



(12) 发明专利

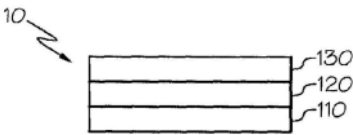
(10) 授权公告号 CN 111458779 B

(45) 授权公告日 2022. 06. 07

(21) 申请号 202010402572.8	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2017.04.27	G02B 5/20 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	G02B 5/22 (2006.01)
申请公布号 CN 111458779 A	G02B 5/26 (2006.01)
(43) 申请公布日 2020.07.28	G02B 5/28 (2006.01)
(30) 优先权数据	G02B 1/10 (2015.01)
15/144,283 2016.05.02 US	G02B 5/08 (2006.01)
(62) 分案原申请数据	(56) 对比文件
201710284783.4 2017.04.27	US 2015/0309231 A1,2015.10.29
(73) 专利权人 丰田自动车工程及制造北美公司	CN 1868033 A,2006.11.22
地址 美国肯塔基	US 2009/0046368 A1,2009.02.19
(72) 发明人 D·班纳吉 周丽琴	CN 105518493 A,2016.04.20
(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所	审查员 谢小漪
有限公司 11038	
专利代理师 李玲	
	权利要求书2页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称  
全向高色度红色结构颜色

(57) 摘要  
本申请涉及全向高色度红色结构颜色。一种反射全向高色度红色结构颜色的多层薄膜。所述多层薄膜可以包括反射体层、延伸跨越反射体层的至少一个吸收体层,以及延伸跨越所述至少一个吸收体层的外部介电层。当暴露于白光时,多层薄膜反射单个窄带的可见光,并且外部介质层具有小于或等于所述单个窄带的可见光的中心波长的2.0四分之一波(QW)的厚度。



1. 一种反射全向高色度红色结构颜色的多层干涉薄膜,包括:

多层薄膜,所述多层薄膜具有反射体层、延伸跨越反射体层的至少一个介电吸收体层、以及延伸跨越所述至少一个介电吸收体层的外部介电层;

其中所述多层薄膜在暴露于白光时反射单个窄带的可见光,并且所述外部介电层具有小于或等于所述单个窄带的可见光的中心波长的 $2.0QW$ 的厚度,所述单个窄带的可见光具有:

小于 $200\text{nm}$ 的可见FWHM宽度;

Lab颜色空间上 $0^\circ$ 和 $30^\circ$ 之间的颜色;以及

当相对于与外部介电层的外表面垂直的方向以 $0-45^\circ$ 之间的角度观察多层薄膜时,Lab颜色空间上小于 $30^\circ$ 的色调偏移,以及

其中所述至少一个介电吸收体层由 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 制成并且具有 $5-500\text{nm}$ 之间的厚度。

2. 如权利要求1所述的多层干涉薄膜,其中所述反射体层具有 $5-200\text{nm}$ 之间的厚度并且由Al、Ag、Pt和Sn中的至少一种制成。

3. 如权利要求1所述的多层干涉薄膜,其中所述外部介电层的折射率大于 $1.6$ 。

4. 如权利要求3所述的多层干涉薄膜,其中所述外部介电层由ZnS和 $\text{TiO}_2$ 中的至少一种制成。

5. 如权利要求4所述的多层干涉薄膜,其中单个窄带的反射的可见光的中心波长在 $600-700\text{nm}$ 之间,并且所述外部介电层的厚度小于 $175\text{nm}$ 。

6. 如权利要求1所述的多层干涉薄膜,还包括透明吸收体层。

7. 如权利要求6所述的多层干涉薄膜,其中所述透明吸收体层延伸跨越所述介电吸收体层并且位于所述介电吸收体层和所述外部介电层之间。

8. 如权利要求6所述的多层干涉薄膜,其中所述透明吸收体层由Cr、Ge、Ni、不锈钢、Ti、Si、V、TiN、W、Mo、Nb和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中的至少一种制成。

9. 如权利要求8所述的多层干涉薄膜,其中所述透明吸收体层具有 $5-20\text{nm}$ 之间的厚度。

10. 如权利要求1所述的多层干涉薄膜,其中,所述单个窄带的可见光具有Lab颜色空间上 $5^\circ$ 和 $25^\circ$ 之间的颜色、以及当相对于与所述外部介电层的外表面垂直的方向以 $0-45^\circ$ 之间的角度观察多层薄膜时,Lab空间色彩图上小于 $20^\circ$ 的色调偏移。

11. 如权利要求1所述的多层干涉薄膜,其中,所述单个窄带的可见光具有Lab颜色空间上 $10^\circ$ 和 $25^\circ$ 之间的颜色、以及当相对于与所述外部介电层的外表面垂直的方向以 $0-45^\circ$ 之间的角度观察多层薄膜时,Lab空间色彩图上小于 $15^\circ$ 的色调偏移。

12. 一种全向高色度红色结构颜色多层薄膜,包括:

多层薄膜,所述多层薄膜具有反射体层、延伸跨越反射体层的介电吸收体层、延伸跨越介电吸收体层的外部介电层、以及在介电吸收体层和外部介电层之间延伸的透明吸收体层;

其中所述多层薄膜在暴露于白光时反射单个窄带的可见光,并且所述外部介电层具有小于或等于所述单个窄带的可见光的中心波长的 $2.0QW$ 的厚度,所述单个窄带的可见光具有:

小于 $200\text{nm}$ 的可见FWHM宽度;

Lab颜色空间上 $0^\circ$ 和 $30^\circ$ 之间的颜色;以及

当相对于与外部介电层的外表面垂直的方向以 $0-45^{\circ}$ 之间的角度观察多层薄膜时,Lab颜色空间上小于 $30^{\circ}$ 的色调偏移,以及

其中所述介电吸收体层由 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 制成。

13.如权利要求12所述的全向高色度红色结构颜色多层薄膜,其中所述介电吸收体层具有5-500nm之间的厚度。

14.如权利要求12所述的全向高色度红色结构颜色多层薄膜,其中所述透明吸收体层由Cr、Ge、Ni、不锈钢、Ti、Si、V、TiN、W、Mo、Nb和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中的至少一种制成,并且具有5-20nm之间的厚度。

## 全向高色度红色结构颜色

[0001] 本申请是申请日为2017年04月27日、申请号为201710284783.4、发明名称为“全向高色度红色结构颜色”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请是美国专利申请序列No.14/793,117;14/793,123;14/793,133的部分继续申请(CIP),所有这些申请都是于2015年7月7日提交的,所有这些申请都是于2015年1月28日提交的美国专利申请No.14/607,933的CIP,所有这些申请都整体上通过引用并入本文。

### 技术领域

[0004] 本说明书一般而言涉及用于显示高色度红色结构颜色的多层干涉薄膜,并且更具体而言涉及以全向方式显示高色度红色结构颜色的多层干涉薄膜。

### 背景技术

[0005] 由多层结构制成的颜料是已知的。此外,表现或提供高色度全向结构颜色的颜料也是已知的。这种颜料需要多达39个介电层,以获得期望的颜色性质,并且与多层颜料的生 产相关联的成本与薄膜层的数量成比例。因而,使用介电材料的多层薄膜生产高色度全向结构颜色会是成本高昂的。红色颜料的设计比诸如蓝、绿等其它颜色的颜料面临附加的障碍。具体而言,由于需要更厚的介电层,因此对于红色的角度独立性的控制是困难的,这导致高谐波设计,即,第二次和可能的第三次谐波的存在是不可避免的。而且,Lab颜色空间中用于深红色的色调空间非常窄,并且显示红色的多层薄膜具有较高的角方差。

