



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G07D 7/1205 (2023.05)

(21)(22) Заявка: 2022131393, 01.12.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.12.2022

Дата регистрации:
14.11.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.12.2022

(45) Опубликовано: 14.11.2023 Бюл. № 32

Адрес для переписки:

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр.,
49, лит. А, Университет ИТМО, ОИС,
Васильев Владимир Николаевич

(72) Автор(ы):

Зуев Дмитрий Александрович (RU),
Агеев Эдуард Игоревич (RU),
Кустов Павел Николаевич (RU),
Петрова Елена Алексеевна (RU),
Гильмуллин Алмаз Джаудатович (RU),
Назаров Михаил Андреевич (RU),
Сандомирский Мартин Павлович (RU),
Ярошенко Виталий Витальевич (RU),
Ларин Артем Олегович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный
исследовательский университет ИТМО"
(Университет ИТМО) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2359328 C2, 20.06.2009. RU
2405679 C2, 10.12.2010. WO 2003054259 A1,
03.07.2003. US 7891567 B2, 22.02.2011.

(54) СПОСОБ ЗАЩИТЫ ОТ ПОДДЕЛКИ ЦЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНТРОЛЯ ИХ ПОДЛИННОСТИ

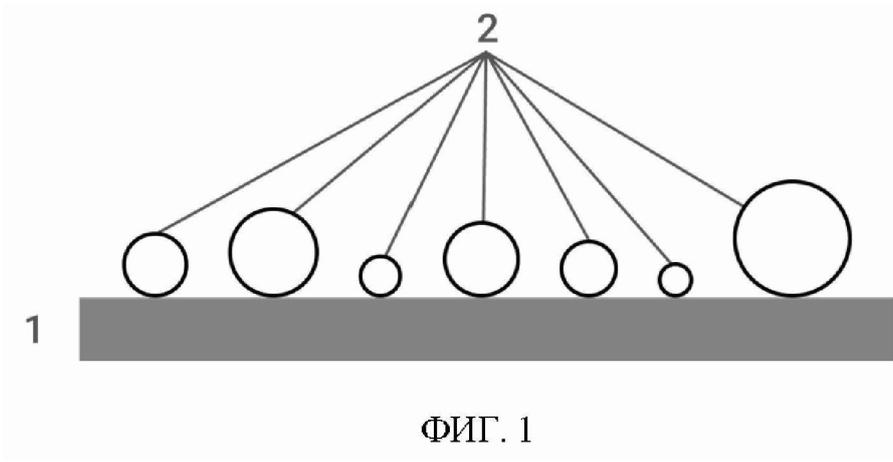
(57) Реферат:

Изобретение относится к области защиты ценных изделий от подделки и касается способа формирования метки для защиты от подделки ценных изделий. Защитную метку изготавливают прямым лазерно-индуцированным переносом при облучении кремниевой пленки толщиной 30-100 нм с плотностью энергии в диапазоне 0,8-4,0 Дж/см². При этом регистрируют и вносят в базу данных информативные признаки защитной метки в виде микрофотографии, спектров рассеяния и комбинационного рассеяния, значения элементов матрицы положения и цветов

наночастиц на микрофотографии, относительных пространственных и хроматических координат, а также степени кристалличности наночастиц кремния. Анализ оптического отклика проводят последовательной фиксацией микрофотографии защитной метки на изделии в геометрии темного поля, спектров рассеяния и комбинационного рассеяния. Технический результат заключается в повышении количества неповторяемых контролируемых признаков метки и увеличении надежности защиты от подделок и копирования ценных изделий. 3 з.п. ф-лы, 8 ил.

RU 2 807 430 C1

C1
0
4
3
0
7
4
3
0
2
8
0
7
4
3
0
RU



RU 2807430 C1

RU 2807430 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
G07D 7/1205 (2023.05)

(21)(22) Application: **2022131393, 01.12.2022**

(24) Effective date for property rights:
01.12.2022

Registration date:
14.11.2023

Priority:

(22) Date of filing: **01.12.2022**

(45) Date of publication: **14.11.2023 Bull. № 32**

Mail address:

197101, Sankt-Peterburg, Kronverkskij pr., 49, lit. A, Universitet ITMO, OIS, Vasilev Vladimir Nikolaevich

(72) Inventor(s):

