



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 386 173** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) МПК
G07D 7/06 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008111887/28, 28.03.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.03.2008

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2009

(45) Опубликовано: 10.04.2010 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2292592 C2, 27.01.2007. RU 2276409 C2,
10.05.2006. RU 2144216 C1, 10.01.2000. RU
2074420 C1, 27.02.1997.

Адрес для переписки:
140009, Московская обл., г. Люберцы, пр-кт
Гагарина, 16, кв.82, И.З. Давлетшину

(72) Автор(ы):

Базыленко Татьяна Юрьевна (RU),
Бацев Сергей Владимирович (RU),
Давлетшин Ильдар Загитович (RU),
Тимошенко Виктор Юрьевич (RU),
Уласевич Михаил Степанович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Базыленко Татьяна Юрьевна (RU),
Бацев Сергей Владимирович (RU),
Давлетшин Ильдар Загитович (RU),
Тимошенко Виктор Юрьевич (RU),
Уласевич Михаил Степанович (RU)

(54) СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ПОДДЕЛОК И КОНТРОЛЯ ПОДЛИННОСТИ ЦЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭФФЕКТА ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

(57) Реферат:

Способ формирования наноразмерной структуры для защиты от подделок и контроля подлинности ценных изделий с использованием эффекта гигантского комбинационного рассеяния, в котором при их использовании обеспечивается высокая степень воспроизводимости защитных элементов для одноименных ценных изделий, а в качестве материала защитного средства используют наноразмерные структуры, обеспечивающие дополнительное усиление идентификационного

признака за счет интерференции в них зондирующего электромагнитного сигнала видимого оптического диапазона. Изобретение обеспечивает высокую степень воспроизводимости элементов защиты одноименных ценных изделий и дополнительно обеспечивает (на порядок и более) усиление идентификационного признака и, как следствие, упрощение контроля наличия и подлинности защитного средства. 2 з.п. ф-лы, 4 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 386 173** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.
G07D 7/06 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2008111887/28, 28.03.2008**

(24) Effective date for property rights:
28.03.2008

(43) Application published: **10.10.2009**

(45) Date of publication: **10.04.2010 Bull. 10**

Mail address:

**140009, Moskovskaja obl., g. Ljubertsy, pr-kt
Gagarina, 16, kv.82, I.Z. Davletshinu**

(72) Inventor(s):

**Bazylenko Tat'jana Jur'evna (RU),
Batsev Sergej Vladimirovich (RU),
Davletshin Il'dar Zagitovich (RU),
Timoshenko Viktor Jur'evich (RU),
Ulasevich Mikhail Stepanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Bazylenko Tat'jana Jur'evna (RU),
Batsev Sergej Vladimirovich (RU),
Davletshin Il'dar Zagitovich (RU),
Timoshenko Viktor Jur'evich (RU),
Ulasevich Mikhail Stepanovich (RU)**

(54) **METHOD OF FORMING NANOSIZED STRUCTURE FOR PROTECTION FROM FORGERY AND CHECKING AUTHENTICITY OF VALUABLE ARTICLES USING GIANT RAMAN SCATTERING EFFECT**

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: method of forming nanosized structure for protection from forgery and checking authenticity of valuable articles using giant Raman scattering effect, where during use of the articles a high degree of reproducibility of the protective elements is provided, and the material of the protective element is nanosized structures which ensure additional amplification of the identification

feature due to interference of the probing electromagnetic signal in the visible optical range in the said structures.

EFFECT: invention provides high degree of reproducibility of protective elements for valuable articles, as well as amplification of the identification feature and easier checking for the presence and authenticity of the protective element.

3 cl, 4 dwg, 1 ex

RU 2 3 8 6 1 7 3 C 2

RU 2 3 8 6 1 7 3 C 2

Изобретение относится к способам защиты ценных изделий от подделки и может быть использовано для защиты от подделки музейных ценностей, включая картины, ювелирные изделия, а также дорогостоящих лекарственных препаратов, объектов интеллектуальной собственности, банкнот, кредитных и иных ценных бумаг, а также для обеспечения возможности последующего определения их подлинности с использованием технических средств.

