



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112708288 A

(43) 申请公布日 2021.04.27

(21) 申请号 202010435976.7

(22) 申请日 2020.05.21

(71) 申请人 厦门大学

地址 361000 福建省厦门市思明南路422号

(72) 发明人 王雨思 陈楠 卜轶坤 刘晋彤

李青原 冯坤 陈昊

(74) 专利代理机构 厦门市首创君合专利事务所

有限公司 35204

代理人 张松亭 杨依展

(51) Int. Cl.

G09C 1/00 (2006.01)

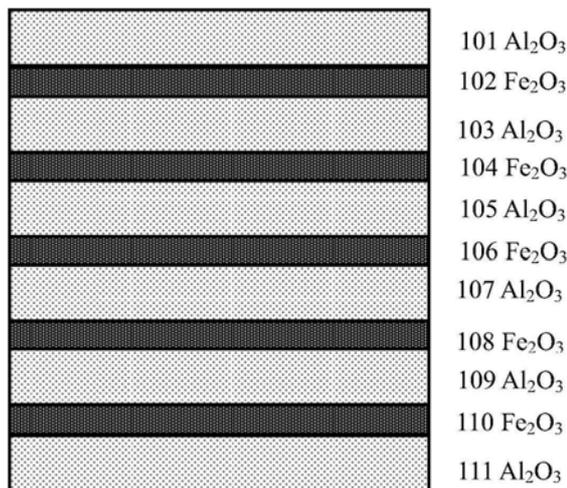
权利要求书1页 说明书13页 附图10页

(54) 发明名称

一种磁性结构色薄膜

(57) 摘要

本发明公开了一种磁性结构色薄膜,包括多层干涉磁性结构色薄膜,该多层干涉磁性结构色薄膜包括磁性非金属介质薄膜材料层和非磁性全介质透明材料层,该磁性非金属介质薄膜材料层由磁性氧化物材料制成且具有高折射率,该磁性非金属介质薄膜材料层作为磁性功能膜层及能参与颜色调控和亮度调控的高折射率介质层。它具有如下优点:该结构色薄膜根据图像倾斜或者照在图像上的光源位置的改变能提供具有运动特征的光错觉图像,同时保证这些薄膜构成得颜料片具有明显的光学变色特性和磁性响应功能及人体友好特性。



一种磁性结构色薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及结构色薄膜技术领域,尤其涉及具有人体安全的一种磁性结构色薄膜。

背景技术

[0002] 具有排列或取向的磁性结构色薄膜,可用于光学可变薄膜、墨水、油漆、安全装置或印刷工艺过程,以形成动态光学效果的图像,增加印刷制品图像真实性并提供可识别的三维物体图案。这种具有磁性响应的结构色薄膜材料既有装饰性,又有实用性。应用例子如印在信用卡和授权软件文件上、印在钞票上的彩色转移图像,以及用于增强诸如汽车油漆和轮罩等物品的色彩外观制品,以及用于金融和高价值文件和其它产品上形成更加引人注目的光可变安全特征,并且提供造假者难以复制的光学安全图像。随角异色效应是基于光学干涉效应,经多次反射的光波的叠加而造成,使材料得到颜色偏移效果。由于变化干涉效应原因,因此在视角发生变化时,反射最大值会在位置和强度上发生变化,变化干涉效应由不同的材料层中的光程差的不同所导致,且在特定波长中会有选择性加强。现有技术磁性结构色薄膜存在有如下问题:

[0003] 1. 磁性层引入反射率降低问题。

[0004] 史密特Schmid等人试图将磁层加在多层片中,如欧洲专利EP686675B1(以下称为“Schmid”)中公开的层状色彩偏移结构,该结构包括位于下面的电介质层与中央铝层之间的磁层:氧化物层/吸收层/电介质层/磁层/铝层/磁层/电介质层/吸收层/氧化物层。Schmid利用了铝薄片且用磁性材料涂覆这些薄片,因铝是第二亮的金属(在银之后),因此位于上面的磁性材料会降低该颜料的反射性能,磁性材料的反射性降低。

[0005] 2. 基本结构腐蚀问题。

[0006] 为了改善磁性材料反射特性,弗拉基米尔.P.洛夏等人于2004.08.26公开了一种薄膜磁性色彩偏移结构(W02004/072186EN),该结构的磁性材料作为磁核被反射层包裹,公开薄膜材料具有如下结构:着色覆板/吸收层/电介质层/反射层/磁层/反射层/基片。上述结构存在一个明显的不足:若在贵金属表中的两种金属的原子势能的代数差大于 ± 0.3 伏特,那么电偶腐蚀就会在这两种金属之间发生。铝/镍对的势能是 -1.41v ,这表明最常见的7层设计如Cr/MgF₂/Al/Ni/Al/MgF₂/Cr结构浸在电解液或暴露在潮湿的环境中时,对暴露在碱性或其基溶液中特别敏感。

[0007] 3. 人体安全问题。

[0008] 另一种最常用的法布里珀罗磁性结构色材料,利用重金属作为表层材料,含铬材料因其有利的光吸收和耐腐蚀性能而被广泛应用于涂料组分中。在许多涂料组分中,例如干涉涂料组分,含铬材料层在多层颜料片中被用作吸收层。如1975年1月7日授予Baird等人的3,858,97号美国专利、1991年10月22日授予Phillips等人的5,059,245号美国专利、1996年1月5日授予Phillips等人的5,571,624号美国专利、2000年10月17日授予Kuntz等人的6,132,504号美国专利以及2000年12月5日授予Pfaff等人的6,156,115号美国专利中所

公开的内容及美国弗莱克斯产品公司W02002/024818中所述,铬金属层可被用作吸收层以提高材料显色性能。然而,采用现有技术的涂料组分的吸收层中的许多含铬材料对于人体健康都有害。例如,金属铬和三价铬氧化物都可引起皮肤、眼、呼吸道和胃肠道疼痛。再者,这些材料可以被氧化形成通常有毒且可致癌的六价铬类物质。此外,在采用现有技术的涂料组分的吸收层中应用含铬合金通常还含有有毒且可致癌的镍。因此,许多采用现有技术的基于含铬材料的涂料组分都会形成潜在的健康和环境危害。

发明内容

[0009] 本发明提供了一种磁性结构色薄膜,其克服了背景技术中所存在的不足。

[0010] 本发明解决其技术问题的所采用的技术方案是:一种磁性结构色薄膜,包括多层干涉磁性结构色薄膜,该多层干涉磁性结构色薄膜包括磁性非金属介质薄膜材料层和非磁性全介质透明材料层,该磁性非金属介质薄膜材料层由磁性氧化物材料制成且具有高折射率,该磁性非金属介质薄膜材料层作为磁性功能膜层及能参与颜色调控和亮度调控的高折射率介质层。

[0011] 一实施例之中:该多层干涉磁性结构色薄膜包括交替组成的多层磁性非金属介质薄膜材料层和多层非磁性全介质透明材料层。

[0012] 一实施例之中:该磁性氧化物材料在可见光谱380nm-760nm波段的折射率为1.8~4.0,消光系数为0.001~3。

[0013] 一实施例之中:该磁性氧化物材料为对人体友好的基于铁、锰、钴类磁性金属氧化物或尖晶石铁酸盐、以及铁氧体材料中的至少一种或为上述材料中至少两种的混合物。

[0014] 一实施例之中:该磁性氧化物材料为三氧化二铁、氧化亚铁、氧化镍、氧化钴、氧化镍铁、四氧化三铁、氧化锰、氧化锰铁、氧化钴铁中的至少一种或为上述材料中至少两种的混合物。

[0015] 一实施例之中:该非磁性全介质透明材料层的折射率为1.3-2.6。

[0016] 一实施例之中:

[0017] 该非磁性全介质透明材料层为二氧化硅、氧化铝、氟化镁、氟化铝、氟化铈、氯化钢、氟化钠铝、氟化钆、氟化钆、氟化钆、氟化钆、氟化钙、氟化锂、三氧化二钇、氧化铋、氧化钆、二氧化钛、五氧化三钛、五氧化二钽、五氧化二铌、氧化钪、氧化锆、硫化锌、钛酸钡中的一种以及上述至少两个的混合物。

[0018] 一实施例之中:该非磁性全介质透明材料层包括中高折射率非磁性介质层和低折射率非磁性介质层,该中高折射率非磁性介质层和低折射率非磁性介质层交替设置。

[0019] 一实施例之中:该多层磁性薄膜材料层分散夹设在多层的中高折射率非磁性介质层和低折射率非磁性介质层间。

[0020] 一实施例之中:该磁性非金属介质薄膜材料层折射率与可见光波段非磁性全介质透明材料层折射率的差大于等于0.2。

[0021] 本技术方案与背景技术相比,它具有如下优点:

[0022] 多层干涉磁性结构色薄膜包括磁性非金属介质薄膜材料层和非磁性全介质透明材料层,磁性薄膜材料层由磁性氧化物材料制成且具有高折射率,磁性薄膜材料层作为磁性功能膜层及能参与颜色调控和亮度调控的高折射率介质层,磁性薄膜材料层能吸收短波

以削弱次峰,从而增加色彩的饱和度。该结构色薄膜根据图像倾斜或者照在图像上的光源位置的改变能提供具有运动特征的光错觉图像,同时保证这些颜料片具有明显的光学变色特性和磁性响应功能及人体友好特性。

[0023] 该磁性非金属介质薄膜材料层不仅作为磁性功能膜层,同时还作为高折射率介质层参与颜色调控和反射率调控(它与传统的“磁性金属介质薄膜结构色材料,磁性材料是作为插入层,其功能仅作为磁性功能,不具有颜色调控功能”不同),具有明显的光学变色特性和磁性响应功能及人体友好特性。在光的入射角变化的时候或观察者的视角发生变化的时候,会感觉到明显的颜色变化,这种颜色的变化是由组成所述层的材料的选择性吸收和依赖于波长的干涉效应共同作用而产生的结果。而且,其磁性响应特性可用来生成肉眼无法被观察到的保密特性,以给保密器件生成三维图像,或者给一个产品添加装饰特性。这些肉眼无法看到的保密特性是通过将金属氧化物磁性层组合设计在全介质层之间提供的。