[0006] 因而,存在对层数减少并以全向方式反射高色度红色结构颜色的替代多层干涉薄膜的需求。

### 发明内容

[0007] 在一个实施例中,一种反射全向高色度红色结构颜色的多层干涉薄膜可以包括多层薄膜,该多层薄膜具有反射体层、延伸跨越反射体层的至少一个吸收体层、以及延伸跨越所述至少一个吸收体层的外部介电层。外部介电层具有小于或等于由多层薄膜反射的单个窄带的可见光的中心波长的2.0四分之一波(QW)的厚度。单个窄带的可见光具有:小于300纳米(nm)的可见全宽半最大值(可见FWHM)宽度,Lab颜色空间上0至30°之间的红色,以及当相对于与外部介电层的外表面垂直的方向以0-45°之间的角度观察多层薄膜时,Lab颜色空间上小于30°的色调偏移。

[0008] 在另一个实施例中,当以不同角度观察时,用于反射对人眼不改变外观的红色的全向高色度红色结构颜色多层薄膜可以包括多层薄膜,该多层薄膜具有反射体层、延伸跨越反射体层的介电吸收体层、延伸跨越介电吸收体层的透明吸收体层以及延伸跨越透明吸收体层的外部介电层。外部介电层的厚度小于或等于由多层薄膜反射的单个窄带的可见光的中心波长的2.0四分之一波(QW)。单个窄带的可见光具有:小于200nm的可见FWHM宽度,Lab颜色空间上0至30°之间的红色、以及当相对于与外部介电层的外表面垂直的方向以0-

45°之间的角度观察多层薄膜时,Lab颜色空间上小于30°的色调偏移。介电吸收体层由氧化物和氮化物中的至少一种制成,厚度在5-500nm之间。透明吸收体层由铬(Cr)、锗(Ge)、镍(Ni)、不锈钢、钛(Ti)、硅(Si)、钒(V)、氮化钛(TiN)、钨(W)、钼(Mo)、铌(Nb)和氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )中的至少一种制成,厚度在5-20nm之间。

[0009] 结合附图考虑到以下详细描述,将更全面地理解由本文描述的实施例提供的这些和附加特征。

## 附图说明

[0010] 附图中阐述的实施例本质上是说明性和示例性的,而不是意在限制由权利要求限定的主题。当结合附图阅读时,可以理解说明性实施例的以下详细描述,其中相同的结构用相同的标号表示,其中:

[0011] 图1A描绘了根据本文示出和描述的一个或多个实施例的、在全向高色度红色结构颜色多层薄膜的设计中使用的具有在反射体层(R)上延伸的介电层(D)的多层薄膜;

[0012] 图1B描绘了根据本文示出和描述的一个或多个实施例的、在全向高色度红色结构颜色多层薄膜的设计中使用的具有在反射体层(R)上延伸的半导体吸收体层(SA)的多层薄膜;

[0013] 图1C描绘了根据本文所示和描述的一个或多个实施例的、在全向高色度红色结构颜色多层薄膜的设计中使用的具有在反射体层(R)上延伸的介电吸收体层(DA)的多层薄膜;

[0014] 图2描绘了图1A-1C中所示的多层薄膜在Lab颜色空间上的反射性质;

[0015] 图3A以图形方式描绘了作为图1A中所示的多层薄膜的介电层(D)厚度的函数的色度和色调值;

[0016] 图3B以图形方式描绘了作为图1B中所示的多层薄膜的半导体吸收体层(SA)厚度的函数的色度和色调值;

[0017] 图3C以图形方式描绘了作为图1C中所示的多层薄膜的介电吸收体层(DA)厚度的函数的色度和色调值;

[0018] 图4描绘了具有在基板层上延伸并且相对于介电层的外表面的法线方向以角度 $\theta$ 暴露于电磁辐射的介电层的多层薄膜;

[0019] 图5以图形方式描绘了对于暴露于550nm波长的光的两个多层薄膜作为层厚度的函数的电场值( $|\text{电场}|^2$ ),其中一个多层薄膜具有在反射体层上延伸的介电吸收体层、在介电吸收体层上延伸的透明的吸收体层以及在透明吸收体层上延伸的介电层(R/DA/TA/D),并且其中一个多层薄膜具有在反射体层上延伸的介电吸收体层和在介电吸收体层上延伸的介电层(R/DA/D);

[0020] 图6以图形方式描绘了当暴露于550nm和650nm波长的光时对于R/DA/TA/D多层薄膜作为层厚度的函数的电场( $|\text{电场}|^2$ );

[0021] 图7描绘了根据本文所示和描述的一个或多个实施例的多层薄膜;

[0022] 图8描绘了根据本文所示和描述的一个或多个实施例的多层薄膜;

[0023] 图9以图形方式描绘了对于根据本文所示和描述的一个或多个实施例的多层薄膜作为波长的函数的百分比反射率,其中用白光照射多层薄膜并且相对于与多层薄膜的外表

面垂直的方向以0°和45°观察多层薄膜；

[0024] 图10以图形方式描绘了对于根据本文所示和描述的一个或多个实施例的多层薄膜的作为波长的函数的百分比反射率，其中用白光照射多层薄膜并且相对于与多层薄膜的外表面垂直的方向以0°和45°观察多层薄膜；以及

[0025] 图11以图形方式描绘了对于根据本文所示和描述的一个或多个实施例的多层薄膜在Lab颜色空间上的颜色，其中用白光照射多层薄膜并且相对于与多层薄膜的外表面垂直的方向从不同角度观察多层薄膜。

### 具体实施方式

[0026] 图7一般性地描绘了多层薄膜的一个实施例，其可以是用于反射高色度红色结构颜色的全向反射体。多层薄膜一般可以具有反射体层、延伸跨越反射体层的至少一个吸收体层以及延伸跨越所述至少一个吸收体层的外部介电层。当介电层具有提供具有红色光谱中的波长的光的反射的厚度时，所述至少一个吸收体层吸收波长一般小于550nm的光。本文将更详细地描述具有用于高色度红色结构颜色的全向反射的各种多层薄膜的结构和性质，设计多层薄膜结构的方法以及其中可以采用这种结构的应用。

[0027] 本文所述的多层薄膜结构可以被用来在一定范围的入射或观察角度全向反射可见光的红色光谱内的波长。应当理解的是，如本文所使用的术语“电磁波”、“电磁辐射”和“光”可以互换地指在多层薄膜结构上入射的各种波长的光，并且这种光可以具有在紫外线(UV)、红外线(IR)和电磁光谱的可见部分中的波长。

