



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2016-0122752  
 (43) 공개일자 2016년10월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B42D 25/378* (2014.01) *B42D 25/382* (2014.01)  
*D21H 21/48* (2006.01) *G07D 7/12* (2016.01)  
*G07D 7/20* (2016.01)
- (52) CPC특허분류  
*B42D 25/378* (2015.01)  
*B42D 25/382* (2015.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7023347
- (22) 출원일자(국제) 2015년02월18일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년08월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/000359
- (87) 국제공개번호 WO 2015/124295  
 국제공개일자 2015년08월27일
- (30) 우선권주장  
 10 2014 002 271.4 2014년02월19일 독일(DE)  
 10 2014 016 858.1 2014년11월10일 독일(DE)
- (71) 출원인  
 기제케 운트 데브리엔트 게엠베하  
 독일, 테-81677 뮌헨, 프룬츠레겐슈트라쎄 159
- (72) 발명자  
 케치, 요한  
 독일 81677 뮌헨 베블로스트라쎄 3  
 스타크, 마틴  
 독일 81825 뮌헨 브레이트호른스트라쎄 5
- (74) 대리인  
 특허법인 무한

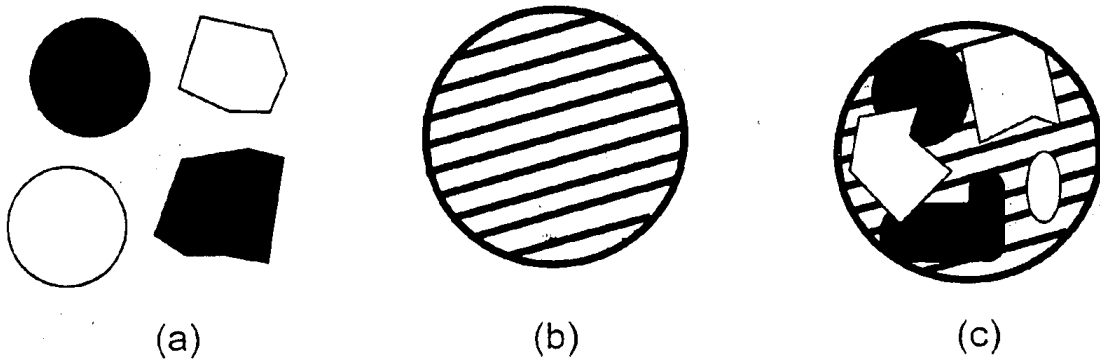
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 안전 장치 및 이의 용도, 가치 문서 및 이의 진위성을 확인하기 위한 방법

**(57) 요약**

적어도 두 개의 상이한, 공간적으로 분리된 고체의 균질상(at least two different, spatially separate solid homogeneous phases)으로 구성되어 있는 응집 입자를 포함하는, 가치 문서(value documents)를 보호하기 위한 안전 장치(security feature)에 관한 것으로, 각각의 상(phases)은, 단일-입자 수준에 이르기까지 분해하기 위해 조정된 공간적으로 분해하는 분광 방법(spatially resolving spectroscopic measuring method)을 사용하여 공간적으로 분해된 방식으로 검출할 수 있고, 분리될 수 있다.

**대표도 - 도1**



(52) CPC특허분류

*D21H 21/48* (2013.01)

*G07D 7/12* (2013.01)

*G07D 7/2033* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

적어도 두 개의 상이한, 공간적으로 분리된 고체의 균질상(at least two different, spatially separate solid homogeneous phases)으로 구성되어 있는 응집 입자를 포함하는, 가치 문서(value documents)를 보호하기 위한 안전 장치(security feature)로서, 각각의 상(phases)은, 단일-입자 수준에 이르기까지 분해하기 위해 조정된 공간적으로 분해하는 분광 측정 방법(spatially resolving spectroscopic measuring method)만을 사용하여 공간적으로 분해된 방식으로 검출할 수 있고, 분리될 수 있고, 확인할 수 있는 것인, 안전 장치.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 상이한, 공간적으로 분리된 고체의 균질상은 가시적인 스펙트럼 영역에서 바람직하게 방출하는 냉광 물질(luminescing substances)을 포함하는 것인, 안전 장치.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 냉광 물질은 상이한 여기 파장을 가지는 것인, 안전 장치.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 응집 입자는, 1 마이크로미터 내지 30 마이크로미터의 범위, 바람직하게는 5 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 범위, 추가적으로 바람직하게는 10 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 범위, 및 특히 바람직하게는 15 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 범위의 D99 결정 입도(D99 grain size)를 가지는 것인, 안전 장치.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 응집 입자는, 1 마이크로미터 내지 30 마이크로미터의 범위, 바람직하게는 5 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 범위, 및 특히 바람직하게는 7 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 범위로 D50 결정 입도를 가지는 것인, 안전 장치.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 응집 입자를 구성하는 상기 고체의 균질상은 각각, 3 마이크로미터 내지 15 마이크로미터의 범위, 바람직하게는 4 마이크로미터 내지 10 마이크로미터의 범위 및 특히 바람직하게는 5 마이크로미터 내지 9 마이크로미터의 범위의 (D99) 결정 입도를 가지는 것인, 안전 장치.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 응집 입자를 구성하는 상기 고체의 균질상은 각각, 1 마이크로미터 내지 8 마이크로미터의 범위, 바람직하게는 1.2 마이크로미터 내지 5 마이크로미터의 범위, 및 특히 바람직하게는 1.5 마이크로미터 내지 3 마이크로미터의 범위의 (D50) 결정 입도를 가지는 것인, 안전 장치.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 응집 입자는, 두 개의 상이한, 공간적으로 분리된 고체의 균질상으로 구성되어 있고, 제1 균질상은 제1 냉광 물질을 기초로 하고, 제2 균질상은 제2 냉광 물질을 기초로 하고, 상기 두 개의 냉광 물질은 상이한 상승 시간(rise times) 및/또는 붕괴 시간(decay times)을 가지는 것인, 안전 장치.

**청구항 9**

제2항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 냉광 응집 입자는, 각각의 개별적인 상의 발광 방출이 적어도 두 개의 뚜렷한 밴드(sharp bands)로 이루어진 복합 스펙트럼을 가지고, 상기 스펙트럼이 400 내지 750 nm의 범위에서 방출 스펙트럼인 것으로 구성되고, 상기 개별적인 상의 복합 스펙트럼은 상호간에 중복되고, 즉, 이들은 크기와 형태가 동일하지 않지만, 이들의 형태, 다시 말해서, 상(phase) 당 적어도 두 개의 밴드에서, 1 nm 내지 30 nm, 바람직하게는 2 nm 내지 20 nm의 범위로 피크 위치, 및/또는 피크 형태 및/또는 피크 너비가 상이한 것인, 안전 장치.

**청구항 10**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 응집 입자는, 두 개의 상이한, 공간적으로 분리된 고체의 균질상으로 구성되어 있고, 제1 균질상은 제1 냉광 물질을 기초로 하고, 제2 균질상은 제2 냉광 물질을 기초로 하고, 상기 두 개의 냉광 물질은 동일한 방출 파장을 가지지만 상이한 여기 파장 및/또는 붕괴 시간 및/또는 상승 시간을 가지는 것인, 안전 장치.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 응집 입자는 두 개의 상이한, 공간적으로 분리된 고체의 균질상으로 구성되어 있고, 제1 균질상은 상승 시간  $>2 \mu\text{s}$ , 바람직하게는  $>10 \mu\text{s}$ 을 가지는 제1 냉광 물질을 기초로 하는 것인, 안전 장치.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 응집 입자는 두 개의 상이한, 공간적으로 분리된 고체의 균질상으로 구성되어 있고, 제1 균질상은 제1 냉광 물질을 기초로 하고, 제2 균질상은 제2 냉광 물질을 기초로 하고, 상기 두 개의 냉광 물질은 동일한 발광 특성을 가지지만, 이들의 원소 조성에 관해서는 상호간에 상이한 것인, 안전 장치.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

추가적으로 적어도 하나의 위장 물질(camouflaging substance)이 첨가되고, 이는, 이 자체로 합성 입자로 이루어져 있지 않고, 검출을 위해 사용된 분석 방법 하에 상기 응집 입자와 유사한 특성을 가지고, 특히, 특정한 스펙트럼 영역에서 뚜렷한-밴드 방출(sharp-band emission)을 가지는 냉광 응집 입자의 경우에 상기 스펙트럼 영역에서 브로드-밴드 발광(broad-band luminescence)을 나타내는 것인, 안전 장치.

#### 청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 안전 장치를 가지는, 특히 은행권, 가치 문서.

#### 청구항 15

제14항에 있어서,

상기 안전 장치는 상기 가치 문서의 부피(volume) 내로 포함되고, 및/또는 상기 가치 문서에 적용된 것인, 가치 문서.

#### 청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서,

상기 가치 문서에서 안전 장치의 점유(share)는, 0.001 내지 0.1 중량%의 범위, 바람직하게는 0.003 내지 0.05 중량%의 범위, 및 특히 바람직하게는 0.005 내지 0.05 중량%의 범위에 있는 것인, 가치 문서.

#### 청구항 17

제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 응집 입자는, 4 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 입자-크기 범위에서 평방 밀리미터 당 1 내지 1000 입자들, 바람직하게는 평방 밀리미터 당 1 내지 100 입자들, 특히 바람직하게는 평방 밀리미터 당 1 내지 30 입자들의 함유된 입자 수가 있도록 영역 밀도를 가지는 가치 문서에 함유된 것인, 가치 문서.

#### 청구항 18

스펙트럼으로 고체의 균질상을 확실하게 분리하고, 단일-입자 수준에 이르기까지 분해하기 위해 조정된 적어도 하나의 공간적으로 분해하는 분광 측정 방법을 사용하여 응집 입자에 함유된 적어도 두 개의 상이한, 공간적으로 분리된 고체의 균질상을 공간적으로 분해 검출하는, 분리하는 및 확인하는 단계를 포함하는, 제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 가치 문서의 진위성을 체크하기 위한 방법.

#### 청구항 19

제18항에 있어서,

상기 공간적으로 분해하는 분석 방법은, 공초점 레이저 현미경, 다광자 현미경, 형광 수명 현미경(FMIM), 공간적으로 분해된 X-선 회절( $\mu$ XRD), 공간적으로 분해된 라만 산란( $\mu$ Raman), 에너지-분산형 X-선 분광을 가지는 전자 주사 현미경(SEM/EDX) 및 공간적으로 분해된 X-선 형광 분석( $\mu$ XRF)으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 방법.

**청구항 20**

하기의 단계를 포함하는, 가치 문서를 보호하기 위한 방법:

- a) 적어도 하나의 공간적으로 분해하는 분광 측정 방법을 미리 결정하는 단계;
- b) 상기 공간적으로 분해하는 분광 측정 방법에 의해 구별할 수 있는 적어도 하나의 특성을 가지는 적어도 두 개의 고체의 균질상을 선택하는 단계;
- c) 응집 입자 내로 상기 적어도 두 개의 고체의 균질상을 결합하는 단계;
- d) 안전 장치로서 상기 가치 문서 내로 또는 위로 상기 응집 입자를 포함시키고 및/또는 적용하는 단계;
- e) 공간적으로 분해된 방식으로 상기 응집 입자의 구조를 검출하고(detecting), 상기 미리 결정된 공간적으로 분해하는 분광 측정 방법을 사용하여 상기 균질상의 분광 특성을 확실하게 분리하는 단계;
- f) 단계 e)에서 수득된 상기 데이터를 사용하여 상기 가치 문서의 진위성을 평가하는 단계.

**청구항 21**

제20항에 있어서,

상기 안전 장치는 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따라 정의된 것인, 방법.

**청구항 22**

가치 문서에서 법의학적인 안전 장치로서, 즉, 특히 은행권에서, 공간적으로 분해된 현미경적, 분광 방법에 의해 단일 입자의 분석을 기초로 한 가치-문서 진본 확인을 위한, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 안전 장치의 용도로서,

상기 가치 문서에서의 상기 안전 장치의 점유는, 0.001 내지 0.1 중량%의 범위, 바람직하게는 0.003 내지 0.05 중량%의 범위, 및 특히 바람직하게는 0.005 내지 0.05 중량%의 범위에 있는 것인, 용도.