附图说明

[0024] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步说明。

[0025] 图1-1为复平面等反射率曲线坐标图。

[0026] 图1-2为五层薄膜结构反射率、吸收率及光学导纳图之一。

[0027] 图1-3为五层薄膜结构反射率、吸收率及光学导纳图之二。

[0028] 图1-4为在外加磁场下按拱形结构取向形成具有运动特征的光学图像。

[0029] 图1-5为组合磁场产生的磁性光变图案。

[0030] 图2-1为实施例一多层干涉磁性结构色薄膜的结构示意图。

[0031] 图2-2为实施例一结构色薄膜吸收率-波长变化曲线图。

[0032] 图2-3为实施例一结构色薄膜反射率-波长变化曲线图。

[0033] 图2-4为实施例一结构色薄膜色品坐标变化轨迹图。

[0034] 图3-1为实施例二结构色薄膜吸收率-波长变化曲线图。

[0035] 图3-2为实施例二结构色薄膜反射率-波长变化曲线图。

[0036] 图3-3为实施例二结构色薄膜色品坐标变化轨迹图。

[0037] 图4-1为实施例三结构色薄膜总吸收率-波长变化曲线图。

[0038] 图4-2为实施例三结构色薄膜逐层吸收率-波长变化曲线图。

[0039] 图4-3为实施例三结构色薄膜反射率-波长变化曲线图。

[0040] 图5-1为实施例四结构色薄膜总吸收率-波长变化曲线图。

[0041] 图5-2为实施例四结构色薄膜逐层吸收率-波长变化曲线图。

[0042] 图5-3为实施例四结构色薄膜反射率-波长变化曲线图。

具体实施方式

[0043] 一种磁性结构色薄膜,包括呈一维光子晶体结构的多层干涉磁性结构色薄膜,该多层干涉磁性结构色薄膜包括磁性非金属介质薄膜材料层和非磁性全介质透明材料层,该磁性薄膜材料层由磁性氧化物材料制成且具有高折射率,该磁性薄膜材料层不仅作为磁性功能膜层而且还作为高折射率介质层参与颜色调控和反射率调控,该磁性薄膜材料层能吸收短波以削弱次峰,从而增加色彩的饱和度。

[0044] 该多层干涉磁性结构色薄膜包括交替组成的多层磁性薄膜材料层和多层非磁性全介质透明材料层。该磁性氧化物材料在可见光谱380nm-760nm波段的折射率为1.8~4.0,消光系数为0.001~3。该磁性氧化物材料如选用磁性铁氧化物材料。

[0045] 该磁性薄膜材料层厚度为10-90纳米。该磁性氧化物材料为三氧化二铁、氧化亚铁、氧化镍、氧化钴、氧化镍铁、四氧化三铁、氧化锰、氧化锰铁、氧化钴铁等对人体友好的基于铁、锰、钴类磁性金属氧化物或尖晶石铁酸盐、以及铁氧体材料中的至少一种或为上述材料中至少两种的混合物。

[0046] 该非磁性全介质透明材料层的折射率为1.3-2.6。该非磁性全介质透明材料层为二氧化硅、氧化铝、氟化镁、氟化铝、氟化铈、氯化钢、氟化钠铝、氟化钆、氟化钆、氟化钆、氟化钙、氟化锂、三氧化二钇、氧化铋、氧化钆、二氧化钛、五氧化三钛、五氧化二钽、五氧化二铌、氧化钪、氧化锆、硫化锌、钛酸镧中的一种以及上述至少两个的混合物。

[0047] 该磁性非金属介质薄膜材料层折射率与可见光波段非磁性全介质透明材料层折射率的差大于等于0.2。

[0048] 该非磁性全介质透明材料层还包括中高折射率非磁性介质层和低折射率非磁性介质层。该中高折射率非磁性介质层和低折射率非磁性介质层交替设置。该多层磁性薄膜材料层根据高低折射率材料交替沉积方式,以结构色颜色要求的不同,分散夹设在中高折射率非磁性介质层和低折射率非磁性介质层间,具体如下面实施例陈述。

[0049] 该磁性薄膜材料层作为磁性功能膜层以能产生磁控特性。该磁控特性类似于三维效果,材料暴露于外加磁场,未被定向的材料平面与镀膜层表面平行,在外加磁场作用下,粒子取向重新排列,使得薄膜薄片的最长部分与磁场线对齐。在这种情况下,薄片的表面偏离观察者,偏离的程度取决于磁力的强弱。在极限或最大定向条件下,镀膜呈黑色。当偏离黑色时,就慢慢变为薄膜平面表面的颜色,得到一个有色的类似于三维的效果,类似于随着观察角的变化而移动的动态效果。通过使用磁性薄膜生成类似于三维图像的方法,具体可参考题为《通过使用磁性颜料生产有图案的镀膜物体的方法》的美国专利申请第13676.167号中的详细说明。

[0050] 本具体实施方式的一种磁性结构色薄膜,它与现有磁性结构色薄膜不同之处在于:本发明结构色薄膜不仅打破传统法布里珀罗腔的基本结构,通过磁性金属氧化物与全介质氧化物材料交替设计得到高色彩饱和度磁性可控结构色薄膜材料。其一,从根本上去除结构中的铝镍层的腐蚀问题,能够在所述片暴露在恶劣环境中时从实质上避免所述片被腐蚀。其二,解决现有技术的吸收层中的许多含铬材料对于人体健康都有害的问题。其三,采用磁性金属氧化物材料同时作为介质层、反射层、磁性层三个功能层进行组合设计,大大简化了传统薄膜结构色复杂的结构设计及制备过程。

[0051] 本具体实施方式的一种磁性结构色薄膜中,具有变色功能的磁性层组合设计使薄膜的矫顽磁力比标准记录材料低,它与传统“磁”性材料例如:镍,钴,铁及它们的合金有明显不同。剩磁太强的材料在形成图案或与涂料或墨水混合在一起定向时,由于磁性材料很容易凝聚在一起,使得材料色调发黑,色彩饱和度不够,利用传统片提供高显色效果的覆盖,需要具有高浓度的片与片重叠的相关联,使涂层的成本更高。有利的是,本发明中的利用多层金属氧化物组合设计得到的磁性可控结构色薄膜与传统技术的磁性薄膜相比更容易散开而不会结块,以提供一种低浓度、成本低的和高饱和度磁性结构色薄膜涂层。

[0052] 本具体实施方式的一种磁性结构色薄膜,在随角异色结构色薄膜中,维持高反射层对于保持高亮度和色度来说非常重要。采用磁性金属氧化物材料同时作为介质层、反射层、磁性层三个功能层进行组合设计的薄膜结构色设计过程将在下面进行更为详细的讨论。

[0053] 本发明中磁性层采用三氧化二铁、氧化亚铁、氧化镍、氧化钴、氧化镍铁、四氧化三铁、氧化锰、氧化锰铁、氧化钴铁等对人体友好的基于铁、锰、钴类磁性金属氧化物或尖晶石铁酸盐、以及铁氧体材料中的至少一种或为上述材料中至少两种的混合物。根据材料的反射或吸收特性以及磁性特性对磁性材料进行选择,这些材料同时作为干涉结构色设计中的高折射率介质材料。通过对比厚度分别为20-50纳米和60-90纳米的单层三氧化二铁样品薄膜的反射率和透射率曲线发现,20-50纳米厚的样品薄膜的透射率和反射率之和在80%到90%之间,60-90纳米厚的样品薄膜的透射率和反射率之和的取值范围为65%-80%,根据公式 $T+R+A=1$ 分析得出厚度为60-90纳米的样品薄膜的吸收要大于厚度为20-50纳米样品薄膜,因此三氧化二铁薄膜越厚,透射率越低,反射率越高,吸收越高,越接近金属材料的光学特性。本发明磁性材料的典型厚度为10-90纳米,进一步的,为了使金属氧化物具有较好的磁控特性,磁性材料厚度为20-70 纳米之间具有较好响应特性。以单层铁氧化物磁性薄膜为例,用全光谱拟合法对实验制备的单层铁氧化物薄膜进行了光学常数测定,获得的结果与理论分析基本相符。实验结果表明拟合得到的吸收型介质材料光学常数较准确,薄膜制备工艺良好。

[0054] 本发明中介质层在结构色薄膜结构中起着间隔器及干涉组合设计的功能。这些层被做成具有一个有效的光学厚度以便提供干涉颜色和所需的变色特性。为了有助于结构色薄片的颜色效果,介质层可以是透明的,或,具有选择性吸收。光学厚度是一个大家熟知的光学参数,定义为乘积 nd ,其中 n 表示层的折射率, d 表示层的物理厚度。通常,一层的光学厚度用四分之一波长光学厚度(QWOT)来表示,也就是相当于 $4nd/\lambda$,其中 λ 表示一个满足四分之一波长光学厚度条件的波长。根据本发明所需变色介质层选用常规透明非磁性全介质薄膜材料,折射率从 1.3-2.6之间分布,适合用于介质层的非磁性材料的低折射率非磁性介质材料如上述的二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、氟化镁、氟化铝、氟化铈、氯化钢、氟化钠铝、氟化钼、氟化钨、氟化钡、氟化钙、氟化锂中的一种以及上述至少两个的混合物。折射率约为1.65或更小的其他低折射率材料;适合用于介质层的非磁性材料的中折射率非磁性介质材料包括三氧化二钇(Y_2O_3)、氧化铋(Bi_2O_3)或氧化钕(Nd_2O_3)中的一种以及上述至少两个的混合物;适合用于介质层的非磁性材料的高折射率非磁性介质材料包括二氧化钛(TiO_2)、五氧化三钛(Ti_3O_5)、五氧化二钽(Ta_2O_5)、五氧化二铌(Nb_2O_5)、氧化铪(HfO_2)、氧化锆(ZrO_2)、硫化锌(ZnS) 或钛酸镧 $LaTiO_3$ (H4)中的一种以及上述至少两个的混合物。

