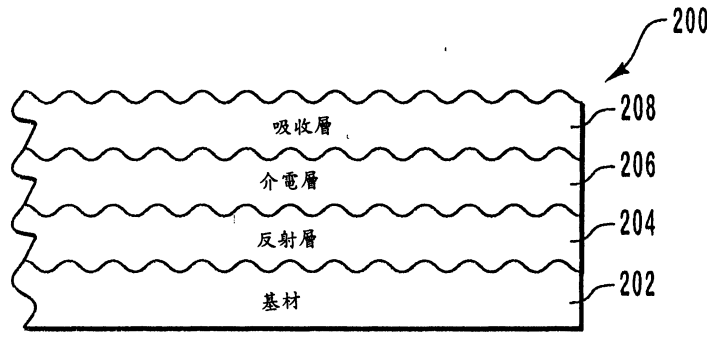


圖 12

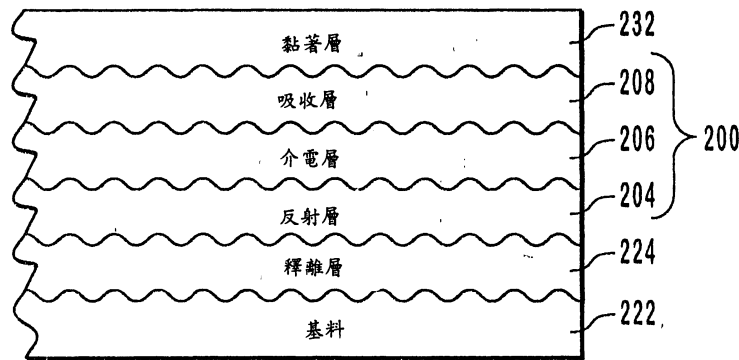


圖 13

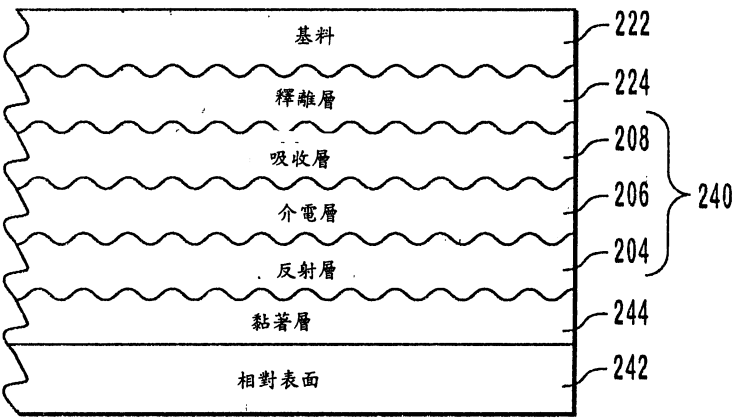


圖 14

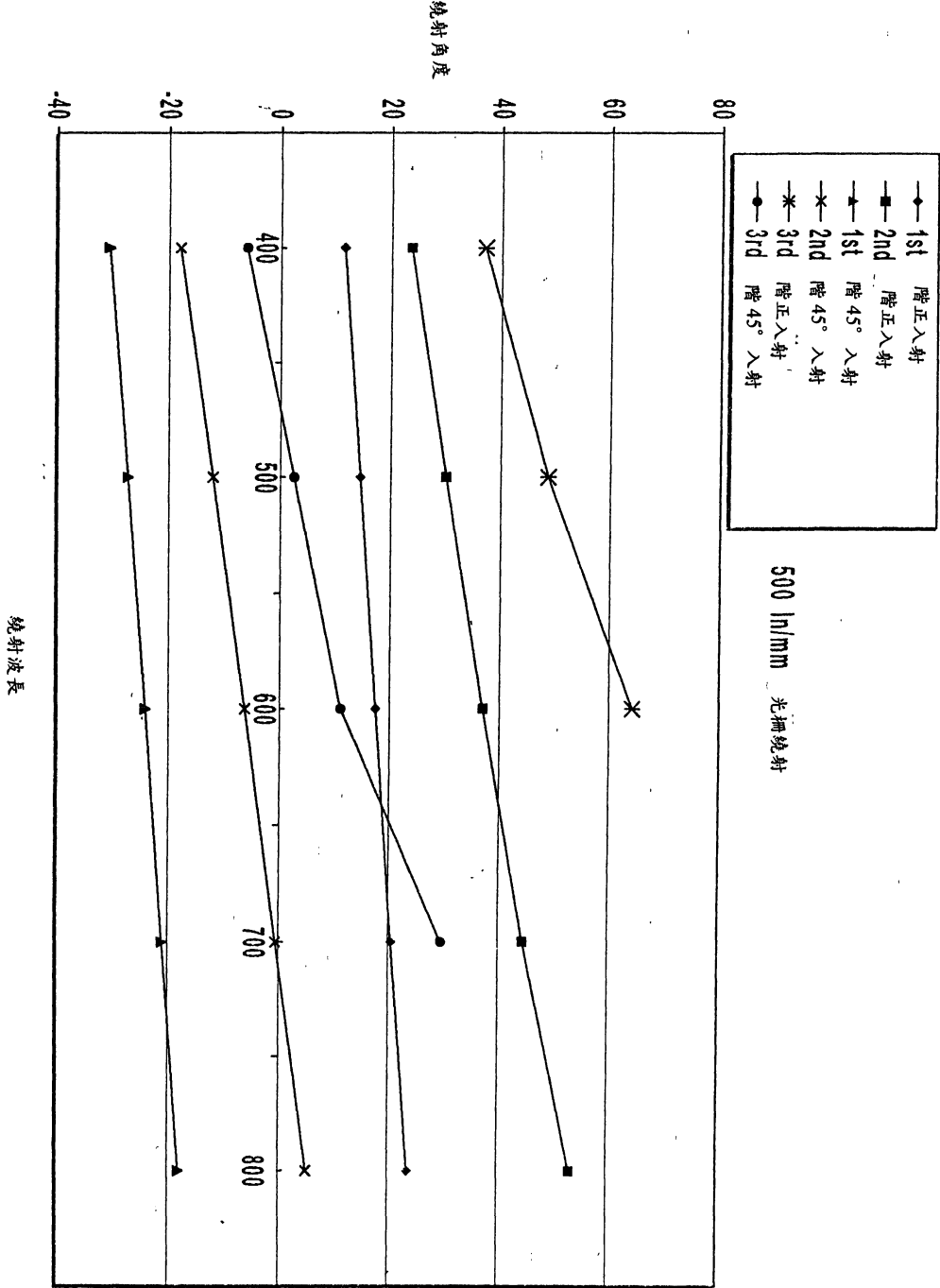


圖 15

