



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 01127

(22) Data de depozit: 20/12/2018

(41) Data publicării cererii:
30/06/2020 BOPI nr. 6/2020

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE - IMT BUCUREȘTI,
STR. EROU IANCU NICOLAE
NR. 126A (32B), VOLUNTARI, IF, RO;
• OPTOELECTRONICA 2001 S.A.,
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,
IF, RO

(72) Inventatori:
• PĂRVULESCU CĂTĂLIN CORNELIU,
ALEEA CICEU, NR.2, BL.A13, SC.1, AP.36,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;

• TOMESCU ROXANA MIHAELA,
STR.NARCISELOR NR.9A, BL.1, AP.12,
SAT ROȘU, COMUNA CHIAJNA, IF, RO;
• CRISTEA MIHAELA DANA, STR.TUNARI
NR. 62, BL. 24D, SC. A, AP. 29, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• COMANESCU BRINDUS DANIEL,
STR.COSTINEȘTI NR.5, BL.3, SC.A, ET.2,
AP.5, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• PELTEACU MIHAELA, STR.BUJORILOR,
NR.5, BL.B21, SC.B, AP.13, MĂGURELE, IF,
RO

Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35,
alin. (20), din HG nr. 547/2008.

(54) **INTEGRAREA ELEMENTELOR DE NANO-
ȘI MICROTEXT ÎN STRUCTURA ETICHETELOR
SAU A MICROPARTICULELOR HOLOGRAFICE,
PENTRU CREȘTEREA NIVELULUI DE SECURITATE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la două procedee de integrare a elementelor de nano- și microtext în structura etichetelor sau a microparticulelor holografice, pentru creșterea nivelului de securitate a etichetelor, foliilor sau autocolantelor care sunt aplicate pe diferite produse. Procedeu 1 conform invenției are următoarele etape: o folie de Ni cu grosimea cuprinsă între 5...10 μm, care conține pe suprafață elemente optice difractive, se curăță de contaminanți organici și impurități prin clătiri repetate în acetonă și alcoolisopropilic, se usucă cu azot, se deshidratează printr-un tratament termic la 100°C timp de 5 min, etalare succesivă cu fotorezist pozitiv, pe ambele fețe ale foliei de Ni, cu o grosime de rezist de 1,4 μm tratat în etuvă termică prin convecție la temperatura de 90°C timp de 15 min, expunerea stratului de fotorezist printr-o mască de Cr la radiații UV cu lungimea de undă de 405 nm timp de 3 s, înlăturarea fotorezistului într-o soluție dezvoltant pe bază de KOH, corodarea foliei de Ni în soluție de HNO₃:CH₃COOH:H₂SO₄:ADI (5:5:2:1) la rece timp de 3 min, clătire cu apă deionizată, uscare cu N₂ și

îndepărtarea fotorezistului în acetonă încălzită la 45°C. Procedeu 2 conform invenției constă în depunerea unui strat de fotorezist pozitiv de 2,5 μm, prin centrifugare la 1500 rpm, timp de 30 s, pe suprafața unei plăci de sticlă depusă cu un strat metalic de Cr de 20 nm, tratament termic la 95°C timp de 45 min, expunerea elementelor optice difractive prin litografia holografică, alinierea și expunerea elementelor alfanumerice prin scriere directă cu laser cu lungimea de undă de 402 nm, înlăturarea fotorezistului în soluție apoasă de AZ 400k timp de 35 s, depunerea unui strat de Ag de 50 nm, electroformarea unui strat de Ni timp de 6 h, îndepărtarea chimică a stratului de NiAg de placa se sticlă prin imersie în soluție apoasă, depunerea stratului primar de Ni, desprinderea mecanică a shimului de Ni și imprimare în folie holografică.

Revendicări inițiale: 2
Revendicări amendate: 2
Figuri: 5

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Integrarea elementelor de nano si microtext in structura etichetelor sau a microparticulelor holografice pentru cresterea nivelului de securitate

Inventia se refera la dezvoltarea unor tehnologii flexibile pentru industria de productie in masa a structurilor holografice de inalta securitate sau a microparticulelor metalice holografice. Tehnologia permite configurarea elementelor de securitate personalizate, cunoscute doar de catre proiectantul acestor elemente pe etichetele holografice.

In zilele noastre, protejarea produselor impotriva falsificarii acestora este o sarcina dificila pentru orice producator. Cele mai comune tehnologii impotriva falsificarii (protejarii) produselor include structuri holografice (etichete, folii, autocolante [1-3]) cu diferite elemente de securitate, precum cod de bare [1], structuri de protectie suplimentare suprapuse [2] si alte tehnici precum utilizarea cernelurilor cu schimbare de culoare, sau filigrane [3]. In ultimii ani cercetarile in domeniul securizarii produselor s-au concentrat pe dezvoltarea de noi metode care sa permita adaugarea de straturi/elemente aditionale de securitate la costuri reduse, folosind tehnologiile conventionale conform brevetului de inventie **US8211595B2** cu titlul „Metal identification platelet and method of producing thereof,” (Igor Jermalajev). Solutiile propuse constau in adaugarea de micro si nano particule (de exemplu pe bancnote sau facturi), etichete holografice (atasate circuitelor integrate), sau mesaje cunoscute doar de catre proiectant si decodificate cu ajutorul microsopului optic sau prin tehnici elipsometrice [4]. Progresul in micro si nano tehnologie ne permite fabricarea elementelor fizice si optice cu diferite geometrii imposibil de a fi reproduse, dar usor de identificat prin metode de vizualizare specifice [5].

Conform inventiei focalizate pe etichetele holografice cu elemente de securitate speciale, acest tip de structura este compusa din elemente holografice ce ofera efecte vizuale specifice [6] cu elemente de securitate cu geometrii de dimensiuni reduse (sute de nanometrii) ce nu sunt vizibile cu ochiul liber.

Tipic, etichetele ce constau in elemente optice difractive (DOE) si elemente de securitate cheie sunt obtinute dupa o serie de replicari [7]. Procesul porneste de la originalul gravat intr-un strat de rezist fotosensibil depus pe un substrat de sticla, apoi copie nichel este obtinuta si in final stantarea pe folie holografica [10]. O alternativa a tehnicii de replicare este bazata pe turnare prin injectare comprimata [11].

Structurile de holograma realizate de noi constau in trei elemente distincte: i) primele doua sunt compuse din fundal si prim-plan cu elemente holografice bazate pe elemente optice difractive; ii) al treilea element este elementul cheie ce este compus din simboluri alfanumerice gravate in holograma.

Inventia permite incorporarea elementelor alfanumerice in microparticulele metalice ce pot fi imersate in vopseluri, cerneluri, hartie si sunt utilizate pentru a certifica autenticitatea produselor si a preveni falsificarea acestora. Microparticulele metalice cu astfel de elemente permit securizarea produselor in domenii ca automotive, tipografii monetare, etc.

Un prim element care indica autenticitatea este forma. Cu cat este mai complexa, cu atat falsificarea acesteia este mai dificila.

Elementele holografice pot fi:

- etichete (elemente) holografice 2D/3D
- micro flip-flop (micro-imagini care pot fi vizualizate pe suprafata microparticulelor la diferite unghiuri)
- elemente cu efect micro-kinetic (efect de translatie, rotatie, magnificare – similar cu cele de pe foliile holografice)

Elementele non-diffractive pot fi:

- imagini cu geometrii grafice particularizare
- micro-text si nano-text – suprafata poate fi acoperita cu un microtext vizibil la marire mica (dimensiunea caracterelor de ordinal zecilor de micrometri) sau nano-text vizibil numai la marire mare
- elemente grafice vizibile la marire mica, utilizabile pentru validarea rapida a autenticitatii.