[0028] 参考图1A-1C和2，描绘了在Lab颜色空间上绘制或示出的在可见光谱的红色区域中实现期望色调水平时延伸跨越反射体层的不同类型的层的有效性。图1A描绘了延伸跨越反射体层的ZnS介电层，图1B描绘了延伸跨越反射体层的Si半导体吸收体层，以及图1C描绘了延伸跨越反射体层的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介电吸收体层。从图1A-1C中所示的每个多层薄膜的反射的模拟作为介电层、半导体吸收体层和介电吸收体层的不同厚度的函数来执行。模拟的结果绘制在图2所示的Lab颜色空间上，也称为a\*b\*颜色图。图2中所示的每个数据点提供了用于图1A中描绘的多层薄膜的介电层、用于图1B中描绘的多层薄膜的半导体吸收体层或用于图1C中描绘的多层薄膜的介电吸收体层的特定厚度的色度和色调。色度可以被定义为

$C = \sqrt{(a^*^2 + b^*^2)}$ ，并且色调可以被定义为 $\tan^{-1}(a^*/b^*)$ 。色调也可以被称为相对于给定

数据点的正a\*轴的角度。色调值提供由对象显示的颜色度量，例如红、绿、蓝等，并且色度值提供颜色的“亮度”的度量。如图2中所示，与图1B-1C中所示的多层薄膜相比，图1A中所示的多层薄膜提供了低色度。因而，图1A-1C和2证明，当期望具有高色度的颜色时，作为在反射体层上延伸的第一层，吸收体层(例如，半导体层或介电吸收体层)优于介电层。

[0029] 参考图3A-3C，描绘了作为层厚度的函数的色度和色调。具体而言，图3A以图形方式描绘了作为在图1A中所示的A1反射体层上延伸的ZnS介电层的厚度的函数的色度和色调。图3B描绘了作为在图1B中所示的A1反射体层上延伸的Si半导体吸收体层的厚度的函数的色度和色调。图3C描绘了作为在图1C中所示的A1反射体层上延伸的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介电吸收体层的厚度的函数的色度和色调。图3A-3C中的虚线对应于Lab颜色空间上10至30°之间的期望色调值。图3A-3C示出，对于具有延伸跨越反射体层的半导体吸收体层或介电吸收体层的多层

薄膜,实现了10-30°之间色调范围内的较高色度值。在实施例中,外部介电层延伸跨越吸收体层,例如半导体吸收体层或介电吸收体层。

[0030] 在实施例中,附加的透明吸收体层在吸收体层和外部介电层之间延伸。选择透明吸收体层的位置,以增加小于或等于550nm的光波长的吸收,但反射大约650nm的光波长。因而,透明吸收体层被放在电场 ( $|E|^2$ ) 在550nm波长处比在650nm波长处更小的厚度。在数学上,这可以表示为:

$$[0031] \quad |E_{550}|^2 < |E_{650}|^2 \quad (1)$$

[0032] 并且优选地:

$$[0033] \quad |E_{650}|^2 \approx 0 \quad (2)$$

[0034] 在实施例中,图4和以下讨论提供了一种用于计算在给定光波长的零或近零电场点的厚度的方法。为了本说明书的目的,术语“近零”被定义为  $|E|^2 \leq 10$ 。图4示出了介电层4具有总厚度“D”、增量厚度“d”以及基板层2上的折射率“n”具有折射率  $n_s$  的多层薄膜。基板层2可以是多层薄膜的芯层或反射体层。入射光相对于垂直于外表面5的线6以角度  $\theta$  撞击介电层4的外表面5,并以相同角度  $\theta$  从外表面5反射。入射光相对于线6以角度  $\theta_F$  透射通过外表面5并进入介电层4,并以角度  $\theta_s$  撞击基板层2的表面3。对于单个介电层,当  $z=d$  时,  $\theta_s = \theta_F$  并且能量/电场 (E) 可以表示为  $E(z)$ 。根据麦克斯韦方程,电场可以对于s极化而表示为:

$$[0035] \quad \vec{E}(d) = \{u(z), 0, 0\} \exp(ik\alpha y) \Big|_{z=d} \quad (3)$$

[0036] 并且对于p极化表示为:

$$[0037] \quad \vec{E}(d) = \left\{ 0, u(z), -\frac{\alpha}{\tilde{\epsilon}(z)} v(z) \right\} \exp(ik\alpha y) \Big|_{z=d} \quad (4)$$

[0038] 其中  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  并且  $\lambda$  是要反射的期望波长。而且,  $\alpha = n_s \sin \theta_s$ , 其中“s”对应于图5中的

的基板,并且  $\tilde{\epsilon}(z)$  是作为  $z$  的函数的层的介电常数。

[0039] 照此,对于s极化是:

$$[0040] \quad |E(d)|^2 = |u(z)|^2 \exp(2ik\alpha y) \Big|_{z=d} \quad (5)$$

[0041] 并且对于p极化是

$$[0042] \quad |E(d)|^2 = \left[ |u(z)|^2 + \left| \frac{\alpha}{\sqrt{n}} v(z) \right|^2 \right] \exp(2ik\alpha y) \Big|_{z=d} \quad (6)$$

[0043] 应当认识到的是,可以通过计算未知参数  $u(z)$  和  $v(z)$  来估计沿着介电层4的Z方向的电场的变化,其中可以示出:

$$[0044] \quad \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}_{z=d} = \begin{pmatrix} \cos \phi & (i/q) \sin \phi \\ iq \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}_{z=0, \text{substrate}} \quad (7)$$

[0045] 其中“i”是-1的平方根。使用边界条件  $u|_{z=0} = 1$ ,  $v|_{z=0} = q_s$ , 以及以下关系:

[0046] 对于S极化  $q_s = n_s \cos \theta_s$  (8)

[0047] 对于P极化 $q_s = n_s / \cos \theta_s$  (9)

[0048] 对于S极化 $q = n \cos \theta_F$  (10)

[0049] 对于P极化 $q = n / \cos \theta_F$  (11)

$$[0050] \quad \varphi = \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{d} \cos(\theta_F) \quad (12)$$

[0051]  $u(z)$  和  $v(z)$  可以表示为:

$$[0052] \quad \begin{aligned} u(z) \Big|_{z=d} &= u \Big|_{z=0} \cos \varphi + v \Big|_{z=0} \left( \frac{i}{q} \sin \varphi \right) \\ &= \cos \varphi + \frac{i \cdot q_s}{q} \sin \varphi \end{aligned} \quad (13)$$

[0053] 和

$$[0054] \quad \begin{aligned} v(z) \Big|_{z=d} &= i q u \Big|_{z=0} \sin \varphi + v \Big|_{z=0} \cos \varphi \\ &= i q \sin \varphi + q_s \cos \varphi \end{aligned} \quad (14)$$

[0055] 因此对于具有  $\varphi = \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{d} \cos(\theta_F)$  的s极化是:

$$[0056] \quad \begin{aligned} |E(d)|^2 &= \left[ \cos^2 \varphi + \frac{q_s^2}{q^2} \sin^2 \varphi \right] e^{2ik\alpha\gamma} \\ &= \left[ \cos^2 \varphi + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2 \varphi \right] e^{2ik\alpha\gamma} \end{aligned} \quad (15)$$

[0057] 并且对于p极化是:

$$[0058] \quad \begin{aligned} |E(d)|^2 &= \left[ \cos^2 \varphi + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2 \varphi + \frac{\alpha^2}{n} (q_s^2 \cos^2 \varphi + q^2 \sin^2 \varphi) \right] \\ &= \left[ \left( 1 + \frac{\alpha^2 q_s^2}{n} \right) \cos^2 \varphi + \left( \frac{n_s^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 q^2}{n} \right) \sin^2 \varphi \right] \end{aligned} \quad (16)$$

