

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235124**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426531**

(22) Data zgłoszenia: **02.08.2018**

(51) Int.Cl.

B05D 1/00 (2006.01)

B05D 1/06 (2006.01)

B82B 1/00 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

(54)

**Sposób wytwarzania ścieżki koralikowej na powierzchni substratu,
system do wytwarzania takiej ścieżki i jej zastosowania oraz zestaw**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

10.02.2020 BUP 04/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

01.06.2020 WUP 06/20

(73) Uprawniony z patentu:

**MAGDZIARZ AGNIESZKA CADENAS,
Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ZBIGNIEW ROZYNEK, Poznań, PL
AGNIESZKA MAGDZIARZ, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

recz. pat. Elżbieta Pietruszyńska

PL 235124 B1

Opis wynalazku

Dziedzina wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ścieżki koralikowej na powierzchni substratu w postaci linii lub nieliniowego wzoru składającej się z cząstek ułożonych jedna przy drugiej wzdłuż tej ścieżki, system do wytwarzania takiej ścieżki koralikowej oraz jej zastosowania głównie w dziedzinie elektroniki, do wytwarzania elementów elektroniki, w tym elektroniki elastycznej, np. jako komponenty nowej generacji odzieży, do wytwarzania elektrod w ogniwach fotowoltaicznych, materiałów fotonicznych i optomechanicznych, sztucznych wici, jak również do regeneracji uszkodzonych ścieżek na powierzchni substratu.

Przedmiotem wynalazku jest również zestaw obejmujący substrat oraz ścieżkę koralikową wytworzoną na jego powierzchni przedmiotowym sposobem.

Stan techniki

Substraty pokryte cienkimi ścieżkami (rzędu nano- lub mikrometrów) utworzonymi z nano- lub mikrocząstek znajdują zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Zarówno materiał, z którego wykonane są ścieżki, ułożenie cząstek tworzących ścieżkę, jak i kształt, rozmiar, czy ułożenie przestrzenne tej ścieżki determinują jej cechy fizyko-chemiczne, np. przewodnictwo elektryczne, przewodnictwo cieplne, elastyczność, dyspersję świetlną, absorpcję fal ultradźwiękowych, biokompatybilność, itp. Takie cechy określają funkcjonalność ścieżki oraz jej zastosowanie. Przykładowo, cienkie ścieżki bardzo dobrze przewodzące prąd elektryczny znajdują zastosowanie np. w przemyśle fotowoltaicznym jako elektrody przewodzące prąd elektryczny w ogniwach fotowoltaicznych, natomiast przewodzące i zarazem elastyczne ścieżki oferują możliwości zastosowań jako komponenty tak zwanej elastycznej elektroniki, np. do nowej generacji odzieży.

Cienkie ścieżki mogą składać się ze zaglomerowanych cząstek, wówczas ich szerokość jest dużo większa niż rozmiar pojedynczej cząstki; lub z cząstek ułożonych jedna za drugą wzdłuż ścieżki, co oznacza, że szerokość i wysokość ścieżki stanowi rozmiar pojedynczej cząstki. Ścieżki tego drugiego rodzaju przypominają nieco wyglądem koralce nawleczone na nić, stąd też nazywane są w niniejszym opisie ścieżkami koralikowymi (w języku angielskim istnieje podobne określenie: pearl-necklace structure, choć często spotykanym określeniem jest także struktura łańcuchowa, ang. chain-like structure). Owe ścieżki są strukturami jednowymiarowymi biorąc pod uwagę anizotropowość ich cech fizyko-chemicznych (a nie wzór jaki tworzą na powierzchni substratu). Przykładowo, periodyczność struktury ścieżki można oznaczyć tylko wzdłuż ścieżki. Takie ścieżki koralikowe mogą być wytworzone w postaci liniowego lub nieliniowego wzoru, analogicznie do przewodzących ścieżek na płycie obwodu drukowanego.

Oprócz zastosowań wymienionych powyżej, ścieżki koralikowe mogą być wykorzystane do elektro-magnetycznego transportu energii, wytwarzania przewodników ziarnistych, biologicznych lub chemicznych sensorów, biomedycznego oznaczania czy w innych zastosowaniach, w których wykorzystuje się anizotropię (jednokierunkowość) danej właściwości fizycznej, np. w materiałach fotonicznych. Ścieżki wytworzone ze stałych cząstek koloidalnych czy ziarnistych mogą mieć także zastosowanie do wytwarzania diod emitujących światło (ang. single-nanowire LED), tranzystorów, materiałów optomechanicznych czy sztucznych wici. Z kolei ścieżki utworzone z cząstek materii miękkiej, np. mikrożelowych cząstek, mogą być wykorzystane do wytwarzania tkanek biologicznych, w prężnie rozwijającej się w ostatnich latach poddziedzinie biologii.

Obecnie znanych i stosowanych w praktyce jest wiele sposobów formowania mikro- i nanościeżek na powierzchni substratu, w których to ścieżki składają się ze zaglomerowanych cząstek. Większym wyzwaniem jest jednak wytwarzanie ścieżek koralikowych na powierzchni substratu, stąd też literatura dotycząca ich wytwarzania jest znacznie uboższa w porównaniu do ilości dostępnych publikacji traktujących o formowaniu ścieżek ze zaglomerowanych cząstek.

Podobnie jak w przypadku formowania ścieżek ze zaglomerowanych cząstek, ścieżki koralikowe można wytwarzać metodami litograficznymi lub przy pomocy technik z wykorzystaniem druku wypukłego. Metody te należą jednak do metod wieloetapowych i (w przypadku wytwarzania nano- czy mikrościeżek z cząstek) są powszechnie uznawane za kosztowne, np. zmiana ułożenia ścieżek na powierzchni substratu, ich pozycji i/lub kształtu wymaga każdorazowo wykonania nowej formy, np. maski czy matrycy. Jeśli chodzi o metody sitodruku, nie nadają się one do wytwarzania struktur o szerokości poniżej kilkudziesięciu mikrometrów. Zarówno metody litograficzne, metody z wykorzystaniem druku wypukłego, jak i metody sitodruku należą do grupy technik druku, w których wykorzystuje się formę

(którą jak już wspomniano należy uprzednio przygotować). Zatem korzystne byłoby zastosowanie techniki druku bezformowego. W tym kontekście metody samoorganizacji cząstek z wykorzystaniem pola elektrycznego lub magnetycznego stanowią obiecującą alternatywę.

Metody, w których wykorzystuje się zewnętrzne pola do formowania struktur koralikowych są powszechnie uważane za metody bardziej wydajne i tańsze od metod litograficznych, ponieważ umożliwiają wytworzenie w tym samym czasie dużej ilości struktur cząstek. Jednak posiadają one poważne wady, znacznie ograniczające ich wykorzystanie przy wytwarzaniu ścieżek koralikowych na powierzchni substratu. Po pierwsze, samoorganizacja z wykorzystaniem zewnętrznego pola elektrycznego (zawiesiny elektro-reologiczne) czy pola magnetycznego (zawiesiny magneto-reologiczne) odbywa się z reguły w cieczy, której nadmiar należy następnie usunąć z układu, co często stanowi poważny problem techniczny (np. podczas suszenia cieczy z wytworzonymi ścieżkami następuje zerwanie ścieżek). Po drugie, do utrzymania permanentnej struktury w środowisku cieczy potrzebne jest ciągle dostarczanie energii z zewnątrz (np. utrzymywanie pola elektrycznego czy magnetycznego), chyba że cząstki zostaną uprzednio odpowiednio przygotowane (np. sfunkcjonalizowane przy pomocy białek lub cząsteczek polimerowych) do utrzymania struktury po wyłączeniu zewnętrznego pola indukującego samoorganizację cząstek. Po trzecie cząstki układają się zawsze w kierunku linii pola czy gradientu pola, co znacznie ogranicza swobodę pozycjonowania ścieżek oraz co ważniejsze praktycznie uniemożliwia tworzenie dowolnego nieliniowego wzoru, np. ścieżki w kształcie litery 'L', czy litery 'S', czy bardziej złożonej nieliniowej architektury ścieżek na powierzchni substratu.

Poniżej zaprezentowane zostaną cztery pozycje literaturowe (i-iv), w których opisano zastosowania typowych metod samoorganizacji w procesie wytwarzania struktur cząstek, w tym także koralikowych, czyli struktur cząstek układanych jedna za drugą.

(i) W amerykańskim zgłoszeniu patentowym US2014004275 (A1) oraz w późniejszej publikacji o numerze DOI 10.1002/anie.201100290, ujawniono tworzenie jednowymiarowych struktur z nanocząstek, które reagują na pole magnetyczne. Wspomniane jednowymiarowe struktury wytworzono poprzez indukowanie wiązania jednolitych cząstek magnetycznych w trakcie powlekania ich krzemionką, przy czym naniesiona krzemionka owija całą strukturę i powoduje połączenie poszczególnych cząstek magnetycznych w łańcuch. Poprzez przyłożenie odpowiedniego pola magnetycznego możliwe jest włączanie i wyłączanie dyfrakcji optycznej tych nanołańcuchów.

Należy podkreślić, że w ujawnionym rozwiązaniu nanocząstki tworzące jednowymiarową strukturę utworzone są w środowisku cieczy, mogą przyjmować tylko kształt linii, a w dodatku przed uformowaniem struktury jednowymiarowej materiał nanocząstek musi być zmodyfikowany poprzez pokrycie warstwą krzemionki (proces wieloetapowy składający się z: pokrycie PAA, sonikacja, wstrzyknięcie TEOS, hydroliza i kondensacja), natomiast po uformowaniu jednowymiarowej struktury po raz kolejny stosuje się krzemionkę do utrwalenia struktury.

(ii) W publikacji naukowej B. Bharti et al., "Co-assembly of oppositely charged particles into linear clusters and chains of controllable length" Sci. Rep. 2:1004 (2012), ujawniono sposób wytwarzania jednowymiarowych struktur cząstek stałych naładowanych przeciwnie o kontrolowanej długości. W publikacji przedstawiono wytwarzanie jednowymiarowych struktur z mikrocząstek lateksowych w środowisku wodnym. Pomiedzy przewodzące elektrody przykładano zewnętrzne napięcie przemienne, co powodowało kierunkowe połączenie cząstek w łańcuch dzięki wywołaniu siły dielektroforetycznej. Przy użyciu naprzemiennie naładowanych cząstek o znacząco różnej średnicy możliwe jest utworzenie struktury, w której w ten sam sposób naładowane cząstki o większej średnicy połączone są poprzez przeciwnie naładowane cząstki o mniejszej średnicy i po wyłączeniu zewnętrznego pola powodującego organizację cząstek struktura pozostaje stabilnie połączona. W tym przykładzie zastosowano cząstki nieprzewodzące elektrycznie, którym należało nadać ładunek elektryczny.

Ograniczeniem ujawnionego w przedmiotowej publikacji sposobu jest to, że cząstki tworzące jednowymiarową strukturę utworzone są w środowisku cieczy, mogą przyjmować tylko kształt linii, dodatkowo wykazują tendencję do niekontrolowanego aglomerowania w grubsze struktury.

Ponadto, w sposobach prezentowanych w publikacjach (i-ii) nie ma możliwości dowolnego pozycjonowania struktur cząstek oraz wytworzenia nieliniowych kształtów tych struktur.

Literatura donosi o możliwości formowania struktur cząstek poza środowiskiem cieczy, tj. wyciąganie cząstek z zawiesiny przy użyciu pola elektrycznego, jednak sposoby te dotyczą głównie formowania struktur z cząstek zaglomerowanych, co ukazują dwie kolejne publikacje.

