

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Juni 2019 (20.06.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/115636 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
B42D 25/405 (2014.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/084608

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2018 (12.12.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2017 130 027.9
14. Dezember 2017 (14.12.2017) DE

(71) Anmelder: **KM INNOPAT GMBH** [DE/DE]; Wester-
bergstraße 12, c/o Warnecke & Böhm GmbH, 83727
Schliersee (DE).

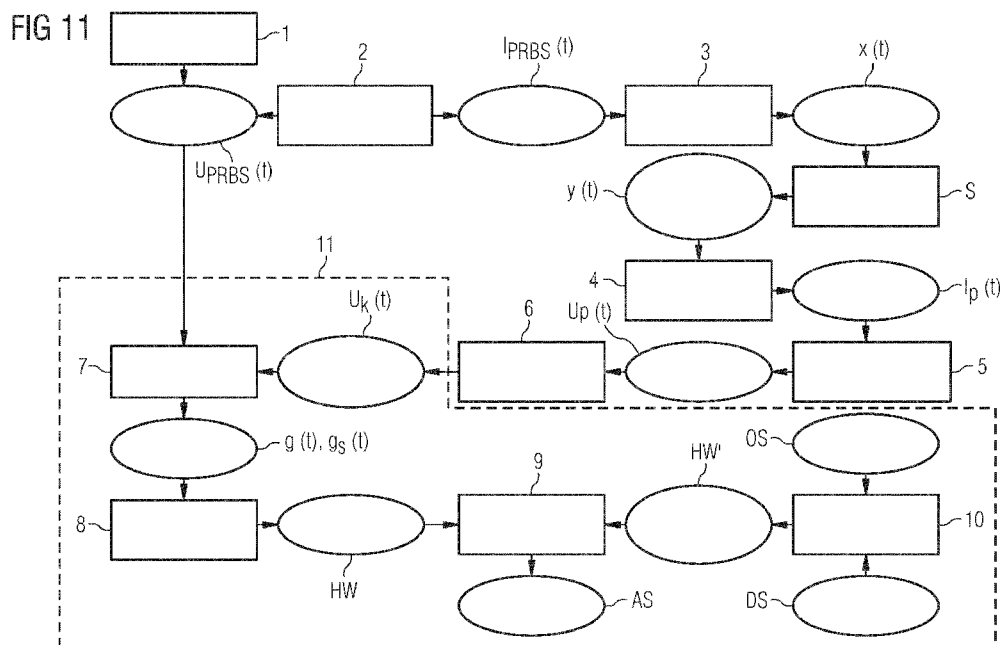
(72) **Erfinder:** **UNTHAN, Kristin**; Kirchheimbolander Straße
13 A, 67295 Bolanden (DE). **GROSSE, Andreas**; Kühlen-
berg 45, 58644 Iserlohn (DE). **MOLLENHAUER, Dirk**;
Dütschenhofer Wald 64 a, 45257 Essen (DE).

(74) **Anwalt:** **BECKORD & NIEDLICH PATENTANWÄL-
TE PARTG MBB**; Marktplatz 17, 83607 Holzkirchen
(DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING A SECURITY MARKER SUBSTANCE AND METHOD FOR AUTHENTICATING AND
FOR AUTHENTICATING AN OBJECT AND AUTHENTICATION SYSTEM

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES SICHERHEITSMARKERSTOFFS SOWIE VERFAHREN ZUR
AUTHENTIFIZIERUNG UND ZUR AUTHENTIFIKATION EINES OBJEKTS UND AUTHENTIFIKATIONSSYSTEM



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a security marker (S, S_1, S_2, S_3), wherein at least one luminescent substance (L_1, L_2), preferably a phosphorescence function ($f_1(t), f_2(t), f_3(t), f_4(t), f_5(t), g(t)$) of the luminescent substance (L_1, L_2), is individually irreproducibly modified. The invention also relates to a security marker substance (S, S_1, S_2, S_3) comprising at least one individually modified luminescent substance (L_1, L_2) of said type, and an object (O) having a marking (M) with a security marker substance (S, S_1, S_2).

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

S₃) of said type. The invention further relates to methods for authenticating and for authenticating an object (O) and authentication system (20) for authenticating an object (O).

(57) **Zusammenfassung:** Es wird ein Verfahren zum Herstellen eines Sicherheitsmarkerstoffs (S, S₁, S₂, S₃) beschrieben, wobei zumindest ein Lumineszenzstoff (L₁, L₂), vorzugsweise eine Nachleuchtfunktion (f₁(t), f₂(t), f₃(t), f₄(t), f₅(t), g(t)) des Lumineszenzstoffs (L₁, L₂), individuell irreproduzierbar modifiziert wird. Außerdem werden ein Sicherheitsmarkerstoff (S, S₁, S₂, S₃), umfassend zumindest einen solchen individuell modifizierten Lumineszenzstoff (L₁, L₂), sowie ein Objekt (O) mit einer Markierung (M) mit einem solchen Sicherheitsmarkerstoff (S, S₁, S₂, S₃) beschrieben. Weiterhin werden Verfahren zur Authentifizierung und zur Authentifikation eines Objekts (O) und ein Authentifikationssystem (20) zur Authentifikation eines Objekts (O) beschrieben.

Verfahren zum Herstellen eines Sicherheitsmarkerstoffs sowie Verfahren zur Authentifizierung und zur Authentifikation eines Objekts und Authentifikationssystem

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Sicherheitsmarkerstoffs sowie einen entsprechenden Sicherheitsmarkerstoff und ein Objekt mit einer Markierung mit einem solchen Sicherheitsmarkerstoff. Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Authentifizierung und zur Authentifikation eines Objekts sowie ein Authentifikationssystem zur Authentifikation eines Objekts.

10

Mit Hilfe von Sicherheitsmarkern kann die Authentizität, d. h. die Echtheit und/oder Abstammung aus einer vertrauenswürdigen Quelle, verschiedener Objekte sichergestellt werden. Dies ist inzwischen bei einer Vielzahl von Objekten der Fall, wie beispielsweise Geldscheinen, Ausweisdokumenten, Eintritts- bzw. Zutrittskarten etc., oder anderen Ob-
15 jekten von Wert oder bei denen es wichtig ist, dass es sich um ein Originalprodukt handelt, wie technische und medizinische Geräte und Güter, insbesondere Medikamente, Ersatzteile, Textilien, Lebensmittel etc. Unter anderem werden hierfür schon seit einigen Jahren lumineszierende Sicherheitsmarker eingesetzt, indem diese direkt in das Objekt oder in eine Beschichtung, eine Farbe oder einen Lack eingebracht und auf das Objekt
20 oder ein Etikett am Objekt (ggf. in einem bestimmten Muster) aufgebracht werden. Für eine Authentifikation, d. h. eine Prüfung der Echtheit, eines Objekts wird dann zumindest ein Teil des Objekts, in dem oder an dem sich der Sicherheitsmarker befinden sollte, mit einem Anregungssignal, meist mit Licht im UV-Bereich oder im sichtbaren Bereich, bestrahlt und dann das vom Lumineszenzstoff erzeugte Antwortsignal erfasst und analysiert.

25

Beim Einsatz von lumineszierenden Sicherheitsmerkmalen gibt es verschiedene Sicherheitsstufen. Bei vielen Verfahren wird einfach nur detektiert, ob überhaupt ein Antwortsignal in einem bestimmten Frequenzbereich generiert wird, wenn das Sicherheitsmerkmal mit dem Anregungssignal bestrahlt wird. Hierbei wird häufig auf die Unkenntnis der Existenz eines zunächst nicht sichtbaren Sicherheitsmarkers gesetzt, um die Sicherheit zu
30 erreichen. Ist bekannt, dass ein solcher Sicherheitsmarker vorliegt, können sachkundige Fälscher jedoch relativ gut feststellen, um was für einen Stoff es sich handelt, und diesen Stoff auch bei einer Fälschung einsetzen. Die Sicherheit kann zwar durch eine sehr genaue Vermessung des Emissionsspektrums des Sicherheitsmerkmals erhöht werden.
35 Während beispielsweise ein oberflächlicher Vergleich der Emissionsspektren eine Übereinstimmung zwischen Original und Fälschung noch anzeigen kann und damit das zu schützende Produkt fälschlich als echt angezeigt wird, könnte eine präzisere Messung

Unterschiede, beispielsweise in der spektralen Feinstruktur des Emissionsspektrums, zwischen Original und Fälschung offenbaren.

Ein weiteres Merkmal, welches zur Überprüfung genutzt werden kann, ist die Abklingzeit
5 der Lumineszenzemission. Hierzu wird ein pulsförmiges Anregungssignal ausgegeben
und dann geprüft, nach welcher Zeit das Antwortsignal um einen bestimmten Wert abge-
klungen ist. Dies erhöht den Schutz insbesondere gegenüber guten professionellen Fäl-
schern jedoch nur gering. Durch eine genaue spektrale Vermessung lässt sich nämlich
ein Lumineszenzstoff genau identifizieren. Wird ein Sicherheitsmarkerstoff verwendet, der
10 mehrere Lumineszenzstoffe enthält, so kann das erfasste Spektrum entfaltet werden und
es können so die einzelnen Bestandteile ermittelt werden. Für die meisten Lumineszenz-
stoffe sind dann die Abklingdauern aus der Literatur bekannt. Somit wird die Fälschungs-
sicherheit des Sicherheitsmerkmals durch eine zusätzliche Messung der Nachleuchtdauer
nicht verbessert.

15 In der DE 10 2004 016 249 A1 wird daher vorgeschlagen, die Abklingzeiten messbar und
reproduzierbar zu verändern. Dies erfolgt dort auf zweierlei Weise, nämlich zum einen
durch Variation der chemischen Struktur und zum anderen durch Zusatz einer zweiten
Substanz. Die dort betrachteten Materialien beschränken sich daher auf organische, me-
20 tall-organische Verbindungen, Metallsalze oder Komplexbildner von Seltenerdionen. Die
durch die Zusätze veränderte Umgebung der organischen Lumineszenzmaterialien äußert
sich unter anderem in einer veränderten Abklingdauer der Emission. Ebenfalls ist der Zu-
satz von Löschmolekülen erwähnt, welche die Lumineszenzabklingdauer verringern. Eine
Veränderung des Lumineszenzstoffes selbst ist hier nicht erwähnt. Zudem besteht auch
25 hier das Problem, dass die Abklingzeiten reproduzierbar verändert werden, d. h. sobald
bekannt ist, durch welche Variation der chemischen Struktur oder durch welchen Zusatz
von weiteren Substanzen die Abklingzeit geändert wurde, könnte entsprechend von ei-
nem Fälscher ein solcher Markerstoff reproduziert werden.

30 Weiterhin wird in der WO 2017/085294 A1 vorgeschlagen, ein Material mit einem Marker
zur Authentifizierung und Sortierung des Materials einzusetzen, wobei als Marker ein mo-
difizierter Leuchtstoff verwendet wird. Bei der Modifizierung geht es darum, eine Nach-
leuchtzeit des Leuchtstoffs zu verändern, indem die Abklingkonstante des Leuchtstoffs
nach dessen primärer Herstellung, beispielsweise durch Erhitzen oder Bestrahlen des
35 Leuchtstoffs oder Veränderung der Größe und oder Form des Leuchtstoffs modifiziert
wird. Da die Herstellung der Leuchtstoffe erfolgen soll, um damit später Materialsorten

sortieren zu können, insbesondere Kunststoffe in einem Recyclingprozess, ist es klar, dass die Leuchtstoffe auch in größeren Mengen reproduzierbar herstellbar sein müssen. Dementsprechend erfolgt beispielsweise eine Veränderung der Größe und/oder Form des Leuchtstoffs durch Mahlen und anschließendes Sieben des Mahlguts in Fraktionen unterschiedlicher Partikelgröße, denen dann jeweils eine bestimmte Abklingkonstante zugeordnet werden kann. Diese Abklingkonstanten müssen, zum Zwecke der Markierung verschiedener Kunststoffsorten im Recycling-Betrieb, hochpräzise einstellbar und langfristig reproduzierbar sein. Dementsprechend besteht auch hier die Gefahr, dass Fälscher einen solchen Marker reproduzieren, sobald ihnen die Vorgehensweise zur Erzeugung des Leuchtstoffs bekannt ist.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Herstellen eines Sicherheitsmarkerstoffs mit einem Lumineszenzstoff sowie einen entsprechenden Sicherheitsmarkerstoff und ein Objekt, welches mit Hilfe eines solchen Sicherheitsmarkerstoffs markiert ist, sowie geeignete Verfahren zur Authentifizierung und Authentifikation und ein Authentifikationssystem zur Authentifikation eines entsprechend markierten Objekts zur Verfügung zu stellen, welches die Sicherheit noch weiter erhöht.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zum Herstellen eines Sicherheitsmarkerstoffs nach Anspruch 1, einen Sicherheitsmarkerstoff nach Anspruch 7, ein Objekt nach Anspruch 8, durch Verfahren zur Authentifizierung und Authentifikation eines Objekts nach den Ansprüchen 9 und 10, insbesondere durch ein Verfahren zur Bestimmung eines zeitlichen Antwortverhaltens lumineszierender Materialien, sowie durch ein Authentifikationssystem nach Anspruch 16 gelöst.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Herstellen eines Sicherheitsmarkerstoffs wird zumindest ein Lumineszenzstoff, vorzugsweise die Nachleuchtfunktion dieses Lumineszenzstoffs, gezielt bzw. bewusst individuell irreproduzierbar modifiziert.

Ein Lumineszenzstoff kann dabei ein beliebiger lumineszierender Stoff bzw. Lumineszenzleuchtstoff, oder auch eine Kombination (Mischung) von Lumineszenzleuchtstoffen sein, wobei es sich sowohl um einen fluoreszierenden als auch um einen phosphoreszierenden Stoff handeln kann. Insbesondere kann es sich hierbei um einen Lichtkonversionsstoff bzw. Lichtkonversionsleuchtstoff handeln, welcher mit dem Licht eines bestimmten Frequenzbereichs bestrahlt wird und ein Licht in einem anderen Frequenzbereich wieder abgibt. Unter „Nachleuchtfunktion“ (oder auch „Lebensdauerverteilung“) ist das

zeitliche Abklingverhalten zu verstehen, d. h. die relative Signalstärke des Antwortsignals des Lumineszenzstoffs bzw. des Sicherheitsmarkerstoffs mit dem Lumineszenzstoff in Abhängigkeit von der Zeit ab dem Abschaltzeitpunkt eines Anregungssignals, mit dem der betreffende Lumineszenzstoff bzw. Sicherheitsmarkerstoff angeregt wurde. Zusätzlich
5 kann die Nachleuchtfunktion eventuell auch von der Anregungswellenlänge und/oder der abgestrahlten Wellenlänge abhängen (wie es z. B. in der Time-resolved-emission-spectroscopy – TRES genutzt wird).

„Irreproduzierbar“ ist hierbei so zu verstehen, dass ein solcher Stoff nicht geplant bzw.
10 gezielt wieder reproduzierbar ist, sondern allenfalls durch Zufall wieder ein sehr ähnlicher Lumineszenzstoff erhalten werden könnte. Auf diese Weise wird also der Lumineszenzstoff tatsächlich „individualisiert“ und bekommt einen einzigartigen Fingerabdruck. Da der „Schädigungsparameterraum“ eine Vielzahl von nicht dokumentierten Dimensionen umfassen kann (wie Temperatur, Atmosphäre, Zeit, Beleuchtungsstärke, mechanische Einwirkung, ...) ist jedoch eine zufällige Reproduktion extrem unwahrscheinlich. D. h. die
15 Wahrscheinlichkeit, dass ein zweiter Lumineszenzstoff mit entsprechenden Parametern, d. h. welcher letztlich bei einer Bestrahlung mit einem bestimmten Anregungssignal ein nicht vom Originalstoff unterscheidbares Antwortsignal (einschließlich dessen Nachleuchtfunktion) abgibt, ist dann äußerst gering bzw. strebt gegen null.

20 Dadurch, dass hier ein Verfahren eingesetzt wird, bei dem der Lumineszenzstoff nicht in gleicher Weise reproduzierbar ist, können Fälscher nur dann eine Fälschung entsprechend dem Originalprodukt mit Hilfe eines Lumineszenzstoffs markieren, wenn sie auch im Besitz des individualisierten Original-Lumineszenzstoffs sind.

25 Ein entsprechender Sicherheitsmarkerstoff umfasst zumindest einen solchen individuell irreproduzierbar modifizierten Lumineszenzstoff (im Folgenden auch „individualisierter Lumineszenzstoff“ genannt). Vorzugsweise weist dieser eine individuell irreproduzierbar modifizierte Nachleuchtfunktion auf.

30 Der Sicherheitsmarkerstoff kann im einfachsten Fall nur aus diesem individualisierten Lumineszenzstoff bzw. aus einem Gemisch solcher individualisierter Lumineszenzstoffe bestehen. Er kann aber auch, wie später noch erläutert wird, in einen Trägerstoff eingebracht werden, beispielsweise eine Paste oder Flüssigkeit, die dann gegebenenfalls
35 wiederum weiterverarbeitet werden kann.

Ein erfindungsgemäßes Objekt, beispielsweise ein beliebiges Bauteil, ein Ersatzteil, Medikament oder ein Dokument wie Geld, Scheckkarten oder Zugangskarten etc., ist mit einer Markierung mit einem entsprechenden Sicherheitsmarkerstoff versehen. Durch eine erfindungsgemäße Verwendung eines irreproduzierbar individualisierten Lumineszenzstoffs als Sicherheitsmarkerstoff oder in einem Sicherheitsmarkerstoff und die Verwendung dieses Sicherheitsmarkerstoffs zur Authentifizierung von Objekten kann die Fälschungssicherheit erheblich erhöht werden.

Bei dem Sicherheitsmarkerstoff kann es sich bei einer bevorzugten Variante um einen Sicherheitsmarker-Beschichtungsstoff wie einen Lack, ein Farbmittel oder dergleichen handeln, der dann auf das Produkt vollständig oder bereichsweise, beispielsweise in einem Sicherheitsaufdruck, auf und/oder in das Objekt auf- bzw. eingebracht wird. Ebenso kann er auf ein Sicherheitsetikett oder dergleichen aufgedruckt werden, welches dann so mit dem Produkt verbunden wird, dass es nicht zerstörungsfrei wieder entfernt werden kann. Alternativ oder zusätzlich ist es auch möglich, einen Sicherheitsmarkerstoff bzw. Lumineszenzstoff direkt in das Baumaterial für das Objekt einzubringen, beispielsweise in einen Kunststoff zur Herstellung des Objekts in einem Spritzgießverfahren, durch Extrudieren oder in einem additiven Fertigungsverfahren etc. Des Weiteren lassen sich auch Flüssigkeiten mit Hilfe von individualisierten Lumineszenzstoffen markieren, indem diese in die Flüssigkeit eingebracht werden. Es können auch mehrere Markierungen mit unterschiedlichen Sicherheitsmarkerstoffen an einem Objekt genutzt werden, um die Sicherheit noch weiter zu erhöhen.

Bei einem Verfahren zur Authentifizierung, d. h. zur Bezeugung der Echtheit, eines Objekts, wird auf und/oder in dem Objekt eine Markierung angeordnet, welche einen erfindungsgemäßen Sicherheitsmarkerstoff umfasst. Im weitesten Sinne kann eine solche Markierung durch den Sicherheitsmarkerstoff selber gegeben sein, der beispielsweise im Material, aus dem das Objekt oder ein Teil des Objekts besteht, eingebracht ist. Der Sicherheitsmarkerstoff kann aber auch in beliebiger anderer Weise mit dem Objekt verbunden sein. Z. B. kann eine Markierung durch eine vollflächige oder teilweise Beschichtung des Objekts, beispielsweise durch Lackierung, mit einem solchen Sicherheitsmarkerstoff erfolgen. Weiterhin kann mit einem Sicherheitsmarkerstoff auch ein Sicherheitscode oder dergleichen auf das Objekt aufgedruckt sein oder andere sichtbare Markierungen, wie beispielsweise die Marke, eine Typenbezeichnung etc., die dann zusätzlich als Sicherheitsmarkierung für eine Authentifizierung genutzt werden. Durch eine erfindungsgemäße Verwendung eines irreproduzierbar individualisierten Lumineszenzstoffs als Sicherheits-

markerstoff oder in einem Sicherheitsmarkerstoff sowie durch die Verwendung dieses irreproduzierbar individualisierten Sicherheitsmarkerstoffs bzw. Lumineszenzstoffs zur Authentifizierung von Objekten, kann die Fälschungssicherheit erheblich erhöht werden.

- 5 Bei einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Authentifikation, d. h. zur Prüfung der Echtheit, eines solchen Objekts, wird ein auf oder in dem Objekt angeordneter (irreproduzierbar individualisierter) Sicherheitsmarkerstoff mit einem Anregungssignal, beispielsweise einem Impuls, bestrahlt und der irreproduzierbar individualisierte Lumineszenzstoff somit angeregt und ein dadurch erzeugtes Antwortsignal bzw. die Impulsantwort erfasst und
10 analysiert.

