



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111511571 A

(43)申请公布日 2020.08.07

(21)申请号 201880081940.4

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

(22)申请日 2018.12.19

代理人 侯宇

(30)优先权数据

102017130589.0 2017.12.19 DE

(51)Int.Cl.

B42D 25/324(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B42D 25/373(2006.01)

2020.06.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/085914 2018.12.19

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2019/121964 DE 2019.06.27

(71)申请人 捷德货币技术有限责任公司

地址 德国慕尼黑

(72)发明人 H.洛什比勒

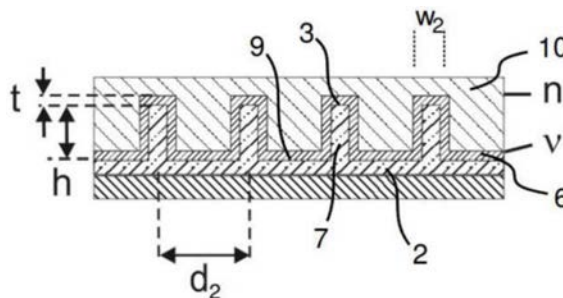
权利要求书1页 说明书5页 附图11页

(54)发明名称

带有二维纳米结构的防伪元件和该防伪元件的制造方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于有价文件的防伪元件，其中，该防伪元件(S)具有：-介电性基材(2)，基材中成型有二维的周期性纳米结构(1)，该纳米结构具有定义基平面(5)的大量基面元件(9)和相对而言隆起或下陷的面元件(3)，其中，在基面元件(9)与面元件(3)之间分别形成垂直于基平面(5)测定的间距，并且在基面元件(9)与面元件(3)之间构造有连接侧翼，-其中，基面元件(9)和面元件(3)分别被金属化或高折射层覆盖，所述层较之所述间距更薄，并且基面元件(9)和面元件(3)在纳米结构(1)中交替地布置成规则图案，并且沿平行于基平面(5)延伸的两个方向，面元件(3)的阵列的相应周期(d)在100nm至450nm之间，其中，所述连接侧翼也被金属化或高折射层覆盖，从而使金属化或高折射层连续覆盖纳米结构(1)。



CN 111511571 A

1. 一种用于有价文件的防伪元件,其中,所述防伪元件(S)具有:
 - 介电性的基材(2),在所述基材中成型有二维的周期性纳米结构(1),所述纳米结构具有定义了基平面(5)的大量基面元件(9)和相较而言隆起或下陷的面元件(3),
 - 其中,在所述基面元件(9)与面元件(3)之间分别形成垂直于基平面(5)测定的间距,并且在基面元件(9)与面元件(3)之间构造有连接侧翼,
 - 其中,基面元件(9)和面元件(3)分别被金属化的或高折射的层覆盖,所述层较之所述间距更薄,并且
 - 基面元件(9)和面元件(3)在纳米结构(1)中交替地布置成规则图案,并且沿平行于基平面(5)延伸的两个方向,面元件(3)的阵列的相应周期(d)在100nm至450nm之间,其特征在于,
 - 所述连接侧翼也被金属化的或高折射的层覆盖,从而使金属化的或高折射的层连续地覆盖纳米结构(1)。
2. 根据权利要求1所述的防伪元件,其特征在于,纳米结构(1)嵌入介电体中。
3. 根据权利要求1或2所述的防伪元件,其特征在于,金属层(6)具有20nm至250nm之间的厚度,优选25nm至150nm之间的厚度,进一步优选具有统一的法向厚度。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的防伪元件,其特征在于,连接侧翼相对于基平面(5)以90度至70度之间的角度延伸。
5. 根据权利要求4所述的防伪元件,其特征在于,纳米结构(1)在横截面中具有矩形或梯形的形廓。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的防伪元件,其特征在于,所述规则图案在基平面的俯视图中具有矩形或六角形的底面形状。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的防伪元件,其特征在于,所述间距为50nm至500nm之间并且沿横向改变,以实现颜色变化。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的防伪元件,其特征在于,面元件(3)的周期(d)和/或尺寸(w)沿横向改变,以实现颜色变化。
9. 一种有价文件,其带有根据上述权利要求中任一项所述的防伪元件(S)。
10. 一种用于制造防伪元件(S)的方法,其中,
 - 在介电性的基材中成型二维的周期性纳米结构(1),所述纳米结构具有定义了基平面(5)的大量基面元件(9)和相较而言隆起或下陷的面元件(3),
 - 其中,在所述基面元件(9)与面元件(3)之间分别形成垂直于基平面(5)测定的间距,并且在基面元件(9)与面元件(3)之间构造连接侧翼,
 - 其中,基面元件(9)和面元件(3)分别被金属化的或高折射的层(6)覆盖,所述层较之所述间距更薄,并且
 - 基面元件(9)和面元件(3)在纳米结构(1)中交替地布置成规则图案,并且沿平行于基平面(5)延伸的两个方向,面元件(3)的阵列的相应周期(d)在100nm至450nm之间,其特征在于,
 - 所述连接侧翼也被所述层(6)覆盖,从而使所述层连续地覆盖纳米结构(1)。
11. 根据权利要求10所述的用于制造防伪元件的方法,其特征在于,制备根据权利要求1至8中任一项所述的防伪元件(S)。

带有二维纳米结构的防伪元件和该防伪元件的制造方法

[0001] 本发明涉及一种用于有价文件的防伪元件,其中,所述防伪元件具有介电性的基材,在所述基材中成型有二维的周期性的纳米结构,所述纳米结构具有规定了基平面的大量基面元件和相对而言隆起或下陷的面元件,其中,在所述基面元件与面元件之间分别形成垂直于基平面测得的间距,并且在所述基面元件与面元件之间构造有连接侧翼,其中,所述基面元件和面元件分别被金属层覆盖,所述金属层较之所述间距更薄,并且基面元件和面元件在纳米结构中交替地布置成规则的图案,并且在平行于基平面延伸的两个方向上,面元件的阵列的相应周期为100nm至450nm之间。此外,本发明还涉及一种用于这种防伪元件的制造方法。

[0002] 文献DE 102011101635 A1、DE 102015008655 A1或DE 102012105571 A1描述了这种防伪元件和制造方法。在这种现有技术的纳米结构中,相对于金属化基平面隆起或下陷的面元件布置成二维图案,所述面元件处于金属化基平面中的尺寸相同的孔穴上。所述面元件用作天线,并且针对特定的波长在基平面的金属化部分与面元件之间构成电磁共振。由此形成在反射光和透射光中的可见光的颜色。鉴于由金属层造成的不同表面覆盖,顶侧和底侧上的反射不同。由L.Lin和Y.Zheng的公开文献“Multiple plasmonic-photonic couplings in the Au nanobead arrays: enhanced robustness and wavelength tunability.”Optics letters,2060-2063 (2015) 已知由金制成的所谓的纳米杯阵列,所述纳米杯阵列同样构成彩色效果。

