

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2533209

### ЗАЩИТНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОДЛИННОСТИ ИЗДЕЛИЙ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013118383

Приоритет изобретения 19 апреля 2013 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 17 сентября 2014 г.

Срок действия патента истекает 19 апреля 2033 г.

Врио руководителя Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий





**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2013118383/12, 19.04.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
19.04.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.04.2013

(45) Опубликовано: 20.11.2014 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EA 011116 B1, 30.12.2008. WO 2012049514 A2, 19.04.2012. RU 2431193 C2, 10.10.2011. WO 2009083690 A2, 09.07.2009. GB 2490603 A, 07.11.2012

Адрес для переписки:

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49,  
"НИУ ИТМО" ОИС и НТИ

(72) Автор(ы):

Баймуратов Анвар Саматович (RU),  
Баранов Александр Васильевич (RU),  
Баранов Михаил Александрович (RU),  
Богданов Кирилл Вадимович (RU),  
Вениаминов Андрей Викторович (RU),  
Виноградова Галина Николаевна (RU),  
Громова Юлия Александровна (RU),  
Захаров Виктор Валерьевич (RU),  
Леонов Михаил Юрьевич (RU),  
Литвин Александр Петрович (RU),  
Мартыненко Ирина Владимировна (RU),  
Маслов Владимир Григорьевич (RU),  
Мухина Мария Викторовна (RU),  
Орлова Анна Олеговна (RU),  
Парфёнов Пётр Сергеевич (RU),  
Полишук Владимир Анатольевич (RU),  
Турков Вадим Константинович (RU),  
Ушакова Елена Владимировна (RU),  
Федоров Анатолий Валентинович (RU),  
Черевков Сергей Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики" (RU)

**(54) ЗАЩИТНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОДЛИННОСТИ ИЗДЕЛИЙ**

(57) Реферат:

Защитный элемент для идентификации подлинности изделий относится к области защиты от подделки и проверки подлинности ценных документов, который может быть использован для скрытой маркировки различных объектов с целью предотвращения неавторизованного производства этих объектов и упрощения процесса верификации их подлинности. Защитный элемент содержит стопку полимерных слоев,

склеенных между собой, каждый из которых содержит определенный вид полупроводниковых квантовых стержней, люминесцирующих в разных спектральных областях и ориентированных в направлениях, ортогональных друг другу. Таким образом решаются задачи повышения надежности защитного элемента и увеличения срока его эксплуатации. 4 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013118383/12, 19.04.2013

(24) Effective date for property rights:  
19.04.2013

Priority:

(22) Date of filing: 19.04.2013

(45) Date of publication: 20.11.2014 Bull. № 32

Mail address:

197101, Sankt-Peterburg, Kronverkskij pr., 49, "NIU  
ITMO" OIS i NTI

(72) Inventor(s):

Bajmuratov Anvar Samatovich (RU),  
Baranov Aleksandr Vasil'evich (RU),  
Baranov Mikhail Aleksandrovich (RU),  
Bogdanov Kirill Vadimovich (RU),  
Veniaminov Andrej Viktorovich (RU),  
Vinogradova Galina Nikolaevna (RU),  
Gromova Julija Aleksandrovna (RU),  
Zakharov Viktor Valer'evich (RU),  
Leonov Mikhail Jur'evich (RU),  
Litvin Aleksandr Petrovich (RU),  
Martynenko Irina Vladimirovna (RU),  
Maslov Vladimir Grigor'evich (RU),  
Mukhina Marija Viktorovna (RU),  
Orlova Anna Olegovna (RU),  
ParfEnov PEtr Sergeevich (RU),  
Polishchuk Vladimir Anatol'evich (RU),  
Turkov Vadim Konstantinovich (RU),  
Ushakova Elena Vladimirovna (RU),  
Fedorov Anatolij Valentinovich (RU),  
Cherevko Sergej Aleksandrovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij natsional'nyj  
issledovatel'skij universitet informatsionnykh  
tekhnologij, mekhaniki i optiki" (RU)

(54) **SECURITY ELEMENT FOR IDENTIFICATION OF ARTICLES**

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: security element for identification of articles relates to counterfeit protection and authentication of securities, which can be used for concealed marking of various objects in order to prevent unauthorised production of said objects and simplify authentication thereof. The security element comprises

a stack of polymer layers glued to each other, each having a certain type of semiconductor quantum rods which luminesce in different spectral regions and are oriented in directions orthogonal to each other.