(iii) W publikacji naukowej J. Tang et al., "Assembly of 1D nanostructures into submicrometer diameter fibrils with controlled and variable length by dielectrophoresis" Advanced Materials, 15, 1352

(2003), ujawniono sposób wytwarzania struktur fibrylowych/włókien składających się z nanorurek węglowych. Wykorzystano zmienne pole elektryczne w celu wytworzenia siły dielektroforetycznej, która pozwoliła na gromadzenie się nanorurek przy elektrodzie w taki sposób, że tworzyła się podłużna struktura ze zaglomerowanych cząstek pomiędzy elektrodą przesuwającą się ponad zawieszoną a elektrodą umieszczoną w zawiesinie. W publikacji wykorzystano także siłę kapilarną spychającą cząstki w kierunku wytwarzanej struktury co prowadziło do aglomerowania cząstek w strukturę fibrylową/włóknistą. Siła kapilarna pochodziła z mostka kapilarnego cieczy utworzonego pomiędzy elektrodą w postaci igły a powierzchnią zawiesiny. Wytworzone struktury, zaprezentowane w publikacji (iii), charakteryzowały się tym, że ich grubość nie była jednorodna wzdłuż struktury (którą to właściwość wykorzystano w wielu późniejszych pochodnych pracach do wytwarzania lub powlekania dodatkowym materiałem igieł mikroskopów sił atomowych). Wytworzone struktury fibrylowe/włókniste składały się ze zaglomerowanych cząstek. Dobrze zobrazowano takie struktury w pochodnej publikacji: (iv) W. H. Yeo et al., "Hybrid Nanofibril Assembly Using an Alternating Current Electric Field and Capillary Action" *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9, 7288 (2009), w której wykorzystano te same zjawiska fizyczne co w publikacji (iii).

W dwóch powyższych pozycjach literaturowych (iii-iv) wskazano na możliwość wytworzenia struktur cząstek poza środowiskiem cieczy, jednak wytworzone struktury składały się ze zaglomerowanych cząstek. Podobnie jak w sposobach prezentowanych w publikacjach (i-ii), w sposobach ujawnionych w publikacjach (iii-iv) nie przedstawiono możliwości wytworzenia nieliniowych kształtów tych struktur. Ponadto, zgodnie z ujawnieniem zaprezentowanym w pozycjach literaturowych (iii-iv) utworzone struktury są bardzo krótkie, podobnie jak struktury opisane w kolejnej pozycji literaturowej (v), która jako jedyna traktuje o możliwości formowania struktur koralikowych poza środowiskiem cieczy.

(v) W publikacji naukowej Z. Rozynek et al., "Formation of printable granular and colloidal chains through capillary effects and dielectrophoresis" *Nature Communications*, 8:15255 (2017), ujawniono sposób wyciągania z zawiesiny struktur koralikowych z mikrocząstek szklanych pokrytych warstwą srebra przy użyciu pola elektrycznego. Do wytwarzania struktur koralikowych poza środowiskiem cieczy wykorzystano cząstki metaliczne zawieszone w cieczy niepolarnej. Wytwarzanie struktur odbywało się poprzez kolejno zanurzanie igły w zawiesinie, przyłożenie napięcia elektrycznego do zanurzonej igły, które skutkowało dielektroforetycznym przyciąganiem cząstek w kierunku igły, oraz podnoszenie igły. Podczas unoszenia igły ponad zawieszinę formowała się struktura koralikowa z cząstek. Utworzona w ten sposób struktura koralikowa pozostawała stabilna po wyłączeniu pola elektrycznego tylko do określonej długości. Dłuższa struktura zrywała się poprzez działającą na nią grawitację.

Zatem zaprezentowana metoda pozwala jedynie na formowanie krótkich fragmentów struktury koralikowej, które należałoby ze sobą łączyć w celu utworzenia dłuższej ścieżki koralikowej na powierzchni substratu, co w praktyce jest niezwykle trudne.

Przedstawione publikacje poruszają tylko zagadnienie organizowania cząstek w uporządkowane struktury, natomiast nie omawiają zagadnienia ich układania, formowania, czy nadrukowywania na powierzchnię substratu w sposób ciągły i wydajny, w celu wytworzenia ścieżek koralikowych o zadanym kształcie i dowolnej długości. Z przedstawionego opisu stanu techniki wynika, że samo wytwarzanie struktur koralikowych, w szczególności poza środowiskiem cieczy, stanowi wyzwanie. Dodatkową trudnością jest ich układanie czy wytwarzanie na powierzchni substratu w sposób kontrolowany oraz ciągły, tak aby wytworzyć ścieżki, w szczególności w określonym miejscu w przestrzeni, dodatkowo o zadanym kształcie, w szczególności ścieżki o dowolnym nieliniowym kształcie, a dodatkowo o dowolnej długości, zwłaszcza w sposób szybki i wydajny.

Znane jest stosowanie kapilary jako elementu układu, z którego wydostaje się materiał do formowania wzoru oraz jej przesuwanie względem substratu w celu utworzenia tego wzoru. Poniżej przedstawione są trzy przykładowe pozycje literaturowe, w których wykorzystuje się ruchomą kapilarę do wytwarzania wzorów (np. matrycy kropek) lub ścieżek na powierzchni substratu wykonanych z cząstek lub molekuł.

W publikacji naukowej L. Friedrich and M. Begley, "In situ characterization of low- viscosity direct ink writing: stability, wetting, and rotational flows" *Journal of Colloid and Interface Science* (2018), doi: 10.1016/j.jcis.2018.05.110, przeprowadzono optymalizację układu do drukowania linii na powierzchni substratu (szklanym lub na utwardzonym atamencie) wykorzystując statyczną kapilarę oraz ruchomy substrat. Za pomocą układu kamer rejestrujących przestrzeń pomiędzy końcem kapilary a substratem analizowano sposób w jaki skład atramentu, odległość między kapilarą a powierzchnią substratu oraz ich pokrycie powierzchni wpływają na proces drukowania.

W publikacji naukowej A. Bruckbauer et al, "Writing with DNA and Protein Using a Nanopipet for Controlled Delivery" Journal of the American Chemical Society, 124, 8810 (2002), ujawniono sposób „drukowania” wzorów z biopolimerów lub protein z wykorzystaniem nanopipety przesuwającej się nad powierzchnią substratu. Molekuły biopolimerów lub protein wydostawały się z nanopipety poprzez przyłożenie do niej napięcia elektrycznego. Mechanizm wydostawania się cząstek z pipety w kierunku powierzchni substratu jest złożony i składa się z trzech mechanizmów fizycznych, tj. elektroosmozy, elektroforezy oraz dielektroforezy, a siła każdej z nich zależy od rozmiaru, ładunku oraz polaryzowalności molekuł. Cały proces odbywa się w środowisku cieczy i skutkuje wytworzeniem wzoru w formie matrycy kropek z molekuł na powierzchni substratu zanurzonego w tej cieczy.

(viii) W publikacji naukowej H. J. Zhang et al, "Electrochemical microprocess by scanning ion-conductance microscopy" Journal of Vacuum Science & Technology B, 17, 269 (1999), ujawniono sposób wytwarzania kropek lub linii z nanocząstek miedzianych. Podobnie jak w pozycji naukowej (vii) wykorzystano skaningową mikroskopię jonowo-przewodową. Substrat, na który nakładano cząstki, był elektrycznie przewodzący i pokryty cieczą elektrolityczną, w której odbywał się cały proces. Podobnie jak w publikacji (vii) jako nanopipetę wykorzystano pipetę używaną w skaningowej mikroskopii jonowo-przewodowej, posiadającą wylot rozmiaru ok. 150 nm. Użyta nanopipeta jest niezwykle delikatna i bardzo łatwa do uszkodzenia, przy tym relatywnie droga i niełatwa do wymiany. Sposób i układ zaprezentowany w pozycji literaturowej (viii) pozwala na wytwarzanie struktur o wąskim zakresie szerokości, i wymaga użycia niezwykle gładkiej powierzchni substratu.

Żadna z wymienionych pozycji literaturowych (vi-viii) nie ujawnia sposobu ani systemu do wytwarzania ścieżek koralikowych z cząstek układanych na powierzchni substratu w postaci linii lub bardziej złożonego nieliniowego wzoru.

Podsumowanie: znaczna część literatury traktuje o możliwościach wytwarzania ścieżek z cząstek zaglomerowanych, natomiast wytwarzanie ścieżek koralikowych stanowi wyzwanie. Choć zasadniczo tworzenie struktur koralikowych jest możliwe, ich formowanie czy układanie na powierzchni substratu w postaci ścieżek koralikowych, w szczególności nieliniowych, dodatkowo o dowolnej długości, a zwłaszcza poza środowiskiem cieczy, w sposób ekonomiczny, ciągły i wydajny nie zostało dotychczas zaprezentowane.

Problem do rozwiązania za pomocą wynalazku

Problemem technicznym stawianym przed niniejszym wynalazkiem jest zapewnienie takiego sposobu wytwarzania ścieżki koralikowej/ścieżek koralikowych na powierzchni substratu w postaci linii lub nieliniowego wzoru, oraz systemu realizującego ten sposób, który będzie nieskomplikowany, wydajny, a przez to relatywnie tani oraz będzie pozwalał na wytworzenie ścieżek koralikowych zachowujących swoje właściwości bez ciągłego dostarczania dodatkowej energii z zewnątrz, tj. po odłączeniu napięcia elektrycznego służącego pierwotnie do uformowania struktury koralikowej. W szczególności pożądanym jest zapewnienie sposobu wytwarzania ścieżek koralikowych przebiegającego poza środowiskiem cieczy oraz pozwalającego na wytwarzanie tych ścieżek w sposób ciągły, tj. przez formowanie struktury koralikowej oraz jej jednoczesne układanie (drukowanie) na powierzchni substratu, co umożliwia wytwarzanie dowolnie długich ścieżek koralikowych.

Wspomniane problemy techniczne rozwiązuje prezentowany wynalazek.

Przedmiot wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ścieżki koralikowej na powierzchni substratu, charakteryzujący się tym, że

- a) przygotowuje się zawieszinę cząstek w cieczy,
- b) przygotowaną zawieszinę dostarcza się w sposób ciągły do co najmniej jednej przewodzącej elektrycznie mikrokapilary,
- c) tworzy się i utrzymuje menisk wypukły zawiesiny na wylotowym końcu mikrokapilary znajdującej się nad i/lub pod powierzchnią substratu,
- d) do mikrokapilary doprowadza się zmienne napięcie elektryczne z uformowaniem struktury koralikowej pomiędzy meniskiem zawiesiny a powierzchnią substratu,
- e) przemieszcza się mikrokapilarę względem substratu i/lub substrat względem mikrokapilary układając cząstki uformowanej struktury koralikowej na powierzchni substratu z wytworzeniem ścieżki koralikowej na tej powierzchni i jednocześnie odbudowując wspomnianą strukturę koralikową uformowaną pomiędzy meniskiem zawiesiny a powierzchnią substratu.

Korzystnie stosuje się cząstki z materii stałej lub materii miękkiej, zwłaszcza cząstki ziarniste lub koloidalne.

Korzystnie stosuje się cząstki o rozmiarze od 20 nm do 1 mm.

Korzystniej stosuje się cząstki ziarniste, zwłaszcza o rozmiarze od około 1 μm do około 1 mm.

Korzystniej stosuje się cząstki koloidalne, zwłaszcza o rozmiarze od około 20 nm do około 1 μm .

Korzystnie stosuje się cząstki wytworzone z przewodzącego elektrycznie materiału i/lub materiału o wysokiej stałej dielektrycznej lub cząstki typu rdzeń-powłoka, których rdzeń jest nieprzewodzący elektrycznie, a powłoka jest wytworzona z przewodzącego elektrycznie materiału.

Korzystniej stosuje się cząstki z materiału o gęstości 0,1 g/cm³ do 10 g/cm³.

Korzystniej stosuje się cząstki stalowe, zwłaszcza o rozmiarze od 25 μm do 300 μm .

Korzystniej stosuje się cząstki szklane pokryte warstwą srebra, zwłaszcza o rozmiarze od 15 μm do 100 μm .

Korzystniej stosuje się zmodyfikowane cząstki polistyrenowe, zwłaszcza o rozmiarze 40 μm .

Korzystniej stosuje się cząstki miedziane, zwłaszcza o rozmiarze od 1 μm do 25 μm .

Korzystniej stosuje się cząstki sferyczne.

Korzystniej stosuje się cząstki owalne.

Korzystniej stosuje się cząstki cylindryczne.

Korzystnie stosuje się co najmniej dwa rodzaje cząstek o różnych średnich rozmiarach i/lub wykonanych z różnych materiałów.