Dementsprechend weist ein erfindungsgemäßes Authentifikationssystem zur Authentifikation eines Objekts anhand eines auf und/oder in dem Objekt angeordneten Sicherheitsmarkerstoffs, welcher wie oben beschrieben einen individualisierten Lumineszenzstoff
15 oder eine Mischung solcher Lumineszenzstoffe aufweist, zumindest folgende Komponenten auf:

Eine Anregungssignal-Sendeeinrichtung, beispielsweise in Form einer Strahlungsquelle, vorzugsweise Lichtquelle (vorzugsweise einer LED, einer OLED, einem Halbleiterlaser,
20 insbesondere einer Laserdiode, oder dergleichen) mit einer geeigneten Ansteuereinheit, zur Bestrahlung des Sicherheitsmarkerstoffs (worunter auch eine Bestrahlung nur eines Teils des Sicherheitsmarkerstoffs zu verstehen ist) mit einem Anregungssignal.

Eine Antwortsignal-Empfangseinrichtung zur Erfassung eines Antwortsignals. Hierbei
25 kann es sich beispielsweise um einen oder mehrere Strahlungsdetektor(en), vorzugsweise eine oder mehrere Photodiod(en), Phototransistor(en) oder Photodetektor(en) mit einer zugehörigen Ausleseelektronik handeln.

Eine Analyseeinrichtung zur Analyse des Antwortsignals, um dann festzustellen, ob die
30 mittels des Anregungssignals im Sicherheitsmarkerstoff erzeugte Lumineszenz die passenden Charakteristika zeigt.

Da dieses Authentifikationssystem bei vielen Anwendungen leicht handhabbar sein sollte, beispielsweise zur Prüfung von Geldscheinen in Banken oder Geschäften oder an einer
35 Eingangskontrolle eines Sicherheitsbereichs oder bei einer Produktanlieferung, sind vorzugsweise die Anregungssignal-Sendeeinrichtung und Antwortsignal-Empfangs-

einrichtung in einer Scannereinheit gemeinsam mit einem optischen System integriert, das so aufgebaut ist, dass Strahlung von der Anregungssignal-Sendeeinrichtung auf das Objekt bzw. den Sicherheitsmarkerstoff geleitet wird und das Antwortsignal von dort wieder an die Antwortsignal-Empfangseinrichtung geleitet wird.

5

Wie später noch erläutert wird, bietet sich hier ein optisches System mit mindestens einem Reflektor oder einer Linse, bevorzugt einer TIR-Linse (TIR = totale interne Reflektion; total internal reflection), an, an die beispielsweise zumindest eine Lichtquelle (wenn nicht speziell erwähnt, wird im Folgenden ohne Beschränkung der Allgemeinheit einfach die Lichtquelle als LED bezeichnet, tatsächlich kann die Lichtquelle auch in anderer Weise aufgebaut sein und/oder aus mehreren Teil-Lichtquellen bestehen) und zumindest ein Photodetektor, wie eine Photodiode oder dergleichen, so gekoppelt sind, dass das Anregungssignal-Licht auf das Objektfeld und das Antwortsignal-Licht von dort auf den Photodetektor gelangt. Vorzugsweise weist die Scannereinheit, beispielsweise in der TIR-Linse integriert, ein geeignetes Abschirmmittel, wie eine Trennwand, einen dichroitischen Strahlteiler oder dergleichen, auf, um den Photodetektor von dem direkten Signal der LED abzuschirmen. Die Ansteuereinheit, die Ausleseelektronik und auch die Analyseeinrichtung könnten ebenfalls mit in eine solche Scannereinheit integriert sein. Hierzu wird später noch ein Ausführungsbeispiel gegeben.

20

Ein solches Authentifikationssystem bzw. eine solche Scannereinheit können vorzugsweise auch als portables Gerät ausgebildet sein.

Die Analyseeinrichtung kann dabei auch ganz oder teilweise in Form von Software realisiert sein. Eine weitgehend softwaremäßige Realisierung hat den Vorteil, dass vorhandene Analyseeinrichtungen auf einfache Weise durch ein Software-Update modifiziert werden können, sofern zur weiteren Erhöhung der Sicherheit die Analyseverfahren geändert werden.

25

Weitere, besonders vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen sowie der nachfolgenden Beschreibung, wobei die unabhängigen Ansprüche einer Anspruchskategorie auch analog zu den abhängigen Ansprüchen und Ausführungsbeispielen bzw. Beschreibungsteilen einer anderen Anspruchskategorie weitergebildet sein können und insbesondere auch einzelne Merkmale verschiedener Ausführungsbeispiele bzw. Varianten zu neuen Ausführungsbeispielen bzw. Varianten kombiniert werden können.

30

35

Wie erwähnt, wird vorzugsweise die Nachleuchtfunktion des Lumineszenzstoffs gezielt bzw. bewusst individuell irreproduzierbar modifiziert. Diese Modifikation erfolgt vorzugsweise so, dass sich ein individualisierter Lumineszenzstoff bzw. Sicherheitsmarkerstoff spektral quasi nicht von seinem nicht-modifizierten Ausgangsmaterial, d. h. dem Lumineszenzstoff bzw. Sicherheitsmarkerstoff vor der Modifikation, unterscheidet. Somit können potenzielle Fälscher nicht bereits anhand des Spektrums die Modifikation ersehen und daraus Rückschlüsse auf die Modifikation erkennen. Diese Vorgehensweise eröffnet die Möglichkeit, die Nachleuchtfunktion eines Sicherheitsmarkerstoffs nichtredundant neben den spektralen Parametern oder weiteren Parametern als Sicherheitsmerkmal einzusetzen.

Bevorzugte Leuchtstoffe sind, aufgrund der Vielfalt an, durch leichte Modifikationen der Zusammensetzung der Wirtsgitter erreichbaren, verschiedenen Emissionsspektren, Europium 2+ aktivierte Leuchtstoffe. Diese Leuchtstoffe sind aus dem Einsatz in Konversions-LEDs gut bekannt und kommerziell verfügbar. Die Leuchtstoffklasse mit der größten bekannten Anzahl an verfügbaren verschiedenen Emissionsspektren stellen hier die mit Europium 2+ aktivierten Orthosilikate mit der allgemeinen Summenformel $ME_1xME_2ySiO_4:Eu^{2+}$ (ME1 und ME2 sind Alkali- bzw. Erdalkali-Metalle mit $x+y=2$) dar.

Orthosilikate sind verschiedenen Alterungsmechanismen gegenüber anfällig und damit gut zur irreproduzierbaren Modifikation geeignet. Nitridische, Europium 2+ aktivierte, Leuchtstoffe, beispielhaft Silizium-Nitride der Summenformel $Ba_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ oder $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$, allgemein $ME_1xME_2ySi_5N_8:Eu^{2+}$ (ME1, ME2 Alkali- bzw. Erdalkali-Metalle, $x+y=2$), sind ebenfalls mit einer Vielzahl verschiedener Emissionsspektren bekannt und sind ebenfalls verschiedenen Alterungsmechanismen gegenüber anfällig. Hierbei handelt es sich durchaus um andere Alterungsmechanismen als die vorangegangenen beschriebenen Silikatleuchtstoffe, wodurch sich in besonders vorteilhafter Weise eine irreproduzierbare Modifikation einer Mischung erreichen lässt.

Weiter bekannt sind Oxy-Nitridische Leuchtstoffe der allgemeinen Summenformel $ME_1xME_2(1+y)Si_{(1-y)}N_{(3-y)}O_y:Eu^{2+}$, Aluminium-Silizium Nitride der Summenformel $ME_1AlSiN_3:Eu^{2+}$.

Neben Europium-aktivierten Leuchtstoffen sind ferner eine Reihe anderer Aktivatoratome, die in entsprechenden Wirtsgittern als Leuchtstoff-Ion funktionieren, bekannt. Der meist

verbreitete LED-Leuchtstoff stellt das Cer 3+ dotierte Yttrium-Aluminium-Granat (YAG:Ce) dar. Die besondere Stabilität gegen Alterung jedweder Art macht Granat-Leuchtstoffe für Anwendungen interessant, in denen eine hohe Langzeitstabilität der Sicherheitsmarkierung gefordert ist. Die kurze Nachleuchtdauer von etwa 65 ns stellt für den Einsatz von Cer-aktivierte Granat-Leuchtstoffen eine besondere messtechnische Schwierigkeit dar.

Alternative Leuchtstoffsysteme sind unter dem Überbegriff "Lampenleuchtstoffe" bekannt und kommen kommerziell üblicherweise in Leuchtstofflampen zum Einsatz. Ein großer Vorteil dieser Leuchtstoffe ist die fehlende Körperfarbe (Farbe eines Nichtselbstleuchters). Diese Leuchtstoffe sind im sichtbaren Spektralbereich praktisch absorptionsfrei, was eine auf diesen Leuchtstoffen basierende Markierung vor einer offensichtlichen Identifikation schützt. Bevorzugte Aktivator-Ionen sind: Europium, Terbium, Mangan, Mangan, Praesodym, Cer, Samarium, Dysbrosium, Thulium. Zu den insbesondere bevorzugt verwendeten Aktivator-Ionen zählen: Europium 2+, Europium 3+, Terbium 3+, Mangan 2+, Mangan 4+, Praesodym 3+, Cer 3+, Samarium 3+, Dysbrosium 3+, Thulium 3+.

Es existieren zusätzlich noch Sensitizer-Aktivator-Leuchtstoffe, bei denen ein Ion der Absorption einfallender Anregungsstrahlung dient (den Sensitizer), welches seine Anregungsenergie an das lichtabgebende Ion (den Activator) überträgt, welcher dann für die strahlende Energieabgabe des Systems zuständig ist. Schließlich sind auch Permutationen der genannten Leuchtstoffe möglich.

Als Lumineszenzstoffe können verschiedene Stoffe verwendet werden. Im Prinzip sind fast alle Leuchtstoffe für das vorgeschlagene Verfahren empfänglich. Eine Liste findet sich beispielsweise in "Phosphor Handbook (CRC Press Laser and Optical Science and Technology)", Shionoya, Yen, Yamamoto oder in "Luminescent Materials", Blasse, Grabmaier.

Insbesondere sollten Leuchtstoffe mit starken Kristallfeldwechselwirkungen besonders gut irreproduzierbar zu modifizieren sein.

Vorzugsweise werden im Rahmen der Erfindung Lumineszenzstoffe genutzt aus der Gruppe:

- Silicat-Leuchtstoffe,
- Granat-Leuchtstoffe wie beispielsweise $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$,
- nitridische und oxy-nitridische Leuchtstoffe

Potentiell geeignete Leuchtstoffe sind aus der Fachliteratur hinreichend bekannt und finden sich beispielsweise in "5d-level energies of Ce^{3+} and the crystalline environment. I.

Fluoride compounds, Dorenbos, Physical Review B 62(23), 15640-15649 (2000)", "5d-level energies of Ce^{3+} and the crystalline environment. III. Oxides containing ionic complexes., Dorenbos, Physical Review B 64, 125117 (12pp) (2001)", "5d-level energies of Ce^{3+} and the crystalline environment. IV. Aluminates and "simple" oxides, Dorenbos, Journal of Luminescence 99, 283-299 (2002)", "f $\rightarrow$ d transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds, Dorenbos, J. Phys.: Condens. Matter 15, 575-594 (2003)", etc.

Besonders bevorzugt sind Leuchtstoffe, die Europium enthalten, ganz besonders bevorzugt Eu^{2+} Leuchtstoffe, wie beispielsweise Leuchtstoffe der Gruppe:
 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaAl}_{(1+x)}\text{Si}_{(1-x)}\text{N}_{(3-x)}\text{O}_x:\text{Eu}^{2+}$, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$.

Ebenso besonders bevorzugte Leuchtstoffe sind Borate wie insbesondere:
 $\text{RE BO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{RE BO}_3:\text{Tb}^{3+}$.

Zur individuell irreproduzierbaren Modifikation der Nachleuchtfunktion kann vorzugsweise der Lumineszenzstoff bewusst einer Degradation, d. h. einer Schädigung, unterzogen werden.

Durch eine gezielte Schädigung wird die Quanteneffizienz, also das Verhältnis der Anzahl der emittierten zu absorbierten Photonen, reduziert. Die Beziehung zwischen der Quanteneffizienz und den zugehörigen Übergangsraten ist aus der Literatur bekannt (siehe z. B. Birks, J. B.: Fluorescence Quantum Yield Measurements; Journal of Research vol. 80A; National Bureau of Standards; 1976).

Üblicherweise wird die Nachleuchtfunktion eines einzelnen Lumineszenzstoffes durch

$$f(t) = a_1 \cdot e^{-\frac{t}{T_1}} \quad (1)$$

beschrieben. Hierbei ist t die Zeit seit dem Abschalten des Anregungssignals und T_1 die (Lumineszenz-) Abklingdauer (die auch als „Lumineszenz-Lebensdauer“ bezeichnet werden könnte). Diese Art eines Abklingverhaltens basiert auf der Annahme eines Ensembles identischer und nicht-wechselwirkender Zentren, ähnlich wie beim radioaktiven Zerfall. In kristallographisch perfekten Materialien, also in einem unendlich ausgedehnten Kristall ohne Defekte, in dem sich jedes Aktivator-Ion isoliert und ohne Beeinflussung durch be-

nachbarte Aktivator-Ionen (also bei sehr geringer Dotierungsmenge) in einer identischen Kristallumgebung befindet, ist diese Annahme in guter Näherung erfüllt.

Bei pulverförmigen Lumineszenzmaterialien ist ein erheblicher Beitrag der Oberfläche der Partikel unvermeidbar. Dies wirkt sich zuallererst auf die Kristallumgebung oberflächennaher Aktivator-Ionen aus. Diese Aktivator-Ionen sitzen in einer gestörten Kristallumgebung. Als Resultat erhält man, beispielsweise über eine geänderte Kristallfeldaufspaltung, eine Änderung der spektralen und der zeitlichen Charakteristik des einzelnen Aktivator-Ions. Im Ergebnis beobachtet man, je nach Stärke des Oberflächeneinflusses (je kleiner die Partikel, desto größer ist der Oberflächeneinfluss in der Regel) keine einzelne Abklingdauer, sondern eine Überlagerung einer Vielzahl verschiedener Abklingdauern. Eine übliche Beschreibung dieses Phänomens erfolgt mit Hilfe einer sogenannten gestreckt-exponentiellen Funktion, auch als Kohlrausch-Williams-Watt-Funktion bekannt:

$$f(t) = a_1 \cdot e^{-\left(\frac{t}{T_1}\right)^\beta} \quad (2)$$

Hierbei wird β als "Streckungsexponent" bezeichnet. Der Wert von β lässt sich anschaulich als "Breite" der Abklingdauerverteilung, also wie weit die einzelnen Abklingdauerbeiträge von der mittleren Abklingdauer abweichen, verstehen. Eine exakte mathematische Zuordnung des Streckungsexponenten zur Form der Abklingdauerverteilung ist Gegenstand aktueller Forschung beispielsweise im Bereich der theoretischen Festkörperphysik. Der Streckungsexponent β liefert lediglich eine einzelne weitere Charakteristik zur Beschreibung eines Abklingverhaltens und ist damit in seiner Aussagekraft limitiert, da kein detaillierter Aufschluss über die Form der Verteilung der Abklingdauern möglich ist. Eine bevorzugte Beschreibung des zeitlichen Abklingverhaltens erfolgt über die sogenannte "Lifetime Distribution Analysis". Hierbei erfolgt die Darstellung des Abklingverhaltens über die Angabe einer Vielzahl der beteiligten Abklingdauern mit ihren jeweiligen relativen Beiträgen. Hiermit lassen sich auch Abklingdauerverteilungen beschreiben, die sich mit einem gestreckt-exponentiellen Ansatz nur sehr ungenau repräsentieren lassen.

Die Abklingdauer eines einzelnen Aktivator-Ions ist gegeben durch

$$T_I = 1/(k_I + k_{ic} + k_{isc}) \quad (3)$$

wobei k_l die Lumineszenzrate, k_{ic} die Rate von internen strahlungslosen Verlustprozessen und k_{isc} die Rate von sogenannten „inter system crossings“ bezeichnet. Bei letzterem findet ein Energietransfer vom Aktivatorzustand an ein benachbartes System, z. B. einen Gitterdefekt, statt, welcher dann strahlungslos rekombinieren kann.

5

Die Quanteneffizienz QE_l eines solchen Systems ist gegeben als

$$QE_l = k_l / (k_l + k_{ic} + k_{isc}) \quad (4)$$

- 10 Eine Erhöhung der Defektdichte in einem Leuchtstoff führt daher in der Regel neben einer Verringerung der Quanteneffizienz. zu einer Veränderung der Nachleuchtfunktion $f(t)$.

Kommerziell erhältliche Leuchtstoffsysteme verfügen über nur sehr wenige Defekte, so dass dies nahezu keinen Einfluss auf die Nachleuchtfunktion hat, zumindest nicht in einem Maße, dass dieses als individuelles Merkmal eines bestimmten Lumineszenzstoffs
15 gemessen und genutzt werden könnte. Durch eine gezielte Degradation, insbesondere gezielte künstliche Alterung, können jedoch Defektzentren in einem solchen Maße in den Lumineszenzstoffs eingebracht werden, dass es durch die Öffnung der strahlungslosen Abregungskanäle zu einer entsprechend messbaren Veränderung des Abklingverhaltens
20 der Lebensdauerverteilung der Lumineszenzemission kommt.

Einerseits können durch eine Schädigung der Kristallinität des Lumineszenzstoffs strahlungslose Abregungskanäle für die Lumineszenz-Emission, die vorangegangen beschriebenen "inter system crossings" geöffnet bzw. erzeugt werden. Dies führt zu einer Reduktion der mittleren Abklingdauer bzw. einer Erhöhung des Anteils an Aktivator-Ionen mit einer verkürzten Abklingdauer. Überraschenderweise lassen sich die gemessenen Abklingdauerverteilungen durch eine Schädigung nicht nur zu kürzeren Abklingdauern verschieben. Es können durch die Einbringung von Defekten in das Kristallgitter auch größere Abklingdauern erzeugt werden. Hierbei wird Anregungsenergie in Defektzentren "ge-
25 trapt", also mit einer eigenen Abklingdauer gespeichert. Die Freisetzung dieser gespeicherten Energieen erfolgt jetzt bspw. durch Übertrag auf ein Aktivator-Ion, welches durchaus seine ursprünglich aufgenommene Strahlungsenergie bereits als Lumineszenzstrahlung abgegeben haben kann. Dieses Aktivator-Ion emittiert jetzt zeitverzögert erneut Lumineszenzstrahlung. In einer Lebensdauerverteilungsanalyse finden sich daher Beiträge
30 bei erheblich größeren Abklingdauern als die der ursprünglichen Aktivator-Ionen. Eine

35

solche Verteilung lässt sich in der Regel nicht mehr durch eine einzelne gestreckt-exponentielle Funktion beschreiben.

Oftmals ist die "Population", also das Aufladen solcher Traps (Defektzentren) mit Anregungsenergie mit dem Entstehen einer Absorptionsbande verbunden, weshalb diese Zentren oft als "Farbzentren" bezeichnet werden. Eine direkte Strahlungsemission aus diesen Defektzentren ist ebenfalls denkbar, in diesem Fall treten nicht nur von den ursprünglichen Aktivator-Ionen abweichende Abklingdauern auf, die spektralen Eigenschaften der Lumineszenzstrahlung dieser Defektzentren kann auch erheblich von denen der ursprünglichen Aktivator-Ionen abweichen.

Eine hinreichend genaue Beschreibung des Abklingverhaltens derart modifizierter Lumineszenzstoffe kann unmöglich durch die Angabe einer einzelnen Abklingdauer, in den meisten Fällen auch nicht durch die zusätzliche Angabe eines Streckungsexponenten erfolgen. Die daraus resultierende hohe Anforderung an die Genauigkeit der Messung des Abklingverhaltens stellt eine weitere besondere Hürde in der Reproduktion eines solchen Sicherheitsmarkers dar.

Wird gemäß der Erfindung die Nachleuchtfunktion des Lumineszenzstoffs individuell irreproduzierbar modifiziert, ist in der Regel diese modifizierte Nachleuchtfunktion also durch eine Angabe einer einfachen Abklingkonstante – anders als dies beispielsweise in der eingangs genannten WO 2017/085294 A1 der Fall ist – nicht mehr sinnvoll beschreibbar.

Eine gezielte Degradation des Lumineszenzstoffs kann auf unterschiedliche Weise, insbesondere durch mechanische, chemische, photochemische, elektromagnetische, thermische oder andere physikalische Belastung oder deren Kombination erfolgen.

Vorzugsweise erfolgt hierbei also eine Degradation durch Einbringen von Energie in den Lumineszenzstoff, besonders bevorzugt nach einem oder mehreren der folgenden Verfahren:

- Einbringen von mechanischer Energie, besonders bevorzugt durch Mahlen des Lumineszenzstoffs und/oder durch Ultraschall;
- Einbringen von thermischer Energie, z. B. durch Erhitzen des Lumineszenzstoffs;
- Einbringen von Strahlungsenergie, besonders bevorzugt von elektromagnetischer Strahlungsenergie, ganz besonders bevorzugt UV-Strahlung;

- Einbringen von chemischer Energie, wie z.B. Hydrolyse (endothermes „Auflösen in Wasser“), Oxydation durch Kochen in Borsäure (endotherm), Waschen in Säuren oder, je nach Materialsystem, Laugen, Oxydation durch Eindiffusion von Sauerstoff (thermische Nachbehandlung in O₂-haltiger Atmosphäre), Reduktion durch Eindiffusion von Wasserstoff (thermische Nachbehandlung in H₂-haltiger Atmosphäre, „Formiergas“), H₂-Ausdiffusion durch thermische Nachbehandlung in Vakuum, Vapor-Phase-Equilibration durch Eindiffusion von Fremdatomen (beispielsweise Lithium, Calcium, Eisen, Bor, Phosphor (das Element)) aus der Gasphase etc.