[0003] 然而已知的二维周期性的次波长光栅制造非常复杂。需要以次波长尺度进行的结构化,以便构成在基平面中的金属层和相较而言隆起和下陷的金属化面元件。

[0004] 因此,本发明所要解决的技术问题在于,提供一种二维的滤色结构,所述滤色结构一方面具有良好的滤色性质并且另一方面能够更简单地制造。

[0005] 在独立权利要求中定义了本发明。

[0006] 防伪元件构造用于有价文件、钞票纸等。其具有介电性的基材。在介电性的基材中成型有二维的周期性纳米结构。所述纳米结构定义了大量基面元件,所述基面元件定义了基平面。在纳米结构中具有相较于所述基面元件隆起或下陷的面元件。在基面元件与面元件之间形成间距,其中,该间距垂直于基平面测得。所述基面元件和面元件通过连接侧翼相互连接。纳米结构由此能够例如通过柱状的凸起或凹陷设计在介电性的基材中。基面元件和面元件以及连接侧翼被金属层覆盖,所述金属层较之所述间距更薄。由此,纳米结构统一地设有金属层。基面元件和面元件交替地布置成规则的图案。由此,基面元件和面元件在平行于基平面延伸的两个非重合的方向上是周期性的。周期方向可以改变。总体而言,布置所述面元件所遵照的周期在100nm与450nm之间,由此得出“纳米结构”的概念。也可以使用其他高折射层来替代金属层。由此,除了金属之外,也可以考虑将尤其硅、硫化锌或二氧化钛的材料用于高折射层。在说明书中如果未另作说明,术语“金属(的)”与“高折射”作相同含义理解。

[0007] 对于纳米结构和由此对于防伪元件的效果重要的是,在纳米结构上构成闭合的金属膜。该金属膜覆盖多个凸起和位于所述凸起之间的区段、尤其覆盖多个凸起的所有侧翼。

在现有技术中,形廓的凸起或凹陷仅在凸台上被金属敷设,与现有技术不同,当前构成闭合的金属膜。该类型的金属化纳米结构以零衍射级反射入射光,其中,出现了改变反射颜色的干涉效应,从而形成彩色效果。

[0008] 未敷设的纳米结构在此由介电性材料制成,所述介电性材料例如具有大致1.5的折射率。在此,适合将特殊的塑料膜、例如PET膜用作基材。真正的基础结构例如同样通过塑料、优选UV漆构成或通过膜的热塑性变形形成。最后,在蒸镀之后所述结构被UV漆填充并且被盖膜包覆。由此形成层式结构,其中,顶侧和底侧具有基本上相同的折射率。

[0009] 针对金属层可以考虑以下材料:Al、Ag、Pt、Pd、Au、Cu、Cr和其合金。适合用作高折射层的尤其是ZnS、ZnO、TiO₂、ZnSe、SiO₂、Ta₂O₅或硅。

[0010] 在特别合适的制造方法中,首先通过合适的结构化使介电体具有纳米结构,并且随后对其整面地涂层。优选的是,纳米结构嵌入打底介电体中,所述打底介电体优选具有与基材的介电体相同的折射率。所述折射率例如可以在1.4至1.6之间。然而在结构的顶侧和底侧上的该折射率对于期望的光学效果来说并非是强制性的。

[0011] 二维的纳米结构的彩色效果与图案的周期性密切相关。在改进方案中利用这一点来形成有色符号或图像。为此,面填充系数和/或面元件与基面元件之间的间距是局部改变的。尤其可能的是,如文献DE 102011101635 A1已知的,一组多个面元件和基面元件沿横向设计具有恒定的尺寸,从而形成期望的彩色效果。该组则构成一个亚像素。多个亚像素通过相应的几何设计设有不同的色彩性质并且随后组合成像素。这允许彩色的成像。在此能够通过相应地局部改变光栅的一个或多个参数(面元件与基面元件之间的间距、图案在两个空间方向上的周期以及面元件的尺寸范围)而改变不同的颜色。通过基础色、例如RGB(红绿蓝)颜色在亚像素范围内按像素的混色能够建立真色图像。这种结构与传统印刷技术相比的优点在于,在此能够实现达到微米范围的细致的花纹结构化。但是却不需要金属化部的耗费的图案化等,因为金属层可以统一地构造。精细结构化特别适用于莫尔效应放大装置,同样如文献DE 102011101635 A1所述。

[0012] 具有带涂层的二维周期性纳米结构的基材可以尤其应用于有价文件的防伪元件。尤其可以集成在防伪线、撕裂线、防伪带、防伪条、补丁或标签中。设有光栅的防伪元件尤其可以跨接透明的区域或凹空。

[0013] 具有二维周期性纳米结构的基材在反射中显示出卓越的彩色效果,该纳米结构带有闭合的金属膜。可以通过选择纳米结构的结构参数来调整所期望的颜色。可考虑面元件与基面元件之间的距离、也即凸起或凹陷的高度。还可考虑凸起和凹陷沿平行于基平面的空间方向的布置的周期或不同周期。其他可能的参数是在俯视图中面元件及其几何形状的尺寸。其可以是旋转对称的。在其他构造中,面元件可以具有双重对称,例如是矩形的或椭圆形的。面元件的尺寸在周期上所占比例同样是可变的参数,该参数对彩色效果产生影响。该参数当然可以沿横向在防伪元件上改变,以便改变彩色效果并且形成花纹。利用该方式可以通过布置沿横向具有不同结构参数的纳米结构区段,简单地提供在反射中的彩色花纹或真色图像。该结构能够通过简单的压印建立。随后实施金属涂层、例如蒸镀。该层则不必再被耗费地结构化,而仅需面状地覆盖纳米结构。利用该方式能够成本低廉地大批量制造具有不可失真光学性质的防伪元件。该结构的颜色基于压印而非基于金属化部的结构化形成,该结构例如能够由铝非常成本低廉地设计。

[0014] 防伪元件可以尤其是有价文件的尚不可流通的前体(例如钞票纸)的一部分,该前体(Vorstufe)此外还可以具有其他的防伪特征,由此,之后的有价文件具有不可复制的防伪特征,以便能够实现防伪查验并且阻止不期望的复制。钞票、芯片卡或仿伪卡、例如银行卡或信用卡或身份证是有价文件的示例。钞票纸是前体的示例。

[0015] 应理解的是,以上和以下将要阐述的技术特征不仅能以分别给出的组合方式而且能以其他组合方式或以单独形式使用,只要不离开本发明的保护范围即可。

[0016] 以下示例性地借助附图对本发明进行更详尽的阐述,所述附图公开了本发明重要的特征。在附图中:

[0017] 图1和图2示出用于防伪元件的纳米结构的两个实施方式的立体示意图;

[0018] 图3A至图5B示出纳米结构在横截面中可以具有的可能的形廓;

[0019] 图6至图8以平视图示出防伪元件的纳米结构中的凸起或凹陷的横向布置的示例,并且

[0020] 图9至图14示出有关防伪元件的多种不同实施方式的反射性质的曲线。

[0021] 图1示出滤色的纳米结构1,所述纳米结构设计为用于构造有价文件的防伪元件S。纳米结构1由此制造,即,载体2设有形廓,所述形廓在基面5上具有带有侧向的侧翼(Flanken)4的凸起。换言之,所述形廓外观呈柱形件,该柱形件构造在载体2上。柱形件的侧面构成侧翼4,并且柱形件的盖面构成面元件3。纳米结构设有金属层6,所述金属层不仅敷设在基面5上还敷设在面元件3上。所述侧翼4也设有盖层6。图1示出一种实施方式,其中,在俯视图中,凸起在通过基面5所定义的基平面中具有矩形或正方形的横截面,图2则示出具有筒状凸起的实施方式。凸起以二维周期性图案的方式布置,其中,沿两个相互垂直的方向在通过基面定义的基平面设置至少一个周期d,凸起的阵列以该周期重复。图3A至图5B以横截面、例如沿尺寸 w_2 存在的方向的横截面示出用于纳米结构的形廓的不同实施方式。图3A、图4A和图5A在此涉及不同的形廓。在图3A中示出梯形的形廓,在图4A和图4B中示出矩形的形廓,并且在图5A和图5B中示出弯曲线状的形廓。在图3B中示出相对于图3A逆转的形廓。由此以凹陷替代凸起。同样地也适用于图4B和图5B中的形廓。