**청구항 23**

제22항에 있어서,

상기 응집 입자는, 4 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 입자-크기 범위에서, 평방 밀리미터 당 1 내지 1000 입자들, 바람직하게는 평방 밀리미터 당 1 내지 100 입자들, 특히 바람직하게는 평방 밀리미터 당 1 내지 30 입자들의 함유된 입자 수가 있도록 영역 밀도를 가지는 가치 문서에 함유된 것인, 용도.

**청구항 24**

예를 들어, 제1 응집 입자를 함유하는, 제1 디노미네이션(first denomination)의 적어도 제1 가치 문서, 및 예를 들어, 제2 응집 입자를 함유하는, 제2 디노미네이션의 제2 가치 문서를 가지는 가치-문서 시스템으로서,

상기 제1 및 제2 가치 문서는 각각, 제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따라 정의된 것이고, 상기 제1 및 제2 가치 문서는, 하나 또는 그 이상의 미리 결정된 공간적으로 분해하는 분광 측정 방법에 의해 공간적으로 분리된 고체 균질상의 적어도 하나를 기반으로 구별할 수 있는 것인, 가치-문서 시스템.

**청구항 25**

제24항에 있어서,

상기 구별할 수 있는 특성은, 발광 방출 파장, 발광 여기 파장, 발광의 시간 행위(time behavior), 원소 조성,

특히 EDX 서명(EDX signature), 삼차원 형태, 특히 중형비, 동위원소비, 진동 스펙트럼, 특히 IR 또는 라만 스펙트럼, 결정 구조, 자성의 특성으로부터 선택된 것인, 가치-문서 시스템.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 가치 문서를 보호하기 위한 안전 장치(security feature), 이러한 안전 장치를 가지는 가치 문서, 특히 은행권, 공간적으로 분해된 현미경적 방법에 의해 안전 장치의 단일 입자를 분석함으로써 상기 가치 문서의 진위성을 체크하기 위한 방법(이하에 "법의학적인 방법"으로서 또한 나타냄), 및 가치 문서의 보호를 위한 안전 장치의 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 안전 장치를 사용하여 위조 문서에 대항하는 가치 문서의 보호는 얼마 동안 알려져 있었다. 특성 물질(Feature substances)은, 특정한 검출능이 보장되는 것을 통해, 예를 들어, 자성의, 열의, 전기의 및/또는 광학의(예를 들어, 흡수 및 방출) 효과를 기초로 하는 것으로 알려져 있다.

[0003] DE 10 2012 013 244 A1에서는, 각각, 제1 및 제2 방출 파장으로 방출하는 적어도 두 개의 상이한 냉광, 고체의 균질상을 각각 함유하는 냉광, 미립자 응집체를 가지는 가치 문서가 기재되어 있다. 하나의 입자에서 두 개의 발광성 색소의 복합체를 사용하여, 상기 가치 문서의 상이한 측정 부위에서 이들의 발광 강도의 유발된 연관성이 있다. 가치 문서의 존재를 체크하기 위한 방법은 보다 정확하게, 하기의 단계를 포함한다:

- [0004] a) 방출을 위한 발광 물질을 여기시키는(exciting) 단계;
- [0005] b) 냉광 물질(luminescing substances)에 의해 방출된 방사선에 대한 거시적으로 위치-분해된 및 파장-선택된 방식으로 측정 수치를 기록하는 단계로서, 이렇게 함으로써 상기 제1 방출 파장에서의 제1 방출 강도 및 제2 방출 파장에서 제2 방출 강도를 수득하도록, 발광 파장 및 위치를 포함하는 제1 및 제2 방출 파장 측정-수치 쌍의 각각에 대해 생산된 것인, 단계;
- [0006] c) 통계적인 연관성이 상기 제1 발광 강도 및 제2 발광 강도 사이에 존재하는지 여부를 체크하는 단계.

[0007] 그러나, 이러한 발행물은 법의학적인 안전 장치[즉, 진본 확인이 공간적으로 분해된 현미경적 방법(spatially resolved microscopic methods)에 의해 단일 입자의 분석을 기초로 하는 안전 장치]를 기재하고 있지 않고, 개별적인 특징 물질 입자의 하부구조(substructure)는 검출되고, 공간적으로 분해된 분석 기술(공간적으로 분해된 X-선 회절, 공간적으로 분해된 라만 산란, 에너지-분산형 X-선 분광 또는 공간적으로 분해된 X-선 형광 분석과 같은)을 사용하여 공간적으로 분리된 방식으로 확인된다.

[0008] US 2012/0175528 A1에서는 적어도 2 개의 상이한 결정질 상 및/또는 유리 상을 함유하는 적어도 하나의 입자를 가지는 미립자 구성요소들이 기재되어 있다. 각각의 상은 전자기 복사에 대해 민감한 도펀트 및 호스트 격자(host lattice)를 포함한다. 상기 개별적인 냉광 상의 발광 방출은 상기 응집의 결과로서 잘-정의된 혼합된 신호를 초래한다. 그러나, 이러한 선행 기술에 기재된 상기 상대적으로 균질하게 구성된 응집체(agglomerate)는 법의학적인 안전 장치로서 적합하지 않다. 상기 응집체는 특수한 분무-건조 공정에 의해 제조된다. 상기 응집체에서 상이한 발광 색소의 개별적인 상 영역은 이로 인하여 매우 작고, 즉, 때때로 < 10 nm에 이르는 전체 입자 크기를 가지는, 크기에서 오직 몇몇의 나노미터이다. 전체로서 응집체는 이로 인하여, 말하자면, 출판물 US 2012/0175528 A1에 의도된 바와 같은 혼합된-단일 방출 발광 색소로서의 용도로 유리한, 균질하게 구성되도록 나타낸 것이다. 본 출원에 의해 의도된 바와 같은 법의학적인 안전 장치로서의 용도에서, 그러나, 하나는 두 가지 종류의 발광성 색소에 대한 어떠한 공간적으로 명확하게 분리된 영역을 더 이상 검출할 수 없다. 따라서, 응집체는, 상기 혼합된 신호와 동일하거나 유사한 발광 신호를 방출하는 개별적인 발광 색소로부터 구별할 수 없거나, 또는 쉽게 구별할 수 없다.

[0009] WO 2009/071167 A2에서는, 무기물의 투명한 매트릭스에 끼워진 색소 입자(colorant particle)로 이루어진 안전 색소(security pigment)로, 페인트, 플라스틱 등의 법의학적인 표시를 기재하고 있다. 상기 법의학적인 표시를 검출하기 위해, 첫 번째로 상기 안전 색소의 첫 번째 외부 형태 및 크기, 및 그 다음에 상기 끼워진 색소 입자의 크기 및 수, 색 또는 형태는 현미경 하에 결정된다. 여기서, 상기 표시의 필수적인 측면이 위조 공격의 경우에 쉽게 인식될 수 있기 때문에, 검출을 위해 사용된 지원으로서 현미경의 넓은 유용성은, 표시의 안전에서 부작용을 가진다(Here, the wide availability of microscopes as the aid used for detection has an

adverse effect on the security of the marking, since the essential aspects of the marking can be easily recognized in the case of a forgery attack).

- [0010] US 2003/0132538 A1에서는, 상이한 출원에 대한 둘 또는 그 이상의 형광 캐리어의 캡슐화(encapsulating)를 기재하고 있다. "루미노미터 현미경(luminometer microscope)"을 포함하는, 다수의 적용가능한 분석 방법이 더욱이 기재되어 있다. 그러나, 어떠한 안전 장치가 이러한 발행물에 기재되어 있지 않다.
- [0011] 발행물 WO 2010/048535 A1에서는 두 개의 혼합된 구성요소가 이들의 특정한 여기 스펙트럼에 의해 구별될 수 있는 발광단 혼합물을 기초로 하는 VIS-VIS 특성 시스템이 기재되어 있다. 그러나, 어떠한 것도 응집체를 사용하지 않고, 단일-입자 수준에서 법의학적인 분석을 수행하지 않았다.
- [0012] 발행물 WO 2012/094108 A1은, 다수의 구별가능한 특히, 형광성, 방사성 또는 IR-흡수력 있는 마커를 가지는 개별적인 기공에 로딩된, 안전 적용 또는 토너(toner)에 대한 다공성 중합체 입자가 기재되어 있다. 상기 기공 크기는 20 nm 내지 4 μm, 입자 크기 2 μm 내지 75 μm에 이른다. 그러나, 상기 단일-입자 레벨에서 어떠한 법의학적인 분석도 기재되어 있지 않다.
- [0013] 발행물 WO 2010/138914 A1에서는, 구별할 수 있는 질량 스펙트럼 또는 XRF 스펙트럼을 가지는 물질, 발광성 물질 및 자성 물질을 가지는 SERS 나노입자의 조합이 기재되어 있고, 상기 조합은 예를 들어, 실리카 외피에서 캡슐화를 통해 유발된다. 그러나, 단일-입자 레벨에서 어떠한 법의학적인 분석도 논의되어 있지 않다.

**발명의 내용**

- [0014] 본 발명은, 위조 방지 안전(anti-forgery security)에 관하여 개선된 안전 장치를 제공하는 목적을 기초로 하고, 가치 문서는 이러한 안전 장치를 제공하였다. 추가적인 목적은 상기 가치 문서의 진위성을 체크하기 위한 방법을 제공하는 것이다.
- [0015] 본 목적은 주요한 청구항에 정의된 특징 조합에 의해 달성된다. 바람직한 실시형태는 상기 서브청구항의 내용이다.
- [0016] 본 발명의 요약
- [0017] 1. (본 발명의 첫 번째 측면) 적어도 두 개의 상이한, 공간적으로 분리된 고체의 균질상으로 구성된 또는 합쳐진(agglomerated)(이하, "일차 입자"로서 또한 지명됨) 입자(이하 "응집 입자" 또는 "합성 입자"로서 또한 지명됨)를 포함하는, 가치 문서를 보호하기 위한 안전 장치로서, 각각의 상은, 상기 단일-입자 수준에 이르기까지 분해하기 위해 조정된 공간적으로 분해하는 분석 방법을 사용하여 공간적으로 분해된 방식으로 검출할 수 있고 확인할 수 있다(wherewith each of the phases is detectable and identifiable in a spatially resolved manner by means of a spatially resolving analytical method that is adapted for resolving down to the single-particle level).
- [0018] 바람직한 실시형태: 적어도 두 개의 상이한, 공간적으로 분리된 고체의 균질상(이하 "일차 입자"로서 또한 지명됨)으로 구성되거나 합쳐진 입자(이하 "응집 입자" 또는 "합성 입자"로서 또한 지명됨)를 포함하는, 가치 문서를 보호하기 위한 안전 장치로서, 각각의 상은, 상기 단일-입자 수준에 이르기까지 분해하기 위해 조정된 공간적으로 분해하는 분광 측정 방법만을 사용하여 공간적으로 분해된 방식으로 검출할 수 있고, 분리할 수 있고, 확인할 수 있다. 상기 공간적으로 분해하는 분광 측정 방법은 특히 모든 세 가지의 공간의 방향에서 분해능(resolution)으로 검출될 수 있다.
- [0019] 2. (바람직한 실시형태) 항목 1에 따른 안전 장치에 있어서, 상기 적어도 두 개의 상이한, 공간적으로 분리된 고체의 균질상은, 가시적인 스펙트럼 영역에서 바람직하게 방출하는 냉광 물질을 포함한다.
- [0020] 3. (바람직한 실시형태) 항목 1 또는 2에 따른 안전 장치에 있어서, 상기 냉광 물질은 상이한 여기 파장을 가진다.
- [0021] 4. (바람직한 실시형태) 항목 1 내지 3 중 어느 하나에 따른 안전 장치에 있어서, 상기 합성 입자는, 색소 응집체, 캡슐화된 색소 응집체, 나노색소-매입된 색소(nanopigment-encased pigments) 및 코어/셸 입자(core/shell particles)로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.
- [0022] 5. (바람직한 실시형태) 항목 1 내지 4 중 어느 하나에 따른 안전 장치에 있어서, 상기 합성 입자는, 1 마이크로미터 내지 30 마이크로미터의 범위, 바람직하게는 5 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 범위, 추가적으로 바람직하게는 10 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 범위, 및 특히 바람직하게는 15 마이크로미터 내지 20



마이크로미터의 범위의 D99 결정 입도(D99 grain size)를 가진다.