**Zuev Dmitrii Aleksandrovich (RU),
Ageev Eduard Igorevich (RU),
Kustov Pavel Nikolaevich (RU),
Petrova Elena Alekseevna (RU),
Gilmullin Almaz Dzhaudatovich (RU),
Nazarov Mikhail Andreevich (RU),
Sandomirskii Martin Pavlovich (RU),
Iaroshenko Vitalii Vitalevich (RU),
Larin Artem Olegovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Natsionalnyi issledovatel'skii
universitet ITMO» (Universitet ITMO) (RU)**

(54) **METHOD OF PROTECTION AGAINST COUNTERFEITING OF VALUABLE PRODUCTS AND CONTROL OF THEIR AUTHENTICITY**

(57) Abstract:

FIELD: protecting valuable products from counterfeiting.

SUBSTANCE: invention concerns a method for forming a mark to protect valuable products from counterfeiting. The security mark is produced by direct laser-induced transfer by irradiating a silicon film 30-100 nm thick with an energy density in the range of 0.8-4.0 J/cm². At the same time, informative features of the security mark are recorded and entered into the database in the form of a microphotograph, scattering and Raman spectra, the values of the matrix elements

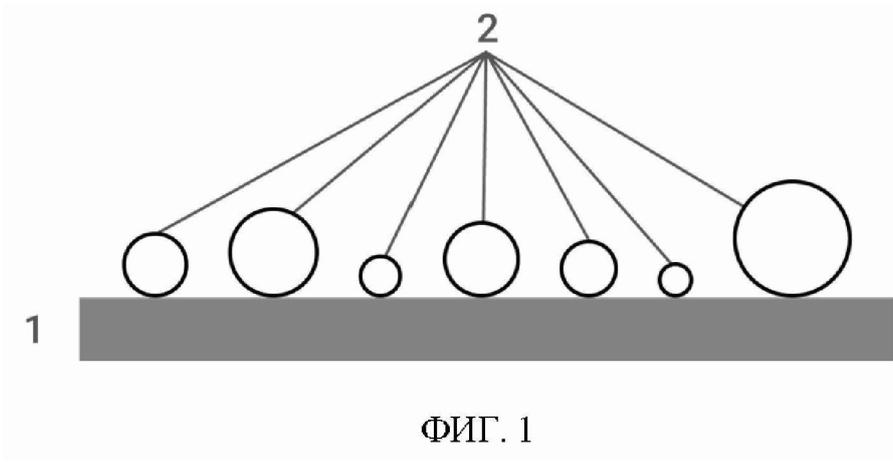
of the position and colours of nanoparticles in the microphotograph, relative spatial and chromatic coordinates, as well as the degree of crystallinity of silicon nanoparticles. Analysis of the optical response is carried out by sequentially fixing a microphotograph of the protective mark on the product in the dark field geometry, scattering spectra and Raman scattering.

EFFECT: increase of the number of unique controllable features of the mark and increase of reliability of protection against counterfeiting and copying of valuable products.

4 cl, 8 dwg

C1
2 807 430
RU

RU
2 807 430
C1



RU 2807430 C1

RU 2807430 C1

Изобретение относится к способам защиты ценных изделий от подделки и может быть использовано для контроля их подлинности.

Известен способ создания защитной метки в виде символов, формирующих обозначение проверяемого изделия, и состоящих из наночастиц целлюлозы, а также наночастиц, проявляющих свойства поверхностного плазмонного резонанса (патент РФ 2753154С1, МПК G07D 7/00, дата приоритета 28.12.2020, дата публикации 12.08.2021). В качестве детектируемого информативного признака используется спектр гигантского комбинационного рассеяния. Использование только одного детектируемого признака делает эту защитную метку недостаточно надежной. Также результат детектирования может быть подделан в случае повторения производственного процесса злоумышленником.

Известен способ защиты от подделок и контроля подлинности ценных изделий, совпадающий с заявляемым техническим решением по наибольшему числу существенных признаков и принятый за прототип (патент РФ 2359328С2, МПК G07D 7/06, дата приоритета 28.12.2006, дата публикации 20.06.2009). При осуществлении способа на ценном изделии формируют пассивное защитное средство заданной структуры, в качестве материала которого используют частицы вещества (кремний или пористый кремний) наноразмерного уровня, по меньшей мере, трех разных размеров, при этом возможность контроля наличия и подлинности защитного средства обеспечивают методом анализа по оптическим эффектам (фотолюминесценция элементов защитной маркировки) в процессе внешнего воздействия на него зондирующего электромагнитного излучения (перестраиваемое по частоте и мощности лазерное излучение в ближнем инфракрасном и видимом оптическом диапазоне длин волн) и детектирования информативных признаков в оптическом отклике защитного средства на упомянутое внешнее воздействие.