[0022] 图3A至图5B的形廓视图清楚示出,凸起7或凹陷8在面元件中同样如在侧翼4上一样设有金属层。同样地,在基面5的其余基面元件9中设有金属层6,由此金属层是统一且整面的。如果非偏振光以角度 Θ 投射在纳米结构1上,则以零衍射级反射。光栅周期d小于可见光的波长,并且处于100nm至450nm之间的范围内。纳米结构1在基平面5中的两个空间方向上是周期性的。周期可以在两个方向上不同。具有不同周期的周期性可以示出偏振效应。如果不期望偏振效应,则以有利方式在两个空间方向上选择相同的周期。金属层6具有折射率 v 。金属层通过基材2上的纳米结构1以及顶盖包封部10嵌入具有折射率n的介电体中。在此涉及处于薄膜、例如PET薄膜上的UV漆,所述薄膜构成基材2。两种材料的折射率大致为1.5。

[0023] 金属层的厚度为20nm至150nm之间。金属层的厚度在图1中以t表示。

[0024] 针对纳米结构1考虑多种不同的形廓;图3A至图3B仅示出示例性的实施例。这些实施例的共同点在于,侧翼4同样设有金属层6。在凸起7或凹陷8的横截面为矩形的情况下,这可以通过溅射或ALD(原子层沉积)实现。

[0025] 根据图5A和图5B的倒圆的结构更多地受制备所致,因为严格锋利棱边的角部(如图3A和图3B所示)在纳米结构精度的压印工艺中仅能非常困难地或者在实践中甚至不能实

现。

[0026] 图6至图8示出可能的图案,凸起7或凹陷8能够布置成所述图案。该图案的结构可以例如是正交的(图6)或六角形的(图7和图8)。

[0027] 为了构成彩色的花纹或真色图像,需要纳米结构的结构参数的横向变化。设置其他子区域,所述子区域具有不同的结构参数。为此由现有技术已知呈亚像素和像素形式的阵列,如上所述。

[0028] 周期 d 在次波长范围内、也即在100nm至450nm的范围内。填充系数 w_1/d_1 和 w_2/d_2 在0.2至0.8、优选0.3至0.7之间的范围内。为了实现与偏振无关的滤色,两个空间方向上的形廓参数选择得尽可能相同,也即 $p_1=p_2$ 并且 $s_1=s_2$ 。然而这是可选的。同样,在所示实施例中,周期性方向相互垂直。然而这也是可选的。所述形廓和周期性的空间上的非对称性布置是可以考虑的。换言之,图案6不必如图1所示那样是笛卡尔图案。柱形件4还可以设计为非对称的。

[0029] 针对金属层可以考虑以下材料:Al、Ag、Pt、Pd、Au、Cu、Cr和其合金。适合用作高折射层的尤其是ZnS、ZnO、TiO₂、ZnSe、SiO₂、Ta₂O₅或硅。

[0030] 为进行制备考虑多种不同工艺。首先,介电性的载体构造具有布置成图案的凸起7或凹陷8,并且被涂层。关键在于,层6是连贯的,也即侧翼4也被涂层。

[0031] 纳米结构可以通过制模方法变化多样,从而能够实现成本低廉的批量生产。为此援引文献DE 102011101635 A1。

[0032] 此外还可行的是,包含上述结构的原型与其他已知结构、例如浮雕全息图、显微镜或其他已知的纳米结构配合精密地组合。适用于此的尤其是纳米压印方法。同样可以在上述结构内部实现透明的区域,例如通过局部激光去金属化或通过洗褪色工艺(Waschfarbenprozess)。

[0033] 以下描述纳米结构的实施例。纳米结构统一被由铝制成的具有厚度 $t=40\text{nm}$ 的金属层涂覆。金属层通过溅射敷设,以便还确保在侧翼4上的覆盖。从原型开始利用UV漆在PET薄膜上复制纳米结构。所述漆的折射率为 $n=1.52$ 。无论是具有凸起7的纳米结构还是具有凹陷8的纳米结构都被研究。光栅的断面形状接近正方形,并且以相同的周期 d 正交。也就是说该断面形状实现了具有图6阵列的图4A和图4B的结构。表1示出针对图9和图10所示的反射光谱和颜色变化的纳米结构的参数。

[0034] 表1:具有图9和图10的反射光谱和颜色值的二维的周期性纳米结构的参数和颜色。

[0035]

结构	$d[\text{nm}]$	$w[\text{nm}]$	$h[\text{nm}]$	颜色
1)	242	62	265	黄色
2)	331	142	258	品红
3)	403	169	255	蓝色

[0036] 图10在此示出CIE-1931-颜色空间的颜色性质。在该颜色性质的折射方面也援引上述文献DE 102011101635 A1。除了以1)至3)标注的纳米结构的颜色点之外,还以WP引入了白点。此外,示出三角形,所述三角形限定通常可屏显的颜色空间的边界。

[0037] 此外还研究了具有凸起的结构。示例性的结构的参数和颜色在表2中汇总。

[0038] 表2:具有图11和图12的反射光谱和颜色值的二维的周期性纳米结构的参数和颜色。

	结构	d [nm]	w [nm]	h [nm]	颜色
[0039]	1)	242	180	265	橙色
	2)	331	219	258	红色

[0040]	3)	403	274	255	橙色
--------	----	-----	-----	-----	----

[0041] 图11和图12示出原则上相同的光栅结构,然而当前具有凹陷而非凸起。由此对于光栅1)来说形成的颜色为橙色,对于光栅2)来说所形成的颜色为红色,而对于光栅3)来说所形成的颜色又为橙色。

[0042] 图13和图14示出五个其他具有凹陷的光栅的颜色变化,所述光栅的参数如下所示:

[0043] 表3:具有图13和图14的反射光谱和颜色值的二维的周期性纳米结构的参数。

结构	d [nm]	w [nm]	h [nm]
1)	260	96	258
2)	302	124	258
3)	340	159	274
4)	381	190	274
5)	417	205	276

[0045] 根据表3的各个光栅具有从260nm增长至417nm的光栅周期。高度h是大致恒定的并且铝层的厚度为 $t=40\text{nm}$ 。图13示出该纳米光栅的光谱反射率。图14示出由此确定的颜色值。据此所述纳米结构能够良好地覆盖红色、蓝色和绿色的颜色范围,并且因此适用于通过借助不同基础色的亚像素范围在各个像素内的混色来建立彩色图像或花纹。

[0046] 附图标记清单

- [0047] 1 纳米结构
- [0048] 2 基材
- [0049] 3 面元件
- [0050] 4 侧翼
- [0051] 5 基面
- [0052] 6 金属层
- [0053] 7 凸起
- [0054] 8 凹陷
- [0055] 9 基面元件
- [0056] 10 顶盖包封部
- [0057] d 周期
- [0058] d 光栅周期
- [0059] n 折射率
- [0060] S 防伪元件
- [0061] t 金属层的厚度
- [0062] w 尺寸
- [0063] WP 白点