Elementele de nano si micro-text au fost proiectate si realizate in scopul cresterii securitatii diferitelor produse ce sunt protejate cu etichete holografice, diminuand astfel posibilitatea contrafacerii acestora.

In acest scop au fost proiectate elemente alfanumerice, micro si nano-text, plasate la coordonate cunoscute doar de catre proiectant pe suprafata etichetei holografice.

Matrita structurilor ce contin atat elemente holografice cat si elemente de nano si micro-text se realizeaza prin expuneri succesive intr-un strat de rezist fotosensibil prin tehnica scrierii directe cu laser. Cele doua elemente sunt aliniate utilizand semne de aliniere special proiectate. In urma dezvoltarii pariale a suprafetelor expuse sunt obtinute elementele de securitate in matrita structurilor holografice.

1. Metoda de integrare a elementelor de securitate in structura unor microparticule metalice: Pentru prezentarea tehnologiei de realizare a **microparticulelor holografice metalice de securitate cu elemente alfanumerice** a fost trasata ca ghid de prezentare Diagrama flux de mai jos, figura 1.

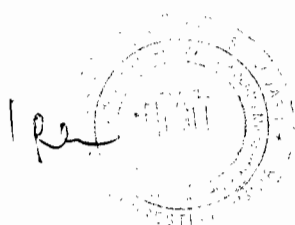
Substratul utilizat este o folie de Ni cu grosimea de 5 si 10 μm obtinut prin electroformare si contine elemente optice diffractive ce vor alcatui fundalul holografic al microparticulelor.

Scopul si etapele fiecarui proces din fluxul tehnologic sunt prezentate succint mai jos:

- **Curatire:** Folia de Ni va fi curata in **scopul** de a elimina contaminanti organici si impuritati in acetona, iar apoi clatita in repetate randuri cu alcool isopropilic si uscata prin suflare cu N_2 . Pentru o aderenta optima a stratului de fotorezist, inaintea depunerii acestuia, folia trebuie tratata termic pe plita la temperatura de 100°C pentru un timp de 5 minute.

- **Fotolitografie:** (Etapale de definire a configuratiilor de pe masca fotolitografica ce contine elementele alfanumerice si elementele de contur pentru separarea structurilor).

Scopul procesului de fotolitografie este de a deschide elementele alfanumerice si conturul in stratul de fotorezist ce va fi utilizat ca masca de sacrificiu prin care se va coroda folia de Ni.



Folia de Ni va fi etalata pe ambele fete atat pentru a proteja spatele foliei in scopul obtinerii unei reactii mai putin violente in timpul corodarii fetei foliei prin corodare umeda, cat si pentru configurarea geometriilor in rezist pe fata acesteia.

Etalarea se va realiza cu fotorezist pozitiv prin centrifugare la 3000 rpm timp de 30 secunde pentru o grosime de rezist 1.4 μm . Intre cele doua succesiuni ale etalarii cu rezist, folia etalata va urma un tratament termic de preacacere intr-o etuva termica prin convecție la temperatura de 90°C timp de 15 minute, respectiv 30 minute.

Expunerea fotorezistului aflat pe folie este facuta prin masca fotolitografica de crom cu dimensiunea de 5"x5" si folosind echipamentul de aliniere masca prin expunere la radiatii UV cu lungimea de unda de 405 nm pentru un timp de 3 secunde.

Definirea geometriilor in aceasta etapa consta in:

➤ *Developarea stratului de fotorezist expus intr-o solutie pe baza de KOH specifica acestui tip de fotorezist;*

➤ *Corodare umeda a stratului subtire de Ni ce este folosit ca substrat.*

• **Curatire:** Structurile obtinute sunt curatate in acetona urmata de clatiri repetate in alcool isopropilic la cald.

In procesul de fabricatie a structurilor de microparticule metalice se va lua in considerare corodarea simultana a metalului ce este folosit ca substrat pe ambele fete. Pentru a putea realiza acest lucru este necesara alinierea structurilor pe ambele fete utilizand semne de aliniere specifice. Imagini ale unor microparticule metalice de securitate ce contin elemente alfanumerice cu caracteristici cunoscute doar de proiectant pot fi vizualizate in figura 2.

2. Metoda de *integrare a elementelor de securitate in structura unor etichete holografice*: una dintre cele mai importante etape in fabricarea etichetelor holografice cu elemente suplimentare de securitate este proiectarea layout-ului acesteia cu ajutorul programului software CleWin. Elementele de securitate alfanumerice sunt alcatuite din micro sau nano litere si cifre cu diverse dimensiuni. Aceste simboluri sunt apoi expuse prin scriere directa cu laserul pe placa de sticla acoperita cu fotorezist. De mentionat este faptul ca aceasta etapa de expunere este a doua in procesul de fabricare, in urma primei expuneri fiind configurate elemente optice difractice ce compun atat fundalul cat si prim-planul etichetei. Parametrii optimi pentru expunere au fost obtinuti prin varierea adancimii de focalizare sau a energiei de expunere.

Pasi tehnologici necesari pentru integrarea elementelor alfanumerice in structura unei etichete holografice (figura 3):

• **Depunerea** unui strat de fotorezist pozitiv (AZ 5214E) cu o grosime de 2.5 μm pe suprafata unei placi de sticla prin centrifugare la 1500 rpm pentru 30 de secunde urmata de tratament termic in etuva la 95°C pentru 45 minute. Apoi are loc prima etapa de expunere a elementelor optice difractice ce alcatuiesc eticheta holografica, si anume elementele de fundal si prim-plan.

• **Expunerea** elementelor de securitate suplimentare constand din simboluri alfanumerice utilizand scrierea directa cu laser.

Elementele suplimentare de securitate sunt aliniate fata de cele holografice utilizand semne de aliniere specifice.



Stratul de rezist fotosensibil expus este înlăturat într-o soluție apoasă de AZ 400k în raport 1:4 apă pentru 35 de secunde. Astfel este obținută matrita etichetelor holografice securizate suplimentar cu elemente alfanumerice cu geometria și plasarea în spațiu (coordonatele) cunoscute doar de proiectant.

- **Depunere** argint prin pulverizare catodică cu grosimea 50 nm – pentru a obține o bună conductivitate electrică necesară în procesul de electroformare a stratului de Ni.

- Matrita de fotorezist este **imersată** într-o baie de electroformare pentru maxim 6 ore, în funcție de tensiunea aplicată și de grosimea dorită a stratului de Ni.

- Pentru a îndepărta matrita de folia de NiAg obținută, stratul de rezist fotosensibil utilizat ca strat de sacrificiu este îndepărtat prin imersie în soluție apoasă pe bază de hidroxid de potasiu de concentrație 5%, pentru 60 de secunde. În acest fel este obținută folia metalică (shim) ce conține cele două tipuri de structuri, aceasta fiind utilizată în procese de replicare.

- Utilizând metoda de **depunere prin electroformare** se pot obține diferite generații (pozitive și negative) ale shim-ului primar, condiția fiind ca matrita finală ce urmează a fi imprimată în folia holografică, să fie negativul structurilor inițiale.

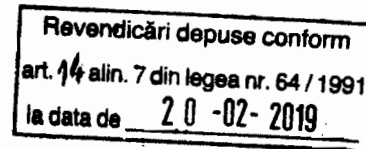
În figurile 4 și 5 sunt prezentate exemple de elemente de securitate integrate într-o etichetă holografică.