Недостатком прототипа является недостаточная степень защиты изделия от подделки из-за возможности её повторения в связи с регулировкой размера кремниевых частиц временем их электрохимического травления.

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

Поставленная задача решается за счет достижения технического результата, заключающегося в повышении количества неповторяемых контролируемых признаков метки.

Данный технический результат достигается за счет проведения анализа оптического отклика последовательной фиксацией микрофотографии в геометрии темного поля, спектров рассеяния и комбинационного рассеяния, причем последнее, под действием когерентного излучения длиной волны ≈ 532 нм или ≈ 633 нм. Защитная метка изготавливается с помощью лазерно-индуцированного прямого переноса при облучении кремниевой пленки толщиной 30–100 нм с плотностью энергии в диапазоне 0,8–4,0 Дж/см². При этом в базу данных вносят информативные признаки защитной метки в виде микрофотографии, спектров рассеяния и комбинационного рассеяния, значения элементов матрицы положения и цветов наночастиц на микрофотографии, полученных с помощью алгоритма К-средних, относительных пространственных и хроматических координат, а также степени кристалличности наночастиц кремния. По совпадению полученных значений элементов матрицы, соответствующих микрофотографии, и относительных пространственных координат на ней, хроматических координат, соответствующих спектру рассеяния, степени кристалличности, соответствующей спектру комбинационного рассеяния, со значением таких информационных признаков

в базе данных, делают окончательное заключение о подлинности метки.

Для изготовления защитной метки используется лазер с длиной волны видимого или ближнего инфракрасного диапазона 500–1200 нм фемтосекундной длительности импульсов с импульсной мощностью 4–8 кВт, или наносекундной длительностью импульсов с импульсной мощностью 250–500 Вт.

Сущность изобретения поясняется фиг. 1–8, где на фиг. 1 показана структура защитной метки, изготовленной в соответствии с предлагаемым способом. Она включает в себя носитель (носителем может быть материал изделия, гибкая подложка, например, из полипропилена, или стекло) 1 и случайно расположенные на её поверхности кремниевые сферические наночастицы 2 с показателем преломления $n=3,6-4,2$, имеющие размеры $2R=70-550$ нм. На фиг. 2 представлены микрофотографии кремниевых наночастиц, расположенных на стеклянной (слева) и полипропиленовой (справа) подложках. На фиг. 3 показаны спектры комбинационного рассеяния аморфного (слева) и кристаллического (справа) кремния. На фиг. 4 проиллюстрирован алгоритм получения относительных пространственных координат из микрофотографии. Фиг. 5 показывает связь между спектром рассеяния наночастицы и соответствующих хроматических координат. Фиг. 6 поясняет процесс получения степени кристалличности из спектра комбинационного рассеяния. На фиг. 7 продемонстрирована работа алгоритма К-средних, в результате которой получаются значения элементов матрицы положений и цветов наночастиц на микрофотографии. На фиг. 8 показаны примеры защитных меток на стеклянной (слева) и полипропиленовой (справа) подложках, изготовленных в соответствии с предлагаемым способом.

Изготовление защитной метки происходит с помощью лазерно-индуцированного прямого переноса. Наночастицы, созданные в процессе абляции тонкой пленки аморфного кремния на прозрачной стеклянной подложке (донорной подложке), переносятся на поверхность принимающего носителя, расположенного под донорной, и формируют микромассив. Пространственное распределение наночастиц в полученных микромассивах отличается друг от друга из-за случайной природы процесса формирования наночастиц, вызванной нестабильностью лазерного излучения, фокусировкой лазерного луча, шероховатостью и неоднородностью пленки, малыми вибрациями и прочим.

Формирование информационных признаков защитной метки (с их последующим сохранением в базе данных) основано на следующих физических принципах.