Korzystnie stosuje się cząstki sfunkcjonalizowane, zwłaszcza poprzez modyfikację ich powierzchni przy pomocy białek lub cząsteczek polimerowych.

Korzystnie stosuje się cząstki zawieszone w niskoprzewodzącej elektrycznie cieczy o niskiej stałej dielektrycznej lub mieszaninie takich cieczy, zwłaszcza w cieczy niepolarnej.

Korzystnie lepkość cieczy wynosi od 10 mPa·s do 10000 mPa·s.

Korzystnie cząstki są zawieszone w cieczy wybranej z grupy obejmującej olej naturalny, olej syntetyczny, parafinę i żywicę.

Korzystniej jako olej naturalny stosuje się olej rycynowy.

Korzystniej jako olej syntetyczny stosuje się olej silikonowy.

Korzystniej jako żywicę stosuje się żywicę epoksydową, zwłaszcza zmieszaną z lotnym związkiem krzemoorganicznym, w szczególności z cyklopentasiloksanem.

Korzystniej do cieczy dodaje się co najmniej jedną substancję wybraną z grupy obejmującej surfaktanty, substancje polarne i sole nieorganiczne lub ich mieszaniny, zwłaszcza bromek tetra-n-butyloamoniowy lub sól sodową sulfobursztynianu dioktylu.

Korzystnie stosuje się cząstki o gęstości większej niż gęstość cieczy zawiesiny, gdy mikrokapilarę przemieszcza się nad powierzchnią substratu.

Korzystnie stosuje się cząstki o gęstości mniejszej niż gęstość cieczy zawiesiny, gdy mikrokapilarę przemieszcza się pod powierzchnią substratu.

Korzystnie stężenie cząstek w zawieszynie mieści się w zakresie od 10% do 50% objętościowo.

Korzystnie odległość menisku zawiesiny od powierzchni substratu wynosi co najmniej trzykrotność rozmiaru pojedynczej cząstki, przy czym nie mniej niż 50 μm .

Korzystniej odległość menisku zawiesiny od powierzchni substratu wynosi maksymalnie pięćdziesięciokrotność rozmiaru pojedynczej cząstki.

Korzystnie przykładą się zmienne napięcie elektryczne o wartości takiej, że siła dielektroforetyczna działająca na cząstkę przewyższa siłę kapilarną pochodzącą z mostka kapilarnego tworzonego pomiędzy powierzchnią cieczy zawiesiny a cząstką wyciąganą z tej zawiesiny.

Korzystniej minimalna wartość przykładanego do mikrokapilary napięcia elektrycznego wynosi 300 V, a minimalna częstotliwość wynosi 100 Hz.

Korzystniej wartość napięcia elektrycznego mieści się w zakresie od 500 V do 3 kV, a częstotliwość od 100 Hz do 10 MHz.

Jeszcze korzystniej wartość napięcia elektrycznego wynosi 500 V, a częstotliwość wynosi 1000 Hz.

Jeszcze korzystniej wartość napięcia elektrycznego wynosi 750 V, a częstotliwość wynosi 5000 Hz.

Jeszcze korzystniej wartość napięcia elektrycznego wynosi 1000 V, a częstotliwość wynosi 100 Hz.

Korzystnie do zainicjowania uformowania się struktury koralikowej stosuje się napięcie elektryczne o natężeniu około 2-krotnie większym od wartości napięcia elektrycznego stosowanego podczas układania cząstek uformowanej struktury koralikowej na powierzchni substratu.

Korzystnie mikrokapilarę względem substratu i/lub substrat względem mikrokapilary przemieszcza się za pomocą układu przesuwu w osi xyz.

Korzystnie mikrokapilarę względem substratu i/lub substrat względem mikrokapilary przemieszcza się w jednym kierunku.

Korzystniej mikrokapilarę względem substratu i/lub substrat względem mikrokapilary przemieszcza się w co najmniej dwóch kierunkach.

Jeszcze korzystniej mikrokapilarę względem substratu i/lub substrat względem mikrokapilary przemieszcza się w co najmniej dwóch kierunkach z krokiem nie większym niż rząd wielkości pojedynczej cząstki.

Jeszcze korzystniej mikrokapilarę względem substratu i/lub substrat względem mikrokapilary przemieszcza się z prędkością od $0,1 \mu\text{m/s}$ do 10 cm/s , zwłaszcza z prędkością $10 \mu\text{m/s}$ do 1 cm/s .

Korzystnie stosuje się mikrokapilarę z przewodzącego elektrycznie materiału, który nie wchodzi w reakcję chemiczną z zawieszoną i cząstkami.

Korzystniej stosuje się mikrokapilarę z metalu lub ze stopu metali, zwłaszcza ze złota, srebra, miedzi lub stali nierdzewnej.

Korzystnie stosuje się dwie lub więcej mikrokapilar przemieszczających się bezkolizyjnie w tym samym kierunku lub różnych kierunkach.

Korzystniej wszystkie mikrokapilary przemieszcza się za pomocą jednego układu przesuwu albo każdą z mikrokapilar lub grupę mikrokapilar przemieszcza się za pomocą oddzielnego układu przesuwu.

Korzystniej odległość między mikrokapilarami jest co najmniej 2-krotnie większa niż odległość między meniskiem zawieszyny a powierzchnią substratu.

Korzystnie do mikrokapilary dostarcza się zawieszinę za pomocą układu dozującego zawieszinę, zwłaszcza pompy strzykawkowej.

Korzystnie do każdej mikrokapilary dostarcza się taką samą zawieszinę.

Korzystnie do każdej mikrokapilary dostarcza się inną zawieszinę.

Korzystnie w przypadku stosowania trzech lub więcej mikrokapilar do co najmniej dwóch dostarcza się taką samą zawieszinę, a do pozostałych dostarcza się inną zawieszinę.

Korzystnie jako substrat stosuje się materiał, którego właściwe przewodnictwo elektryczne wynosi poniżej $10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

Korzystnie jako substrat stosuje się materiał, którego właściwe przewodnictwo elektryczne wynosi powyżej $10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ pokryty warstwą materiału, którego właściwe przewodnictwo elektryczne wynosi poniżej $10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

Korzystniej jako substrat stosuje się ciało krystaliczne lub ciało amorficzne, zwłaszcza sztywne lub elastyczne.

Jeszcze korzystniej stosuje się materiały szklane, materiały polimerowe lub materiały półprzewodnikowe.

Jeszcze korzystniej stosuje się materiały pochłaniające ciecz, zwłaszcza mające pory i/lub szczeliny i/lub włókna o rozmiarze o co najmniej rząd wielkości mniejszym niż rozmiar cząstki tworzącej ścieżkę koralikową.

Korzystniej stosuje się tkaniny lub papier.

Korzystniej stosuje się substrat o powierzchni gładkiej i/lub falistej i/lub wygiętej i/lub z uskokami i/lub ze szczelinami.

Korzystnie strukturę koralikową układa się na powierzchni substratu pokrytego częściowo lub w całości cieczą niemieszającą się z cieczą zawieszyny.

Korzystnie wytwarza się ścieżkę koralikową o liniowym lub nieliniowym wzorze.

Korzystnie po wytworzeniu ścieżki koralikowej na powierzchni substratu odłącza się zmienne napięcie elektryczne, przemieszcza się mikrokapilarę w kolejne miejsce nad i/lub pod powierzchnią substratu i powtarza się etapy d) i e) sposobu z wytworzeniem kolejnej ścieżki koralikowej na powierzchni substratu.

Korzystniej wytwarza się ścieżki, które przecinają się lub łączą z uprzednio wytworzoną ścieżką koralikową na powierzchni substratu.

Korzystnie wytworzoną ścieżkę koralikową poddaje się procesowi spiekania, zwłaszcza za pomocą urządzenia mikrofalowego lub płyty grzewczej.

Korzystnie menisk w etapie c) tworzy się i utrzymuje za pomocą układu kontroli ilości zawieszyny dostarczanej z układu dozującego zawieszinę do mikrokapilary, zwłaszcza układu optycznego, w szczególności mikroskopu cyfrowego, podłączonego do komputera.

Korzystnie jako źródło zmiennego napięcia elektrycznego stosuje się generator napięcia elektrycznego, zwłaszcza z możliwością regulacji prądu elektrycznego, lub generator napięcia elektrycznego z zewnętrznym ogranicznikiem prądowym.

Przedmiot wynalazku stanowi również system do wytwarzania ścieżki koralikowej na powierzchni substratu (9) charakteryzujący się tym, że zawiera

co najmniej jeden zbiornik na zawieszoną cząstek w cieczy umieszczony w układzie dozującym zawieszoną (2), przy czym do każdego zbiornika na zawieszoną cząstek w cieczy poprzez zespół mikroprzepływowy (3) dołączona płynowo jest co najmniej jedna przewodząca elektrycznie mikrokapilara (1), i

układ kontroli ilości zawiesziny zawierający układ optyczny (5) połączony z komputerem (6), który to układ kontroli ilości zawiesziny połączony jest z układem dozującym zawieszoną (2), i

co najmniej jedno źródło wysokiego napięcia (7), przy czym do każdego źródła wysokiego napięcia (7) dołączona jest przewodem elektrycznym (4) co najmniej jedna przewodząca elektrycznie mikrokapilara (1), przy czym do każdej co najmniej jednej przewodzącej elektrycznie mikrokapilary (1) dołączonej do jednego zbiornika jest dołączone tylko jedno to samo źródło wysokiego napięcia (7), oraz

co najmniej jeden układ przesuwu, do którego dołączona jest co najmniej jedna przewodząca elektrycznie mikrokapilara (1) lub substrat (9).

Korzystnie jako zbiornik na zawieszoną system zawiera strzykawkę.

Korzystnie jako układ dozujący zawieszoną (2) system zawiera pompę strzykawkową.

Korzystnie jako zespół mikroprzepływowy system zawiera wężyk polimerowy do układów mikroprzepływowych.

Korzystnie jako układ optyczny system zawiera mikroskop cyfrowy.

Korzystnie wewnętrzna średnica mikrokapilary jest co najmniej 5 razy większa od rozmiaru pojedynczej cząstki.

Korzystnie system zawiera układ przesuwu umożliwiający przesuw z maksymalną prędkością przynajmniej 10 cm/s.

Przedmiotem wynalazku jest także zastosowanie ścieżki koralikowej wytworzonej sposobem jak określono powyżej do wytwarzania elementów elektroniki.

Przedmiotem wynalazku jest także zastosowanie ścieżki koralikowej wytworzonej sposobem jak określono powyżej do wytwarzania elementów elektroniki elastycznej.

Przedmiotem wynalazku jest także zastosowanie ścieżki koralikowej wytworzonej sposobem jak określono powyżej do wytwarzania elektrod w ogniwach fotowoltaicznych.

Przedmiot wynalazku stanowi również zastosowanie ścieżki koralikowej wytworzonej sposobem jak określono powyżej do wytwarzania odzieży.

Przedmiotem wynalazku jest także zastosowanie ścieżki koralikowej wytworzonej sposobem jak określono powyżej do regeneracji uszkodzonych ścieżek z cząstek na powierzchni substratu.

Przedmiot wynalazku stanowi również zastosowanie ścieżki koralikowej wytworzonej sposobem jak określono powyżej do wytwarzania sztucznych wici.

Przedmiot wynalazku stanowi również zastosowanie ścieżki koralikowej wytworzonej sposobem jak określono powyżej do wytwarzania materiałów fotonicznych.

Przedmiot wynalazku stanowi również zastosowanie ścieżki koralikowej wytworzonej sposobem jak określono powyżej do wytwarzania materiałów optomechanicznych.

Przedmiotem wynalazku jest także zestaw obejmujący substrat oraz ścieżkę koralikową wytworzoną na jego powierzchni sposobem jak określono powyżej.

Szczegółowy opis wynalazku

Definicje

Stosowane w niniejszym opisie pojęcia naukowe i techniczne mają zwykłe znaczenie stosowane w dziedzinie, do której należy niniejszy wynalazek. Poniższe definicje dostarczone są celem ułatwienia czytelnikowi realizacji niniejszego wynalazku.