Bibliografie

- [1] Y. Blau, O. Bar-On, O. Kotlicki, Y. Hanein, A. Boag, and J. Scheuer, "Holographic anti-counterfeiting tags utilizing speckle pattern "fingerprint", in *Advanced Photonics 2018 (BGPP, IPR, NP, NOMA, Sensors, Networks, SPPCom, SOF)*, OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2018), paper NoW1D.1
- [2] A. M. Andriesh; V. V. Bivol; O. K. Ersoy; S.i A. Sergeev; G.i M. Triduh; A. Prisacar; S. V. Robu , Formation of the anticounterfeiting hologram stickers on the base of combined optical and e-beam , Proc. Of SPIE vol. 5822 Information Technologies 2004; (2005) <https://doi.org/10.1117/12.612301>, pp. 156-160
- [3] Ling Li, Technology designed to combat fakes in the global supply chain, *Business Horizons*, 56, Issue 2, March–April 2013, Pages 167-177
- [4] A. Carnicer and B. Javidi, Optical security and authentication using nanoscale and thin-film structures, *Advances in Optics and Photonics*, Vol. 9, Issue 2, pp. 218-256, 2017
- [5] G. Ruffato, R. Rossi, M. Massari, E. Mafakheri, P. Capaldo, F. Romanato, Design, fabrication and characterization of Computer Generated Holograms for anticounterfeiting applications using OAM beams as light decoders, *Scientific Reports* volume 7, Article number: 18011, 2017
- [6] M. Skeren, M Nyvlt, J. Svoboda, Design and visualization of synthetic holograms for security applications, *Journal of Physics: Conference Series* 415 (2013) 012060
- [7] C. Newswanger, Mass Replication of holograms and Diffraction Gratings by Embossing, *IS&T's 50th Annual Conf.*, 1997
- [8] R. Parkinson, Electroforming - A Unique Metal Fabrication Process, *NiDI Technical Series* No 10084 (1998), pp.1-12
- [9] J. oda, M.Škeren, Pavel Fiala, Synthetic Image Holograms, in *Advanced Holography - Metrology and Imaging* Edited by I. Naydenova, InTech 2011, pp 209-232
- [10] M. T. Gale, Replication techniques for diffractive optical elements, *Microelectronic Engineering* V.34, Issues 3–4, 1997, pp.321-339
- [11] M. Roeder, P.Schilling, D.Hera , T.Guenther, A Zimmermann, Influences on the Fabrication of Diffractive Optical Elements by Injection Compression Molding, *J. Manuf. Mater. Process.* 2018, 2, 5; doi:10.3390/jmmp2010005



Revendicari

1. Microparticulele metalice holografice pentru securitatea produselor **caracterizata prin aceea ca** includ microstructuri. Procedeul de integrare a elementelor de securitate in structura unei microparticule metalice, **caracterizat prin aceea ca** microparticulele metalice includ microstructuri de fundal si prim-plan ce contin elemente optice difractive si elemente cheie de securitate compuse din simboluri alfanumerice gravate in holograma si are urmatoarele etape: se utilizeaza o folie de nichel cu grosimea intre 5 - 10 μm obtinuta prin electroformare ce contine pe suprafata elemente optice difractive; curatare in scopul eliminarii de contaminanti organici si impuritati in acetona urmata de clatiri repetate de acetona si alcool isopropilic; uscare cu azot; deshidratare printr-un tratament termic la temperatura de 100 $^{\circ}\text{C}$ pentru un timp de 5 minute; etalare succesiva cu fotorezist pozitiv pe ambele fete a foliei de nichel cu o grosime de rezist de 1.4 μm tratat in etuva termica prin convecție la temperatura de 90 $^{\circ}\text{C}$ timp de 15 minute, respectiv 30 de minute; expunerea stratului de fotorezist printr-o masca de crom la radiatii UV cu lungimea de unda de 405 nm pentru un timp de 3 secunde; definirea elementelor alfanumerice prin inlaturarea fotorezistului expus la UV intr-o solutie developant pe baza de KOH; corodare umeda a foliei de nichel in solutie de corodare $\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{ADI}$ (5:5:2:1) la rece timp de 3 min. urmata de clatire cu apa deionizata din abundenta pentru indepartarea compusilor chimici din etapa anterioara; uscate cu N_2 ; indepartarea fotorezistului in acetona incalzita la temperatura de 45 $^{\circ}\text{C}$.

2. Procedeul de integrare a elementelor de securitate in structura unei etichete holografice, **caracterizat prin aceea ca** elementele alfanumerice alcatuite din micro si nanotext sunt suprapuse peste elementele optice difractive si are urmatoarele etape: depunerea unui strat de fotorezist pozitiv cu grosimea de 2.5 μm obtinut prin centrifugare la 1500 rpm timp de 30 secunde pe suprafata unei placi de sticla depusa cu un strat metalic de crom cu grosimea de 20 nm; tratament termic al stratului de fotorezist intr-o etuva termica prin convecție la temperatura de 95 $^{\circ}\text{C}$ timp de 45 minute; expunerea elementelor optice difractive prin litografia holografica; aliniere si expunere a elementelor de securitate suplimentare constand in elemente alfanumerice utilizand scrierea directa cu laser cu lungimea de unda de 402 nm; fotorezistul expus este inlaturat intr-o solutie apoasa de AZ 400k in raport de 1:4 apa pentru un timp de 35 secunde; depunerea unui strat subtire de argint cu grosimea de 50 nm prin pulverizare catodica; electroformare a unui strat de nichel timp de 6 ore; indepartarea chimica a stratului de NiAg de placa de sticla prin imersie in solutie apoasa pe baza de hidroxid de potasiu de concentratie 5% pentru 60 secunde; depunere nichel prin electroformare pentru obtinerea shimului primar; desprinderea mecanica a shimului de nichel; inprimare in folie holografica.



6

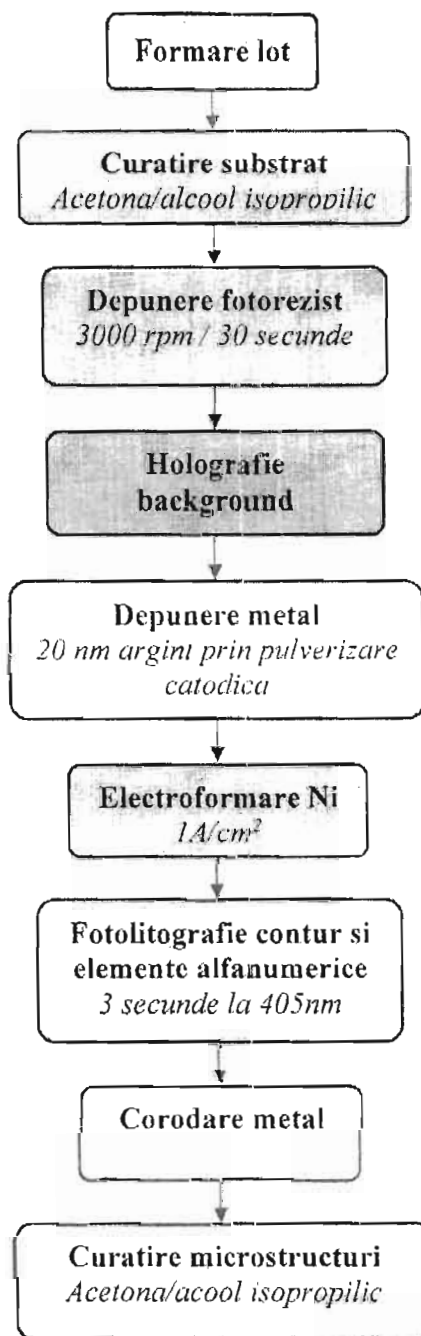


Fig.1 Diagrama flux de realizare a microparticulelor metalice holografice pentru securitate