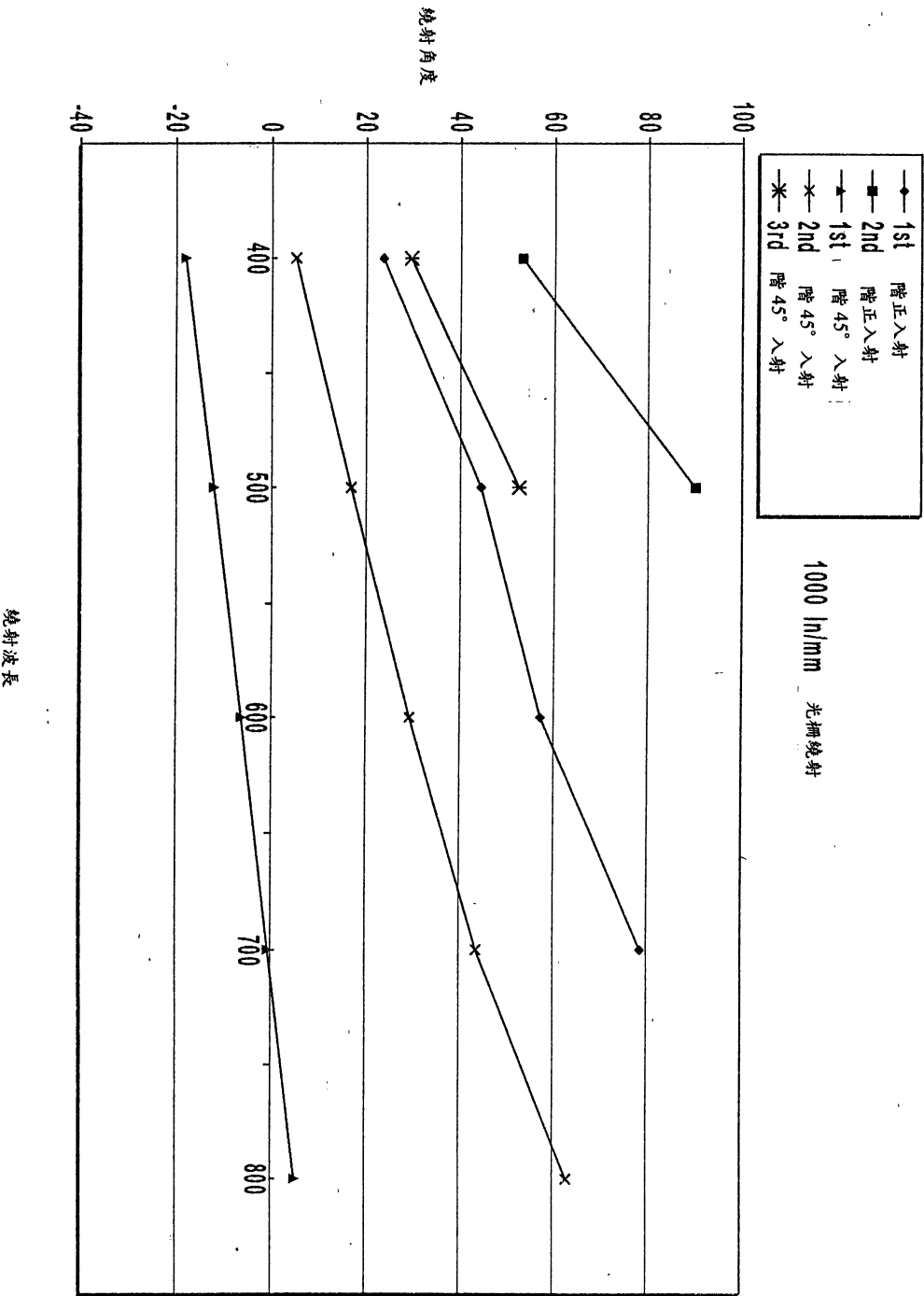


圖 16

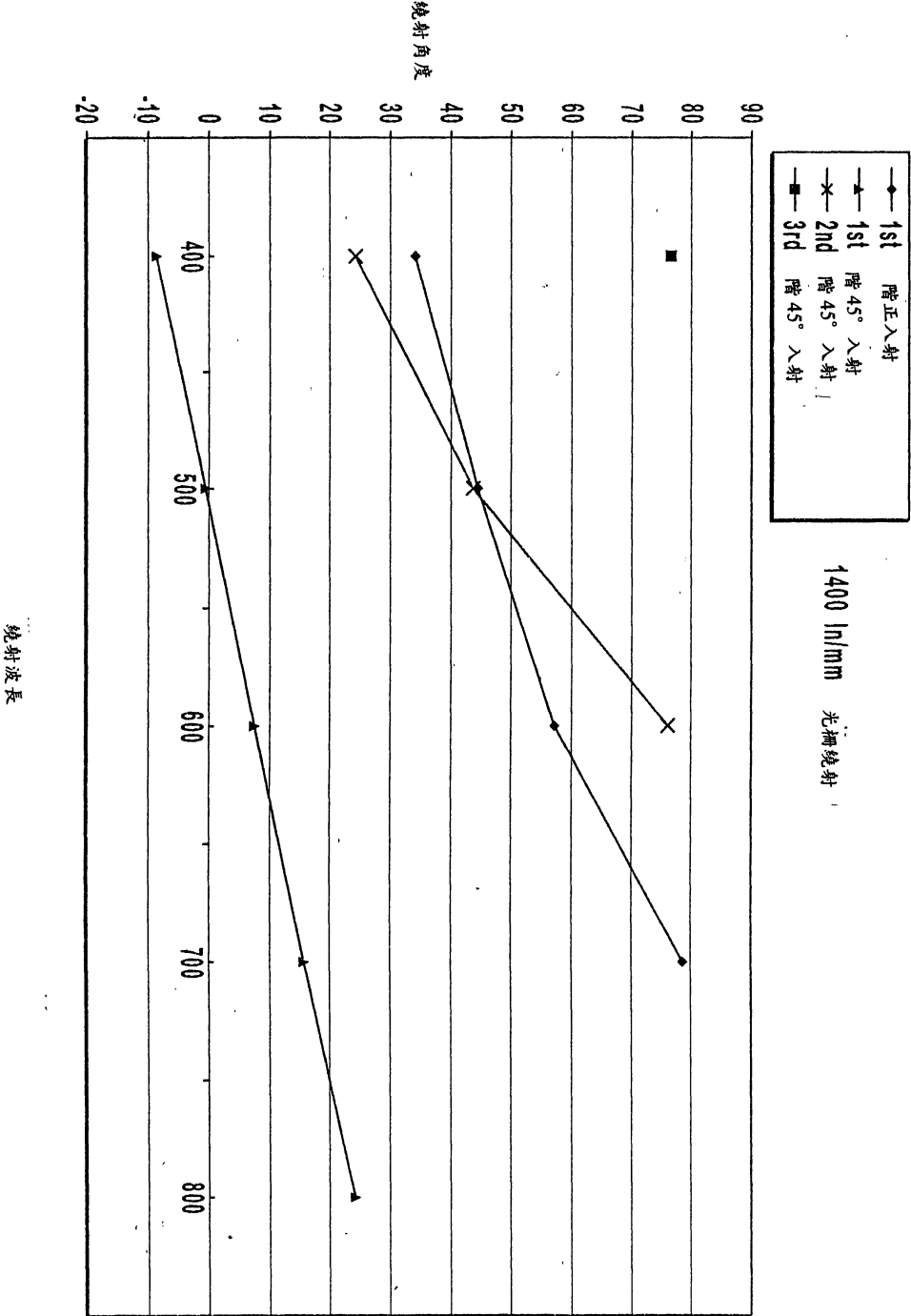


圖 17

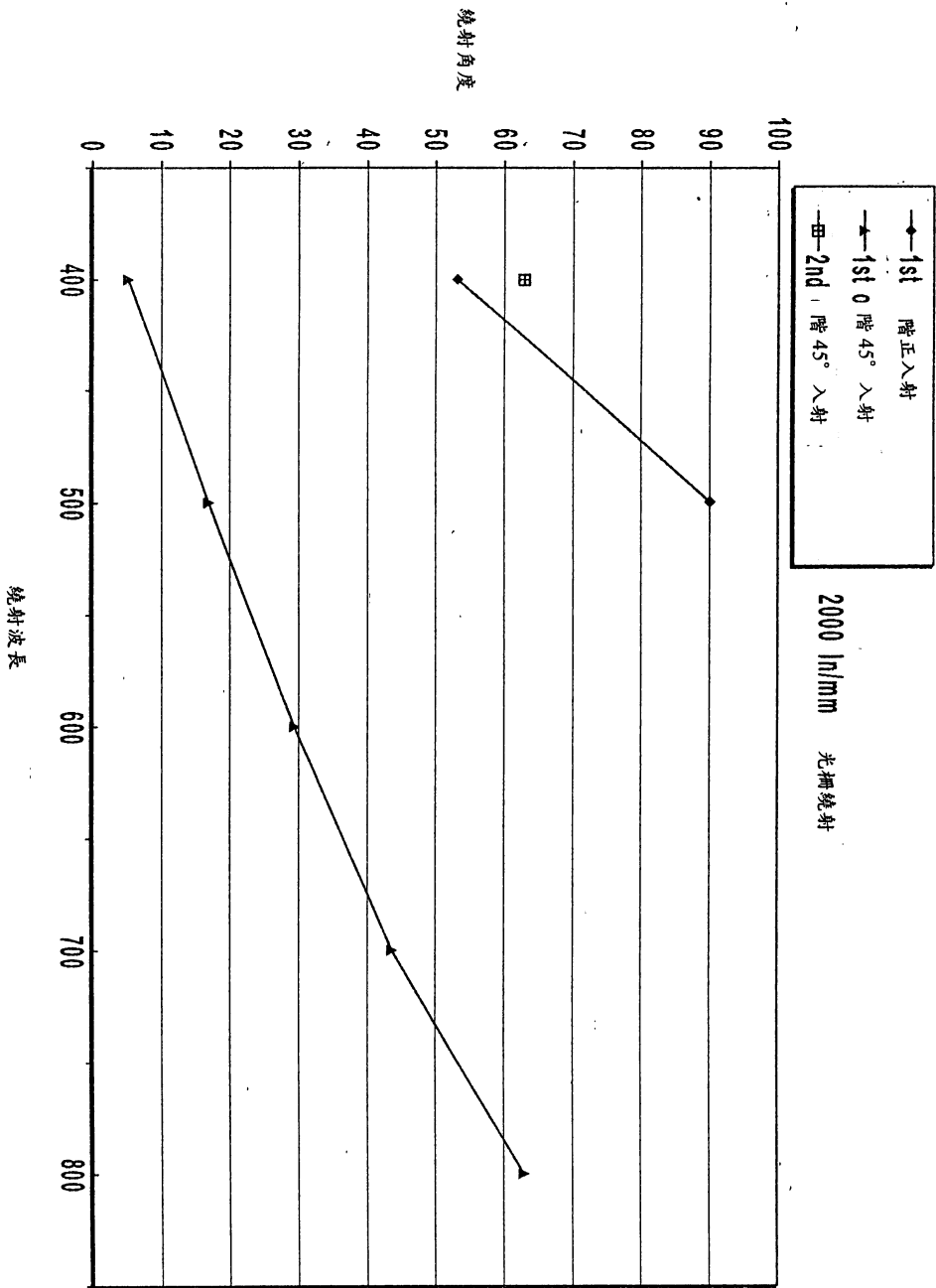


圖 18

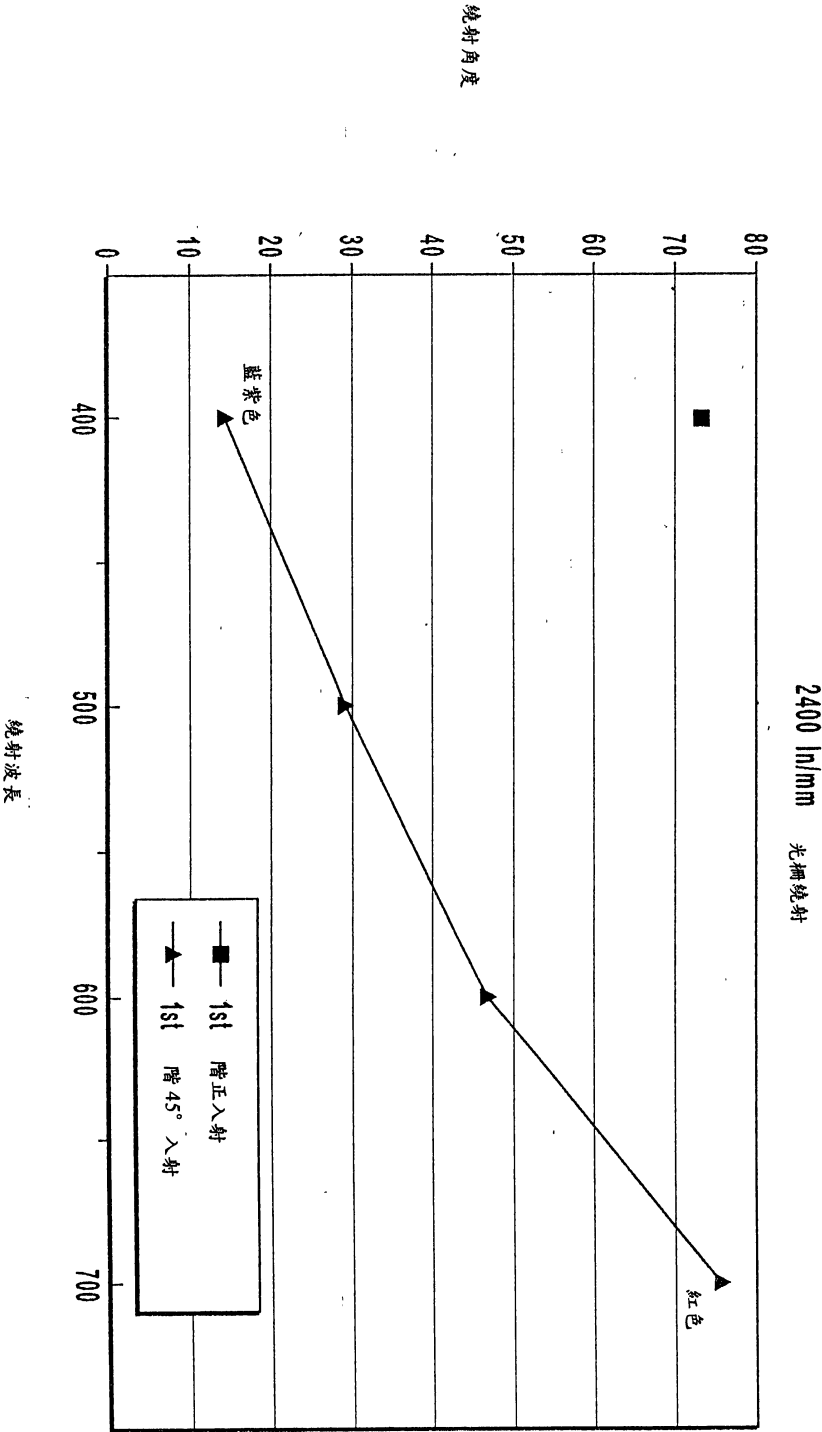


圖 19

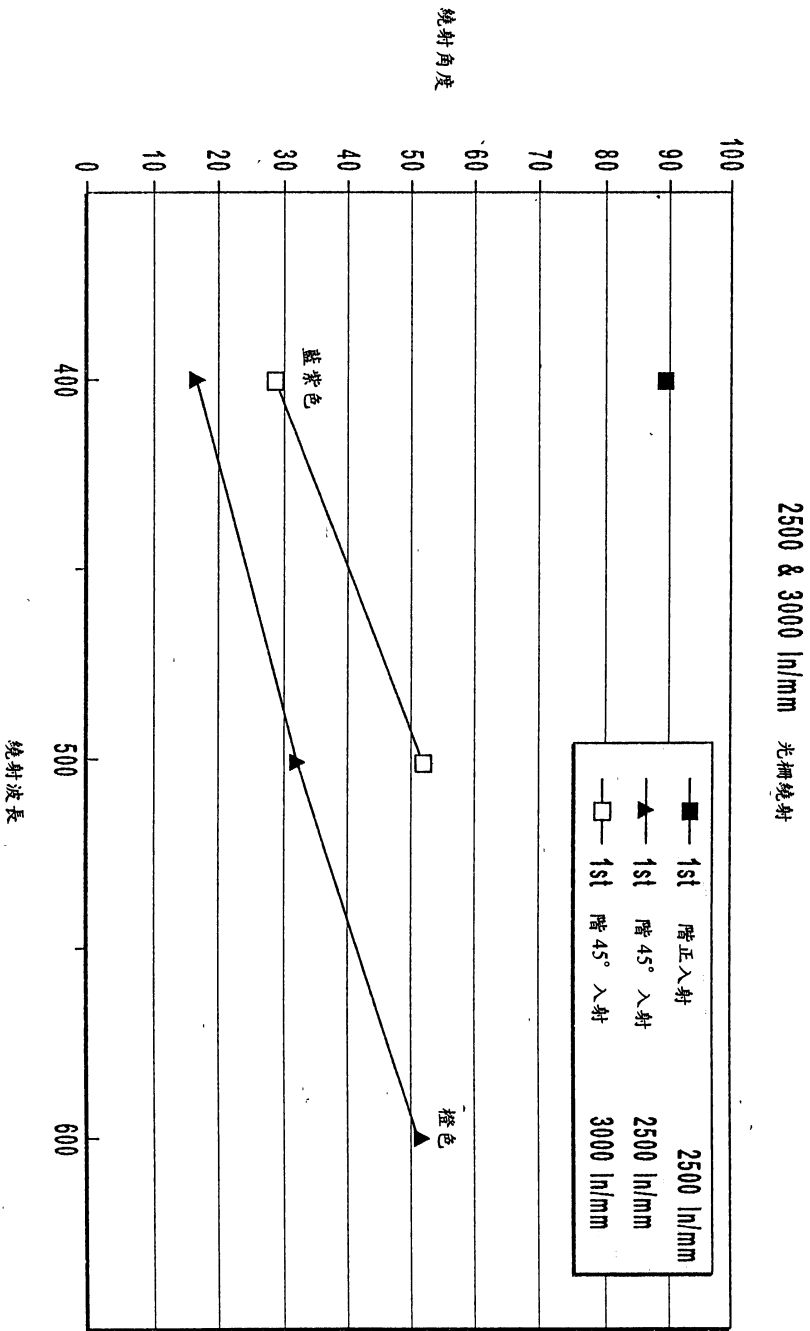