При освещении электромагнитным излучением видимого оптического диапазона в кремниевых частицах возникает эффект рассеяния Ми (G. Mie, «Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen», Leipzig, Ann. Phys. 330, 377—445, 1908), возникают сильные токи смещения и, соответственно, осцилляция магнитного и электрического полей, в результате чего происходит переизлучение (рассеяние) света частицами. Поле рассеянного излучения в видимом диапазоне соответствует полям излучения электрических и магнитных диполей и квадрупольей. Спектральное положение дипольных и квадрупольных резонансов рассеяния Ми (наблюдаемый цвет) определяется диаметром наночастиц. На фиг. 2 показаны микрофотографии, полученные в геометрии темного поля на стеклянной (слева) и полипропиленовой (справа) подложках, где наночастицы кремния, формирующие микромассив и обладающие разными диаметрами в диапазоне от 70 до 550 нм, демонстрируют различные цвета при рассеянии света. Спектр рассеяния отдельной наночастицы регистрируется спектрометром, а цвет наночастиц и их расположение относительно друг друга фиксируется на микрофотографии с помощью ПЗС камеры.

Для каждой из наночастиц, составляющих защитную метку, определяется её фазовое состояние путём измерения спектра комбинационного рассеяния (неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества), возбуждаемого электромагнитным излучением с длиной волны ≈ 633 нм или ≈ 532 нм и регистрируемого спектрометром.

5 На фиг. 3 показаны спектры комбинационного рассеяния двух различных кремниевых наночастиц, соответствующие аморфному (слева) и кристаллическому (справа) фазовому состояниям.

Для последующей идентификации информационных признаков защитной метки их значения записываются в базу данных следующим образом:

10 - получение микрофотографии в геометрии темного поля области защитной метки, заранее определённой производителем в соответствии с идентификационным номером;
 - загрузка микрофотографии в средство детектирования, работающее по следующему алгоритму. Вначале находятся максимальные значения RGB из пикселей, составляющих микрофотографию. Пикселям, имеющим значение менее 20% от максимального значения
 15 RGB, присваивается новое значение RGB (0, 0, 0). Затем соседние пиксели объединяются в группы. Вычисляется координата центрального пикселя для каждой группы. Далее выбираются центры двух отдельных наночастиц (например, частицы А и Б на фиг. 4). После чего расстояние между ними задается единичным отрезком, а центральная точка этого отрезка – новым началом отсчета. Данный алгоритм, проиллюстрирован на фиг.
 20 4. На основании полученных данных вычисляются относительные пространственные координаты для каждой наночастицы (например, для частиц А-Д на фиг. 4), присутствующей на микрофотографии и записываются в базу данных вместе с микрофотографией;

- измерение спектров рассеяния Ми отдельных кремниевых наночастиц в выбранном
 25 изготовителем микромассиве защитной метки;
 - загрузка спектров рассеяния Ми в средство детектирования, работающее по алгоритму, который преобразует спектры рассеяния Ми в хроматические координаты с помощью цветовой модели Международной комиссии по освещению 1931 (International
 Electrotechnical Commission. Multimedia Systems and Equipment - Colour Measurement and
 30 Management - Part 2-1: Colour Management - DefaultRGB colour space - sRGB; Standard IEC; 61966-2- 1:1999. 1999.), как показано на фиг. 5. Запись полученных хроматических координат в базу данных;

- измерение спектров комбинационного рассеяния отдельных кремниевых наночастиц
 в диапазоне волновых чисел $350-650 \text{ см}^{-1}$ в выбранном изготовителем микромассиве
 35 защитной метки;

- загрузка спектров комбинационного рассеяния в средство детектирования, работающее по следующему алгоритму. Два спектра комбинационного рассеяния, соответствующих полностью аморфному (0% кристалличности) и кристаллическому (100% кристалличности) кремнию, задаются в качестве эталонных спектров. Далее все
 40 спектры нормируются на их максимумы интенсивности. После у загруженных спектров находится среднее значение интенсивности в диапазоне волновых чисел $540-650 \text{ см}^{-1}$, которое затем вычитается из самих спектров. Далее находятся коэффициенты аморфности, такие, что при умножении на них, эталонный аморфный спектр имеет минимальное среднеквадратичное отклонение от загруженных спектров на участке
 45 $350-490 \text{ см}^{-1}$. Затем находятся коэффициенты кристалличности такие, что при умножении на них, эталонный кристаллический спектр имеет минимальное среднеквадратичное отклонение от загруженных спектров в диапазоне волновых чисел $490-540 \text{ см}^{-1}$. После

полученные коэффициенты нормируются на единицу. В результате, для каждого загруженного спектра присваивается значение степени кристалличности, которое записывается в базу данных. Пример работы данного алгоритма проиллюстрирован на фиг. 6, где кристалличность наночастицы составляет $78\pm 5\%$.