10 Ganz besonders bevorzugt kann auch eine Kombination der genannten Verfahren genutzt werden. Insbesondere sind bei allen Verfahren jeweils Modifikationen unter perturbationsanfälligen Prozessparametern (Luft, Inertgas, Wasserstoff, Sauerstoff, Formiergas, Druck, Feuchte) in Kombination mit allen genannten Degradationsmechanismen möglich.

15 So führt beispielsweise eine thermische Behandlung bei geeigneter Temperatur/Zeit-Kombination unter verschiedenen Gasatmosphären (Sauerstoff, Wasserstoff, Formiergas, Stickstoff) bei praktisch allen Lumineszenzstoffen zu einer Degradation und damit zu einer Modifikation der Nachleuchtfunktion.

20 Besonders bevorzugt erfolgt eine thermische Behandlung (Tempern) mit einer Temperatur von mindestens 400 °C, besonders bevorzugt mindestens 550 °C, ganz besonders bevorzugt mindestens 700 °C.

Ein solches Tempern erfolgt bevorzugt über mindestens 12 Minuten, weiter bevorzugt über mindestens 15 Minuten, besonders bevorzugt über mindestens 20 Minuten und ganz besonders bevorzugt über mindestens 30 Minuten.

Auch die Einbringung mechanischer Energie in die Lumineszenzstoffpartikel führt zum Entstehen von Versetzungen und Kristallbaufehlern im Wirtsgitter der Leuchtstoffe.

30

Bevorzugt kann auch zur individuell irreproduzierbaren Modifizierung eine irreproduzierbare Verbreiterung einer Partikelgrößenverteilung des Lumineszenzstoffs durchgeführt werden.

35 Beides, die Einbringung mechanischer Energie und die Verbreiterung einer Partikelgrößenverteilung, lässt sich bei geeigneter Vorgehensweise durch Mahlen des Lumineszenz-

stoffs erreichen, sofern nicht nachfolgend wieder eine Klassifizierung von Partikeln nach ihren Partikelgrößen, beispielsweise durch einen Siebprozess, erfolgt.

5 So würde beispielsweise gezieltes und ausgedehntes Mahlen mit hohem Energieeintrag, beispielsweise in einer Planetenmühle, zu einer gewünschten ausreichenden Modifikation der Nachleuchtfunktion führen. Eine mechanische Zertrümmerung, z.B. durch einen Mahlvorgang, der Lumineszenzpartikel führt zur Einbringung von Defekten in die Kristallumgebung des Aktivator-Ions. Da die Lumineszenz-Eigenschaften der typischen Aktivator-Ionen stark von ihrer Kristallfeldumgebung abhängen, zeigen bereits kleine Änderungen
10 teilweise deutliche Änderungen, sowohl des zeitlichen als auch des spektralen Verhaltens des Lumineszenzstoffs.

Gitterdefekte führen zu räumlichen Verschiebungen der Gitteratome und damit zu einer Veränderung der Abstände zum Aktivator-Ion. Das dadurch geänderte Kristallfeld kann
15 jetzt Energietransporte zu Orten im Gitter ermöglichen, die vor der Schädigung energetisch versperrt waren. Ein durch mechanische Einwirkung entstandener Defekt bspw. eine Versetzung oder eine Fehlstelle, kann ebenfalls Anregungsenergie aufnehmen und diese dann als Phonon, also als Gitterschwingung und damit als Abwärme, strahlungslos abgeben. Tritt ein solcher Defekt in der Nähe eines Aktivator-Ions auf, ist eine Übertragung der
20 Anregungsenergie sowohl vom Aktivator-Ion auf den Defekt (in diesem Fall verringert sich die Abklingdauer), als auch vom Defekt auf das Aktivator-Ion (in diesem Fall kann es zum vorangegangenen beschriebenen Vergrößerung der Abklingdauer kommen), möglich.

Bevorzugt kann dementsprechend gemahlener ungesiebter Lumineszenzstoff oder ein
25 Gemisch solcher Stoffe als Sicherheitsmarkerstoff verwendet werden.

D.h. der gemahlene Lumineszenzstoff bleibt absichtlich ungesiebt und es wird somit bewusst ausgenutzt, dass die Partikelgrößenverteilung des Lumineszenzstoff durch das Mahlen in nicht vorhersehbarer Weise geändert, nämlich verbreitert, wurde, da ja nach
30 dem Mahlen Partikel mit unterschiedlichsten Größen vorliegen.

Vor dem Malprozess könnte dagegen durchaus ein Sieben des Lumineszenzstoffs erfolgen und je nach genauer Vorgehensweise gegebenenfalls sogar sinnvoll sein.

35 Vorzugsweise dauert ein solcher Mahlvorgang mindestens 3 Minuten. Bevorzugt erfolgt ein Mahlen bis zu einer deutlich messbaren Veränderung des Abklingverhaltens. Bei der Nutzung einer Planetenmühle können hierzu bereits einige Minuten Mahldauer reichen, in „schonenderen“ Mühlen kann dies auch bis zu mehreren Stunden dauern. Dabei könnte

der Mahlprozess auch so lange durchgeführt werden, bis es zu einem Auftreten von Vergrauung in Anteilen des Leuchtstoffs kommt. Unter „Vergrauung“ soll hier die sichtbare Reduktion der Quanteneffizienz zusammen mit einer breitbandigen Absorption aus eingebrachten Fehlstellen verstanden werden.

5

Ebenso kann auch mechanische Energie durch Ultraschall-Prozessoren in die Lumineszenzstoffpartikel eingebracht werden.

Weiterhin wirkt auch Wasserdampf unter erhöhtem Druck, beispielsweise von mindestens 0,2 MPa und besonders bevorzugt unter 1 MPa, und/oder bei erhöhter Temperatur, beispielsweise mindestens 125°C und besonders bevorzugt weniger als 200°C, stark hydrolyisierend. Besonders Silikat-Leuchtstoffe reagieren auf diese Form der Degradation empfindlich.

10

Ebenso würde eine kombinierte Exposition mit erhöhter Temperatur, beispielsweise sogar oberhalb von 200 °C, und intensiver Bestrahlung mit blauem bzw. ultraviolettem Licht (beispielsweise mit einer Leistungsdichte von mehr als 10 W/cm²) unter geeigneter Atmosphäre bei fast allen Leuchtstoffen zu einer deutlichen Degradation führen.

15

Wie sich aus den obigen Ausführungen bereits ergibt, werden für verschiedene Lumineszenzstoffe bevorzugt unterschiedliche Degradationsmethoden oder Kombinationen von Degradationsmethoden angewandt.

20

Beispielsweise sind, wie beschrieben, Silikat-Leuchtstoffe hydrolyseempfindlich, so dass sich hier ein hydrothermales Alterungsverfahren besonders anbietet.

25

Die weitverbreiteten Granatleuchtstoffe, wie $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ sind dagegen sehr stabil und nur durch extreme Belastungen zu verändern, beispielsweise in einem exzessiven Mahlverfahren.

30

Nitridische und oxy-nitridische Leuchtstoffe zeigen, je nach Zusammensetzung, deutliche photochemische Reaktionen. Daher werden solche Lumineszenzstoffe bei ihrer erfindungsgemäßen Verwendung in einem Sicherheitsmarkerstoff, bevorzugt durch photochemische Alterung, modifiziert.

35

Nitrid-Leuchtstoffe können ganz besonders bevorzugt bei Temperaturen oberhalb von 350°C und unter intensiver Bestrahlung mit kurzwelligem Licht gut degradiert werden.

Besonders bevorzugt werden zur Herstellung eines Sicherheitsmarkerstoffes mehrere individuell irreproduzierbar modifizierte Lumineszenzstoffe gemischt. Dies erhöht die Sicherheit noch weiter.

5

Insbesondere ist es so auch möglich, individuell modifizierte Lumineszenzstoffe herzustellen und nach Art eines Baukastens an Unternehmen, welche eine Authentifizierung von Objekten sicherstellen müssen, zu veräußern. Diese Unternehmen können dann selber aus den Einzel-Lumineszenzstoffen ihr ganz spezielles individuelles Gemisch erzeugen. Somit verfügt dann das betreffende Unternehmen alleine über den individualisierten Sicherheitsmarkerstoff.

10

Für Anwendungen mit erhöhtem Sicherheitsbedarf, ist es zudem bevorzugt möglich, den Unternehmen, welche eine Authentifizierung von Objekten sicherstellen müssen, einen geeigneten „Alterungsreaktor“ samt Ausgangsleuchtstoffen zur Verfügung zu stellen. Das betreffende Unternehmen kann somit seinen Leuchtstoff selbst individualisiert modifizieren. Hiermit ist der das betreffende Unternehmen selbst Hersteller des Sicherheitsmerkmals und verfügt als einziger über Kenntnisse der Prozessparameter, was die Sicherheit noch weiter erhöht.

15

20

Die Gesamt-Nachleuchtfunktion $g(t)$ eines solchen Gemischs von individualisierten Lumineszenzstoffen ergibt sich gemäß

$$g(t) = a_1 \cdot f_1(t) + a_2 \cdot f_2(t) + a_3 \cdot f_3(t) + \dots \quad (5)$$

25

wobei $f_1(t)$, $f_2(t)$, $f_3(t)$, ... die Nachleuchtfunktionen bzw. die Abklingdauerverteilungen der einzelnen individualisierten Lumineszenzstoffe sind a_1 , a_2 , a_3 ... sind Gewichtungsfaktoren, die festlegen, in welchem Verhältnis die Lumineszenzstoffe gemischt wurden. Das heißt, die Antwort der unterschiedlichen individualisierten Lumineszenzstoffe wird additiv überlagert und bildet somit eine Summe verschiedener Abklingdauerverteilungen.

30

Da die einzelnen individualisierten Leuchtstoffe so modifiziert wurden, dass sie ein einzigartiges individuelles Abstrahlverhalten bekommen, gilt dies umso mehr für Mischungen von solchen Lumineszenzstoffen mit individualisierten Nachleuchtfunktionen. Diese Mischung hat dann ebenfalls ein einzigartiges individuelles Abstrahlverhalten, was nicht nur zeitdynamisch, sondern auch spektral veränderlich ist. Das heißt, es können zur Erhö-

35

hung der Sicherheit die verschiedensten Merkmale der individualisierten Lumineszenzstoffe kombiniert werden.

5 Vorzugsweise können, wie später noch erläutert wird, dabei auch Abtastwerte eines Wertebereichs der Nachleuchtfunktion in Kombination mit Amplitudenverhältnissen zwischen den unterschiedlichen Emissionsspektren der verschiedenen individualisierten Leuchtstoffe als Erkennungs-Charakteristika genutzt werden.

10 Wie oben bereits erwähnt, können solche individualisierten Lumineszenzstoffe oder Mischungen von individualisierten Lumineszenzstoffen bevorzugt zur Herstellung des Sicherheitsmarkerstoffs in einen Trägerstoff eingebracht werden. Ein solcher Trägerstoff kann eine Basispaste, ein Lack, eine Farbe etc. sein.

15 Vorzugsweise ist ein solcher Trägerstoff zusammengesetzt aus einer Suspension von Bindemitteln, Füllstoffen, Harzen und/oder Acrylaten und weiteren Additiven. Der Trägerstoff kann beispielsweise sowohl auf einer lösemittelhaltigen als auch auf einer wasserhaltigen Suspension basieren.

20 Solche Basispasten oder Lacke mit den darin eingebrachten individualisierten Lumineszenzstoffen oder Mischungen von Lumineszenzstoffen können dann beispielsweise unmittelbar als Sicherheitsmarker-Pasten bzw. Sicherheitsmarker-Lacke, insbesondere in Form von Drucklacken, vertrieben werden, und die Unternehmen, die ihre Produkte schützen wollen, können diese dann in eigener Regie auch weiter vermischen, um ihren individuellen Sicherheitsmarkerstoff zu erzeugen, den nur sie besitzen. Das heißt, es können
25 vorzugsweise auch Trägerstoffe mit verschiedenen individualisierten Lumineszenzstoffen und/oder mit verschiedenen Mischungen von individualisierten Lumineszenzstoffen gemischt werden.

30 Je nach Art des Lumineszenzstoffs können diesem vorzugsweise auch Additive beigegeben werden, wie beispielsweise Fluoreszenz-Quencher. Im Bereich organischer Leuchtstoffe (beispielsweise Rhodamin, Cumarin, Fluorescein) können bestimmte Moleküle durch Energietransfer-Prozesse als Quencher (Löcher) fungieren. Moleküle wie CCl_4 (Kohlenstoff-Tetra-Chlorid), oder DNP (Di-Nitro-Phenol) löschen die Fluoreszenz-Emission einiger organischer Leuchtstoffe bereits in ppm-Konzentrationen messbar. Für
35 anorganische Leuchtstoffe erfordert das Einbringen von Quenchern an das Aktivator-Ion in der Regel einen Diffusionsprozess bei erhöhter Temperatur. Vorzugsweise kommen

hier andere Farbstoffe, Pigmente oder Nanopartikel zum Einsatz, die nachträglich in der Kombination mit dem Trägerstoff inaktiviert werden und somit eine Kompatibilität nur zu bestimmten Trägerstoffen erlauben. D. h. es kann über ein solches Additiv die Kombinierbarkeit mit bestimmten Trägerstoffen, beispielsweise Pasten oder Lacken, eingestellt werden. So kann weiter innerhalb der Lieferkette die Sicherheit erhöht werden.

Insbesondere kann ein Lumineszenzstoff auch mit einem Additiv in Form eines Katalysators versehen werden, der eine Degradation des Leuchtstoffs besonders vereinfacht. Beispielsweise kann es sich hierbei um Seifen oder Säuren handeln.

10

Vorzugsweise kann den Lumineszenzstoffen vor und/oder während einer Degradation zumindest eine Benetzungshilfe zugesetzt werden. Bevorzugte Benetzungshilfen können zum Beispiele Tenside sein. Ob und welche Benetzungshilfen, in welchen Mengen genutzt werden, kann insbesondere vom jeweiligen Degradationsverfahren und den gewählten Lumineszenzstoffen abhängen.

15

Besonders Silikat-basierte Lumineszenzstoffe zeigen eine gewisse Hydrolyse- und Säure-Empfindlichkeit. Es ist daher bei einer schädigenden Behandlung vorteilhaft sicherzustellen, dass die Partikel hinreichend benetzt werden. Hier bieten sich Tenside z. B. in Verbindung mit entsprechenden Säuren als Mahlhilfen an. Bei anderen Lumineszenzstoffen kann es bei hochenergetischer Mahlung zum mechanischen Legieren kommen. Entstehende kleine "Partikel-Trümmer" verbinden sich unter dem Einfluss mechanischer Energien wieder zu größeren Partikeln. Eine Verhinderung dieses Prozesses kann hier zur Modifikation der Lumineszenzstoffe vorteilhaft sein. Mahlt man die Partikel in einer Lösung aus Polysiloxanen, lagern sich diese Molekülketten unmittelbar nach der Entstehung auf der Oberfläche der durch die Mahlung entstandenen Partikel-Trümmer an. Diese Oberflächenbeschichtung behindert eine Annäherung der Partikel aneinander und verringert damit ein mechanisches Reagglomerieren. Ein weiterer möglicher Vorteil ist die mit einer solchen Beschichtung oftmals einhergehende Hydrophobierung der Partikel. Das so behandelte Pulvermaterial weist ein stark modifiziertes Fliesverhalten auf und lässt sich in wasser-freien Medien, beispielsweise Lacken, besser dispergieren.

20

25

30

Zur Authentifikation, d. h. zur Prüfung der Echtheit eines Objekts, welches mit einem solchen Sicherheitsmarkerstoff mit einem individualisierten Lumineszenzstoff oder einer Mischung solcher individualisierten Lumineszenzstoffe ausgestattet ist, wird, wie bereits erwähnt, zumindest ein Wert, vorzugsweise mehrere Abtastwerte eines Wertebereich (d.

h. eines Abschnitts) einer Nachleuchtfunktion des individualisierten Lumineszenzstoffs bzw. Lumineszenzstoffgemischs des Sicherheitsmarkerstoffs ermittelt. Vorzugsweise kann auch die gesamte Nachleuchtfunktion gemessen werden. Aus der so gemessenen Folge von Abtastwerten können auch, beispielsweise mit Hilfe eines Parameterschätzverfahrens, mehrere Parameter von Nachleuchtfunktionen ermittelt werden.

Ganz besonders bevorzugt kann dann, wie später noch näher erläutert wird, basierend auf diesem Wert oder Wertebereich bzw. der gesamten Nachleuchtfunktion eine „Kennung“ (bzw. „Sicherheitsmarkerinformation“) des individualisierten Sicherheitsmarkerstoffs ermittelt werden. Eine solche Kennung kann dann mit einer von einer autorisierten, authentifizierten Stelle erhaltenen Kennung verglichen werden, um die Echtheit des Objekts zu bestätigen. Bei einer solchen Kennung kann es sich beispielsweise um einen Hashwert oder dergleichen handeln.

Weiterhin kann bei der Analyse, insbesondere wenn es sich um ein Lumineszenzstoffgemisch handelt, zusätzlich auch ein spektraler Wert, vorzugsweise mehrere Abtastwerte eines Wertebereichs einer spektralen Nachleuchtfunktion des individualisierten Lumineszenzstoffs oder Lumineszenzstoffgemischs des Sicherheitsmarkerstoffs ermittelt werden. Unter einer solchen spektralen Nachleuchtfunktion ist eine zeitliche Veränderung des Spektrums zu verstehen, insbesondere bei einem Lumineszenzstoffgemisch.

Hierzu sollte das Authentifikationssystem in der Lage sein, spektral aufgelöst zu messen, d. h. die Antwortsignal-Empfangeinrichtung und die Ausleseelektronik sowie die Analyseeinrichtung müssen entsprechend ausgestaltet sein. Beispielsweise können hierzu mehrere Antwortsignal-Empfangeinheiten zu einer Antwortsignal-Empfangeinrichtung kombiniert sein, die jeweils in unterschiedlichen spektralen Bereichen das Licht erfassen. Beispielsweise ist dies mit mehreren Photodioden möglich, die in unterschiedlichen spektralen Bereichen arbeiten und/oder mit unterschiedlichen optischen Filtern versehen sind. Dabei ist es auch möglich, zeitliche sequenziell unterschiedliche spektrale Anteile zu vermessen, indem ein Monochromator und/oder einstellbare Filter oder ein optisches Spektrometer verwendet werden oder in sonstiger Weise der spektrale Empfangsbereich der Antwortsignal-Empfangeinrichtung modifiziert wird.

Bei der Auswertung können dann die Amplitudenverhältnisse der spektralen Lichtstärken bzw. auch die Amplitudenverhältnisse der einzelnen im Lumineszenzstoffgemisch enthaltenen Lumineszenzstoffe und deren zeitliche Veränderung ermittelt werden. Auch diese

Informationen können dann beispielsweise in eine Kennung des individualisierten Sicherheitsmarkerstoffs einfließen und somit zur Authentifikation des Objekts mitgenutzt werden.

5 Zur Bestimmung der Nachleuchtfunktion wird der Sicherheitsmarkerstoff wie erwähnt zur Lumineszenz angeregt und hierzu mit einer passenden Wellenlänge beleuchtet und es werden dann Werte bzw. Abtastwerte der Nachleuchtfunktion zu definierten Zeiten nach einer Anregung, also ab dem Zeitpunkt, zu dem nicht mehr angeregt wird, gemessen, was mit Hilfe der Antwortsignal-Empfangseinrichtung erfolgen kann. Bei diesem Wert kann es sich beispielsweise einfach um die Intensität des Antwortsignals handeln oder bei einer
10 spektralen Auflösung um die Intensität in Abhängigkeit von der Frequenz.

Die Ermittlung bzw. Messung der Nachleuchtfunktion des Sicherheitsmarkerstoffs erfolgt vorzugsweise mit einer Auflösung von Nanosekunden bis Sekunden.

15 Die Abklingdauern konventioneller Lumineszenzstoffe, ohne dass diese erfindungsgemäß modifiziert wurden, liegen zwischen 50 ns und einigen Minuten. Nach der erfindungsgemäßen Modifikation könnten die Abklingdauern auch gegebenenfalls weiter erheblich sinken, weshalb zur Bestimmung der Nachleuchtfunktion entsprechend schnell gemessen werden muss. Insbesondere wenn mehrere unterschiedliche individualisierte Lumineszenzstoffe in einem Sicherheitsmarker kombiniert wurden, sind die Anforderungen an den
20 Dynamikbereich der Antwortsignal-Empfangseinrichtung entsprechend hoch.

Vorzugsweise umfasst das Authentifikationssystem, d. h. die Anregungssignal-Sendeeinrichtung und/oder die Antwortsignal-Empfangseinrichtung, entsprechend einen
25 schnellen Mikrocontroller und einem schnellen Analog/Digital-Wandler, z. B. einem Flash-ADC oder einem Kaskadenumsetzer, zur Abtastung und Digitalisierung der analogen Messsignale (des Antwortsignals) und auch zur Triggerung der Anregungssignalquelle (z. B. einer LED).