Określenie "cząstka"/"cząstki" odnosi się do obiektów z materii stałej lub materii miękkiej, takich jak nanocząstki i mikrocząstki, w tym cząstki koloidalne i cząstki ziarniste wykonane z jednego materiału lub wielu materiałów (cząstki typu rdzeń-powłoka lub cząstki Janusowe), otoczki, kapsułki, stabilizowane krople emulsji, czy cząstki żelowe. Takie cząstki mogą mieć regularny kształt, taki jak owalny, cylindryczny lub sferyczny, korzystnie sferyczny.

Określenie "struktura koralikowa" oznacza jednowymiarową strukturę cząstek uformowaną pomiędzy meniskiem zawiesziny utworzonym na wylotowym końcu mikrokapilary a powierzchnią substratu, w wyniku przyłożenia sygnału napięcia elektrycznego do tej mikrokapilary. Cząstki ułożone są jedna za

drugą wzdłuż struktury, a pomiędzy sąsiadującymi cząstkami znajdują się mostki kapilarne cieczy zawiesiny (ich rola opisana jest w dalszej części). Struktura koralikowa jest deformowalna, co pozwala ułożyć ją na powierzchni substratu w celu uformowania ścieżki koralikowej.

Określenie "ścieżka koralikowa" oznacza jednowymiarową strukturę cząstek wytworzoną na powierzchni substratu poprzez układanie cząstek uformowanej struktury koralikowej na tej powierzchni. Ścieżka koralikowa składa się z cząstek ułożonych jedna za drugą wzdłuż tej ścieżki i może przyjmować postać linii lub nieliniowego wzoru.

Ciecz

Do przygotowania zawiesiny stosuje się niskoprzewodzącą ciecz (lub mieszaninę cieczy) o niskiej stałej dielektrycznej w zakresie od 1 do 100, korzystnie w zakresie od 1,5 do 10, oraz o właściwym przewodnictwie elektrycznym w zakresie 10^{-12} S/m do 10^{-4} S/m, korzystnie w zakresie 10^{-12} S/m do 10^{-6} S/m. Wymienione tutaj zakresy wielkości fizycznych wynikają z faktu, że oddziaływanie dielektroforetyczne na cząstkę, która ma zostać przeniesiona z zawiesiny tworzącej menisk wypukły u wylotu mikrokapilary na powierzchnię substratu, jest zależne od różnicy stałych dielektrycznych i różnicy właściwego przewodnictwa elektrycznego pomiędzy cząstkami a cieczą, tj. im większa różnica wartości tych właściwości fizycznych pomiędzy cząstkami a cieczą, tym większa siła dielektroforetyczna działająca na cząstkę. Ponadto, wskazany zakres właściwego przewodnictwa elektrycznego pozwala na wyeliminowanie lub przynajmniej ograniczenie wpływu innych niekorzystnych oddziaływań elektrycznych, które mogłyby wpływać negatywnie na proces tworzenia ścieżek koralikowych na powierzchni substratu. Do takich efektów niepożądanych należą na przykład zjawisko elektroforetycznego przemieszczania się cząstek poprzez gromadzony ładunek kontaktowy (ang. contact charge electrophoresis) czy zjawisko elektrohydrodynamicznego płwy cieczy. Oprócz zastosowania cieczy o niskim właściwym przewodnictwie elektrycznym oraz niewielkiej wartości stałej dielektrycznej, zaleca się stosowanie zmiennego napięcia elektrycznego o częstotliwości powyżej 100 Hz, które dodatkowo przeciwdziała powstaniu powyższych niekorzystnych zjawisk elektrycznych. Korzystnie stosuje się ciecz niepolarną o określonych jak wyżej właściwościach przewodnictwa elektrycznego i stałej dielektrycznej. Zatem cieczą, którą można zastosować do przygotowania zawiesiny może być olej naturalny (np. rycynowy), olej syntetyczny (np. silikonowy), mieszanina żywicy i związku lotnego, czy parafiny, tak jak zademonstrowano to w Przykładach 1–17. Lepkość oleju wpływa głównie na dynamikę procesu, tj. im większa lepkość, tym mniejsza szybkość wytwarzania ścieżki koralikowej. Górna wartość lepkości, która miałaby uniemożliwić realizację opisanego tu sposobu wytwarzania ścieżki koralikowej, nie istnieje, lecz stosowanie cieczy o dużej lepkości zmniejsza wydajność procesu. Zatem o ile to możliwe zalecane jest stosowanie cieczy o mniejszej lepkości. Jednak wykorzystanie cieczy o lepkości poniżej 10 mPa·s może uwydatnić niekorzystne działania sił elektrohydrodynamicznych, których wielkość jest odwrotnie proporcjonalna do lepkości cieczy. Zaleca się zatem stosowanie cieczy o lepkości z przedziału pomiędzy 10 mPa·s a 10000 mPa·s. Do przygotowania zawiesiny cząstek można użyć takiej cieczy, która po pewnym czasie utwardza się lub krystalizuje, np. żywicy epoksydowej zmieszanej z lotnym związkiem krzemoorganicznym, takim jak cyklopentasiloksan, która utwardza się zazwyczaj w kilka minut po ułożeniu cząstek struktury koralikowej na powierzchni substratu, lub np. rozgrzanej parafiny, która podczas chłodzenia zamienia się z cieczy w ciało stałe, jak przedstawiono w Przykładzie 12.

W korzystnej realizacji, do cieczy zawiesiny można dodać co najmniej jedną substancję wybraną z grupy obejmującej surfaktanty, substancje polarne i sole nieorganiczne, takie jak np. bromek tetra-n-butyloamoniowy (TBAB), lub sól sodowa sulfobursztynianu dioktylu (AOT). Dodanie do cieczy surfaktanta modyfikuje napięcie powierzchniowe zawiesiny, co może przyczynić się do lepszego przylegania cieczy mostków kapilarnych do powierzchni substratu. Dodanie do cieczy zawiesiny substancji polarnej zwiększa przyczepność cząstek do powierzchni substratu. Z kolei, dodanie do cieczy soli nieorganicznej zwiększa liczbę jonów w cieczy zawiesiny zmniejszając oddziaływanie elektrostatyczne między cząstkami ścieżki koralikowej, co przy bardzo dużych wartościach napięcia, tj. powyżej 1500 V może prowadzić do powstawania odnóg dendrytowych. Zawiesinę umieszcza się w zbiorniku, np. strzykawce, z której dostarcza się ją bezpośrednio lub za pośrednictwem wężyka do mikrokapilary, poprzez zastosowanie np. pompy strzykawkowej. W przypadku gdy stosuje się cząstki o rozmiarach większych niż kilka mikrometrów oraz o gęstości znacznie różnej od gęstości cieczy, cząstki w zbiorniku mogą szybko sedimentować lub się unosić, co może powodować zatkanie wężyka. W takim przypadku zaleca się zastosowanie zbiornika z możliwością ciągłego mieszania cieczy przeciwdziałając sedimentacji czy unoszeniu cząstek w zbiorniku, np. wykorzystując mieszadło magnetyczne, ultradźwięki, lub dowolny inny powszechnie znany sposób mieszania cieczy.

Cząstki

W opisanym tu sposobie stosuje się cząstki jak określono w powyższej definicji o rozmiarze od około kilkudziesięciu nanometrów do około kilkuset mikrometrów. Na ogół stosuje się cząstki o rozmiarze od około 20 nm do około 1 mm, na przykład cząstki koloidalne o rozmiarze od około 20 nm do około 1 μm lub cząstki ziarniste o rozmiarze od około 1 μm do około 1 mm. W różnych postaciach realizacji stosuje się przykładowo cząstki mające rozmiar w zakresie od około 1 μm do około 300 μm , od około 25 μm do około 300 μm , od około 1 μm do około 200 μm , od około 25 μm do około 200 μm , od około 15 μm do około 100 μm , i od około 1 μm do około 25 μm .

Napięcie elektryczne (o którym szerzej w dalszej części opisu) przyłożone do mikrokapilary, w której znajduje się przygotowana zawiesina cząstek, powoduje przemieszczanie i porządkowanie cząstek wskutek oddziaływania dielektroforetycznego. Siła dielektroforetyczna działająca na cząstkę musi być większa od siły oddziaływania kapilarnego utrzymującego cząstkę na powierzchni zawiesiny, aby tę cząstkę wyciągnąć z menisku zawiesiny i ostatecznie umieścić na powierzchni substratu. Wielkość tej siły jest zależna od przyłożonego napięcia, jak również od wielkości różnicy wartości stałych dielektrycznych i właściwego przewodnictwa elektrycznego cząstek i cieczy. Zatem, aby zapewnić jak największą siłę oddziaływania dielektrycznego, należy dobrać cząstki i ciecz zawiesiny w taki sposób, aby różnica wartości tych wielkości była możliwie największa. Wartość stałej dielektrycznej cząstek powinna być co najmniej dwukrotnie większa od stałej dielektrycznej cieczy zawiesiny, a wartość właściwego przewodnictwa elektrycznego większa przynajmniej o rząd wielkości. W zestawieniu z wymienionymi w poprzednim paragrafie materiałami cieczy, do przygotowania zawiesiny stosuje się cząstki o wysokiej stałej dielektrycznej, tj. powyżej 10, korzystnie powyżej 20, zwłaszcza powyżej 30 oraz o właściwym przewodnictwie elektrycznym o wartości powyżej 10^{-10} S/m, zwłaszcza w zakresie od 10^{-6} S/m do 10^8 S/m. Znanych jest wiele materiałów spełniających ten warunek, a spośród nich jako przykładowe można wymienić (i) lite cząstki, np. złota, srebra, miedzi, stali nierdzewnej, aluminium; (ii) cząstki typu rdzeń-powłoka, których rdzeń jest nieprzewodzący elektrycznie, a powłoka jest wykonana z przewodzącego elektrycznie materiału, np. cząstki polimerowe pokryte warstwą złota; (iii) cząstki składające się z wielu faz, np. mikrosfery szklane, w których wewnątrz znajduje się powietrze, a na powierzchni warstwa srebra; (iv) mikronowe kapsułki lub otoczki, których powłoka wykonana jest z materiałów o parametrach fizycznych wspomnianych powyżej; (v) nano- lub mikrometrowej wielkości cząstki żelowe; oraz (vi) stabilizowane krople emulsji. W innej postaci realizacji opisanego sposobu można również zastosować takie cząstki, których właściwości elektryczne modyfikuje się w trakcie wytwarzania ścieżek koralikowych. Do takich cząstek należą niektóre cząstki z materiałów półprzewodnikowych, które mogą stać się dobrze przewodzącymi przewodnikami podczas iluminacji światła o odpowiedniej intensywności i zakresie długości fal. Jeśli ciecz zawiesiny tworzącej menisk w części wylotowej kapilary jest optycznie transparentna dla światła o energii większej niż przerwa półprzewodnikowa materiału cząstek to takie cząstki mogą zwiększyć znacznie wartość swojego właściwego przewodnictwa elektrycznego, co ułatwi ich dielektroforetyczną samoorganizację, a zatem umożliwi ich wykorzystanie w procesie formowania ścieżek koralikowych na powierzchni substratu. Stężenie cząstek w cieczy powinno mieścić się w zakresie od 10 do 50 procent objętościowo, a korzystnie w zakresie od 30 do 50 procent objętościowo. Gęstość cząstek zasadniczo nie ma wpływu na fizykę formowania struktury koralikowej, a wpływa jedynie na ustawienie mikrokapilary względem substratu, co opisano poniżej w części dotyczącej ułożenia układu mikrokapilara-substrat. Zaleca się stosowanie cząstek o gęstości w zakresie od 0,1 g/cm³ do 10 g/cm³. Zgodnie z wynalazkiem do wytworzenia stabilnych ścieżek koralikowych nie ma potrzeby funkcjonalizowania stosowanych cząstek. Jednakże, sposób nie wyklucza wykorzystania takiej możliwości, o ile sfunkcjonalizowane cząstki zachowają właściwe własności elektryczne. Funkcjonalizowanie cząstek może polegać, np. na zmodyfikowaniu ich powierzchni przy pomocy białek lub cząsteczek polimerowych, które po utworzeniu ścieżki koralikowej może posłużyć do nadania jej sztywności.