5 - загрузка микрофотографии в средство детектирования, работающее по алгоритму, основанному на методе кластеризации K-средних, как показано на фиг. 7. В результате работы алгоритма микрофотография преобразуется в матрицу размером 1000×2000 , учитывающую положения и цвета наночастиц на микрофотографии, с числами от 0 до 3, представляющими цвет. Полученная матрица записывается в базу данных вместе с соответствующей микрофотографией.

10 В процессе приёмки ценного изделия пользователь проводит контроль информационных признаков защитной метки, сравнивая их значения со значениями из базы данных производителя, следующим образом:

- визуальное обнаружение присутствия защитной метки на поверхности изделия (например, с помощью макрообъектива для камеры мобильного телефона);

15 - определение содержания метки, присвоенного производителем товару, при помощи оптического микроскопа;

- получение микрофотографии в геометрии темного поля области защитной метки, заранее определённой производителем в соответствии с идентификационным номером;

20 - загрузка микрофотографии в средство детектирования, работающее по следующему алгоритму. Сперва загруженная микрофотография выравнивается (подстройка масштаба и ориентации микрофотографии) относительно микрофотографии из базы данных.

После чего вычисляются относительные пространственные координаты для загруженной микрофотографии аналогично алгоритму, использованному при записи в базу данных.

25 Полученные значения сравниваются с данными из базы, и в случае несовпадения делается заключение о подделке изделия;

- получение спектров рассеяния отдельных кремниевых наночастиц в выбранном изготовителем микромассиве защитной метки;

30 - загрузка спектров рассеяния в средство детектирования, преобразующее спектры в хроматические координаты. Полученные хроматические координаты из загруженных спектров сравниваются с данными из базы. После чего в случае несовпадения делается заключение о подделке изделия;

- получение спектров комбинационного рассеяния отдельных кремниевых наночастиц в выбранном изготовителем микромассиве защитной метки;

35 - загрузка спектров комбинационного рассеяния в средство детектирования, определяющее на основе спектров соответствующую степень кристалличности.

Полученные значения из загруженных спектров сравниваются с данными из базы. После чего в случае несовпадения делается заключение о подделке изделия;

40 - загрузка микрофотографии в средство детектирования, работающее по следующему алгоритму. Сперва загруженная микрофотография выравнивается (подстройка масштаба и ориентации микрофотографии) относительно микрофотографии из базы данных.

После чего вычисляются элементы матрицы положений и цветов для загруженной микрофотографии по алгоритму, основанному на методе кластеризации K-средних.

Полученные данные сравниваются с данными, хранимыми в базе.

45 - на основании сравнения всех полученных информационных признаков с базой данных делается заключение о подлинности изделия.

В качестве примера для реализации предлагаемого способа изготовлена защитная метка в виде символов «Р» и «О» (фиг. 8), состоящих из наночастиц кремния размером