- [0023] 6. (바람직한 실시형태) 항목 1 내지 5 중 어느 하나에 따른 안전 장치에 있어서, 상기 합성 입자는, 1 마이크로미터 내지 30 마이크로미터의 범위, 바람직하게는 5 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 범위, 및 특히 바람직하게는 7 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 범위로 D50 결정 입도를 가진다.
- [0024] 7. (바람직한 실시형태) 항목 1 내지 6 중 어느 하나에 따른 안전 장치에 있어서, 상기 합성 입자를 구성하는 상기 고체의 균질상은 각각, 3 마이크로미터 내지 15 마이크로미터의 범위, 바람직하게는 4 마이크로미터 내지 10 마이크로미터의 범위 및 특히 바람직하게는 5 마이크로미터 내지 9 마이크로미터의 범위의 (D99) 결정 입도를 가진다.
- [0025] 8. (바람직한 실시형태) 항목 1 내지 7 중 어느 하나에 따른 안전 장치에 있어서, 상기 합성 입자를 구성하는 상기 고체의 균질상은 각각, 1 마이크로미터 내지 8 마이크로미터의 범위, 바람직하게는 1.2 마이크로미터 내지 5 마이크로미터의 범위, 및 특히 바람직하게는 1.5 마이크로미터 내지 3 마이크로미터의 범위의 (D50) 결정 입도를 가진다.
- [0026] 9. (바람직한 실시형태) 항목 1 내지 8 중 어느 하나에 따른 안전 장치에 있어서, 상기 합성 입자는, 두 개의 상이한, 공간적으로 분리된 고체의 균질상으로 구성되어 있고, 제1 균질상은 제1 냉광 물질을 기초로 하고, 제2 균질상은 제2 냉광 물질을 기초로 하고, 상기 두 개의 냉광 물질은 상이한 상승 시간(rise times) 및/또는 붕괴 시간(decay times)을 가진다.
- [0027] 10. (바람직한 실시형태) 항목 1 내지 9 중 어느 하나에 따른 안전 장치에 있어서, 상기 냉광 응집 입자는, 각각의 개별적인 상의 발광 방출이 뚜렷한 밴드(sharp bands)이고, 각각의 개별적인 상의 발광 방출이 바람직하게 적어도 두 개의 뚜렷한 밴드로 이루어진 복합 스펙트럼을 가지고, 추가적으로 상기 스펙트럼이 400 내지 750 nm의 범위에서 방출 스펙트럼이고, 특히 550 내지 750 nm의 범위에서 바람직하게 방출 스펙트럼에 있도록 구성된 것이다. 추가적으로 명확하게, 상기 개별적인 상의 복합 스펙트럼은 상호간에 중복되고, 즉, 이들은 크기와 형태가 동일하지 않지만, 이들의 형태, 다시 말해서, 상(phase) 당 적어도 두 개의 밴드에서, 1 nm 내지 30 nm, 추가적으로 바람직하게는 2 nm 내지 20 nm의 범위로 피크 위치, 및/또는 피크 형태 및/또는 피크 너비에서 상이하다.
- [0028] 11. (바람직한 실시형태) 항목 1 내지 9 중 어느 하나에 따른 안전 장치에 있어서, 상기 합성 입자는, 두 개의 상이한, 공간적으로 분리된 고체의 균질상으로 구성되어 있고, 제1 균질상은 제1 냉광 물질을 기초로 하고, 제2 균질상은 제2 냉광 물질을 기초로 하고, 상기 두 개의 냉광 물질은 동일한 방출 파장을 가지지만 상이한 여기 파장 및/또는 붕괴 시간 및/또는 상승 시간을 가진다. 바람직하게는, 상기 제1 및 제2 냉광 물질은 이들의 도핑(dopings)에서 단지 상이하다.
- [0029] 12. (바람직한 실시형태) 항목 1 내지 11 중 어느 하나에 따른 안전 장치에 있어서, 상기 합성 입자는 두 개의 상이한, 공간적으로 분리된 고체의 균질상으로 구성되어 있고, 제1 균질상은 상승 시간 > 2  $\mu$ s, 바람직하게는 > 10  $\mu$ s를 가지는 제1 냉광 물질을 기초로 한다.
- [0030] 13. (바람직한 실시형태) 항목 1 내지 12 중 어느 하나에 따른 안전 장치에 있어서, 상기 합성 입자는, 두 개의 상이한, 공간적으로 분리된 고체의 균질상으로 구성되어 있고, 제1 균질상은 제1 냉광 물질을 기초로 하고, 제2 균질상은 제2 냉광 물질을 기초로 하고, 상기 두 개의 냉광 물질은 동일한 발광 특성을 가지지만, 이들의 원소 조성에 관해서는 상호간에 상이하다.
- [0031] 14. (바람직한 실시형태) 항목 1 내지 13 중 어느 하나에 따른 안전 장치에 있어서, 추가적으로 적어도 하나의 위장 물질(camouflaging substance)이 첨가되고, 이는, 이 자체로 합성 입자로 이루어져 있지 않고, 검출을 위해 사용된 분석 방법 하에 상기 응집 입자와 유사한 특성을 가지고, 특히, 특정한 스펙트럼 영역에서 뚜렷한-밴드 방출(sharp-band emission)을 가지는 냉광 응집 입자의 경우에 상기 스펙트럼 영역에서 브로드-밴드 발광(broad-band luminescence)을 가진다.
- [0032] 15. (본 발명의 두 번째 측면) 항목 1 내지 14 중 어느 한 항에 따른 안전 장치를 가지는, 가치 문서, 특히 은행권.
- [0033] 16. (바람직한 실시형태) 항목 15에 따른 가치 문서에서, 상기 안전 장치는 상기 가치 문서의 부피 내로 포함되고, 및/또는 상기 가치 문서에 적용된 것인, 가치 문서(The value document according to item 15, wherein the security feature is incorporated into the volume of the value document and/or applied to the value

document).

- [0034] 17. (바람직한 실시형태) 항목 15 또는 16에 따른 가치 문서에서, 상기 가치 문서에서 안전 장치의 점유(share)는, 0.001 내지 0.1 중량%의 범위, 바람직하게는 0.003 내지 0.05 중량%의 범위, 및 특히 바람직하게는 0.005 내지 0.05 중량%의 범위에 있다.
- [0035] 18. (바람직한 실시형태) 항목 15 내지 17 중 어느 하나에 따른 가치 문서에서, 상기 합성 입자는, 4 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 입자-크기 범위에서 평방 밀리미터 당 1 내지 1000 입자들, 바람직하게는 평방 밀리미터 당 1 내지 100 입자들, 특히 바람직하게는 평방 밀리미터 당 1 내지 30 입자들의 함유된 입자 수가 있도록 영역 밀도를 가지는 가치 문서에 함유된 것이다.
- [0036] 19. (본 발명의 세 번째 측면) 스펙트럼으로 고체의 균질상을 확실하게 분리하고, 단일-입자 수준에 이르기까지 분해하기 위해 조정된 적어도 하나의 공간적으로 분해하는 분광 측정 방법을 사용하여 합성 입자에 함유된 적어도 두 개의 상이한, 공간적으로 분리된 고체의 균질상을 공간적으로 분해된 검출하는, 분리하는 및 확인하는 단계를 포함하는, 항목 15 내지 18 중 어느 하나에 따른 가치 문서의 진위성을 체크하기 위한 방법.
- [0037] 20. (바람직한 실시형태) 항목 19에 따른 방법에서, 상기 공간적으로 분해하는 분석 방법은, 공초점 레이저 현미경, 다광자 현미경, 형광 수명 현미경(FILM), 공간적으로 분해된 X-선 회절( $\mu$ XRD), 공간적으로 분해된 라만 산란( $\mu$ Raman), 에너지-분산형 X-선 분광을 가지는 전자 주사 현미경(SEM/EDX) 및 공간적으로 분해된 X-선 형광 분석( $\mu$ XRF)으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.
- [0038] 21. (본 발명의 네 번째 측면) 하기의 단계를 포함하는, 가치 문서를 보호하기 위한 방법:
- [0039] a) 적어도 하나의 공간적으로 분해하는 분광 측정 방법을 미리 결정하는 단계;
- [0040] b) 상기 공간적으로 분해하는 분광 측정 방법에 의해 구별할 수 있는 적어도 하나의 특성을 가지는 적어도 두 개의 고체의 균질상을 선택하는 단계;
- [0041] c) 합성 입자 내로 상기 적어도 두 개의 고체의 균질상을 결합하는 단계(combining the at least two solid homogeneous phases into composite particles);
- [0042] d) 안전 장치로서 상기 가치 문서 내로 또는 위로 상기 합성 입자를 포함시키고 및/또는 적용하는 단계 (incorporating and/or applying the composite particles into or onto the value document as a security feature);
- [0043] e) 공간적으로 분해된 방식으로 상기 응집 입자의 구조를 검출하고(detecting), 상기 미리 결정된 공간적으로 분해하는 분광 측정 방법을 사용하여 상기 균질상의 분광 특성을 확실하게 분리하는 단계;
- [0044] f) 단계 e)에서 수득된 상기 데이터를 사용하여 상기 가치 문서의 진위성을 평가하는 단계.
- [0045] 22. (바람직한 실시형태) 항목 21에 따른 방법에서, 상기 안전 장치는 항목 1 내지 14 중 어느 하나에 따라 정의된 것이다.
- [0046] 23. (본 발명의 다섯 번째 측면) 가치 문서에서 특히 은행권에서, 법의학적인 안전 장치로서, (즉, 공간적으로 분해된 현미경적, 분광 방법에 의해 단일 입자의 분석을 기초로 한 가치-문서 진본 확인을 위한) 항목 1 내지 14 중 어느 하나에 따른 안전 장치의 용도로서, 상기 가치 문서에서의 상기 안전 장치의 점유는, 0.001 내지 0.1 중량%의 범위, 바람직하게는 0.003 내지 0.05 중량%의 범위, 및 특히 바람직하게는 0.005 내지 0.05 중량%의 범위에 있다,
- [0047] 24. (바람직한 실시형태) 항목 23에 따른 용도에서, 상기 합성 입자는, 4 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 입자-크기 범위에서, 평방 밀리미터 당 1 내지 1000 입자들, 바람직하게는 평방 밀리미터 당 1 내지 100 입자들, 특히 바람직하게는 평방 밀리미터 당 1 내지 30 입자들의 함유된 입자 수가 있도록 영역 밀도를 가지는 가치 문서에 함유된 것이다.
- [0048] 25. (본 발명의 여섯 번째 측면) 제1 합성 입자를 함유하는 적어도 제1 가치 문서[예를 들어, 제1 디노미네이션(first denomination)의], 및 제2 응집 입자를 함유하는 제2 가치 문서(제2 디노미네이션의)를 가지는 가치-문서 시스템으로서, 상기 제1 및 제2 가치 문서는 각각, 항목 15 내지 18 중 어느 하나에 따라 정의된 것이고, 상기 제1 및 제2 가치 문서는, 하나 또는 그 이상의 미리 결정된 공간적으로 분해하는 분광 측정 방법에 의해 공간적으로 분리된 고체 균질상의 적어도 하나를 기반으로 구별할 수 있다.

