

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6655278号
(P6655278)

(45) 発行日 令和2年2月26日(2020.2.26)

(24) 登録日 令和2年2月5日(2020.2.5)

(51) Int.Cl.

F I

C09C 3/06 (2006.01)

C09C 3/06

C09C 1/62 (2006.01)

C09C 1/62

C09C 1/64 (2006.01)

C09C 1/64

B32B 7/023 (2019.01)

B32B 7/023

B32B 15/04 (2006.01)

B32B 15/04

Z

請求項の数 14 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-117702 (P2014-117702)
 (22) 出願日 平成26年6月6日(2014.6.6)
 (65) 公開番号 特開2014-237819 (P2014-237819A)
 (43) 公開日 平成26年12月18日(2014.12.18)
 審査請求日 平成29年6月2日(2017.6.2)
 (31) 優先権主張番号 13/913, 402
 (32) 優先日 平成25年6月8日(2013.6.8)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 507342261
 トヨタ モーター エンジニアリング ア
 ンド マニュファクチャリング ノース
 アメリカ, インコーポレイティド
 アメリカ合衆国、75024 テキサス州
 プレイノ、ダブリュ1-3シー・ヘッド
 クォーターズ・ドライブ、6565
 (73) 特許権者 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 110001195
 特許業務法人深見特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高クロマ全方向構造色多層構造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多層スタックを含み、前記多層スタックは

コア層と、

前記コア層に亘って延在する誘電体層と、

界面を間に挟んで前記誘電体層に亘って延在する吸収層とを有し、

前記誘電体層と前記吸収層との間の前記界面は、電界Eの絶対値の2乗を $|E|^2$ %と
 するとき、第1の入射電磁波長にて25% $|E|^2$ 未満であり、第2の入射電磁波長にて
 相対的に大きな $|E|^2$ を有し、前記第2の入射電磁波長は前記第1の入射電磁波長とは
 等しくなく、

前記多層スタックは、高クロマ全方向構造色をもたらす0°と45°との間の角度から
 見た際、可視スペクトルにおいて200nm未満の半値全幅(FWHM)の幅を有する単
 一の狭い反射帯域と、30°未満の色調シフトを有する最小の色変化とを有し、

前記誘電体層は、前記狭い反射帯域の中心波長の2・クォーターウェーブ(QW)以下
 の厚さを有し、

前記コア層は、銀、銅、アルミニウム、金およびそれらの合金からなる群から選択され
 る材料から形成され、

前記誘電体層は、 TiO_2 、 MgF_2 、 ZnS 、 HfO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、
 およびそれらの組合せの少なくとも1つを含み、

前記吸収層は、クロム、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、窒化チタン、

ニオブ、コバルト、ケイ素、ゲルマニウム、ニッケル、パラジウム、バナジウム、酸化鉄およびそれらの合金の少なくとも１つから選択される材料から形成される、高クロマ全方向構造色多層構造。

【請求項２】

前記コア層は、式 $RI_1 = n_1 + ik_1$ によって示される複素屈折率を有し、 $n_1 < k_1$ であり、式中 RI_1 は前記複素屈折率であり、 n_1 は前記コア層の屈折率であり、 k_1 は前記コア層の消衰係数であり、 i は -1 である、請求項１に記載の高クロマ全方向構造色多層構造。

【請求項３】

前記コア層は、銀、銅、アルミニウム、および金からなる群から選択される材料から形成される、請求項２に記載の高クロマ全方向構造色多層構造。

10

【請求項４】

前記コア層は前記アルミニウムから形成される、請求項３に記載の高クロマ全方向構造色多層構造。

【請求項５】

前記コア層は 50 nm と 200 nm との間の厚さを有する、請求項４に記載の高クロマ全方向構造色多層構造。

【請求項６】

前記誘電体層は、 TiO_2 、 MgF_2 、 ZnS 、 HfO_2 、 Nb_2O_5 、および Ta_2O_5 の少なくとも１つを含む、請求項５に記載の高クロマ全方向構造色多層構造。

20

【請求項７】

前記誘電体層は ZnS である、請求項６に記載の高クロマ全方向構造色多層構造。

【請求項８】

前記吸収層は式 $RI_2 = n_2 + ik_2$ で示される複素屈折率を有し、 $n_2 < k_2$ であり、式中 RI_2 は前記複素屈折率であり、 n_2 は前記誘電体層の屈折率であり、 k_2 は前記吸収層の消衰係数である、請求項７に記載の高クロマ全方向構造色多層構造。

【請求項９】

前記吸収層は、クロム、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、ニオブ、コバルト、ケイ素、ゲルマニウム、ニッケル、パラジウム、およびバナジウムの少なくとも１つから選択される材料から形成される、請求項８に記載の高クロマ全方向構造色多層構造。

30

【請求項１０】

前記吸収層は、前記クロムから形成される、請求項９に記載の高クロマ全方向構造色多層構造。

【請求項１１】

前記吸収層は 5 nm と 20 nm との間の厚さを有する、請求項１０に記載の高クロマ全方向構造色多層構造。

【請求項１２】

前記吸収層の外面に亘って延在する別の誘電体層をさらに含む、請求項１１に記載の高クロマ全方向構造色多層構造。

40

【請求項１３】

前記コア層と前記誘電体層との間に別の吸収層をさらに含む、請求項１１に記載の高クロマ全方向構造色多層構造。

【請求項１４】

前記コア層と前記誘電体層との間に別の吸収層をさらに含む、請求項１２に記載の高クロマ全方向構造色多層構造。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

関連出願への相互参照

50

本願は、2013年2月6日に出願された米国特許出願連続番号第13/760,699号の一部継続出願（continuation-in-part（CIP））である。米国特許出願連続番号第13/760,699号は、2011年2月5日に出願された米国特許出願連続番号第13/021,730号のCIPである。米国特許出願連続番号第13/021,730号は、2010年12月21日に出願された米国特許出願連続番号第12/974,606号（現在米国特許番号第8,323,391号）のCIPである。米国特許出願連続番号第12/974,606号は、2009年2月18日に出願された米国特許出願連続番号第12/388,395号のCIPである。米国特許出願連続番号第12/388,395号は、2007年8月12日に出願された米国特許出願連続番号第11/837,529号（現在米国特許番号第7,903,339号）のCIPである。

10

【0002】

本願はさらに、2010年9月29日に出願された米国特許出願連続番号第12/893,152号のCIPである。米国特許出願連続番号第12/893,152号は、2009年5月18日に出願された米国特許出願連続番号第12/467,656号のCIPである。