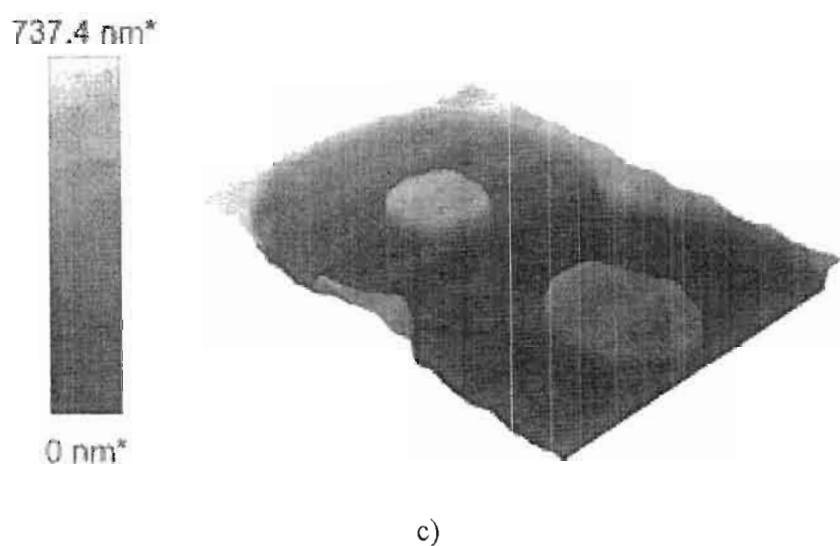
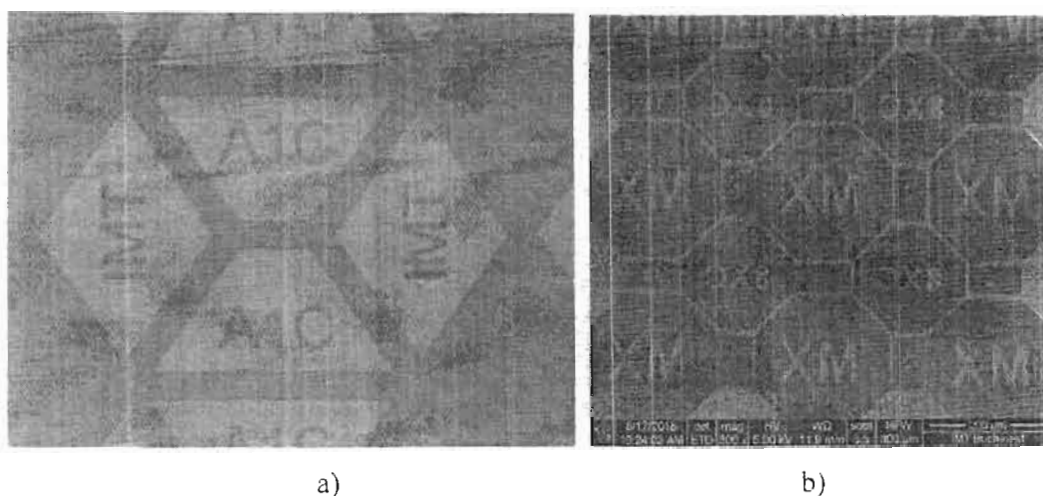


Fig.2 Microparticule metalice de securitate ce contin elemente alfanumerice cu caracteristici cunoscute doar de proiectant: a) imagine optica a masti fotolitografice; b) imagine obtinuta cu microscopul electronic de baleaj a folie de Ni in urma expunerii si corodarii; c) imagine obtinuta cu microscopul de forte atomice a unui element de securitate alfanumeric



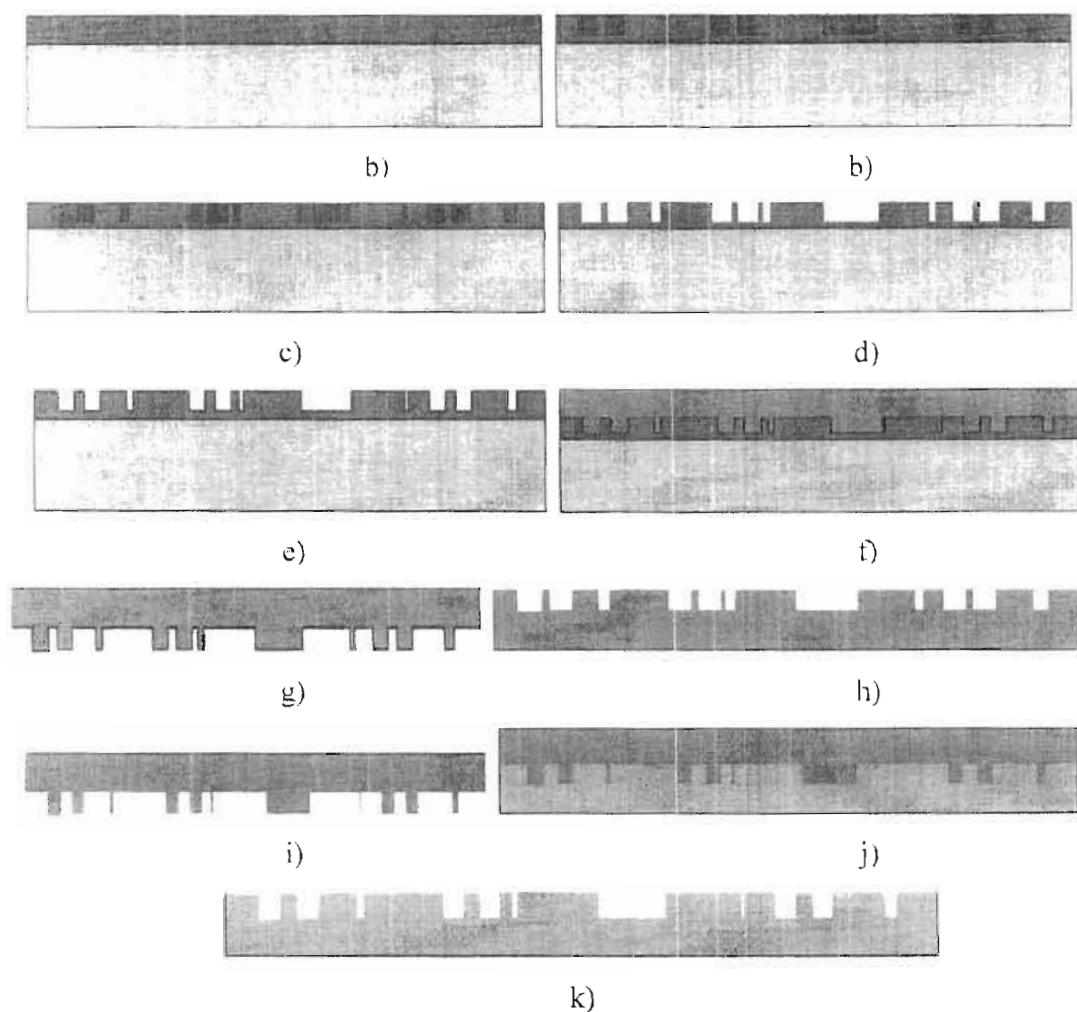


Fig.3 Fluxul tehnologic al structurii holografice cu elemente de securitate: a) fotorezist pozitiv depus pe placa de masca; b) elemente holografice expuse cu ajutorul echipamentului dedicat Kinemax; c) elementele de securitate compuse din micro si nano-text prin utilizarea scrierii directe cu laser; d) configurarea celor doua elemente dupa inlaturarea rezistului expus; e) strat subtire conductiv de argint obtinut prin pulverizare catodica; f) depunere Ni prin electroformare chimica; g) shim primar Ni/Ag; h) shim negativ al shimului primar; i) stampila shim; j) imprimare shim direct pe folie holografica; k) eticheta holografica finala ce contine elemente de securitate cu grad ridicat.