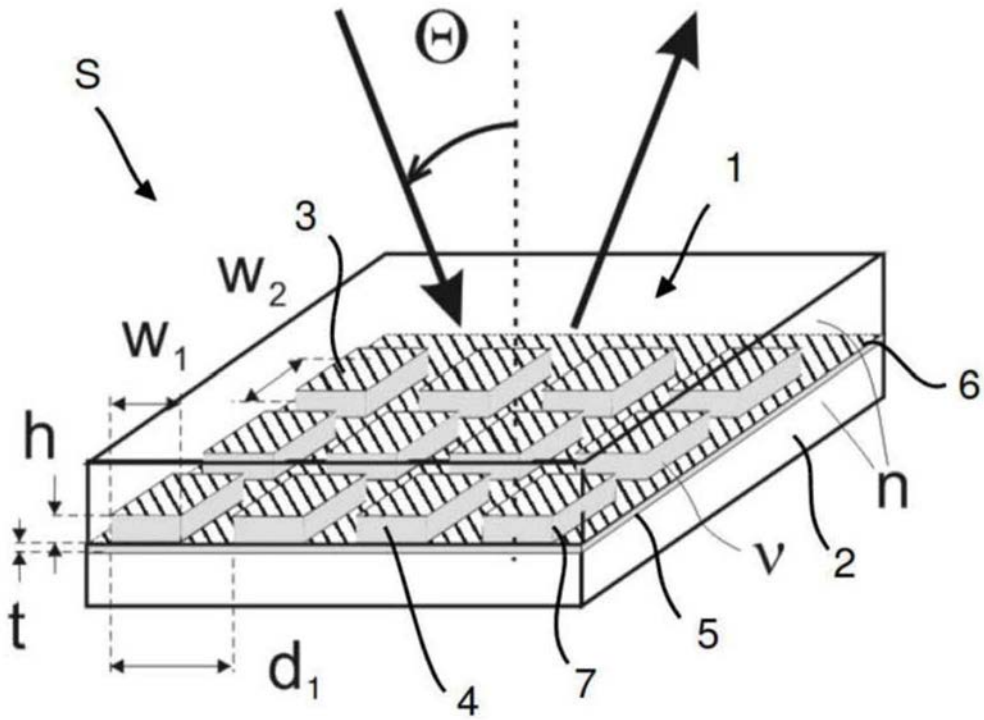


图1

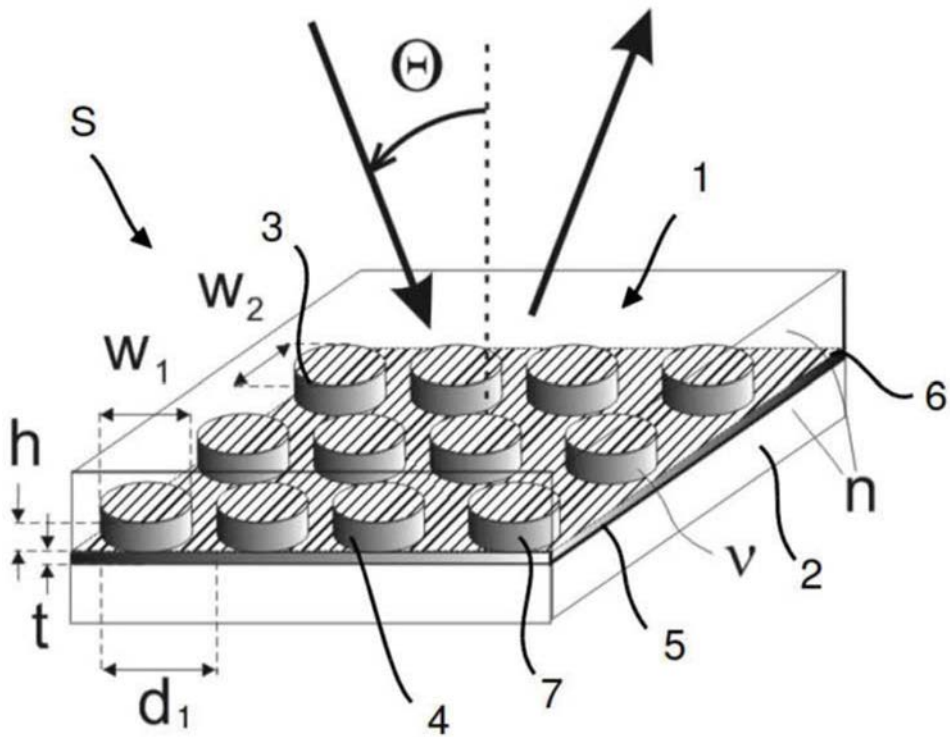


图2

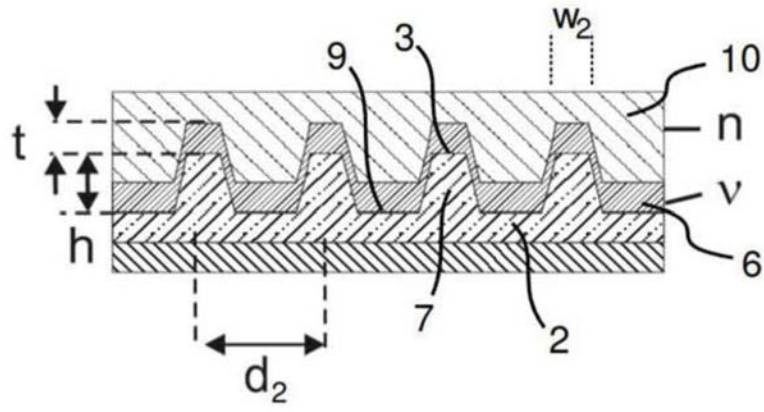


图3A