【0003】

本願はさらに、2010年6月4日に出願された米国特許出願連続番号第12/793,772号のCIPである。

【0004】

本願はさらに、2012年8月10日に出願された米国特許出願連続番号第13/572,071号のCIPである。米国特許出願連続番号第13/572,071号は、2011年2月5日に出願された米国特許出願連続番号第13/021,730号のCIPである。米国特許出願連続番号第13/021,730号は、2010年6月4日に出願された米国特許出願連続番号第12/793,772号のCIPである。米国特許出願連続番号第12/793,772号は、2007年8月12日に出願された米国特許出願連続番号第11/837,529号（現在は米国特許番号第7,903,339号）のCIPである。

20

【0005】

本願はさらに、2011年1月26日に出願された米国特許出願連続番号第13/014,398号のCIPである。米国特許出願連続番号第13/014,398号は、2010年6月4日に出願された米国特許出願連続番号第12/793,772号のCIPである。米国特許出願連続番号第12/793,772号は、2010年1月13日に出願された米国特許出願連続番号第12/686,861号のCIPである。米国特許出願連続番号第12/686,861号は、2009年2月19日に出願された米国特許出願連続番号第12/389,256号（現在は米国特許番号第8,329,247号）のCIPである。

30

【0006】

発明の分野

本発明は、全方向構造色に関し、特に金属および誘電体層によって提供される全方向構造色に関する。

40

【背景技術】**【0007】**

発明の背景

多層構造から形成される顔料が公知である。さらに、高クロマ全方向構造色を示すまたは提供する顔料も公知である。

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

しかしながら、このような先行技術の顔料は、所望の色特性を得るために39個もの薄膜層を必要とする。薄膜多層顔料の生産に関連付けられるコストは必要とされる層の数に

50

比例し、誘電材料の多層スタックを用いる高クロマ全方向構造色の生産に関連付けられるコストは非常に高額となり得るということが理解されている。したがって、必要とされる薄膜層の数が最小である高クロマ全方向構造色が望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0009】

発明の概要

高クロマ全方向構造色多層構造が提供される。当該構造は多層スタックを含む。当該多層スタックは、反射層とも称され得るコア層と、コア層に亘って延在する誘電体層と、誘電体層に亘って延在する吸収層とを有する。誘電体層と吸収層との間に界面が存在し、当該界面において、第1の入射電磁波長についてほぼゼロの電界が存在するとともに、第2の入射電磁波長にて大きな電界が存在する。したがって、この界面は、当該界面を通り、コア/反射層からの反射率で誘電体層を通る第1の入射電磁波長の高い透過を可能にする。しかしながら、この界面は、第2の入射電磁波長の高い吸収を産出する。したがって、多層スタックは狭い帯域の光を作り出すまたは反射する。

10

【0010】

コア層は、式 $R I_1 = n_1 + i k_1$ によって示される複素屈折率を有し得、 $n_1 \ll k_1$ であり、式中 $R I_1$ は複素屈折率であり、 n_1 はコア層の屈折率であり、 k_1 はコア層の消衰係数であり、 i は -1 である。いくつかの場合では、コア層は銀、アルミニウム、金、またはそれらの合金から形成され、好ましくは50ナノメートル(nm)と200nmとの間の厚さを有する。

20

【0011】

誘電体層は、反射光の所望の狭い帯域の中心波長のクォーターウェーブ(QW)の2倍以下の厚さを有する。さらに、誘電体層は、酸化チタン、フッ化マグネシウム、硫化亜鉛、酸化ハフニウム、酸化タンタル、酸化ケイ素、またはそれらの組合せから形成され得る。

【0012】

吸収層は屈折率が消衰係数にほぼ等しい複素屈折率を有する。このような材料は、クロム、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、窒化チタン、ニオブ、コバルト、ケイ素、ゲルマニウム、ニッケル、パラジウム、バナジウム、酸化鉄、およびそれらの組合せまたは合金を含む。さらに、吸収層の厚さは好ましくは5nmと20nmとの間である。

30

【0013】

いくつかの場合では、多層構造は、吸収層の外面に亘って延在する別の誘電体層を含む。また、別の吸収層はコア層と第1の誘電体層との間に含まれ得る。このような構造は、コア層上に最小で2層を有する高クロマ全方向構造色を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】基板上の単一の誘電体層の概略的な図である。

【図2】本発明の実施例に従った高クロマ全方向構造色多層構造の図である。

【図3(a)】本発明の実施例の概略的な図である。

40

【図3(b)】図3(a)に示される実施例についての屈折率のグラフ図である。

【図3(c)】入射波長が650nmの場合における、図3(a)に示された実施例の厚さを通る電界のグラフ図である。

【図3(d)】入射波長が400nmの場合における、図3(a)に示された実施例に亘る電界のグラフ図である。

【図4(a)】0°および45°で見た際の、図3(a)に示された実施例について誘電体層厚さが1.5QWである場合における反射率対入射光波長のグラフ図である。

【図4(b)】0°および45°で見た際の、図3(a)に示された実施例について誘電体層厚さが3QWである場合における反射率対入射光波長のグラフ図である。

【図4(c)】0°および45°で見た際の、図3(a)に示された実施例について誘電

50

体層厚さが 3.6 QW である場合における反射率対入射光波長のグラフ図である。

【図 4 (d)】0° および 45° で見た際の、図 3 (a) に示された実施例について誘電体層厚さが 6 QW である場合における反射率対入射光波長のグラフ図である。

【図 5】280 に等しい色相のターゲットとする色エリアについての a * b * カラーマップ上の色特性同士の間の比較のグラフ図である。

【図 6 (a)】図 2 (a) に示される誘電体層 (L1) および吸収層 (L1) についての吸収度対入射光波長を示す、図 3 (a) に示される実施例についてのグラフ図である。

【図 6 (b)】0° および 45° で見た際の図 3 (a) に示される実施例についての反射率対入射光波長を示す、図 3 (a) に示される実施例についてのグラフ図である。

【図 6 (c)】色相およびクロマ対入射角を示す、図 3 (a) に示される実施例についてのグラフ図である。

10

【図 7 (a)】本発明に従った別の実施例の概略的な図である。

【図 7 (b)】図 7 (a) に示される構造についての屈折率のグラフ図である。

【図 7 (c)】入射光波長が 420 nm の場合の図 7 (a) に示される実施例の厚さを通る電界のグラフ図である。

【図 7 (d)】図 7 (a) に示される実施例の厚さに亘る電界であって、入射光波長が 560 nm である場合の図 7 (a) に示される実施例の厚さを通る電界のグラフ図である。