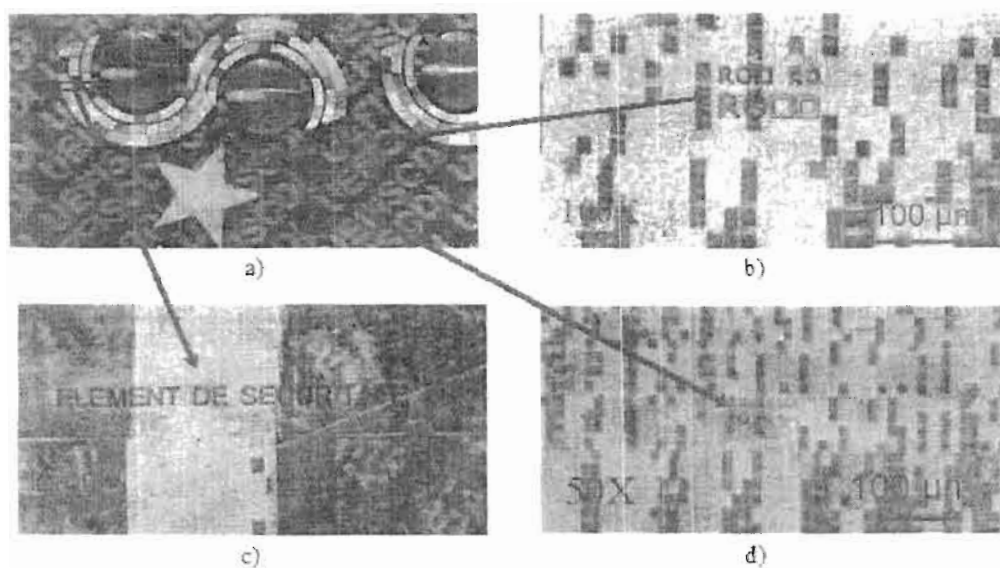


Fig.4 Exemple de elemente de securitate pe eticheta holografica: a) detaliu cu magnificatia de 4X; b) and c) element de securitate cu magnificatia de 100X ; d) element de securitate cu magnificatia de 50X.

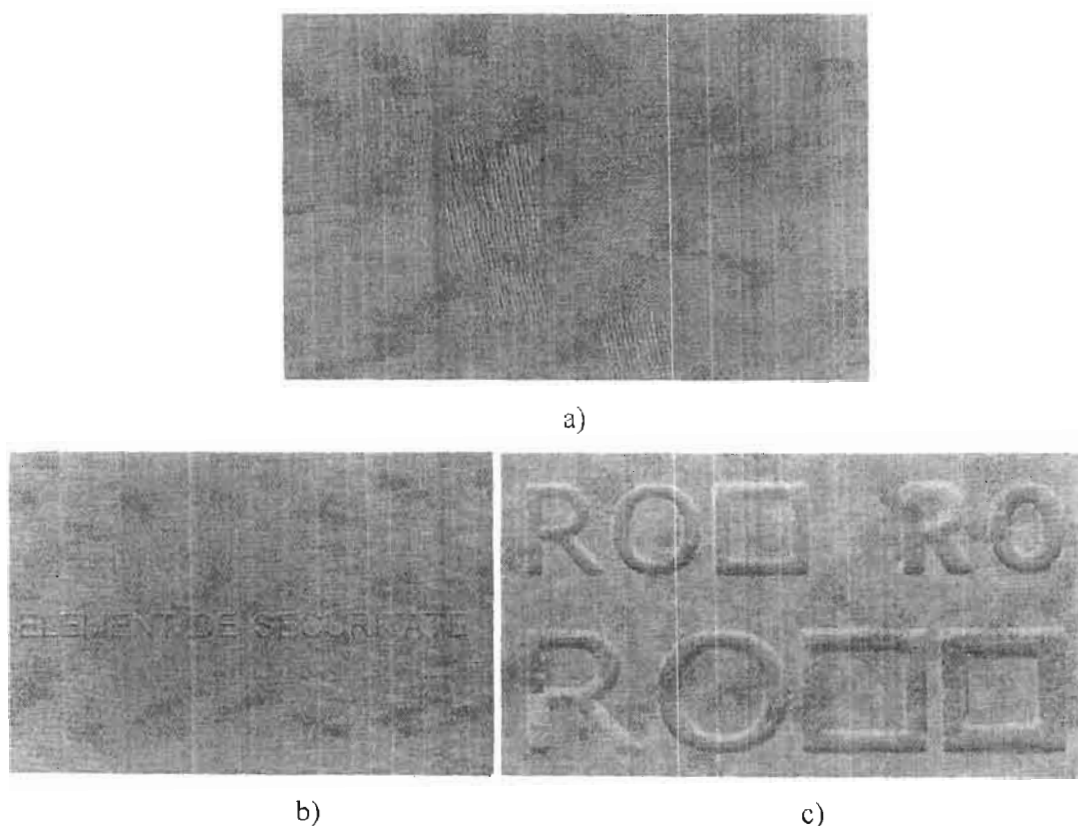


Fig.5 Imagini SEM ale elementelor de securitate integrate in eticheta holografica: a) captura/identificare a elementului de nanotext suprapus pe elementul holografic; b) si c) elemente de micro si nanotext in doua variante



a 2018 01127



20/02/2019

Procedee de integrare a elementelor de nano si microtext in structura etichetelor sau a microparticulelor holografice pentru crestrea nivelului de securitate

Autori: Parvulescu Catalin Corneliu, Tomescu Mihaela Roxana, Cristea Dana Mihaela, Comanescu Brandus, Pelteacu Mihaela

Inventia se refera la doua procedee flexibile de realizare pe scara larga a structurilor holografice de inalta securitate si a microparticulelor metalice holografice. Procedeele permit configurarea elementelor de securitate personalizate, cunoscute doar de catre proiectantul acestor elemente pe etichetele holografice.

In zilele noastre, protejarea produselor impotriva falsificarii acestora este o sarcina dificila pentru orice producator.

Se cunosc urmatoarele metode impotriva falsificarii produselor: utilizarea de structuri holografice (etichete, folii, autocolante [1-3]) cu diferite elemente de securitate, precum cod de bare [1], structuri de protectie suplimentare suprapuse [2]; utilizarea cernelurilor cu schimbare de culoare sau filigrane [3].

In ultimii ani cercetarile in domeniul securizarii produselor s-au concentrat pe dezvoltarea de noi metode care sa permita adaugarea de straturi/elemente aditionale de securitate la costuri reduse, folosind tehnologiile conventionale conform brevetului de inventie **US8211595B2** cu titlul „Metal identification platelet and method of producing thereof” (Igor Jermalajev). Solutiile propuse constau in adaugarea de micro si nano particule (de exemplu pe bancnote sau facturi), etichete holografice (atasate circuitelor integrate), sau mesaje cunoscute doar de catre proiectant si decodificate cu ajutorul microscopului optic sau prin tehnici elipsometrice [4]. Progresul in micro si nano tehnologie ne permite fabricarea elementelor fizice si optice cu diferite geometrii imposibil de reprodus, dar usor de identificat prin metode de vizualizare specifice [5].

Procedeul de realizare a structurilor (etichetelor) holografice de inalta securitate, conform inventiei, permiterea obtinerea unor etichete cu elemente de securitate compuse din elemente holografice ce ofera efecte vizuale specifice [6] combinand elemente de securitate cu geometrii de dimensiuni reduse (sute de nanometri) ce nu sunt vizibile cu ochiul liber.

Tipic, etichetele ce constau in elemente optice difractive (DOE) si elemente de securitate cheie sunt obtinute dupa o serie de replicari [7]. Procesul porneste de la originalul gravat intr-un strat de rezist fotosensibil depus pe un substrat de sticla, apoi copia nichel este obtinuta si in final stantarea pe folie holografica [10]. O alternativa a tehnicii de replicare este bazata pe turnare prin injectare comprimata [11].

Procedeele conventionale de obtinere a elementelor de securitate holografice sunt deosebit de dezavantajoase din cauza calitatii reduse a acestora prin utilizarea gravarii laser sau a costurilor ridicate de fabricare prin utilizarea litografiei cu fascicul de electroni.