100–550 нм, полученных на стеклянной и полипропиленовой подложках (носителях), соответственно, с помощью фемтосекундного лазерно-индуцированного прямого переноса. Для изготовления защитной метки используется коммерческая фемтосекундная лазерная система PHAROS генерирующая лазерные импульсы с центральной длиной волны 1030 нм, длительностью импульса 200 фс и частотой повторения 1 Гц. Для плёнок аморфного кремния толщиной 30–100 нм пороговая плотность энергии лазерного излучения, определенная эмпирическим путём, составляет 3–4 Дж/см². Использование лазерно-индуцированного прямого переноса позволяет создавать физически неповторимый микромассив, состоящий из сферических резонансных наночастиц кремния, причём после каждого лазерного импульса генерируются десятки наночастиц. Для изготовления защитной метки также можно использовать наносекундные лазеры. Например, защитная метка изготавливается с помощью технологического лазерного комплекса МиниМаркер 2, с длиной волны лазера 1064 нм, средней выходной мощностью лазера 20 Вт, регулируемые параметрами частоты повторения (1,6–100 кГц) и длительности импульса (4–100 нс). Плотность энергии лазерного излучения в данном случае составляет 0,8–1,2 Дж/см², частота повторений 20 кГц, длительность импульса 30 нс. Формирование информационных признаков защитной метки выполняется следующим образом. Для получения микрофотографий микромассивов в геометрии темного поля защитная метка освещается неполяризованным широкополосным излучением галогенной лампы (HL-2000-FHSA) под углом 65–75 градусов от нормали к поверхности, сфокусированным с помощью объектива Mitutoyo M Plan Apo 10x с числовой апертурой $NA = 0,26$. Микромассивы фотографируются камерой Canon 500d с объективом Canon EF 75-300mm и высокоапертурным объективом (Mitutoyo M Plan Apo NIR HR 100x, числовая апертура $NA = 0,70$). Спектры рассеяния наночастиц кремния измеряются с использованием ранее описанной оптической системы в геометрии темного поля и регистрируются спектрометром Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 с дифракционной решеткой 150 штрихов/мм при времени экспозиции 0,1–1,0 с. Спектры комбинационного рассеяния света регистрируются при освещении наночастиц лазером Torus 532 (Laser Quantum) с длиной волны 532 нм и выходной мощностью лазера около 8 мВт, излучение которого фокусируется объективом Mitutoyo M Plan Apo NIR HR 100x с числовой апертурой $NA = 0,70$, спектрометром Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 с дифракционной решеткой 1800 штрихов/мм и временем экспозиции равным 30–60 с. Измеренные спектры и полученные микрофотографии загружаются в средство детектирования, в котором определяются матрицы положения и цветов наночастиц на микрофотографии, относительные пространственные и хроматические координаты, степени кристалличности наночастиц кремния, и записываются в базу данных. Защитная метка доставляется конечному пользователю, где происходит проверка подлинности защитной метки путём сравнения полученных пользователем информационных признаков с базой данных.

Таким образом, заявляемое изобретение решает задачу повышения уровня защиты от подделки и копирования защитной метки.

(57) Формула изобретения

1. Способ формирования метки для защиты от подделки ценных изделий, при котором на ценном изделии формируют пассивную защитную метку, в качестве материала пассивной защитной метки используют полученные из кремниевой пленки частицы

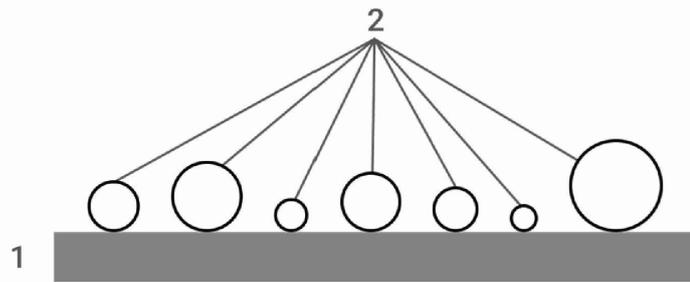
кремния наноразмерного уровня, при этом возможность контроля наличия и подлинности защитной метки обеспечивают методом анализа оптического отклика в процессе внешнего воздействия на нее зондирующего электромагнитного излучения видимого оптического диапазона и детектирования информативных признаков защитной метки в ее оптическом отклике на упомянутое внешнее воздействие с последующей записью в базу данных, отличающийся тем, что защитную метку изготавливают прямым лазерно-индуцированным переносом при облучении кремниевой пленки толщиной 30-100 нм с плотностью энергии в диапазоне 0,8-4,0 Дж/см², в базу данных вносят информативные признаки защитной метки в виде микрофотографии, спектров рассеяния и комбинационного рассеяния, значения элементов матрицы положения и цветов наночастиц на микрофотографии, полученных с помощью алгоритма К-средних, относительных пространственных и хроматических координат, а также степени кристалличности наночастиц кремния, анализ оптического отклика проводят последовательной фиксацией микрофотографии защитной метки на изделии в геометрии темного поля, спектров рассеяния и комбинационного рассеяния, причем последнее под действием когерентного излучения длиной волны ≈ 532 нм или ≈ 633 нм.

2. Способ формирования метки для защиты от подделки ценных изделий по п. 1, отличающийся тем, что для изготовления защитной метки используют лазер с длиной волны видимого или ближнего инфракрасного диапазона 500-1200 нм фемтосекундной длительности импульсов с импульсной мощностью 4-8 кВт или наносекундной длительностью импульсов с импульсной мощностью 250-500 Вт.