[0049] 26. (바람직한 실시형태) 항목 25에 따른 가치-문서 시스템에서, 상기 구별할 수 있는 특성은, 발광 방출 파장, 발광 여기 파장, 발광의 시간 행위(time behavior), 원소 조성, 특히 EDX 서명(EDX signature), 삼차원 형태, 특히 중형비, 동위원소비, 진동 스펙트럼, 특히 IR 또는 라만 스펙트럼, 결정 구조, 자성의 특성으로부터 선택된 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0050] 본 발명의 상세한 설명

[0051] 본 발명의 내용 내의 가치 문서는, 은행권, 수표, 주식(shares), 가치 스탬프(value stamps), 신분증, 여권, 신용카드, 증서(deeds) 및 그 밖의 문서, 라벨, 직인(seals)과 같은 물건, 및 보석류, CDs, 패키지(packages) 등과 같은 것을 보호하기 위한 물건이다. 상기 가치-문서 기관(value-document substrate)은 종이 물질인 것을 필연적으로 필요로 하지 않지만, 또한, 플라스틱 기관 또는 종이 구성성분 및 플라스틱 구성성분 둘 다를 가지는 기관일 수도 있다. 적용의 바람직한 영역은 특히 종이 기관을 기초로 하는 은행권이다.

[0052] 법의학적인 안전 장치는 선행 기술에 알려져 있다. 본 서술에서, 법의학적인 안전 장치는, 공간적으로 분해된 X-선 회절, 공간적으로 분해된 라만 산란, 공간적으로 분해된 발광 분광, 에너지-분산형 X-선 분광 또는 공간적으로 분해된 X-선 형광 분석과 같은, 공간적으로 분해된 단일-입자 검사를 기초로 하는 분광 측정 기술을 사용하여 검출될 수 있고 확인될 수 있는 안전 장치 또는 소위 "미세분광 안전 장치"로 불리는 것으로 이해된다. 발행물 WO 2007/031077 A1에서는 생산물 보호에서 특정한 규조류(diatom)의 용도가 기재되어 있다. 상기 규조류는 이들의 특정한 셀 구조를 기초로 하는 현미경에서 확인될 수 있다. 추가적으로, 발행물 EP 0 927 750 B1에서는, 안전 마커에 대한 코드화 방법으로서, 예를 들어, 주사 전자 현미경을 사용하여, SEM/EDX를 통해 단일 입자에서 기본적인 비율(elemental ratios)의 측정(determination)이 기재되어 있다.

[0053] 현미경-기초된 안전 장치로서 냉광 마커의 용도는 또한 알려져 있다. 예를 들어, 발행물 US 8,153,984 B2에서는, 상이한 물품을 보호하기 위한 특정한 크기 분포를 가지는 냉광 입자의 용도가 기재되어 있다.

[0054] 본 발명은, 합성 입자(또는 응집 입자)에서 단일-입자 수준에서 특정한 특성의 공간적으로 분해된, 분광 측정에서 도출됨으로써 가치 문서를 진위를 확인하는 발상을 기초로 한다. 상기 특정한 특성은 바람직하게, 여기 파장, 방출 파장, 방출의 강도, 상승 시간 또는 붕괴 시간 등과 같은, 측정가능한 특성을 가지는 발광 행동에 관한 것이다. 또한, 추가적으로 측정가능한 특성은, 원소 조성, 라만 신호 등과 같이 가능하다.

[0055] 본 발명에 따른, 상기 입자가 상이한 특성을 가지는 상이한 고체의 균질상으로 구성되어 있는 개별적인 입자에서 미리 측정된 분석 방법을 사용하여 나타낸 것이고, 상기 상은 각각, 상기 입자에서 공간적으로 광범위한 영역을 형성한다. 이러한 입자는, 둘 다의 상의 둘 다의 특성을 각각 나타내는 균질의 혼합된 입자로부터, 또는 각각 개별적인 상의 특성만을 나타내는 단일 입자의 혼합물로부터 적합한 분석적인 측정 방법을 사용함으로써 구별될 수 있다. 선택된 측정 방법 및 미립자 조성에 따른 의존에서, 본 발명에 따른 안전 장치를 형성하는 합성 입자는 또한, 제1 및 제2 상의 특성의 상이한 점유(shares)를 가지는 혼합된 신호를 가질 수 있다. 그러나, 이러한 비율은 상기 입자에서 상기 위치에 따라 변하고, 입자 내에서, 제1 또는 제2 특성이 각각 두드러진 특징이 있는, 보다 큰 인접한 영역이 있는 것을 특징으로 한다. 특히, 모든 세 가지 공간적인 방향을 따라, 상기 특성의 변화가 유리하다. 이러한 것은, 본 발명에 따른 입자에서, 변화가 모든 세 가지 공간적인 방향을 따라 이에 따른 구별할 수 있는 상 사이에 발생하는 것을 의미한다. 이러한 것은, 이들의 현재 존재하는 방향의 독립적으로 입자의 개선된 확인을 가능하게 한다. 게다가, 혼합된 신호가 비-공간적으로 분해하는 분석 방법(non-spatially resolving analytical method)에 의해 임의적인 방향 입자(arbitrarily oriented particles)에 대해 각각 측정됨을 보장한다. 이러한 행동은 도 1에서 도식적으로 나타낸 것이다.

[0056] 도 1(a)는 제1 발광 특성(흑색)을 가지는 입자 및 제2 발광 특성(백색)을 가지는 입자의 혼합물을 나타낸 비교 예이다. 도 1(b)는 균일하게 모든 입자 위치에서 제1 발광 특성 및 제2 발광 특성 둘 다를 나타내는 입자를 나타내는 추가적인 비교예이다(균일한, 빗겨진 영역으로 도면에서 설명됨). 도 1(c)는, 제1 발광 특성, 제2 발광 특성, 또는 위치에서 의존성에서 제1 및 제2 발광의 혼합된 신호를 나타내는 입자를 나타내는 본 발명에 따른 실시형태 예를 설명한 것이다.

[0057] 예를 들어, 도 1에서, 제1 균질상(흑색 영역)과 연관된 첫 번째 특성은 620-630 nm에서 적색 스펙트럼 영역에서의 밴드를 가지는 발광일 수 있고, 제2 균질상(백색 영역)과 연관된 두 번째 특성은 625-645 nm에서 적색 스펙트럼 영역에서의 발광일 수 있다. 해칭(hatching)으로 채워진 영역은 둘 다(중복된) 스펙트럼 영역에서 동시에 냉광을 발한다. 따라서, 도 1(a)에서 나타낸 혼합물은 두 개의 발광체의 단순한 혼합물이다. 도 1(b)는 둘 다

의 스펙트럼 영역에서 동시에 냉광을 발하는 개별적인 발광체를 나타낸다. 또한, 도 1(c)에서 나타낸 합성 입자는 스펙트럼 영역 둘 다에서 발광을 나타내지만, 두 개의 스펙트럼 영역 중 하나에서 발광이 각각 지배적이거나 또는 두 개의 발광의 현저하게 상이한 점유의 혼합된 형태가 발생하는 공간적으로 분리된 영역을 보유한다. 비-평평한 입자의 경우에, 상이한 공간적으로 분리된 영역의 이러한 분리는, 상기 분광 측정 방법이 모든 세 개의 공간적인 방향에서 공간적으로 분리된 방식으로 측정하는 경우에만 가능하다. 그렇지 않다면, 균질상으로부터의 상이한 기여의 혼합된 스펙트럼만이 3차원에서 합성을 통해 일반적으로 측정될 것이다.

[0058] 추가적인 예에서, 상기 입자 내에서 변화하는 특성은, 2 개의 균질상의 원소 조성에 관한 것이다. 이러한 경우에, 도 1에서 나타낸 흑색 영역은, 하나 또는 그 이상의 원소, 예를 들어, 아연, 백색 영역 다른 원소, 예를 들어 알루미늄 및 빗겨진 영역 둘 다 원소, 예를 들어 아연 및 알루미늄을 함유할 수도 있다. 이러한 경우에, 도 1(a)에서 입자는 예를 들어, 산화 아연 및 산화 알루미늄의 혼합물, 도 1(b)에서 입자 아연-알루미늄 스피넬(zinc-aluminum spinel), 및 도 1(c)에서 입자 산화 아연 및 산화 알루미늄 입자의 고체 응집체일 것이다.

[0059] 바람직하게, 본 발명에 따른 안전 장치의 응집 입자는 다수의 무기 물질을 포함하고, 특히 이들은 무기 물질만으로 구성되어 있다.

[0060] 본 발명에 따른 안전 장치의 입자가 특히 가시적인 스펙트럼 영역에서 방출을 가지는, 냉광 특성 물질인 것인 추가적으로 바람직하다. 상기 안전 장치의 합성 입자(또는 미립자 응집체 또는 응집체 입자)를 형성하는 개별적인, 냉광, 고체의 균질상은, 매트릭스를 형성하는 무기의 고체를 기초로 할 수 있고, 하나 또는 그 이상의 희토류 원소 또는 전이 금속으로 도핑될 수 있다. 매트릭스를 형성하기 위해 적절한 적합한 무기 고체는 예를 들어 하기의 물질이다:

[0061] 산화물, 특히 산화티타늄, 산화 알루미늄, 산화 철, 산화 붕소, 산화 이트륨, 산화세륨, 산화 지르코늄, 산화 비스무트와 같은 삼가- 및 사가 산화물, 뿐만 아니라 그 중에서도, 예를 들어 이트륨 철 가넷(yttrium iron garnets), 이트륨 알루미늄 가넷, 가돌리늄 갈륨 가르넷(gadolinium gallium garnets)을 포함하는 가르넷(garnet)과 같은 그 이상의 복합 산화물; 그 중에서도, 이트륨 알루미늄 페로브스카이트, 란타넘 갈륨 페로브스카이트를 포함하는 페로브스카이트; 그 중에서도, 아연 알루미늄 스피넬, 마그네슘 알루미늄 스피넬, 망간 철 스피넬을 포함하는 스피넬(spinel); 또는 ITO(인듐 주석 산화물)과 같은 혼합된 산화물;

[0062] 옥시할라이드(oxyhalides) 및 옥시칼코게나이드(oxyhalcogenides), 이트륨 옥시클로라이드(yttrium oxychloride), 란타넘 옥시클로라이드(lanthanum oxychloride)와 같은 옥시할라이드; 뿐만 아니라 이트륨 옥시황화물(yttrium oxysulfide), 가돌리늄 옥시황화물과 같은 옥시 황화물;

[0063] 황화물 및 그 밖의 칼코게나이드, 예를 들어 황화 아연, 황화 카드뮴, 셀렌화아연, 셀렌화카드뮴;

[0064] 황산염, 특히 황산 바륨 및 황산 스트론튬;

[0065] 인산염, 특히 인산 바륨, 인산 스트론튬, 인산 칼슘, 인산 이트륨, 인산 란타넘, 뿐만 아니라 그 중에서도, 칼슘 히드록실 인회석, 칼슘 플루오로아파타이트, 칼슘 클로로아파타이트를 포함하는, 인회석과 같은 복합 인산염-기초 화합물; 또는 예를 들어, 칼슘 플루오로스포디오사이트(calcium fluorosporosites), 칼슘 클로로스포디오사이트(calcium chlorosporosites)를 포함하는 스포디오사이트;

[0066] 규산염 및 알루미늄 규산염, 특히 제올라이트 A, 제올라이트 Y와 같은 제올라이트; 소달라이트와 같은 제올라이트-관련된 화합물; 알칼리장석, 사장석과 같은 장석;

[0067] 바나듐산염, 게르마늄산염, 비산염, 니오브산염, 탄탈산염과 같은 추가적인 무기 화합물.

[0068] 대안적으로, 본 발명에 따른 진본 확인을 위해 끌어낼 수 있는 균질 특성이 각각의 상 내에 존재하는 한, 안전 장치의 합성 입자를 형성하는 개별적인, 냉광, 고체의 균질상은 또한, 하나 또는 그 이상의 희토류 원소 또는 전이 금속으로 도핑된 다수의 매트릭스-형성하는 무기 고체를 기초로 할 수 있다.