EFFECT: high reliability of the security element and longer service life thereof.

4 dwg

Предлагаемое изобретение относится к области защиты от подделки и проверки подлинности ценных документов, в частности к скрытым защитным меткам с поляризационным контрастом и цветовой кодировкой, меняющим цвет в зависимости от условий наблюдения, которые могут быть использованы для скрытой маркировки различных объектов с целью предотвращения неавторизованного производства этих объектов и упрощения процесса верификации их подлинности.

Известны люминесцентные защитные элементы на основе полупроводниковых квантовых точек (КТ) «Метод защиты устройств с помощью квантовых точек» (Патент США №US 6,692,031 B2, МПК G07D 7/12, C09D 11/00, B41M 3/14, G07D7/00, заявка 09/955,808, дата публикации 17.02.2004, дата приоритета 21.02.2002) [1]. Защитные элементы представляют собой метки на основе комбинации наночастиц различных размеров и/или химических составов, внедренные в различные материалы: в чернила, бумагу, пластик и взрывчатые вещества. Благодаря свойствам КТ (Efros, A. L., D. J. Lockwood, et al. Semiconductor Nanocrystals: From Basic Principles to Applications, Springer, 2003, 1-19) [2] такие метки будут обладать уникальным спектром люминесценции. К общим недостаткам данных меток можно отнести то, что для идентификации защитного элемента необходим анализ спектральных характеристик метки, что в свою очередь значительно увеличивает стоимость и сложность процесса верификации.

Известны поляризационные защитные элементы, представляющие собой двухслойные структуры из анизотропных холестерических жидкокристаллических полимеров «Среда для распознавания объектов и метод ее использования» (Патент США №US 7,391,546 B2, МПК G02F 1/1335, G06K 7/10, G06K 9/74, B42D15/10 заявка 10/557,001, дата публикации 24.06.2008, дата приоритета 16.05.2003) [3]. Такой материал, в зависимости от толщины слоя, может селективно отражать свет с лево- или правосторонней круговой поляризацией в определенном спектральном диапазоне. Это позволяет формировать изображения, неразличимые при дневном свете, но легко заметные при рассмотрении с помощью специальных фильтров, пропускающих циркулярно поляризованный свет. Использование дополнительной цветовой и поляризационной кодировки позволяет увеличить степень защиты. Однако данный защитный элемент имеет ряд существенных недостатков. К таким недостаткам, в частности, можно отнести сложный процесс изготовления такого элемента: сначала два анизотропных слоя, которые отражают свет с правосторонней и левосторонней поляризацией, полимеризуются на вспомогательных изотропных подложках. Затем с помощью фотолитографической техники на каждом из этих слоев формируется уникальное изображение. После чего эти слои последовательно переносятся методом тиснения на маркируемый объект.

Наиболее близок к заявляемому изобретению и принят в качестве прототипа «Защитный элемент, способ его изготовления, содержащая его защитная метка и способ идентификации подлинности изделий, маркированных защитной меткой» (Патент Евразийского патентного ведомства №011116 B1, МПК B42D 15/00, заявка №200701967, дата публикации 30.12.2008, дата приоритета 12.10.2007) [4]. Согласно описанию к патенту защитный элемент представляет собой полимерный слой, содержащий люминесцентный краситель, при этом в полимерном слое сформировано скрытое визуализируемое в поляризованном свете изображение в виде отдельных участков слоя с наведенной анизотропией, а люминесцентный краситель ориентирован в указанных анизотропных участках слоя таким образом, что при ультрафиолетовом облучении наблюдается поляризованная люминесценция анизотропных участков наряду с деполяризованной люминесценцией изотропных участков слоя.