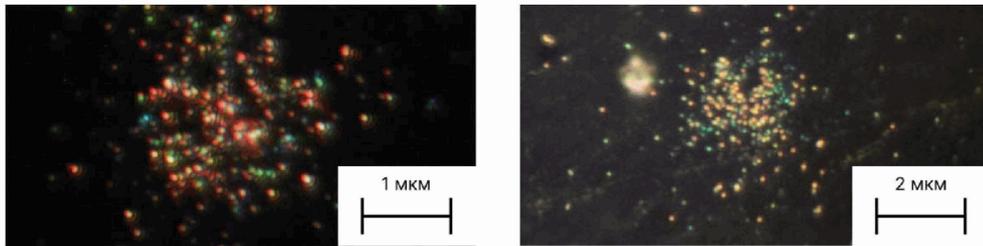
3. Способ формирования метки для защиты от подделки ценных изделий по п. 1, отличающийся тем, что получение относительных пространственных координат наночастиц из микрофотографии производят путем группировки соседних пикселей микрофотографии, имеющих значения RGB, отличные от (0, 0, 0), выбора центров двух отдельных групп, присвоения расстояния между ними равным единице, установки начала координат по середине между выбранными группами и последующего вычисления относительных пространственных координат наночастиц на основе полученной системы отсчета.

4. Способ формирования метки для защиты от подделки ценных изделий по п. 1, отличающийся тем, что для получения значения степени кристалличности спектров комбинационного рассеяния вычисляют коэффициенты аморфности и кристалличности полученных спектров путём их сравнения с эталонными спектрами комбинационного рассеяния, соответствующих полностью аморфному и кристаллическому кремнию, и их последующей нормировки на единицу.