[0069] 이에 따라 적절한 매트릭스 물질을 위한 도핑 요소(doping elements)로서, 가시적인 스펙트럼 영역에서 냉광하는 상(phases luminescing)을 형성하기 위해 특히 Sm, Pr, Eu, Mn, Dy, Tb, Ce, Ag, or Cu가 사용된다. 적색 스펙트럼 영역에서 냉광을 위한 Mn, Sm, Pr, Eu, 황록색 스펙트럼 영역에서 냉광을 위한 Tb, Mn, Dy, Ce, 및 푸른 스펙트럼 영역에서 냉광을 위한 Tb, Ce, Eu를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 안전 장치의 합성 입자에서, 동일한 또는 상이한 매트릭스 물질에서, 개별적인 색 그룹으로부터 선택된 도핑 원소로 상이한 냉광 상을 유리하게 사용한다. 대안적으로, 상기 안전 장치의 합성 입자는, 상이한 매트릭스 물질에서 동일한 도핑 원소를 함유하고, 방출 스펙트럼을 가지는 상이한 냉광 상을 결합할 수 있다. 따라서, 상기 안전 장치의 코드화는, 상기



광학 인상이 냉광 입자를 균일하게 제안하기 때문에, 발견하기 더 어렵다.

- [0070] 본 발명의 안전 장치에 바람직하게 사용된 냉광 입자(예를 들어, 도 1(c)를 참고하라)는, 도 1(a)에 나타난 단일 입자의 혼합물 및 도 1(b)에 나타난 균질 입자와 비교되어 크게 상승된 안전을 가진다. 예를 들어, 이들은 매트릭스에서 두 가지의 도펀트의 단순한 혼합물에 의해 모방될 수 없다. 추가적으로, 예를 들어, 에너지-전이 효과[예를 들어, 퀸칭 과정(quenching processes)]으로 인하여, 단일 매트릭스에서 동시에 사용될 수 없는 도펀트의 이러한 조합이 또한 사용될 수 있다. 매트릭스의 종류가 발광 특성에서 강한 효과를 비슷하게 행사할 수 있기 때문에, 단일 매트릭스에서 가능하지 않는 매트릭스의 적절한 선택, 발광 특성의 조합을 통해 획득되기 위해 합성 입자의 경우에 이와 같이 가능하다.
- [0071] 제조 공정으로 인하여, 개별적인 상은 고정된 비율로 개별적인 응집 입자에 필수적으로 기여하지 않는다. 이러한 것은 특히, 개별적으로 검사된 응집 입자에 대해, 입자의 두 개의 상으로 인한 것인, 특정한(예를 들어, 현미경적) 측정 방법에 의해 획득된 두 개의 신호 강도가 미리 측정된 비율에 필수적이지 않음을 의미한다. 이러한 미리 측정된 신호 비율은, 막대한 단일 응집체를 초과하는 평균을 가지는 거시적인 발견에서만 발생할 것이다. 예를 들어, 본 발명에 따라 표시된 가치 문서의 응집 입자는, 입자의 제1 균질상과 연관될 수 있는 다섯 가지 영역을 가질 수도 있고, 제2 균질상과 연관될 수 있는 오직 두 가지의 영역을 가질 수도 있다. 표시된 가치 문서의 추가적인 응집 입자는 균질상 당 두 가지의 영역을 가질 수도 있다. 제3 응집 입자는 응집 입자의 제1 균질상과 연관될 수 있는 영역을 가질 수도 있고, 상기 영역의 구역은 제2 균질상과 연관될 수 있는 두 번째 영역의 것보다 2 배 더 크다.
- [0072] 합성 응집 입자의 완전하게 특정한 확인을 보장하기 위해, 제1 및 제2 균질상의 공간적인 영역이 이에 따라 광범위한 것이 유리하다. 너무 작은 구성 성분으로 구성된 입자는, 분석에서 공간적으로 균질하고, 이에 따라, 높은 노력으로만 또는 "진본" 균질 입자로부터 분명하게 구별될 수 없을 것이다. 이런 이유로, 본 발명에 따른 안전 장치의 합성 응집 입자를 제조하기 위한 단일 구성요소, 상기 검출된 영역 및 상기 합성 응집 입자는 바람직하게, 특정 최소 크기를 가진다.
- [0073] 합성 입자가 1 내지 30  $\mu\text{m}$ 의 범위, 추가적으로 바람직하게는 5 내지 20  $\mu\text{m}$ 의 범위, 보다 더 추가적으로 바람직하게는 10 내지 20  $\mu\text{m}$ 의 범위, 및 특히 바람직하게는 15 내지 20  $\mu\text{m}$ 의 범위로 (D99) 결정 입도를 가지는 것이 바람직하다.
- [0074] 바람직한 실시형태에서, 응집 입자는 삼차원으로 확장된 형태, 특히 회원 타원체(spheroidal) 또는 프랙털 배열(fractal arrangement)을 가진다. 응집 입자의 최대 대 최소의 연장의 종횡비(aspect ratio)는 여기서, 1:2 미만, 바람직하게는 1:1.8 미만, 특히 바람직하게는 1:1.5 미만에 이른다. 따라서, 상기 응집 입자는 상기 조성이 이미 직접적으로 관찰할 수 있는 지면의 장소(areal places)가 아니라, 이들은 이에 따른 복합 장치로 삼차원으로 분해하는 방법에 의해서만 분석될 수 있다. 상기 입자는 삼차원의 분해없이 본 경우에, 따라서, 개별적인 상의 혼합된 색상이 인지되거나 측정될 것이다. 이러한 것은 안전 장치의 위조-방지 장치를 상당히 개선한다.
- [0075] 상기 D99 결정 입도에 추가적으로 또는 상기 D99 결정 입도와 독립적으로, 상기 합성 입자는 바람직하게는, 1 내지 30  $\mu\text{m}$ 의 범위, 바람직하게는 5 내지 20  $\mu\text{m}$ 의 범위, 및 특히 바람직하게는 7 내지 20  $\mu\text{m}$ 의 범위에서 (D50) 결정 입도를 가진다.
- [0076] 본 발행물에 나타난 D99 및 D50 수치는, 광 산란에 의해 액체에 현탁된 입자의 결정-입도를 결정하는, 상표명 "CILAS" 과 같은 산업적인-표준 결정-입도 측정 기구를 사용하여 유체 역학의 직경의 측정을 기초로 한 것이다. 상기 용어 D99 및 D50 은, 부피-중량 결정-입도 분포 곡선을 기초로 한, 입자의 99 % 및 50 %가 상기 나타난 수치 보다 작거나 동일함을 나타낸다.
- [0077] 상이한 균질상을 포함하고, 응집 입자를 구성하는 일차 입자 또는 색소는 바람직하게, 3 내지 15  $\mu\text{m}$ 의 범위, 추가적으로 바람직하게는 4 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 범위, 및 특히 바람직하게는 5 내지 9  $\mu\text{m}$ 의 범위로 (D99) 결정 입도를 가진다. 이와 독립적으로 또는 이에 추가적으로, 상기 응집 입자를 구성하는 일차 입자 또는 색소의 (D50) 결정 입도는, 바람직하게, 1 내지 8  $\mu\text{m}$ 의 범위, 추가적으로 바람직하게는 1.2 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 범위로, 및 특히 바람직하게는 1.5 내지 3  $\mu\text{m}$ 의 범위에 있다.
- [0078] 상기 바람직한 결정-입도 관련성과 관련하여, 하나는 특히 유리한 합성 입자를 획득할 수 있다. 한편으로는, 상기 합성 입자는 본 발명에 의해 의도된 바와 같은 현미경적 분광 방법에 의해 잘 분리될 수 있고, 인식 가능한 단일 균질상(상기 응집 입자가 구성된 개별적인 일차 입자 또는 색소의 D99 결정-입도 수치에 의해 필수적으

로 결정됨)으로 이루어져 있는 보다 큰 입자 영역을 함유한다. 다른 한편으로는, 상기 합성 입자는, 상이한 개별적인 응집 입자의 비교 분석에서, 제1 및 제2 균질상의 신호의 뚜렷한 다양한 비를 유도하는 단일 균질 상으로 구성되어 있는 입자 영역을 함유한다(상기 응집 입자가 구성된 개별적인 일차 입자 또는 색소의 D50 결정 입도에 의해 필수적으로 결정됨). 상기 응집 입자가 구성된 개별적인 일차 입자 또는 색소의 D99 결정 입도 수치는, 상기 응집 입자의 크기에 대해 너무 높거나(단일 균질상으로 이루어진 보다 큰 입자를 수득하는 증진된 개연성), 또는 너무 낮지 않아야 한다(단일 균질상으로 이루어진 응집 입자에서 입자 영역이 믿을 수 있는 분석에 대해 매우 작지 않다). 이와 같이, 상기 응집 입자가 구성된 개별적인 일차 입자 또는 색소의 D50 결정 입도는 1 마이크로미터보다 더 작지 않아야 한다. 1 마이크로미터 미만의 일차 입자의 결정 입도에서, 상기 상이한, 고체 균질상은 더 이상, 선호된 분석 방법(공간적으로 분해된 X-선 회절, 공간적으로 분해된 라만 산란, 에너지-분산형 X-선 분광 또는 공간적으로 분해된 X-선 형광 분석과 같은)에 의해 상기 응집 입자의 현미경적 분석에서 믿을 수 있게 확인된 공간적으로 분리되어 확인되지 않을 수 있다. 따라서, 상이한 상은 믿을 수 있게 더 이상 분리될 수 없다.

- [0079] 상기 합성 입자는 바람직하게, 작은 일차 입자 또는 단일 색소를 합침(agglomerating)으로써 바람직하게 생산되면서, 동시에 실리카 셸로 코팅된다(예를 들어, WO 2006/072380 A2를 참고하라).
- [0080] 바람직한 실시형태에서, 상기 개별적인 일차 입자는 강하게 분산하는 무기 결합체의 얇은 막과 함께 유지된다. 상기 결합체의 막 두께는, 20 nm 내지 4  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 30 nm 내지 2  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 40 nm 내지 1  $\mu\text{m}$ 에 이른다. 상기 산란 결합체는, 10 nm 내지 100 nm의 범위로 크기로, 예를 들어  $\text{SiO}_2$ 의 무기 나노입자를 소결함으로써 형성될 수 있다. 상기 결합체는, 여기 복사의 스펙트럼 영역에서 25 % 내지 60 %, 바람직하게 30 % 내지 50 %, 특히 바람직하게 35 % 내지 45 %의 산란된-빛 구성 요소(헤이즈)를 가진다. 이에 따라, 이러한 것은 < 75 %, 바람직하게 < 70 %, 특히 바람직하게 < 65 %으로 결합체의 직접적인 전달을 감소시킨다. 그러나, 일차 입자를 냉광을 발하는 경우에, 상기 입자에서 산란하는 빛은, 일차-입자 영역 대신에, 지금부터 여기 파장에 대한 효율적인 횡단면을 향상시키고, 이를 밀폐된 환경(close surroundings) 또한 상기 여기에 효율적으로 기여한다. 그러나, 상기 결합체의 산란 효과는 - 방출된 파장의 공간적으로 분해된 검출을 지나치게 악화시키지 않고, 상이한 일차 입자의 신호가 여전히 확실하게 분리될 수 있도록 - 상기 방출된 파장의 스펙트럼 영역에서 적어도-너무 높지 않아야 한다.
- [0081] 안전을 추가적으로 증가시키기 위해, 응집 입자는, 상기 응집 입자가 두 번째 특성의 공간적인 검토(spatial examination)에서 단지 응집체인 것으로 입증되도록, 첫 번째의 공통의 특성을 가지는 두 개의 상이한 입자로 형성될 수 있다. 냉광 입자의 경우에, 첫 번째 특성은 방출 스펙트럼일 수 있으면서, 두 번째 특성은 발광 방출의 시간 행위이다. 이러한 것은 상승 시간 및/또는 붕괴 시간을 포함한다.
- [0082] 예를 들어, 첫 번째 붕괴 시간을 가지는 적색 냉광 발광체는, 상이한 두 번째 붕괴 시간이지만, 적색과 매우 유사하거나 심지어 동일한 방출 스펙트럼을 가지는 비슷한 적색 냉광 발광체로 합쳐질 수 있다(agglomerated). 상기 응집 입자는 방출의 표면적인 보기(superficial viewing)에서 균질의 입자와 같이 행동한다. 붕괴 시간의 보다 정확한 공간적으로 분해된 조사에서, 첫 번째 및 두 번째 붕괴 시간을 가지는 응집 입자 내의 상이한 영역은 확인될 수 있다(예를 들어, "FLIM", 즉 형광 수명 이미지 현미경을 사용하여).
- [0083] 적어도 하나의 상(phase)이 대략적으로 픽셀 노출 시간에 일치하거나 그 보다 긴 발광 수명시간 및/또는 발광 상승 시간을 가짐이, 이러한 관련성에서 특히 바람직하다. 특히, 붕괴 시간 >20  $\mu\text{s}$ , 바람직하게 >100  $\mu\text{s}$ , 특히 바람직하게 >500  $\mu\text{s}$ , 상승 시간 >2  $\mu\text{s}$ , 바람직하게 >10  $\mu\text{s}$ , 특히 바람직하게 >20  $\mu\text{s}$ 이 바람직하다. 이에 따라 보다 긴 픽셀 노출 시간이 배경에 관하여 충분히 큰 신호-잡음 차이를 달성하기 위해 사용되어야 하기 때문에, 이러한 것은 주사 현미경적 방법에서 냉광 상의 발견을 상당히 지연시킨다.
- [0084] 추가적인 실시형태에 따라, 상기 응집 입자는, 동일한(또는 유사한) 방출 파장을 가지지만, 상이한 여기 스펙트럼을 가지는 발광체로 구성될 수 있다. 상기 여기의 차이는 상기 응집 입자에서 상이한 영역을 확인할 수 있다.
- [0085] 냉광 물질로서, 이는 또한, 업컨버터(upconverter), 즉, 상기 여기가 방출보다 더 높은 파장에서 결과를 가져오는 물질을 사용하는 것이 가능하다.
- [0086] 추가적인 실시형태에 따라, 상기 응집 입자는, 동일한(또는 유사한) 발광 특성을 가지지만, 이들의 각각의 매트릭스의 원소(element)와 상이한 입자로 구성될 수 있다. 이와 관련하여(이러한 경우에, 원소의 조성에서 차이점은 중요하기 때문에), 상기 발광이 가시적인 스펙트럼 영역에 또는 눈에 보이지 않는 스펙트럼 영역에 방출되