[0059] 其中:

$$[0060] \quad \alpha = n_s \sin \theta_s = n \sin \theta_F \quad (17)$$

$$[0061] \quad q_s = \frac{n_s}{\cos \theta_s} \quad (18)$$

[0062] 和

$$[0063] \quad q_s = \frac{n}{\cos \theta_F} \quad (19)$$

[0064] 因此,对于其中 $\theta_F=0$ 或法向入射、 $\varphi=\mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{d}$ 并且 $\alpha=0$ 的简单情况:



$$\begin{aligned}
 \text{[0065]} \quad s \text{ 极化 } |E(d)|^2 &= p \text{ 极化 } |E(d)|^2 = \left[ \cos^2 \varphi + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2 \varphi \right] \quad (20) \\
 &= \left[ \cos^2(k \cdot n \cdot d) + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2(k \cdot n \cdot d) \right] \quad (21)
 \end{aligned}$$

[0066] 这允许求解厚度“d”，即，介电层内电场为零的地方或位置。应当认识到的是，厚度“d”还可以是在吸收体层上延伸的介电层的厚度，其在介电层和吸收体之间的界面处提供零或近零电场。

[0067] 参考图5，对于在透明吸收体层和外部介电层之间的界面处具有零或近零电场的多层薄膜的实施例，作为层厚度的函数的电场用实线示出，其中所述界面由位于X轴上稍微向右200nm处的垂直线表示。提供由图5中的实线表示的电场的多层薄膜具有厚度为100nm的Al反射体层(R)、厚度为199nm的延伸跨越Al反射体层R的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介电吸收体层(DA)、厚度为14nm的延伸跨越Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介电吸收体层DA的Cr透明吸收体层(TA)、以及厚度为30nm的在透明吸收体层上延伸的外部ZnS介电层(D)。提供由图5中的实线表示的电场的多层薄膜的结构可以被描述为R/DA/TA/D，如图所示。应当认识到的是，术语“透明吸收体层”是指具有允许光看起来通过该层的厚度的吸收体层。为了比较，提供由图5中的虚线表示的电场的多层薄膜具有厚度为100nm的Al反射体层R、厚度为200nm的延伸跨越Al反射体层R的介电吸收体层DA、以及厚度为30nm的延伸跨越介电吸收体层DA的外部ZnS介电层D(R/DA/D)。如图5中所示，对于R/DA/D多层薄膜的介电吸收体层和外部介电层之间的界面处存在比对于R/DA/TA/D多层薄膜在介电吸收体层和透明吸收体层之间的界面处存在的更高电场。因而，与R/DA/D多层薄膜相比，对于R/DA/TA/D多层薄膜，更大量的550nm波长光达到(不反射)介电吸收体层并被吸收。而且，与对于R/DA/D多层薄膜在外部介电层和空气之间的界面处相比，对于R/DA/TA/D多层薄膜在外部介电层和空气之间的界面电场更低。因而，与对于R/DA/D多层薄膜在外部介电层的外表面处相比，对于R/DA/TA/D多层薄膜在外部介电层的外表面处反射更少的550nm波长光。

[0068] 参考图6，对于暴露于550nm和650nm波长光的R/DA/TA/D多层薄膜示出了作为层厚度的函数的电场。多层薄膜具有与以上关于图5讨论的R/DA/TA/D多层薄膜的结构和材料相同的结构和材料，即，厚度为100nm的Al反射体层(R)、厚度为199nm的延伸跨越Al反射体层R的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介电吸收体层(DA)、厚度为14nm的延伸跨越Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介电吸收体层DA的Cr透明吸收体层(TA)、以及厚度为30nm的延伸跨越透明吸收体层的外部ZnS介电层(D)。如图6中所示，在介电吸收体层和透明吸收体之间的界面处的电场对于550nm波长光(实线)比对于650nm波长光(虚线)小得多，其中所述界面由位于X轴上略小于200nm的垂直线表示。因而，介电吸收体层吸收比650nm波长光多得多的550nm波长光，并且反射比550nm波长光多得多的650nm波长光。

[0069] 现在参考图7，示出了根据本文公开的实施例的、反射全向高色度红色结构颜色的多层薄膜10。多层薄膜10包括反射体层110、延伸跨越反射体层110的至少一个吸收体层120，以及延伸跨越至少一个吸收体层120的外部介电层130。在实施例中，“外部介电层”具有外部自由表面，即，不是保护涂层的一部分的、不与吸收体层或另一个介电层接触的外表

面。应当认识到的是,第二至少一个吸收体层和第二外部介电层可以位于反射体层110的另一侧上,使得反射体层110是夹在一对吸收体层和一对外部介电层之间的芯层。这种具有夹在一对吸收体层和一对外部介电层之间的芯层的多层薄膜可以被称为五层多层薄膜。反射体层可以具有5-200nm之间的厚度,并且由诸如Al、Ag、Pt、Sn等“灰色金属”材料中的至少一种,诸如Au、Cu、黄铜等“多彩金属”材料中的至少一种,诸如 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、TiN的彩色介电材料中的至少一种或者其组合制成。至少一个吸收体层120可以具有5-500nm之间的厚度,并且由诸如Cr、Cu、Au、黄铜等吸收体金属材料中的至少一种,诸如 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、TiN等多彩介电材料中的至少一种,诸如非晶Si、Ge等半导体吸收材料中的至少一种或者其组合制成。外部介电层对于由多层薄膜反射的窄带可见光可以具有小于中心波长(例如650nm)的2QW的厚度。外部介电层可以由诸如ZnS、 $\text{MgF}_2$ 等折射率大于1.6的介电材料制成。

[0070] 现在参考图8,示出了根据本文公开的实施例的、全向高色度红色结构颜色的多层薄膜12。多层薄膜10包括反射体层110、延伸跨越反射体层110的吸收体层122、在吸收体层122上延伸的透明吸收体层124以及延伸跨越透明吸收体层124的外部介电层130。吸收体层122可以是金属吸收体层、介电吸收体层或半导体吸收体层。应当认识到的是,第二吸收体层、第二透明吸收体层和第二外部介电层可以位于反射体层110的另一侧上,使得反射体层110是夹在一对吸收体层、一对透明吸收体层和一对外部介电层之间的芯层。这种具有夹在一对吸收体层、一对透明吸收体层和一对外部介电层之间的芯层的多层薄膜可以被称为七层多层薄膜。反射体层可以具有5-200nm之间的厚度,并且由诸如Al、Ag、Pt、Sn等“灰色金属”材料中的至少一种,诸如Au、Cu、黄铜等“多彩金属”材料中的至少一种,诸如 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、TiN的彩色介电材料中的至少一种或者其组合制成。吸收体层120可以具有5-500nm之间的厚度,并且由诸如Cr、Cu、Au、黄铜等吸收体金属材料,诸如 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、TiN等介电吸收体材料,诸如非晶Si、Ge等半导体吸收材料中的至少一种或者其组合制成。透明吸收体层可以具有5-20nm之间的厚度,并且由Cr、Ge、Ni、不锈钢、Ti、Si、V、TiN、W、Mo、Nb和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中的至少一种制成。外部介电层对于由多层薄膜反射的窄带可见光可以具有小于中心波长(例如650nm)的2QW的厚度,并且由诸如ZnS、 $\text{MgF}_2$ 等折射率大于1.6的介电材料制成。