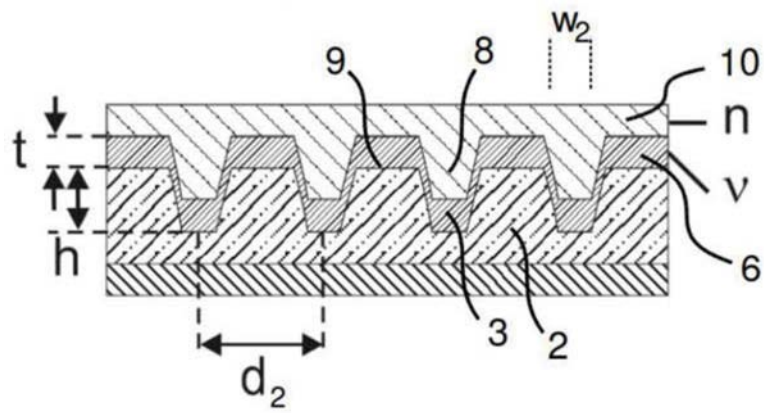


图3B

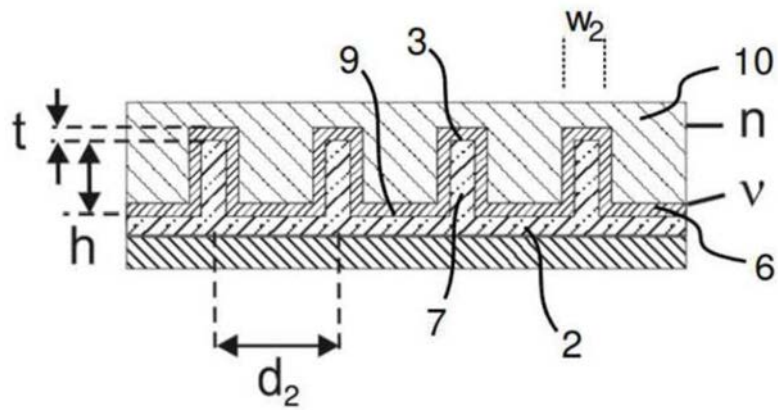


图4A

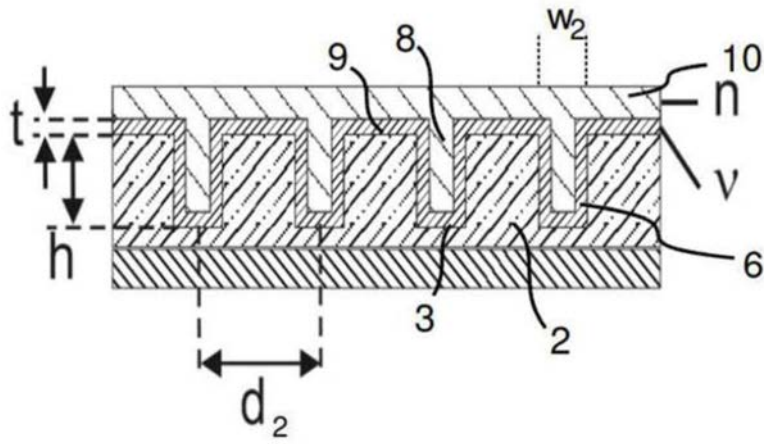


图4B

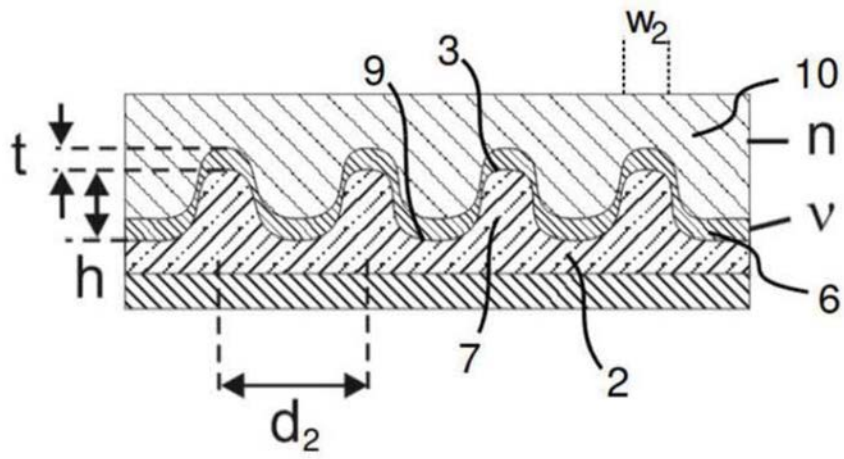