Из уровня техники хорошо известны технические решения аналогичного характера.

Так, из уровня техники известны индивидуальные средства защиты документов в виде перфорации, рисунок которой имеет узнаваемые нерегулярности. Перфорацию осуществляют с помощью лазерного луча исходя из обычного рисунка, при этом управление лазером осуществляют посредством ЭВМ таким образом, что каждая перфорация имеет индивидуальную нерегулярность, зависящую от исходной величины, см. например, описание заявки DE №0368353, B44F 1/12, 1988 [1].

К недостаткам данного способа можно отнести, что они могут быть достаточно легко воспроизведены с высокой степенью соответствия оригиналу с помощью современных средств, широко известных и доступных широкому кругу специалистов.

Так, из уровня техники известен способ защиты от подделки и контроля подлинности ценных изделий, раскрытый в описании патента РФ №2074420, G07D 7/00, G01N 24/08, 27.02.1997 [2]. Способ заключается во введении в материал защищаемого предмета или нанесении на него метки, в качестве которой используют стабильный изотоп осмия-187 или его соединение, а определение его наличия осуществляется по ядерным магнитным свойствам. Введение в материал защищаемого предмета или нанесение на него стабильного изотопа осмия-187 может осуществляться в химическом соединении, обеспечивающем постоянную ориентацию магнитных моментов электронных оболочек атомов осмия-187. Данный способ позволяет упростить и удешевить защиты от подделки банкнот, ценных бумаг и документов при обеспечении высокой степени защищенности.

Вместе с тем, из уровня техники известен способ защиты от подделки ценных изделий, раскрытый в описании к патенту РФ №2144216, G07D 7/00, G07D 7/06, G06K 19/08, 10.01.2000 [3]. Согласно данному способу в качестве средства защиты используют изотопный индикатор на основе смеси стабильных изотопов. Защитную метку формируют посредством упомянутого изотопного индикатора таким образом, чтобы обеспечивалась возможность контроля ее наличия на защищаемом изделии (при детектировании), по меньшей мере, одним из методов спектрального анализа (например, рентгенофлуоресцентным или люминесцентным методами). Данная защитная метка может быть сформирована непосредственно на защищаемом изделии или независимо от него в любом известном виде и по известным технологиям.

Кроме того, из уровня техники известны технологии аналогичного назначения, раскрытые в описаниях зарубежных охраняемых документов, например GB 1193511, JP 9119867, US 4533244.

Также из уровня техники известен способ защиты от подделки и контроля подлинности ценных изделий, раскрытый в описании к патенту РФ №2276409, G07D 7/06, G06K 19/14, 10.05.2006 [4]. Согласно данному способу на изделии формируют пассивное защитное средство заданной структуры, которая обеспечивает возможность контроля наличия и подлинности упомянутого средства физическим методом анализа по резонансным эффектам в процессе внешнего воздействия на него зондирующим электромагнитным излучением заданной радиочастоты и детектирования параметров определенных информативных признаков в резонансном отклике защитного средства

на упомянутое внешнее воздействие с последующим автоматическим сопоставлением зарегистрированных параметров этих информативных признаков с эталонными значениями. В качестве пассивного защитного средства используют металлизированную, по меньшей мере, трехслойную резонансную фильтровую структуру. В качестве зондирующего излучения используют радиочастоту СВЧ-диапазона, в качестве информативных признаков используют характерные пиковые значения частотной характеристики коэффициентов прямой передачи и обратного отражения.

К недостаткам всех приведенных выше аналогов следует отнести их недостаточную надежность. Это связано, прежде всего, с тем, что современный уровень развития вычислительной, аналитической и множительной техники позволяет воспроизвести с высокой степенью идентичности практически любую ценную бумагу в неограниченном количестве при сравнительно небольших материальных затратах.

Помимо этого, известным является способ защиты от подделок и контроля подлинности ценного изделия, раскрытый в описании к заявке №2007104844, G07D 7/06, 2007. При этом на ценном изделии в качестве защитного средства используют металл с электрохимически обработанной поверхностью с образованием шероховатости наноразмерного уровня, а в качестве детектируемых информационных признаков используют компоненты формируемого такой поверхностью «гигантского» комбинационного рассеяния.