는지 여부가 무관한다. 예를 들어, 두 개의 물질  $Y_2O_3S:Yb$  및  $Gd_2O_3S:Yb$ 은 이들의 발광 행동에서 거의 구별할 수 없다. 상기 두 가지의 물질로 이루어진 응집 입자는, 스펙트럼 보기에서 균일한 발광체와 같이 행동을 하고, 기계 판독가능한 특징으로서 사용될 수 있다. 그러나, 법의학적, 즉 원소 구성요소의 공간적으로 분해된, 분석에서, 하나는 각각 이트륨 및 가돌리늄을 함유하는 분리된 영역을 인식한다.

- [0087] 안전을 추가적으로 증가시키기 위해, 응집 입자와 유사한 특성을 가지고 명백하게 더 높은 농도(higher concentration)에서 발생하는 위장 물질을 상기 안전 장치에 첨가할 수 있다. 예를 들어, 스펙트럼 영역에서 뚜렷한 밴드 방출을 가지는 응집 입자는, 동일한 스펙트럼 영역에서 브로드-밴드 발광을 가지는 입자로 이루어진 위장 물질의 상대적으로 많은 양의 첨가에 의해 위장될 수 있다. 가치 문서의 피상적인 분석에서, 해당하는 스펙트럼 영역에서 냉광하는 다수의 입자가 발견될 것이고, 이들 중 대부분은 특징(feature)이 아니다. 그러나, 만약 상기 특징의 정확한 방출 스펙트럼이 알려져 있다면, 후자는 예를 들어, 자동화된 검색 기능에 의해 다수의 추가적으로 발견된 입자로부터 분리될 수 있다.
- [0088] 대안적으로 또는 추가적으로, 상기 위장 물질을 첨가하는 것은, 이러한 것이 안전 장치의 응집 입자에 끼워지도록 하는 것이 효과가 있다(adding the camouflage substance can be effected such that it is embedded in the agglomerate particles of the security feature). 예를 들어, 스펙트럼 영역에서 뚜렷한-밴드 방출을 가지는 2 개의 발광체는, 뚜렷한 밴드가 겹쳐지는, 동일한 스펙트럼 영역에서 브로드-밴드 방출을 가지는 발광체와 함께 응집 입자 내로 포함될 수 있다. 추가적인, 브로드-밴드 방출 발광체는 단일 입자의 형태로 위장 물질로서 혼합된다. 피상적인 분석에서, 이에 대응하는 스펙트럼 영역에서 브로드-밴드 발광만이 발견된다. 높은-해상 측정만이, 응집 입자의 경우에 좁은-밴드 구성요소의 존재를 나타낸다.
- [0089] 상기 단락에 기재된 실시형태의 변종에서, 상기 응집 입자에서의 사실상의 특징 구성요소는 이들이 형광 수명("FLIM", 즉, 형광 수명 이미지 현미경을 사용하여)을 사용하여서만 구별할 수 있도록 구성된 것이다.
- [0090] 냉광 응집 입자가 사용된 경우에, 상기 발광 방출은 바람직하게 뚜렷한-밴드이고, 추가적으로 적어도 두 개의 뚜렷한 밴드로 이루어진 복합 스펙트럼을 가지는 발광 방출이고, 추가적으로 400 내지 750 nm(즉, 통상적인 공초점 레이저 현미경의 검출기 범위)의 범위에서 방출 스펙트럼이 바람직하고, 550 내지 750 nm의 범위에서 방출 스펙트럼이 특히 바람직하다[이러한 것은 면 기판(cotton substrate)을 기초로 하는 가치 문서에서 천연의 냉광 배경(natural luminescing background)을 방지한다].
- [0091] 추가적으로 명확하게, 개별적인 상의 복합 스펙트럼은, 상호 간에 중복되고, 즉, 이들은 크기와 형태가 동일하지 않지만, 이들의 형태, 다시 말해서, 상(phase) 당 적어도 두 개의 밴드에서, 1 nm 내지 30 nm, 바람직하게는 2 nm 내지 20 nm의 범위로 피크 위치, 및/또는 피크 형태 및/또는 피크 너비가 상이하다.
- [0092] 이러한 것은, 적용가능한 경우에, 현미경을 사용하여, 단순히 시각적인 고기에 의해 색 인상을 기초로 쉽게 구별할 수 없는 결과를 달성한다. 그 결과, 상이한 상 또는 발광 방출이 존재하는 사실을 인식하는 것을 상당히 매우 어렵다. 상기 개별적인 상의 믿을 수 있는 상호 간의 분리는 존재하는 차이를 분리하는 정량적으로 측정하는 현미경의 방법에 의해 여기에 영향을 가질 수 있다.
- [0093] 추가적인 바람직한 실시형태에 따라, 냉광 응집 입자의 발광 방출은, 바람직하게 뚜렷한 밴드이고, 발광 방출은 바람직하게 다수의 뚜렷한 밴드로 이루어져 있는 복합 스펙트럼을 가지고, 추가적으로 750 nm 내지 3000 nm의 범위에서 방출 스펙트럼이 추가적으로 바람직하다.
- [0094] 냉광 응집 입자에 조합된 두 개의 발광체는 바람직하게, 여기 스펙트럼을 해체하거나 부분적으로 여기 스펙트럼을 해체하고, 즉, 이들은 각기 별도로 여기될 수 있다. 특히 바람직하게, 이들은 추가적으로, 이들이 둘 다 별도로 및 공동으로 여기될 수 있도록, 적어도 하나의 공통의 여기 파장을 가진다.
- [0095] 추가적인 실시형태에 따라, 상기 응집 입자 내로 조합된 발광체는 매우 중복된 여기 스펙트럼(특히 바람직하게 동일한 여기 스펙트럼)을 가지고, 실질적으로 동일한 발광 스펙트럼을 가지면서 상기 발광 수명시간에서 상이하다.
- [0096] 추가적인 실시형태에 따라, 응집 입자 내로 조합된 발광체는, 매우 중복된 여기 스펙트럼을 가지고(특히 바람직하게 상기 동일한 여기 스펙트럼), 발광 스펙트럼의 일부에 대해 상이하다.
- [0097] 바람직하게는, 상기 응집 입자를 구성하는 단일 물질의 특성은, 만약 각각의 특정한 신호가 알려져 있다면, 공간적으로 분리된 전체 신호가 상기 각각의 점유(shares)로 나뉘질 수 있도록(바람직하게는 알고리즘을 통한 자동화된 방식) 선택된다. 전체 신호에서 단일 신호의 점유의 공간적으로 분해된 측정을 통해[예를 들어, 스펙트

럼 조성, 발광 수명 또는 원소 빈도(element frequency)], 합성 입자의 특성이 검출될 수 있다. 합성 입자는, 신호 구성요소가 두드러지지 않는 위치(예를 들어, 바람직하게는, 전체 신호에서 상기 신호 구성요소의 50 % 초과)의 점유, 추가적으로 바람직하게는 60 % 초과)의 점유, 특히 바람직하게는 75 % 초과)의 점유)가 인접한 범위 내로 결합된 경우 및 각각의 단일 구성요소에 대해, 적어도 하나의 이러한 영역이 존재하는 경우 및 단일 구성요소의 상기 영역이 인접하고 및/또는 상기 구성요소의 혼합된 신호와 인접한 영역에 의해서만 분리되는 경우에 존재한다. 본 발명에 의해 의도된 바와 같이, 선택된 분석 방법의 적용에서, 신호의 믿을 수 있는 연관성이 가능하도록 픽셀의 충분한 수에 의해 이미지되는 경우에, 상기-언급된 영역은 충분히 광범위하다. 필요로 하는 영역 크기는 분석적인 방법 및 이의 분해능(resolution)에 따라 달라진다. 이러한 기재에서, 합성 입자의 경우에 픽셀 크기가 일차 입자 크기(즉, 응집 입자를 구성하는 단일 입자 또는 일차 입자의 크기)의 D99 수치의 적어도 5 분의 1과 관련되어 있고, 사용된 검출 기술의 물리적인 분해 능력이 일차 입자 크기의 D99 수치의 적어도 5 분의 1과 관련되어 있는, 하기의 ISO 16323 섹션 7 및 8이 바람직하다. 바람직하게는, 평가할 수 있는 영역은, 이들의 가장자리를 통해 적어도 5 개의 인접한 픽셀, 특히 바람직하게 적어도 10 개의 인접한 픽셀로 이루어져 있다.

[0098] 도 2는, 개별적인 픽셀(400) 또는 인접한 픽셀 영역(210, 220, 230, 240)의 형태에서 각기 다수의 단일 영역을 가지는 본 발명에 따른 두 가지의 응집 입자(200, 300)의 도식적으로 나타낸 디지털화된 현미경 사진(100)을 나타낸다. 이러한 것은 각각 공간적으로 분리된, 상이한, 고체의 균질상 중의 하나를 가지는 각각 연관될 수 있거나(210, 220), 분명하기 연관될 수 없는, 제1 및 제2 상 특성의 혼합된 신호를 구성한다(230). 하나의 예로서, 신호 영역(240)은 또한 오직 4 개의 픽셀("1")을 포함하여 표시되고, 이런 이유로 필요로 하는 검출 조건을 만족시키지 않는다. 도면에서, 숫자 "1"은 제1 균질상의 영역을 표시하고, 숫자 "2"는 제2 균질상의 영역을 표시하고, 숫자 "3"은 혼합된 신호 상의 영역을 표시한다.

[0099] 추가적으로 바람직하게, 상기 영역은, 더 바람직하게 0.5 μm 초과, 더 바람직하게 1 μm 초과 및 특히 바람직하게 2 μm 초과)의 일차 입자 크기 분포의 D99 수치보다 더 큰 크기를 가져야 한다. 이러한 기재는 또한, 삼차원적으로 분해된 영역에 대해 비슷하게 유지될 수 있다.

[0100] 본 발명에 따른 안전 장치의 입자는 특히 가치 문서를 표시하기 위해 사용된다. 상기 입자는 가치 문서의 종이 기관, 예를 들어 은행권 내로 균일하게 포함되는 것이 바람직하다. 대안적으로, 상기 입자는, 인쇄용 잉크의 구성 요소 또는 가치 문서의 또 다른 일부의 구성 요소, 예를 들어 조각(patch) 또는 가느다란 조각(strip)과 같은, 상기 가치 문서에 적용된 포일 안전 장치의 구성요소일 수 있다.