图5A

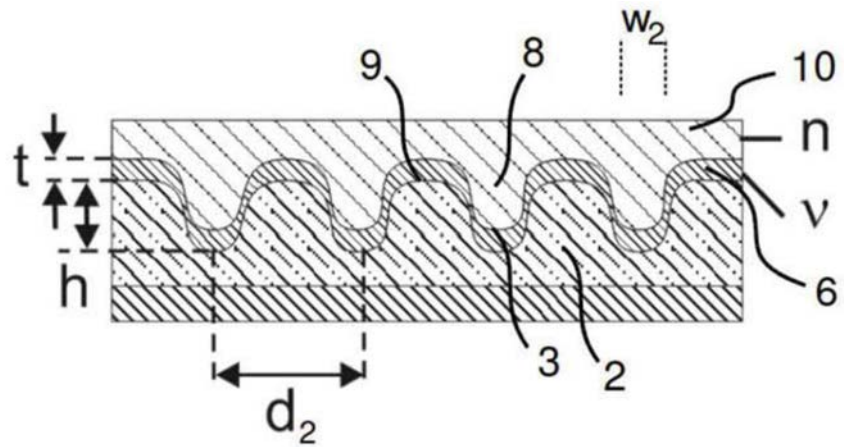


图5B

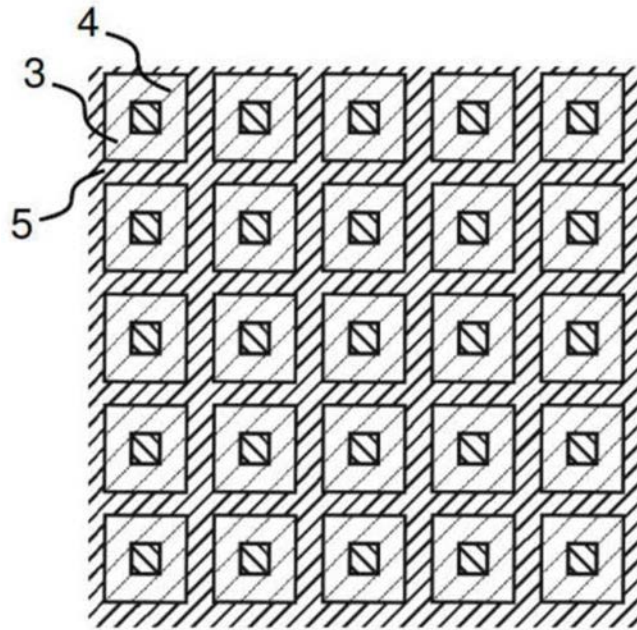


图6

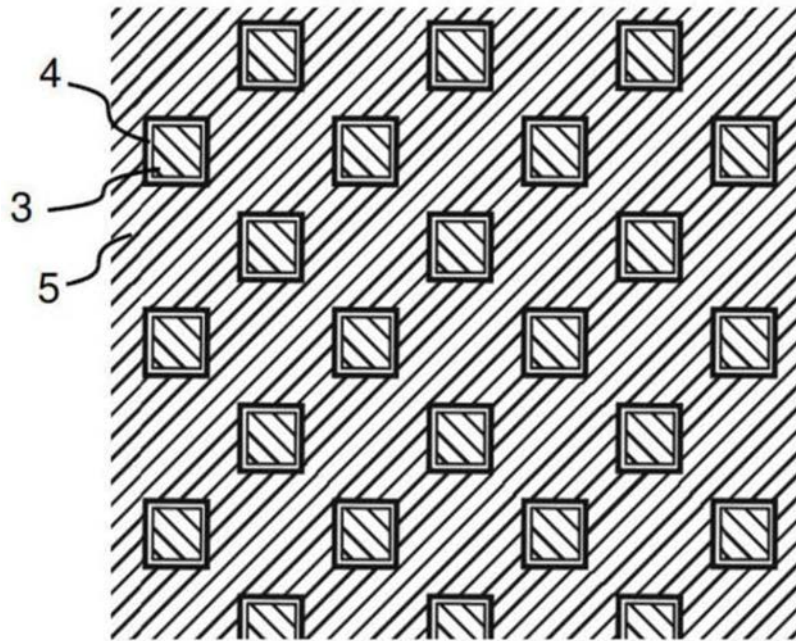


图7