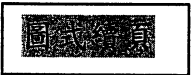


圖 20

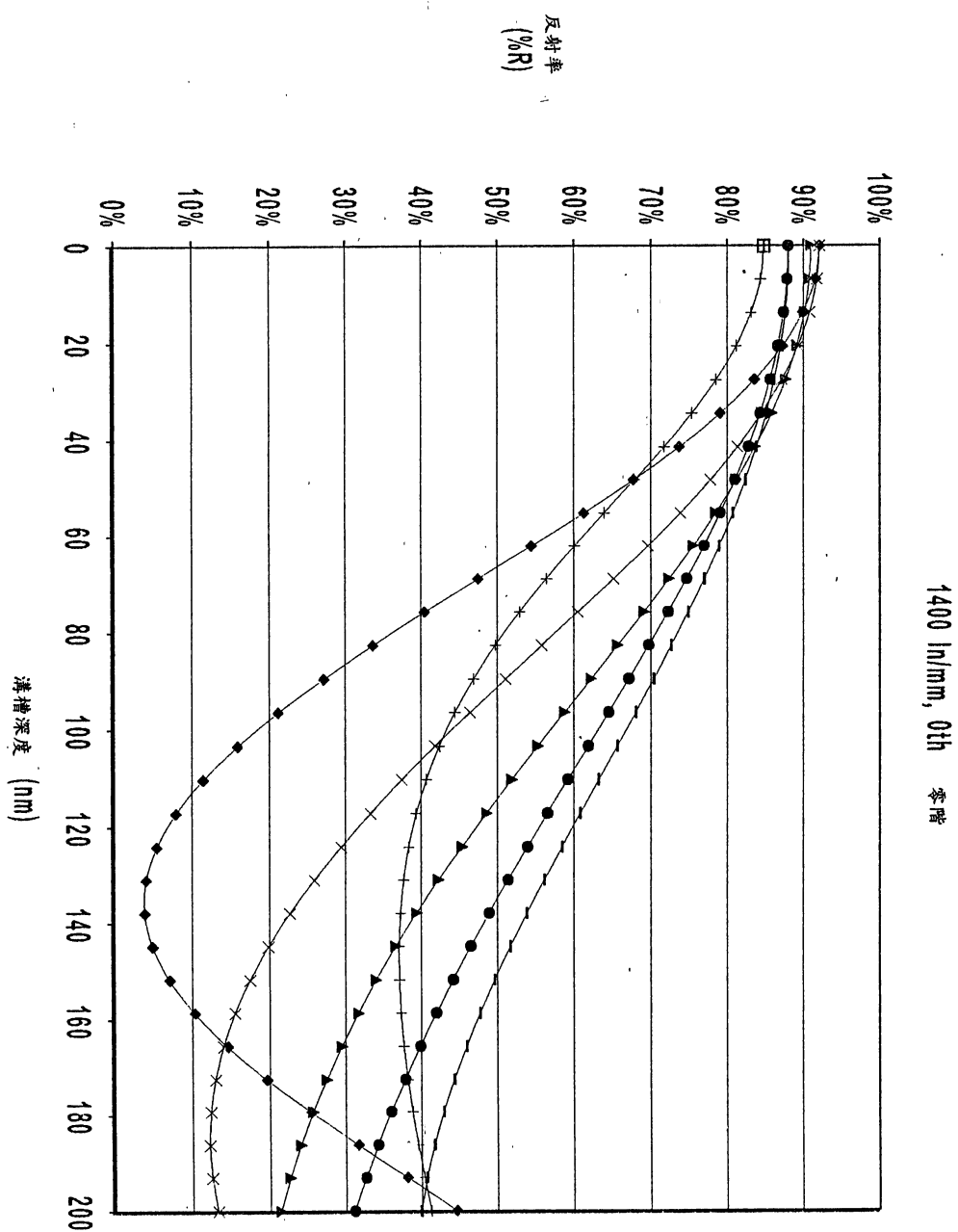
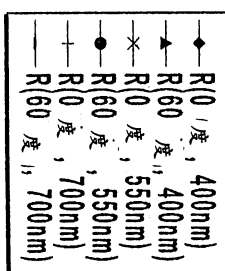
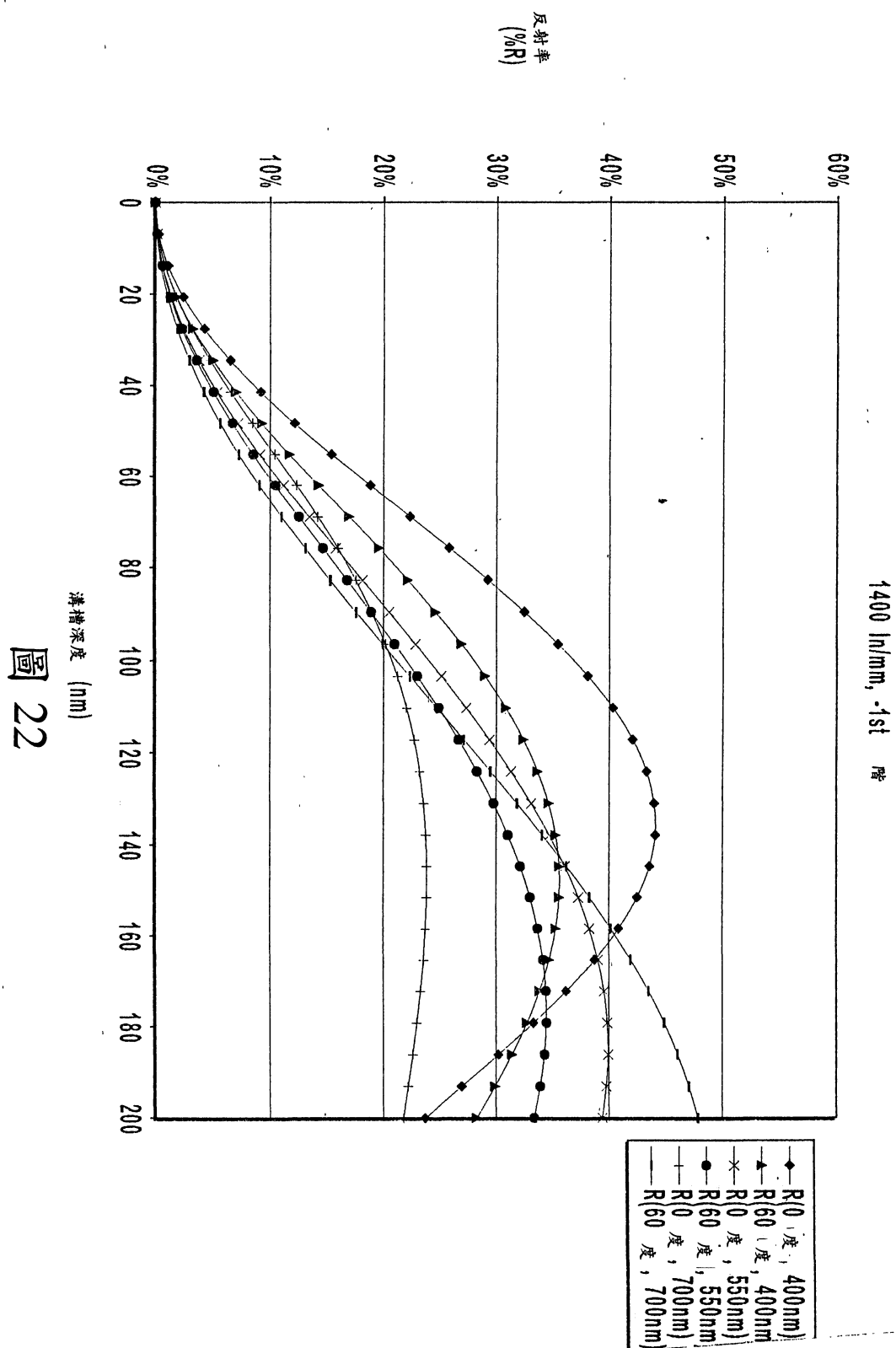
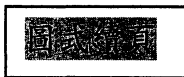