Un obiectiv al prezentei inventii este acela de a inlatura dezavantajele procedeei de obtinere a elementelor de securitate holografice cunoscute, precum si cresterea gradului



de securitate oferit de acestea. În special, reducerea la minim a costurilor de realizare/fabricație a unor structuri de înaltă securitate.

Structurile de hologramă realizate prin procedeul de realizare a etichetelor holografice, conform invenției, constau în trei elemente distincte: i) primele două sunt compuse din fundal și prim-plan cu elemente holografice bazate pe elemente optice difractive; ii) al treilea element este elementul cheie ce este compus din simboluri alfanumerice gravate în hologramă.

Procedeul de realizare a microparticulelor metalice holografice pentru securizarea produselor, conform invenției, permite incorporarea elementelor alfanumerice în microparticulele metalice ce pot fi imersate în vopseluri, cerneluri, hartie și sunt utilizate pentru a certifica autenticitatea produselor și a preveni falsificarea acestora. Microparticulele metalice cu astfel de elemente permit securizarea produselor în domenii ca automotive, tipografii monetare, etc.

Un prim element care indică autenticitatea este forma. Cu cât este mai complexă, cu atât falsificarea acesteia este mai dificilă. Procedeul, conform invenției, permite realizarea unor microparticule cu o gamă largă de forme: circulară, triunghiulară, rombică, dreptunghiulară, trapezoidală, etc.

Elementele holografice pot fi:

- etichete (elemente) holografice 2D/3D
- micro flip-flop (micro-imagini care pot fi vizualizate pe suprafața microparticulelor la diferite unghiuri)
- elemente cu efect micro-kinetic (efect de translație, rotație, magnificare – similar cu cele de pe foliile holografice)

Elementele non-difractive pot fi:

- imagini cu geometrii grafice particularizare
- micro-text și nano-text – suprafața poate fi acoperită cu un microtext vizibil la mărirea mică (dimensiunea caracterelor de ordinul zecilor de micrometri) sau nano-text vizibil numai la mărirea mare
- elemente grafice vizibile la mărirea mică, utilizabile pentru validarea rapidă a autenticității.

Pentru aplicarea procedeelor, conform invenției, a fost stabilit un protocol de proiectare ce constă în utilizarea a doi proiectanți diferiți: unul pentru fundalul și prim-planul structurii holografice și unul pentru geometria și coordonatele elementelor de securitate.

Elementele de nano și micro-text au fost proiectate și realizate în scopul creșterii securității diferitelor produse ce sunt protejate cu etichete holografice, diminuând astfel posibilitatea contrafacerii acestora.

În acest scop au fost proiectate elemente alfanumerice, micro și nano-text plasate la coordonate cunoscute doar de către proiectant pe suprafața etichetei holografice.

Matrita structurilor ce conține atât elemente holografice cât și elemente de nano și micro-text se realizează prin expuneri succesive într-un strat de rezist fotosensibil prin tehnica scrierii directe cu laser. Cele două elemente sunt aliniate utilizând semne de aliniere special proiectate. În urma dezvoltării parțiale a suprafețelor expuse sunt obținute elementele de securitate în matrita structurilor holografice.

I. Procedeul de integrare a elementelor de securitate în structura unor microparticule metalice, conform invenției, este prezentat în detaliu.



Pentru prezentarea tehnologiei de realizare a *microparticulelor holografice metalice de securitate cu elemente alfanumerice* a fost trasata ca ghid de prezentare Diagrama flux din figura 1.

Substratul utilizat este o folie de Ni cu grosimea de 5 sau 10 μm obtinut prin electroformare si contine elemente optice difractive ce vor alcatui fundalul holografic al microparticulelor.

Scopul si etapele fiecarui proces din fluxul tehnologic sunt prezentate succint mai jos:

- **Curatire:** Folia de Ni va fi curata in *scopul* de a elimina contaminanti organici si impuritati in acetona, iar apoi clatita in repetate randuri cu alcool isopropilic si uscata prin suflare cu N_2 . Pentru o aderenta optima a stratului de fotorezist, inaintea depunerii acestuia, folia trebuie tratata termic pe plita la temperatura de 100°C pentru un timp de 5 minute.

- **Fotolitografie:** (*Etapele de definire a configuratiilor de pe masca fotolitografica ce contine elementele alfanumerice si elementele de contur pentru separarea structurilor*).

Scopul procesului de fotolitografie este de a deschide elementele alfanumerice si **conturul** in stratul de fotorezist ce va fi utilizat ca masca de sacrificiu prin care se va coroda folia de Ni.

Folia de Ni va fi etalata pe ambele fete atat pentru a proteja spatele foliei in scopul obtinerii unei reactii mai putin violente in timpul corodarii fetei foliei prin corodare umeda, cat si pentru configurarea geometriilor in rezist pe fata acesteia.

Etalarea se va realiza cu fotorezist pozitiv prin centrifugare la 3000 rpm timp de 30 secunde pentru o grosime de rezist $1,4 \mu\text{m}$. Intre cele doua succesiuni ale etalarii cu rezist, folia etalata va urma un tratament termic de preacacere intr-o etuva termica prin convecție la temperatura de 90°C timp de 15 minute, respectiv 30 minute.

Expunerea fotorezistului aflat pe folie este facuta prin masca fotolitografica de crom cu dimensiunea de "5x5" si folosind echipamentul de aliniere masca prin expunere la radiatii UV cu lungimea de unda de 405 nm pentru un timp de 3 secunde.

Definirea geometriilor in aceasta etapa consta in:

- *Developarea stratului de fotorezist expus intr-o solutie pe baza de KOH specifica acestui tip de fotorezist;*

- *Corodare umeda a stratului subtire de Ni ce este folosit ca substrat - in solutie de corodare $\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{ADI}$ (5:5:2:1) la rece timp de 3 min.*

- **Curatire:** Structurile obtinute sunt curatate in acetona urmata de clatiri repetate in alcool isopropilic la cald.

In procesul de fabricatie a structurilor de microparticule metalice se va lua in considerare corodarea simultana a metalului ce este folosit ca substrat pe ambele fete pentru definirea conturului in scopul separarii microparticulelor. Pentru a putea realiza acest lucru este necesara alinierea structurilor pe ambele fete utilizand semne de aliniere specifice. Imagini ale unor microparticule metalice de securitate ce contin elemente alfanumerice cu caracteristici cunoscute doar de proiectant pot fi vizualizate in figura 2.

2. Procedul de integrare a elementelor de securitate in structura unor etichete holografice, conform inventiei, este prezentat in detaliu.



Metoda de integrare a *elementelor de securitate in structura unor etichete holografice*: una dintre cele mai importante etape in fabricarea etichetelor holografice cu elemente suplimentare de securitate este proiectarea layout-ului acesteia cu ajutorul programului software CleWin. Elementele de securitate alfanumerice sunt alcătuite din micro sau nano litere si cifre cu diverse dimensiuni. Aceste simboluri sunt apoi expuse prin scriere directa cu laserul pe placa de sticla acoperita cu fotorezist. De mentionat este faptul ca aceasta etapa de expunere este a doua in procesul de fabricare, in urma primei expuneri fiind configurate elemente optice difractive ce compun atat fundalul cat si prim-planul etichetei. Parametrii optimi pentru expunere au fost obtinuti prin varierea adancimii de focalizare sau a energiei de expunere.

Pasii tehnologici necesari pentru integrarea elementelor alfanumerice in structura unei etichete holografice (figura 3):

- Depunerea unui strat de fotorezist pozitiv (AZ 5214E) cu o grosime de 2.5 μm pe suprafata unei placi de sticla prin centrifugare la 1500 rpm pentru 30 de secunde urmata de tratament termic in etuva la 95 $^{\circ}\text{C}$ pentru 45 minute. Apoi are loc prima etapa de expunere a elementelor optice difractive ce alcătuieste eticheta holografica si anume elementele de fundal si prim-plan.