Несмотря на потенциальные достоинства защитных средств, использующих эффект «гигантского» комбинационного рассеяния (ГКР), формируемого металлической поверхностью с шероховатостью наноразмерного уровня, требует решения задача создания технологичных, высоковоспроизводимых по характеристикам материалов и структур для формирования элементов защитных структур.

Задачей, на решение которой направлено предлагаемое изобретение, является повышение уровня надежности защиты от подделок и копирования ценных изделий.

При реализации данного изобретения достигаются несколько технических результатов, заключающихся в повышении степени сложности выполнения защитного средства на ценном изделии, обеспечении технологической воспроизводимости элементов защитных структур одноименных ценных изделий и дополнительном усилении интенсивности детектируемого информационного признака.

Указанная задача решается тем, что в способе формирования защитной структуры используется технология контролируемой структуризации металлического слоя и усиления сигнала за счет явления интерференции в ГКР - активной наноструктуре защитных элементов.

Явление традиционного комбинационного рассеивания (КР) света, называемого еще романовским рассеиванием или роман-эффектом, заключается в появлении в спектре света, рассеянного средой, новых спектральных компонент. При этом разности частот этих спектральных линий в спектре КР, называемых стоксовыми $\omega_{st,i}$ и антистоксовыми $\omega_{ast,i}$, и частоты возбуждающего света ω_L совпадают с частотами внутримолекулярных колебаний Ω_i , набор которых, в свою очередь, является однозначной характеристикой молекулы среды. Иными словами,

$\omega_{st,i} = \omega_L - \Omega_i$ и $\omega_{ast,i} = \omega_L + \Omega_i$. Механизм появления новых линий в спектре рассеянного света имеет ясную радиофизическую аналогию и связан с появлением новых комбинационных частот (боковых полос) в спектре при модуляции амплитуды электромагнитного колебания основной частоты модулирующим колебанием другой

частоты.

Интенсивность рассеянного света определяется соответствующими молекулярными восприимчивостями и числом молекул, попадающих в объем рассеивания (которое, в свою очередь, зависит от плотности вещества, а значит, от его агрегатного состояния). Типичное отношение интенсивности стоковой компоненты к интенсивности падающего излучения в конденсированных средах (в жидких и твердых телах) составляет $I(\omega_{st,p})/I(\omega_L)=10^{-6}$, что позволяет считать КР весьма слабым эффектом.

В 1974 году английский электрохимик М.Флейшман решил увеличить эффективное число молекул, участвующих в рассеянии от монослоя, увеличив площадь поверхности при сохранении площади, освещаемой излучением накачки. Для этого он «пошероховатил» поверхность серебра в электролите (водном растворе KCl) методом анодного травления, а затем там же в электрохимической ячейке адсорбировал на разросшуюся поверхность серебра монослой молекул пиридина C_5H_5N . М.Флейшману легко удалось наблюдать спектр КР адсорбированных молекул, что он интерпретировал как следствие возрастания эффективной площади монослоя. Однако в конце 70-х годов выяснилось несоответствие высказанной интерпретации, которое заключалось в том, что регистрируемая интенсивность КР увеличилась в 10^6 - 10^7 раз, в то время как эффективная площадь увеличилась лишь на порядок. Это говорило о том, что за наблюдаемым усилением КР может стоять нетривиальный эффект, который позднее был назван «гигантским» комбинационным рассеянием [1].

Еще более значительно локальное поле модифицируется вблизи шероховатой поверхности металла и вблизи поверхности малых (с размером много меньше длины волны падающего поля λ) металлических частиц.

Однако для технической реализации эффективных защитных элементов наиболее перспективными представляются технологические разработки по формированию массивов металлических нанообъектов, объединенных в систему с управляемой вариацией параметров, как отдельных нанообъектов (форма, размер), так и системы в целом (расстояние между нанообъектами, степень упорядочивания, симметрия).