[0071] 现在参考图9,示出了当用白光相对于与多层薄膜的外表面垂直的方向以0和45°的角度照射时形式为由本文公开的一个或多个实施例提供的百分比反射率相对反射光波长的代表性反射光谱。如由反射光谱所示,0°和45°曲线都示出非常低的反射率,例如,对于小于550nm的波长,小于10%。但是,在560nm至570nm之间的波长处观察到反射率的急剧增加,其在700nm处达到最大值的大约90%。应当认识到的是,曲线右侧(IR侧)上图的部分或区域表示由实施例提供的反射带的IR部分。反射率的急剧增加的特征在于0°曲线( $S_{uv}(0^\circ)$ )和45°曲线( $S_{uv}(45^\circ)$ )的UV侧边缘,该边缘从低于550nm的波长处的低反射率部分向上延伸到高反射率部分,例如大于70%,优选地大于80%,更优选地大于90%反射率。由实施例提供的全向程度的度量可以在可见FWHM位置处的 $S_{uv}(0^\circ)$ 和 $S_{uv}(45^\circ)$ 边缘之间偏移。零偏移,即, $S_{uv}(0^\circ)$ 和 $S_{uv}(45^\circ)$ 边缘之间无偏移将表征完美的全向多层薄膜。但是,对于本文公开的实施例的 $S_{uv}(0^\circ)$ 和 $S_{uv}(45^\circ)$ 边缘之间的偏移小于100nm,优选地小于75nm,更优选地小于50nm,还更优选地小于25nm,当以0和45°之间的角度观察时,人眼可以看起来好像多层薄膜的表面不变色,并且从人眼的角度看,多层薄膜是全向的。UV侧边缘的线性部分200相对于X轴以大于60°的角度( $\beta$ )倾斜,在反射轴上具有大约为40的长度L,并且斜率为1.4。在实施例

中,线性部分相对于x轴以大于70°的角度倾斜。在其它实施例中,线性部分以大于75°的角度倾斜。反射带具有小于300nm,优选地小于200nm,更优选地小于150nm,还更优选地小于100nm的可见FWHM。图9中所示的可见反射带的中心波长 $\lambda_c$ 被定义为在可见FWHM处反射带的UV侧边缘和IR光谱的IR边缘之间的等距的波长。应当认识到的是,术语“可见FWHM”是指曲线的UV侧边缘与IR光谱范围的边缘之间的反射带的宽度,超过这个范围,由全向反射体提供的反射率对于人眼是不可见的。应当认识到的是,本文公开的实施例使用电磁辐射光谱的不可见IR部分来提供锐利的或结构颜色,即,本文公开的实施例利用电磁辐射光谱的不可见IR部分来提供所反射的窄带可见光,但是更宽的电磁辐射带可以延伸到IR区域。

[0072] 现在参考图10,用于根据本文公开的实施例的多层薄膜的反射光谱示出了在可见光谱中具有峰的窄带可见光。峰是具有最大反射率的波长,并且可以定义当垂直于多层薄膜的外表面( $\lambda_c(0^\circ)$ )观察时用于由多层薄膜显示的反射率曲线的中心波长以及当相对于多层薄膜的外表面以45°角( $\lambda_c(45^\circ)$ )观察时用于由多层薄膜显示的反射率曲线的中心波长。在图10中示出了,与当从0°角( $\lambda_c(0^\circ)$ )观察表面的情况(即,与表面垂直)相比,当从45°角( $\lambda_c(45^\circ)$ )观察多层薄膜的外表面时(例如,外表面相对于看表面的人眼倾斜45°) $\lambda_c$ 的偏移或位移。 $\lambda_c$ 的偏移( $\Delta\lambda_c$ )提供了全向反射体的全向性质的度量。 $\lambda_c$ 的零偏移(即, $\Delta\lambda_c \approx 0$ )将表示从完全全向多层薄膜的反射率,但是,所公开的实施例提供了小于100nm,优选地小于75nm,更优选地小于50nm,还更优选地小于25nm的 $\Delta\lambda_c$ ,当以0和45°之间的角度观察时,这对人眼来说可以看起来好像反射体的表面不变色,并且从人眼的角度看,多层薄膜是全向的。 $\Delta\lambda_c$ 的偏移可以通过从暴露于白光的多层薄膜测得的反射率相对波长的测绘图或者通过对多层薄膜建模来确定。可以认识到的是,图10中所示的反射的窄带可见光提供红色,并且当以0和45°之间的角度观察多层薄膜结构时中心波长的低偏移或位移提供全向红色结构颜色,即,当以0和45°之间的角度观察时,多层薄膜反射明亮的红色,似乎对于人眼不改变颜色。

[0073] 图10中的0°和45°曲线都示出了非常低的反射率,例如,对于小于550nm的波长,小于10%。但是,在560nm至570nm之间的波长处观察到反射率的急剧增加,其在700nm处达到最大值的大约90%。应当认识到的是,曲线右侧(IR侧)的图的部分或区域表示由实施例提供的反射带的IR部分。反射率的急剧增加的特征在于0°曲线( $S_{uv}(0^\circ)$ )和45°曲线( $S_{uv}(45^\circ)$ )的UV侧边缘,该边缘从低于550nm的波长处的低反射率部分向上延伸到高反射率部分,例如大于70%,优选地大于80%,更优选地大于90%反射率。反射带具有小于300nm,优选地小于200nm,更优选地小于150nm,还更优选地小于100nm的可见FWHM。可以认识到的是,图10中所示的反射的窄带可见光提供红色,并且当以0和45°之间的角度观察多层薄膜结构时中心波长的低偏移或位移提供全向红色结构颜色,即,当以0和45°之间的角度观察时,多层薄膜反射明亮的红色,似乎对于人眼不改变颜色。

[0074] 参考图11,根据本文公开的实施例的多层薄膜的反射性质也可以在Lab颜色空间上描述。Lab颜色空间具有a\*的X坐标和b\*的Y坐标。图11示出了当在0至45°之间观察时常规涂料的反射率性质,色调偏移示为 $\Delta\theta_2$ 。相比之下,当在0和45°之间观察时,根据本文公开的实施例的多层薄膜提供小色调偏移( $\Delta\theta_1$ )。图11中由 $\Delta\theta_1$ 表示的色调偏移小于30°,优选地小于25°,更优选地小于20°,还更优选地小于15°。图11还示出了根据本文公开的实施例的多层薄膜提供对应于红色的色调,即, $\theta_{1L}$ 和 $\theta_{1H}$ 之间的色调。在实施例中,多层薄膜在Lab

颜色空间上提供0至30°之间的色调,优选地在Lab颜色空间上提供5至25°之间的色调,并且更优选在Lab颜色空间上提供10-22°之间的色调。在实施例中,当从0到45°观察时,根据本文公开的实施例的多层薄膜结构具有色调偏移,使得由多层薄膜结构显示的观察到的颜色具有在由 $\theta_{1L}$ - $\theta_{1H}$ 表示的区域内的色调。应当认识到的是,根据本文公开的实施例的多层薄膜的色度比常规涂料大得多。在实施例中,用于多层薄膜的色度的范围可以在60-120之间,优选地在80-110之间,更优选地在85-105之间。