- Expunerea elementelor de securitate suplimentare constand din simboluri alfanumerice utilizand scrierea directa cu laser.

Elementele suplimentare de securitate sunt aliniate fata de cele holografice utilizand semne de aliniere specifice.

Stratul de rezist fotosensibil expus este inlaturat intr-o solutie apoasa de AZ 400k in raport 1:4 apa pentru 35 de secunde. Astfel este obtinuta matrita etichetelor holografice securizate suplimentar cu elemente alfanumerice cu geometria si plasarea in spatiu (coordonatele) cunoscute doar de proiectant.

- Depunere argint prin pulverizare catodica cu grosimea 50 nm – pentru a obtine o buna conductivitate electrica necesara in procesul de electroformare a stratului de Ni.

- Matrita de fotorezist este imersata intr-o baie de electroformare pentru maxim 6 ore, in functie de tensiunea aplicata si de grosimea dorita a stratului de Ni.

- Pentru a indeparta matrita de folia de NiAg obtinuta, stratul de rezist fotosensibil utilizat ca strat de sacrificiu este indepartat prin imersie in solutie apoasa pe baza de hidroxid de potasiu de concentratie 5%, pentru 60 de secunde. In acest fel este obtinuta folia metalica (shim) ce contine cele doua tipuri de structuri, aceasta fiind utilizata in procese de replicare.

- Utilizand metoda de depunere prin electroformare se pot obtine diferite generatii (pozitive si negative) ale shim-ului primar, conditia fiind ca matrita finala ce urmeaza a fi imprimata in folia holografica, sa fie negativul structuri initiale.

In figurile 4 si 5 sunt prezentate exemple de elemente de securitate integrate intr-o eticheta holografica.

Comparativ cu alte solutii cunoscute, aceea care formeaza obiectul inventie prezinta ca avantaje ameliorarea calitatii, sporirea securitatii produselor si reducerea costurilor de productie/fabricatie.



Revendicari

1. Microparticulele metalice holografice pentru securitatea produselor **caracterizata prin aceea ca** includ microstructuri. Procedul de integrare a elementelor de securitate in structura unei microparticule metalice, **caracterizat prin aceea ca** microparticulele metalice includ microstructuri de fundal si prim-plan ce contin elemente optice difractive si elemente cheie de securitate compuse din simboluri alfanumerice gravate in holograma si are urmatoarele etape: se utilizeaza o folie de nichel cu grosimea intre 5 – 10 μm obtinuta prin electroformare ce contine pe suprafata elemente optice difractive; curatare in scopul eliminarii de contaminanti organici si impuritati in acetona urmata de clatiri repetate de acetona si alcool isopropilic; uscare cu azot; deshidratare printr-un tratament termic la temperatura de 100 $^{\circ}\text{C}$ pentru un timp de 5 minute; etalare succesiva cu fotorezist pozitiv pe ambele fete a foliei de nichel cu o grosime de rezist de 1.4 μm tratat in etuva termica prin convecție la temperatura de 90 $^{\circ}\text{C}$ timp de 15 minute, respectiv 30 de minute; expunerea stratului de fotorezist printr-o masca de crom la radiatii UV cu lungimea de unda de 405 nm pentru un timp de 3 secunde; definirea elementelor alfanumerice prin inlaturarea fotorezistului expus la UV intr-o solutie developant pe baza de KOH; corodare umeda a foliei de nichel in solutie de corodare $\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{ADI}$ (5:5:2:1) la rece timp de 3 min, urmata de clatire cu apa deionizata din abundenta pentru indepartarea compusilor chimici din etapa anterioara; uscate cu N_2 ; indepartarea fotorezistului in acetona incalzita la temperatura de 45 $^{\circ}\text{C}$.

2. Procedul de integrare a elementelor de securitate in structura unei etichete holografice, **caracterizat prin aceea ca** elementele alfanumerice alcatuite din micro si nanotext sunt suprapuse peste elementele optice difractive si are urmatoarele etape: depunerea unui strat de fotorezist pozitiv cu grosimea de 2.5 μm obtinut prin centrifugare la 1500 rpm timp de 30 secunde pe suprafata unei placi de sticla depusa cu un strat metalic de crom cu grosimea de 20 nm; tratament termic al stratului de fotorezist intr-o etuva termica prin convecție la temperatura de 95 $^{\circ}\text{C}$ timp de 45 minute; expunerea elementelor optice difractive prin litografia holografica; aliniere si expunere a elementelor de securitate suplimentare constand in elemente alfanumerice utilizand scrierea directa cu laser cu lungimea de unda de 402 nm; fotorezistul expus este inlaturat intr-o solutie apoasa de AZ 400k in raport de 1:4 apa pentru un timp de 35 secunde; depunerea unui strat subtire de argint cu grosimea de 50 nm prin pulverizare catodica; electroformare a unui strat de nichel timp de 6 ore; indepartarea chimica a stratului de NiAg de placa de sticla prin imersie in solutie apoasa pe baza de hidroxid de potasiu de concentratie 5% pentru 60 secunde; depunere nichel prin electroformare pentru obtinerea shimului primar; desprinderea mecanica a shimului de nichel; imprimare in folie holografica.



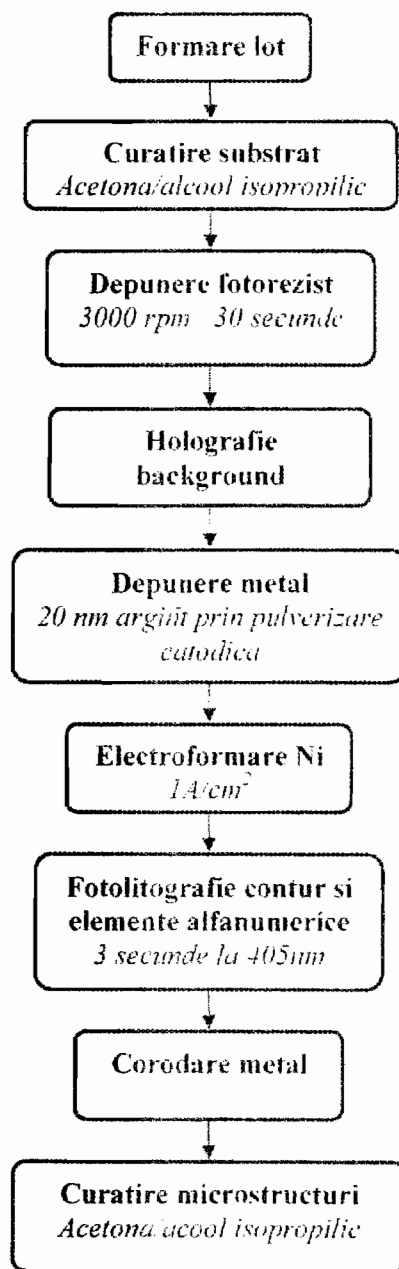
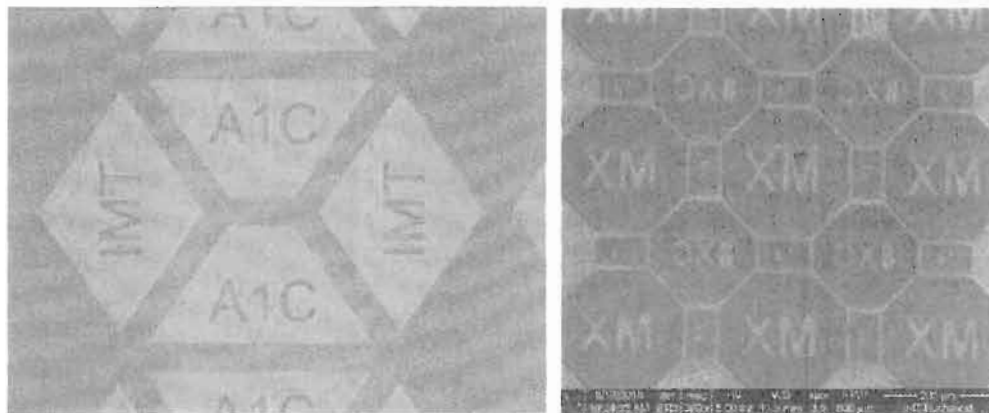