30 Werden tatsächlich eine oder mehrere LEDs oder eine oder mehrere Laserdioden für die Aussendung des Anregungssignals genutzt, so kann die Anregungssignal-Sendeeinrichtung vorzugsweise für eine schnelle Erzeugung eines Anregungssignals eine Ansteuerschaltung aufweisen, in der die LED oder Laserdiode während deren Sperrung mit einer Vorspannung vorgespannt wird, die knapp unterhalb der Diffusions- und Durchlassspannung der LED oder Laserdiode liegt. Dadurch wird die Raumladungszone reduziert und bei einem Einschalten der LED oder Laserdiode vermieden, dass die Raumla-
35

dungszone komplett abgebaut werden muss. Hierdurch können das Ein- und Ausschalten der LED oder der Laserdiode erheblich beschleunigt und so besonders schnelle Signalfolgen bzw. Einzelpulse innerhalb des Anregungssignals erzeugt werden, wie die noch später ausführlich erläuterten PRBS-Pulsfolgen.

5

Bei einer bevorzugten Variante wird der Sicherheitsmarkerstoff in zeitlichem Abstand zueinander mehrfach angeregt, und es erfolgt dann eine Messung zu unterschiedlichen zeitlichen Abständen jeweils nach der letzten Anregung, um so die Nachleuchtfunktion in mehreren Anregungsperioden abzutasten und die Abtastwerte zu erfassen. Im Gegensatz zu einem Verfahren, bei dem einmal angeregt wird und mehrfach hintereinander ein Sampling durchgeführt wird, um die Abtastwerte der ganzen Nachleuchtfunktion oder eines großen Bereichs der Nachleuchtfunktion messtechnisch sofort zu erfassen, kann durch ein solches periodisches sequenzielles Sampling, bei dem mit einer periodischen optischen Anregung das Antwortsignal in aufeinanderfolgenden Perioden des Anregungssignals nach und nach erfasst wird, mehr Zeit für die Analog/Digitalwandlung und die nachfolgenden Bearbeitungsschritte zur Verfügung gestellt werden.

10

15

Besonders bevorzugt erfolgen Anregungen des Sicherheitsmarkerstoffs über ein längeres Zeitfenster, beispielsweise über ein Mehrfaches, z.B. dem drei- bis fünffachen der "langlebigsten" Anteile in der Gesamtnachleuchtdauerfunktion $g(t)$, d. h. die Energie der Anregung wird auf ein längeres Zeitfenster verteilt.

20

Wird der Lumineszenzstoff bzw. das Lumineszenzstoffgemisch als ein Übertragungssystem angesehen, welches das Anregungssignal in das Antwortsignal überträgt, so kann analog zu der in der Kommunikationstechnik geltenden Shannonschen Informationstheorie hergeleitet werden, dass durch eine Ausweitung der Messzeit und eine möglichst große Bandbreite des Testsignals, d. h. hier also des Anregungssignals, ein großes Zeit-Bandbreite-Produkt des Anregungssignals erreicht wird und durch die dadurch gewonnene Informationsredundanz eine Verbesserung der Genauigkeit und damit eine höhere reproduzierbare Auflösung und Störsicherheit erreicht wird, insbesondere eine Verbesserung des Signal-/Störleistungs-Verhältnisses.

25

30

Um dieses nachrichtentechnische Vorgehen auf eine Messung der Nachleuchtfunktion von Lumineszenzstoffen anzuwenden, wird bevorzugt die Bandbreite des Anregungssignals dadurch verändert, dass ein gepulstes Anregungssignal mit Pulsen unterschiedlicher Länge und/oder Abstände zueinander verwendet wird, d. h. die Intervallzeitdauern und

35

das Frequenzspektrum der Anregungssignale werden verändert. Dies ist nicht zu verwechseln mit der Anregungsfrequenz der im Anregungssignal verwendeten Strahlung bzw. des Lichtspektrums.

- 5 Als Auswertealgorithmus für ein solches „breitbandiges“ Messverfahren wird dann bevorzugt eine Korrelationsanalyse genutzt. Die Theorie für eine Korrelationsanalyse wird z. B. in Isermann, Rolf: Identifikation dynamischer Systeme: Band I: Frequenzgangmessung, Fourieranalyse, Korrelationsanalyse, Einführung in die Parameterschätzung; Springer Berlin Heidelberg, 1992, beschrieben. Dabei werden zwar lineare Systeme vorausgesetzt,
 10 erfindungsgemäß wird dieses Verfahren auch im vorliegenden nichtlinearen System eingesetzt.

Ganz allgemein ist die Kreuzkorrelationsfunktion $\varphi_{xy}(t)$ aus dem Eingangssignal $x(t)$ und Ausgangssignal $y(t)$ eines Übertragungsglieds gleich dem Faltungsprodukt aus der Impulsantwort $g(t)$ des Übertragungssystems und der Autokorrelationsfunktion $\varphi_{xx}(t)$ des
 15 Eingangssignals:

$$\varphi_{xy}(t) = g(t) * \varphi_{xx}(t). \quad (6)$$

Dies ergibt sich durch das Einsetzen des Duhamel-Integrals in die bekannte Definition der
 20 Kreuzkorrelationsfunktion und Vertauschen der Integrationsreihenfolge (siehe z. B. Föllinger, Otto: Regelungstechnik, Einführung in die Methoden und ihre Anwendung, 11.Auflage; VDE-Verlag Berlin, 2013). Bei linearen zeitinvarianten Systemen sind mit der Bestimmung der Impulsantwort $g(t)$ sämtliche Systemeigenschaften identifiziert.

25 Hier wird der Lumineszenzstoff bzw. das Lumineszenzstoffgemisch in diesem Sinne als „Übertragungsglied“ betrachtet und dabei wird das Anregungssignal $x(t)$ als Eingangssignal sowie das Antwortsignal $y(t)$ als Ausgangssignal des „Übertragungsglieds“ angesehen. Für diesen Fall ist die gesuchte Nachleuchtfunktion $g(t)$ gleich der Impulsantwort, die sich aus den mit dem Anregungssignal $x(t)$ korrelierten Anteilen des Antwortsignals $y(t)$
 30 ergibt. Es wird dabei bevorzugt so gerechnet, als wenn es sich um ein lineares, zeitinvariantes System handeln würde. Dabei wird allerdings vorausgesetzt, dass das Anregungssignal nicht so stark ist, dass der Lumineszenzstoff bzw. das Lumineszenzstoffgemisch in Sättigung geht, was aber ohne weiteres vermieden werden kann.

35 Dabei kann also auch hier mit ausreichender Genauigkeit angenommen werden, dass gemäß Gleichung (6) die Kreuzkorrelationsfunktion $\varphi_{xy}(t)$ aus dem Anregungssignal $x(t)$

und dem Antwortsignal $y(t)$ gleich dem Faltungsprodukt aus der Impulsantwort des „Übertragungsglieds“, nämlich hier der gesuchten Nachleuchtfunktion $g(t)$, und der Autokorrelationsfunktion $\varphi_{xx}(t)$ des Anregungssignals $x(t)$ ist.

- 5 In der Praxis kann dabei der Strom der anregenden LED oder Laserdiode bzw. ein Signal, welches den Strom repräsentiert, beispielsweise ein digitales Steuersignal für den Strom, als Eingangssignal und der Fotostrom geeigneter Fotodetektoren bzw. ein Signal, welches die gemessene Beleuchtungsstärke und darüber auch den Fotostrom repräsentiert, als Ausgangssignal genutzt werden, um mit der Gleichung (6) die Nachleuchtfunktion $g(t)$ zu berechnen. Beispielsweise wird der Fotostrom über einen Strom/Spannungs-Wandler
10 in die Ausgangsspannung gewandelt, die dann in digitalisierter Form als Ausgangssignal verwendet wird.

Eine solche Bestimmung der Nachleuchtfunktion mittels einer Kreuzkorrelation des Anregungssignals und einem während der Anregung gemessenen Antwortsignal bzw. einer
15 kreuzkorrelationsähnlichen Funktion ist grundsätzlich auch anwendbar, wenn kein erfindungsgemäß individualisierter Lumineszenzstoff eingesetzt wird, und ist daher auch eigenständig erfinderisch. Ganz besonders eignet sich dieses Verfahren aber zur Messung der Nachleuchtfunktionen von erfindungsgemäß individualisierten Lumineszenzstoffen
20 bzw. Lumineszenzstoffgemischen bzw. entsprechenden erfindungsgemäßen Sicherheitsmarkerstoffen, weil derartige Stoffe ja in der Regel eine individuell modifizierte Nachleuchtfunktion aufweisen, die möglichst genau identifiziert werden sollte.

Als Anregungssignal könnte grundsätzlich auch ein analoges Rauschsignal (das Rauschen bezieht sich dabei auf die zeitliche Amplitudenverteilung der Strahlungspulse des
25 Anregungssignals) verwendet werden, jedoch sind solche analogen Rauschsignale mit einem relativ hohen Generierungs- und Verarbeitungsaufwand verbunden.

Bei einer besonders bevorzugten Variante wird daher als Anregungssignal ein digitales Rauschsignal, besonders bevorzugt ein digitales Pseudozufallssignal, insbesondere
30 PRBS-Signal (PRBS = Pseudo Random Bitstream), verwendet. Das heißt, die Pulsfolge des Anregungssignals wird zeitlich gemäß einem solchen Pseudozufallssignal gesteuert. Auch diese Idee ist nicht nur mit einer Nutzung der erfindungsgemäß individualisierten Lumineszenzstoffe möglich, sondern kann auch zur Vermessung von Nachleuchtfunktionen bereits bekannter Lumineszenzstoffe bzw. Sicherheitsmarkerstoffe genutzt werden
35 und ist daher eigenständig erfinderisch.

Allgemein lässt sich ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Bestimmung eines zeitlichen Antwortverhaltens, insbesondere einer Lebensdauerverteilungsfunktion, lumineszierender Materialien auf Basis einer digitalen pseudozufallsfolgenartigen Anregung in vielen Bereichen sinnvoll und vorteilhaft nutzen, unabhängig von einer Sicherheitsmarkierung bzw. Sicherheitsanwendung.

Als Pseudozufallssignal eignen sich insbesondere digitale Pseudozufallssignale maximaler Länge (Maximum Length Pseudo Random Bitstreams). Bisher sind solche Signale aus der Nachrichtentechnik für Codemultiplexverfahren, Bandspreizung und Verschlüsselung bekannt. Erläuterungen hierzu finden sich beispielsweise in der DE 36 42 771 oder in Baier, P.W., Pandit, M.: Spread Spectrum Communication Systems; Advances in Electronics and Electron Physics 53, Academic Press, New York, 1980, S. 209 -267.

Solche PRBS-Signale besitzen ähnliche Eigenschaften wie analoge Rauschsignale. Insbesondere ist ihr Frequenzspektrum extrem breit. Ihre Autokorrelationsfunktion ist ein entsprechend der Periodizität wiederholter Dirakimpuls. Solche digitalen Pseudorauschsignale sind im eigentlichen Sinne determiniert und lassen sich beispielsweise über geeignet rückgekoppelte Schieberegister erzeugen. Bei der Messung der Impulsantwort über digitale Pseudozufallssignale wird die zum Messen benötigte Energie auch – anstatt auf einen kurzzeitigen, hochenergetischen Anregungspuls – wie gewünscht auf ein großes Zeitintervall verteilt.

Hierzu wird beispielsweise eine Anregungs-LED bzw. andere geeignete Strahlungsquelle mit einem PRBS-förmigen Strom beaufschlagt bzw. angesteuert, d. h. einem Strom, der Pulse gemäß einem PRBS-Signal aufweist. Damit lässt sich die gesuchte Impulsantwort bzw. Nachleuchtfunktion $g(t)$, wie nachfolgend gezeigt wird, ohne großen Rechenaufwand und somit besonders schnell berechnen.

Das PRBS-förmige Anregungssignal hat nämlich ein im Wesentlichen konstantes Leistungsdichtespektrum. Dessen Fouriertransformierte ist die dirakförmige Autokorrelationsfunktion φ_0 . Die Autokorrelationsfunktion $\varphi_{xx}(t)$ eines PRBS-förmigen Stroms, also hier des Anregungssignals $x(t)$, kann also a priori als der Wert des Dirakimpuls φ_0 angesehen werden. Somit vereinfacht sich die Gleichung (6) für diesen Fall wie folgt:

$$\varphi_{xy}(t) = g(t) \cdot \varphi_0 \quad (7)$$

Damit ergibt sich für die gesuchte Impulsantwort bzw. Nachleuchtfunktion $g(t)$:

$$g(t) = \frac{1}{\varphi_0} \varphi_{xy}(t) \quad (8)$$

5

φ_0 in den Gleichungen (7) und (8) ist folglich nur noch als ein Kalibrierungsfaktor anzusehen, der wegen der relativen Messung nicht berücksichtigt werden muss. Eine numerische Entfaltung ist also nicht erforderlich, und die Kreuzkorrelationsfunktion $\varphi_{xy}(t)$ wird direkt als Impulsantwort bzw. die Nachleuchtfunktion $g(t)$ interpretiert.

10

Die Berechnung der Kreuzkorrelationsfunktion $\varphi_{xy}(t)$ zwischen dem pseudozufälligen periodischen LED-Strom (als Synonym für den Strom der Strahlungsquelle) und der z. B. über geeignete Photodioden oder dergleichen gemessenen Ausgangsspannung ist aufgrund des PRBS-Stromsignals ebenfalls relativ einfach.

15

Bei einem linearen Übertragungssystem mit periodischen Eingangssignalen sind die Kreuz- und Autokorrelationsfunktion ebenfalls periodisch. Wie bei der Berechnung der Autokorrelationsfunktion kann dann die Kreuzkorrelationsfunktion über die Integration einer Periode errechnet werden:

20

$$\varphi_{xy}(t) = \frac{1}{T} \int_0^T x(t) \cdot y(t + \tau) \cdot dt \quad (9)$$

25

Da das Anregungssignal $x(t)$ hier lediglich die Quantisierungsstufen bzw. Werte 1 und 0 annimmt, kann das Integral im abgetasteten System durch eine einfache Summation ersetzt werden. Somit reduzieren sich die Produktbildung und das Integral erfreulicherweise auf eine einfache Akkumulation.

30

Das typische physikalische Modell zur Beschreibung des zeitlichen Verhaltens der Lumineszenzintensität eines Leuchtstoffs ist wie erwähnt ein exponentieller Abfall. Zwei Messungen zu unterschiedlichen Zeiten erlauben dann bereits eine vollständige Charakterisierung. Die Kombination mehrerer verschiedener Sicherheitsmarker liefert aber, wie ebenfalls oben erläutert, zwangsläufig eine nicht mono-exponentielle Abklingdynamik. Die vollständige Sicherheitsinformation steckt hier nicht in einer einzelnen Nachleuchtfunktion bzw. Abklingdauer, sondern in der kompletten Gesamt-Nachleuchtfunktion bzw. den über-

lagerten Nachleuchtfunktionen oder sogar im Abklingdauerspektrum bzw. einer spektralen Gesamt-Nachleuchtfunktion. Hieraus ergeben sich einerseits die besonders bevorzugten Möglichkeiten zur Erhöhung der Sicherheitsstufe sowohl über die Anzahl der beteiligten Nachleuchtfunktionen bzw. Abklingdauern, als auch über deren jeweilige Intensitätsanteile. Andererseits sind im Falle einer nicht-exponentiellen Abklingdynamik hierfür erheblich mehr Messpunkte erforderlich. Diese wären z. B. mittels einer TCSPC-Messung (TCSPC = time-correlated single photon counting; zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung) messbar. Die Bestimmung einer Abklingdynamik mit dieser Methode würde jedoch oft mehrere Millionen bis Milliarden Messpulse mit Messdauern im Bereich einiger Stunden erfordern.

10

Durch den zuvor beschriebenen Einsatz von Methoden der Systemidentifikation, hier in Form der Korrelationsanalyse insbesondere bei Nutzung eines Pseudozufallssignals zur Anregung, ist eine solche ausreichend genaue Messung von Nachleuchtfunktionen sehr schnell möglich. Die Verfahren können also zu einer besonders genauen und sicheren Objektauthentifizierung führen, wobei vorzugsweise mit Methoden der Estimationstheorie über Parameterschätzung eine Kennung des individualisierten Sicherheitsmarkerstoffs aus der individuellen Nachleuchtfunktion bzw. Gesamt-Nachleuchtfunktion ermittelt wird, um den Sicherheitsmarkerstoff damit zu verifizieren.

Zur Ermittlung der Kennung erfolgt vorzugsweise eine Klassifizierung des Sicherheitsmarkerstoffs anhand der gemessenen Charakteristika, beispielsweise anhand der gemessenen Nachleuchtfunktion. Hierzu können die gemessenen Abtastwerte des Ausgangssignals zu definierten Zeiten der Abklingfunktion direkt verwendet werden. Alternativ können über ein Parameterschätzverfahren Parameter der Gesamt-Nachleuchtdauerfunktion $g(t)$ aus den gemessenen Abtastwerten des Ausgangssignals ermittelt werden, z. B. durch anfitten von Kurven. Die Abtastwerte und/oder Parameter können dabei in definierte (Toleranz-) Boxen einsortiert werden, um den Sicherheitsmarker zu klassifizieren.

Bevorzugt wird beispielsweise eine solche Kennung, d. h. die Sicherheitsmarkerinformationen, des individualisierten Sicherheitsmarkerstoffs digital signiert.

Beispielsweise kann bei dem Unternehmen, welches die Authentifizierung des Produkts vornimmt und das Produkt hierzu mit dem Sicherheitsmarkerstoff versieht, zunächst die Charakteristik des Sicherheitsmarkerstoffs gemessen werden. Messtechnisch kann dies in gleicher Weise erfolgen, wie dies oben für die Authentifikation beschrieben wurde. Dar-

35

aus kann die Kennung ermittelt werden, die dann bevorzugt digital signiert, d. h. in einer digitalen Signatur kryptographisch gesichert wird.

Hierfür bieten sich insbesondere asymmetrische Verfahren an, wobei die Informationen bevorzugt mit einem privaten geheimen Schlüssel verschlüsselt werden und mit einem öffentlichen Schlüssel wieder entschlüsselt werden. Ein eventuell kompromittierter privater Schlüssel kann dann relativ einfach ausgetauscht werden und entsprechend ein neuer öffentlicher Schlüssel den Personen wieder zur Verfügung gestellt werden, die hinterher eine Authentifikation des Objekts mit Hilfe des Sicherheitsmarkerstoffs durchführen sollen.

Nur wenn die gemessenen Informationen mit den entschlüsselten Informationen übereinstimmen, ist die Authentizität gewährleistet. Wird durch Fehlerkorrekturverfahren sichergestellt, dass bei einer einzigen Sicherheitsmarkerstoff-Probe immer exakt dieselbe Charakteristik ermittelt wird, beispielsweise durch Kategorisierung bzw. eine Sortierung oder Klassifizierung der gemessenen Werte in „Boxen“ (wie dies oben schon erwähnt wurde), oder wenn diese in anderer Weise geeignet eindeutig klassifiziert werden kann, kann diese unumkehrbar mit einer kollisionsfreien Einwegfunktion (beispielsweise einem Hashwert, wie einem SHA-3-Wert) abgebildet werden.

Hier werden also vorzugsweise nicht die Lebensdauerinformationen direkt gespeichert und übertragen, sondern eine daraus berechnete digitale Signatur, welche keinen Rückschluss auf die eingegangenen Parameter erlaubt. Die Berechnung dieser Signatur erfordert die Kenntnis eines geheimen privaten Schlüssels, welche nur einem authentifizierten Kunden auf einem zweiten Kanal zur Verfügung gestellt wird.

Diese Maßnahme stellt somit die Entkopplung der Sicherheit des Systems von der Geheimhaltung des verwendeten Leuchtstoffs sicher.

Bevorzugt kann auch eine auf und/oder in dem Objekt angeordnete Markierung einen Sicherheitscode, beispielsweise einen optoelektronisch lesbaren Sicherheitscode, wie etwa einen Barcode, insbesondere 2D-Code, beispielsweise QR-Code, umfassen. In diesem können wiederum Authentifizierungs- bzw. Identitätsinformationen untergebracht sein, insbesondere kann darin aber auch bevorzugt die Kennung des Sicherheitsmarkerstoffs kodiert sein, beispielsweise die digital signierte Kennung.

Besonders bevorzugt wird ein Sicherheitscode mit einem Sicherheitsmarkerstoff erstellt, beispielsweise aufgedruckt. Mit einem Messgerät können dann zum einen, wie oben beschrieben, die gewünschten Merkmale, insbesondere die Nachleuchtfunktion des Sicherheitsmarkerstoffs bzw. des darin enthaltenen Lumineszenzstoffs bzw. Lumineszenzstoffgemischs, ermittelt werden. Weiterhin kann mit einem Messgerät die verschlüsselte Information ausgelesen und beides miteinander verglichen werden. Besonders bevorzugt kann es sich auch um ein kombiniertes Messgerät handeln, mit dem gleichzeitig oder nacheinander die Messung der Charakteristika des Sicherheitsmarkerstoffs durchgeführt und die (codierte) Kennung gelesen werden kann.