[0055] 全介质材料干涉设计中,四分之一波长(QW)膜堆是最为常见的多层膜系之一,其一般形式可以定义为 $s|(HL)^P|Air$ 。其中,H和L代表光学厚度为 $1/4\lambda_0$ 的高低折射率膜层,折射率分别为 n_H 和 n_L ; $(LH)^P$ 表示LH的序列被重复了P次,P为整数;S为基板,折射率为 n_S ;Air为空气;这种膜堆共有 $2P+1$ 层由此,反射率可表示为:

$$[0056] \quad R = \left| \frac{1 - \left(\frac{n_H}{n_L}\right)^{2P} \frac{n_H^2}{n_L}}{1 + \left(\frac{n_H}{n_L}\right)^{2P} \frac{n_H^2}{n_L}} \right|^2$$

[0057] 对铁氧化物类的弱吸收膜层同时作为干涉材料组合设计时,需考虑膜系的吸收损耗,设膜层的光学常数为 $N=n-ik$, k 不为零代表膜层有吸收,各自膜层的相位厚度可表示为,角标 j 代表层序号, d 代表层厚度: $\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} Nd_j = \frac{2\pi}{\lambda} nd_j - \frac{2\pi}{\lambda} ikd_j = \alpha - i\beta$ 。

[0058] 将上式带入特征矩阵 $\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & \frac{i}{\eta_j} \sin \delta \\ i\eta_j \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_s \end{bmatrix}$ 计算,它代表了薄膜特性,注

吸收层 k 不为零代表膜层有吸收, η_0, η_j, η_s 分别代表入射介质、薄膜、基板的一般光学导纳。

[0059] 多层膜只是单层膜的叠加,重复利用上式得到多层膜的特征矩阵:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \prod_{j=1}^k \begin{bmatrix} \cos \delta & \frac{i}{\eta_j} \sin \delta \\ i\eta_j \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_s \end{bmatrix}。等效光学导纳为 $Y = \frac{B}{C}$,反射吸收 $\rho = \frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C}$,透射$$

系数为 $t = \frac{2\eta_0}{\eta_0 B + C}$ 。故反射 $R = |\rho|^2 = \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C}\right) \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C}\right)^*$,透射 $R = \frac{\text{Re}(y_s)}{y_0} |t|^2$ 。

[0060] 以吸收型全介质材料吸收干涉设计,四分之一波长(QW)膜堆为例: $S | (aLbA)^P aL | \text{Air}$ 。其中,A的厚度为 $b/4\lambda_0$,L代表光学厚度为 $a/4\lambda_0$ 的高折射率吸收膜层,L为低折射率膜层,折射率分别为 n_A 和 n_L ; $(LA)^P$ 表示LA的序列被重复了P次,P为整数;S为基板,折射率为 n_S ; Air为空气;这种膜堆共有 $2P+1$ 层。

[0061] 通过导纳图解法解释因此多层体系的最大可达反射率不仅取决于层数和层的折射率,而且还取决于磁性层的厚度。假设光波由入射介质 Y_0 。进入介质 Y_s ,令 $Y = \alpha + i\beta$ 则光波之反射率 R 为: $R = \left(\frac{y_0 - (\alpha + i\beta)}{y_0 + (\alpha + i\beta)}\right)^2$ 。展开上式: $\alpha^2 + \beta^2 - 2\left(\frac{1+R}{1-R} y_0\right)\alpha + y_0^2$,绘出圆曲线对

比,知给定值 R 即可得等值 R 之圆曲线:圆心: $C_R = \left(\frac{1+R}{1-R}\right)y_0$,半径:

$$A_R = \left(\frac{2\sqrt{R}}{1-R}\right)y_0 = \sqrt{C_R^2 - y_0^2}。$$

[0062] 如图1-1所示,给定不同的 R 值即可在导纳复坐标上画出一组等反射率曲线他们的圆心都落在实数轴上,当 $R=0$ 时,圆缩成一点 $(y_0, 0)$,这些圆圈相当于参考曲线,若一膜系的等值导纳落在某一圆圈时,则该膜系的反射率就是该圈之 R 值,图1-1是等反射率图,图上的标注为等反射率值。

[0063] 现在另,A的物理厚度 $d=36\text{nm}$,L的物理厚度 $d=334\text{nm}$ 时,LA的序列被重复了 $P=2$ 次,黑色线形为全介质L,红色线形为吸收介质A,中心反射波长 531nm 处的五层导纳如图1-2所示。A的物理厚 $d=56\text{nm}$,L的物理厚度 $d=334\text{nm}$ 时,LA的序列被重复了 $P=2$ 次,黑色线形为

全介质L,红色线形为吸收介质A,中心反射波长565nm处的五层导纳如图1-3所示。通过上述导纳图对比分析可知:1)吸收层起到削弱次峰作用,短波与长波处的吸收作用明显,故需使吸收层厚度不易过薄;2)根据等反射率曲线导纳坐标图可知,图1-2大值反射波长处(531nm)全介质导纳圆R1与吸收介质导纳圆R2,半径大致相同,图1-3极大值反射波长处(565nm),全介质导纳圆R1半径大于吸收介质导纳圆R2半径,由于过厚吸收层导致极大值反射衰减。

[0064] 多层体系的最大可达反射率不仅取决于层数和层的折射率,而且还取决于磁性层的厚度。进而吸收层的厚度不易过大,以20-70纳米较为适宜。磁性金属氧化物除了作为磁性功能膜层,还作为结构色设计的吸收膜层和干涉叠加的高折射率膜层来使用,在膜堆结构中表示为M;与透明低折射率非磁性介质层(L)或者中高折射率非磁性介质层(H)交替设计构成高/低介质的光学膜堆。也可以将磁性氧化物材料插入到全透明高低折射率介质膜堆中,参与干涉设计。当一个介质层由高/低介质堆做成时,变色角度取决于介质堆中各层材料光学常数、厚度以及膜层数的组合,同时磁性层作为磁控响应媒介具有磁定向功能。

[0065] 上述初始设计膜系结构:(bLaM)[^]S, (bLaM)[^]S bL, (bLaMbL)[^]S, (aMbL)[^]S, (aMbL)[^]S aM, (aMbLaM)[^]S, (bLcHaM)[^]S, (bLaMcH)[^]S, (cHbLaM)[^]S, (cHaMbL)[^]S中的任意一种或几种的组合。上述结构代表了磁性可控全介质薄膜厚度结构序列,其中大写字母L代表为非磁性全介质透明中低折射率材料层,大写字母H代表为非磁性全介质透明高折射率材料层,大写字母M代表为磁性非金属介质薄膜材料层,小写字母a、b、c分别代表以四分之一波长厚度为单位的厚度系数,大写字母S代表相同厚度序列重复的周期数,在上述初始膜系结构的基础上,按照给定颜色目标值进行厚度和序列的组合优化。利用磁性氧化物进行单层或多层的组合设计同样适用。

[0066] 用于干涉层系统的基底采用直径为80毫米、厚度为2毫米、表面质量为20/10的K9玻璃沉积薄膜。当然根据需要,基底也可以采用不锈钢聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、三醋酸纤维素(TAC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料(PC/PMMA)、聚酰亚胺(PI)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、乙烯醋酸乙烯共聚物(EVA)、聚氨酯弹性体(TPU)、聚四氟乙烯(PTFE)、氟代乙基丙烯(FEP)或聚二氟乙烯(PVDF)等光学塑料基底中的一种。

[0067] 本发明的结构色薄膜可采用传统的众所周知的薄膜沉积技术制备。这种薄膜沉积技术包括但不限于:物理汽相沉积(PVD)、化学汽相沉积(CVD)、等离子加强(PE)的变体如等离子加强化学汽相沉积(PECVD)或等离子加强化学汽相沉积,喷射,电解沉积,珠光类液相沉积和其它类似的可以形成分离和均一薄膜层的沉积方法。以电子束蒸发和离子辅助沉积相结合的方法为例进行说明。RF离子源用于材料生长过程中的离子辅助轰击,提高了薄膜的容重和附着力。涂层材料被等离子体中的高能离子轰击,例如氩离子从而雾化。该雾化涂层材料的原子和分子沉积于该基底上,并形成薄层。通过适当的措施,如用等离子体中的离子轰击生长层,可以影响层的结构。

[0068] 本具体实施方式如制备了由氧化锰铁(MnFe₂O₄)和全介质材料二氧化硅(SiO₂)和五氧化二铌(Nb₂O₅)组成的磁性全介质氧化物结构色薄膜。采用直径为80毫米、厚度为2毫米、表面质量为20/10的K9玻璃作为基底沉积薄膜。涂层体系的沉积工艺参数如下表所示。采用石英晶体振荡器控制薄膜厚度沉积。

薄膜种类	离子清洁	SiO ₂	Nb ₂ O ₅	MnFe ₂ O ₄
蒸发材料	——	SiO ₂	Nb ₂ O ₅	MnFe ₂ O ₄
[0069] 离子束电流 (mA)	500	600	800	800
离子束电压 (V)	800	1000	1200	1200
RF 功率 (W)	500	1500	2200	2000
Ar 流量 (sccm)	30	30	30	20
O ₂ 流量 (sccm)	0	0	100	80

[0070] 本具体实施方式结构色薄膜的剥离方法:将由全介质透明氧化物材料和磁性金属氧化物高折射率材料交替层组成的层系统沉积到释放层上。通过溶解释放层,除去基体上形成的层系,并将生成的平片状干涉色素洗涤干燥,在100-300℃的氮气流中对色素进行热处理。涂层操作后,通过将释放层溶解在水浴中(可能在相对较高的温度下)或在溶剂中(可能在相对较高的温度下),通过刷、刮或洗涤来分离多个涂层。也可以通过一个网状镀膜工序形成,其中各层按顺序用传统的沉积技术沉积在一个网状材料上,以形成一个薄膜结构,该结构接着被破碎,并从网上取下,例如用溶解剂以形成许多薄膜片。碎化平片包括多个由各种不同材料形成的薄膜层。一般而言,颜料片的纵横比至少为2:1,平均颗粒尺寸为约2um至约20um。