[0101] 상기 가치 문서에서 안전 장치의 바람직한 점유는, 0.001 내지 0.1 중량%, 특히 바람직하게 0.003 내지 0.05 중량%, 특히 바람직하게 0.005 내지 0.03 중량%의 범위에 있다.

[0102] 바람직하게, 상기 입자는, 4 μm 내지 20 μm의 상기 입자-크기 범위에서, 평방 밀리미터 당 1 내지 1000 입자들, 더 바람직하게는 평방 밀리미터 당 1 내지 100 입자들, 특히 바람직하게는 평방 밀리미터 당 1 내지 30 입자들의 함유된 입자 수가 있도록 영역 밀도를 가지는 가치 문서에 함유된 것이다.

[0103] 입자의 검출에서, 이는 예를 들어, SEM/EDX 는 표면에 가까운 영역에 대해 여기 깊이에 의해 제한되면서, 공초점 현미경과 같은 기술은 초점면 주위에 얇은 층을 포획하는 점에서 주위를 기울여야 한다(Upon detection of the particles it should be heeded that for example SEM/EDX is restricted by the excitation depth to near-surface regions, while technologies such as confocal microscopy capture a thin layer around the focal plane). 이러한 것은, 실질적으로 함유된 특징 입자의 일반적인 부분만이 하나의 디바이스 설정 및/또는 샘플 조제에서 검출될 수 있음을 의미한다.

[0104] 바람직한 실시형태에 따라, 상기 합성 입자는 기계-판독가능한 안전 장치를 가지는 법의학적인 안전 장치로서 조합될 수 있다. 하나는 세 가지 종류의 진본 확인을 인식할 수 있다: (1) 기계-판독가능한 특징만이 그려져 있다; (2) 법의학적인 안전 장치만이 발견된다; (3) 기계-판독가능한 특징 및 법의학적인 안전 장치가 발견된다(동시에 또는 연속적으로).

[0105] 바람직하게, 상기 기계-판독가능한 특징은, 가시적인 스펙트럼 영역(특히 UV 또는 NIR)에서 내광하는 물질이다. 본 발명에 따른 합성 입자는 특히 소량으로 기계-판독가능한 안전 특징과 혼합되고, 그것과 함께 공동으로 가치 문서에 적용된다. 기계-판독가능한 특징과 함께 합성 입자의 점유는 바람직하게 0.2 내지 20 중량%의 범위, 더 바람직하게 1 내지 10 중량%, 및 특히 바람직하게 2 내지 6 중량%의 범위(기계-판독가능한 특징 및 응집 입자의 전체 량을 기초로)에 있다.



- [0106] 법의학적인 안전 장치는 그렇게 해서, 예를 들어, 기계-판독가능한 특징의 판독 및 분광 특성에 대한 지식 또는 나타낸 세부사항 없이 가치 문서의 전적인 특정한 진위성을 확인하거나, 또는 확인하기 위해 사용될 수 있다.
- [0107] 예를 들어, 공초점 레이저 현미경에서 공간적으로 분해된 발광 스펙트럼을 측정함으로써, 응집 입자에서 상이한 균질의 영역의 측정가능한 특성으로서 광학적 특성을 측정하는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게, 상기 응집 입자는, 상기 응집 입자 내의 상이한 상(phases)이 심지어 형광 현미경에서, 시각적인 보기에 의해 쉽게 구별할 수 없도록 구성된 것이다. 이와 관련하여, 특히, 시각적인 평가가 강하게 상이한 일차 입자에 따라 필요로 하도록, 색, 발광 강도 등에서 약간의 변화가 일반적으로, 일차 입자에서 단일 상의 일차 입자의 응집에서 일차 입자로 이미 관찰가능함을 주의하여야 한다.
- [0108] 추가적으로, 예를 들어, 주사 전자 현미경에서 EDX를 통해 공간적으로 분해된 원소 조성을 측정함으로써, 상기 응집 입자에서 개별적인 균일한 영역의 원소 조성의 체크가 바람직하다.
- [0109] 기준으로서 이들을 도출하고, 공간적으로 분해된 방식으로 합성 입자의 상이한 균질 영역에서 다른, 상이한 특성을 비슷하게 측정하는 것을 또한 가능하게 한다(It is also possible to analogously measure other, differing properties in the different homogeneous regions of the composite particle in a spatially resolved manner and draw on them as a criterion). 예를 들어, 라만 현미경의 수단에 의해 기록된 개별적인 균질의 영역의 공간적으로 분리된 라만 스펙트럼은 서로 비교될 수 있다. 추가적으로, 예를 들어 집속 이온 빔(FIB)에 의해 스퍼터링, 이에 대응하는 설정을 가지는 공간적으로 분해된 질량 스펙트로그램을 기록하는 것이 가능하다. 이러한 경우에, 합성 입자는 예를 들어, 상이한 동위 원소 조성을 가지는 각각 화학적으로 동일한 물질로 이루어질 수 있고, 그래서 상기 평가가 상이한 균질 영역에서 특정한 동위원소 타입 또는 동위원소 분포를 평가하는 것을 포함한다.
- [0110] 추가적으로, 바람직한 분석 방법(공초점 레이저 현미경, SEM/EDX or SEM/WDX) 대신에, 원소 조성 또는 광학 특성을 측정하기 위한 추가적인 분석 방법을 유도하는 것이 가능하다. 예를 들어, 원소 조성의 공간적으로 분해된 측정은, EELS(전자 에너지 손실 분광)에 의해 투과 전자 현미경에서 측정될 것이다. 이와 마찬가지로, 공간적으로 분해된 원소 조성을 측정할 수 있는, 마이크로 X-선 형광 분석( $\mu$ -RFA)에 대한 디바이스가 있다. 공초점 레이저 현미경에 대안적으로, 하나는 예를 들어, 다광자 현미경에서 2-광자 현미경을 언급할 수도 있다.
- [0111] 실시형태 예 1(오직 안전 장치로서 발광성 응집체)
- [0112] 제1 냉광 발광체,  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Sm}^{3+}$  (여기 405 nm, 560 nm 내지 750 nm 사이의 몇몇의 선을 가지는 방출 뚜렷한 밴드, 수명 대략 2.7 ms), 제2 냉광 발광체,  $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$  (여기 444 nm, 제1 발광체의 선과 부분적으로 중복되는 500 nm 내지 750 nm 사이의 몇몇의 선을 가지는 방출 뚜렷한 밴드, 몇몇의  $\mu\text{s}$ 의 범위에서 수명)는 1:1의 분량의 비율로 혼합되고, 교반기 볼 밀(agitator ball mill)을 사용하여 1.2 내지 2.0  $\mu\text{m}$ 의 동시의 D50 결정 입도를 가지는 5 내지 6  $\mu\text{m}$ 의 D99 결정 입도에 이르기까지 분쇄된다(ground).
- [0113] 응집체를 제조하기 위해, 245 g 물은 내열성 유리 용기 내에 두고, 75 °C로 가열하였다. 바로, 43 g의 탄산수소 칼륨이 따뜻한 물에 용해된다. 교반하면서, 33 g의 분쇄된 발광체 혼합물(ground-down illuminant mixture)이 첨가되고, 1 분 동안 분산된다. 바로 207 g의 희석된 수성의 칼륨 물 유리 용액은, 15 g  $\text{SiO}_2$ 이 응집체 위에 증착되도록 선택된 것인, 상기 칼륨 물 유리 용액의 농도로, 분 당 3.5 g의 속도로 계량된다. 상기 생산물은 여과되고(The product is filtered off), 150 ml 물로 두 번 세척하고, 건조 오븐에서 60 °C로 건조된다. 18 내지 20  $\mu\text{m}$ 의 D99 결정 입도 및 동시에 7 내지 9  $\mu\text{m}$ 의 D50 결정 입도를 가지는 입자 응집이 수득된다.
- [0114] 따라서 제조된 응집체는, 상기 응집체가 0.2 중량%의 질량 분율(mass fraction)를 가지는 결과적으로 생성된 시트에 함유되는 시트 생성 동안에 가공되지 않은 제지 물질에 첨가된다.
- [0115] 진본 확인을 위해, 상기 가치 문서에 상기 첨가된 응집체의 존재가 점검된다.
- [0116] 이러한 목적을 위해, 상기 시트는 공초점 레이저 현미경을 사용하여 조사된다. 파장 405 nm의 레이저 다이오드로 여기시켜, 적용된 경우에, 특히 제1 냉광 발광체가 여기되고, 뿐만 아니라, 상기 종이 섬유의 배경 발광, 보조제(auxiliary agents) 및 충전물(fillers)이 여기된다. 파장 440 nm의 두 번째 레이저로 여기된 경우, 특히 제2 발광체가 여기된다.
- [0117] 두 개의 레이저(405 nm 및 440 nm)는 동시에 작동된다. 이미지를 위해, 적절한 대물렌즈(20x/NA0.8)가 사용된다.

다. 1024 x 1024 픽셀을 가지는 0.7 mm x 0.7 mm의 관찰의 분야는 약 12 μs인 픽셀에서 체류 시간으로 한 라인씩 조사된다. 상기 공초점형 핀홀은 해상력이 3 μm으로 조절되었다. 각각의 이미지에서, 발광 빛은 스펙트럼으로 분해된 방식으로 측정된다. 따라서, 추구하는 신호가 형광성 배경으로부터 분리되고, 이에 의하여 아마 양성 검출 사건(타겟 입자)가 확인될 수 있도록, 수득된 스펙트럼은 자동화된 방식으로 비교를 통한 스펙트럼과 연관성이 있다. 양성 검출 사건은, 상기 입자가, 사용된 두 개의 냉광 발광체의 응집체로서 확인됨을 의미하고, 즉, 적어도 5 개의 픽셀의 크기를 가지는 인접한 영역을 가지고, 여기서, 각각의 발광체가 속하는 두 개의 스펙트럼 중의 하나가 우세하다.

[0118] 관점의 5 x 5 필드의 조사된 영역에서(In the examined domain of 5 x 5 fields of view), 11 개의 타겟 입자가 확인되었다. 상기 11개의 타겟 입자 중에서, 9 개는 양성 검출 사건으로 입증되었고, 2 개의 입자는, 이들이 둘 다 발광체의 영역을 가지지 않기 때문에, 또는 상기 영역이 충분히 크지 않기 때문에 폐기된다.

[0119] 예로, 상세한 분석에서 절차는 양성 및 음성 측정 사건에 대해 서술될 것이다.

[0120] 타겟 입자에서 상세한 분석을 위해, 영상 파라미터는 적합하게 조정되어야 한다. 이러한 목적을 위해, 이러한 아마도 양성 측정 사건의 위치가 이미지의 중심에 놓여있다(For this purpose, the location of such a probably positive detection event is set in the center of the image). 영상 크기(스캔 영역), 초점면(z 위치), 해상능(공초점 핀홀을 통해) 및 레이저 파워는 상기 타겟 입자가 측정을 위해 정확하게 조사될 수 있도록 조정된다.

[0121] 하나의 타겟 입자에서, 세 가지 영역이 확인될 수 있다. 영역 1은 제1 냉광 발광체, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Sm<sup>3+</sup>의 스펙트럼과 명료하게 연관될 수 있는 7 개의 픽셀로 이루어져 있다. 영역 2는, 제2 발광체, KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>:Pr<sup>3+</sup>의 스펙트럼과 명료하게 연관될 수 있는 9 개의 픽셀로 이루어져 있다. 세 번째 인접한 영역은 제1 발광체, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Sm<sup>3+</sup>와 스펙트럼으로 또 다시 연관될 수 있을 뿐만 아니라, 세 가지의 인접한 픽셀을 함유할 수 있다. 분해능을 증가시키기 위해 공초점 핀홀을 재-조정함으로써 및 초점면을 조정함으로써, 상기 영역이 진본 확인을 위해 유도될 수 있도록, 하나는 상기 세 번째 영역이 비슷하게 충분한 인접한 픽셀을 가지는 설정을 발견한다. 변화된 초점 위치를 통해 부가된 영역은 스펙트럼 연관을 가지지 않고, 추가적으로 첨가된 영역은 세 가지의 픽셀을 가지고, 매우 작다. 따라서, 발견된 및 분석된 타겟 입자는 두 개의 발광체의 적어도 세 개의 일차 입자의 응집체를 구성하고, 양성 검출이다.