Alternativ oder zusätzlich lässt sich ein hoher Sicherheitslevel auch durch den Abgleich der Prüfdaten auf einem Server erreichen, beispielsweise, wenn die Kenndaten der Nachleuchtfunktion bzw. die für die Nachleuchtfunktion gemessenen Werte, vorzugsweise verschlüsselt und digital signiert, an einen Server übertragen werden, der dann die weitere Analyse durchführt, um festzustellen, ob es sich um ein falsches oder ein echtes Objekt handelt. Ebenso könnte auch vor Ort eine Teil-Analyse stattfinden, z. B. dass zunächst eine Kennung, ggf. unter Durchführung einer Klassifizierung, ermittelt und in unveränderter Form oder nach einer Kodierung zur weiteren Prüfung an den Server übertragen wird. Umgekehrt kann auch an ein Authentifikationssystem vor Ort bzw. an deren Analyseeinrichtung ein Vergleichswert für die Kennung, insbesondere auch in kodierter, beispielsweise digital signierter Form übermittelt werden. Hier sind verschiedene Varianten möglich, insbesondere auch Kombinationen der verschiedenen Verfahren. Für die sichere Datenübertragung kann auf bekannte Datenübertragungsmethoden für sicherheitskritische Informationen zurückgegriffen werden.

Ein erfindungsgemäßes Authentifikationssystem bzw. die erfindungsgemäßen Verfahren können in vielfacher Weise vorteilhaft genutzt werden. Vorzugsweise kann das das Authentifikationssystem in eine Einrichtung zur Wareneingangserfassung und/oder in ein Warenwirtschaftssystem eingebunden werden, um eingehende Waren mit den erfindungsgemäßen Verfahren auf ihre Echtheit zu überprüfen.

Die Erfindung wird im Folgenden unter Hinweis auf die beigefügten Figuren anhand von Ausführungsbeispielen noch einmal näher erläutert. Dabei sind in den verschiedenen Figuren gleiche Komponenten mit identischen Bezugsziffern versehen. Es zeigen:

Figur 1 ein vereinfachtes Flussdiagramm eines möglichen Ablaufs eines Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Erzeugung eines Sicherheitsmarkerstoffs,

5 Figur 2 eine Darstellung der Nachleuchtfunktionen von zwei Chargen eines Lumineszenzstoffes, welche jeweils einem Degradationsprozess mit denselben Parametern ausgesetzt wurden, und zum Vergleich die Nachleuchtfunktion des unveränderten, ursprünglichen Lumineszenzstoffs,

10 Figur 3 ein vereinfachtes Flussdiagramm zur Erzeugung eines Sicherheitsmarkerstoffs durch Mischung von erfindungsgemäßen Sicherheitsmarkerstoffen,

Figur 4 eine Darstellung einer ersten Gesamt-Nachleuchtfunktion eines Lumineszenzstoffgemisches und der Nachleuchtfunktionen der einzelnen Lumineszenzstoffe,

15 Figur 5 eine Darstellung einer zweiten Gesamt-Nachleuchtfunktion eines Lumineszenzstoffgemisches und der Nachleuchtfunktionen der einzelnen Lumineszenzstoffe,

Figur 6 eine Darstellung einer dritten Gesamt-Nachleuchtfunktion eines Lumineszenzstoffgemisches und der Nachleuchtfunktionen der einzelnen Lumineszenzstoffe,

20

Figur 7 eine schematische Schnittdarstellung eines Ausführungsbeispiels eines Objekts mit einer Markierung mit einem erfindungsgemäßen Sicherheitsmarkerstoff,

Figur 8 eine Draufsicht auf das Objekt mit der Markierung gemäß Figur 7,

25

Figur 9 eine schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen Authentifikationssystems,

30 Figur 10 ein vereinfachtes Schaltbild für ein Ausführungsbeispiel einer bevorzugten Anregungssignal-Sendeeinrichtung,

Figur 11 ein Instanzenetz für ein Ausführungsbeispiel einer Authentifikation mit einem Authentifikationssystem nach Figur 9,

35 Figur 12 eine schematische Darstellung eines weiteren Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen Authentifikationssystems,

Figuren 13 bis 16 Nachleuchtfunktionen zweier Chargen desselben Lumineszenzstoffs jeweils nach einer Degradation durch Einbringen von thermischer Energie.

- 5 In Figur 1 ist schematisch dargestellt, wie zwei Lumineszenzstoffe L_1 , L_2 jeweils einer gezielten künstlichen Alterung unterworfen werden, wobei diese Alterungsprozesse A_1 , A_2 hier durch zwei Prozessblöcke dargestellt sind. Diese Alterung kann mittels der bereits oben beschriebenen Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise durch mechanische, chemische, photochemische, elektromagnetische, thermische oder andere physikalische
10 Belastungen bzw. deren Kombinationen, wobei bevorzugt das Verfahren so ausgewählt wird, dass es für den gewählten Lumineszenzstoff L_1 , L_2 besonders gut geeignet ist.

Für ein Beispiel zur Individualisierung eines Lumineszenzstoffs durch eine gezielte Degradation kann auf Figur 2 verwiesen werden. Hier sind zwei Nachleuchtfunktionen $f_a(t)$,
15 $f_b(t)$ im Vergleich zur Nachleuchtfunktion $f_e(t)$ des unveränderten, ursprünglichen Lumineszenzstoffs dargestellt, welche von zwei verschiedenen Chargen des gleichen ursprünglichen Lumineszenzstoffs stammen, der jeweils mit gleichen Bedingungen bzw. Parametern künstlich gealtert wurde. Im vorliegenden Fall handelt es sich bei dem Lumineszenzstoff um einen Orthosilikatkonversionsleuchtstoff. Die Degradation erfolgte durch
20 Mahlen für mehrere Stunden unter Raumtemperatur und Normalumgebungsdruck in einer sauren Umgebung (pH-Wert 3) unter Zusetzung einer geringen Menge einer Benetzungshilfe, hier Tensid.

Von den so erhaltenen, jeweils individualisierten Lumineszenzstoffen wurden die Nachleuchtfunktionen $f_a(t)$, $f_b(t)$, $f_e(t)$ mit dem oben beschriebenen Verfahren gemessen, wobei
25 als Anregungssignal Licht mit einer Wellenlänge von 404 nm genutzt wurde.

In Figur 2 ist jeweils die relative Intensität bzw. Lichtstärke I bezogen auf den Anfangswert I_0 über der Zeit t in ns aufgetragen. Wie hier zu sehen ist, unterscheiden sich die Nachleuchtfunktionen $f_a(t)$ und $f_b(t)$ messbar, obwohl es sich um den gleichen Lumineszenz-
30 Ausgangsstoff handelt und das gleiche Alterungsverfahren mit den gleichen Bedingungen verwendet wurde. Die Abklingzeiten wurden dabei (auf den ersten Blick unerwartet, aber wie oben ausgeführt durchaus erklärlich) gegenüber der Nachleuchtfunktion $f_e(t)$ des unveränderten, ursprünglichen Lumineszenzstoffs vergrößert. Der Lumineszenzstoff wurde
35 dabei irreproduzierbar, d. h. nicht planbar bzw. gezielt reproduzierbar, modifiziert und mit einem eindeutigen Charakteristikum (vergleichbar mit einem Fingerabdruck) versehen.

Als Ergebnis liegen in Figur 1 also nach der Degradation bzw. Alterung A_1 , A_2 zwei individuell modifizierte bzw. individualisierte Lumineszenzstoffe LI_1 , LI_2 vor, die nicht genau reproduzierbar sind. Diese individualisierten Lumineszenzstoffe LI_1 , LI_2 können dann in
5 einen Trägerstoff T eingearbeitet – beispielsweise mit diesem vermischt – werden, um so den gewünschten Sicherheitsmarkerstoff S zu erzeugen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es im Einfachsten auch ausreicht, einen Lumineszenzstoff individuell irreproduzierbar zu modifizieren, beispielsweise der Alterung
10 zu unterziehen, um einen Sicherheitsmarkerstoff zu erzeugen, der nur aus diesem individualisierten Lumineszenzstoff besteht. Jedoch wird durch eine Mischung verschiedener individualisierter Lumineszenzstoffe LI_1 , LI_2 eine noch höhere Sicherheit erzeugt. Dabei ist insbesondere zu beachten, dass es nicht unbedingt notwendig ist, dass sich die Ausgangs-Lumineszenzstoffe L_1 , L_2 oder die Alterungsprozesse A_1 , A_2 unterscheiden, da sich
15 ja in jedem Fall die individualisierten Lumineszenzstoffe LI_1 , LI_2 aufgrund der Irreproduzierbarkeit unterscheiden werden.

Weiterhin ist es auch möglich, noch mehr als zwei verschiedene individualisierte Lumineszenzstoffe in einen Sicherheitsmarkerstoff einzubringen. Ebenso ist es auch möglich,
20 später wiederum verschiedene Sicherheitsmarkerstoffe S_1 , S_2 zu mischen, um einen gemischten Sicherheitsmarkerstoff S_3 zu erhalten, in welchem dann natürlich in entsprechenden Anteilen die individualisierten Lumineszenzstoffe der ursprünglichen Sicherheitsmarkerstoffe S_1 , S_2 vorhanden sind. Dies ist in Figur 3 schematisch dargestellt.

Der Sicherheitsmarkerstoff S, S_1 , S_2 , S_3 kann beispielsweise ein Sicherheitsmarker-Beschichtungsstoff wie eine Farbe oder ein Lack sein, der auf ein Objekt zur Authentifizierung aufgebracht wird oder mit dem ein Sicherheitscode auf das Objekt oder ein damit –
25 möglichst unlösbar oder nicht zerstörungsfrei lösbar – verbundenes Etikett gedruckt wird. Der Sicherheitsmarkerstoff kann aber auch ein Material sein, welches genutzt wird, um das Objekt selber oder zumindest Teile davon zu erzeugen, beispielsweise ein Kunststoffmaterial, aus dem das Objekt dann gepresst oder in sonstiger Weise hergestellt wird.
30 Letztlich hängt dies von der Wahl des Trägerstoffs T ab.

Um später eine Authentifikation mit Hilfe des Sicherheitsmarkerstoffs S, S_1 , S_2 , S_3 durchführen zu können, wird seitens des Herstellers des Sicherheitsmarkerstoffs S, S_1 , S_2 , S_3 ,
35 wie dies hier als ein Beispiel in Figur 1 schematisch angedeutet wird, zunächst in einer

Charakteristika-Messung C die Nachleuchtfunktion $g(t)$ vermessen. Im vorliegenden Fall handelt es sich, da der Sicherheitsmarkerstoff S in Figur 1 bereits mehrere individualisierte Lumineszenzstoffe LI_1 , LI_2 enthält, um eine entsprechend überlagerte Nachleuchtfunktion bzw. „Gesamt-Nachleuchtfunktion“ $g(t)$, wie dies nachfolgend noch anhand der Figuren 4 bis 6 erläutert wird. Die Messung dieser Gesamt-Nachleuchtfunktion $g(t)$ kann mit
5 einem Verfahren erfolgen, wie es später auch zur Authentifikation eines Objekts eingesetzt wird. Geeignete Verfahren hierfür wurden ja bereits oben erläutert, und es wird später auch noch einmal ein spezielles Ausführungsbeispiel anhand der Figuren 9 bis 11 beschrieben.

10

Auf Basis dieser gemessenen individuellen Gesamt-Nachleuchtfunktion $g(t)$ des Sicherheitsmarkerstoffs wird dann - gegebenenfalls nach einer geeigneten Klassifizierung – bevorzugt eine Kennung des Sicherheitsmarkerstoffs S ermittelt, beispielsweise ein Hashwert HW.

15

In einem nachfolgenden Verschlüsselungsprozess V kann dieser dann z. B. mittels eines privaten Schlüssels PS verschlüsselt und somit eine digitale Signatur DS erzeugt werden, welche die Kennung des Sicherheitsmarkerstoffs S enthält und aus welcher sich bei Kenntnis des zugehörigen öffentlichen Schlüssels wieder die Kennung HW entschlüsseln
20 lässt.

Durch diese Form der digitalen Signatur ist sichergestellt, dass der Kennwert tatsächlich von einer autorisierten Person kommt, nämlich vom Hersteller des Sicherheitsmarkerstoffs bzw. der Person, die mit Hilfe des Sicherheitsmarkerstoffs erlaubterweise die Echtheit des Objekts authentifiziert. Die digitale Signatur DS kann dann in geeigneter Weise all
25 den Stellen überlassen werden, die später eine Authentifikation des Objekts durchführen müssen.

In Figur 4 ist eine Gesamt-Nachleuchtfunktion $g(t)$ dargestellt, welche sich aus den individuellen Nachleuchtfunktionen $f_1(t)$, $f_2(t)$, $f_3(t)$, $f_4(t)$, $f_5(t)$ von insgesamt fünf verschiedenen
30 einzelnen individualisierten Lumineszenzstoffen ergibt. Wie bereits oben erläutert, ergibt sich daraus in Summe eine überlagerte Nachleuchtfunktion $g(t)$, welche multi-exponentiell abfällt. Die genaue Form dieser Gesamt-Nachleuchtfunktion $g(t)$ hängt auch ab von den Mischungsverhältnissen der jeweiligen einzelnen individualisierten Lumineszenzstoffe. In
35 dem Beispiel in Figur 4 haben alle fünf Lumineszenzstoffe den gleichen Anteil.

Hierzu wird auch noch einmal auf die Figuren 5 und 6 verwiesen. In Figur 5 wird ein erster Lumineszenzstoff mit der Nachleuchtfunktion $f_1(t)$ mit einem zweiten individualisierten Lumineszenzstoff mit einer eigenen Nachleuchtfunktion $f_2(t)$ in gleichen Anteilen gemischt, wodurch man eine Gesamt-Nachleuchtfunktion $g(t)$ erhält. In ähnlicher Weise wurde bei dem Beispiel in Figur 6 der erste individualisierte Lumineszenzstoff mit der Nachleuchtfunktion $f_1(t)$ mit einem dritten individualisierten Lumineszenzstoff mit einer Nachleuchtfunktion $f_3(t)$ zu gleichen Anteilen gemischt, wodurch sich dort eine andere Gesamt-Nachleuchtfunktion $g(t)$ ergibt, die sich, wie ein Vergleich der Figuren 5 und 6 zeigt, deutlich von der Gesamt-Nachleuchtfunktion $g(t)$ der Figur 5 unterscheidet, obwohl beide exponentiell abfallen.

In den Figuren 4 bis 6 ist jeweils die relative Intensität bzw. Beleuchtungsstärke I bezogen auf die Anfangsintensität (I_0) über der Zeit t bezogen auf einen Normierungsfaktor t_0 angegeben, um eine Normierung auf den Wert 1 zu erreichen. t_0 ist dabei die Messzeit der Gesamtfunktion.

Die Figuren 13 bis 16 zeigen Messergebnisse aus einem Versuch, bei dem eine individuell irreproduzierbare Modifikation der Nachleuchtfunktion des Lumineszenzstoffs durch eine künstliche Alterung bzw. Degradation alleine durch Einbringen von thermischer Energie durchgeführt wurde, hier konkret durch Tempern in einem Muffelofen, und die Nachleuchtfunktionen wie oben beschrieben vermessen wurden.

Für diesen Versuch wurden Orthosilikate f530 als Lumineszenzstoff in zwei gleich große Chargen (identische Mengen) aufgeteilt und beide Chargen wurden in gleichartigen Tiegeln zeitlich parallel, in demselben Muffelofen, bei 700 °C jeweils 10, 20, 30 und 40 Minuten lang getempert. D. h. beide Chargen desselben Lumineszenzstoffs durchliefen den identischen Versuchsablauf.

Die Figuren 13 bis 16 zeigen jeweils die Nachleuchtfunktion NC1 (zeitlicher Abklingverlauf) der Charge 1 im Vergleich zur Nachleuchtfunktion NC2 der Charge 2. Dargestellt wird die Nachleuchtfunktion in den Figuren jeweils durch die relative Intensität bzw. Beleuchtungsstärke I bezogen auf die Anfangsintensität (I_0) über der Zeit t (hier in ns).

In Figur 13 ist oben die Nachleuchtfunktion NC0 für den noch unbehandelten Lumineszenzstoff gezeigt. Darunter sind die Nachleuchtfunktionen NC1, NC2 der beiden Chargen nach einem Tempern bei 700 °C über einen Zeitraum von 10 Minuten gezeigt.

Figur 14 zeigt die Nachleuchtfunktionen NC1, NC2 der beiden Chargen nach einem Tempern über einen Zeitraum von 20 Minuten, Figur 15 nach dem Tempern über einen Zeitraum von 30 Minuten und Figur 16 schließlich nach einem Tempern über einen Zeitraum von 40 Minuten.

In der nachfolgenden Tabelle wird zu diesen Versuchen bzw. Nachleuchtfunktionen NC0, NC1, NC2 jeweils eine zugehörige „dominante Lebensdauer“ T_D (in ns) angegeben. Diese dominante Lebensdauer T_D , ist dabei definiert über eine jeweils an die betreffende Nachleuchtfunktion NC0, NC1, NC2 angefitte Abklingfunktion der Form

$$I = I_0 \cdot e^{\frac{-t}{T_D}} . \quad (10)$$

Unbehandelt	785 ns	
Temperzeit	Charge 1	Charge 2
10 min, 700°C	750 ns	750 ns
20 min, 700°C	720 ns	725 ns
30 min, 700°C	675 ns	695 ns
40 min, 700°C	590 ns	555 ns

Aus den Figuren 13 bis 16 und der obigen Tabelle ist ersichtlich, dass die Einwirkdauern der hohen Temperatur von 700°C einen erheblichen Einfluss auf die Lebensdauer der Leuchtstoffe haben. Während das unbehandelte Pulver einen mono-exponentiellen Zerfall (vgl. Gleichung (1) oben) zeigt, zeigen die mit 700°C temperierten Proben bi-, tri- oder multiexponentielle Zerfälle mit kürzeren Abklingdauern.

Besonders wird aber deutlich, dass trotz identischer Behandlung für die beiden Chargen nicht dieselben Ergebnisse hinsichtlich der Modifikation der Nachleuchtfunktion erzielt werden. Hier ist insbesondere darauf hinzuweisen, dass der multiexponentielle Abfall der Nachleuchtfunktion der Charge 1 bis zu einem Tempern von 30 Minuten immer weniger stark abfällt als die der Charge 2 und sich überraschenderweise dieser Effekt bei der Messung über 40 Minuten umgekehrt hat. Mit anderen Worten, die Figuren zeigen deutlich, dass die Modifikation der Nachleuchtfunktion des Lumineszenzstoffs tatsächlich im Sinne der Erfindung individuell irreproduzierbar ist.

Der wie in Figur 1 schematisch dargestellte Kennwert HW bzw. die daraus erzeugte digitale Signatur DS kann beispielsweise in einer Markierung M auf das zu authentifizierende

Objekt O aufgedruckt werden. Hierzu wird vorzugsweise der Sicherheitsmarkerstoff S verwendet.

5 Dies ist in den Figuren 7 und 8 dargestellt, wobei 7 einen stark vergrößerten Ausschnitt durch ein solches Objekt O im Bereich der Markierung M zeigt und Figur 8 eine Draufsicht auf dieses Objekt O mit der Markierung M. Das Objekt kann beispielsweise ein Ausweis sein. Die Markierung M kann beispielsweise ein beliebiger Sicherheitscode SC sein, wie – wie in Figur 8 dargestellt – ein Balkencode, ein QR-Code oder dergleichen. Um die Echtheit dieser Markierung M überprüfen zu können, wurde die Markierung M wie erwähnt mit
10 dem Sicherheitsmarkerstoff S gedruckt, welcher beispielsweise aus dem Trägerstoff T und einem darin enthaltenen individualisierten Lumineszenzstoff bzw. einem Gemisch aus solchen individualisierten Lumineszenzstoffen LI_1 , LI_2 besteht.

Die Authentifikation dieser Markierung M, d. h. die Prüfung der Echtheit, kann dann mittels
15 eines Authentifikationssystems 20 erfolgen, wie es z. B. in Figur 9 dargestellt ist. Hier ist das Authentifikationssystem 20 als eine transportable Sicherheitsscannereinheit 20 dargestellt, die für die Person, welche die Echtheit des Objekts prüfen soll, einfach zu handhaben ist.

20 Ein Instanzennetz dieses Authentifikationssystems 20, welches wie in einem Flowchart auch die einzelnen Schritte bei der Prüfung zeigt, ist in Figur 11 dargestellt. Hierbei handelt es sich um ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel, welches mit einem Maximum Length Pseudo Random Bitstream als Anregungssignal und einer Kreuzkorrelationsanalyse des dabei erzeugten Antwortsignals zur Gewinnung der Nachleuchtfunktion arbeitet,
25 wie dies oben beschrieben wurde. Ebenso können aber auch andere Verfahren genutzt werden, bei denen der individualisierte Sicherheitsmarkerstoff S in der Markierung M angeregt wird und das dadurch erzeugte Antwortsignal gemessen und ausgewertet wird.

Das Authentifikationssystem 20 weist in diesem Ausführungsbeispiel eine Anregungssignal-Sendeeinrichtung 30 auf, welche – vereinfacht dargestellt – im Wesentlichen eine LED
30 3 (gegebenenfalls auch eine Gruppe von LEDs) aufweist, die über einen Spannungs/Strom-Wandler 2 angesteuert wird, welcher wiederum von einem PRBS-Generator 1 gesteuert wird. Die Ausgabe eines Anregungssignals kann mit Hilfe einer Benutzerschnittstelle 14, beispielsweise einem Druckknopf, einem Touch-Button oder dergleichen,
35 ausgelöst werden.