圖 21





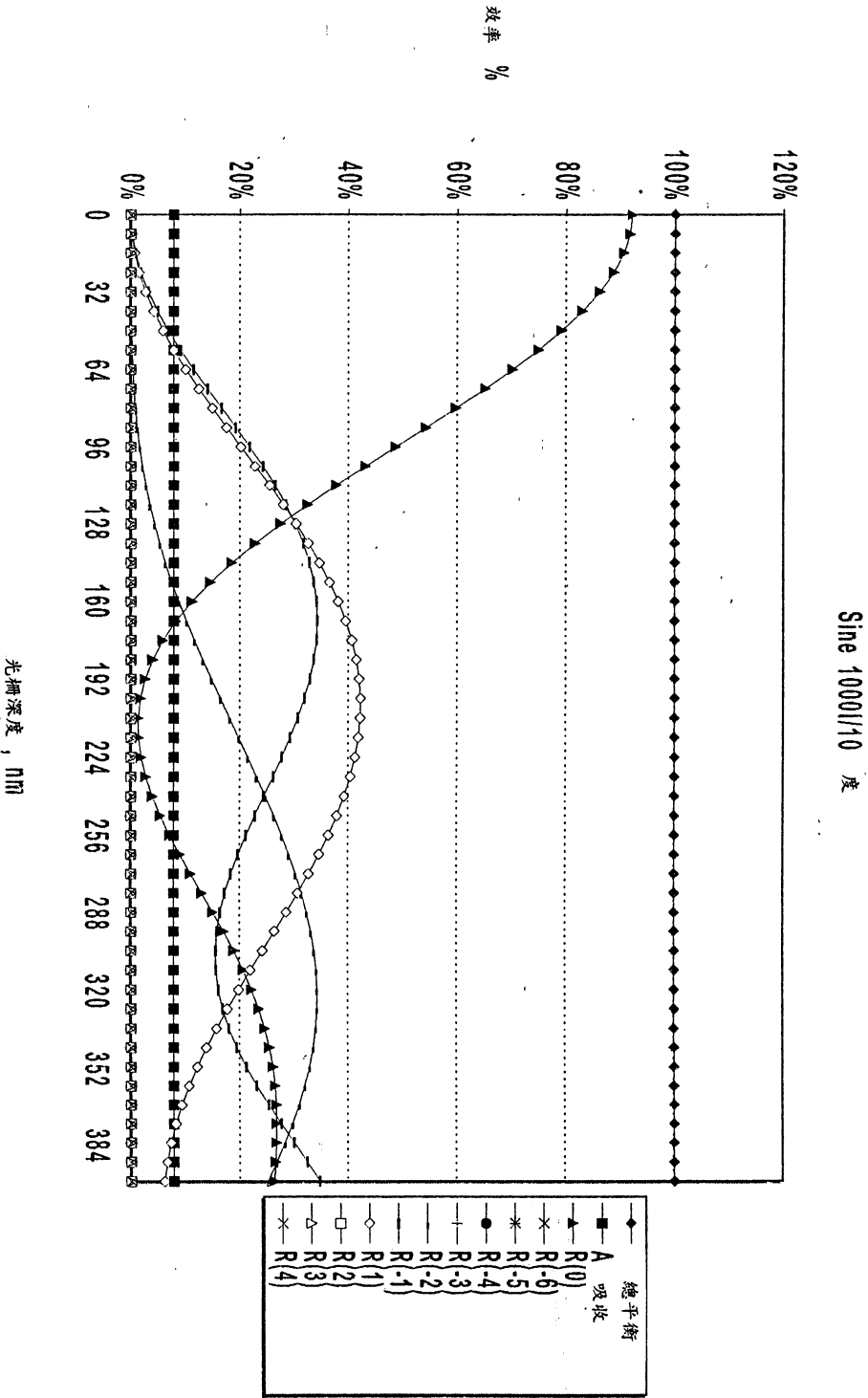
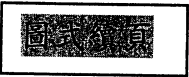