Mikrokapilara

Mikrokapilara powinna być wykonana z materiału przewodzącego prąd elektryczny (np. metale lub stopy metali, takie jak złoto, srebro, miedź i stal nierdzewna). Zaleca się aby materiał był tak dobrany, żeby nie wchodził w reakcję chemiczną z zawiesiną oraz z cząstkami. Jako mikrokapilarę można zastosować igłę do strzykawki wykonaną ze stali nierdzewnej, której część zaokrąglona jest zeszlifowana, tak jak to uczyniono podczas eksperymentów, których rezultaty przedstawiono poniżej w Przykładach 1-17. Powszechnie dostępne igły strzykawkowe posiadają typowo średnicę zewnętrzną od 0,15 mm do 3 mm, a średnicę wewnętrzną od 0,05 mm do 2,7 mm. Jako mikrokapilarę można również zastosować

powszechnie dostępne i równie niekosztowne mikrorurki ze stali nierdzewnej o najmniejszych średnicach zewnętrznych rzędu 100 μm i najmniejszych średnicach wewnętrznych rzędu 20 μm . Wewnętrzna średnica mikrokapilary powinna być przynajmniej 5-krotnie większa od średnicy pojedynczej cząstki, aby zapobiec jej zatkanie przez płynące przez nią cząstki, jednocześnie zaleca się aby nie była większa niż 30-krotność rozmiaru pojedynczej cząstki. Zasadniczo, mniejsza średnica wewnętrzna mikrokapilary zapewnia większą precyzję układania cząstek na powierzchni substratu. Długość mikrokapilary powinna być możliwie najmniejsza, jednak taka, aby umożliwić jej połączenie z przewodem elektrycznym dostarczającym napięcie elektryczne. W Przykładach 1-17 zastosowano mikrokapilarę o długości około 1 cm. Przewód elektryczny został przylutowany do górnej części mikrokapilary, jednak sposób połączenia przewodu elektrycznego nie jest istotny i może być inny, np. przewód może zostać przyklejony przy pomocy przewodzącego kleju, lub mechanicznie przymocowany za pomocą tak zwanych krokodylków mocujących. Istotne jest, aby mikrokapilara była elektrycznie przewodząca, tak jak w przypadku igły strzykawkowej zastosowanej w załączonych Przykładach. Mikrokapilarę lub substrat zamocowuje się na ramieniu połączonym z układem przesuwu w osiach xyz. W przedstawionych Przykładach realizacji sposobu wytwarzania ścieżek koralikowych z wyjątkiem Przykładów 2, 10 i 13 zastosowano ruchomą mikrokapilarę. Zazwyczaj stosuje się układ przesuwu umożliwiający przemieszczanie mikrokapilary (lub substratu) z maksymalną prędkością co najmniej 10 cm/s, korzystnie z prędkością 0,1 $\mu\text{m/s}$ do 10 cm/s, korzystnie 10 $\mu\text{m/s}$ do 1 cm/s. Korzystnie gdy układ przesuwu posiada krok nie większy niż rząd wielkości cząstek. W przeprowadzonych eksperymentach zaprezentowanych w Przykładach zastosowano układ przesuwu z krokiem 2 μm w każdym kierunku przesuwu oraz umożliwiający przesuw z maksymalną prędkością wynoszącą 3 cm/s (NRT100, Thorlabs). Po dostarczeniu zawiesiny od jednej strony mikrokapilary, z tej zawiesiny tworzy się menisk wypukły na drugim (tj. wylotowym) końcu tej mikrokapilary. Najmniejsza odległość menisku zawiesiny od powierzchni substratu powinna wynosić co najmniej 3-krotność rozmiaru pojedynczej cząstki, jednak nie mniej niż 50 μm , a co najwyżej 50-krotność rozmiaru pojedynczej cząstki. Przykładowo wartość ta wynosi 500 μm dla cząstek sferycznych o rozmiarach 50 μm . Wraz ze wzrostem tej odległości zwiększa się prawdopodobieństwo zerwania struktury koralikowej utworzonej pomiędzy meniskiem zawiesiny na wylotowym końcu mikrokapilary a powierzchnią substratu. Z kolei, za mała odległość może spowodować kapilarne przyciągnięcie kropli zawiesiny znajdującej się na końcu mikrokapilary ku powierzchni substratu i jej rozlanie na tej powierzchni.

Zgodnie z wynalazkiem sposób umożliwia używanie jednocześnie wielu mikrokapilar stanowiących elektrody przesuwające się w odpowiedni sposób nad powierzchnią substratu (przykład dwóch niezależnych mikrokapilar poruszających się w różnych kierunkach pokazano na fig. 15 (a), na której kierunki przesuwu mikrokapilar (M1 i M2) zaznaczono strzałkami). Wszystkie mikrokapilary mogą być przymocowane do jednego układu przesuwu lub każda z osobna, lub grupy mikrokapilar, mogą być przymocowane do osobnych układów przesuwu. W tym drugim rozwiązaniu substrat powinien być nieruchomy. Należy także zadbać o to, aby mikrokapilary przesuwały się w sposób bezkolizyjny i znajdowały się w odległości co najmniej 2-krotnie większej niż odległość między meniskiem zawiesiny a powierzchnią substratu. Do każdej z mikrokapilar należy doprowadzić osobno sygnał napięciowy. Generalnie używanie kilkunastu i więcej mikrokapilar osobno jest możliwe, jednak technologicznie trudne do przeprowadzenia.

W przypadku tworzenia równoległych ścieżek koralikowych zaleca się zatem stosowanie mikrokapilar umieszczonych na jednym układzie przesuwu, połączonych elektrycznie ze sobą, co umożliwia stosowanie i kontrolowanie tylko jednego źródła napięcia, oraz zmniejsza ilość układów przesuwu. W takim przypadku zarówno substrat jak i mikrokapilary mogą być przemieszczane, aby wytworzyć ścieżki, które będą równoległe względem siebie (równoległe ścieżki są często stosowane, np. do wytwarzania przewodzących elektrod w fotowoltaice, czy elektronice). Odległość między takimi mikrokapilarami umieszczonymi na jednym układzie przesuwu powinna być co najmniej 2-krotnie większa niż odległość między meniskiem zawiesiny a powierzchnią substratu, aby uniemożliwić kontakt pomiędzy meniskami zawiesin. To nie oznacza jednak, że odległość między utworzonymi sąsiadującymi, równoległymi ścieżkami koralikowymi będzie determinowana poprzez odległość między mikrokapilarami. Na przykład, gdy mikrokapilary są usytuowane obok siebie, co wyglądem przypomina zęby grzebienia, odległość między sąsiadującymi, równoległymi ścieżkami koralikowymi utworzonymi na powierzchni substratu stosując taki „grzebień” z mikrokapilar może być kontrolowana przez odpowiednie ustawienie osi „grzebienia” względem kierunku przesuwu. Dla przykładu, jeżeli kierunek przesuwu „grzebienia” mikrokapilar będzie prostopadły do osi, wzdłuż której usytuowane są mikrokapilary, odległość pomiędzy ścieżkami koralikowymi będzie taka jak odległość między mikrokapilarami. Jeżeli jednak kąt jaki tworzą

kierunek przesuwu i oś „grzebienia” będzie wynosił 30° , odległość (L) pomiędzy sąsiadującymi ścieżkami będzie wynosić połowę odległości (2L) między elektrodami, jak przedstawiono na Fig. 15 (b). Do wszystkich mikrokapilar można dostarczać tą samą zawieszynę. W innej realizacji sposobu, jeśli zajdzie taka potrzeba, do poszczególnych mikrokapilar lub do grupy mikrokapilar możliwe jest dostarczenie różnych rodzajów zawiesziny, co pozwala na wytwarzanie ścieżek z różnych cząstek (rodzajów i/lub wielkości) jednocześnie.

Substrat

Substrat może być wykonany z jednego rodzaju materiału, lub może mieć budowę warstwową, w tym wielowarstwową. Istotne są jednak właściwości fizyczne powierzchni substratu, na którym formuje się ścieżkę koralikową. Zaleca się stosowanie powierzchni nieprzewodzących elektrycznie, lub o niewielkiej wartości przewodności właściwej, tj. poniżej $10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, korzystniej poniżej $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Do takich materiałów należy większość polimerów syntetycznych, większość odmian szkła, większość materiałów półprzewodnikowych, itd. Właściwości optyczne substratu i/lub jego powierzchni nie mają znaczenia, a jego wybór zależy tylko od potencjalnego zastosowania końcowego produktu, na którym zostanie utworzona ścieżka koralikowa. Substratem może być ciało krystaliczne, jak i ciało amorficzne, sztywne, bądź elastyczne. Ścieżki koralikowe wykonane z cząstek mikrometrycznych można formować na powierzchniach substratów także pochłaniających ciecz, co stanowi olbrzymią zaletę opisanego tu sposobu w porównaniu do metod ze stanu techniki. Zaleca się jednak, aby materiał pochłaniający ciecz miał pory o rozmiarze o co najmniej rząd wielkości mniejszym niż rozmiar cząstki tworzącej ścieżkę koralikową na powierzchni tego materiału. Jednakże, możliwe jest również układanie ścieżki koralikowej na substratach o powierzchni posiadającej pory (czy szczeliny) o rozmiarze większym niż rozmiar cząstek, co ilustruje Fig. 6 (e). W przypadku zastosowania substratu, którego powierzchnia składa się z wystających włókien, takie włókna powinny być rozmiarów mniejszych o jeden rząd wielkości niż rozmiar cząstek tworzących ścieżkę koralikową.

Zatem zgodnie ze sposobem według wynalazku możliwe jest zastosowanie substratu z materiału nieprzewodzącego lub niskoprzewodzącego elektrycznie. Możliwe jest również użycie jako substratu materiału przewodzącego elektrycznie, tj. o wartości przewodności właściwej powyżej $10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, pod warunkiem, że powierzchnia takiego materiału jest pokryta warstwą materiału o przewodności właściwej poniżej $10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

W przykładach realizacji wynalazku zaprezentowano sposoby wytwarzania ścieżek koralikowych na powierzchni szklanej mikroskopowych szkiełek podstawowych (szkło sodowo-wapniowe oraz szkło borokrzemowe), na folii z tworzywa PVC (polichlorek winylu), papieru celulozowego, tkaniny bawełnianej, oraz na półprzewodnikowym substracie krzemowym. Sposób według wynalazku umożliwia także wytwarzanie ścieżek koralikowych na substracie o powierzchni równej, falistej, wygiętej, jak i na powierzchni z uskokami, czy ze szczelinami, tak jak pokazano na zdjęciach na Fig. 6 (a-f).

Zgodnie ze sposobem według wynalazku możliwe jest również wytwarzanie ścieżek koralikowych na powierzchni substratu zanurzonego w cieczy niemieszalnej z cieczą zawiesziny (Fig. 16 (a)), lub gdy na tej powierzchni znajduje się strużka cieczy wzdłuż której będzie przebiegał proces formowania ścieżki koralikowej (Fig. 16 (b)).

Układ mikrokapilara-substrat

W opisanym tu sposobie na wstępie ustala się z cząstek o jakiej gęstości ma zostać wytworzona ścieżka koralikowa. Jeśli stosuje się cząstki, których gęstość jest większa od gęstości cieczy stosowanej do przygotowania zawiesziny, to mikrokapilarę, do której doprowadzona zostanie zawieszyna, umieszcza się nad powierzchnią substratu, na którym zostanie ułożona struktura koralikowa tworząca ścieżkę koralikową. Natomiast w przypadku, gdy stosuje się cząstki o gęstości mniejszej od gęstości cieczy stosowanej do przygotowania zawiesziny, układ należy odwrócić o 180° , tzn. powierzchnia substratu znajduje się nad mikrokapilarą, której część wylotowa jest w tym przypadku skierowana ku górze, co oznacza, że struktura koralikowa tworzy się w kierunku przeciwnym do kierunku grawitacji i cząstki pierwotnie znajdujące się w zawieszynie tworzącej menisk wypukły u wylotu mikrokapilary będą transportowane do góry w kierunku powierzchni substratu. Odpowiedni wybór geometrii układu ma szczególne znaczenie dla cząstek o rozmiarze powyżej kilku mikrometrów, ponieważ siły grawitacyjne i wyporu oddziałujące na takie cząstki powodują ich sedymentację lub unoszenie.