Figur 10 zeigt ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel für den Aufbau einer Anregungssignal-Sendeeinrichtung 30, welche für eine besonders schnelle Generierung der pseudozufälligen digitalen Lichtsignale geeignet ist. Hierzu wurde eine Vorspannungsquelle 33 in die Leistungsstufe zur Erzeugung des Anregungslichtsignals mittels der Leuchtdiode 3 eingebaut, die verhindert, dass die Raumladungszone der LED 3 komplett abgebaut werden muss, wenn durch den PRBS-Pulsgenerator 1 über den Transistor 32 (welcher hier als Schalter für die LED 3 fungiert) abgeschaltet wird. Die positive Vorspannung durch die Vorspannungsquelle 33 ist so groß, dass die LED 3 bei offenem Schalter bzw. gesperrtem Transistor 32 bereits bis knapp unterhalb ihrer Durchbruchspannung vorgespannt ist, aber noch kein Strom aus der Stromquelle fließt. Die Stromquelle besteht hierbei aus der durch die Betriebsspannung BS gegebenen Spannungsquelle und dem Vorwiderstand 31. G bezeichnet das Erdpotential bzw. Masse. Die Vorspannungsquelle 33 kann beispielsweise durch einen kleinen Verstärker oder eine Zehnerdiode realisiert werden, um den gewünschten Spannungsabfall zu erreichen. Vorzugsweise ist vor die Vorspannungsquelle 33 und die Leuchtdiode 3 eine Schutzdiode 34 (die Diode 34 kann alternativ durch einen geeignet dimensionierten Widerstand ersetzt werden) eingesetzt, welche den Kurzschluss der Vorspannungsquelle 33 verhindert, wenn der Transistor 32 leitend ist. Der Transistor 32 wird hier von dem Pulsgenerator 1 (PRBS-Generator) mittels einer typischen Emitterschaltung angesteuert. Über den Widerstand 39 wird der Basisstrom erzeugt, und der parallel dazu geschaltete Kondensator 38 sorgt für eine Beschleunigung der Schaltung, ebenso wie die drei Dioden 35, 36, 37 innerhalb der Schaltungsanordnung.

Das erzeugte PRBS-förmige Anregungssignal, welches von der Leuchtdiode 3 ausgesendet wird, gelangt dann auf die Markierung M (siehe Figur 9) und wird dort durch den individualisierten Lumineszenzstoff LI in das Antwortsignal umgewandelt, welches mittels mindestens eines Photodetektors 4 (hier einer Photodiode 4) einer Antwortsignal-Empfangseinrichtung 40 erfasst wird. Hierzu sind die Leuchtdiode bzw. Laserdiode 3 bzw. die Leuchtdioden und der Photodetektor 4 bzw. die Photodetektoren, wie in Figur 9 dargestellt, bevorzugt mit einem gemeinsamen optischen System ausgestattet, welches die Lichtsignale passend leitet bzw. reflektiert.

Das gemeinsame optische System umfasst hier eine in geeigneter Weise geformte TIR-Linse 16 (TIR = Totale Interne Reflektion), welche das Licht des Anregungssignals passend zu einer Eintritts-/Austrittsfläche 19 der TIR-Linse 16 leitet, wo dann das Licht des Anregungssignals auf die Markierung M fällt. Über diese Eintritts-/Austrittsfläche 19 der TIR-Linse 16 wird das Licht des Antwortsignals wieder in die TIR-Linse 16 eingekoppelt

und gelangt dann zu den Photodioden 4. Mittels einer geeigneten Abschattungseinrichtung 17, beispielsweise einer Art Trennwand oder dergleichen, und/oder über ein der Photodiode 4 vorgeschaltetes Anregungsfilter, bspw. Notch- oder Kantenfilter, ist die Leuchtdiode 3 so von der Photodiode 4 getrennt, dass diese nicht direkt beleuchtet wird. Statt
5 der Linse 16 könnte alternativ auch ein anderes lichtleitendes bzw. kollimierendes bzw. fokussierendes optische Element oder System genutzt werden. Die Abschattungseinrichtung 17 könnte auch beispielsweise als eine Art Trennwand oder dergleichen ausgeführt werden. Alternativ oder zusätzlich kann die Fotodiode mit einem Anregungs-, Notch- oder Kantenfilter versehen sein.

10

Die Kopplung der Leuchtdioden 3 und des Photodetektors 4 mit der TIR-Linse 16 erfolgt beispielsweise durch ein geeignetes Immersionsfluid 18, welches in etwa den gleichen Brechungsindex aufweist wie die TIR-Linse 16, die beispielsweise aus Kunststoff bestehen kann. Die TIR-Linse 16 ist hier bevorzugt kalottenartig oder halbzylinderartig aufgebaut. Alternativ kann auch ein optisches System aus geeigneten Reflektoren, z. B. einem
15 Hohlspiegel, und/oder Linsen, insbesondere Frontlinsen an der Eintritts-/Austrittsfläche eines Hohlspiegels, aufgebaut werden.

Das von dem Photodetektor 4 gemessene Signal wird einem Signal-Wandler 5 zugeführt, welcher das analoge Detektorausgangssignal an einen Analog/Digital-Wandler 6, vorzugsweise mit vorgeschaltetem Abtast/Halteglied, weiterleitet, der am Ausgang die digitalen Signale einer Auswerteelektronik 11 übergibt.
20

Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass in Figur 9 ein relativ einfaches System dargestellt ist, bei dem über den Photodetektor 4 einfach die Intensität des Antwortsignals in Abhängigkeit von der Zeit sehr schnell gemessen (gesampelt) wird, jedoch noch keine spektrale Messung erfolgt. Dies ist aber – wie oben schon erwähnt – auch möglich, indem beispielsweise mehrere Photodetektoren mit unterschiedlichen spektralen Messbereichen und/oder mit unterschiedlichen spektralen Vorfiltern eingesetzt werden.
25

30

Mit einem in Figur 9 dargestellten Sicherheitsscanner ist eine Überprüfung der Echtheit eines Objekts O anhand der aufgedruckten Markierung M, wie dies in den Figuren 7 und 8 dargestellt ist, sehr einfach und bequem möglich. Zusätzlich kann in dieses Authentifikationssystem 20 bzw. die Sicherheitsscannereinheit 20 auch noch, wie hier schematisch
35 dargestellt, eine geeignete Codeleseeinrichtung 50, beispielsweise in Form eines herkömmlichen Laserscanners oder einer Kamera mit entsprechender Auswerteeinrichtung,

zum Lesen eines Barcodes, QR-Codes oder eines anderen Sicherheitscode SC ausgestattet sein. In Figur 9 ist diese Codeleseeinrichtung 50 neben der TIR-Linse dargestellt, d. h. der Benutzer, der einen Code überprüfen möchte, kann zunächst mit dieser Codeleseeinrichtung 50 den Sicherheitscode SC der Markierung M lesen und anschließend, wie dies in Figur 9 gezeigt ist, die Echtheit des Sicherheitscodes SC anhand des Sicherheitsmarkerstoffs S in der Druckfarbe des Sicherheitscodes SC verifizieren. Grundsätzlich wäre es aber auch möglich, eine Codeleseeinrichtung 50 direkt, beispielsweise in das optische System zu integrieren, welches von der Anregungssignal-Sendeeinrichtung und der Antwortsignal-Empfangseinrichtung genutzt wird. Zum Beispiel kann die Codeleseeinrichtung 50 an irgendeiner geeigneten Stelle auch an die TIR-Linse 16 gekoppelt werden.

Anhand von Figur 11 wird abschließend noch einmal die genaue Vorgehensweise bei der Erzeugung des Anregungssignals und bei der Messung und Auswertung des Antwortsignals erläutert.

Wie dort dargestellt, wird in einem PRBS-Generator 1 eine PRBS-Spannung $U_{\text{PRBS}}(t)$ erzeugt, die dann dem Spannungs/Strom-Wandler 2 zugeführt wird, um einen PRBS-Strom $I_{\text{PRBS}}(t)$ für die LED 3 zu erzeugen. Dieser Vorgang wurde bereits anhand der Figur 10 an einem bestimmten bevorzugten Spannungsaufbau erläutert.

Die LED 3 sendet daraufhin ein spektrales PRBS-Anregungssignal $x(t)$ aus. Ein davon bestrahlter Sicherheitsmarkerstoff S gibt dann aufgrund der darin enthaltenen individualisierten Lumineszenzstoffe ein Licht-Antwortsignal $y(t)$ mit einer bestimmten Nachleuchtfunktion $g(t)$ aus, welche im Rahmen des weiteren Verfahrens genau ermittelt werden soll.

Dieses Antwortsignal $y(t)$ wird von dem Photodetektor 4 erfasst, der entsprechend einen Photostrom $I_P(t)$ erzeugt, der einem Stromspannungswandler 5 zugeführt wird, um das Signal in eine Spannung $U_P(t)$ umzuwandeln. Das Spannungssignal $U_P(t)$ wird dann einem schnellen Analog/Digitalwandler 6 (der beispielsweise eine Kaskadenschaltung aufweist) zugeführt, der an seinem Ausgang ein digitalisiertes Spannungssignal $U_K(t)$ ausgibt und an einen Korrelator 7 übergibt.

Diesem Korrelator 7 wird außerdem das PRBS-Spannungssignal $U_{\text{PRBS}}(t)$ ebenfalls in digitalisierter Form zugeführt, d. h. dem Korrelator 7 liegen in digitalisierter Form zwei Signale vor, welche das Anregungssignal $x(t)$ und das Antwortsignal $y(t)$ repräsentieren. Damit können die Berechnungen durchgeführt werden, um die Nachleuchtfunktion $g(t)$ entsprechend den Gleichungen (7) und (8) zu ermitteln. Sofern, wie oben erwähnt, eine

spektrale Messung erfolgt, kann entsprechend für verschiedene Frequenzbereiche jeweils eine solche Nachleuchtfunktion ermittelt werden, welche insgesamt eine spektralen Nachleuchtfunktion $g_s(t)$ ergeben.

- 5 Der Korrelator 7 kann beispielsweise Teil der Auswerteelektronik 11 sein, welche dann noch weitere Komponenten enthalten kann, um die gemessene Nachleuchtfunktion $g(t)$ (oder $g_s(t)$) weiter auszuwerten. Im vorliegenden Fall wird der Einfachheit halber von einer einfachen Gesamt-Nachleuchtfunktion $g(t)$ ausgegangen.
- 10 In einem weiteren Klassifizierer 8 kann dann diese Nachleuchtfunktion $g(t)$ ggf. in geeigneter Weise klassifiziert und eine Kennung HW ermittelt werden, beispielsweise in Form eines Hashwerts HW. Dieser Hashwert HW kann dann in einem Vergleicher 9 mit einem Soll-Hashwert HW' verglichen werden, um die Authentizität der Markierung M zu verifizieren und ein Authentifizierungssignal AS auszugeben, beispielsweise auf einer Anzeigeeinrichtung 15 des Authentifikationssystems 20 (siehe Figur 9), so dass der Benutzer weiß, dass er ein echtes Produkt vorliegen hat. Fällt der Vergleich negativ aus, kann auf der Anzeige 15 ein entsprechendes Warnsignal ausgegeben werden. Zusätzlich oder alternativ kann das Zertifizierungsergebnis über eine Schnittstelle 13 an weitere Stellen, beispielsweise ein Warenwirtschaftssystem, übergeben werden. Bei einer solchen Schnittstelle 13 kann es sich um eine kabelgebundene oder drahtlose Schnittstelle handeln.

Der Vergleichskennwert bzw. Sollwert HW' wird vorzugsweise in Form einer digitalen Signatur DS erhalten, welche in einer Entschlüsselungseinheit 10, beispielsweise mit einem ECDSA-Verfahren (ECDSA = Elliptic Curve Digital Signature Algorithm), mit Hilfe eines öffentlichen Schlüssels OS entschlüsselt wird. Diese digitale Signatur DS kann beispielsweise in dem Sicherheitscode SC, der zuvor mit der Codeleseeinrichtung 50 der Sicherheitsscannereinheit 20 gelesen wurde, enthalten sein. Prinzipiell wäre es aber auch möglich, dass die digitale Signatur DS fest in einem Speicher 12 hinterlegt ist oder über eine Schnittstelle, beispielsweise die Schnittstelle 13, von einer externen Stelle empfangen wurde und dann beispielsweise für die weitere Verwendung im Speicher 12 hinterlegt wurde. Ebenso kann auch der öffentliche Schlüssel OS über eine solche Schnittstelle 13 empfangen und im Speicher 12 hinterlegt worden sein.

Alle diese Komponenten, der Korrelator 7, der Klassifizierer 8, der Vergleicher 9 und die Entschlüsselungseinheit 10, können bevorzugt in Form von Software in der Auswerteelektronik 11 auf einem möglichst schnellen Mikrocontroller realisiert sein. Dies hat den

Vorteil, dass das gesamte Entschlüsselungs- und Vergleichsverfahren relativ einfach modifiziert werden kann und den aktuellen Sicherheitsbedingungen und Kundenwünschen angepasst werden kann.

5 Figur 12 zeigt abschließend noch ein weiteres Ausführungsbeispiel für eine einfache hardwaretechnische Realisierung eines Authentifikationssystems 20' zur Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Anregung der Markierung M auf dem Objekt O erfolgt hier wieder durch Aussendung eines $x(t)$ PRBS-Anregungssignals durch eine oder mehrere (UV)-LEDs 3 der Anregungssignal-Sendeeinrichtung 30', die wiederum über eine
10 Konstantstromquelle 2' mit einem digitalen Pseudozufallssignal beaufschlagt wird. Dieses wird von einem PRBS-Generator 1' vorgegeben, der hier in einfacher Weise (zum Beispiel in Form von Software) auf einem Mikrocontroller 21 realisiert ist.

Das Antwortsignal bzw. Lumineszenzsignal $y(t)$ wird mit einer Antwortsignal-
15 Empfangseinrichtung 40' detektiert, welche eine als Basissensor arbeitenden Fotodiode 4' (an der eine Vorspannung U_V von z.B. 2,4 V anliegt) aufweist, deren Fotostrom über einen Messverstärker 22 in eine Spannung umgewandelt wird, die wiederum über einen Analog/Digitalwandler 6 digitalisiert wird. Am Messverstärker liegen dessen Versorgungsspannungen $+U_b$ und $-U_b$, z.B. ± 6 V, an.)

20

Die Berechnung der Kreuzkorrelationsfunktion und somit der Impulsantwort erfolgt hier in einer Auswerteelektronik 11' die wiederum (beispielsweise als Software) im Mikrocontroller 21 realisiert sein kann. Auch der Analog/Digital-Wandler 6 kann eingangsseitig in den Mikrocontroller 21 integriert sein.

25

Der Messverstärker 22 bildet hier also zusammen mit einem in üblicher Weise parallelgeschalteten Widerstand R eine Art analogen Signalwandler 5'. Zur weiteren Erhöhung der Störunterdrückung und der Genauigkeit kann dieser Widerstand R durch einen Kondensator ersetzt werden. Durch die so realisierte integrierende Messung werden hochfrequente
30 Störungen unterdrückt. Die Integration kann bei der Berechnung im Mikrocontroller 21 numerisch zurückgerechnet werden.

In einer weiteren Ausgestaltung können bei allen gezeigten Ausführungsbeispielen mehrere Fotodioden mit unterschiedlichen davor angeordneten optischen Filtern eingesetzt
35 werden, und so Abklingfunktionen bei unterschiedlichen Wellenlängen gemessen werden. Ebenso kann das System jeweils bei Einsatz verschiedener LEDs oder Laserdioden mit

unterschiedlichen Wellenlängen angeregt werden. Es wird abschließend noch einmal darauf hingewiesen, dass es sich bei den vorhergehend detailliert beschriebenen Vorrichtungen lediglich um Ausführungsbeispiele handelt, welche vom Fachmann in verschiedenster Weise modifiziert werden können, ohne den Bereich der Erfindung zu verlassen.

5 Beispielsweise können anstelle der LED andere Lichtquellen bzw. Strahlungsquellen zur Erzeugung des Anregungssignals sowie andere Strahlungsdetektoren zur Erfassung des Antwortsignals eingesetzt werden. Weiterhin können die oben beschriebenen Verfahren mit anderen Sicherheitsverfahren kombiniert werden. Insbesondere ist auch eine Kombination mit den in der genannten DE 10 2004 016 249 A1 beschriebenen Verfahren mög-

10 lich, beispielsweise, indem die dort beschriebenen Lumineszenzstoffe mit den hier erläuterten erfindungsgemäßen Sicherheitsmarkerstoffen gemischt werden oder dergleichen. Im Übrigen kann aus der gemessenen Anfangsintensität und/oder der Intensität des Messsignals $y(t)$ zu definierten Zeitpunkten (d.h. aus den Abtastwerten) gegebenenfalls auch die Dichte der modifizierten Konversionsleuchtstoffe gemessen und quantifiziert

15 werden. Wird ein Basismaterial oder eine Grundsubstanz mit den Konversionsleuchtstoffen durchmischt, kann zu späteren Zeiten oder Verarbeitungsschritten zusätzlich zur Authentifizierung ein Verschnitt oder eine Verdünnung aus dem gemessenen Intensitätsverlust bestimmt werden. Dieses kann vorteilhaft zum Nachweis von Manipulationen von Grundstoffen genutzt werden. Anwendungsbeispiele sind der Verschnitt von Baumwolle

20 durch Zellulose oder das Verdünnen von Kosmetika. Beim Einsatz von biokompatiblen Konversionsleuchtstoffen oder deren Einbindung in eine biokompatible Matrix kann auch das Verdünnen von pharmazeutischen Produkten, wie beispielsweise Krebsmedikamenten durch Kochsalzlösungen, detektiert werden. Weiterhin schließt die Verwendung der unbestimmten Artikel „ein“ bzw. „eine“ nicht aus, dass die betreffenden Merkmale auch

25 mehrfach vorhanden sein können. Ebenso schließt der Begriff „Einheit“ nicht aus, dass diese aus mehreren zusammenwirkenden Teil-Komponenten besteht, die gegebenenfalls auch räumlich verteilt sein können.

Bezugszeichenliste

- 1, 1' PRBS-Generator
- 2 Spannungs/Strom-Wandler
- 5 2' Konstantstromquelle
- 3 Strahlungsquelle / Lichtquelle / LED
- 4 Strahlungsdetektor / Photodetektor / Photodiode
- 5, 5' Signalwandler
- 6 Analog/Digital-Wandler
- 10 7 Korrelator
- 8 Klassifizierer
- 9 Vergleich
- 10 Entschlüsselungseinheit
- 11, 11' Auswerteelektronik
- 15 12 Speicher
- 13 Schnittstelle
- 15 Anzeigeeinrichtung
- 14 Benutzerschnittstelle
- 16 TIR-Linse
- 20 17 Abschattungseinrichtung / Trennwand
- 18 Immersionsfluid
- 19 Eintritts-/Austrittsfläche
- 20, 20' Authentifikationssystem / Sicherheitsscannereinheit
- 21 Mikrocontroller
- 25 22 Messverstärker
- 30, 30' Anregungssignal-Sendeeinrichtung
- 31 Vorwiderstand
- 32 Transistor
- 33 Vorspannungsquelle
- 30 34 Schutzdiode
- 35, 36, 37 Diode
- 39 Widerstand
- 38 Kondensator
- 40, 40' Antwortsignal-Empfangseinrichtung
- 35 50 Codeleseeinrichtung
- AS Authentifizierungssignal

- A_1, A_2 Alterungsprozess
- BS Betriebsspannung
- C Charakteristika-Messung
- DS digitale Signatur
- 5 $f_a(t), f_b(t), f_e(t)$ Nachleuchtfunktion
- $f_1(t), f_2(t), f_3(t), f_4(t), f_5(t)$ Nachleuchtfunktion
- G Erdpotential / Masse
- $g(t)$ (Gesamt-)Nachleuchtfunktion
- $g_s(t)$ spektrale Nachleuchtfunktion
- 10 HW Kennung / Hashwert
- HW' Vergleichskennwert / Sollwert
- $I_P(t)$ Photostrom
- $I_{PRBS}(t)$ PRBS-Strom
- L_1, L_2 Lumineszenzstoffe
- 15 LI, LI₁, LI₂ individualisierter Lumineszenzstoff
- I, I_0 Intensität / Lichtstärke
- LS Intensität / Lichtstärke
- M Markierung
- NC0, NC1, NC2 Nachleuchtfunktionen
- 20 O Objekt
- OS öffentlicher Schlüssel
- PS privaten Schlüssel
- R Widerstand
- SC Sicherheitscode
- 25 S, S₁, S₂, S₃ Sicherheitsmarkerstoff
- T Trägerstoff
- t Zeit
- t_0 Normierungsfaktor
- $U_K(t)$ digitalisiertes Spannungssignal
- 30 $U_P(t)$ Spannungssignal
- $U_{PRBS}(t)$ PRBS-Spannung
- U_V Vorspannung
- +U_b, -U_b Versorgungs-Spannungen
- V Verschlüsselungsprozess
- 35 $x(t)$ PRBS-Anregungssignal
- $y(t)$ Antwortsignal / Lumineszenzsignal

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Sicherheitsmarkerstoffs (S, S₁, S₂, S₃), vorzugsweise Sicherheitsmarker-Beschichtungsstoffs, wobei zumindest ein Lumineszenzstoff (L₁, L₂),
5 vorzugsweise eine Nachleuchtfunktion (f₁(t), f₂(t), f₃(t), f₄(t), f₅(t), g(t)) des Lumineszenzstoffs (L₁, L₂), individuell irreproduzierbar modifiziert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Lumineszenzstoff (L₁, L₂) zur individuellen Modifizierung bewusst einer Degradation (A₁, A₂) unterzogen wird.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei eine Degradation (A₁, A₂) durch Einbringen von Energie in den Lumineszenzstoff (L₁, L₂) erfolgt, vorzugsweise zumindest nach einem oder mehreren der folgenden Verfahren:
- Einbringen von mechanischer Energie, besonders bevorzugt durch Mahlen des Lumineszenzstoffs (L₁, L₂),
 - 15 - Einbringen von thermischer Energie,
 - Einbringen von Strahlungsenergie, besonders bevorzugt von elektromagnetischer Strahlungsenergie, ganz besonders bevorzugt eine UV-Strahlung,
 - Einbringen von chemischer Energie.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zur individuell irreproduzierbaren Modifizierung eine Verbreiterung einer Partikelgrößenverteilung des Lumineszenzstoff (L₁, L₂) durchgeführt wird, vorzugsweise durch Mahlen des Lumineszenzstoffs (L₁, L₂) ohne nachfolgende Klassifizierung von Partikeln nach ihren Partikelgrößen.
- 25 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mehrere individuell modifizierte Lumineszenzstoffe (LI, LI₁, LI₂) gemischt werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der individuell modifizierte Lumineszenzstoff (LI, LI₁, LI₂) oder eine Mischung von individuell modifizierten Lumineszenzstoffen (LI, LI₁, LI₂) in einen Trägerstoff (T) eingebracht wird
30 und wobei gegebenenfalls Trägerstoffe (T) mit verschiedenen individuell modifizierten Lumineszenzstoffen (LI, LI₁, LI₂) und/oder mit verschiedenen Mischungen von individuell modifizierten Lumineszenzstoffen (LI, LI₁, LI₂) gemischt werden.