圖 23



10001/10 度 方形

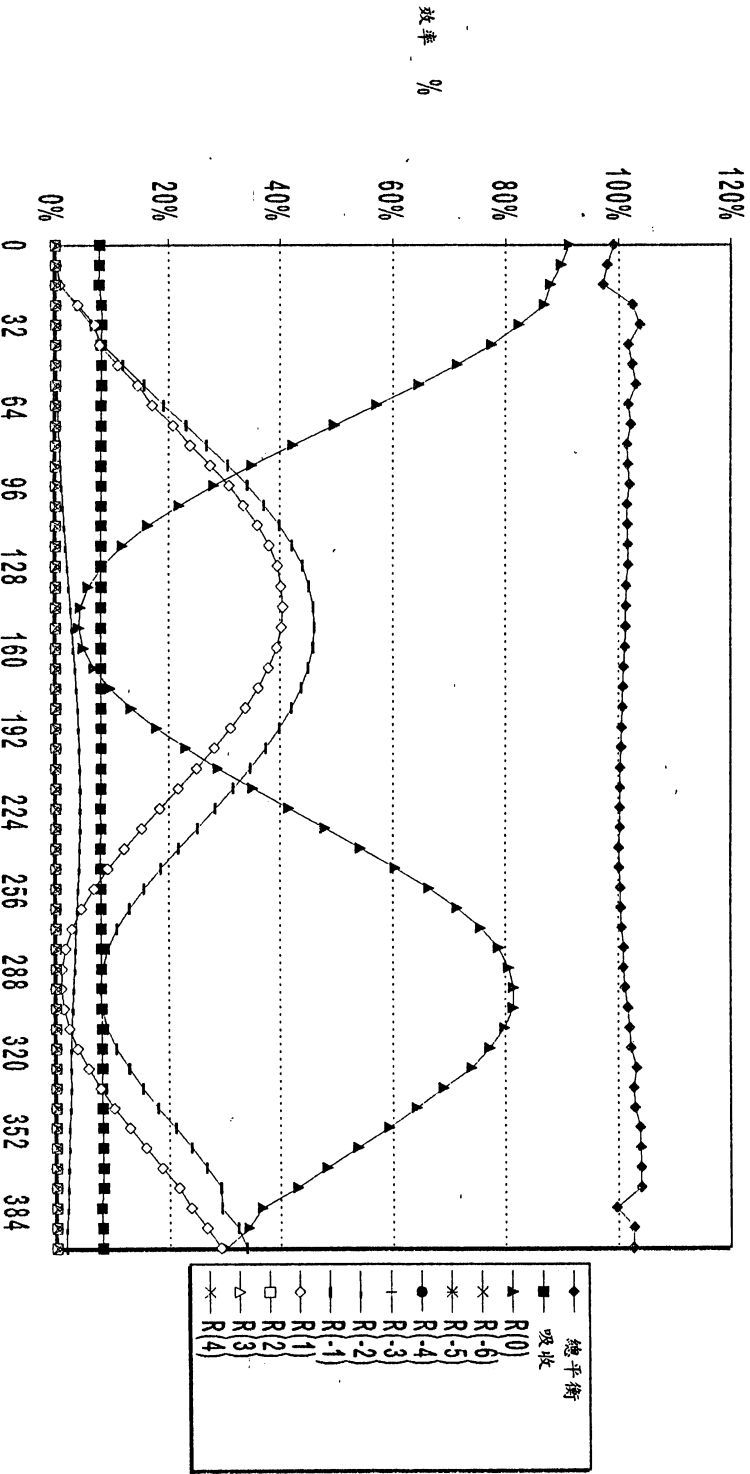


圖 24

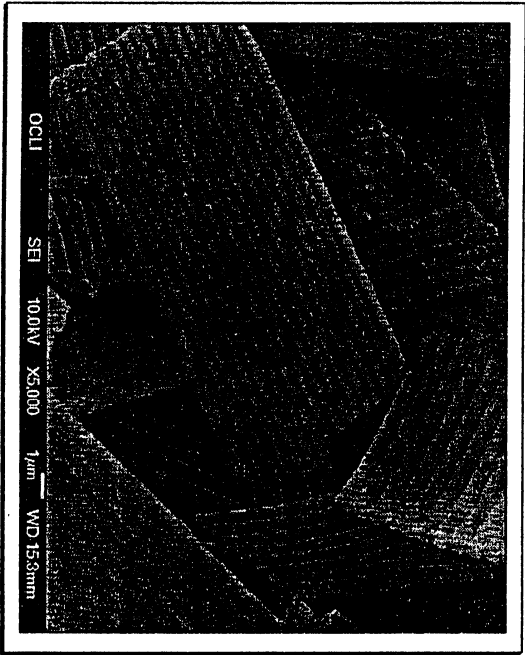


圖 25



圖 26



圖 27

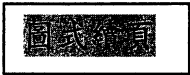


圖 28

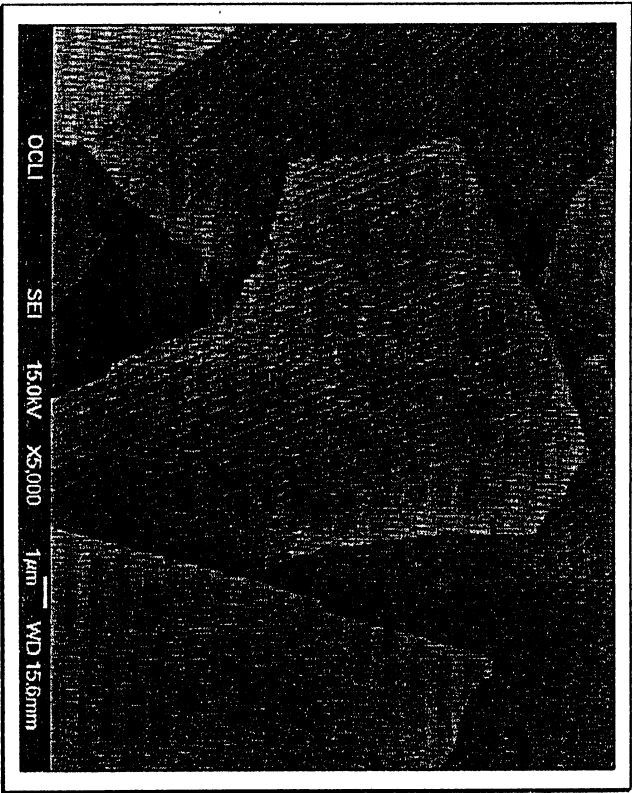
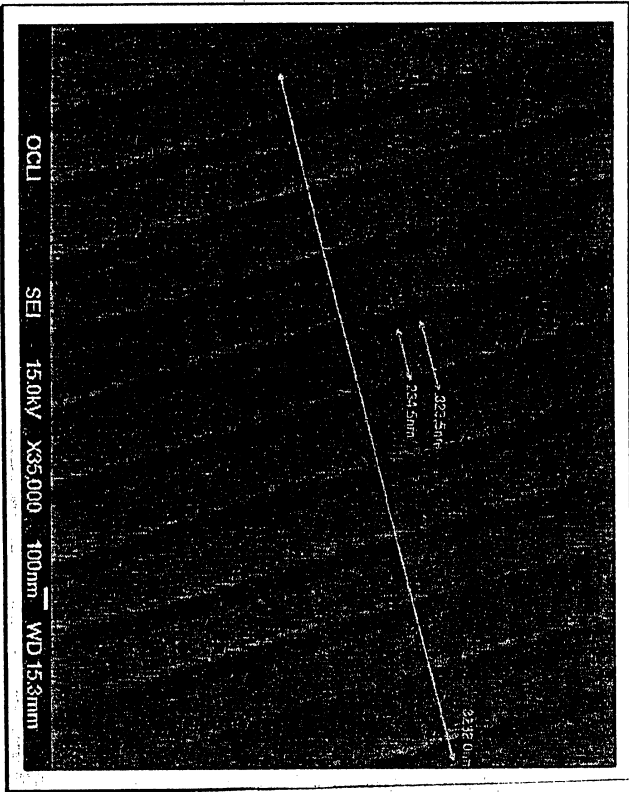
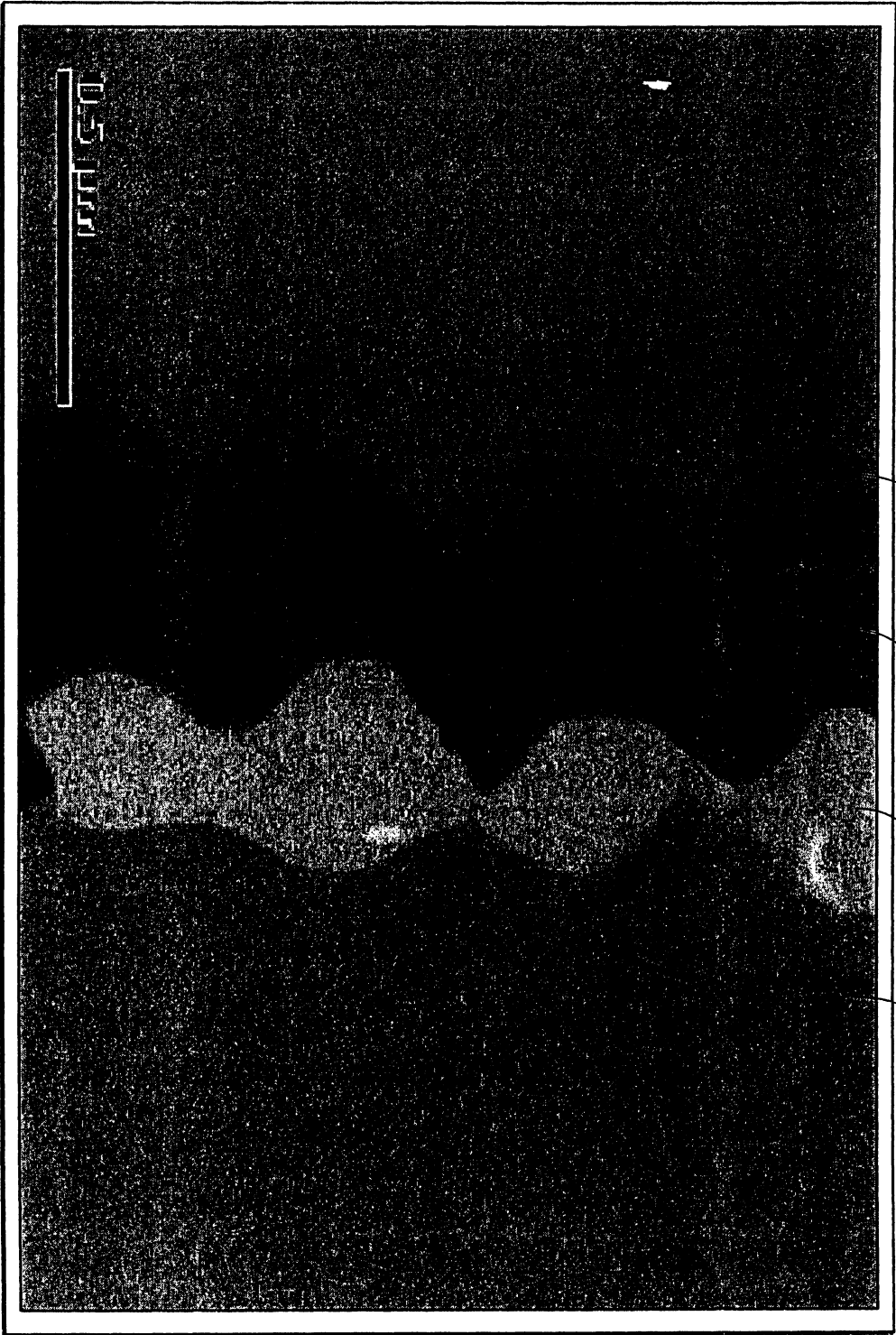