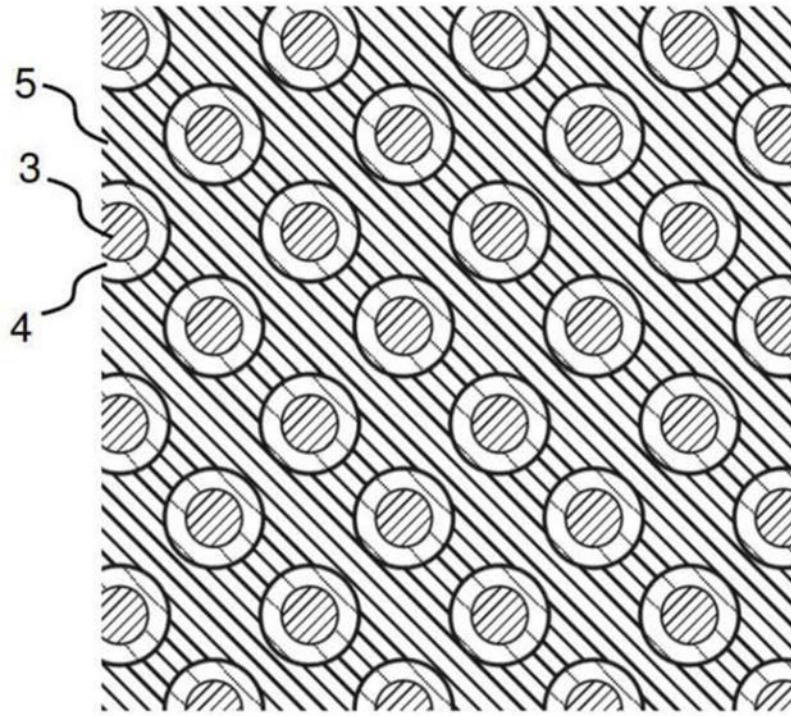


图8

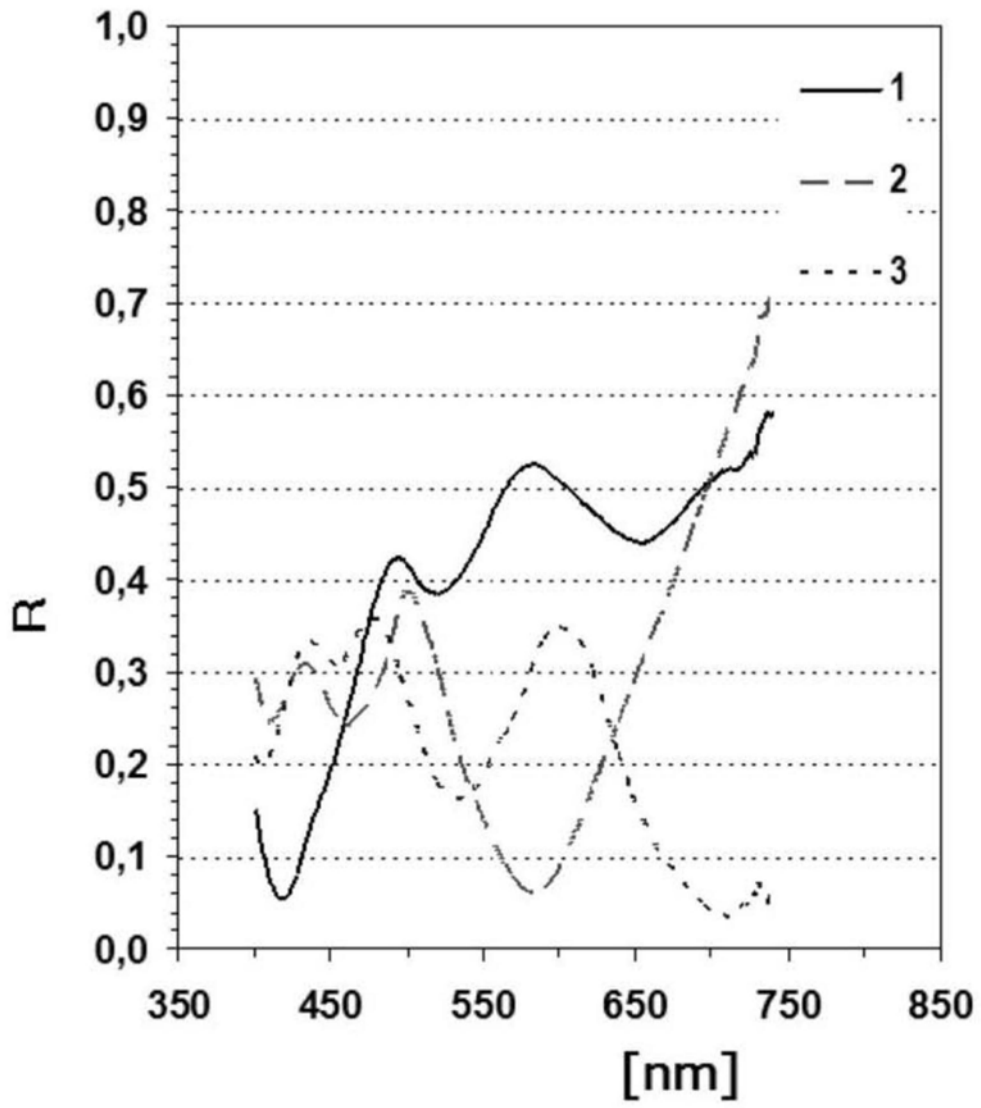


图9

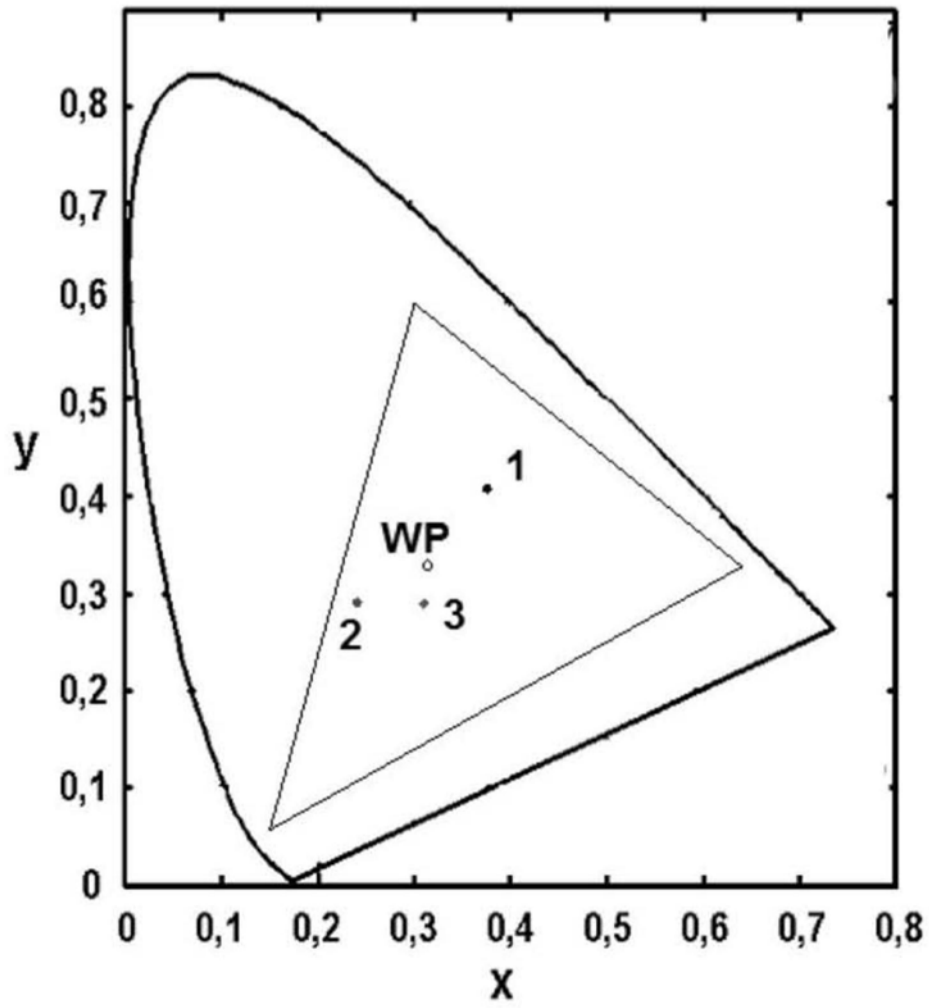


图10

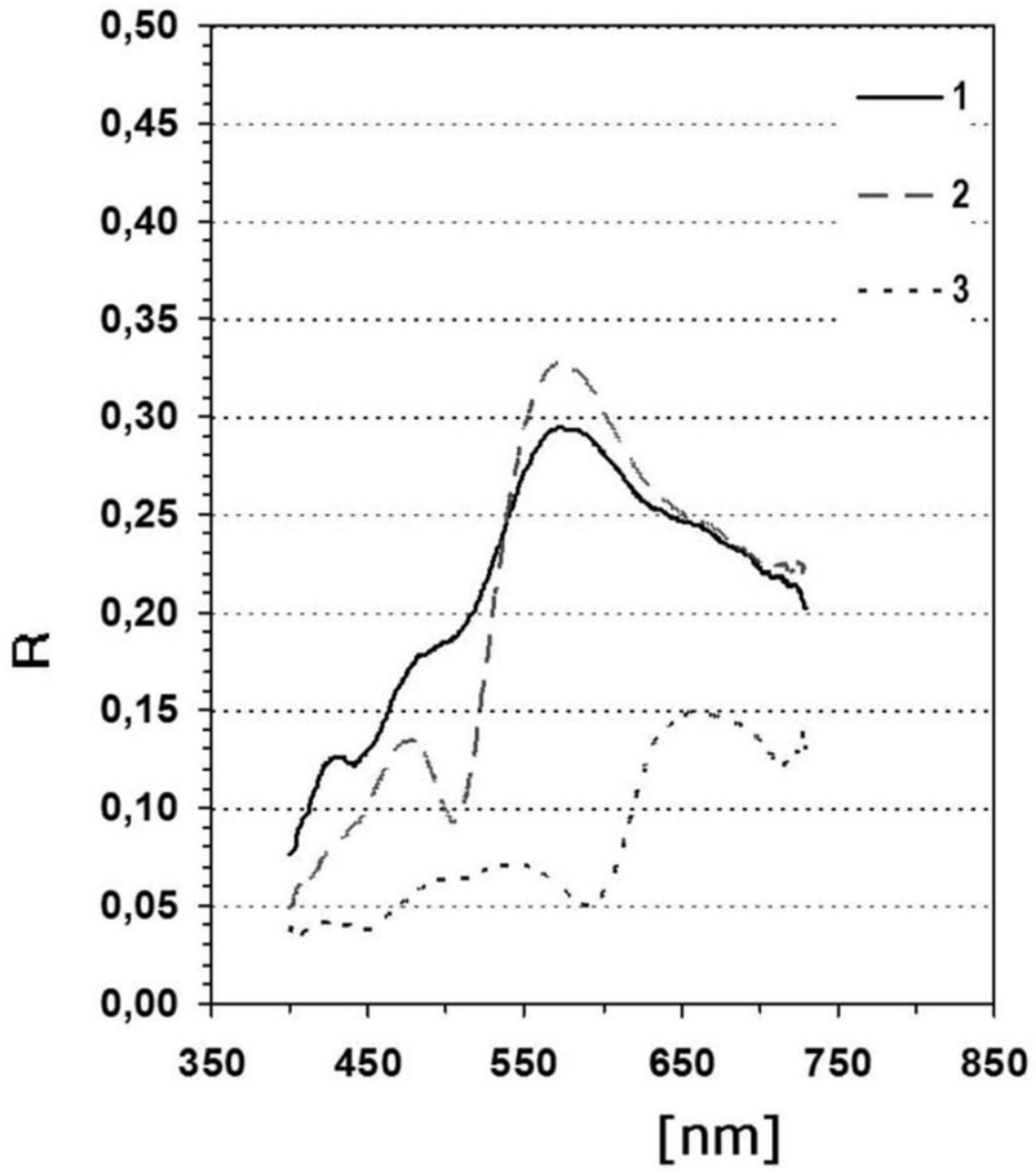