【図 8 (a)】0° および 45° から見た際の図 7 (a) に示される実施例についての反射率対入射光波長のグラフ図である。

【図 8 (b)】図 7 (a) の実施例に示される層についての吸収度対入射光波長のグラフ図である。

20

【図 8 (c)】図 7 (a) に示される実施例についての色相およびクロマの反射率対入射角のグラフ図である。

【図 9 (a)】本発明に従った 5 層 (5L) の実施例の概略的な図である。

【図 9 (b)】本発明に従った 7 層 (7L) の実施例の概略的な図である。

【図 9 (c)】単一 Al 層構造 (Al コア) と、Al コア + ZnS 層構造 (Al コア + ZnS) と、図 9 (a) に示される 5 層構造と、図 9 (b) に示される 7 層構造とについての反射率対入射光波長のグラフ図である。

【図 10】所望の狭い帯域の反射光の第 1 および第 2 の高調波の反射を産出する誘電体層厚さを有する図 8 (a) に示される 5 層構造の場合と、所望の狭い帯域の反射光の第 1 の高調波のみを産出する誘電体層厚さを有する図 9 (a) に示される 5 層構造の場合と、所望の狭い帯域の反射光の第 1 の高調波のみを産出する誘電体層厚さを有する図 9 (a) に示される 7 層構造の場合とにおける、80 に等しい色相のターゲット色エリアについての a * b * カラーマップにおける色特性の間の比較のグラフ図である。

30

【図 11】現状技術の多層構造と、a * b * カラーマップ上に本発明の実施例によって提供される多層構造との間の比較のグラフ図である。

【図 12 (a)】本発明の実施例に従った 5 層多層構造の概略的な図である。

【図 12 (b)】本発明の実施例に従った 7 層多層構造の概略的な図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

40

発明の詳細な説明

高クロマ全方向構造色多層構造が提供される。したがって、当該多層構造には、ペイント顔料、および所望の色を提供する薄膜などとしての使用がある。

【0016】

高クロマ全方向構造色多層構造は、コア層と、コア層に亘るよう延在する誘電体層を含む。さらに、吸収層は、界面を間に挟んで誘電体層に亘って延在する。吸収層および / または誘電体層の厚さは、これらの 2 層の間の界面が、第 1 の入射電磁波長にてほぼゼロの電界を示し、第 2 の入射電磁波長にて大きな電界を示すように設計および / または作製される。第 2 の入射電磁波長は第 1 の入射電磁波長と等しくない。

【0017】

50

界面でのほぼゼロの電界は、そこを透過する高いパーセンテージの第1の入射電磁波長を産出する一方、大きな電界は界面に吸収される高いパーセンテージの第2の入射電磁波長を産出するということが理解されるべきである。これにより、多層構造は、たとえば400nm未満、300nm未満または200nm未満の狭い反射帯域といった狭い帯域の電磁放射を反射する。さらに、当該狭い反射帯域は、たとえば0°と45°との間の角度、0°と60°との間の角度および/または0°と90°との間の角度といった異なる角度から見た際、その中心波長のシフトが非常に低い。

【0018】

コア層は、その複素屈折率が材料についての消衰係数よりもはるかに小さい屈折率を有するような材料から形成される。複素屈折率は式 $R I_1 = n_1 + i k_1$ によって示され、 n_1 はコア層材料の屈折率であり、 k_1 はコア層材料の消衰係数であり、 i は-1の平方根である。この基準に該当する材料は、銀、アルミニウム、金、およびそれらの合金を含む。さらに、コア層の厚さは、いくつかの場合では10nmと500nmとの間であり得、他の場合では25nmと300nmとの間であり得、さらに他の場合では50nmと200nmとの間であり得る。

10

【0019】

誘電体層は、狭い反射帯域の中心波長のクォーターウェーブの2倍(2QW)以下の厚さを有する。QWは以下の式で定義される。

【0020】

$$QW = \lambda / (4 \cdot n)$$

20

ここで λ は反射されるべき所望の波長で、 n は誘電体層の屈折率である。さらに、誘電体層は酸化チタン(たとえば、 TiO_2)、フッ化マグネシウム(たとえば、 MgF_2)、硫化亜鉛(たとえば、 ZnS)、酸化ハフニウム(たとえば、 HfO_2)、酸化ニオブ(たとえば、 Nb_2O_5)、酸化タンタル(たとえば、 Ta_2O_5)、酸化ケイ素(たとえば、 SiO_2)、およびそれらの組合せから形成され得る。

【0021】

吸収層に関して、当該材料についての消衰係数と概して等しい屈折率を有する材料が用いられる。この基準を満たす材料は、クロム、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、窒化チタン、ニオブ、コバルト、ケイ素、ゲルマニウム、ニッケル、パラジウム、バナジウム、酸化鉄、および/またはそれらの合金もしくは組合せを含む。いくつかの場合では、吸収層の厚さは5nmと50nmとの間であり、他の場合では、厚さは5nmと20nmとの間である。

30

【0022】

薄膜構造に亘る電界と所望厚さの誘電体層とに関して、理論に束縛されずに、図1は、屈折率 n_s を有する基板またはコア層2上における、合計の厚み「D」と、増加厚さ「d」と、屈折率「 n 」とを有する誘電体層4の概略的な図である。入射光は、表面に垂直な線6に対してある角度 θ_i で誘電体層4の外表面5に当たり、同じ角度で外表面5から反射する。入射光は、外表面5を通過して誘電体層4の中に線6に対して角度 θ_t で透過し、図に示されるような角度 θ_r で基板層2の表面3に当たる。

【0023】

単一の誘電体層の場合、 $\theta_i = \theta_r$ であり、電界(E)は、 $z = d$ のときに $E(z)$ として表され得る。マクスウェルの方程式から、電界はs偏光について以下のように表され得る。

40

【0024】

【数1】

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

【0025】

p偏光については以下のように表され得る。

50

【 0 0 2 6 】

【 数 2 】

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

【 0 0 2 7 】

式中 $k = 2\pi / \lambda$ であり、 λ は反射されるべき所望の波長である。また $\alpha = n_s \sin \theta_s$ であり、式中「 s 」は図 1 における基板に対応する。したがって、 s 偏光については

【 0 0 2 8 】

10

【 数 3 】

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

【 0 0 2 9 】

であり、 p 偏光については

【 0 0 3 0 】

【 数 4 】

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

20

【 0 0 3 1 】

である。

誘電体層 4 の z 方向に沿った電界の変動は未知のパラメータ $u(z)$ および $v(z)$ の計算によって推定され得るということが理解される。その場合、

【 0 0 3 2 】

【 数 5 】

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

30

【 0 0 3 3 】

が示され得る。境界条件 $u|_{z=0} = 1$, $v|_{z=0} = q_s$ と、

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

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

s 偏光について、 $q = n \cos \theta_F$ (8)

p 偏光について、 $q = n / \cos \theta_F$ (9)