[0071] 本具体实施方式有机载体添加方法:材料载体包括聚合组合物或有机粘结剂,如醇酸树脂、聚脂树脂、丙烯酸类树脂、聚氨基甲酸酯树脂、乙烯树脂、环氧树脂、苯乙烯和类似的材料中的至少一种。适当的树脂的例子包括三聚氰胺、如甲基丙烯酸甲酯这样的丙烯酸脂、ABS(丙烯腈丁二烯苯乙·烯)树脂、基于醇酸树脂的墨水和涂料配方,以及它们的各种各样的混合物。优选所述颜料介质还包括这些树脂的溶剂,如有机溶剂或水。与这些颜料介质结合的片产生能够直接用作涂料、墨水或可模压的塑料材料的着色剂组合物。所述着色剂组合物还可以用作常规的涂料、墨水或塑料材料的添加剂。

[0072] 本具体实施方式的应用场景:上述各个实施,磁性可控结构色薄膜随着入射光角度或观察者的观察角度的变化会有明显的色度和色调的变化外观。这种随角异色的光学效果使薄膜碎化后可作为颜料片被散入到液体媒介如涂料或墨水中以生成用于物体或纸张上的各种变色着色成分。磁性颜料片可以用很多种方法来定向。在将颜料用在一个媒介之后,可以用一个磁场来定向颜料片。合适的媒介例包括纸张、塑料、金属、木头、皮革或织物。印刷技术包括照相凹版、冲压、凹雕、快速印刷、丝印、喷射或平版印刷,可以将印刷技术结合在一起生成图案。磁定向过程如图1-4所示。最后,颜料涂层被固化,把处于不平行位置的重新定向的粒子或薄片固定在颜料涂层的表面上,从而在涂层表面上产生例如三维图像的一种图像。该颜料涂层可包含各种干扰或无干扰磁性粒子或薄片,如磁性变色颜料。该磁性可控结构色薄膜薄片之用于产生运动物体的、排列的颜料薄片,在外加磁场下按拱形结构取向形成具有运动特征的光学图像如图1-4。该磁性结构色薄膜薄片能同时可在磁场中排列产生一个或多个运动特征,例如当图像倾斜时看上去运动的滚动条。这些图像能在有价值的文件上形成安全特征,例如钞票。

[0073] 实施例一

[0074] 一种黄绿色变天蓝色的高饱和度磁性可控薄膜结构色材料,包括基底及设于基底上的多层干涉磁性结构色薄膜,该多层干涉磁性结构色薄膜包括Al₂O₃之全介质透明氧化物

材料层和 Fe_2O_3 金属氧化物高折射率材料层,图2-1为其结构示意图,图中膜层仅为层数示意图,不代表膜层实际厚度。其中磁性层作为吸收干涉层组合设计并具有磁性响应特性。

[0075] 该基底采用直径为80毫米、厚度为2毫米、表面质量为20/10的K9玻璃沉积薄膜,根据需要该基底还可采用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、三醋酸纤维素(TAC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料(PC/PMMA)、聚酰亚胺(PT)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、乙烯醋酸乙烯共聚物(EVA)或聚氨酯弹性体(TPU)、聚四氟乙烯(PTFE)、氟代乙基丙烯(FEP)或聚二氟乙烯(PVDF)等光学塑料基底中的一种。

[0076] 基于四分之一波长膜堆结构,设计了结构为Air/(LM)⁵/Glass的十一层膜堆,该K9玻璃上设有低折射率材料L为 Al_2O_3 层,该低折射率材料 Al_2O_3 层上设有高折射率磁性材料M为 Fe_2O_3 层,如此高低折射率材料膜层交替设置,共设十一层,结构示意如图2-1。根据需要低折射率膜层和高折射率膜层的层数可根据需要加减设置。其中高低折射率材料的厚度均为在中心波长为1000nm时四分之一波长光学厚度,对于该结构中每一种材料的物理厚度,都是相同的,此为规整厚度序列。

[0077] 本实施例中,膜层结构中层编号与层厚度表格中层编号一致,高折射率材料为磁性金属氧化物 Fe_2O_3 层,低折射率层为 Al_2O_3 层,薄膜材料层结构及厚度参数如下表2-1。

[0078]	101	L	Al_2O_3	172.08
	102	M	Fe_2O_3	45.51
	103	L	Al_2O_3	172.08
	104	M	Fe_2O_3	45.51
[0079]	105	L	Al_2O_3	172.08
	106	M	Fe_2O_3	45.51
	107	L	Al_2O_3	172.08
	108	M	Fe_2O_3	45.51
	109	L	Al_2O_3	172.08
	110	M	Fe_2O_3	45.51
	111	L	Al_2O_3	172.08

[0080] 从图2-2可以看出磁性氧化物介质材料在可见光波段的吸收明显, Al_2O_3 透明全介质材料的吸收作用几乎可以忽略。同时吸收干涉膜层组合设计,使得材料随着入射光源角度的增加,次峰削弱作用明显,进而使得反射曲线变得平滑,增加人眼对于色彩漂移的识别能力。从图2-3可以看出,一种人体安全的高饱和度磁性可控薄膜结构色反射率-波长曲线在绿色波段内有峰值波长在570纳米,同时随着角度的增加,峰值反射峰向短波移动,在60度观察角时反射峰值波长短移至470纳米,材料提供明显的色彩变幻,色品漂移轨迹如图2-4。

[0081] 在真空气相沉积装置中,将由低折射率材料和高折射率材料交替层组成的层系统沉积到释放层上,该中心层采用吸收材料层。通过溶解释放层,除去基体上形成的层系,并将生成的平片状干涉色素洗涤干燥,在100-300℃的氮气流中对色素进行热处理。涂层操作后,通过将释放层溶解在水浴中(可能在相对较高的温度下)或在溶剂中(可能在相对较高

的温度下),通过刷、刮或洗涤来分离多个涂层。

[0082] 实施例一涉及的磁性层提供磁性响应特性,根据图像倾斜或者照在图像上的光源位置的改变,提供具有运动特征的光错觉图像,同时保证这些颜料片具有明显的光学变色特性和磁性响应功能及人体友好特性。

[0083] 实施例二

[0084] 一种橙红色变黄绿色的全介质高饱和度磁性干涉薄膜结构色材料,包括基底及多层干涉结构色薄膜,该多层干涉结构色薄膜包括低折射率、高折射率的全介质透明氧化物材料层以及磁性氧化物材料层。

[0085] 该基底采用直径为80毫米、厚度为2毫米、表面质量为20/10的K9玻璃沉积薄膜。该K9玻璃上设有高折射率材料 Nb_2O_5 层,该高折射率材料 Nb_2O_5 层上设有低折射率材料 SiO_2 层,在低折射率材料 SiO_2 层上设有磁性氧化物材料 MnFe_2O_4 ,如此高低磁性折射率材料膜层交替设置,多层共设十三层。

[0086] 本实施例中,高折射率材料为 Nb_2O_5 ,第二层为低折射率材料为 SiO_2 ,第三层磁性层为氧化物材料 MnFe_2O_4 ,薄膜材料层结构及厚度参数如下表2-2。

[0087]	1	H	Nb_2O_5	71.28
	2	L	SiO_2	111.57
[0088]	3	M	MnFe_2O_4	54.48
	4	L	SiO_2	111.57
	5	H	Nb_2O_5	71.28
	6	L	SiO_2	111.57
	7	M	MnFe_2O_4	54.48
	8	L	SiO_2	111.57
	9	H	Nb_2O_5	71.28
	10	L	SiO_2	111.57
	11	M	MnFe_2O_4	54.48
	12	L	SiO_2	111.57
	13	H	Nb_2O_5	71.28

[0089] 全介质材料在可见光波段的吸收不够明显,从图3-1可以看到随着入射光源角度的增加,次峰削弱作用一直是明显的,短波处的吸收随着角度的增加而变大。从图3-2可以看出,一种人体安全的高饱和度全介质薄膜结构色材料反射率-波长曲线在长波波段的一阶干涉峰带宽变窄,增加人眼对于色彩漂移的识别能力,增加材料的色彩饱和度。色品漂移轨迹如图3-3。在垂直观察时反射主峰值波长位于650nm,由于反射区域覆盖了红色到黄色区域,整体积分显色为橙红色,在倾斜60度观察角条件下,反射主峰值波长短移至560nm,而且反射带宽变窄,饱和度提高,积分显色为黄绿色。

[0090] 在真空气相沉积装置中,将由低折射率材料和高折射率材料交替层组成的层系统沉积到释放层上,该中心层采用吸收材料层。通过溶解释放层,除去基体上形成的层系,并将生成的平片状干涉色素洗涤干燥,在100-300℃的氮气流中对色素进行热处理。涂层操作后,通过将释放层溶解在水浴中,或在溶剂中通过刷、刮或最好是通过洗涤来分离多个涂

层。

[0091] 实施例三

[0092] 一种天蓝色变紫红色的磁性可控薄膜结构色材料,包括基底及多层干涉磁性结构色薄膜,该基底采用直径为80毫米、厚度为2毫米、表面质量为20/10的K9玻璃沉积薄膜。该多层干涉磁性结构色薄膜包括SiO₂的全介质透明氧化物材料层、Nb₂O₅金属氧化物高折射率材料层及 Fe₂O₃磁性铁氧化物材料层,该结构采取了两个规整膜堆叠加的方式,由磁性氧化物材料Fe₂O₃ 和低折射率氧化物材料SiO₂构成第一膜堆,由金属氧化物高折射率材料Nb₂O₅ 和低折射率氧化物材料SiO₂构成第二膜堆,基本结构为Air/2ML (ML) ^3 (HL) ^3/Glass,总膜层数为十四层。对于该结构中每一种材料的物理厚度,都是相同的或是单位厚度整数倍,此为规整厚度序列。薄膜材料层结构及厚度参数如下表3-1。

[0093]	1	M	Fe ₂ O ₃	290.52
	2	L	SiO ₂	232.007
	3	M	Fe ₂ O ₃	145.26
	4	L	SiO ₂	232.007
[0094]	5	M	Fe ₂ O ₃	145.26
	6	L	SiO ₂	232.007
	7	M	Fe ₂ O ₃	145.26
	8	L	SiO ₂	232.007
	9	H	Nb ₂ O ₅	148.947
	10	L	SiO ₂	232.007
	11	H	Nb ₂ O ₅	148.947
	12	L	SiO ₂	232.007
	13	H	Nb ₂ O ₅	148.947
	14	L	SiO ₂	116.003