圖 29





208

206

204

202

圖 30

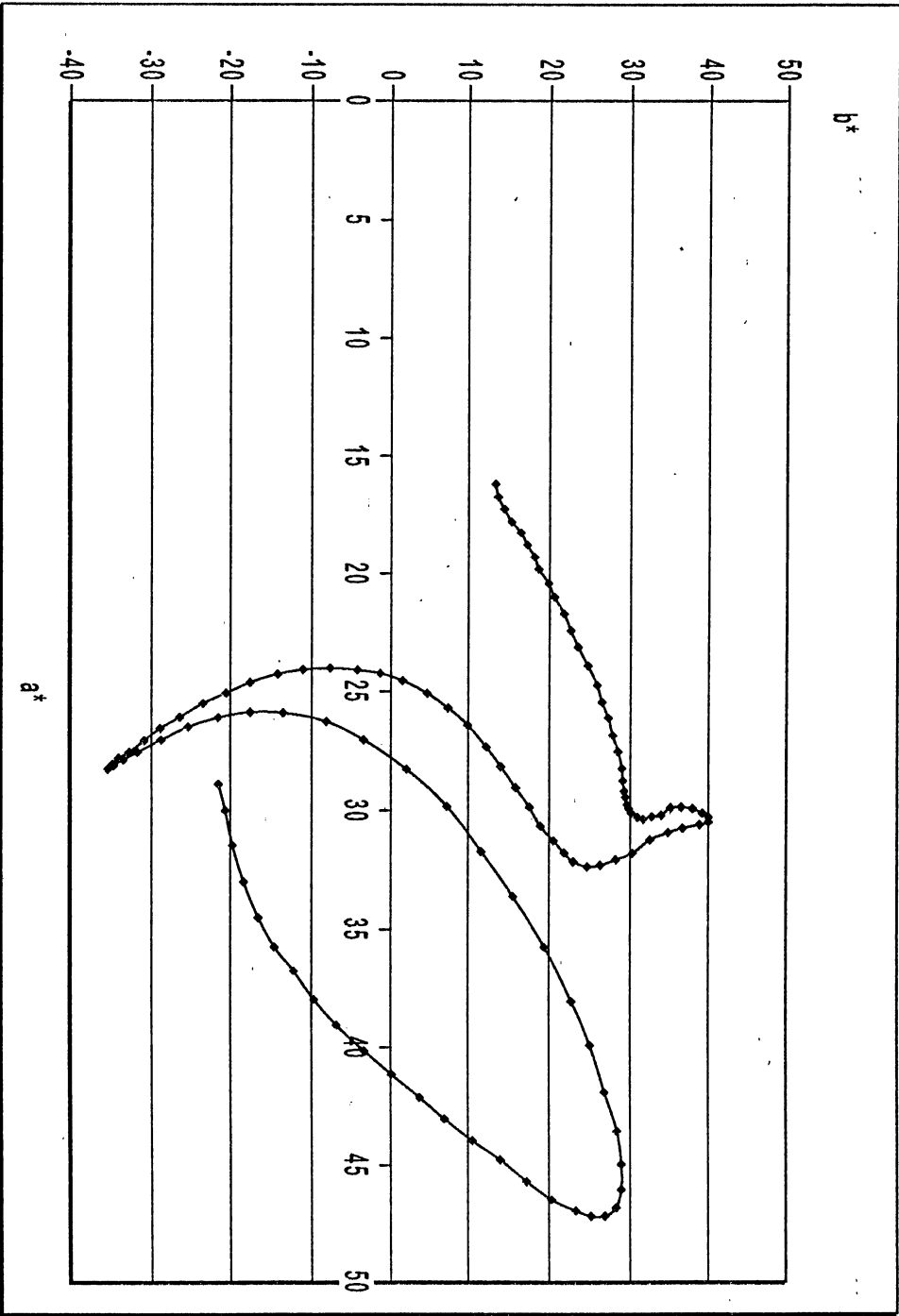


圖 31

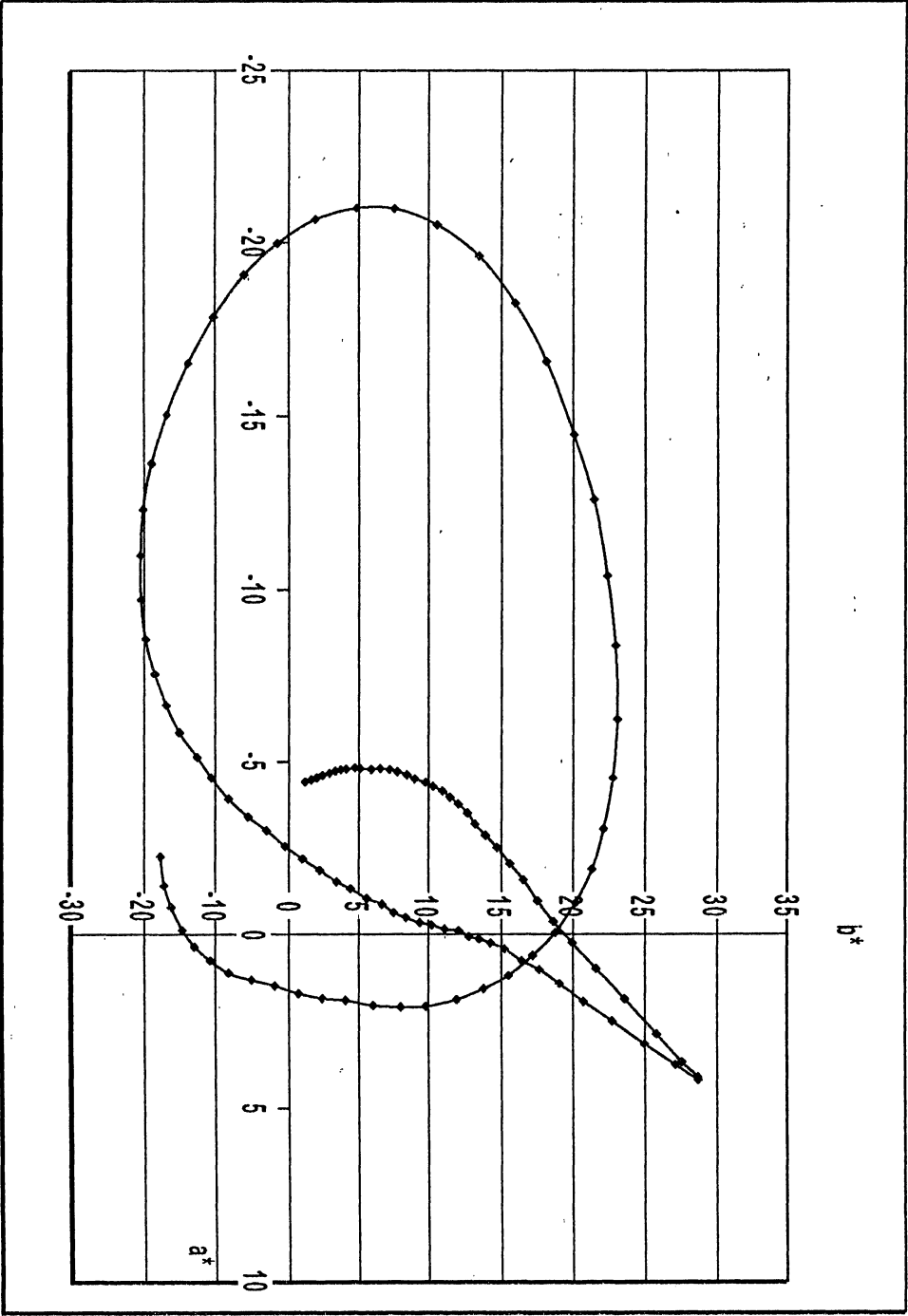


圖 32

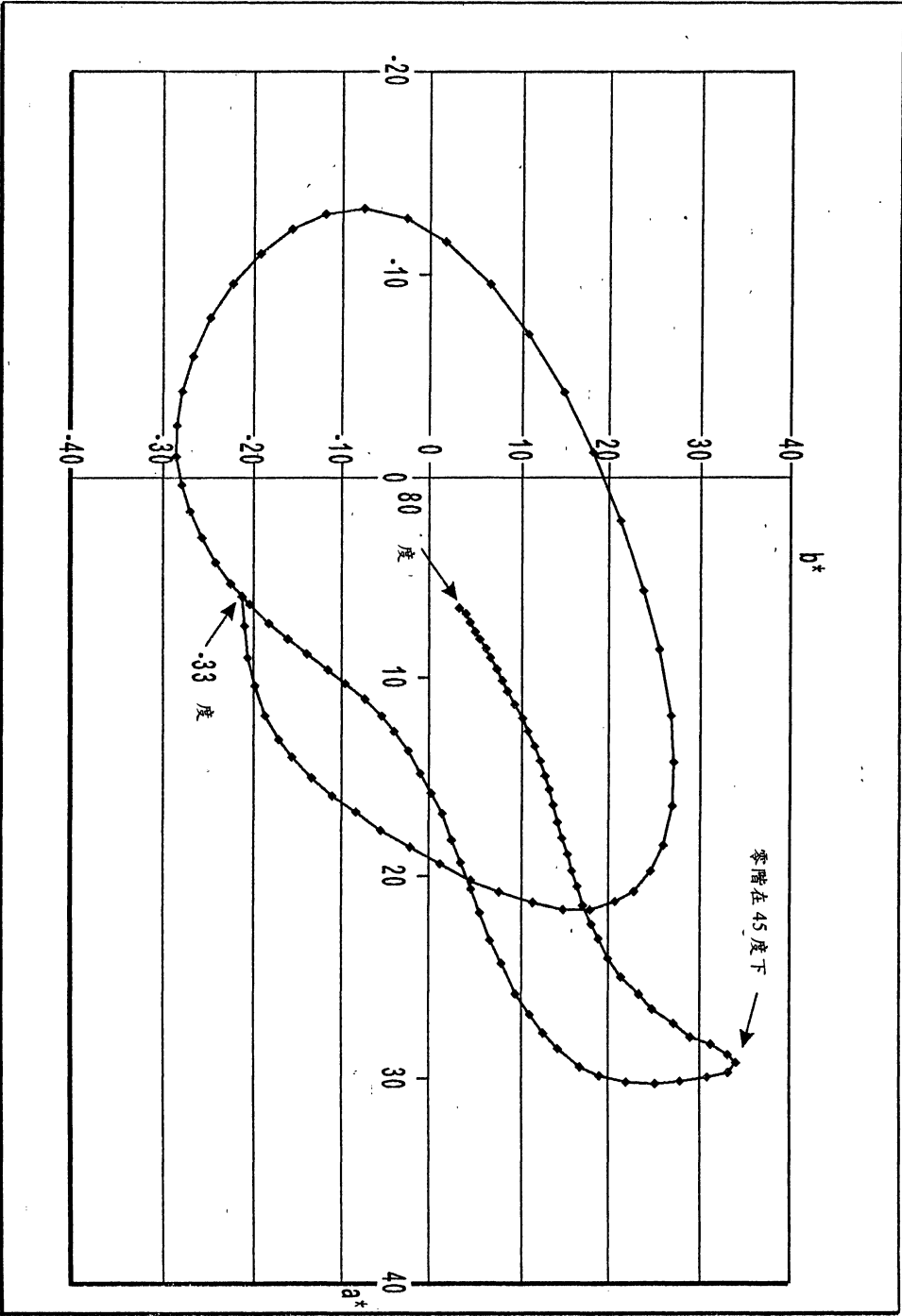


圖 33

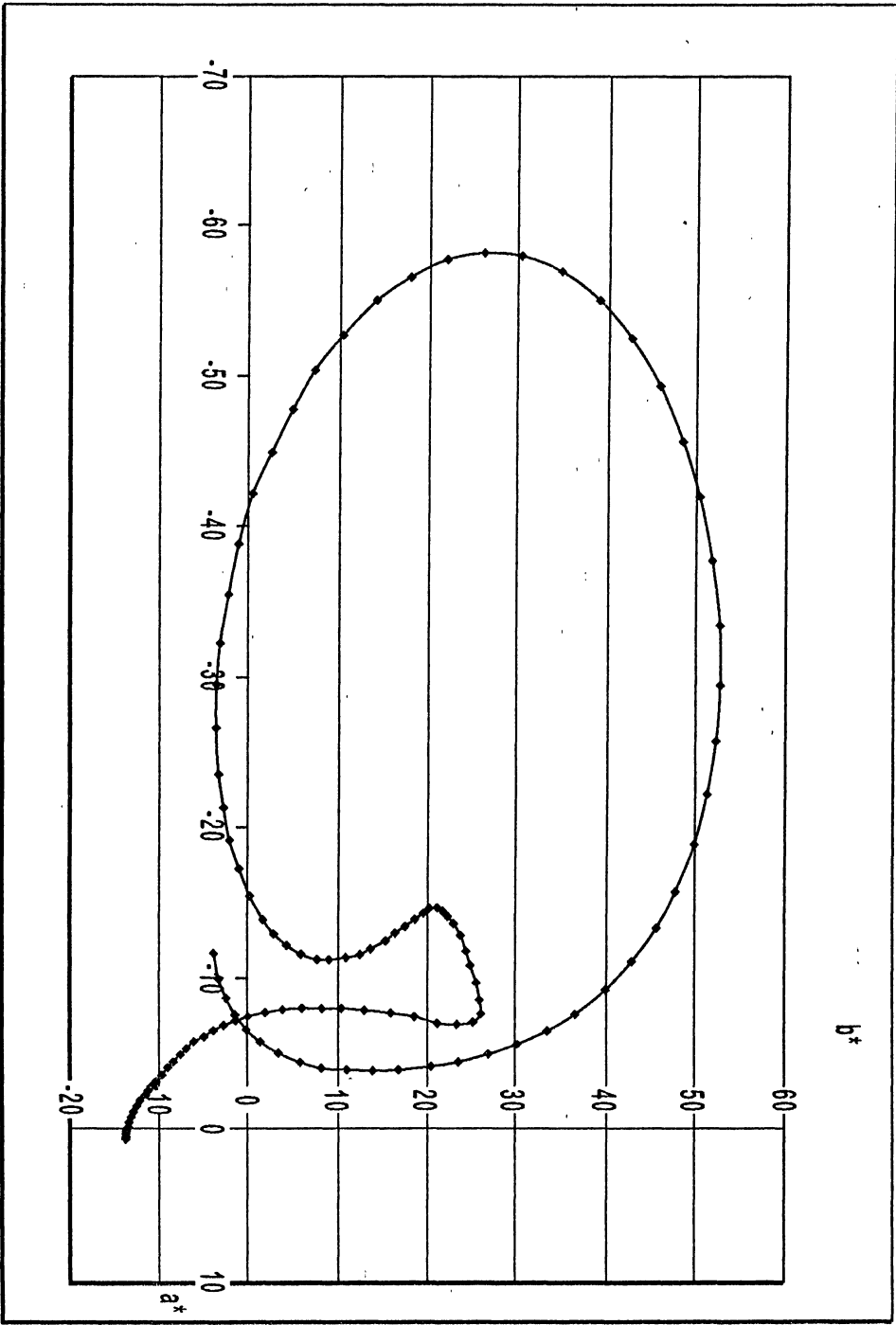


圖 34

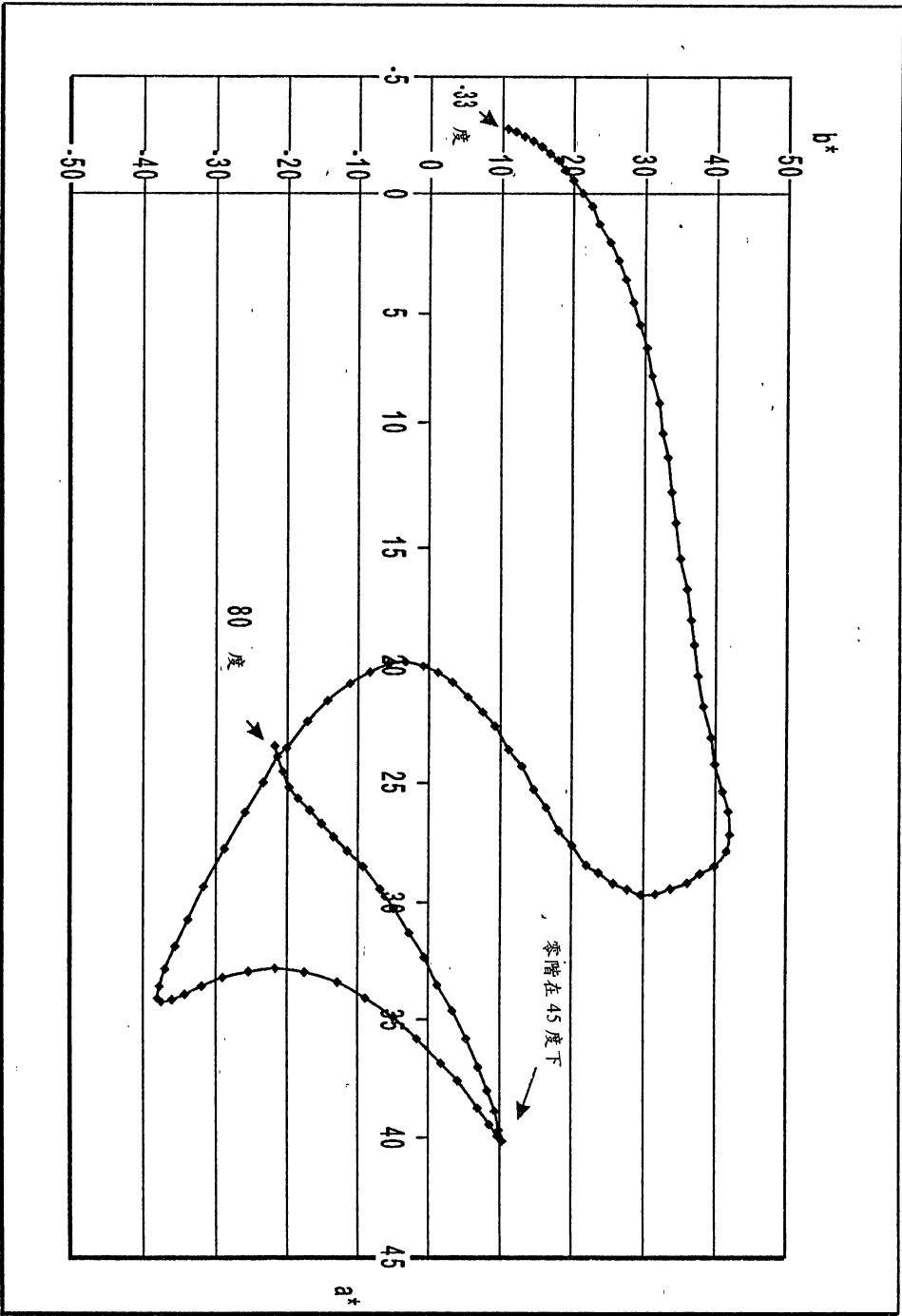
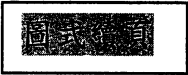