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

という関係とを用いて、 $u(z)$ および $v(z)$ は以下のように表され得る。

40

【 0 0 3 4 】

【 数 6 】

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

【 0 0 3 5 】

および

50

【 0 0 3 6 】

【 数 7 】

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

【 0 0 3 7 】

したがって、 $= k \cdot n \cdot d \cos(\theta_F)$ で s 偏光については、

【 0 0 3 8 】

【 数 8 】

10

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

【 0 0 3 9 】

であって、p 分極については

【 0 0 4 0 】

20

【 数 9 】

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

【 0 0 4 1 】

であり、式中

30

【 0 0 4 2 】

【 数 1 0 】

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

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

および

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

40

【 0 0 4 3 】

である。したがって、 $\theta_F = 0$ または垂直入射、 $= k \cdot n \cdot d$ 、および $= 0$ といった単純な状態の場合、

【 0 0 4 4 】

【数 1 1】

$$s \text{ 偏光についての } |E(d)|^2 = p \text{ 偏光についての } |E(d)|^2 = \left[\cos^2 \varphi + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2 \varphi \right] \quad (18)$$

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

【 0 0 4 5 】

10

これにより、電界がゼロの際に、解かれるべき厚さ「d」が得られる。

本発明の多層構造は、コア層の対向する側上に誘電体層の対と、誘電体層の外面に亘って延在する吸収層の対とを有する中央コア層を有する5層構造を含み得る。誘電体層の別の対が2つの吸収層の外面に亘って延在する7層多層構造が含まれる。上記の最初の5層構造がコア層の対向する表面と誘電体層との間を延在する吸収層の対を含む異なる7層構造が含まれる。さらに、上記の7層構造に対して、吸収層のさらに別の対がコア層の対向する表面と誘電体層との間を延在する9層多層構造が含まれる。

【 0 0 4 6 】

ここで図2を参照して、高クロマ全方向構造色多層構造の実施例が参照番号10にて概略的に示される。多層構造10は、コアまたは反射層100を有しており、反射層100の外表面102に亘って誘電体層110が延在している。さらに吸収層120が、誘電体層110に亘ってそれらの間に界面112を挟んで延在する。図2に示されるように、入射光が多層構造10に送られて多層構造10に当たる。反射光が多層構造10から反射される。

20

【 0 0 4 7 】

図3を参照して、特定の実施例が図3(a)に示される。当該実施例では、コア層100はアルミニウムから形成され、誘電体層110はZnSから形成され、吸収層120はクロムから形成される。図3(b)は、アルミニウムコア層100、ZnS誘電体層110、およびクロム吸収層120についての屈折率を示すグラフを提供する。さらに図3(b)には、誘電体層110(60nm)および吸収層120(5nm)の厚さも示される。

30

【 0 0 4 8 】

図3(c)および図3(d)は、図3(a)に示される多層構造の厚さの関数として、電界(|E|^2(単位は%))のグラフ図を提供する。図3(c)および図3(d)に示されるように、波長が650nmのとき、相対的に大きな電界がZnS誘電体層とクロム吸収層との間の界面に存在する。対照的に、入射波長が400nmのとき、電界はZnS誘電体層とクロム吸収層との間の界面ではほぼゼロである。本開示の目的のために、「ほぼゼロ」という文言は、いくつかの場合では25%|E|^2未満であると規定され、他の場合では10%|E|^2であると規定され、さらに他の場合では5%未満であると規定される。

40

【 0 0 4 9 】

図3(c)および図3(d)に示されるグラフ図から、400nm領域内の波長は界面112を透過する一方、650nm領域内の波長は界面112にて吸収されるということが理解される。したがって、400nm範囲における電磁放射が界面112を透過し、ZnS誘電体層110を透過し、コア層100から反射し、反射された電磁放射がその後誘電体層110、界面112、および吸収層120を透過することにより、狭い帯域の反射された電磁放射が多層構造10によって作り出される。これにより、狭い帯域の反射光が提供され、したがって構造色を産出する。

【 0 0 5 0 】

多層構造10の全方向の作用に関して、誘電体層110の厚さは、反射光の第1の高調

50

波のみが提供されるように設計または設定される。特に図4を参照して、図4(a)は、 0° および 45° から見た際の多層構造10の反射特性を示す。誘電体層110は、 67 nm に等しい、所望の 400 nm の波長の 1.5 QW の厚さを有する。ZnS誘電体材料の屈折率 n は以下のように与えられる。

【0051】

$n = 2.2$

図4(a)に示されるように、かつ図4(b)~図4(d)とは異なるように、反射された狭い帯域の電磁放射の第1の高調波のみが提供される。詳細には、誘電体層厚さが 2 QW より大きい場合、第2の高調波、第3の高調波、および第4の高調波が存在することになる。したがって、誘電体層110の厚さは、全方向構造色を提供するために重要である。

10

【0052】

ここで図5を参照して、CIELAB色空間を使用する a^*b^* カラーマップを使用して、多層構造についての色特性の比較が検討され得る。CIELAB色空間は、非線形に圧縮されたCIE空間のXYZ色空間座標に基づく、明度について次元 L^* かつ反対色次元について a^* および b^* である反対色空間であるということが理解される。 a^* 軸は b^* 軸に垂直であり、色度面を形成する。 L^* 軸は色度面に垂直である。 a^* 軸および b^* 軸と組み合わされた L^* 軸は、純度、色相および明るさのような対象の色属性を完全に表す。専門的でない文言を用いると、非常にカラフルな刺激(色)は、人間の目には鮮やかかつ強烈に見えるが、あまりカラフルでない刺激はグレーにより近いくすんだように見える。「カラフルさ」が全くなければ、色は「中性の」グレーであり、カラフルさがない画像は典型的に、グレイスケールの画像またはグレイスケール画像と称される。さらに、カラフルさ(クロマまたは彩度としても公知である)、明度(明るさとしても公知である)、および色相の3つの属性で、色が示され得る。

20

【0053】

図5に示されるカラーマップは、 (b^*/a^*) の逆タンジェント $=280$ に等しい色相のターゲットとされる色エリアを有する。この図に示される線は、 0° から 80° の間から見た場合の色の変化に対応する。さらに、これらの線は、 1.67 QW および 3 QW の誘電体層厚さにそれぞれ関連付けられる第1および第2の高調波に対応する。図に示されるように、第1の高調波および 1.67 QW の誘電体層厚さに対応する線は、色相のより低い角度のシフトに対応しており、したがってより大きな多層構造の所望の全方向の作用に対応している。