[0095] 该膜堆序列的特点是在天蓝色光谱波段具有极窄的反射峰,从而实现了高饱和度天蓝色的颜色显示效果,图4-1及图4-2给出了不同层磁性氧化物材料的吸收率以及整体膜堆结构在可见光谱波段的吸收率分布图,从图中可以看到,由于磁性氧化物强吸收的特性,极大地压缩了反射蓝光波段反射主峰的反射带宽,实现高饱和颜色特性。图4-3是该膜堆在可见光谱不同角度的反射曲线和颜色显色特性,该结构在天蓝色波段中心波长470nm实现了反射率达到90%的干涉增加,该结构有效地增加了材料的色彩饱和度。在垂直观察时反射主峰值波长位于470nm,在倾斜30度观察角条件下,反射主峰值波长短移至450nm,整体积分显色为深蓝色,在倾斜 60度观察角条件下,反射主峰值波长短移至41nm,但是在长波区出现一个中心波长为610nm 的橙红色反射次峰,整体积分显色为紫红色。

[0096] 实施例四

[0097] 一种纯红色变金黄色的磁性可控薄膜结构色材料,包括基底及多层干涉磁性结构色薄膜,该基底采用直径为80毫米、厚度为2毫米、表面质量为20/10的K9玻璃沉积薄膜。该多层干涉磁性结构色薄膜包括SiO₂的全介质透明氧化物材料层、Nb₂O₅的金属氧化物高折射率材料层及Fe₃O₄的磁性铁氧化物材料层,其中磁性层在膜厚序列中的两个插入位置插

入作为吸收干涉层组合设计并具有磁性响应特性。

[0098] 本实施例纯红色变金黄色结构没有按照如实施例一和二的规整四分之一波长膜堆结构进行设计,而是采取颜色目标优化的设计方式,以垂直观察角度颜色为纯红色的色品坐标值(Lab),30度观察角度为橙红色色品坐标值(Lab),60度观察角度金黄色色品坐标值(Lab)为目标值进行颜色优化设计,初始结构为Air/MLH/Glass三层结构,该玻璃上设有高折射率磁性氧化物材料M为 Fe_3O_4 ,该磁性材料 Fe_3O_4 层上设有低折射率介质材料L为 SiO_2 ,该低折射率介质材料 SiO_2 上设有高折射率介质材料H为 Nb_2O_5 ,采取全局优化合成法Needle进行颜色优化设计,设计变量包括三中材料物理厚度和总层数,最终得到总层数为十二层的厚度序列,采用高折射率材料为 Nb_2O_5 ,低折射率材料为 SiO_2 ,磁性层为氧化物材料 Fe_3O_4 。膜层排列如下表4-1。该厚度序列按照基本顺序为MLHLMLHLHL的方式排列,磁性氧化材料分别在第一层和第七层插入,每种材料的厚度并不相同,为满足颜色目标值而任意组合,所以该厚度序列为非规整厚度变化。

[0099]

1	M	Fe_3O_4	304.009
2	L	SiO_2	140.128
3	H	Nb_2O_5	64.96
4	L	SiO_2	136.503
5	H	Nb_2O_5	61.03
6	L	SiO_2	171.678
7	M	Fe_3O_4	17.83
8	L	SiO_2	135.047
9	H	Nb_2O_5	74.479
10	L	SiO_2	121.476
11	H	Nb_2O_5	75.021
12	L	SiO_2	50.403

[0100] 要实现纯红色结构色,需要消除短波蓝光波段和绿色波段的反射次峰,全介质材料在可见光波段的短波吸收不够明显,从图5-1和图5-2可以看到,随着磁性氧化物材料 Fe_3O_4 在第一层和第七层的插入,整体薄膜在420-570nm波段的吸收明显提高,吸收率可以达到95%,这是能够实现纯红色最关键的条件。从图5-3可以看出,该结构在红色波段中心波长670nm实现了反射率达到90%的干涉增加,该结构有效地增加了材料的色彩饱和度。在垂直观察时反射主峰值波长位于670nm,由于反射区域只覆盖了红色区域,整体积分显色为纯红色,在倾斜30度观察角条件下,反射主峰值波长短移至620nm,反射区域只覆盖了大部分红色区域和小部分黄色区域,整体积分显色为橙红色,在倾斜60度观察角条件下,反射主峰值波长短移至570nm,反射区域只覆盖了黄色区域,整体积分显色为金黄色。

[0101] 磁性氧化物材料短波的高吸收特性在该结构中对于压缩短波反射,提高红色饱和度起到了关键作用,同时该氧化物材料的高折射率特性,使得该材料与其他全介质氧化物材料实现干涉叠加,实现红色波段的反射相长干涉效应;最后磁性氧化物材料 Fe_3O_4 还兼具有磁性可控的定向功能,使得该红色变金黄色的薄膜结构色材料具有明显的光学变色特性和磁性响应功能及人体友好特性。

[0102] 由上述实施例可见,本具体实施方式一种磁性结构色薄膜材料对人体安全且高饱

和度,具有明显的光学变色特性和磁性响应功能及人体友好特性。

[0103] 不同于一般的磁性可控薄膜材料,在本具体实施方式中,金属氧化物磁性材料不仅作为磁性功能膜层,同时还作为高折射率介质层参与颜色调控和反射率调控,吸收型氧化物磁性薄膜材料对于短波有明显的吸收作用实现对次峰的削弱,从而增加色彩的饱和度。而传统的磁性金属介质薄膜结构色材料,磁性材料是作为中心插入层,其功能仅作为磁性功能,不具有颜色调控功能。通过利用吸收型全介质磁性薄膜材料在不同角度对于短波与长波的吸收响应不同,降低一阶干涉峰的带宽,不降低最大反射率,从而实现大角度增加颜色的饱和度。同时原材料采用自然界中普遍存在的化合物铁氧化物,并且在实验室中很容易合成。铁和氧化学结合形成铁氧化物使材料具有磁性响应特性,环境友好人体安全等特点。全介质材料干涉设计,不引入金属最为中间反射层,在获得很高的金属光泽的同时,保留了实际的干涉色,增加了材料的随角异色性能。

[0104] 本本具体实施方式涉及的磁性层提供磁性响应特性,根据图像倾斜或者照在图像上的光源位置的改变,提供具有运动特征的光错觉图像。同时保证这些颜料片具有明显的光学变色特性和磁性响应功能及人体友好特性。

[0105] 以上所述,仅为本发明较佳实施例而已,故不能依此限定本发明实施的范围,即依本发明专利范围及说明书内容所作的等效变化与修饰,皆应仍属本发明涵盖的范围内。