Другой технологической задачей, требующей решения при реализации защитных структур, является оптимизация конструкции ГКР-элементов защиты с привлечением дополнительных эффектов для усиления ГКР-сигнала.

Основными направлениями создания эффективных ГКР-структур являются следующие:

- создание ГКР-активных структур на основе островковых пленок благородных металлов,
- создание структур интерференционного усиления ГКР-сигнала, обеспечивающих дополнительное повышение напряженности электрического поля в ближней оптической зоне наночастиц за счет выполнения условия интерференционного усиления возбуждающего излучения в ГКР-активном слое многослойной структуры.

Главным и серьезным недостатком чувствительных элементов на основе островковых пленок, изготовленных методом вакуумного осаждения, является относительная невоспроизводимость и неоднородность на микро- и наномасштабах: характерные размеры наночастиц лежат в диапазоне от единиц до ста нанометров.

Как таковые островковые пленки возникают при определенных условиях вакуумной конденсации металлического пара на холодной подложке. Согласно электронно-микроскопическим наблюдениям процесс конденсации пара на подложке начинается с внезапного появления частиц примерно одинакового размера. Затем объем частиц увеличивается, причем их размеры быстрее возрастают по

направлениям, параллельным подложке, нежели в направлении нормали к ней. Наконец, частицы приходят в соприкосновение друг с другом - происходит их коагуляция (объединение) или коалиценция (слияние). Гранулярное (зернистое) строение пленки, как правило, сохраняется и при последующем ее росте до сплошного покрытия подложки [3].

Основными параметрами, определяющими структуру, оптические свойства и ГКР-активность тонких пленок металлов, являются: а) материал подложки; б) условия нанесения (скорость осаждения, уровень вакуума, температура подложки); в) толщина осажденного слоя металла; г) условия его последующей термической обработки.

Результаты исследований позволяют заключить, что управление эффективностью ГКР-активных однослойных структур возможно только в ограниченном диапазоне за счет вариации технологических параметров формирования островковых пленок.

Для рассматриваемых целей наиболее перспективным является использование многослойной структуры.

Ниже приводится описание графических материалов, никоим образом не ограничивающих все возможные варианты осуществления заявленного изобретения.

На фиг.1 представлена оптическая схема устройства, используемого для возбуждения ГКР и детектирования его компонент, формируемых защитной структурой.

На фиг.2 и фиг.3 приведены схематические представления о вариантах ГКР-активных структур. Ниже приведены нумерация основных блоков устройства возбуждения ГКР и детектирования его компонент, а также слоев ГКР - активных наноразмерных структур, их наименования и используемые далее сокращения.

- 1 - лазер (Л),
- 2 - лазерный луч (ЛЛ),
- 3 - лазерное пятно (ЛП),
- 4 - защитная структура (ЗС),
- 5, 6 - компоненты ГКР (КГКР),
- 7, 8 - узкополосные оптические фильтры КГКР (УОФ),
- 9, 10 - фоторегистрирующие устройства (ФРУ),
- 11 - электронно-вычислительное устройство (ЭВУ),
- 12 - верхний ГКР-активный слой (АС),
- 13 - резонатор (Р),
- 14 - зеркало (З),
- 15 - пористый слой (ПС),
- 16 - подложка ГКР-активной структуры (П).

Ниже приводится пример осуществления изобретения, никоим образом не ограничивающий все возможные варианты его реализации.

Возбуждение ГКР осуществляют с помощью Л (1), ЛЛ (2) которого направляют на определенный участок ЗС (4), формирующий КГКР (5, 6).

Детектирование сформированного на поверхности ЗС (4) в области ЛП (3) идентификационного признака - КГКР (5, 6) производится с помощью ФРУ (9, 10), обладающих спектральной избирательностью на частотах $\omega_{st,i} = \omega_L - \Omega$ и $\omega_{st,i} = \omega_L + \Omega$ за счет использования на их входах УОФ (7, 8). Обработку идентификационного признака осуществляют с использованием ЭВУ (11).

Ниже приведены варианты формирования ГКР - активных структур. Вариант 1.

Использование трехслойной структуры элементов защитной структуры.