30

【0054】

図6を参照して、図6(a)は、誘電体層110および吸収層120についての吸収対入射電磁放射波長のグラフ図を提供する。この図に示されるように、吸収層120は、約 400 nm の入射波長では吸収率が非常に低く、 $600\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ の範囲の入射波長に対しては吸収が非常に高い。さらに、 400 nm から $600 \sim 700\text{ nm}$ の範囲の間では吸収において相対的に急な増加が存在する。これにより、コア層100に反射されることになる誘電体層110を透過する光の波長の著しい遮断が提供される。この著しい遮断は、図6(b)に示されるグラフ図に対応する。図6(b)に示されるグラフ図において、狭い帯域の電磁放射は、 400 nm の範囲において反射される。図6(b)はさらに、 0° および 45° から見た場合の当該反射された帯域の電磁放射の中心波長(400 nm)におけるシフトが非常に低いことを示す。狭い帯域の反射された電磁放射は、最大反射率点/波長と比較して50%の反射率にて測定された位置において 200 nm 未満の幅を有するということが理解される。さらに、狭い反射された帯域は、 400 nm の波長について最大反射率の75%にて測定された際に、 100 nm 未満の幅を有する。

40

【0055】

多層構造の色相およびクロマに関して、図6(c)は、入射視角の関数として色相およびクロマにおける非常に小さい変化を示す。さらに、クロマは 0° と 45° との間のすべての角度について58と60との間で維持される。

50

【 0 0 5 6 】

ここで図 7 に移って、本発明の別の実施例が図 7 (a) に参照番号 2 0 で示される。多層構造 2 0 は、吸収層 1 2 0 の外面に亘って延在する第 2 の誘電体層 1 3 0 を有する。図 7 (b) は構造 2 0 のさまざまな層について屈折率のグラフ図を提供し、図 7 (c) は入射波長が 4 2 0 n m である場合における構造 2 0 に沿った厚さの関数として電界を示す。最後に、図 7 (d) は、入射波長が 5 6 0 n m である場合における多層構造 2 0 に亘る厚さの関数として、電界のグラフ図を提供する。図 7 (c) および図 7 (d) に示されるように、波長が 4 2 0 n m である場合について電界はほぼ 0 であるが、波長が 5 6 0 n m である場合については相対的に大きいまたは高い。そのため、全方向の狭い帯域の反射された電磁放射が多層構造 2 0 によって提供される。

10

【 0 0 5 7 】

図 8 を参照して、図 8 (a) は、0 ° および 4 5 ° から見た際の、図 9 (a) に示される構造からの電磁放射の反射された帯域の中心波長 (4 0 0 n m) のシフトのグラフ図を提供する。誘電体層 1 1 0 および吸収層 1 2 0 についての吸収対入射電磁放射波長が図 8 (b) に示され、視角の関数として色相およびクロマが図 8 (c) に示される。

【 0 0 5 8 】

ここで図 9 を参照して、2 つの多層構造の概略的な図が参照番号 1 2 および 2 2 で示される。図 9 (a) に示される多層構造 1 2 は、コア層 1 0 0 の対向する側上に別の誘電体層 1 1 0 a および吸収層 1 2 0 a が存在することを除いて、上で論じた実施例 1 0 と本質的に同一である。さらに、図 9 (b) に示される多層構造 2 2 は、コア層 1 0 0 の対向する側上の別の誘電体層 1 1 0 a、吸収層 1 2 0 a、および誘電体層 1 3 0 a を除いて、上で論じた多層構造 2 0 と本質的に同じである。このように、コア層 1 0 0 は多層構造によってカバーされる両方の外面を有する。

20

【 0 0 5 9 】

図 9 (c) に示されるグラフプロットを参照して、アルミニウムコア層 (A l コア) のみ、アルミニウムコア層 + Z n S 誘電体層 (A l コア + Z n S)、5 層アルミコア + Z n S + クロム構造 (実施例 1 2 に示されるような A l コア + Z n S + C r (5 L))、および実施例 2 2 に示されるような 7 層アルミコア + Z n S + クロム + Z n S 構造 (A l コア + Z n S + C r + Z n S (7 L)) について反射率対入射電磁放射波長が示される。この図に示されるように、誘電体層の対と吸収層とを間に挟んだ 7 層構造 2 2 によって、他の構造と比較してより狭くかつ良好に規定された反射帯域の電磁放射が提供される。

30

【 0 0 6 0 】

図 1 0 は、第 2 の高調波を産出する誘電体厚さを有する 5 層構造と、第 1 の高調波のみ産出する誘電体厚さを有する 5 層構造と、第 1 の高調波のみ産出する誘電体層厚さを有する 7 層構造とについての a * b * カラーマップを提供する。図においてターゲット色エリアを示す点線の円によって示されるように、他の構造を示す線と比較すると、線は 7 層構造に対応しており、第 1 の高調波が色相の低い角度シフトに対応する。

【 0 0 6 1 】

現状技術の層構造と、光学的厚さが 3 Q W より大きい (以下「 5 層 > 3 Q W 」と称する) 誘電体層を有する 2 つの 5 層構造と、本発明の実施例に従って作り出されたまたはシミュレートされた光学的厚さが 2 Q W 未満 (以下「 7 層 < 2 Q W 構造 」と称する) である少なくとも 1 つの誘電体層を有する 7 層構造との比較が、図 1 1 における a * b * カラーマップ上に示される。図に示されるように、現状技術の構造および 5 層 > 3 Q W 構造は、本願明細書において開示される 7 層 < 2 Q W 構造によって、大幅に改善されている。特にクロマ (

40

【 0 0 6 2 】

【 数 1 2 】

$$C^* = \sqrt{a^2 + b^2}$$

【 0 0 6 3 】

50

）は、5層＜3 Q W構造についてよりも7層＜2 Q W構造についてのほうが大きい。さらに、色調シフト（ ）は、5層＜3 Q W構造（₂）と比較して、7層＜2 Q W構造（₁）が約半分である。