[0075] 本文公开的实施例中的多层薄膜可以被用作颜料,例如,用作用来喷涂物体的涂料的涂料颜料或者涂覆到物体的连续薄膜。当用作颜料时,可以使用涂料粘合剂、填料等并与颜料混合,以提供显示全向高色度红色结构颜色的涂料。应当注意的是,术语“基本上”和“大约”可以在本文用来表示可归因于任何定量比较、值、度量或其它表示的固有的不确定性程度。这些术语也在本文被用来表示定量表示可以从所述参考变化的程度,而不导致所述主题的基本功能的改变。

[0076] 虽然本文已经示出和描述了特定实施例,但是应当理解,在不背离所要求保护的主题的精神和范围的情况下,可以进行各种其它改变和修改。而且,虽然本文已经描述了要求保护的主题的各个方面,但是这些方面不需要组合使用。因此,意在所附权利要求覆盖在所要求保护的主题的范围内的所有此类改变和修改。

电介质
反射体

图1A

半导体吸收体
反射体

图1B

介电吸收体
反射体

图1C

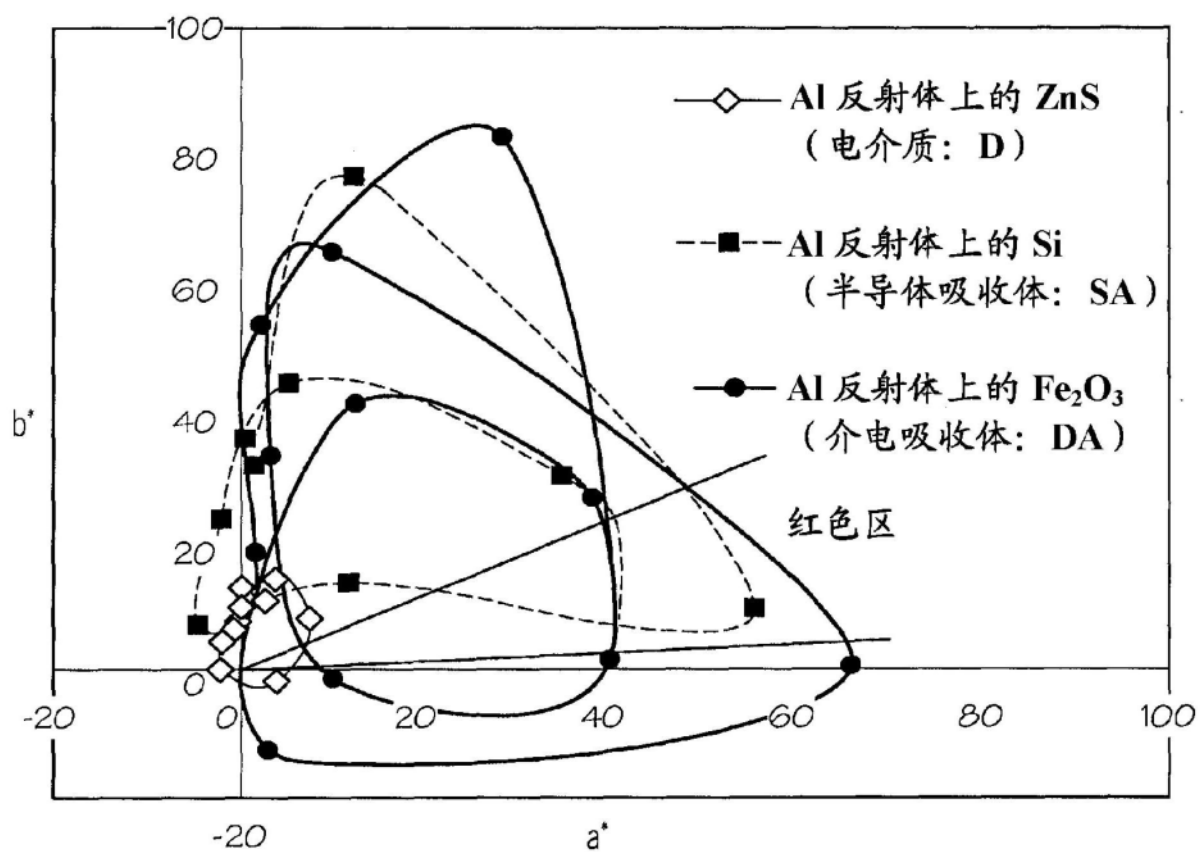


图2

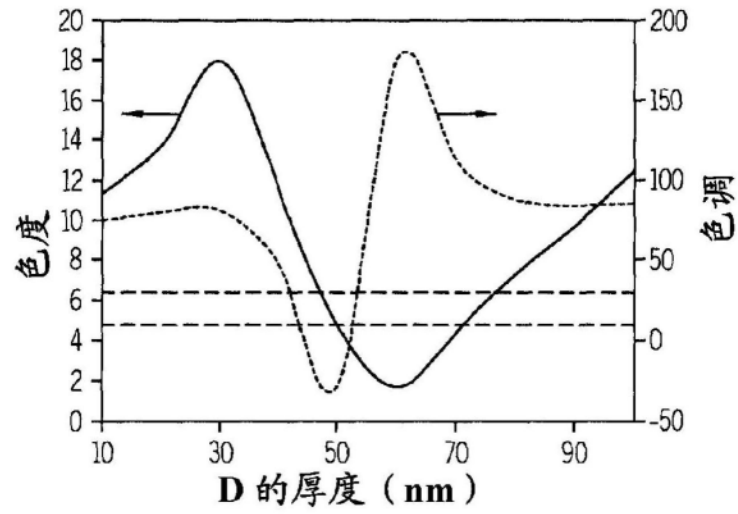


图3A

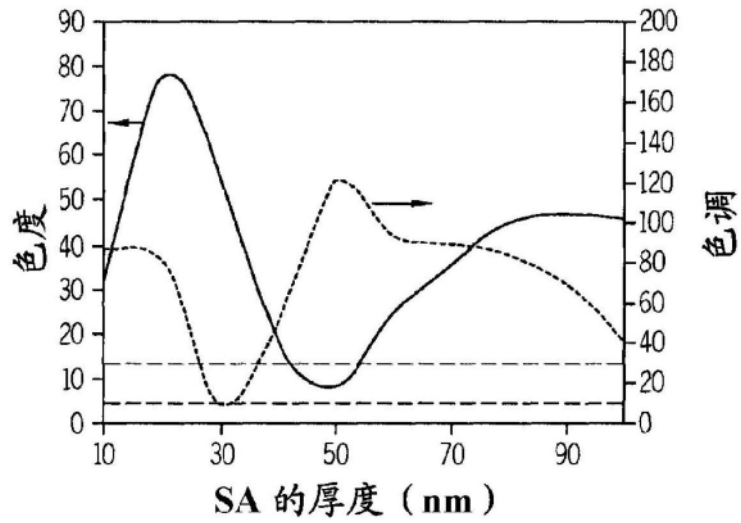


图3B

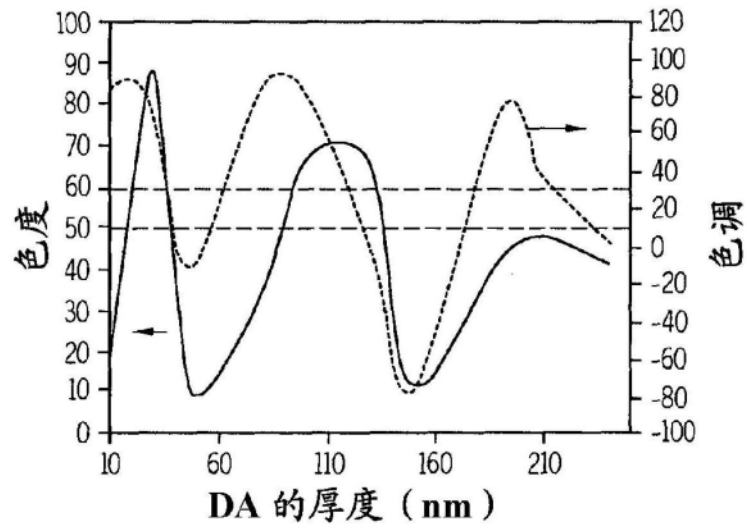


图3C

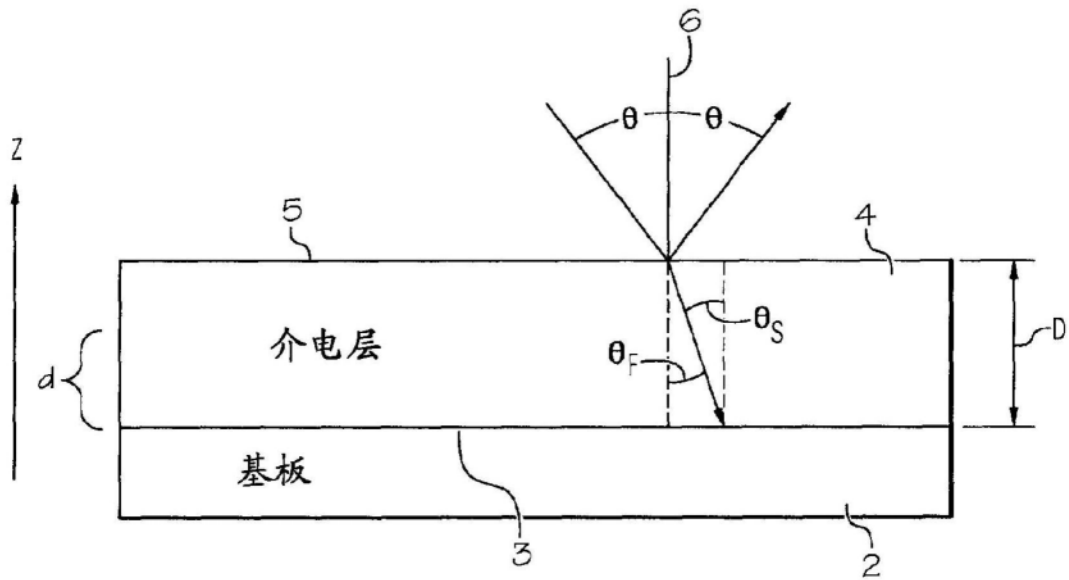


图4