Optyczny układ w pętli sprzężenia zwrotnego

W celu dozowania odpowiedniej ilości zawiesziny, tj. aby uniknąć nadmiaru tej zawiesziny wpływającej z mikrokapilary, która mogłaby na przykład spłynąć na powierzchnię substratu, oraz aby zapew-

nić wystarczającą ilość zawiesiny do realizacji sposobu, zalecane jest zastosowanie systemu optycznego, np. cyfrowego mikroskopu podłączonego do komputera z programem analizującym ilość zawiesiny (tj. kształt menisku zawiesiny) i odpowiednio kontrolującym działanie układu dozującego zawiesinę, np. pompy strzykawkowej. Przy realizacji opisanego tu sposobu, do dozowania odpowiedniej ilości zawiesiny można zastosować dowolny układ optyczny, taki jak mikroskop cyfrowy, np. firmy Dino-lite AM7315, który w sposób ciągły dostarcza do komputera powiększony obraz obszaru, w którym znajduje się mikrokapilara. Taki obraz jest następnie analizowany przy pomocy programu komputerowego, np. komercyjnie dostępnego programu komputerowego (MATLAB, Image Processing Toolbox), który rozpoznaje kształt i wielkość menisku zawiesiny utworzonego na wylotowym końcu mikrokapilary, a następnie w oparciu o wyniki z analizy obrazu przesyła informację do układu sterującego dozowaniem zawiesiny. Dozowanie zawiesiny odbywa się poprzez wykorzystanie precyzyjnego układu dozującego zawiesinę, przykładowo pompy strzykawkowej (neMESYS, firmy CETONI). W przypadku zastosowania układu wielu mikrokapilar, zawiesinę dostarczać można z jednego zbiornika lub wielu zbiorników zawierających różne zawiesiny, a sposób dostarczania i kontrolowania zawiesiny może być podobny do przedstawionego schematu postępowania opisanego powyżej.

Napięcie elektryczne

Po przygotowaniu zawiesiny, doprowadzeniu jej do mikrokapilary i uformowaniu menisku wypukłego zawiesiny na wylotowym końcu tej mikrokapilary, umieszczeniu mikrokapilary w docelowej odległości i pozycji względem powierzchni substratu, następnym krokiem jest doprowadzenie napięcia elektrycznego do tej mikrokapilary. Sposób doprowadzenia sygnału ze źródła sygnału elektrycznego został opisany powyżej w części opisującej mikrokapilarę. Jako źródło zmiennego napięcia elektrycznego stosuje się dowolny wzmacniacz napięcia, np. Ultravolt HVA, model 5HVA24-BP1. Zastosowany sygnał elektryczny powinien posiadać amplitudę o takiej wartości, aby siła dielektryczna działająca na cząstkę (F_{diel}) przewyższała siłę kapilarną (F_{kap}) pochodzącą z tak zwanego mostka kapilarnego tworzonego pomiędzy powierzchnią cieczy zawiesiny a cząstką wyciąganą z tej zawiesiny, tj. siła dielektryczna powinna być większa od siły kapilarnej, aby wyciągnąć cząstkę z powierzchni cieczy.

Rząd wielkości wartości siły dielektrycznej można obliczyć wykorzystując standardowy model dla oddziaływania dielektrycznego, w którym siła dielektryczna wyrażona jest wzorem:

$$F_{\text{diel}} \approx \epsilon_{\text{ciecz}} \epsilon_0 R^3 \kappa \nabla(E^2),$$

w którym R oznacza promień sferycznej cząstki, κ oznacza złożony współczynnik Clausiusa-Mossottiego, E oznacza pole elektryczne, natomiast ϵ_{ciecz} , ϵ_0 oznaczają odpowiednio przenikalność dielektryczną cieczy oraz próżni.

Rząd wielkości wartości siły kapilarnej można obliczyć wykorzystując wzór:

$$F_{\text{kap}} \approx \gamma R,$$

gdzie γ oznacza napięcie powierzchniowe.

W przypadku sferycznych cząstek srebra, złota, miedzi, cząstek stali nierdzewnej, czy cząstek wykonanych ze szklanych mikrosfer pokrytych srebrem o wielkości rzędu kilkudziesięciu μm zawieszonych w oleju silikonowym, rycynowym, ciekłej parafinie czy żywicy z ewentualnie dodanym związkami lotnymi (materiałów użytych w przeprowadzonych doświadczeniach, których wyniki zaprezentowano w załączonych Przykładach realizacji wynalazku), wartość przykładanego do mikrokapilary napięcia elektrycznego powinna wynosić powyżej 300 V. W przedstawionych Przykładach realizacji sposobu wytwarzania ścieżek koralikowych użyto napięcia o natężeniu 500 V oraz częstotliwości 1 kHz, z wyjątkiem Przykładu 5, gdzie użyto napięcia o natężeniu 750 V oraz częstotliwości 5 kHz, oraz z wyjątkiem Przykładu 9 oraz Przykładu 15, gdzie użyto napięcia o natężeniu 1000 V oraz częstotliwości 100 Hz. Zmienne napięcie stosuje się w celu wyeliminowania niepożądanych zjawisk elektrodynamicznych lub elektrostatycznych, które w przeciwnym razie mogłyby pojawiać się przy niższych częstotliwościach napięcia elektrycznego lub przy stałym napięciu elektrycznym i wpływać niekorzystnie na sposób wytwarzania ścieżki. Zaleca się stosowanie napięcia elektrycznego zmiennego o kształcie dowolnym lecz symetrycznym, (np. przebieg kwadratowy, sinusoidalny czy trójkątny), o częstotliwości od 100 Hz do 10 MHz, średniej wartości napięcia między 500 V a 3000 V (dla materiałów i wielkości cząstek wymienionych powyżej w opisie cząstek), a w szczególności takiej wartości, która pozwala na uzyskanie siły dielektrycznej wyższej od siły oddziaływania kapilarnego cząstek na powierzchni cieczy zawiesiny. Napięcie elektryczne przyłożone do mikrokapilary, na której zawieszona jest ciecz z cząstkami, powoduje wytworze-

nie niejednorodnego pola elektrycznego pomiędzy meniskiem zawiesiny umieszczonej na końcu mikrokapilary a substratem. To niejednorodne pole elektryczne wywołuje przemieszczanie się i porządkowanie cząstek dzięki zjawisku dielektroforezy. Przy odpowiednio dużym napięciu elektrycznym dostarczanym do elektrody siła dielektroforetyczna F_{dief} działająca na pojedynczą cząstkę przewyższa siłę oddziaływania kapilarnego F_{kap} między cząstką a powierzchnią cieczy zawiesiny, co doprowadza do utworzenia struktury koralikowej czyli jednowymiarowej struktury cząstek ułożonych jedna za drugą uformowanej pomiędzy meniskiem zawiesiny a powierzchnią substratu. Na Fig. 1 (a-c) przedstawiono schematycznie powstanie i umiejscowienie takiej struktury koralikowej, gdzie w chwili t_0 (Fig. 1 (a)) mikrokapilara z utworzonym meniskiem z zawiesiny cząstek umiejscowiona jest nad powierzchnią substratu, natomiast w chwili t_1 (Fig. 1 (b)) przykładane jest napięcie elektryczne do mikrokapilary, co powoduje natychmiastowe (rzędu milisekund) uformowanie się struktury koralikowej, która tworzy się od menisku zawiesiny w kierunku substratu. W tym etapie, cząstki najpierw deformują menisk zawiesiny, co zaprezentowane jest na Fig. 1 (b), po czym za pierwszą cząstką opuszczającą menisk zawiesiny wyciągane są kolejne tworząc w ten sposób strukturę przypominającą koral z cząstek (struktura koralikowa). Wspomniana struktura koralikowa dociera do powierzchni substratu i jest zorientowana w przybliżeniu prostopadle do tej powierzchni (Fig. 1 (c)). W korzystnej realizacji wynalazku, w celu zainicjowania i/lub przyspieszenia inicjacji formowania się struktury koralikowej można zastosować napięcie elektryczne o natężeniu około dwukrotnie większym od wartości napięcia elektrycznego stosowanego podczas układania cząstek uformowanej struktury koralikowej na powierzchni substratu, (np. podwyższone napięcie do uformowania struktury koralikowej wynosi 1000 V, podczas gdy tworzenie ścieżki koralikowej odbywa się przy natężeniu pola 500 V). Korzystne może okazać się także zastosowanie składowej stałej napięcia (DC offset) o wartości w zakresie od 0 do około 100 V do wytworzenia struktury koralikowej i układania jej na powierzchni substratu, np. sygnał o kształcie kwadratowym wynosi odpowiednio +600 V i -500 V (lub +500 V i -600 V), zamiast +500 V i -500 V. W następnej kolejności przemieszcza się mikrokapilarę względem substratu lub substrat względem mikrokapilary w celu rozpoczęcia układania cząstek struktury koralikowej na powierzchni substratu. Wybór trybu przemieszczania elementów układu względem siebie jest jedynie podyktowany względami praktycznym i nie zmienia istoty zjawisk fizycznych. Przeszczepianie elementów (mikrokapilara, substrat) względem siebie skutkuje układaniem po kolei cząstek struktury koralikowej będących najbliżej powierzchni substratu, a jednocześnie wyciągnięciem następnych cząstek (po kolei) poza zawiesinę, które tę strukturę cząstek niejako odbudowują od strony menisku zawiesiny, co zapewnia ciągłość procesu wytwarzania ścieżki koralikowej. Fig. 1 (d i e) przedstawia kolejne kroki układania struktury koralikowej na powierzchni substratu tworząc ścieżkę koralikową, gdzie przemieszczenie mikrokapilary nad powierzchnią substratu oznaczono strzałką.

Odpowiednie przemieszczanie mikrokapilary wzdłuż i w szerz (w osiach x i y) względem substratu (lub substratu względem mikrokapilary) umożliwia wytwarzanie ścieżki koralikowej o nieliniowym wzorze. W Przykładzie 5 zaprezentowano wytwarzanie nieliniowych ścieżek koralikowych, odpowiednio tworzących wzór litery „C”, sinusoidy i fali prostokątnej.

Napięcie elektryczne dostarczane jest cały czas w trakcie procesu wytwarzania ścieżki koralikowej na powierzchni substratu.

W korzystnej postaci realizacji sposobu według wynalazku po wytworzeniu ścieżki koralikowej według żadanego wzoru można odłączyć napięcie elektryczne i przemieścić mikrokapilarę w kolejne miejsce, aby po ponownym przyłączeniu napięcia elektrycznego i uformowaniu struktury koralikowej rozpocząć wytwarzanie kolejnej ścieżki koralikowej. Oprócz wytworzenia kolejnej ścieżki koralikowej w dowolnym żadanym miejscu na powierzchni substratu, możliwe jest również wytworzenie ścieżek koralikowych, które połączą się lub przetną z istniejącą już na powierzchni substratu ścieżką koralikową (ścieżkami koralikowymi). W Przykładzie 15 przedstawiono sposób wytwarzania kolejnych ścieżek koralikowych, a zdjęcia dwóch skrzyżowanych ścieżek koralikowych przedstawiono na Fig. 14 (a i b).

W korzystnej realizacji sposobu według wynalazku, gdy utworzona jest struktura koralikowa łącząca menisk zawiesiny i tę powierzchnię ogranicza się prąd elektryczny przepływający pomiędzy mikrokapilarą a powierzchnią substratu, co przeciwdziała wydzielaniu się dużej mocy prowadzącej do nagrzewania struktury koralikowej i jej degradacji, bądź też nagrzewania cieczy mostków kapilarnych w strukturze koralikowej. Takie nagrzewanie cieczy mostków kapilarnych może prowadzić do jej odparowania lub pojawienia się pęcherzyków powietrza mogących skutkować zerwaniem się struktury koralikowej. Do ograniczenia prądu można zastosować dowolny wysokonapięciowy elektroniczny układ ograniczający prąd, lub generować napięcie z urządzenia posiadającego możliwość kontrolowania natężenia prądu.