【0064】

以下の表1は、5層＜3 Q W構造および7層＜2 Q W構造についての数値データを示す。クロマ（C*）における1または2ポイントの増加は、2ポイントの増加が人間の目にも視覚的に認識可能であるので、有意増加であるということを当業者が認識するということが理解される。したがって、7層＜2 Q W構造によって示された6.02ポイントの増加（16.1%の増加）は特別である。さらに、7層＜2 Q W構造（15°）についての色調シフトは、5層＜3 Q W構造（29°）の色調シフトの約半分である。したがって当該2つの構造の間にほぼ等しい明度（L*）が与えられると、7層＜2 Q W構造は、先行技術の構造と比較して色特性において有意かつ予期しない増加を提供する。

【0065】

【表1】

表1

特性	5層 (>3 QW)	7層 (<2 QW)
L*	36.03	36.85
C*	37.42	43.44
色相	279°	281°
色シフト	29°	15°

【0066】

高クロマ全方向構造色多層構造の別の実施例が、図12（a）において参照番号14で概略的に示される。多層構造14は、反射層100と誘電体層110および110aとの間のそれぞれの付加的な吸収層105および吸収層105aを除いて、実施例10に類似する。図12（b）において参照番号24にて別の実施例が示される。当該実施例は、反射層またはコア層100と誘電体層110、110aとの間にそれぞれ吸収層105、105aを追加したことを除いて実施例20に類似している。

【0067】

このような多層構造からの顔料は、犠牲層を有し、当業者に公知である任意の種類の堆積方法またはプロセスを用いて堆積された材料のその後の層を有するウェブ上のコーティングとして製造され得る。上記の堆積方法またはプロセスには、電子ビーム蒸着、スパッタリング、化学蒸着、ゾルゲル処理、およびレイヤ・バイ・レイヤ処理などが含まれる。多層構造が犠牲層上に堆積されると、20ミクロンのオーダの表面寸法と、0.3～1.5ミクロンのオーダの厚み寸法とを有する自立フレークが、犠牲層を取り除き残存する多層構造を研削してフレークにすることによって得られ得る。フレークが得られると、当該フレークは結合剤、添加剤、およびベースコート樹脂といった高分子材料と混合される。これにより全方向構造色ペイントが調製される。

【0068】

全方向構造色ペイントは、色調シフトが30°未満であって変色が最小である。このような最小の色調シフトは、人間の目に全方向的に見えるものであるよう理解されるべきである。色相の鮮明度は、 $\tan^{-1}(b^*/a^*)$ であり、式中、a*およびb*はlab色系における色座標である。

【0069】

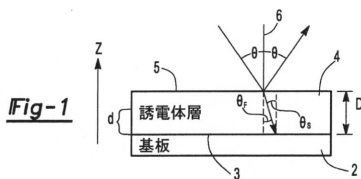
まとめると、全方向構造色顔料は、反射層またはコア層と、1つまたは2つの誘電体層と、1つまたは2つの吸収層とを有しており、コントロールの波長が可視スペクトルにおいてピーク反射率にて目標波長によって決定される場合、誘電体層の少なくとも1つは典型的な幅が0.1 Q Wより大きい2 Q W以下である。さらに、ピーク反射率は、第1の

高調波反射率ピークについてである。いくつかの場合では、1つ以上の誘電体層の幅は、 $0.5QW$ より大きく $2QW$ 未満である。他の場合では、1つ以上の誘電体層の幅は、 $0.5QW$ より大きく $1.8QW$ 未満である。

【0070】

上記の例および実施例は、単に例示的な目的であって、変更および修正などは当業者には明白であり、それらは本発明の範囲内に該当する。したがって、本発明の範囲は特許請求の範囲によって定義される。

【図1】



【図2】

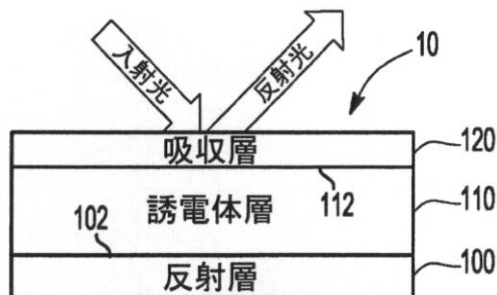
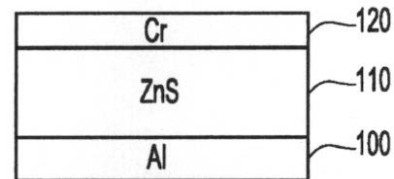