Прототип имеет следующие недостатки:

1. Недостаточная надежность, которая обусловлена тем, что в качестве основного и единственного защитного признака используется скрытое поляризованное люминесцентное изображение.

2. Ограниченный срок эксплуатации защитного элемента, что связано с низкой устойчивостью к фотодеградации органических красителей, используемых в качестве люминесцирующих добавок.

Решается задача повышения надежности защитного элемента и увеличение срока его эксплуатации.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в следующем. Защитный элемент представляет набор склеенных друг с другом полимерных слоев, каждый из которых содержит один вид полупроводниковых квантовых стержней (КС), обладающих поляризованной люминесценцией в определенном спектральном диапазоне. КС, расположенные в разных полимерных слоях, люминесцируют в разных спектральных областях. В защитном элементе полимерные слои с КС уложены таким образом, что люминесценция каждого последующего слоя поляризована в направлении, ортогональном направлению поляризации КС в предыдущем слое. При естественном освещении защитный элемент выглядит как прозрачная полимерная пленка. При освещении деполаризованным светом, который поглощают КС, он представляет собой однородно люминесцирующее поле, цвет которого будет изменяться при наблюдении люминесценции через анализатор в зависимости от угла поворота анализатора.

Предлагаемый защитный элемент обладает следующими преимуществами:

1. Повышенной степенью защиты. Данное преимущество обеспечивается тем, что защитный элемент помимо поляризационного контраста характеризуется способностью менять цвет своей люминесценции при наблюдении через анализатор в зависимости от угла поворота анализатора.

2. Увеличенным сроком эксплуатации защитного элемента. Это преимущество обеспечивается тем, что полупроводниковые нанокристаллы обладают более высокой устойчивостью к фотодеградации по сравнению с органическими красителями, использованными в прототипе.

Поставленная задача решается с помощью создания защитного элемента с поляризационным контрастом и цветовой кодировкой на основе многослойных структур из тянутых полимерных пленок с внедренными полупроводниковыми КС.

Полупроводниковые КС обладают линейно поляризованной люминесценцией, направление электрического вектора которой совпадает с длинной осью наностержня (Hu, J., L.-s. Li, et al. (2001). "Linearly Polarized Emission from Colloidal Semiconductor Quantum Rods" Science 292: 2060-2064; Chen, X., A. Nazzal, et al. (2001). "Polarization spectroscopy of single CdSe quantum rods." Physical Review B 64(24): 245304) [5], [6]. При хаотическом расположении КС в полимерном слое его люминесценция будет полностью деполаризована, поэтому для создания полимерного слоя с поляризованной люминесценцией КС необходимо тем или иным способом упорядочить КС в слое.

Одним из способов упорядочивания ансамбля КС в полимерном слое является протягивание полимерной пленки с первоначально хаотически расположенными КС. Это приводит к появлению выделенного направления преимущественной ориентации КС и, как следствие, к появлению поляризации люминесценции. Затем две полимерные пленки, содержащие полупроводниковые КС, люминесцирующие в разных спектральных областях, склеиваются таким образом, чтобы оси, вдоль которых ориентированы наностержни, были ортогональны друг другу. При освещении деполаризованным светом, который поглощают КС, данный защитный элемент представляет собой

однородно люминесцирующее поле, цвет которого будет изменяться при наблюдении люминесценции через анализатор в зависимости от поворота анализатора.

Сущность предлагаемого изобретения поясняется Фиг.1-6, где:

на Фиг.1. - Схематичное изображение защитного элемента на основе квантовых стержней. 1 - полимерная пленка с упорядоченными квантовыми наностержнями одного вида, 2 - защитный элемент, полученный при наложении двух пленок с квантовыми стержнями, упорядоченными в ортогональных направлениях.