圖 35

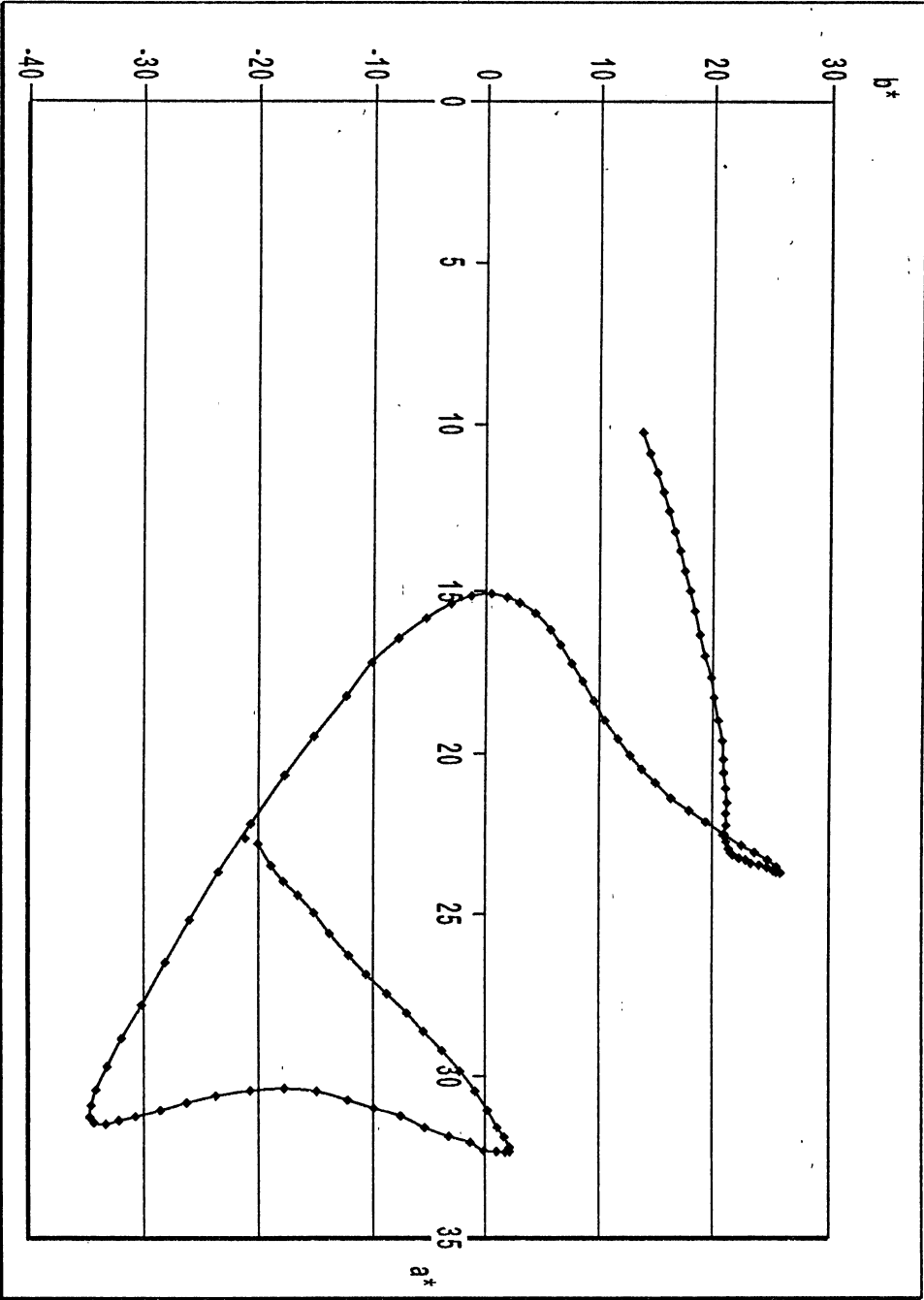


圖 36

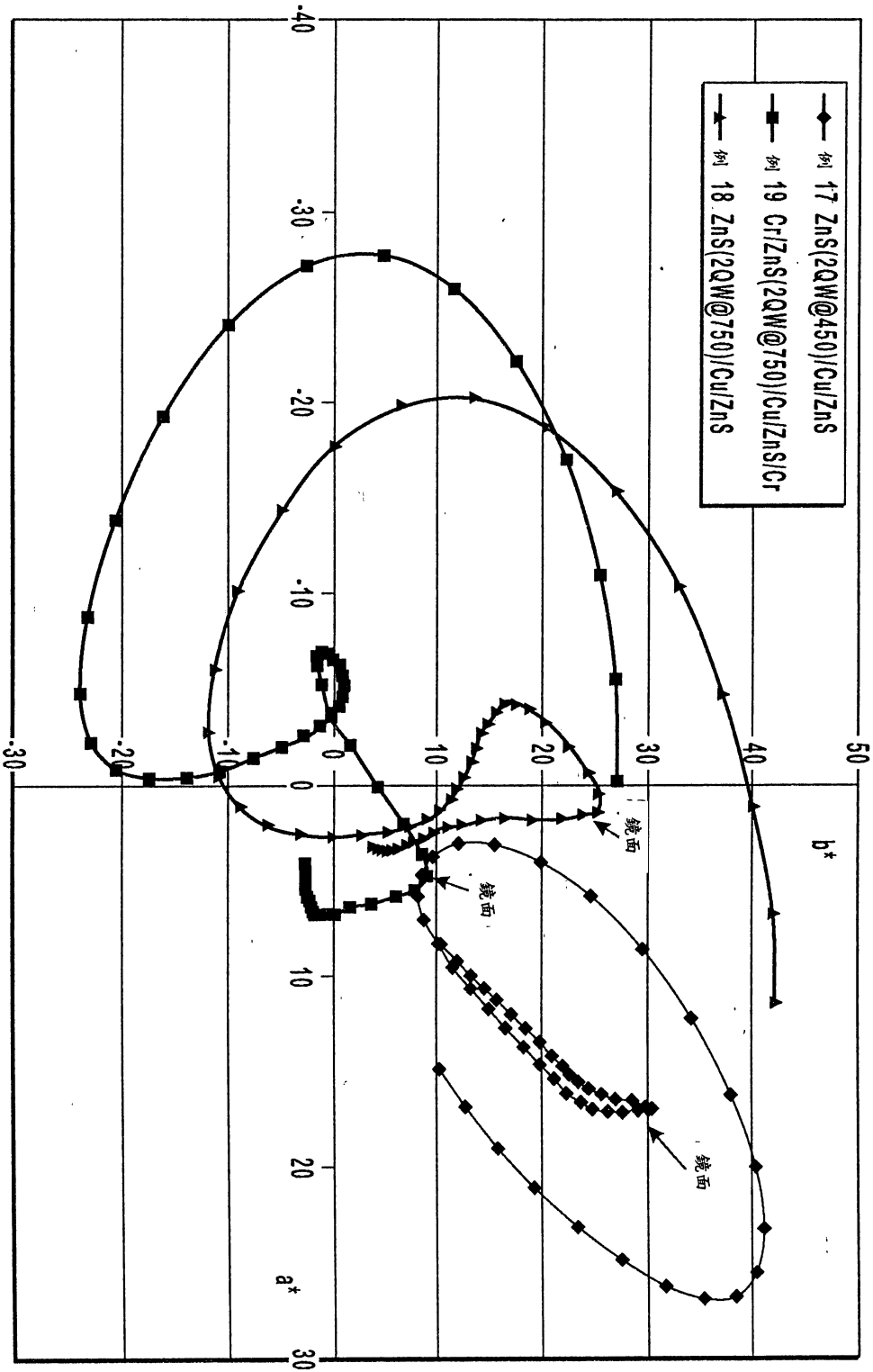


圖 37

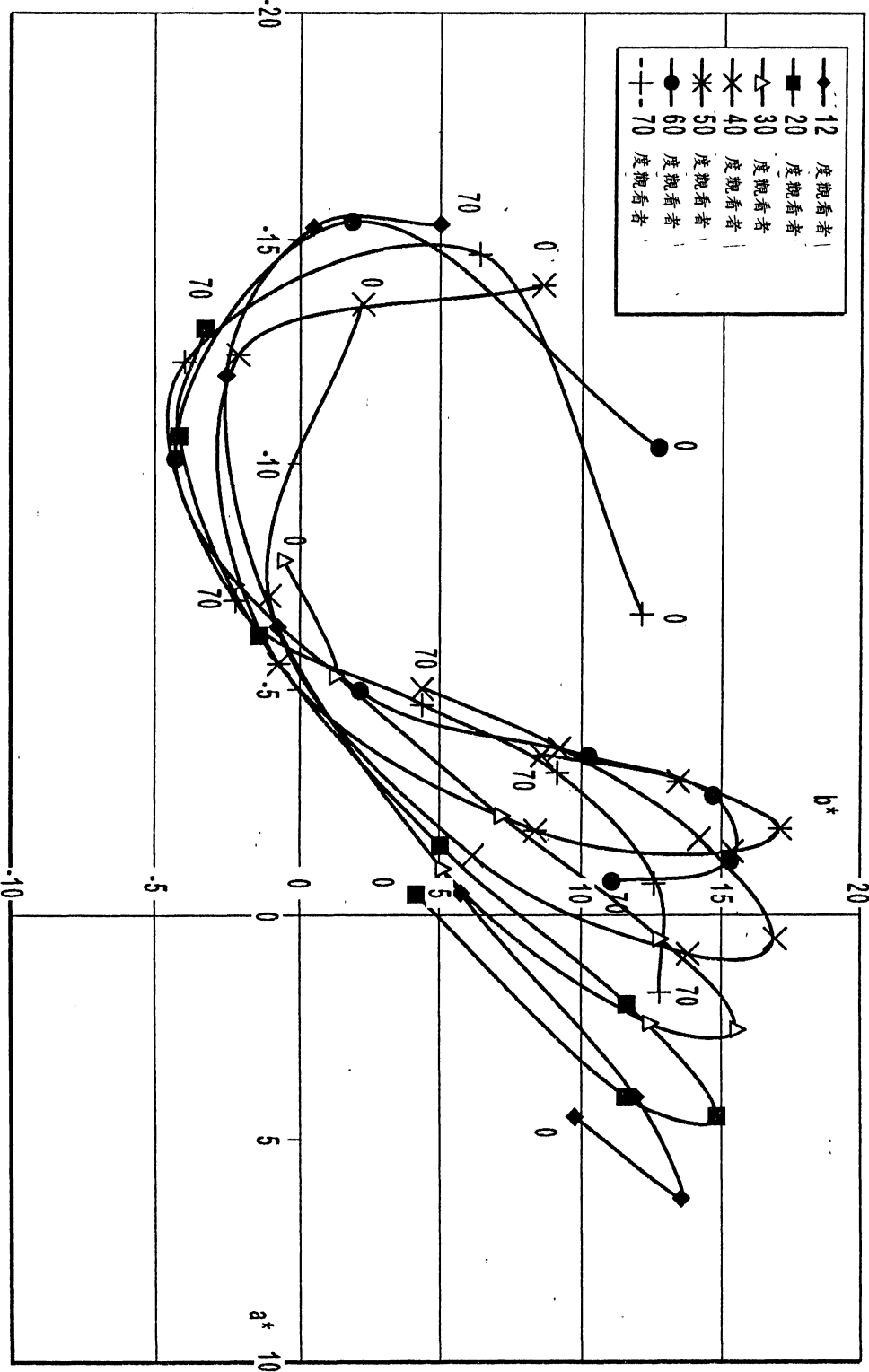


圖 38

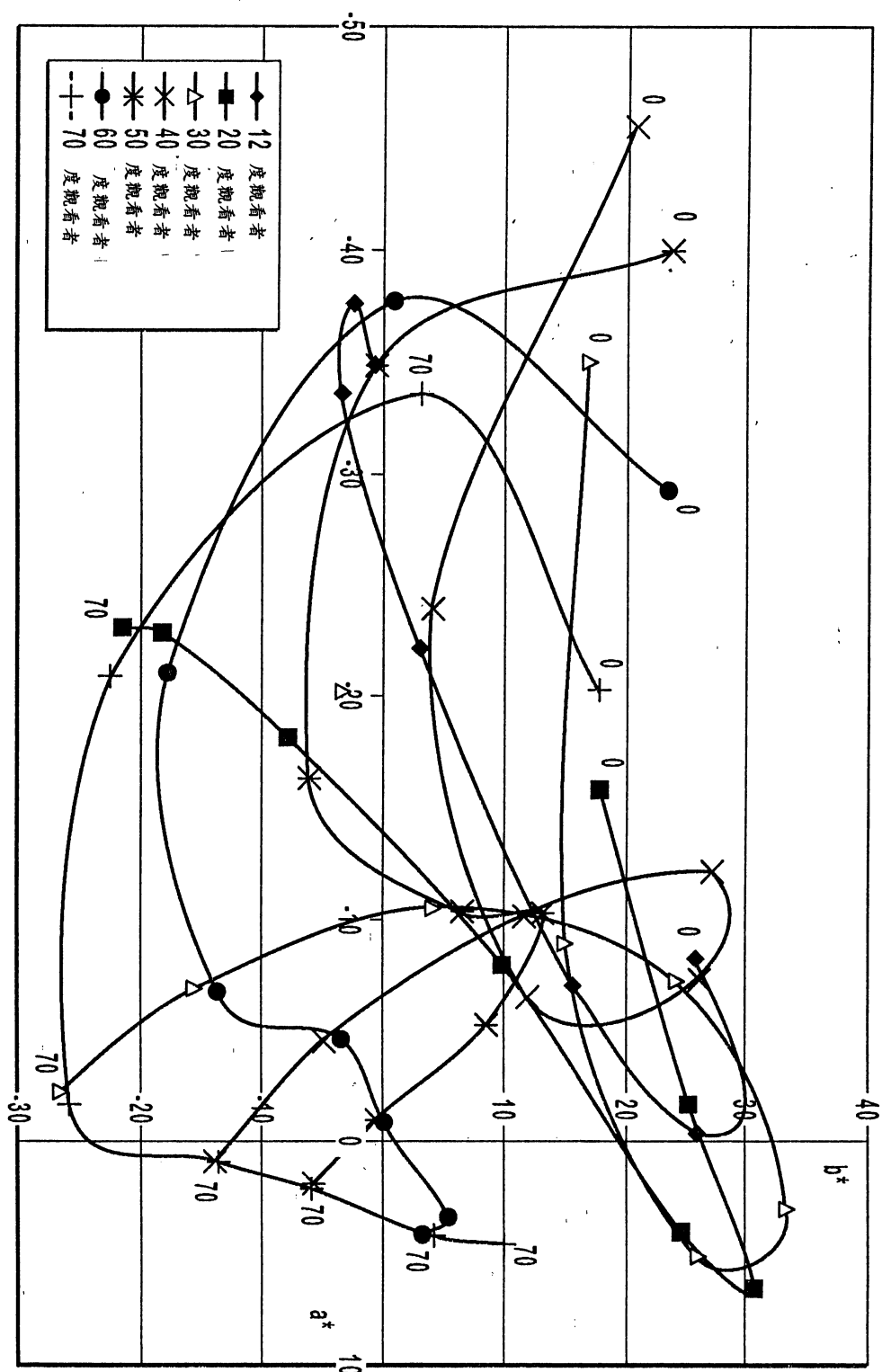


圖 39

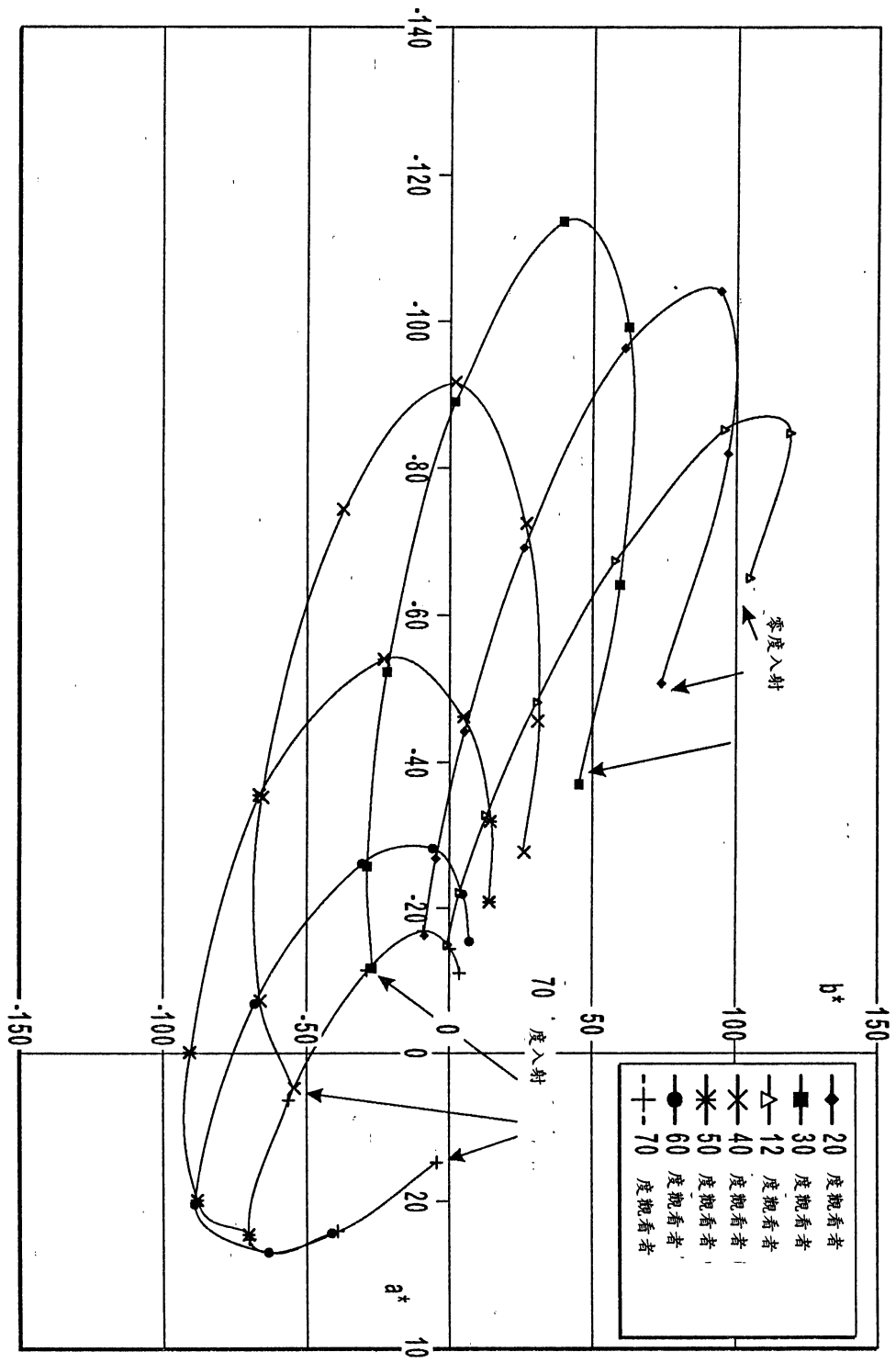
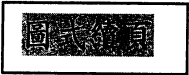


圖 40

陸、(一)、本案指定代表圖為：第 4 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

30	非色移繞射薄片
32	反射層
34、36	介電層

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：