Mostki kapilarne

W realizacji sposobu wytwarzania ścieżki koralikowej według niniejszego wynalazku występują oddziaływania kapilarne związane z powstaniem tak zwanych mostków kapilarnych cieczy. W istocie istnieją trzy rodzaje mostków kapilarnych z cieczy. Pierwszy z nich (mostek I rodzaju), wytwarzany jest podczas wyciągania cząstki z zawiesiny i tworzy się pomiędzy tą cząstką a powierzchnią tej zawiesiny. Oddziaływanie kapilarne takiego mostka działa w kierunku przeciwnym do siły dielektroforetycznej działającej na cząstkę, która działa w kierunku substratu. O tym oddziaływaniu kapilarnym, które trzeba pokonać poprzez przyłożenie odpowiedniej wartości napięcia wspomniano już powyżej w części opisującej znaczenie pola elektrycznego. W momencie, w którym cząstka zostaje wyciągnięta z zawiesiny, mostek I rodzaju przekształca się w mostek II rodzaju, który jest wytwarzany pomiędzy tą wyciągniętą cząstką, a podążającą zaraz za nią kolejną cząstką, która jest właśnie z zawiesiny wyciągana. Taki mostek II rodzaju jest korzystnym tworem, albowiem utrzymuje on strukturę cząstek pełniąc w pewnym sensie rolę elastycznego kleju, nadając przy tym strukturze koralikowej giętkości, która jest istotna w procesie układania tej struktury na powierzchni substratu. Gdy cząstka dociera do powierzchni substratu, cienka warstwa cieczy otaczająca cząstki oraz część cieczy z mostka II tworzą mostek kapilarny III rodzaju, który uformowany jest pomiędzy powierzchnią substratu a cząstką usytuowaną na powierzchni substratu, zapewniając przyczepność cząstki do tej powierzchni.

Utrwalanie ścieżki koralikowej

Zgodnie z przedstawionym tu sposobem, po wytworzeniu ścieżki koralikowej cząstki tworzące ścieżkę koralikową można poddać różnym procesom powodującym ich scalanie się. W zależności od materiału cząstek tworzących ścieżkę, scalanie odbywać się może z wykorzystaniem różnych zjawisk fizycznych. Przykładowo, cząstki stałe mogą zostać poddane procesowi spiekania, np. przy pomocy urządzenia mikrofalowego lub płyty grzewczej, dzięki czemu stykające się ze sobą cząstki wiążą się wzajemnie, co może prowadzić do powstania litej ścieżki w formie w przybliżeniu cylindrycznej. Zatem możliwe jest utworzenie litych ścieżek ze ścieżek koralikowych, czego nie da się zrobić w drugą stronę. Proces spiekania cząstek ścieżki koralikowej wytworzonej według jednej realizacji sposobu przedstawiono w Przykładzie 9, a zdjęcia tego procesu przedstawiono na Fig. 9 (b-e), natomiast sposób wytwarzania ścieżki koralikowej poddanej procesowi spiekania przedstawiono w Przykładzie 13, a zdjęcia utrwalonej struktury cząstek po spieczeniu przedstawiono na Fig. 12.

Do utrwalenia ścieżki koralikowej i/lub jej zabezpieczenia przed wpływem środowiska (np. utleniania czy korodowania cząstek) poprzez otoczenie cząstek ścieżki chroniącą je powłoką, można wykorzystać właściwości cieczy zawiesiny, np. zmianę fazową po utworzeniu ścieżki. W Przykładzie 11 ścieżkę koralikową wytworzono stosując parafinę, która w trakcie wytwarzania ścieżek podgrzana była powyżej temperatury topnienia, a niedługo po ułożeniu ścieżki koralikowej na powierzchni substratu zastygła, utrwalając strukturę, a dodatkowo otaczając cząstki przeciwdziałając ich degradacji. Możliwe jest też użycie cieczy, która po pewnym czasie od wytworzenia ścieżki koralikowej utwardza się, np. żywicy epoksydowej zmieszanej z lotnym związkiem krzemorganicznym. Wykorzystanie właściwości cieczy posiada tę zaletę, że nie wymaga dodatkowych czynności po wytworzeniu ścieżki koralikowej.

Zalety wynalazku

W sposobie według niniejszego wynalazku przy układaniu cząstek uformowanej struktury koralikowej na powierzchni substratu wykorzystuje się zjawiska elektryczne oraz oddziaływania kapilarne do symultanicznego wyciągania cząstek z zawiesiny, ich samoorganizowania, i układania na powierzchni substratu. Sposób pod kątem technologicznym może przypominać np. proces drukowania atramentowego, w którym przesuwana się dysza z atramentem względem kartki papieru podczas drukowania. Tutaj rolę takiej dyszy z atramentem pełni metalowa mikrokapilara podłączona do napięcia elektrycznego, do której dostarcza się, i przez którą przepływa zawiesina z cząstkami. Między tą mikrokapilarą a powierzchnią substratu tworzy się struktura koralikowa z cząstek ułożonych jedna za drugą, która jest jednocześnie układana na powierzchni substratu poprzez odpowiednie przesuwanie mikrokapilary względem substratu i/lub substratu względem mikrokapilary.

Sposób wytwarzania ścieżki koralikowej na powierzchni substratu według niniejszego wynalazku posiada cechy techniki druku bezformowego, czyli zapewnia możliwość ciągłego druku bez potrzeby wykorzystywania formy w postaci matrycy, maski, itp., a jednocześnie opiera się o metodę samoorganizacji z wykorzystaniem pola elektrycznego. Zaprezentowane przez twórców niniejszego wynalazku wykorzystanie zjawiska samoorganizacji cząstek w druku bezformowym nie zostało dotychczas ujawnione. W przypadku technik druku bezformowego wykorzystuje się powszechnie zjawiska termiczne,

lub zjawiska piezoelektryczne, czy zjawisko elektrohydrodynamicznego pływu cieczy, w celu wystrzelania małych kropelek zawieszonych z nanocząstkami. Każda kropla układana jest w odpowiednim miejscu i czasie na powierzchni substratu, a taki tryb pracy ma swoje określenie: „kropla na żądanie” (ang. *drop-on-demand*). Natomiast w sposobie według wynalazku proponowano przenoszenie cząstek, a nie kropli zawieszonych z cząstkami, co jest kluczową różnicą między proponowanym sposobem a rozwiązaniami znanymi w stanie techniki. Zgodnie z wynalazkiem, cząstki są przenoszone na powierzchnię substratu w sposób gwarantujący kontrolę na poziomie indywidualnej cząstki, tj. transferowana jest i jednocześnie układana w odpowiednim miejscu na powierzchni substratu cząstka za cząstką. W analogii do nazwy trybu „kropla na żądanie” taki tryb pracy można nazwać „cząstka na żądanie” (ang. *particle-on-demand*). Takie dostarczanie na powierzchnię substratu cząstek i formowanie ścieżek koralikowych udało się tutaj uzyskać wykorzystując w odpowiedni sposób zjawisko dielektroforetycznego organizowania się cząstek przy w polu elektrycznym.

W zestawieniu ze znanymi sposobami wymienionymi w pozycjach literaturowych (i-ii), w których struktury cząstek wytwarza się w środowisku cieczy, w sposobie według wynalazku struktury koralikowe cząstek, które tworzą ścieżki koralikowe na powierzchni substratu tworzone są poza środowiskiem cieczy. To oznacza, że w sposobie według wynalazku nie ma potrzeby usuwania cieczy zawieszonych, jedyną cieczą to mostki kapilarne zapewniające zarówno przyleganie cząstek do powierzchni substratu, jak i oddziaływania przyciągające między sąsiadującymi cząstkami (sposób nie wyklucza jednak tworzenia takich ścieżek na powierzchni substratu pokrytego w całości lub częściowo cieczą niemieszalną z cieczą zawieszoną). Ponadto w sposobie według wynalazku nie ma potrzeby modyfikacji cząstek, aby utrzymać permanentną strukturę cząstek tworzącą ścieżkę koralikową po wyłączeniu zewnętrznego źródła pola elektrycznego, w przeciwieństwie do znanych sposobów ujawnionych np. w pozycjach literaturowych (i-ii). Dodatkowo w sposobie według wynalazku nie dochodzi do niekontrolowanego łączenia cząstek w aglomeraty, jak to ma miejsce w sposobie ze stanu techniki, np. zaprezentowanym w pozycji literaturowej (ii).

Ponadto, w zestawieniu ze znanym sposobem przedstawionym np. w publikacji (v), w którym wyciąga się strukturę koralikową z zawieszonych, sposób według niniejszego wynalazku charakteryzuje się tym, że pozwala na wytworzenie nieskończenie długich ścieżek koralikowych. Dodatkowo, ścieżki wytwarzane sposobem według niniejszego wynalazku wytwarzane są w sposób ciągły (są drukowane), w przeciwieństwie do znanego sposobu zaprezentowanego np. w publikacji (v), gdzie możliwe jest tylko wytwarzanie bardzo krótkich fragmentów ścieżek, które należałoby ze sobą łączyć (co w przypadku struktur mikrometrowych stanowi ogromne wyzwanie) w celu utworzenia dłuższej ścieżki koralikowej na powierzchni substratu; a to z kolei wiązałoby się ze zwielokrotnieniem etapów wytwarzania ścieżki. Dodatkowo należy zauważyć, że tworzenie struktur koralikowych (tj. ich wyciąganie z cieczy przed późniejszym ewentualnym układaniem na powierzchni substratu) sposobem zaprezentowanym w pozycji literaturowej (v) odbywa się z prędkością mniejszą niż $10\text{ }\mu\text{m/s}$ dla cząstek o rozmiarze kilkudziesięciu μm . W przeciwnym razie, gdy zwiększy się tempo formowania (czyli wyciągania cząstek z zawieszonych) struktury koralikowej, taka struktura jest niestabilna i tym samym niemożliwe jest jej układanie na powierzchni substratu. W sposobie według wynalazku formowanie struktur koralikowych z ich symultanicznym układaniem na powierzchni substratu tworząc ścieżki koralikowe odbywa się w jednym kroku, a nie w czterech krokach (wyciąganie, ucinanie, przesuwanie, nakładanie) jak w przypadku sposobu według publikacji (v), a czas formowania struktury koralikowej jest ponad 100x krótszy niż ten który byłby potrzebny do utworzenia ścieżki koralikowej (de facto o ograniczonej długości) według sposobu zaprezentowanego w publikacji (v). Podkreślić należy jeszcze raz, że poza szybkością wytwarzania ścieżki, istotne jest to, że sposób według wynalazku pozwala na wytwarzanie ścieżki w sposób ciągły, co oznacza brak ograniczenia długości takiej ścieżki, a także na zmianę wzoru ścieżki bez konieczności dokonywania zmian w procesie jej wytwarzania, tak jak ma to miejsce w znanych metodach, np. w metodach należących do metod druku z formą (np. metod litograficznych czy sitodruku). W zestawieniu ze znanym sposobem przedstawionym w publikacji (v), sposób według wynalazku zapewnia kontrolowane przerwanie układania ścieżki koralikowej na powierzchni substratu poprzez wyłączanie napięcia elektrycznego, podczas gdy w sposobie zaprezentowanym w publikacji (v) wytwarzana ścieżka koralikowa musi mieć taką długość jaką ma wyciągnięta z zawieszonych struktura koralikowa.

Sposób według niniejszego wynalazku umożliwia także formowanie ścieżki koralikowej, która połączy się lub przetnie z istniejącą już na powierzchni substratu ścieżką/ścieżkami koralikowymi, tworząc tym samym bardziej złożone wzory na powierzchni substratu.

Ważną zaletą zaproponowanego przez twórców sposobu jest także to, że mikrokapilara nie porusza się po powierzchni substratu, co mogłoby spowodować zarówno mechaniczne uszkodzenie powierzchni substratu jaki i samej mikrokapilary.