на Фиг.2. - Схема регистрации люминесцентного отклика от защитного элемента 2 с помощью спектрофлуориметра. 3 - источник излучения, 4 - монохроматор канала возбуждения, 5 - светофильтр, 6 - волновод, 7 - образец, 8 - анализатор или нейтральный светофильтр, 9 - волновод, 10 - светофильтр, 11 - монохроматор канала регистрации, 12 - ФЭУ. на Фиг.3. - Спектры люминесценции защитного элемента 2. 12 - регистрация спектров с использованием нейтрального светофильтра (пропускание в видимой области спектра 30%), 13 - регистрация спектров с использованием анализатора, ось пропускания анализатора совпадает с направлением упорядоченности CdS КС и перпендикулярна направлению упорядоченности CdSe/ZnS КС; 14 - регистрация спектров с использованием анализатора, ось пропускания анализатора совпадает с направлением упорядоченности CdSe/ZnS КС и перпендикулярна направлению упорядоченности CdS КС.

на Фиг.4. - Схема наблюдения люминесцентного отклика от защитного элемента 2 при естественном освещении. 2 - защитный элемент, 15 - анализатор (ориентация меняется в процессе наблюдения), 16 - глаз человека, 17 - источник излучения.

Для демонстрации работоспособности предложенного защитного элемента 2 использовались два типа КС: CdSe/ZnS КС с положением максимума люминесценции на длине волны 640 нм и CdS КС с положением максимума люминесценции на длине волны 495 нм, синтезированные согласно процедуре описанной в работе (Т. Mokari, U. Banin. (2003). "Synthesis and Properties of CdSe/ZnS Core/Shell Nanorods." Chemistry of materials 15(20): 3955-3960) [7].

Для получения полимерных пленок с определенным видом КС раствор поливинилбутирала в тетрагидрофуране был смешан с растворами квантовых наностержней в тетрагидрофуране в пропорции 1:2.5 по объему. К полученным смесям было добавлено 3 об.% дибутилфталата в качестве пластификатора. Пленки были получены методом полива из раствора. После испарения растворителя пленки были сняты с подложки и растянуты вдоль одного из направлений в четыре раза.

Концентрация КС в пленках составила  $2 \cdot 10^5$  моль/л. Для создания защитного элемента 2 полимерные пленки, содержащие по отдельности CdSe/ZnS и CdS КС, были склеены слоем поливинилбутирала таким образом, что оси, вдоль которых ориентированы КС, были ортогональны друг другу. Схематичное изображение защитного элемента 2 приведено на Фиг.1.

Схема регистрации люминесцентного отклика от защитного элемента 2 с использованием спектрофлуориметра приведена на Фиг.2. В этом случае свет от источника 3 через монохроматор 4 и световой фильтр 5 попадает в волновод 6, из которого подается на защитный элемент 2. Использование волновода обеспечивает полную деполяризацию возбуждающего излучения. Люминесцентный сигнал от защитного элемента 2 проходит через анализатор 7 и заводится в волновод 8. После этого свет попадает на фильтр 9, выделяющий люминесцентный сигнал от защитного элемента 2, и затем последовательно попадает на монохроматор канала регистрации 10 и фотоэлектронный умножитель 11.

На Фиг.3. приведены спектры люминесценции защитного элемента 2, зарегистрированные без анализатора с нейтральным светофильтром (12) и для двух ортогональных положений анализатора (13 и 14).

5 Степень анизотропии люминесценции квантовых наностержней в защитном элементе 2 оценивалась по формуле:

$$P = \frac{I_H - I_V}{I_H + I_V}$$

10 где  $I_{H,V}$  - интенсивность люминесценции образца, возбужденного деполяризованным светом, при регистрации сигнала через анализатор, ось пропускания которого расположена параллельно (H) и перпендикулярно (V) плоскости образца соответственно.