Fig.1 Diagrama flux de realizare a microparticulelor metalice holografice pentru securitate





a)

b)

737.4 nm*



0 nm*



c)

Fig.2 Microparticule metalice de securitate cu structura elemente alfanumerice cu caracteristici cunoscute doar de proiectant: a) imagine optică a mastii fotolitografice; b) imagine obținută cu microscopul electronic de baleaj a folie de Ni în urma expunerii și corodării; c) imagine obținută cu microscopul de forță atomică a unui element de securitate alfanumeric



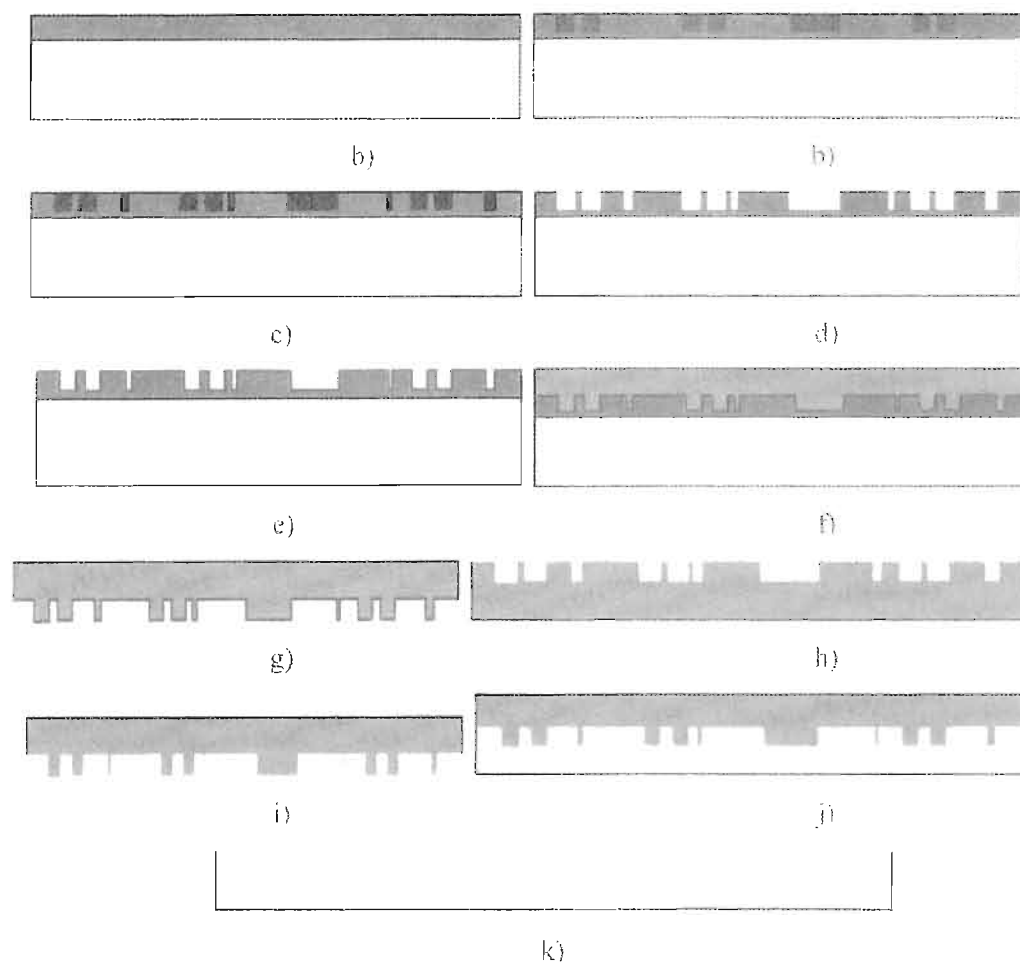


Fig. 3 Fluxul tehnologic al structurii holografice cu elemente de securitate: a) fotorezist pozitiv depus pe placa de masca; b) elemente holografice expuse cu ajutorul echipamentului dedicat Kinemax; c) elementele de securitate compuse din micro si nano-text prin utilizarea scrierii directe cu laser; d) configurarea celor doua elemente dupa inlaturarea rezistului expus; e) strat subtire conductiv de argint obtinut prin pulverizare catodica; f) depunere Ni prin electroformare chimica; g) shim primar Ni/Ag; h) shim negativ al shimului primar; i) stampila shim; j) imprimare shim direct pe folie holografica; k) eticheta holografica finala ce contine elemente de securitate cu grad ridicat.



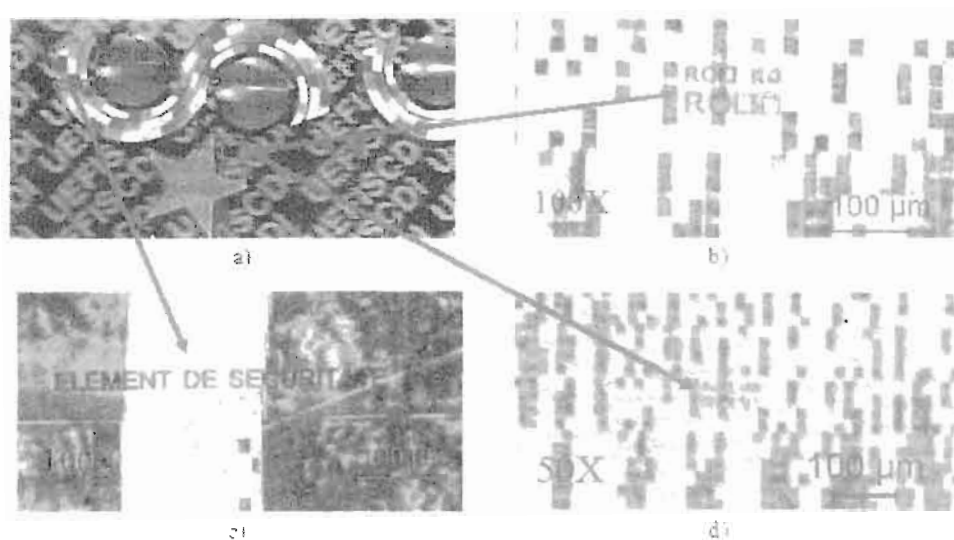
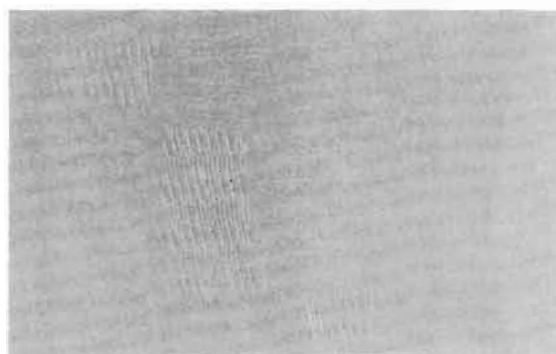


Fig. 4 Exemple de elemente de securitate pe eticheta holografică: a) detaliu cu magnificatia de 4X; b) și c) element de securitate cu magnificatia de 100X; d) element de securitate cu magnificatia de 50X.



a)



b)



c)

Fig. 5 Imagini SEM ale elementelor de securitate integrate in eticheta holografică: a) captura/identificare a elementului de nanotext suprapus pe elementul holografic; b) și c) elemente de micro și nanotext in doua variante