В этом случае АС (12) может быть выполнен, например из островковой - 5 нм или

квасисплошной - 15 нм пленки золота (Au). Резонатор (13) выполнен, например, из прозрачного для возбуждающего излучения и ГКР диоксида кремния (SiO_2). Нижний слой 3 (14) выполняется из материала с высоким коэффициентом отражения, например из алюминия (Al), из которого может быть выполнена и П (16) ГКР - активной структуры.

Формирование АС (12) и Р (13) элементов защитной метки может быть осуществлено, например, на установке вакуумного напыления фирмы Plassys, оснащенной термическим резистивным (для Ag, Al) и электронно-лучевым (для Au, Cr, SiO_2) испарителями. Характерное рабочее давление должно составлять $5 \cdot 10^{-6}$ мбар при напылении пленок металлов и $5 \cdot 10^{-4}$ мбар при напылении слоев SiO_2 .

При достижении условия, когда амплитуда излучения, отраженного от трехслойной структуры минимальна, основная часть падающего света поглощается в тонкой золотой пленке. На фиг.4 приведены характерные зависимости поглощения падающего света (а) и интенсивности ГКР-сигнала (б) от толщины слоя диоксида кремния (массовая толщина золота 5 нм) [2].

Сравнительный анализ зависимости коэффициента отражения и интенсивности ГКР-сигнала от толщины слоя оксида кремния позволяет выявить оптимальные параметры резонатора. Максимальное значение ГКР-сигнала при массовой толщине золота 5 нм достигается при толщине диэлектрика, соответствующей 120-125 нм, а при 15 нм - 150-160 нм. Такая разница объясняется различием оптических свойств пленок золота различной массовой толщины. Установлено, что ГКР-сигнал может быть усилен более чем на порядок (т.е. в 11-44 раза в зависимости от морфологии слоя золота) по сравнению с сигналом от аналогичного ГКР-активного слоя, сформированного на поверхности SiO_2 в отсутствие структуры «резонатор-зеркало» [2].

Вариант 2. Использование квазиплатной технологии изготовления ГКР-активных структур, основанных на использовании поверхности пористого материала для структуризации ГКР-активного слоя - пленки золота. Предлагаемая технология позволяет создавать эффективные и высокопроизводимые по характеристикам структуры.

Пористый слой ПС (15) оксида алюминия сформирован электрохимическим методом в водных растворах органических и неорганических кислот различных концентраций. В основе эффекта порообразования лежит равновесие между одновременно протекающими электрохимическими процессами локального нарастания и растворения оксида алюминия. Основными технологическими параметрами процесса формирования пористого слоя служат напряжение анодизации, состав, концентрация и температура электролитического раствора. Наименьшие по диаметру поры (4 нм) могут быть получены анодированием в 10% водном растворе серной кислоты при напряжении 5 В, наиболее крупные поры 200 нм - в 5% растворе фосфорной кислоты. Диаметр пор увеличивается по линейному закону при увеличении напряжения, дополнительное увеличение размера пор достигается за счет химического травления в 3% водном растворе фосфорной кислоты. Анодирование может осуществляться в потенциостатическом режиме при использовании 3-х типов водных растворов кислот (серной, щавелевой и фосфорной), а напряжение варьироваться в диапазоне 10-20 В для H_2SO_4 , 20-60 В для $(\text{COOH})_2$ и 40-60 В для H_3PO_4 . Время первичной анодизации составляет 60 мин, а продолжительность вторичной определяется требуемой толщиной пористого слоя.

По результатам экспериментов установлено, что отличительной особенностью пористых слоев, сформированных в растворе H_2SO_4 , является высокая степень упорядоченности и правильность формы пор [2].

5 Таким образом, применение предлагаемых способов, основанных на использовании современных технологий формирования структур наноразмерного уровня, позволяет создавать высоковоспроизводимые защитные структуры с заданными характеристиками, способствующие дополнительному усилению эффекта гигантского комбинационного рассеяния, являющегося идентификационным признаком подлинности защищаемых ценных изделий.