7. Sicherheitsmarkerstoff (S, S₁, S₂, S₃), vorzugsweise Sicherheitsmarker-Beschichtungsstoff, umfassend zumindest einen individuell modifizierten Lumineszenzstoff (LI₁, LI₂), welcher vorzugsweise eine individuell irreproduzierbar modifizierte Nachleuchtfunktion (f₁(t), f₂(t), f₃(t), f₄(t), f₅(t), g(t)) aufweist.

5

8. Objekt (O) mit einer Markierung (M) mit einem Sicherheitsmarkerstoff (S, S₁, S₂, S₃) nach Anspruch 7.

9. Verfahren zur Authentifizierung eines Objekts (O), wobei auf und/oder in dem Objekt

10 (O) eine Markierung (M) angeordnet wird, welche einen Sicherheitsmarkerstoff (S, S₁, S₂, S₃) nach Anspruch 7 umfasst.

10. Verfahren zur Authentifikation eines Objekts (O), wobei ein auf und/oder in dem Objekt (O) angeordneter Sicherheitsmarkerstoff (S, S₁, S₂, S₃) nach Anspruch 7 mit einem

15 Anregungssignal (X_{PRBS}(t)) bestrahlt wird und ein dadurch erzeugtes Antwortsignal (Y(t)) erfasst und analysiert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei bei der Analyse zumindest ein Wert, vorzugsweise zumindest mehrere Abtastwerte eines Wertebereichs, einer Nachleuchtfunktion (f(t), g(t)) eines individuell modifizierten Lumineszenzstoffs (LI₁, LI₂) oder Lumineszenzstoffgemisches (LI₁, LI₂) des Sicherheitsmarkerstoffs (S, S₁, S₂, S₃) ermittelt wird, und besonders bevorzugt basierend auf dem zumindest einen Wert oder den mehreren Abtastwerten des Wertebereichs eine Kennung (HW) des Sicherheitsmarkerstoffs (S, S₁, S₂, S₃) ermittelt wird.

25

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei bei der Analyse zusätzlich zumindest ein spektraler Wert, vorzugsweise mehrere Abtastwerte eines Wertebereichs, einer spektralen Nachleuchtfunktion (g_s(t)) des individuell modifizierten Lumineszenzstoffs (LI₁, LI₂) oder Lumineszenzstoffgemisches (LI₁, LI₂) des Sicherheitsmarkerstoffs (S, S₁, S₂, S₃) ermittelt werden.

30

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, wobei der Sicherheitsmarkerstoff (S, S₁, S₂, S₃), vorzugsweise mehrfach, angeregt wird und die Abtastwerte der Nachleuchtfunktion (f(t), g(t)) zu definierten Zeiten nach einer Anregung gemessen werden.

35

14. Verfahren zur Authentifikation eines Objekts (O), wobei ein auf und/oder in dem Objekt (O) angeordneter Sicherheitsmarkerstoff, umfassend einem Lumineszenzstoff oder ein Lumineszenzstoffgemisch, mit einem Anregungssignal ($x(t)$) bestrahlt wird und ein dadurch erzeugtes Antwortsignal ($y(t)$) erfasst und analysiert wird, insbesondere nach
5 einem der Ansprüche 10 bis 13, wobei bevorzugt das Anregungssignal ein digitales Rauschsignal ($x(t)$), besonders bevorzugt ein Pseudozufallssignal ($x(t)$) umfasst, und/oder wobei bevorzugt eine Nachleuchtfunktion ($f(t)$, $g(t)$) des Lumineszenzstoffs oder Lumineszenzstoffgemischs mittels einer Kreuzkorrelationsfunktion bestimmt wird.
- 10 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, wobei eine Kennung (HW) des individuell modifizierten Sicherheitsmarkerstoffs (S, S_1 , S_2 , S_3) digital signiert wird und/oder die auf und/oder in dem Objekt (O) angeordnete Markierung (M) einen mit dem Sicherheitsmarkerstoff (S, S_1 , S_2 , S_3) erstellten Sicherheitscode (SC) umfasst, in welchem die Kennung (HW) des Sicherheitsmarkerstoffs (S, S_1 , S_2 , S_3) codiert ist.
- 15 16. Authentifikationssystem (20) zur Authentifikation eines Objekts (O) anhand eines auf und/oder in dem Objekt (O) angeordneten Sicherheitsmarkerstoffs (S, S_1 , S_2 , S_3), umfassend einem Lumineszenzstoff oder ein Lumineszenzstoffgemisch, insbesondere eines Sicherheitsmarkerstoffs (S, S_1 , S_2 , S_3) nach Anspruch 7, mit zumindest
- 20 - einer Anregungssignal-Sendeeinrichtung (30) zur Bestrahlung des Sicherheitsmarkerstoffs (S, S_1 , S_2 , S_3) mit einem Anregungssignal ($x(t)$), welches vorzugsweise ein digitales Rauschsignal ($x(t)$), besonders bevorzugt ein Pseudozufallssignal ($x(t)$), umfasst,
- einer Antwortsignal-Empfangseinrichtung (40) zur Erfassung eines Antwortsignals
25 ($y(t)$),
- einer Analyseeinrichtung (11), zur Analyse des Antwortsignals ($y(t)$), vorzugsweise mittels einer Kreuzkorrelationsfunktion.
17. Verfahren zur Bestimmung eines zeitlichen Antwortverhaltens, insbesondere einer
30 Lebensdauerverteilungsfunktion, lumineszierender Materialien auf Basis einer digitalen pseudozufallsfolgenartigen Anregung.