Fig-2

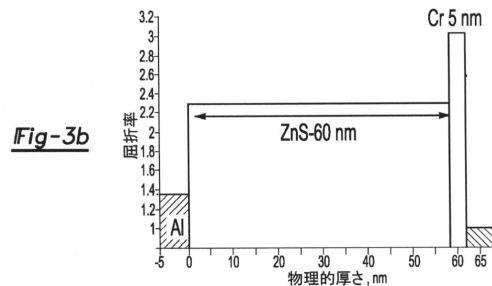
【図3(a)】



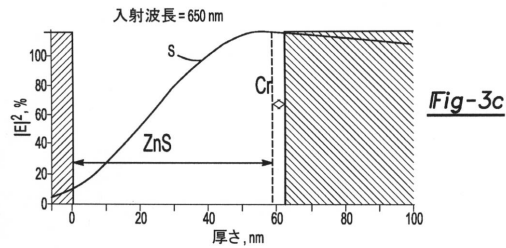
媒材: 空気またはポリマー

Fig-3a

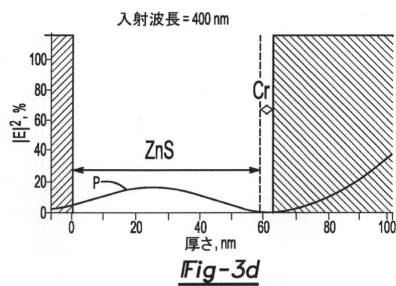
【図3(b)】



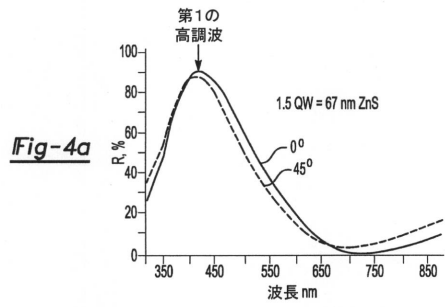
【図 3 (c)】



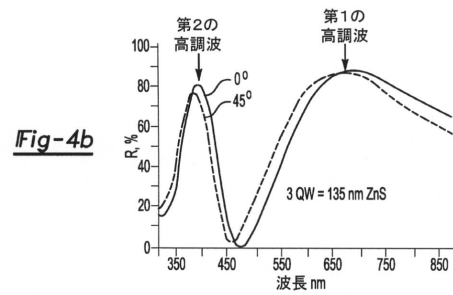
【図 3 (d)】



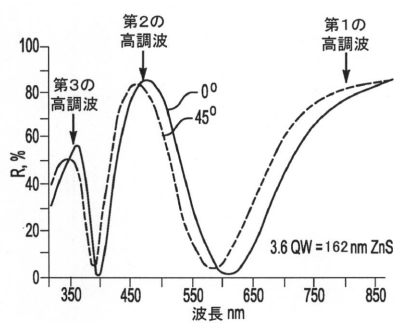
【図 4 (a)】



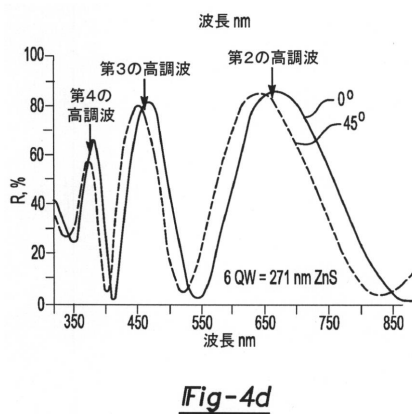
【図 4 (b)】



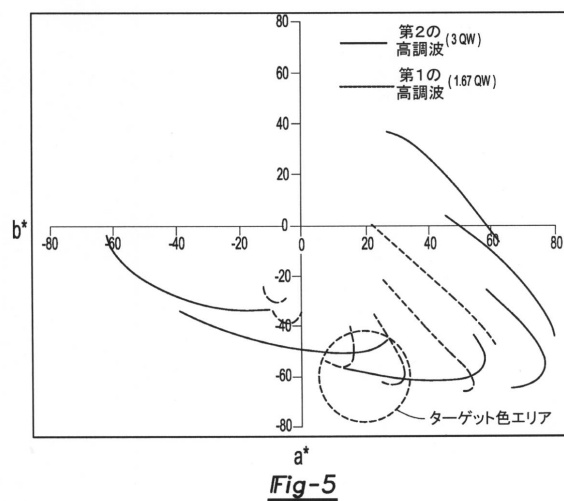
【図 4 (c)】



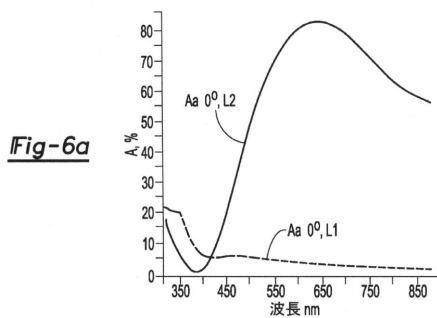
【図 4 (d)】



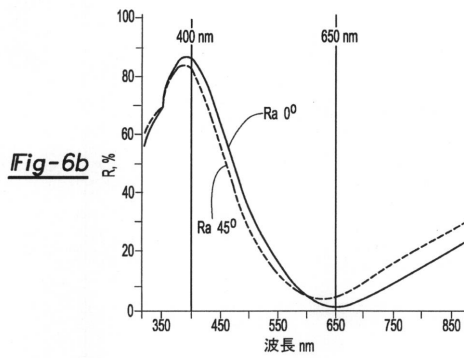
【図 5】



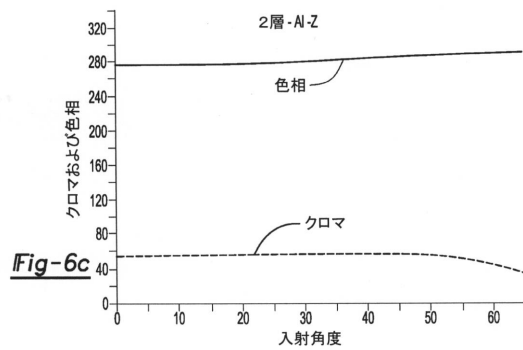
【図 6 (a)】



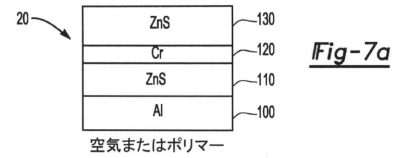
【図 6 (b)】



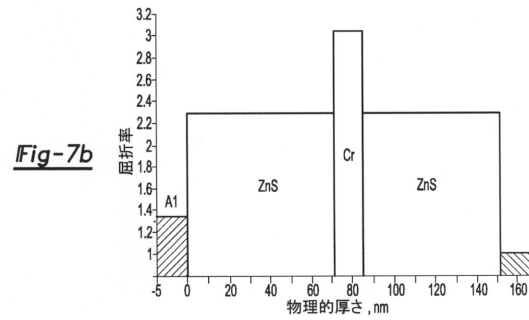
【図 6 (c)】



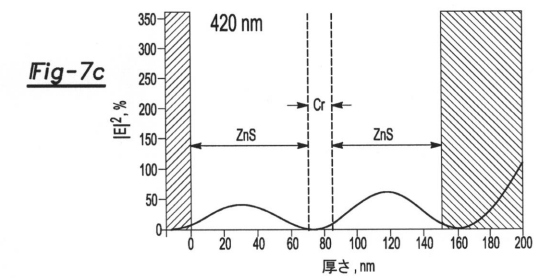
【図 7 (a)】



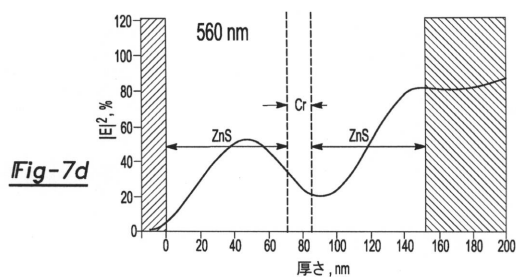
【図 7 (b)】



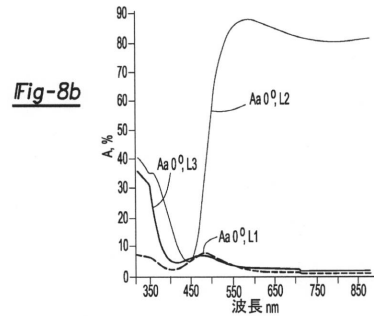
【図 7 (c)】



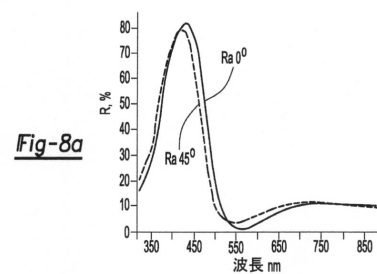
【図 7 (d)】



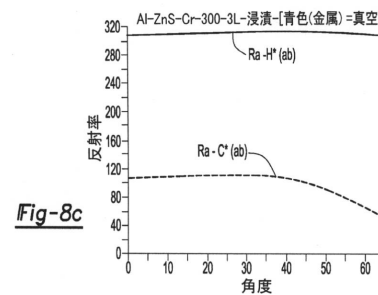
【図 8 (b)】



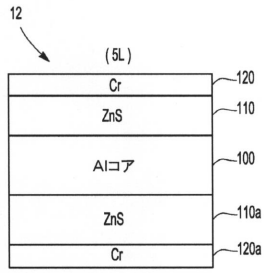
【図 8 (a)】



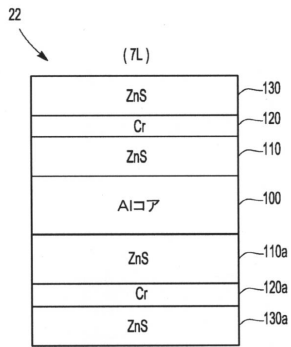
【図 8 (c)】



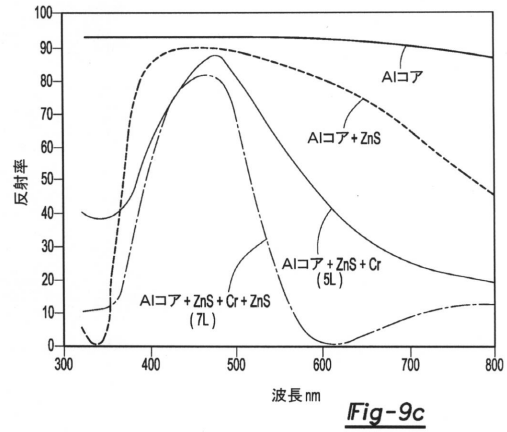
【図 9 (a)】