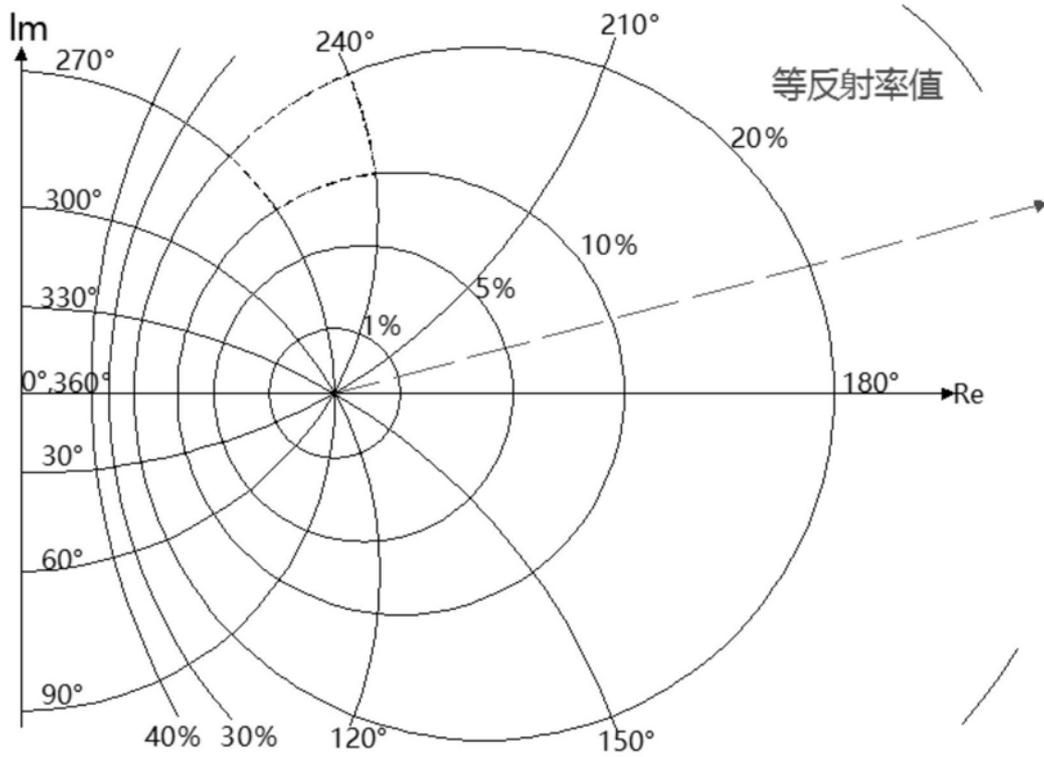


图1-1

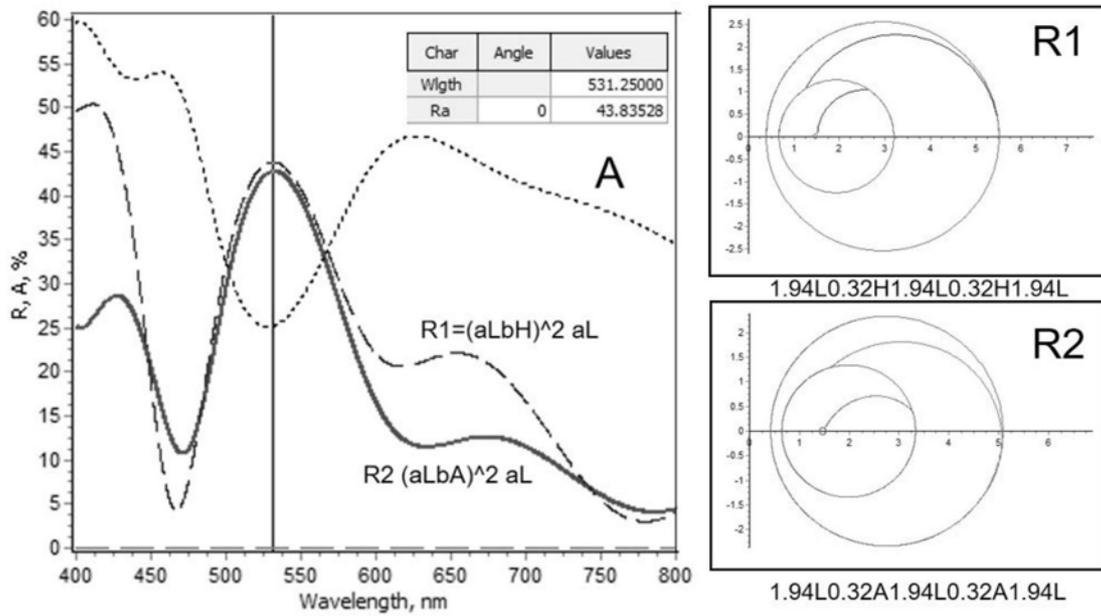


图1-2

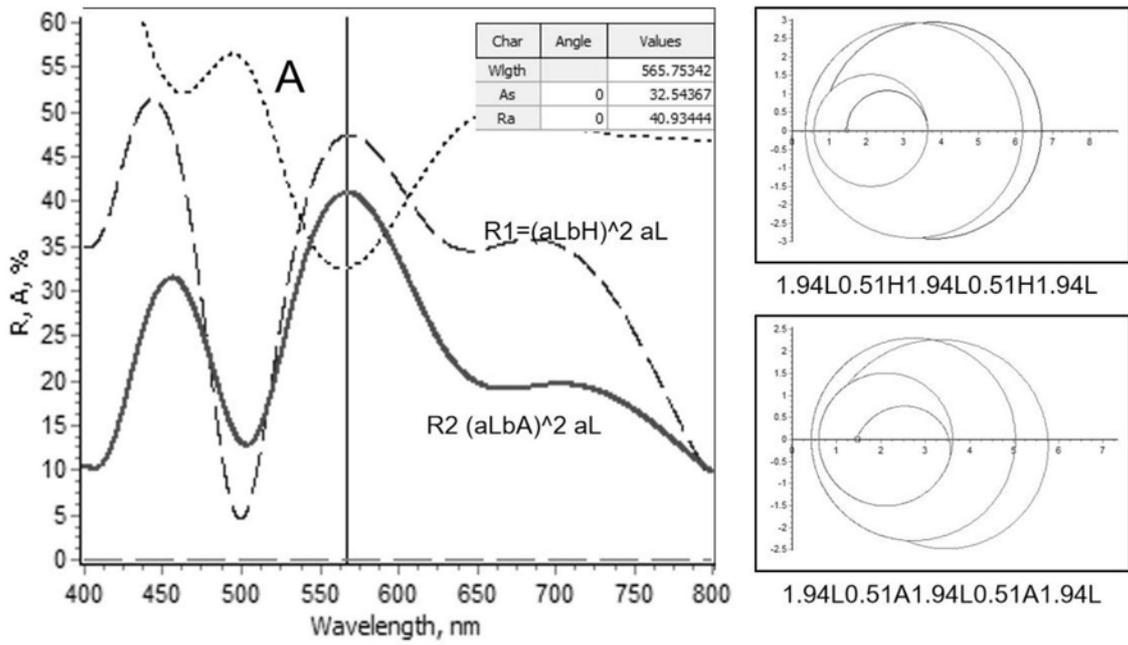


图1-3

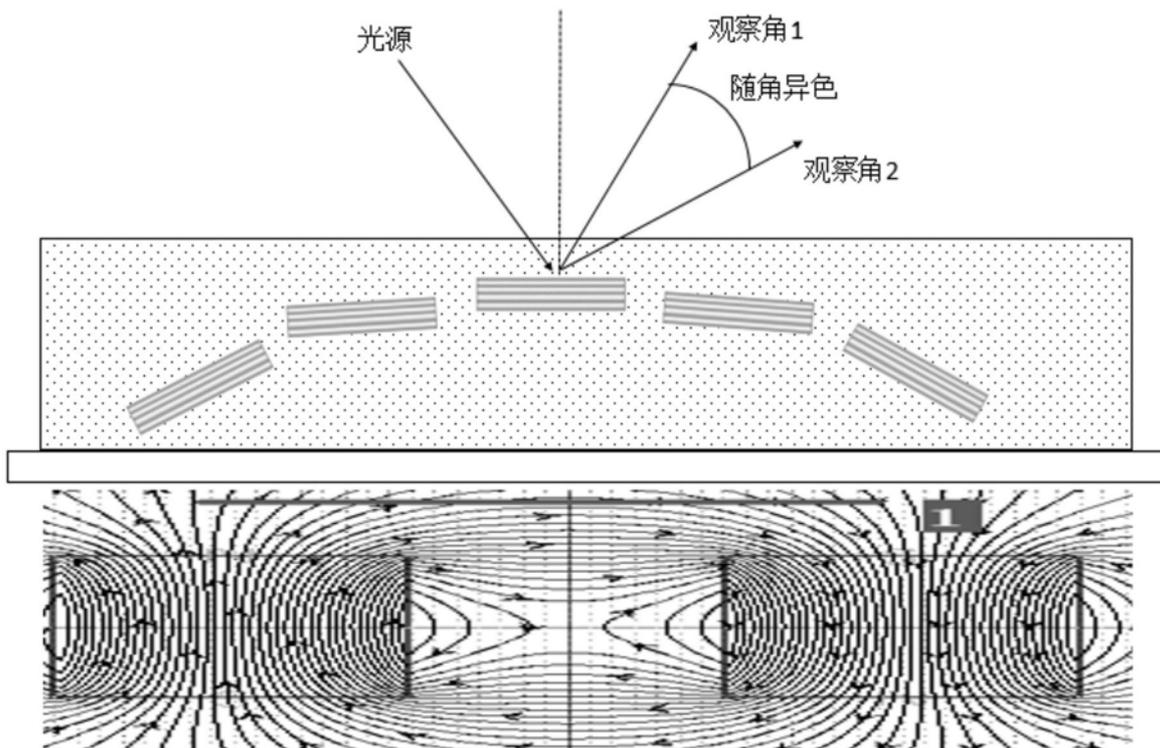


图1-4

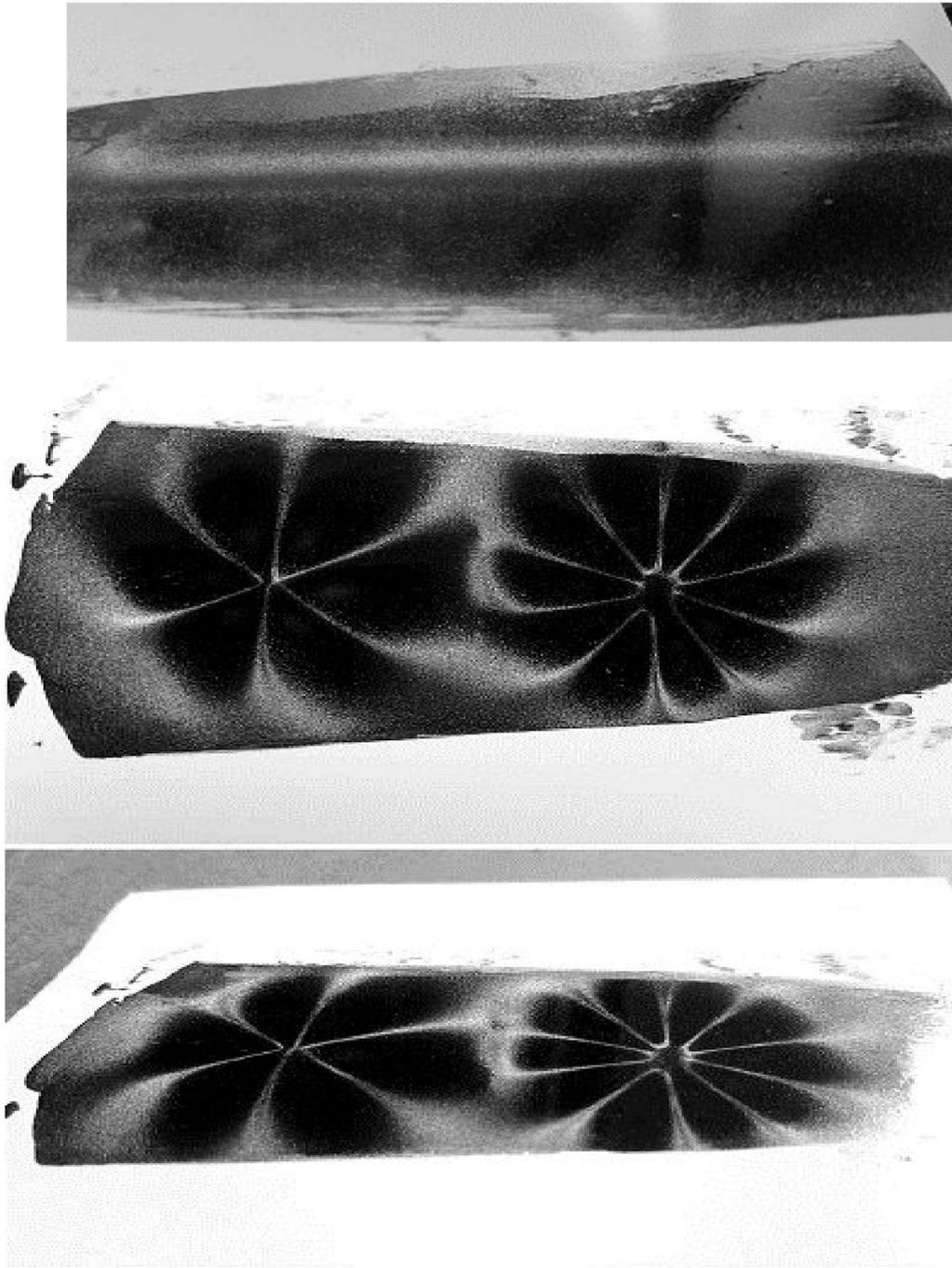


图1-5

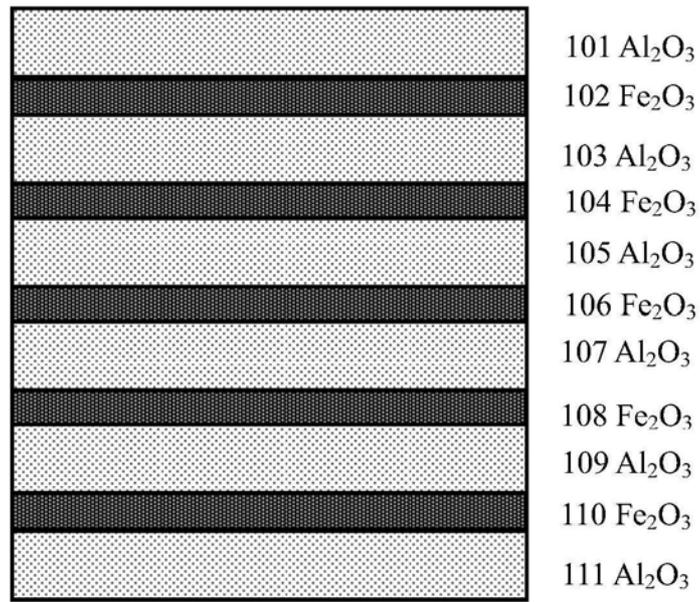


图2-1