Литературные источники

1. Акципетров О.А. Гигантские нелинейно-оптические явления на поверхности металлов. Соросовский образовательный журнал, том 7, №7, 2001.

15 2. Кощев С.В. Оптимизация активных элементов датчиков, использующих эффект гигантского комбинационного рассеяния. Автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина), 2006.

3. Петров А.Ю. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.

20

Формула изобретения

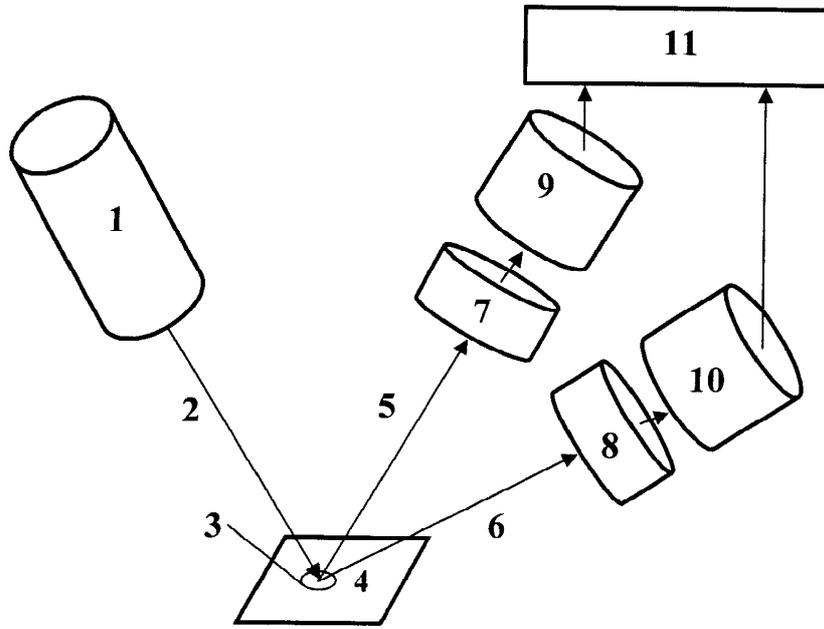
1. Способ формирования наноразмерной структуры для защиты от подделок и контроля подлинности ценных изделий с использованием эффекта гигантского комбинационного рассеяния, отличающийся тем, что при его использовании 25 обеспечивается высокая степень воспроизводимости защитных элементов для одноименных ценных изделий, а в качестве материала защитного средства используют наноразмерные структуры, обеспечивающие дополнительное усиление идентификационного признака за счет интерференции в них зондирующего электромагнитного сигнала видимого оптического диапазона.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве наноразмерной структуры, усиливающей эффект гигантского комбинационного рассеяния, используют трехслойную структуру, последовательно содержащую островковую или квазисплошную металлическую пленку, выполненную, например, из золота, 35 оптически прозрачный для зондирующего излучения и гигантского комбинационного рассеяния диэлектрик, например диоксид кремния, и металл с хорошей отражающей способностью, например алюминий.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве наноразмерной структуры, усиливающей эффект гигантского комбинационного рассеяния, используют металлическую пленку, например, из золота, структурированную пористой поверхностью, например, диоксида алюминия, сформированного на поверхности алюминия путем его электрохимического травления в водном растворе, например, серной кислоты.