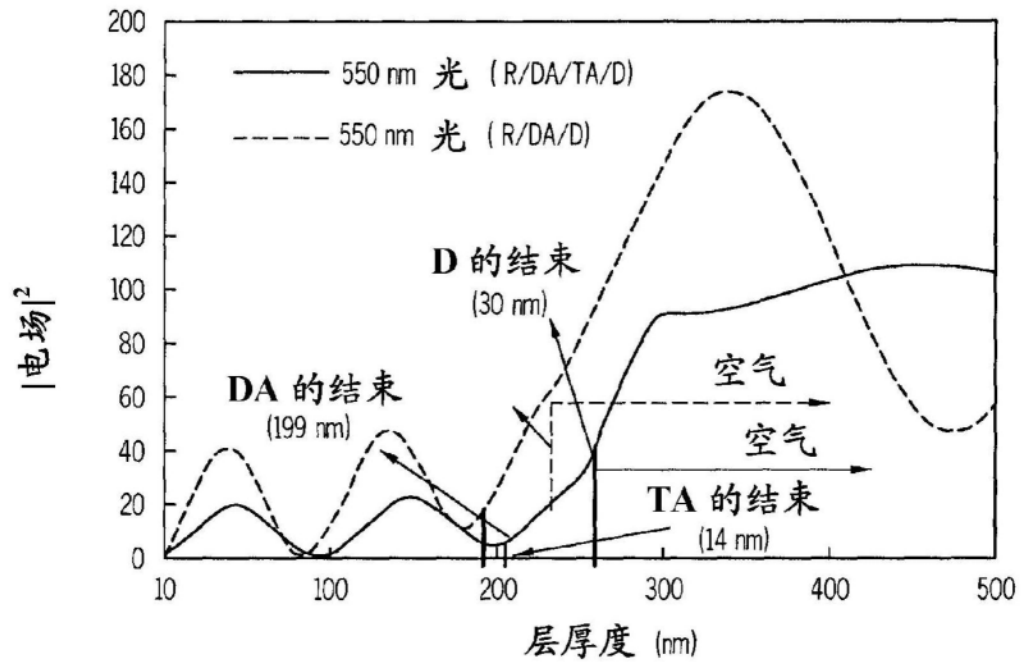


图5

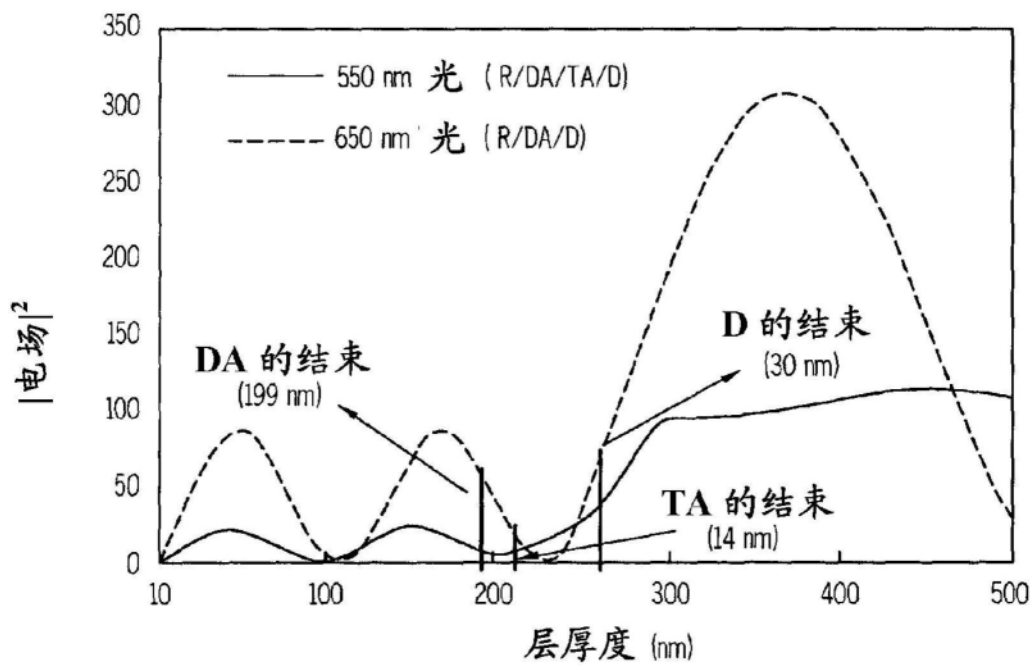


图6



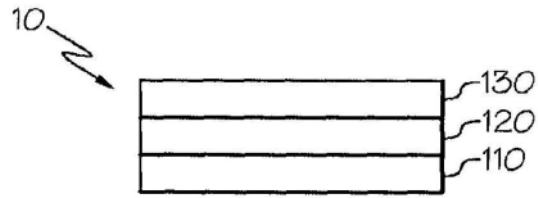


图7

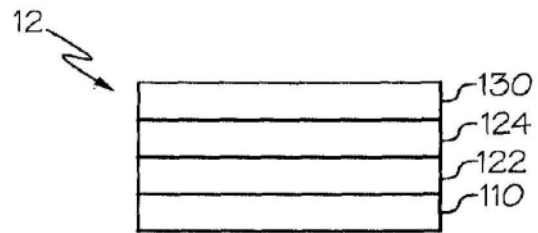


图8

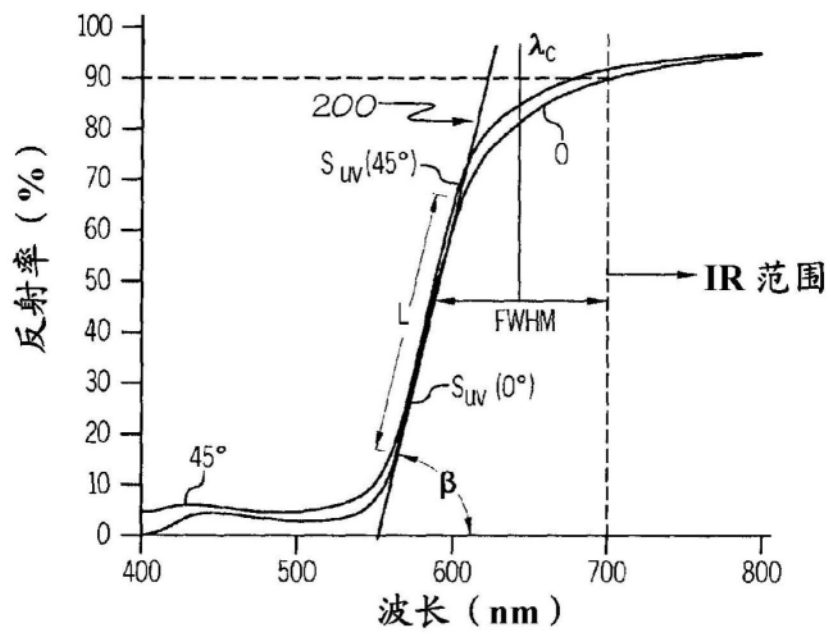


图9

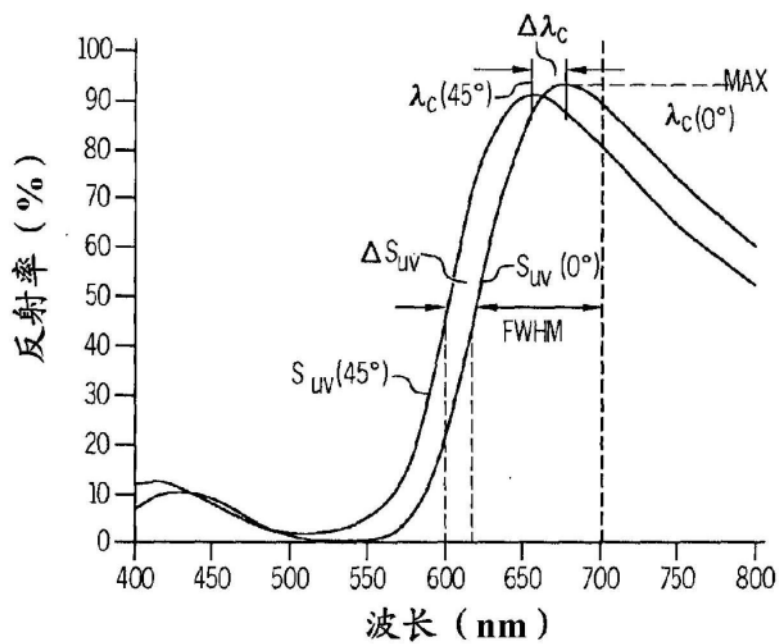


图10

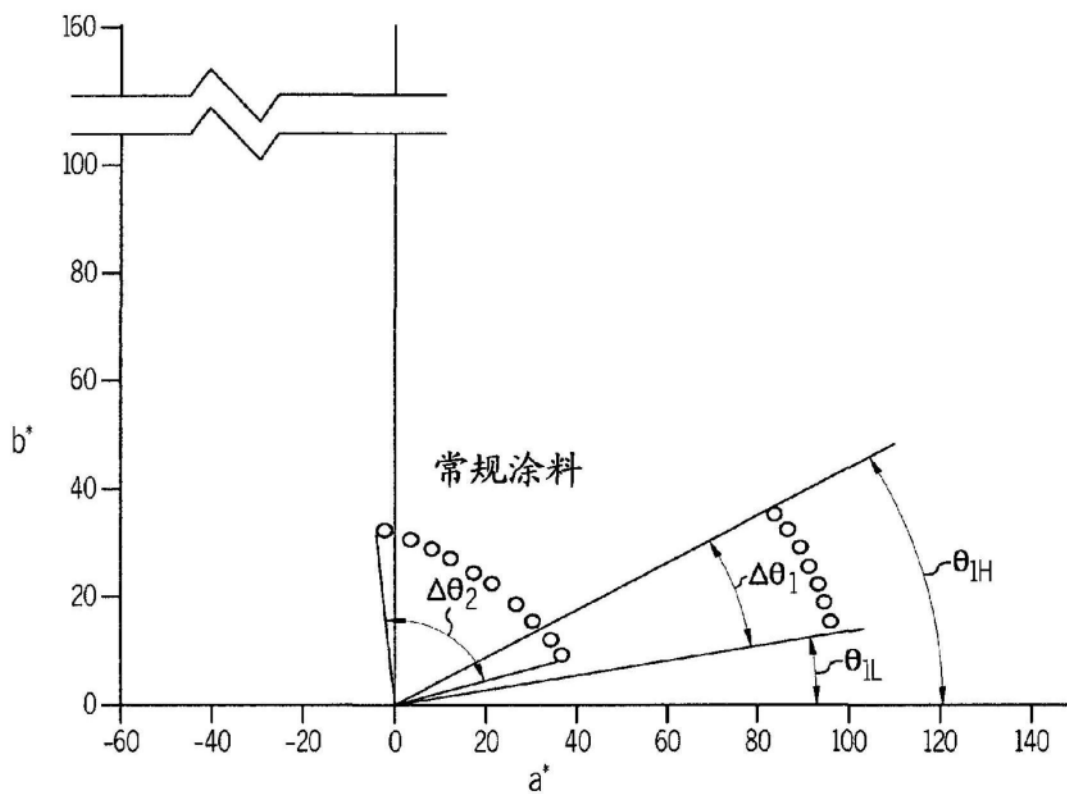


图11