Степень поляризации люминесценции КС, рассчитанная по формуле (1) для квантовых наностержней CdS оказалась равна 42%, для CdSe/ZnS - 46%.

15 На Фиг.4 приведена схема визуальной регистрации люминесцентного отклика от защитного элемента 2, при которой изменение цвета защитного элемента 2 можно наблюдать визуально, вращая анализатор 15 и освещая образец портативным источником излучения 17, в качестве которого можно использовать, например, светодиод с подходящим спектром излучения. При визуальном наблюдении цвет защитного элемента изменялся от зелено-желтого до оранжевого.

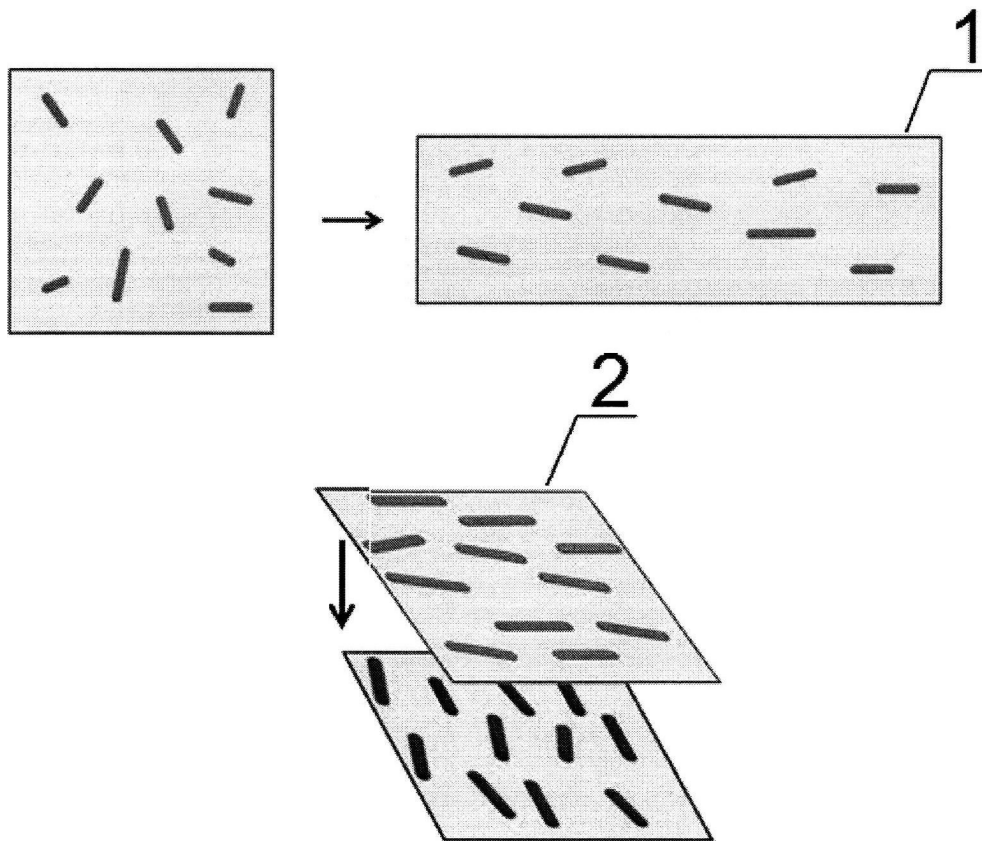
20 Таким образом, решаются задачи повышения степени надежности и увеличения срока эксплуатации защитного элемента для идентификации.