Fig-9a

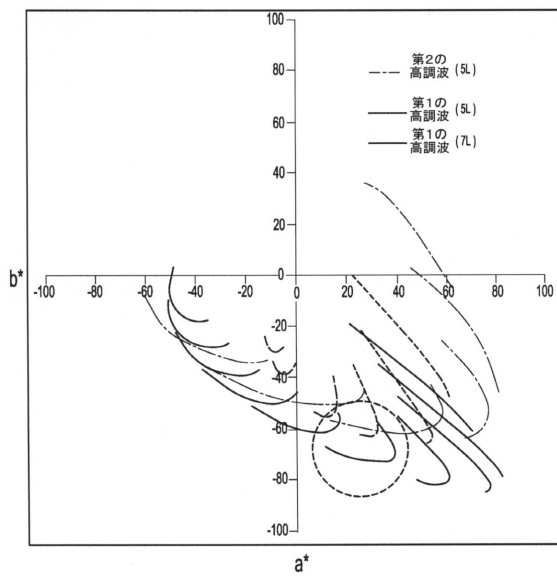
【図 9 (b)】

Fig-9b

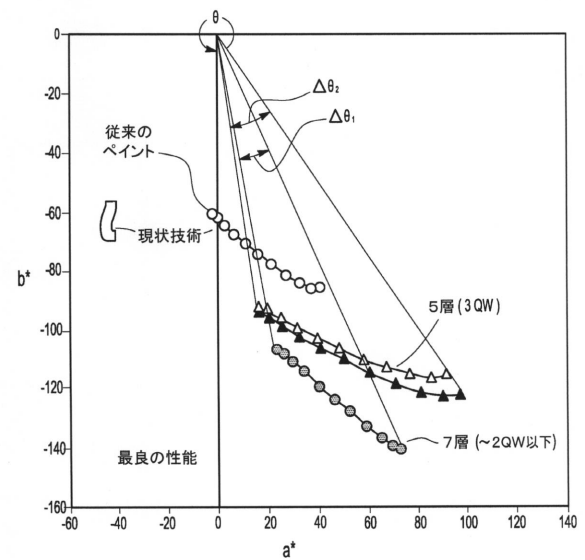
【図 9 (c)】

Fig-9c

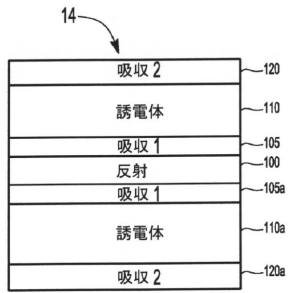
【図 1 0】

Fig-10

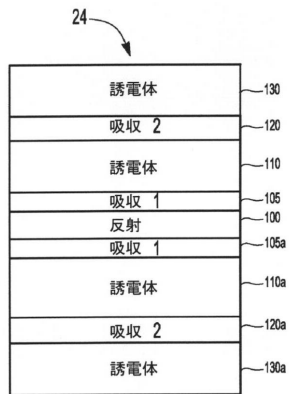
【図 1 1】

Fig-11

【図 12 (a)】

Fig-12a

【図 12 (b)】

Fig-12b

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
G 0 2 B	5/22	(2006.01)
G 0 2 B	5/28	(2006.01)

G 0 2 B	5/22
G 0 2 B	5/28

(72)発明者 デバシィシュ・パネルジー

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

(72)発明者 ジャン・ミンジュエン

アメリカ合衆国、4 8 1 0 5 ミシガン州、アナーバー、フォックス・ハント・ドライブ、3 5 3 0

(72)発明者 石井 正彦

愛知県岡崎市稲熊町山神戸4 0 - 4 2

審査官 仁科 努

(56)参考文献 特表2 0 0 2 - 5 3 0 7 1 2 (J P , A)
 特表平0 9 - 5 0 8 1 7 2 (J P , A)
 特表2 0 0 5 - 5 1 3 2 0 7 (J P , A)
 特開平0 7 - 2 5 8 5 7 9 (J P , A)
 米国特許第0 6 1 5 7 4 8 9 (U S , A)
 特表2 0 0 4 - 5 1 0 0 1 3 (J P , A)
 特表2 0 0 4 - 5 1 2 3 9 4 (J P , A)
 特表2 0 0 2 - 5 2 3 6 0 6 (J P , A)
 特表平1 1 - 5 0 4 9 5 3 (J P , A)
 特開2 0 0 2 - 0 8 0 7 4 9 (J P , A)
 米国特許第0 6 3 9 9 2 2 8 (U S , B 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C 0 9 C	3 / 0 6
C 0 9 C	1 / 6 2
B 3 2 B	7 / 0 2 3
B 3 2 B	1 5 / 0 4
G 0 2 B	5 / 2 2
G 0 2 B	5 / 2 8