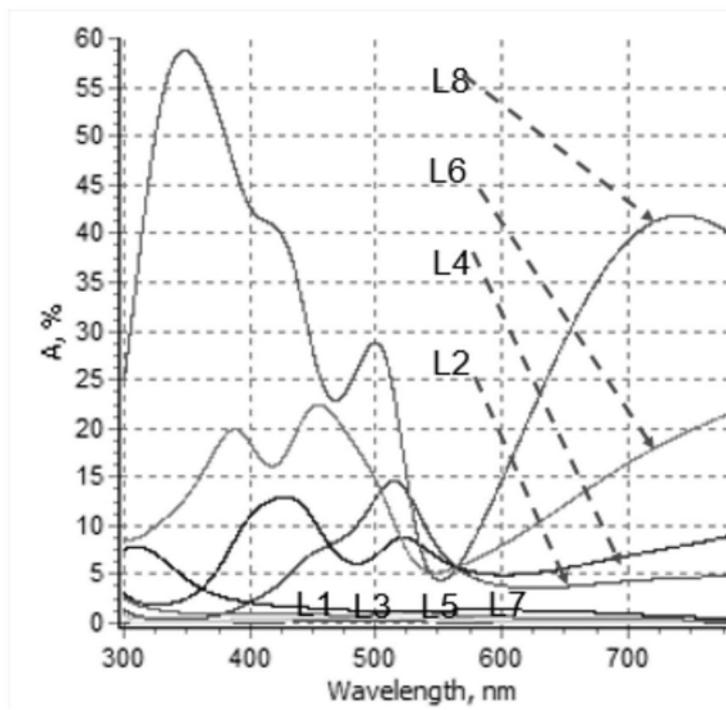


图2-2

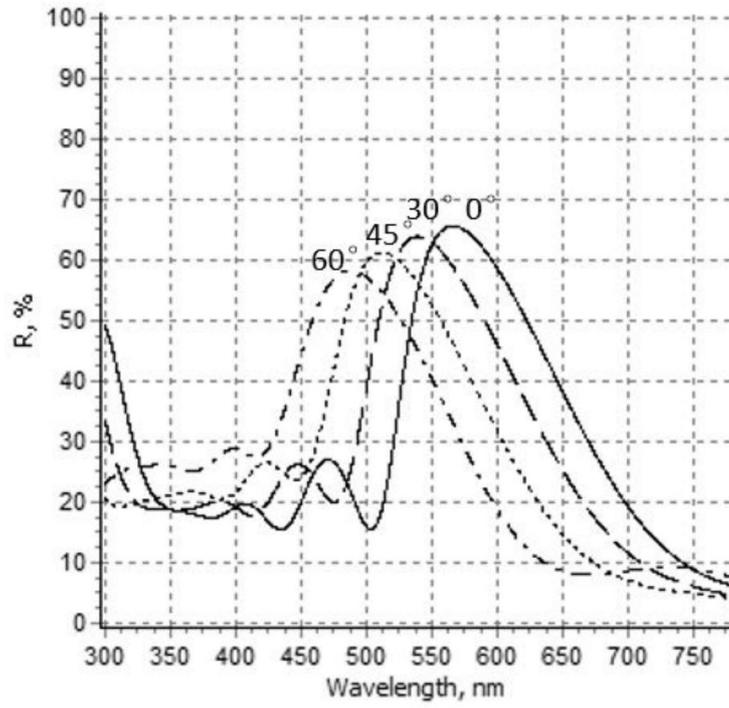


图2-3

CIE 1931 Chromaticity Diagram

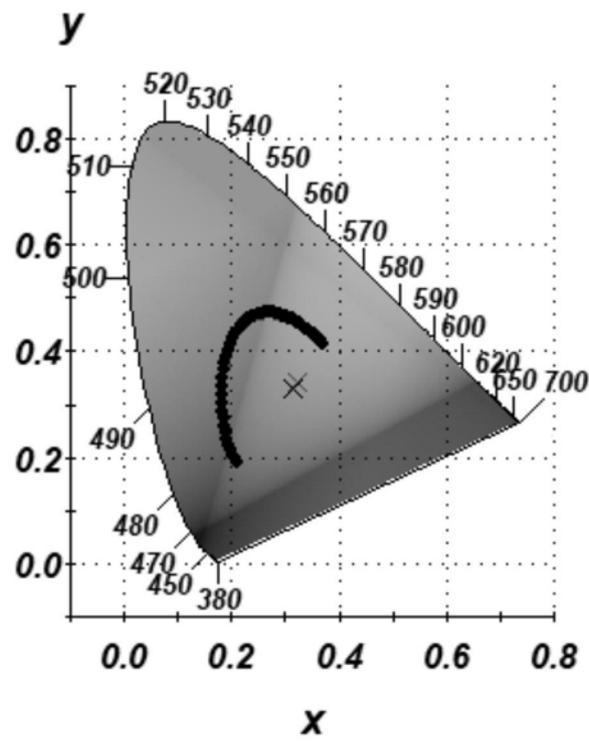


图2-4

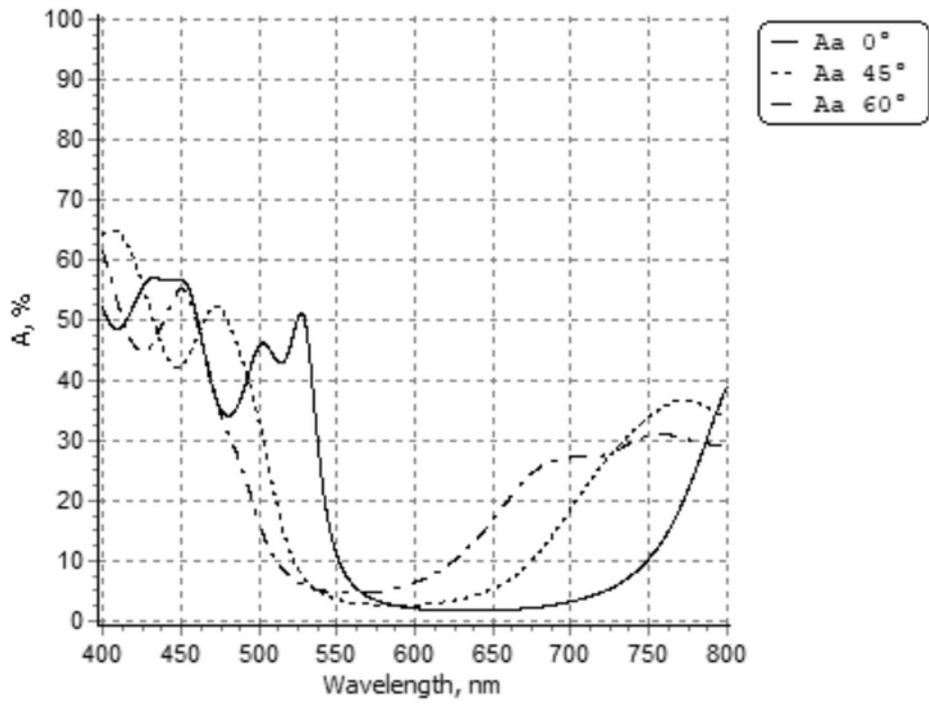


图3-1

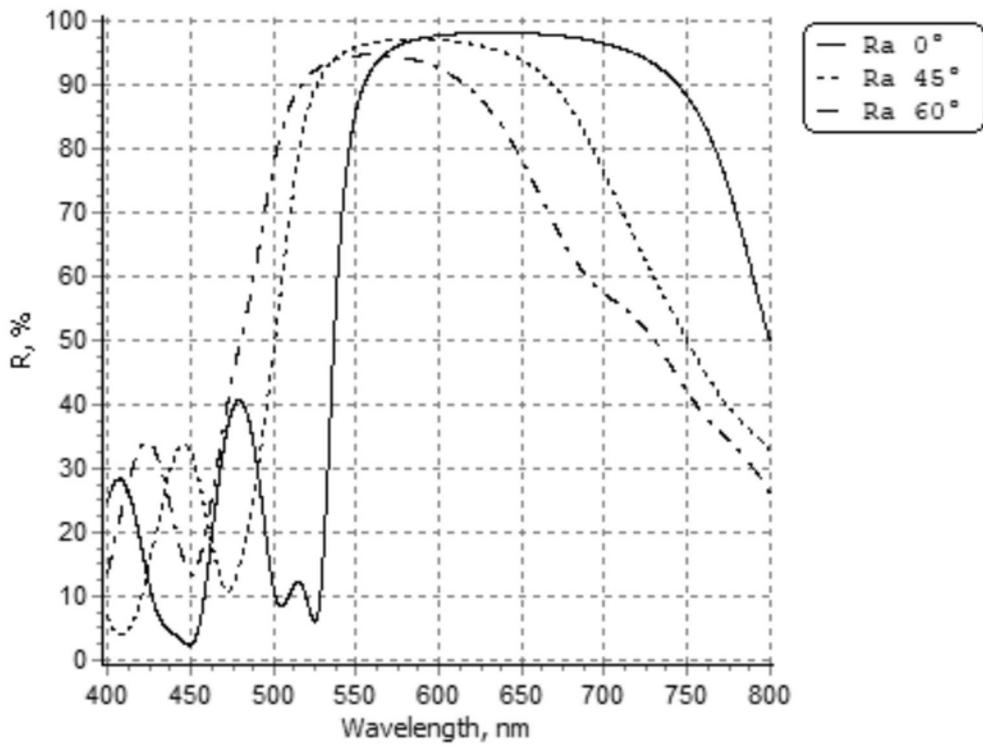


图3-2

CIE 1931 Chromaticity Diagram

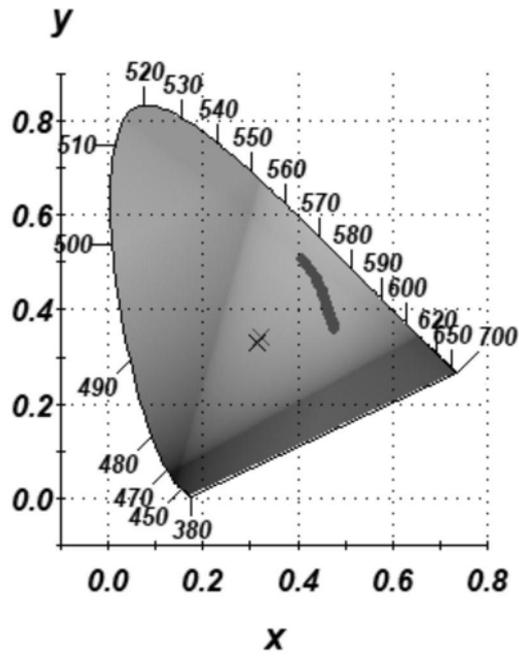