[0122] 이는 5 개 초과인 인접한 픽셀을 가지는 영역만이 두 개의 스펙트럼 중의 하나와 분명하게 연관될 수 있음을 나타내기 때문에, 또 다른 타겟 입자는 상기와 같은 실행된 상세한 분석에서 버려져야 한다. 다른 영역은 매우 작거나 또는 스펙트럼으로 분명하게 연관되지 않을 수 있다.

[0123] 대안적인 방법에 의해 진본 확인을 실행하기 위해, 상기 샘플은 디바이스에 대해 관계적인 준비를 위한 방법에 EDX를 사용하여, 주사 전자 현미경(SEM)에서 조사되었다. 첫 번째 이미지-생성 단계에서, 가능한 양성 검출 사건(타겟 입자)가 검색된다. 이러한 목적을 위해, SEM 이미지에서 원소 대조가 유도되거나, 또는 영상 EDX 분석이 상기 원소 Y 및 Sr가 타겟된 방식으로 검색함으로써 직접적으로 실행된다. 상기 원소는 첫 번째 검색을 위한 적절한 EDX 신호를 나타낸다. 진본 확인을 위해, 상기 타겟 입자는 찾아내고, 분해하는 EDX 분석은 상기 입자에서 실행된다. 검출을 위해, 적어도 5 개의 인접한 픽셀의 분리된 영역에서, 제1 발광체에 속하는 두 개의 원소 Sr 및 Al 또는 제2 발광체에 속하는 원소 Y 및 F가 발견되는 특성을 상기 입자에서 발견되는 것이다.

[0124] 이미징 EDX 모드에서 주사 전자 현미경에서 타겟 입자(발광 응집체)의 분석에서, 원소 이트륨 및 플루오로 또는 스트론튬 및 알루미늄을 함유하는 다수의 분리 영역을 확인할 수 있다. 동시에, 실리콘은, 전체 응집체에서 확인된다. 사용된 상기 발광체에서 함께 속하는 두 개의 원소를 각각 동시에 함유하는 충분히 큰 분리된 영역이 확인될 수 있기 때문에, 상기 응집체는 양성 검출로 간주된다. 추가적으로 발견된 응집체는 이러한 방식으로 조사되고 평가된다.

[0125] 실시형태 예 2(기계-판독가능한 특징과 함께 발광 응집체)

[0126] 제1 냉광 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Sm 및 제2 냉광 CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Dy이 1:1의 수량 비로 혼합되었고, 결정 입도 D99 = 5-6 μm 및 D50 = 1.2-2.0 μm로 분쇄되었다.

[0127] 10 g의 발광체 혼합물은 60 g 물에 분산되었다. 120 mL 에탄올 및 3.5 mL 암모니아(25 %)가 첨가되었다. 블

레이드 교반기(blade agitator)로 교반시키면서, 10 mL 테트라에틸 오르토실리케이트(tetraethyl orthosilicate)가 서서히 첨가되었고, 반응 혼합물은 8 시간 초과 시간 동안 교반되었다. 상기 생산물은 여과되고(The product is filtered off), 40 mL 물로 두 번 세척되었고, 건조 오븐에서 60 °C로 건조되었다. 20 내지 30 μm의 D99 결정 입도를 가지는 입자 응집체가 수득되었다. 상기 수득된 응집체는 300 °C에서 1 시간 동안 쉬었고(tempered), 바로, 초 원심성 밀(ultra centrifugal mill)로 처리되었다. 15 내지 18 μm의 감소된 D99 결정 입도 및 동시에 7 내지 8 μm의 D50 결정 입도를 가지는 생산물을 수득하였다.

[0128] 5 g 응집체는, 법의학적인 구성요소를 가지는 기계-판독가능한 특징을 수득하기 위해, 발행물 WO 81/03507 A1의 실시예 9로부터, 95 g의 기계-판독가능한 발광단-기초된 안전 장치, 예를 들어 물질  $Gd_{2.8}Fe_5O_{12}:Tm_{0.2}$ 과 혼합되었다. 바로, 상기 특징은 0.4 중량%의 질량 분율을 가지는 결과적으로 생성된 시트에 함유되는 시트 생성 동안에 페이퍼 펄프에 첨가된다. 상기 기계-판독가능한 특징은, 은행권 공정 기계(bank-note processing machines)에서 해당하는 특수화된 검출기에 의해 높은 속도에서 체크될 수 있다.

[0129] 그러나, 필요한 경우에, 법의학적인 조사는, 나타내기 위한 상기 기계-판독가능한 안전 장치의 이에 대응하는 검출 파라미터 및 독자성을 필요로 하지 않고, 어떠한 의심 없이 은행권의 진위성을 증명하기 위해 또한 수행될 수 있다.

[0130] 법의학적인 특징의 검출은 실시예 (1)로서 진행된다. 공조점 레이저 현미경에 의한 발광 특징의 평가에서, 기계-판독가능한 특징의 영향은 상기 방출이 상기 법의학적인 특징에 대해 상이한 스펙트럼 영역에 놓여있기 때문에, 간과될 수 있다. EDX를 통한 진본 확인에서, 하나는, 상기 응집체를 통합하는 일차 입자 사이에 또는 주위에 응집된 원소(여기서 실리콘), 법의학적인 요소 내로 응집된, 두 개의 발광체의 상이한 원소(이러한 예에서, 특히 제1 물질에 대해 Al 및 Y 및 제2 물질에 대해 Ca 및 Nb)에 더하여, 이에 의지할 수 있다.

[0131] 실시형태 예 3(비-냉광 물질 응집체)

[0132] 제1 냉광 물질  $ZnAl_2O_4$  및 제2 비-냉광 물질  $Zr_3(PO_4)_4$ 는 1:1의 수량 비로 혼합되었고, 결정 입도 D99 = 5-6 μm 및 D50 = 1.2-2.0 μm로 분쇄되었다.

[0133] 10 g의 물질의 이러한 혼합물은 60 g 물에 분산되었다. 120 mL 에탄올 및 3.5 mL 암모니아(25%)가 첨가되었다. 블레이드 교반기로 교반시키면서, 10 mL 테트라에틸 오르토실리케이트가 서서히 첨가되었고, 반응 혼합물은 8 시간 초과 시간 동안 교반되었다. 상기 생산물은 여과되고(The product is filtered off), 40 mL 물로 두 번 세척되었고, 건조 오븐에서 60 °C로 건조되었다. 20 내지 30 μm의 D99 결정 입도를 가지는 입자 응집체가 수득되었다. 상기 수득된 응집체는 300 °C에서 1 시간 동안 쉬었고(tempered), 바로, 초 원심성 밀(ultra centrifugal mill)로 처리되었다. 15 내지 18 μm의 감소된 D99 결정 입도 및 동시에 7 내지 8 μm의 D50 결정 입도를 가지는 생산물을 수득하였다.

[0134] 바로 상기 제조된 응집체는, 상기 응집체가 0.2 중량%의 질량 분율(mass fraction)를 가지는 결과적으로 생성된 시트에 함유되는 시트 생성 동안에 가공되지 않은 제지 펄프에 첨가된다.

[0135] SEM/EDX를 통해 법의학적인 특징의 검출은, 제1 물질의 검출을 위해 유도된 것인 원소 Zn 및 Al의 공동 존재 및 제2 물질의 검출을 위한 원소 Zr 및 P의 공동 존재와 함께, 실시예 (1)로서 진행된다.

[0136] 실시예 4(단일 구성요소의 유사-동일한 방출을 가지지만, 상이한 붕괴 시간 및 원소 분포를 가지는 발광 응집체, 및 동일한 스펙트럼 영역에서 방출을 가지는 냉광 위장 물질)

[0137] 적색 스펙트럼 영역에서 뚜렷한-밴드 발광 및 대략 1.9 ms의 첫 번째 붕괴 시간을 가지는 제1 물질  $LaAlGe_2O_7:Eu_{0.005}$ , 및 대략 2.4 ms의 제2, 상이한 붕괴 시간을 가지는 제2 스펙트럼으로 유사-동일한 냉광 물질  $LaAlGe_2O_7:Eu_{0.2}$ 은, 1:1의 수량 비로 혼합되고, 교반기 볼 밀(agitator ball mill)을 사용하여, 5-6 μm의 D99 결정 입도 및 동시에 1.2-2.0 μm의 D50 결정 입도로 분쇄된다.

[0138] 응집체를 제조하기 위해, 245 g 물은 내열성 유리 용기 내에 두고, 75 °C로 가열하였다. 바로, 43 g의 탄산수소 칼륨이 따뜻한 물에 용해된다. 교반하면서, 33 g의 물질의 분쇄된 혼합물(ground-down illuminant mixture)이 첨가되고, 1 분 동안 분산된다. 바로 207 g의 희석된 수성의 칼륨 물 유리 용액은, 15 g  $SiO_2$ 이 응집체 위에 증착되도록 선택된 것인, 상기 칼륨 물 유리 용액의 농도로, 분 당 3.5 g의 속도로 계량된다. 상기 생산물은 여과되고(filtered off), 150 ml 물로 두 번 세척하고, 건조 오븐에서 60 °C로 건조된다. 18 내지 20 μm의 D99 결정 입도 및 동시에 7 내지 9 μm의 D50 결정 입도를 가지는 입자 응집이 수득된다.

- [0139] 상기 응집체는, 적색 스펙트럼 영역에서 브로드-밴드 발광을 가지는 위장 물질  $Zn_{0.965}Ba_{0.025}S:Mn_{0.01}$ 과 1:50의 분량 비율로 혼합된다(compounded).
- [0140] 위장 물질 및 응집체의 제조된 혼합물은 바로, 상기 응집체가 0.015 중량%의 질량 분율(mass fraction)을 가지는 결과적으로 생성된 시트에 함유되는 시트 생성 동안에 제지 펄프에 첨가된다.
- [0141] 법의학적인 특징의 검출은 실시형태 예 1로서 진행한다.
- [0142] 실시형태 예 5(법의학적인 안전 장치로 암호화된 가치-문서 시스템)
- [0143] 가치-문서 시스템은 특징 "발광 색" 및 "원소 조성", 즉, 동일한 선택된 입자에서 발광 및 원소 조성 둘 다의 검출을 이용하여 구성된 것이다.
- [0144] 1) 황색 냉광  $ZnNb_2O_6:Dy^{3+}$  및 적색 냉광  $Y_3Al_5O_{12}:Sm^{3+}$ 의 응집 입자로 표시된, 가치-문서 종류 1
- [0145] 2) 황색 냉광  $Y_3Al_5O_{12}:Dy^{3+}$  및 적색 냉광  $ZnNb_2O_6::Sm^{3+}$ 의 응집 입자로 표시된, 가치-문서 종류 2
- [0146] 3) 황색 냉광  $ZnNb_2O_6:Dy^{3+}$  및 적색 냉광  $ZnNb_2O_6::Sm^{3+}$ 의 응집 입자로 표시된, 가치-문서 종류 3
- [0147] 4) 황색 냉광  $Y_3Al_5O_{12}:Dy^{3+}$  및 적색 냉광  $Y_3Al_5O_{12}:Sm^{3+}$ 의 응집 입자로 표시된, 가치-문서 종류 4
- [0148] 원소 Y 및 Nb 는 이들의 높은 신호 강도로 인하여 SEM/EDX에 의해 특히 잘 검출될 수 있다.
- [0149] 이러한 암호화하는 시스템은,  $YNbO_4$ ,  $ZnAl_2O_4$ ,  $ZnTa_2O_6$  or  $Y_2O_2S$ 와 같은 호스트 격자(host lattices)를 가지는 Sm 또는 Dy 를 기초로 하는 적색 또는 황색 냉광 발광체를 추가적으로 포함함으로써 확장될 수도 있다.

**도면**

**도면1**