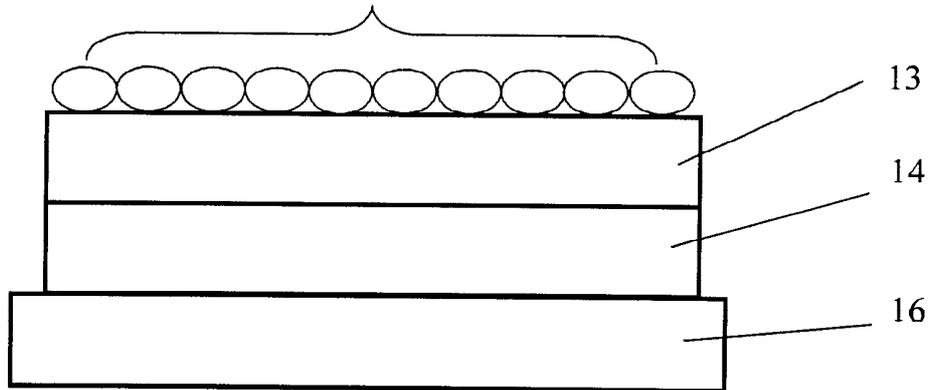
45

50



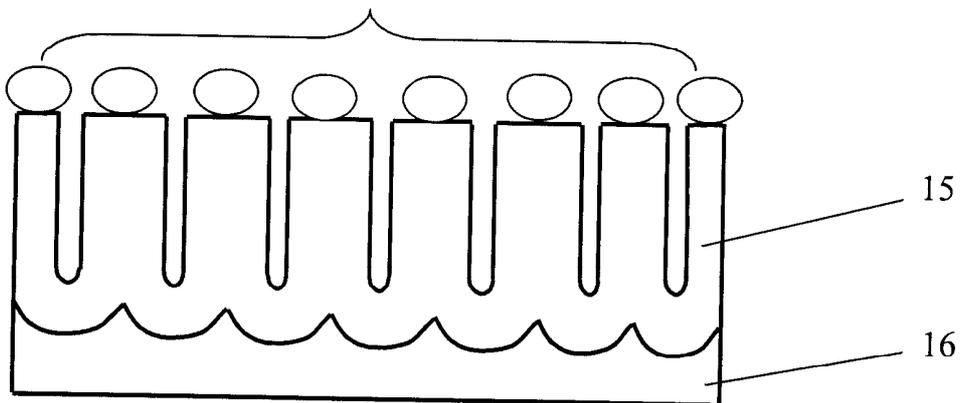
Фиг.1

12

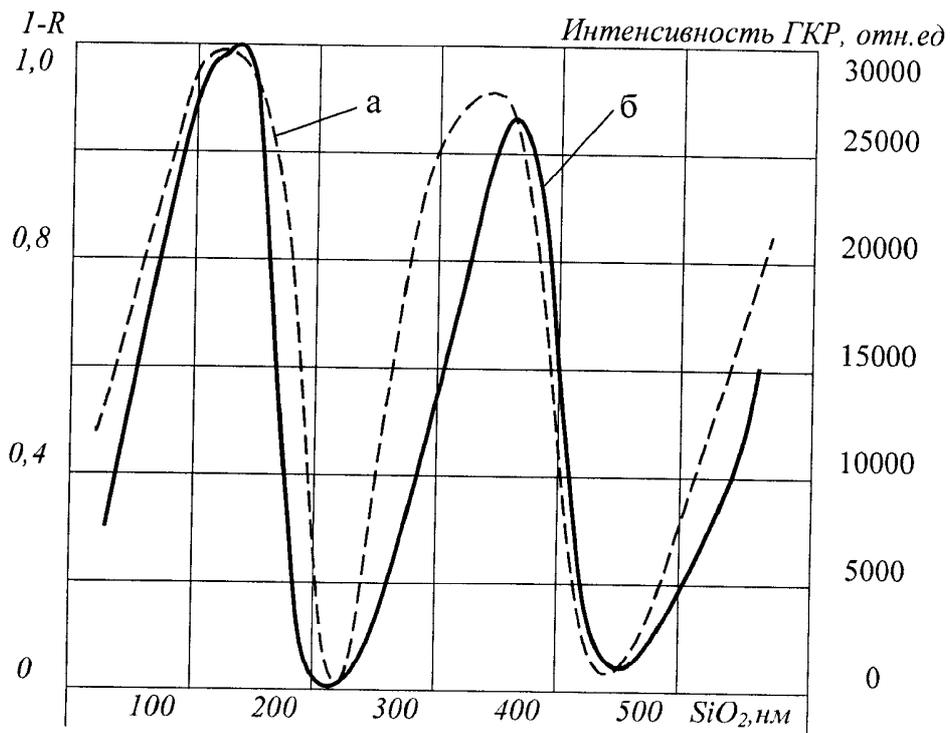


Фиг.2

12



Фиг.3



Фиг.4