FIG 1

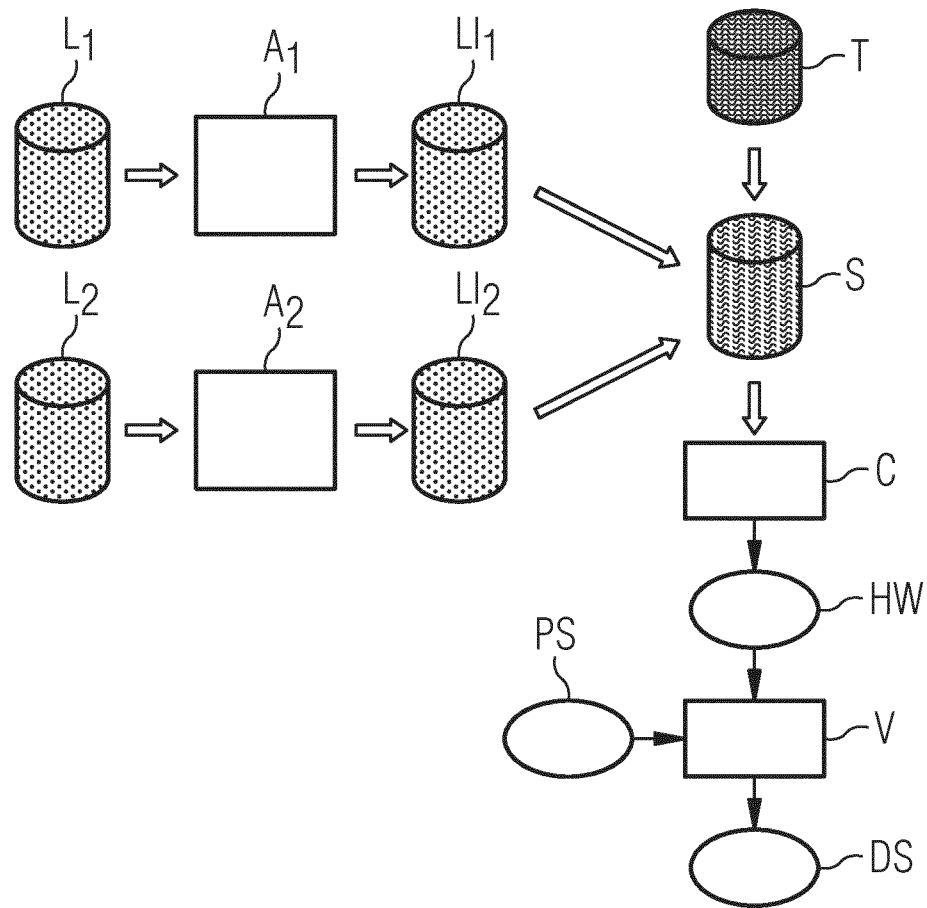


FIG 2

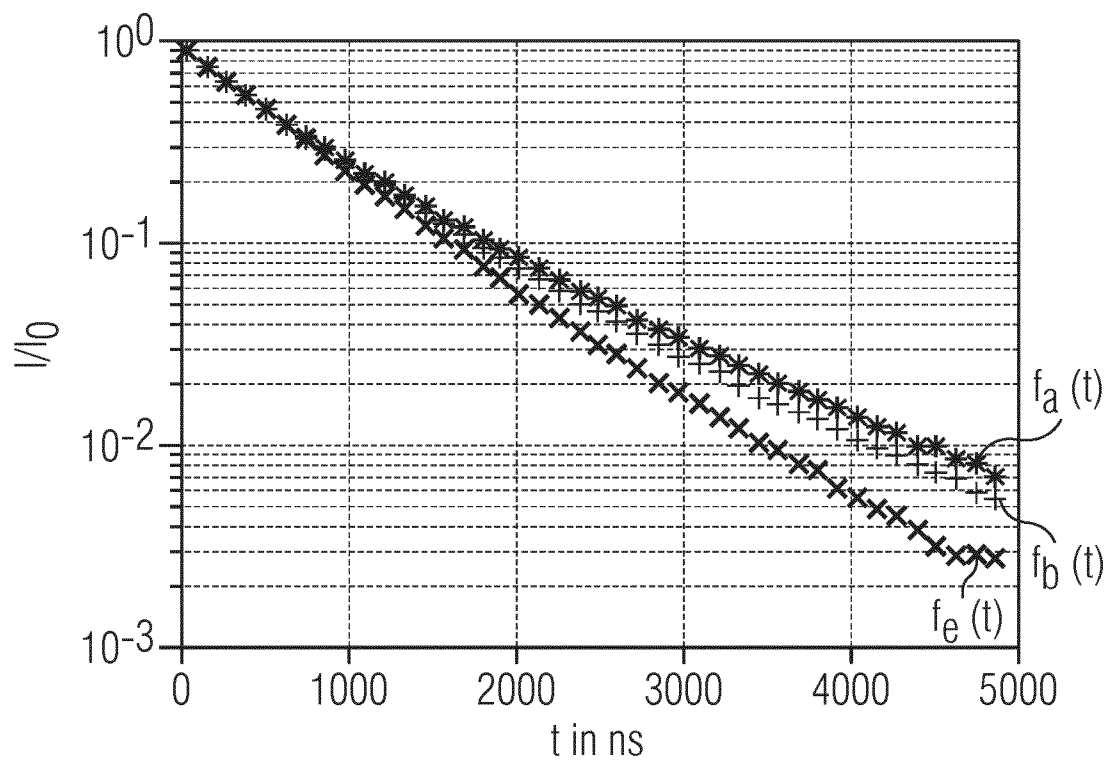


FIG 3

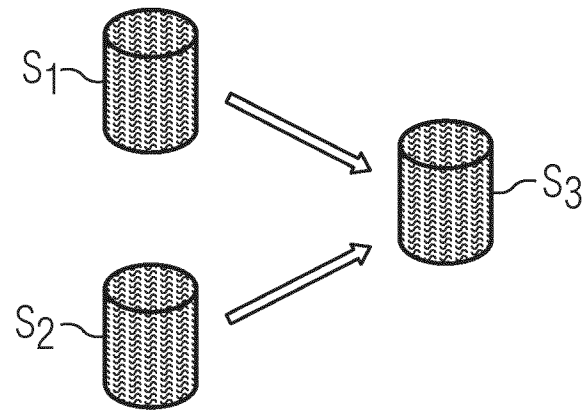


FIG 4

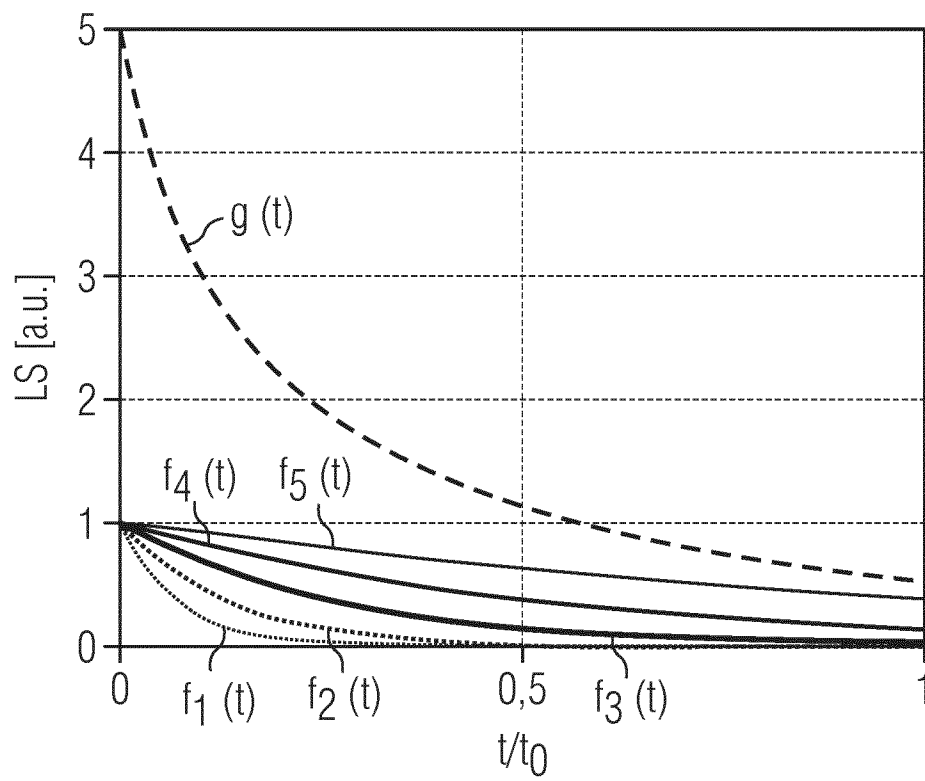


FIG 5

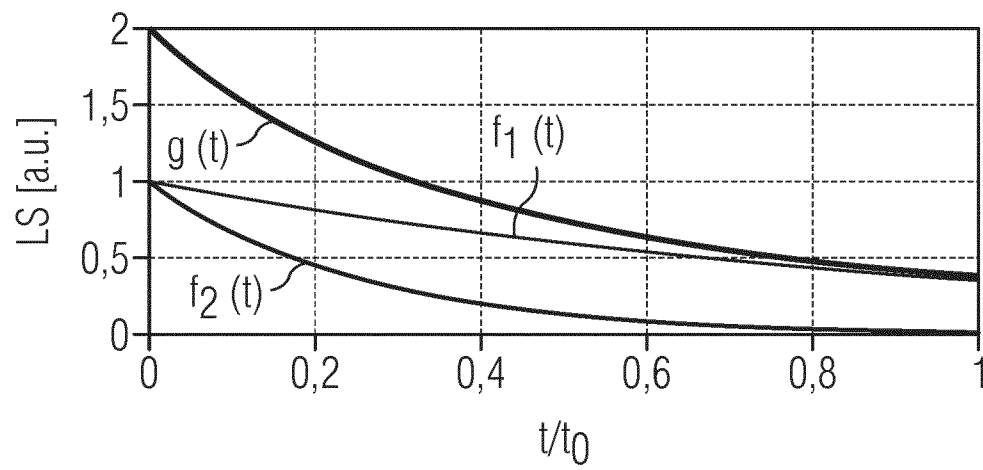


FIG 6

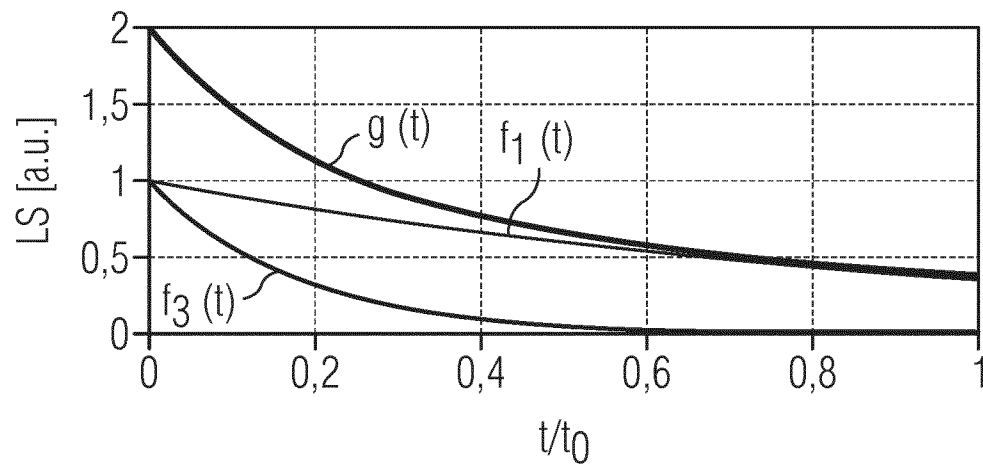


FIG 7

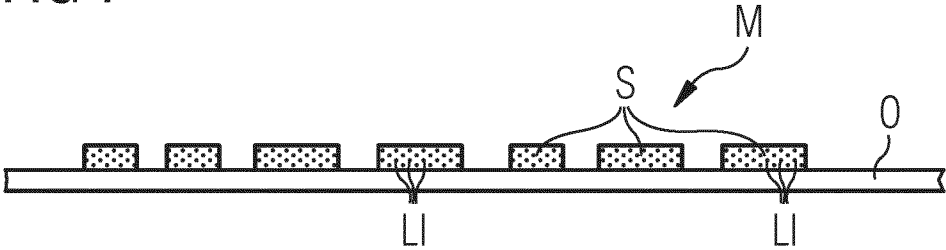


FIG 8

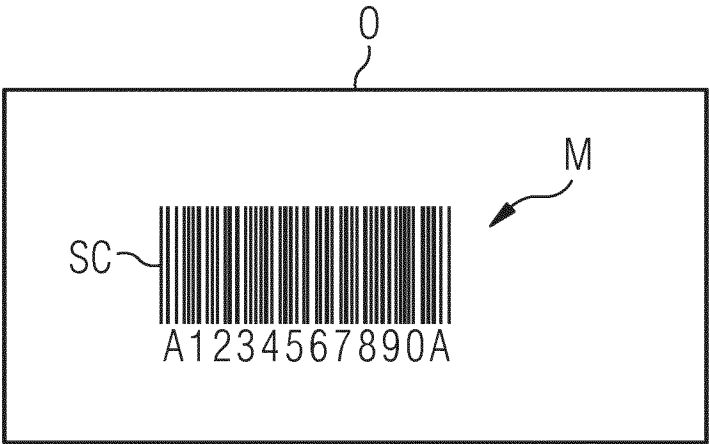


FIG 9

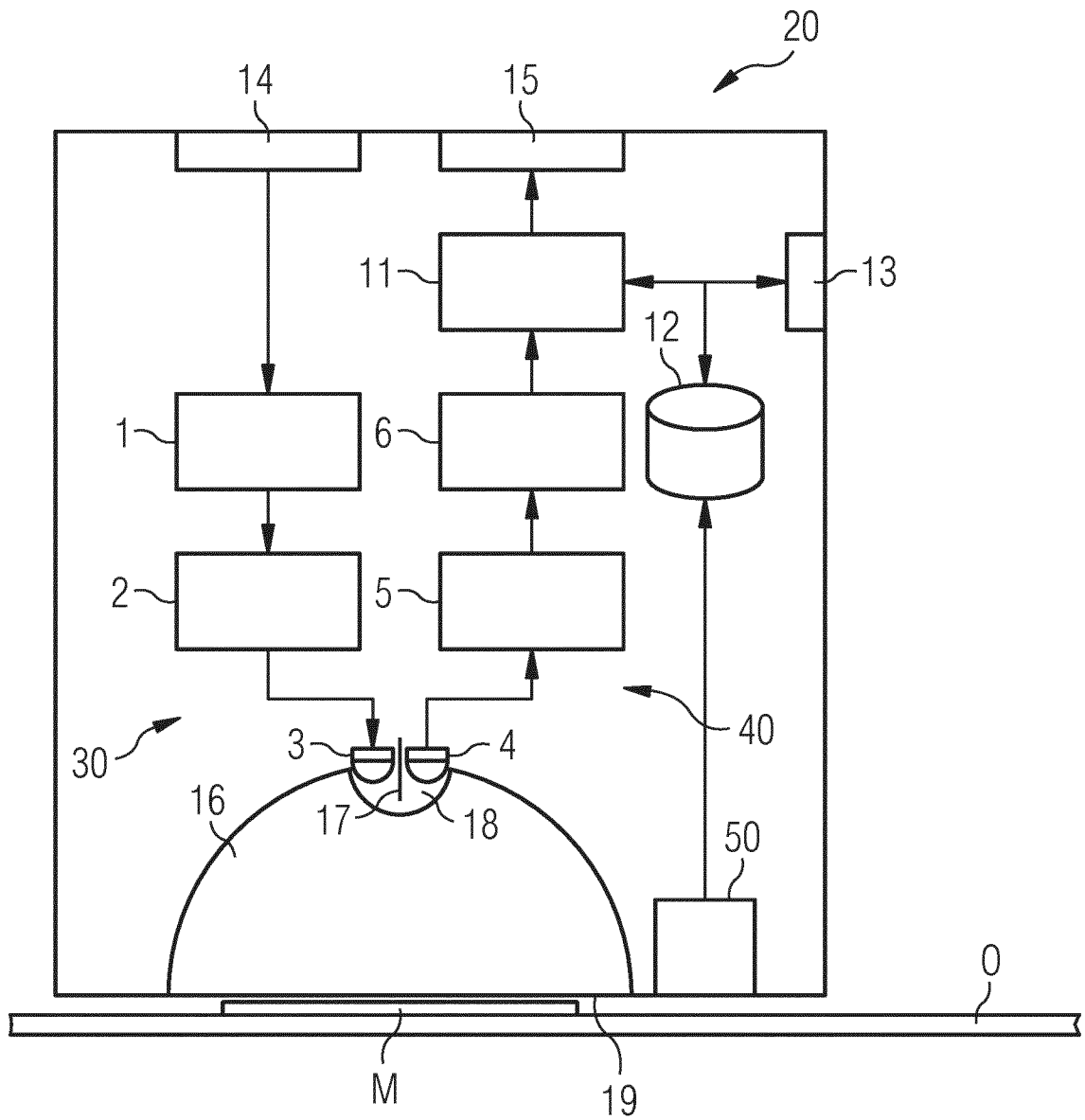


FIG 10

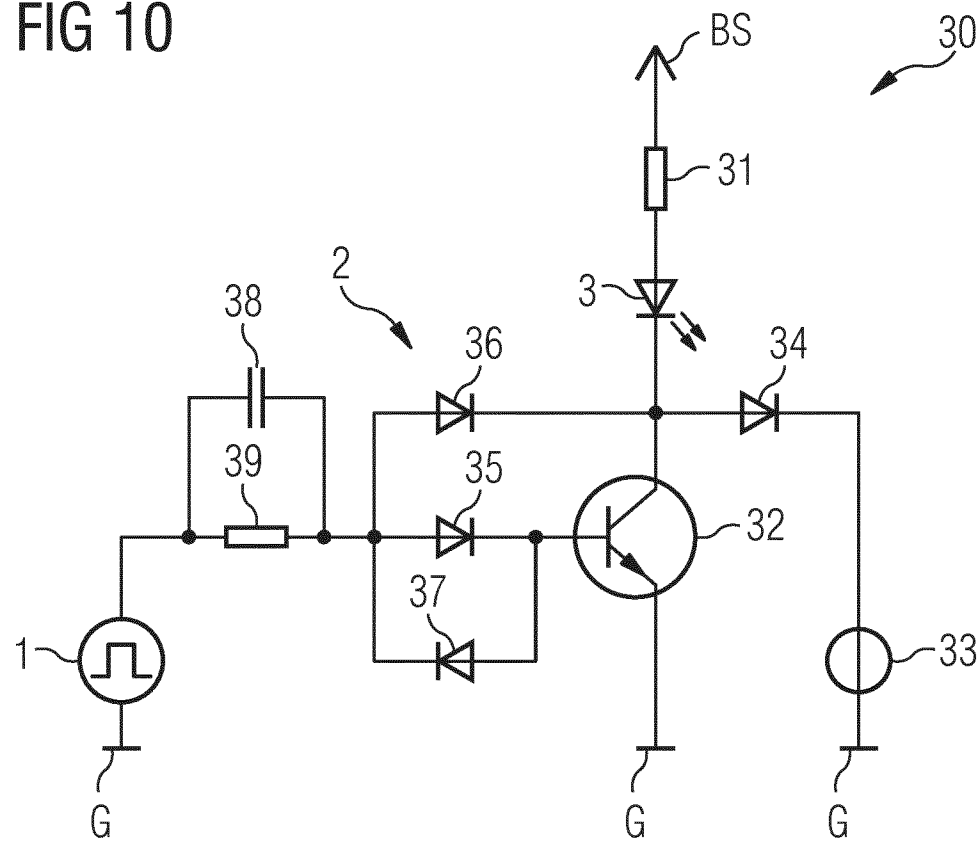


FIG 11

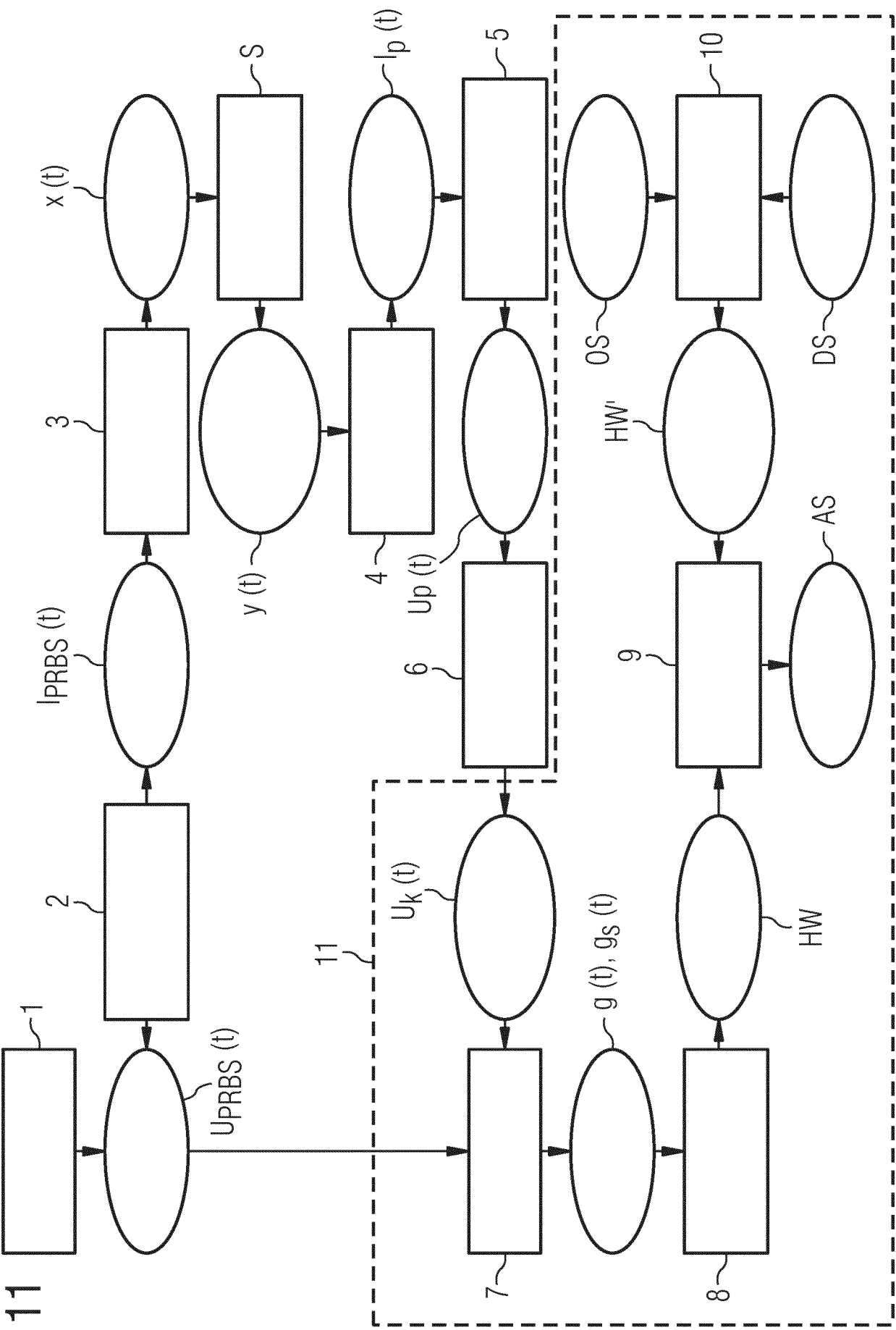


FIG 12

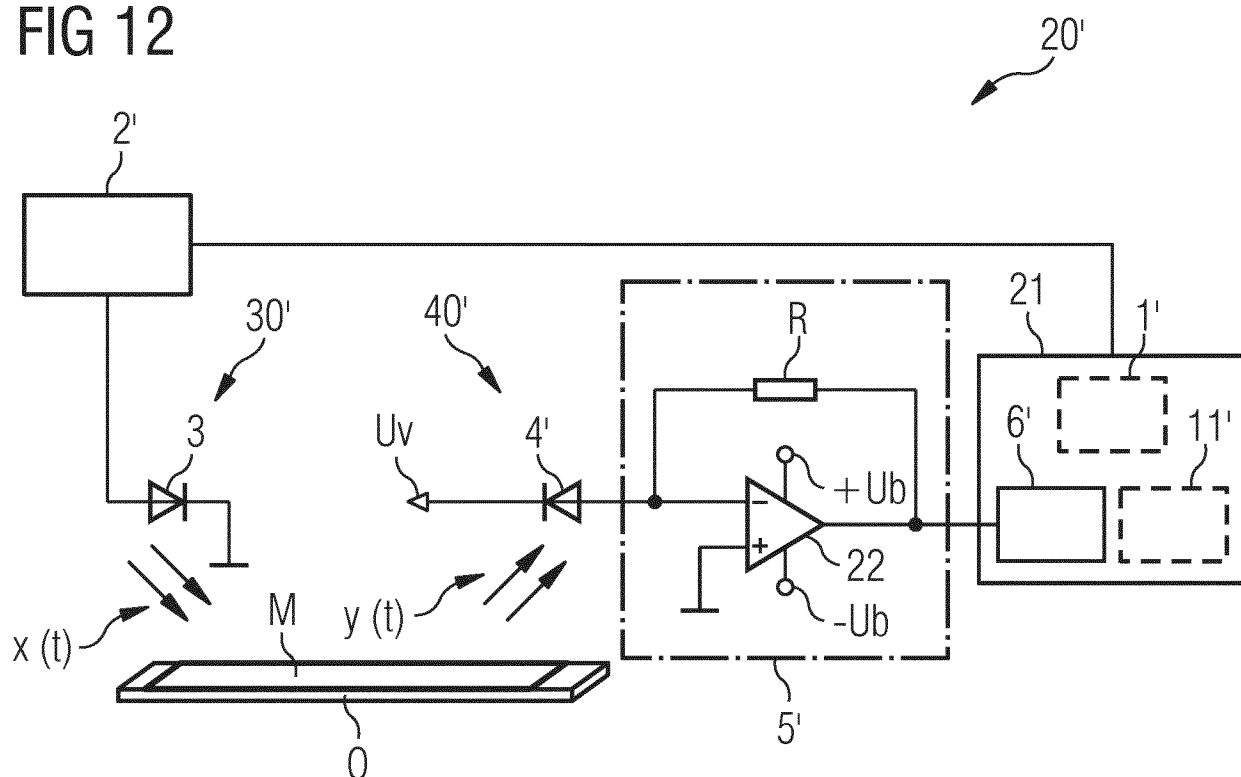


FIG 13

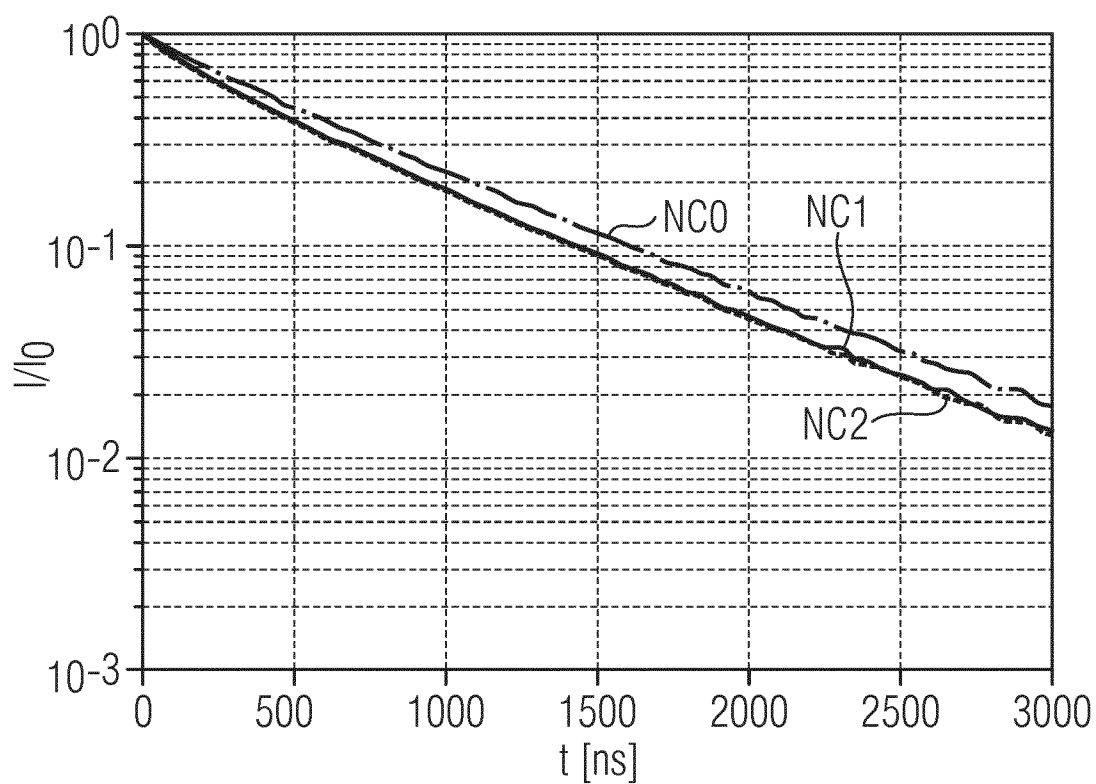


FIG 14

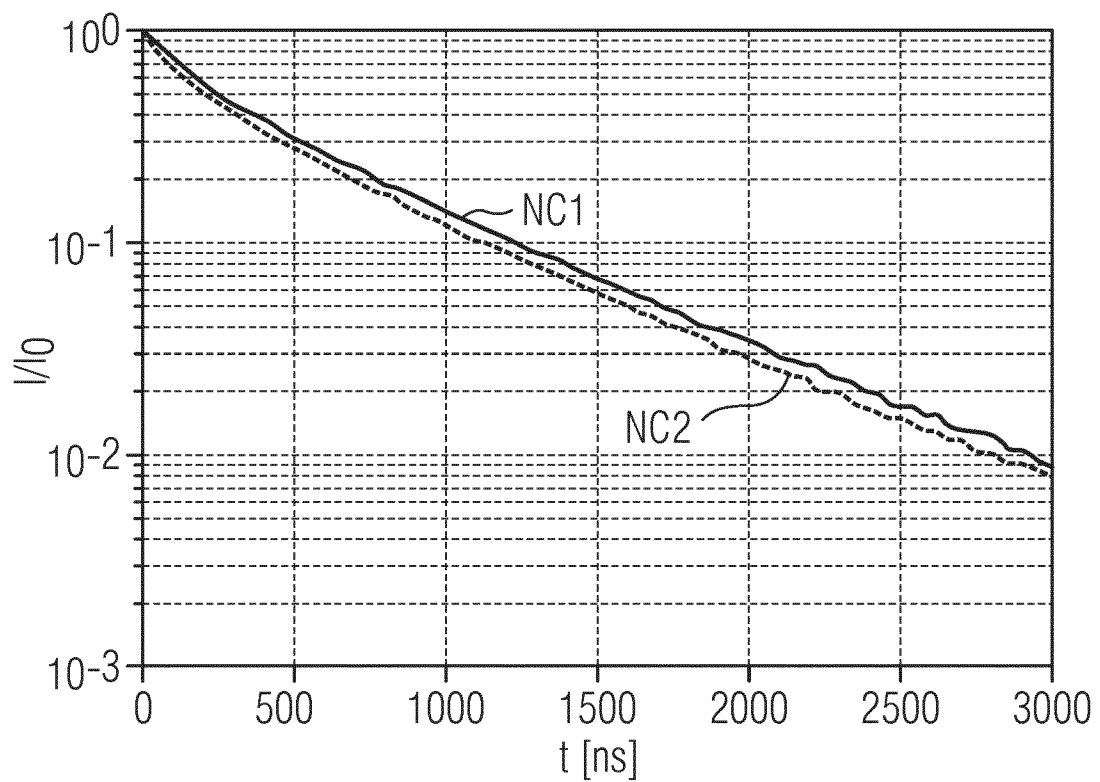


FIG 15

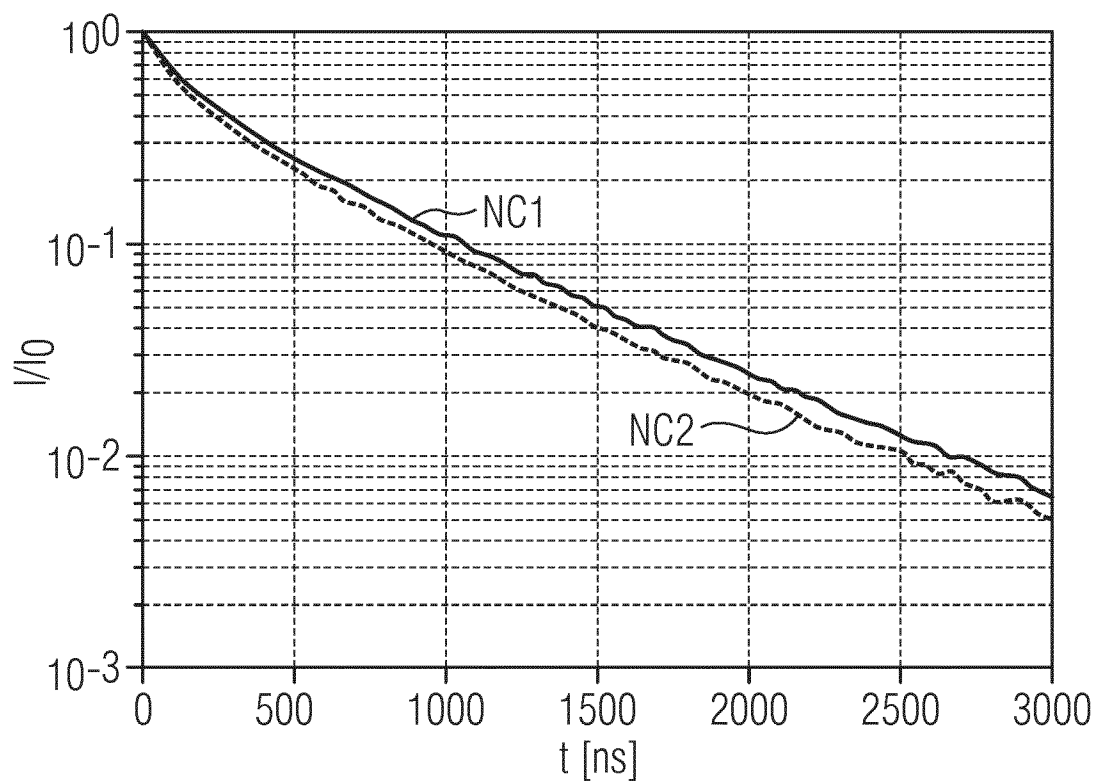


FIG 16