图3-3

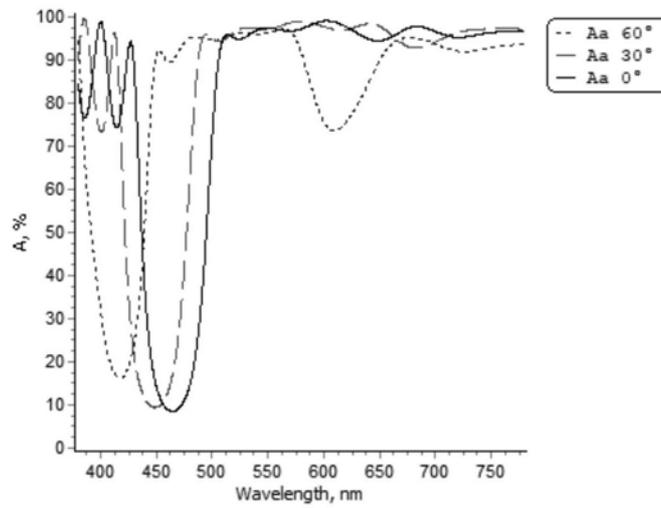


图4-1

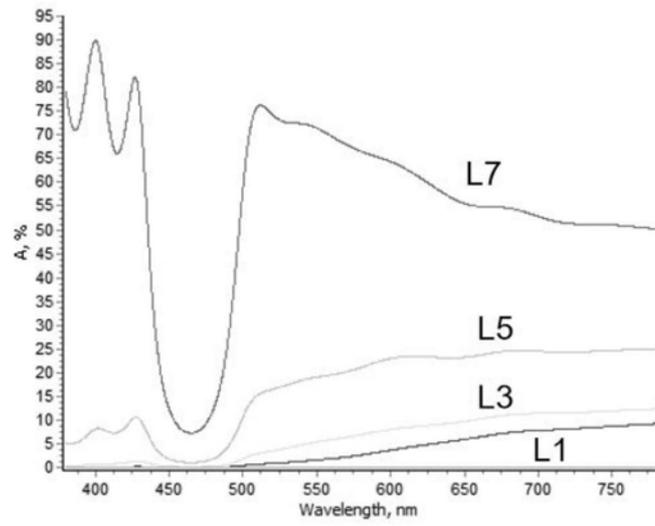


图4-2

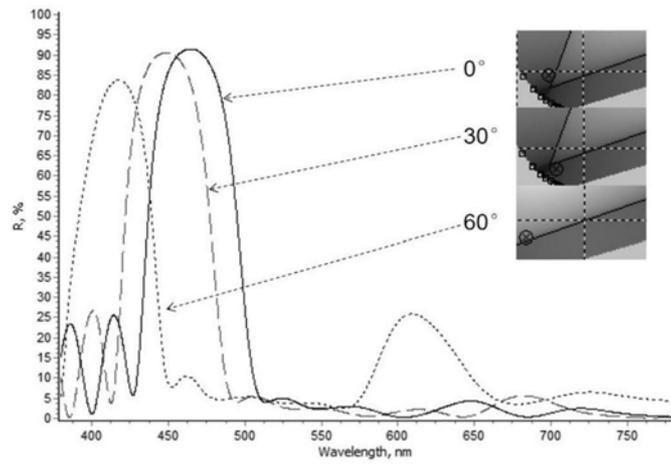


图4-3

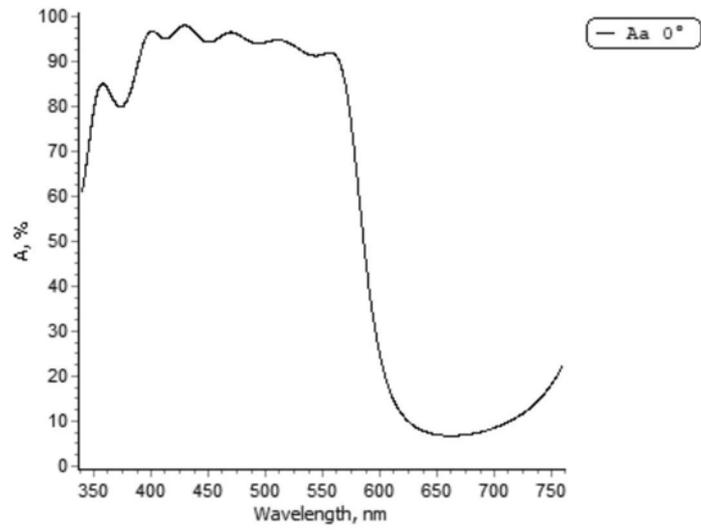


图5-1

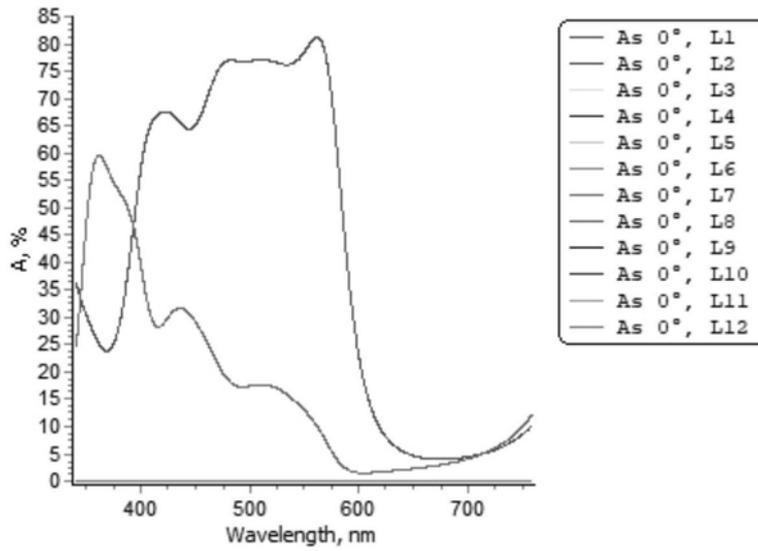


图5-2

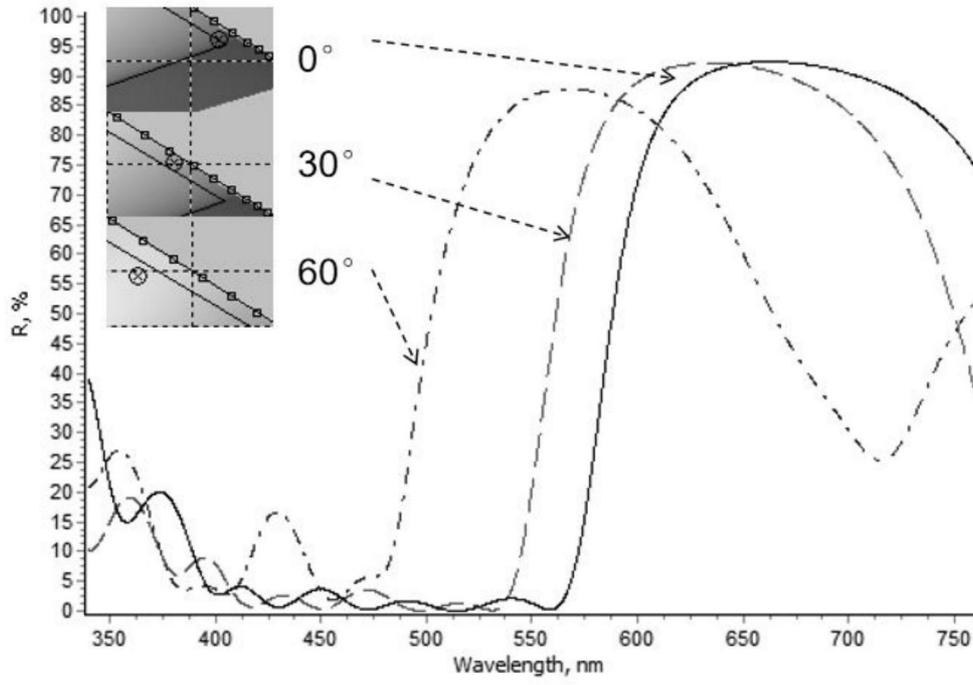


图5-3