图11

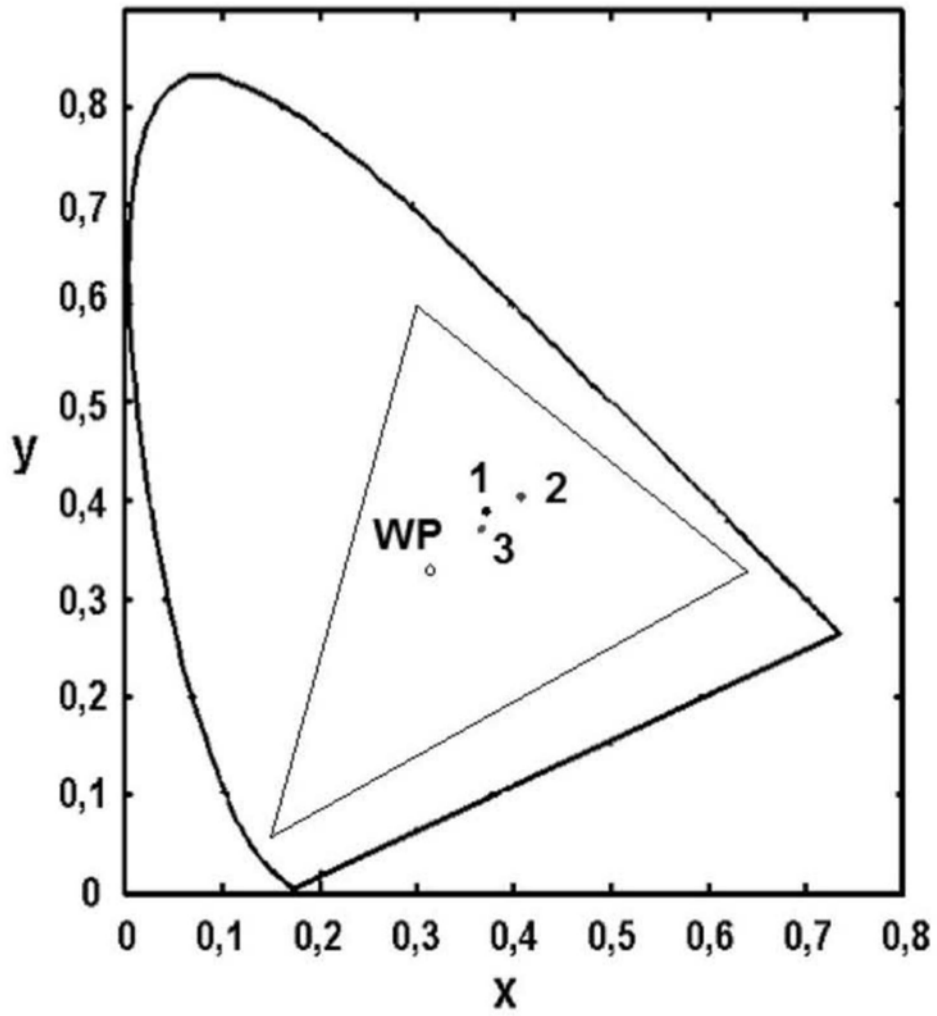


图12

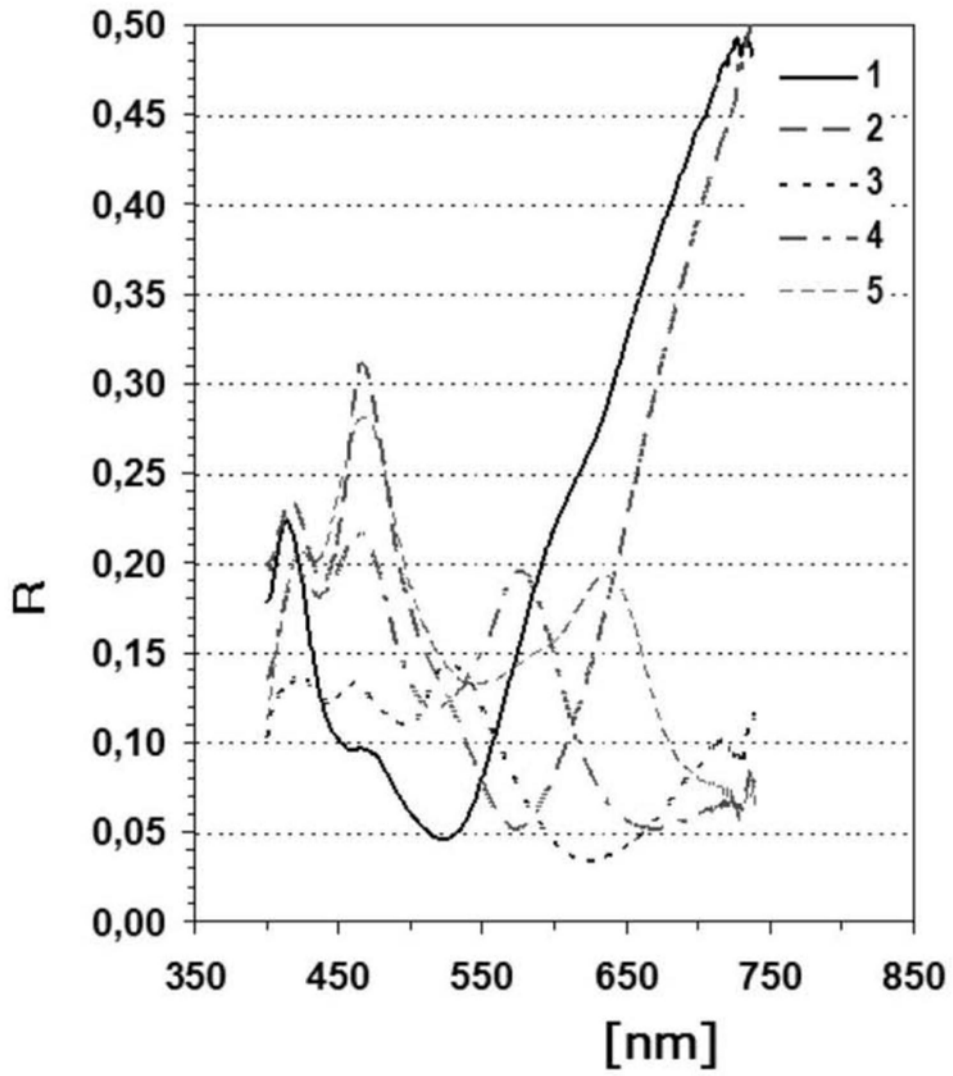


图13

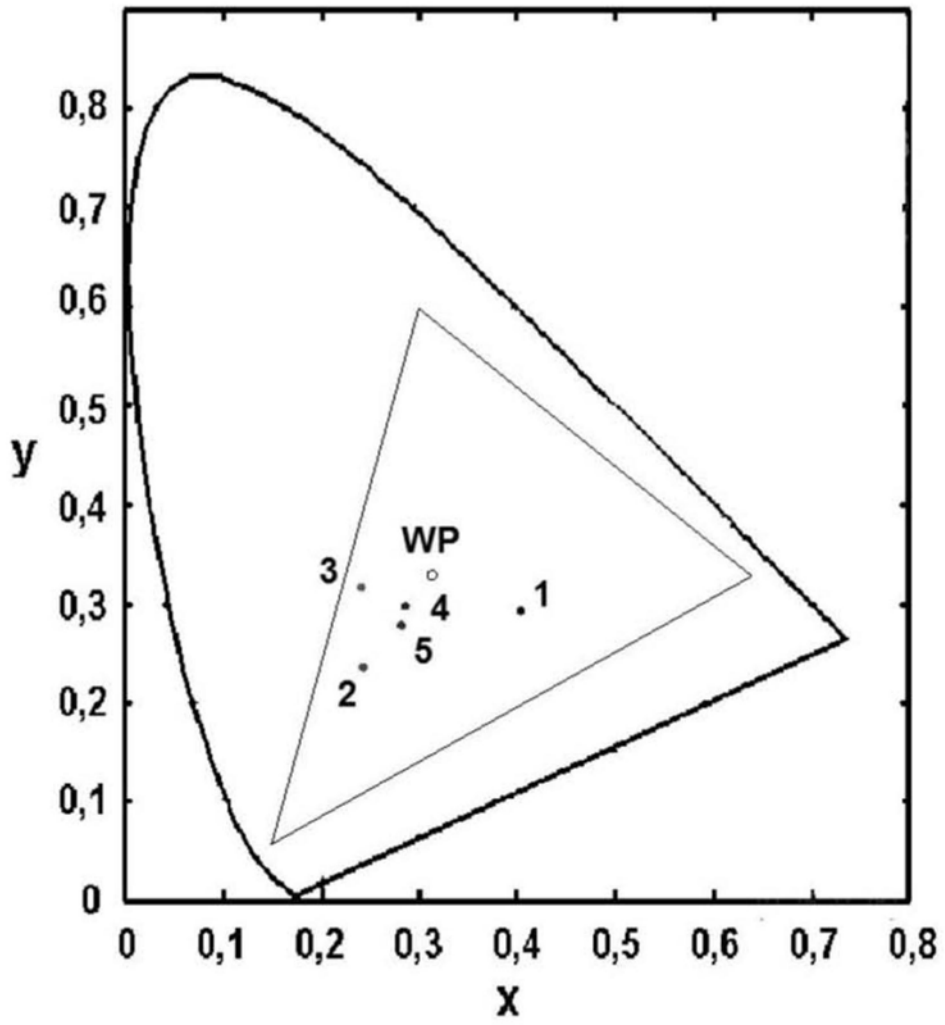


图14