#### Источники информации

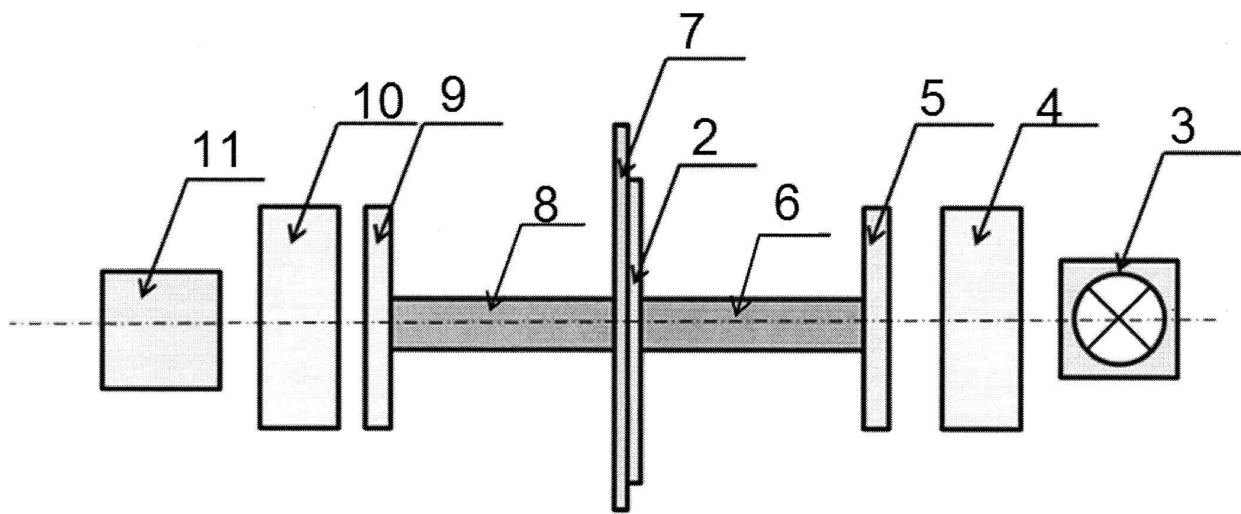
1. Патент США №US 6,692,031 B2, МПК G07D 7/12, C09D 11/00, заявка 09/955,808, дата публикации 17.02.2004, дата приоритета 21.02.2002.
- 25 2. Efros, A. L., D. J. Lockwood, et al. Semiconductor Nanocrystals: From Basic Principles to Applications, Springer, 2003, 1-19.
3. Патент США № US 7,391,546 B2, МПК G02F 1/1335, G06K 7/10, заявка 10/557,001, дата публикации 24.06.2008, дата приоритета 16.05.2003.
4. Патент Евразийского патентного ведомства №011116 B1, МПК B42D 15/00, G07D 7/12, D21H 21/48 заявка №200701967, дата публикации 30.12.2008, дата приоритета 12.10.2007.
- 30 5. Hu, J., L. - s. Li, et al. (2001). "Linearly Polarized Emission from Colloidal Semiconductor Quantum Rods "Science 292: 2060-2064.
6. Chen, X., A. Nazzal, et al. (2001). "Polarization spectroscopy of single CdSe quantum rods." Physical Review B 64(24): 245304.
- 35 7. T. Mokari and U. Baninl. (2003). "Synthesis and Properties of CdSe/ZnS Core/Shell Nanorods."Chemistry of materials 15(20): 3955-3960.

#### Формула изобретения

40 Защитный элемент для идентификации подлинности изделий, состоящий из полимерного слоя, содержащего люминесцирующие частицы, обладающий поляризационным контрастом, отличающийся тем, что в качестве полимерного слоя используется набор полимерных слоев, склеенных между собой, каждый из которых содержит определенный вид полупроводниковых квантовых стержней,  
45 люминесцирующих в разных спектральных областях и ориентированных в направлениях, ортогональных друг другу.