1

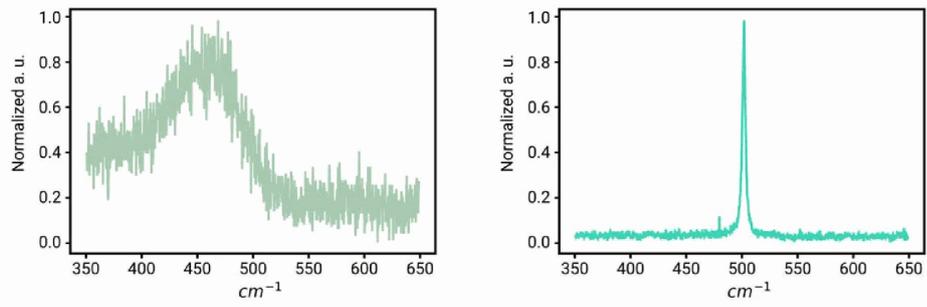


ФИГ. 1

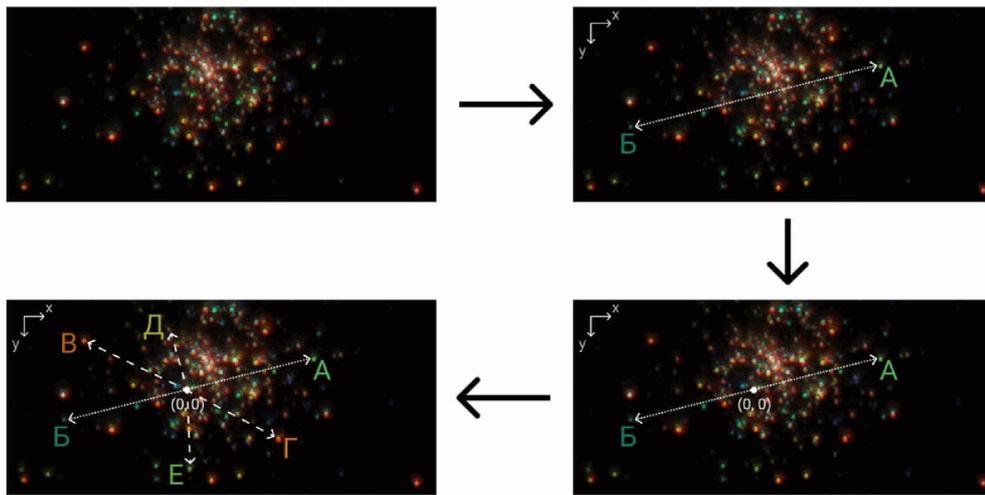


ФИГ. 2

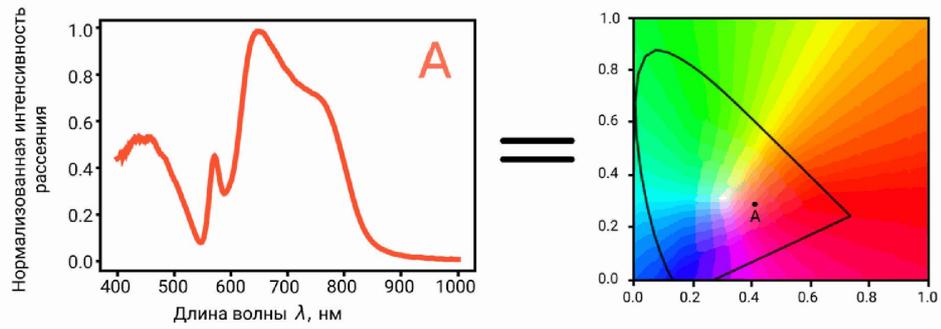
2



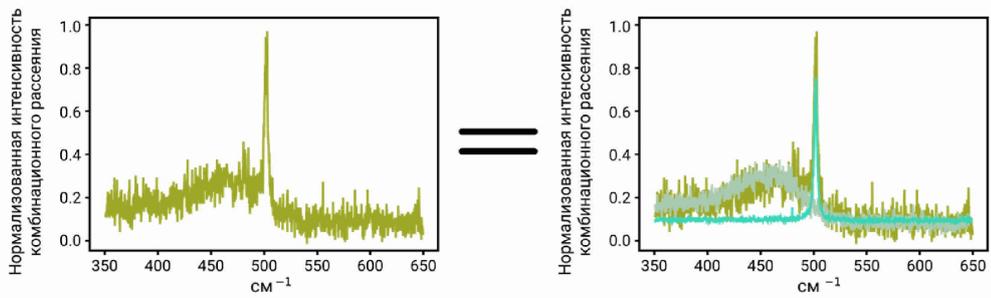
ФИГ. 3



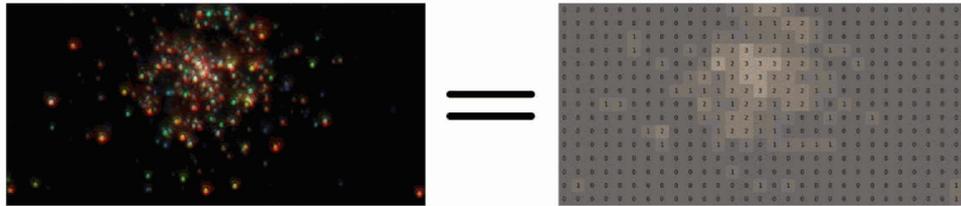
ФИГ. 4



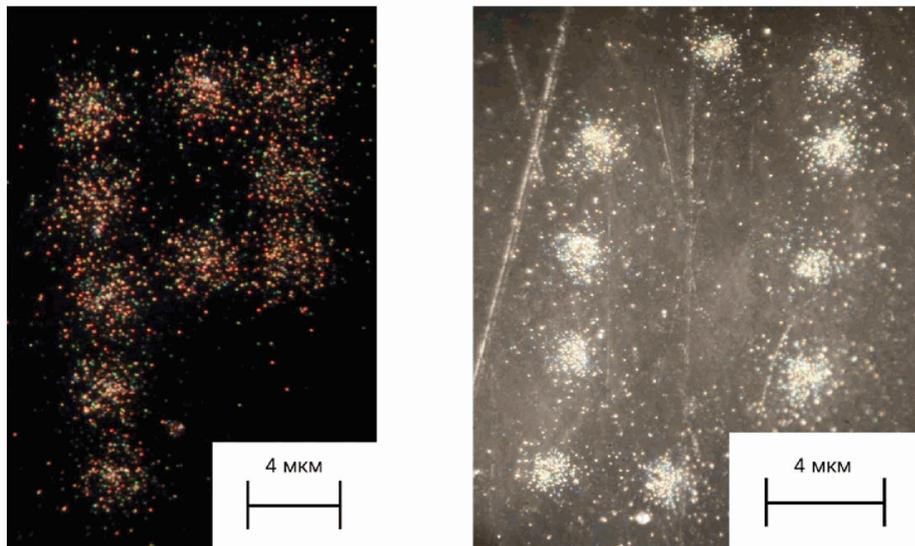
ФИГ. 5



ФИГ. 6



ФИГ. 7



ФИГ. 8