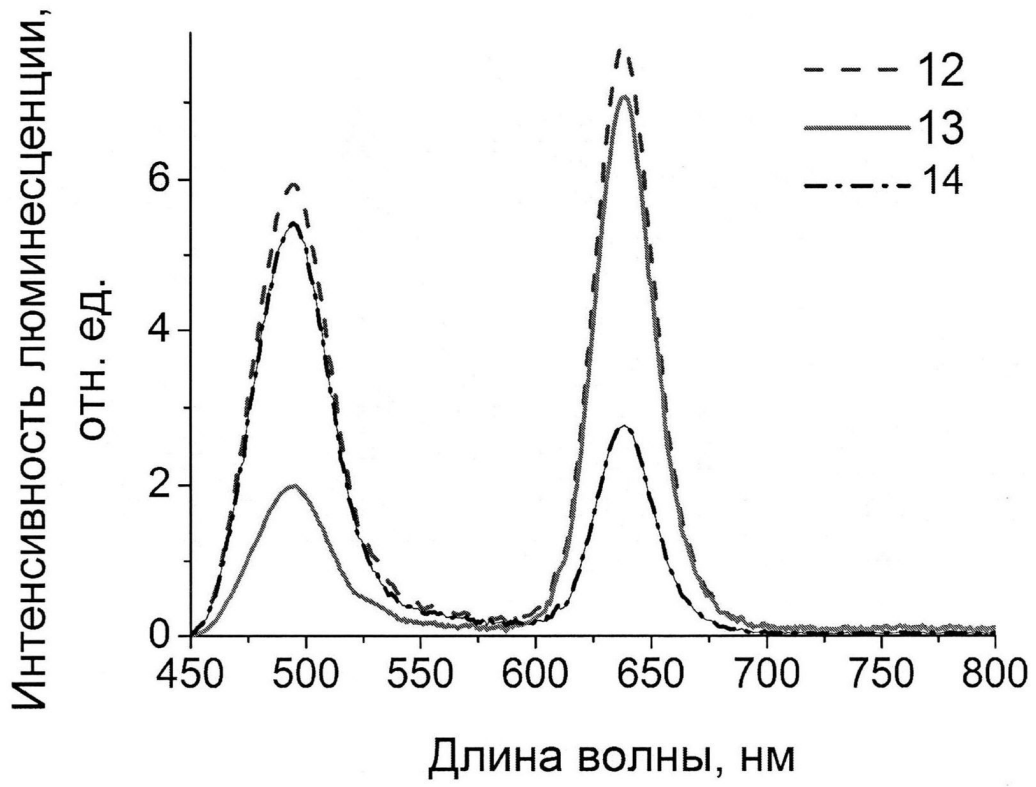


Фиг. 1

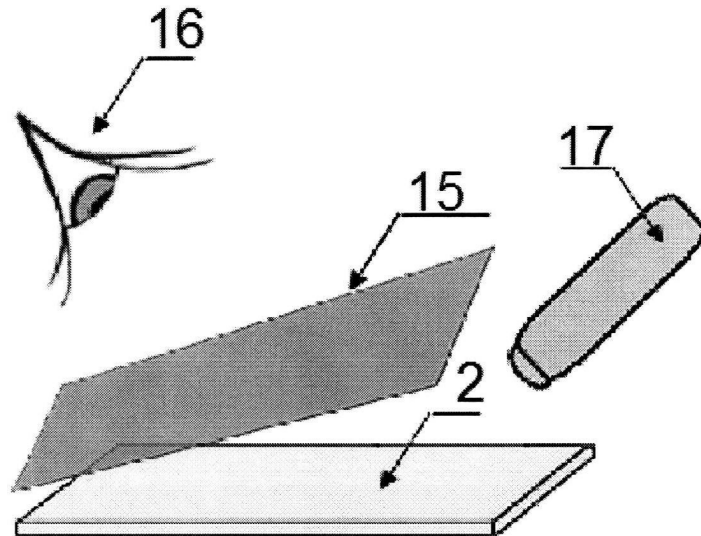


Фиг. 2





Фиг. 3



Фиг. 4