Podsumowując korzystne skutki techniczne niniejszego wynalazku, twórcy wynalazku opracowali nowy sposób wytwarzania ścieżek koralikowych na powierzchni substratu, który posiada następujące cechy: (I) zapewnia wytworzenie struktury koralikowej z cząstek ułożonych jedna za drugą i umożliwia układanie cząstek struktury koralikowej na powierzchni w postaci zarówno liniowych jak i innych, dowolnych, bardziej złożonych, nieliniowych wzorów; (II) umożliwia pracę w trybie ciągłym tworząc ścieżki koralikowe o dowolnej długości; (III) wytwarzanie ścieżek odbywa się tylko w jednym kroku, tj. formowanie struktur koralikowych i ich układanie na powierzchni substratu odbywa się symultanicznie; (IV) pozwala na wykorzystanie cząstek o szerokim zakresie ich rozmiaru i materiału, z którego są wykonane, przy czym cząstki tworzące ścieżkę koralikową nie muszą być uprzednio przygotowane (sfunkcjonalizowane), tj. wytworzona ścieżka jest utrzymywana nawet po wyłączeniu zewnętrznego pola elektrycznego, poprzez automatycznie wytworzone w trakcie układania tak zwane mostki kapilarne; (V) wytworzone ścieżki znajdują się poza środowiskiem cieczy, przy czym sposób nie wyklucza możliwości wytwarzania ścieżki koralikowej na powierzchni substratu zanurzonego w całości lub w części w cieczy niemieszalnej z cieczą zawiesiny; (VI) umożliwia wytwarzanie ścieżek na powierzchni zarówno gładkiej, falistej, jak i wygiętej, czy na powierzchni z uskokami lub ze szczelinami, a także pozwala na wykorzystanie substratów, których powierzchnia wykonana jest z materiałów zarówno nieprzewodzących, jak i półprzewodnikowych, i które są sztywne bądź elastyczne, o dowolnych właściwościach optycznych (np. przezroczyste, nieprzezroczyste), a także umożliwia formowanie mikrościeżek koralikowych na powierzchniach chłonnących ciecz; (VII) pozwala na wytwarzanie ścieżek koralikowych na powierzchni substratu zachowujących swoje właściwości bez ciągłego dostarczania dodatkowej energii z zewnątrz, tj. po wyłączeniu pola elektrycznego służącego pierwotnie do ich wytworzenia; (VIII) umożliwia efektywne wykorzystanie cząstek, tj. wszystkie cząstki umieszczone na substracie spożytkowane są do wytworzenia ścieżki, oraz (IX) zapewnia czystość powierzchni substratu, tj. w obszarach poza wytworzonymi ścieżkami nie znajduje się materiał użyty do ich wytworzenia (cząstki, ciecz), (X) jest łatwo skalowalny, tj. można jednocześnie używać wielu mikrokapilar stanowiących elektrody przesuwające się w odpowiedni bezkolizyjny sposób nad powierzchnią substratu, co pozwala nie tylko na jednoczesne formowanie ścieżek koralikowych w dużych ilościach, ale także ścieżek o różnych rozmiarach i właściwościach oraz tworzących różne wzory na powierzchni substratu, w tym również łączące się i przecinające z istniejącymi już ścieżkami.

Ścieżki koralikowe wytworzone sposobem według niniejszego wynalazku mogą być wykorzystane do elektro-magnetycznego transportu energii; wytwarzania przewodników ziarnistych, biologicznych lub chemicznych sensorów, biomedycznego oznaczania lub w innych zastosowaniach, w których wykorzystuje się anizotropię (jednokierunkowość) danej właściwości fizycznej, np. w materiałach fotonicznych czy materiałach optomechanicznych. Liniowe ścieżki wytworzone z cząstek koloidalnych mogą mieć także zastosowanie do wytwarzania diod emitujących światło (ang. single-nanowire LED), tranzystorów, czy sztucznych wici. Ścieżki wytworzone z cząstek materii miękkiej, np. mikrożelowych cząstek, mogą być wykorzystane do wytwarzania tkanek biologicznych. Ścieżki mogą być także wykorzystane do regeneracji uszkodzonych ścieżek na powierzchni substratu.

Niniejszy wynalazek zostanie poniżej zilustrowany za pomocą przykładów realizacji i figur, które nie mają jednak w jakikolwiek sposób ograniczyć zakresu ochrony jak zdefiniowano w zastrzeżeniach patentowych.

Krótki opis figur

Figura 1 (a-e) przedstawia schematycznie etapy sposobu wytwarzania ścieżki koralikowej na powierzchni substratu, odpowiednio w chwilach od t_0 do t_4 .

Figura 2 (a-j) przedstawia za pomocą zdjęć etapy sposobu wytwarzania ścieżki koralikowej na powierzchni substratu według dwóch realizacji niniejszego wynalazku, w których wykorzystano różne wielkości cząstek, oraz pokazano dwa różne sposoby przemieszczania się mikrokapilary względem substratu, według Przykładów 1 i 2.

Figura 3 (a-b) przedstawia za pomocą zdjęć szybkość wytwarzania ścieżki koralikowej na powierzchni substratu według jednej realizacji niniejszego wynalazku, według Przykładu 3.

Figura 4 (a-d) przedstawia zdjęcia wytworzonych liniowych ścieżek koralikowych z cząstek stali nierdzewnej o różnym średnim rozmiarze, odpowiednio (a) 25 μm , (b) 45 μm , (c) 100 μm i (d) 200 μm , według Przykładu 4.

Figura 5 (a-c) przedstawia za pomocą zdjęć etapy sposobu wytwarzania nieliniowej ścieżki koralikowej na powierzchni substratu w kształcie litery 'C' według jednej realizacji niniejszego wynalazku, odpowiednio w chwilach $t=2$ s, $t=5$ s, $t=7$ s. Figura 5 (d-f) przedstawia zdjęcia mikroskopowe wykonane z góry w kierunku substratu ilustrujące wytworzone nieliniowe ścieżki koralikowe o kształtach, odpowiednio (d) litery 'C', (e) sinusoidy, oraz (f) fali prostokątnej, według Przykładu 5.

Figura 6 (a-f) przedstawia wytworzone według jednej realizacji niniejszego wynalazku liniowe ścieżki koralikowe na różnych kształtach powierzchni: (a) powierzchnia gładka, (b) powierzchnia falista, (c, d) powierzchnie z uskokami, (e) powierzchnia ze szczelinami, oraz (f) powierzchnia wygięta, według Przykładu 6.

Figura 7 (a-e) przedstawia wytworzone według jednej realizacji niniejszego wynalazku ścieżki koralikowe na różnych substratach wykonanych z różnych materiałów: (a) elastyczna folia polimerowa, (b) krystaliczny wafel krzemowy, (c) tkanina bawełniana, oraz (d, e) papier celulozowy, według Przykładu 7. Zdjęcia (d) i (e) zostały wykonane odpowiednio po 1 min i po 5 min po uformowaniu ścieżki koralikowej na powierzchni papieru i ilustrują pochłanianie cieczy przez substrat.

Figura 8 (a-b) przedstawia zdjęcia z mikroskopu cyfrowego wykonane w trakcie wytwarzania ścieżek koralikowych z cząstek typu rdzeń-powłoka o dwóch różnych średnich rozmiarach cząstek, odpowiednio (a) $15\text{ }\mu\text{m}$ i (b) $100\text{ }\mu\text{m}$, według Przykładu 8.

Figura 9 (a-e) przedstawia zdjęcie (a) wytworzonej liniowej ścieżki koralikowej ze zmodyfikowanych cząstek polistyrenowych o średnim rozmiarze $40\text{ }\mu\text{m}$ oraz (b-e) cztery zdjęcia ilustrujące proces spiekania wytworzonej ścieżki koralikowej, według Przykładu 9.

Figura 10 (a-b) przedstawia zdjęcia wytworzonych ścieżek koralikowych wykonanych (a) z cząstek miedzianych oraz cząstek stali nierdzewnej o średnich rozmiarach, odpowiednio $25\text{ }\mu\text{m}$ i $100\text{ }\mu\text{m}$ oraz (b) z cząstek miedzianych oraz cząstek stali nierdzewnej o średnich rozmiarach, odpowiednio $1\text{ }\mu\text{m}$ i $45\text{ }\mu\text{m}$, według Przykładu 10.

Figura 11 (a-b) przedstawia zdjęcia SEM, które pokazują w dużym powiększeniu wytworzone ścieżki koralikowe z cząstek o wielkości $\sim 50\text{ }\mu\text{m}$, przy czym cząstki tworzyły zawieszinę (a) z olejem silikonowym, (b) z ciekłą parafiną, według Przykładów 11 i 12.

Figura 12 (a-c) przedstawia wzmocnioną mechanicznie strukturę koralikową zobrazowaną przy pomocy (a-b) mikroskopu cyfrowego oraz (c) mikroskopu elektronowego. Zdjęcie SEM w dużym powiększeniu pokazuje trwałe połączenie między cząstkami po spieczeniu struktury koralikowej, według Przykładu 13.

Figura 13 (a-c) przedstawia za pomocą zdjęć etapy sposobu wytwarzania ścieżki koralikowej na powierzchni substratu według jednej realizacji niniejszego wynalazku, w której wykorzystano niesferyczne mikrocząstki, według Przykładu 14.

Figura 14 (a-b) przedstawia za pomocą zdjęć wykonanych z różnej perspektywy dwie skrzyżowane ścieżki koralikowe, według Przykładu 15.

Figura 15 (a-c) przedstawia (a-b) schematycznie dwa sposoby przemieszczania mikrokapilar oraz (c) zdjęcie w perspektywie przykładowej realizacji wytworzenia ścieżek koralikowych ułożonych równolegle względem siebie z zastosowaniem grupy mikrokapilar, według Przykładu 16.

Figura 16 (a-b) przedstawia schematycznie wytwarzanie ścieżek koralikowych w środowisku cieczy.

Figura 17 przedstawia za pomocą zdjęcia wytworzoną ścieżkę koralikową łączącą dwie miedziane elektrody, według Przykładu 17.

Figura 18 (a-b) przedstawia schematyczną reprezentację systemu do wytwarzania ścieżek koralikowych według jednego przykładu realizacji (Przykład 18).

Zdjęcia prezentowane na Fig. 2 (a-j), Fig. 3 (a-b), Fig. 5 (a-c), Fig. 6 (a-d), Fig. 8 (a-b), Fig. 13 (a-c) oraz Fig. 14 (b) zostały wykonane pod kątem około 20° względem powierzchni substratu (niejako rzut boczny), stąd też na tych zdjęciach widoczne jest lustrzane odbicie cząstek od powierzchni substratu. Natomiast zdjęcia na Fig. 4 (a-d), Fig. 5 (d-f), Fig. 7 (a-e), Fig. 9 (a), Fig. 10, Fig. 11 (a-b), Fig. 12 (a-c), Fig. 14 (a), oraz Fig. 17 zostały wykonane z góry, tj. prostopadle do powierzchni substratu.

P r z y k ł a d y

Nieograniczający przykład realizacji niniejszego wynalazku został przedstawiony schematycznie na Fig. 1 (a-e), gdzie w chwili t_0 mikrokapilara z utworzonym meniskiem z zawiesziny cząstek umiejscowiona jest nad powierzchnią substratu. W chwili t_1 (Fig. 1 (b)) do mikrokapilary przykładane jest napięcie elektryczne i następuje proces formowania struktury koralikowej, która tworzy się od menisku zawiesziny w kierunku powierzchni substratu. W tym procesie, cząstki najpierw deformują menisk zawiesziny, co

zaprezentowane jest na Fig. 1 (b), po czym za pierwszą cząstką opuszczającą menisk zawiesiny wyciągane są kolejne formując w ten sposób strukturę przypominającą koraliki z cząstek (struktura koralikowa). Wspomniana struktura koralikowa dociera do powierzchni substratu i jest zorientowana w przybliżeniu prostopadle do niej (Fig. 1 (c)). W następnym etapie przemieszcza się mikrokapilarę względem substratu (lub substrat względem mikrokapilary), co skutkuje układaniem po kolei cząstek struktury koralikowej będących najbliżej powierzchni substratu, a jednocześnie wyciągnięciem następnych cząstek (po kolei) poza zawiesinę, które tę strukturę cząstek niejako odbudowują od strony menisku zawiesiny, umożliwiając układanie cząstek uformowanej struktury koralikowej na powierzchni substratu w sposób ciągły. Figura 1 (d) oraz Fig. 1 (e) przedstawiają kolejne kroki układania struktury koralikowej na powierzchni substratu, w chwili t_3 oraz t_4 , gdzie przemieszczenie mikrokapilary nad powierzchnią substratu oznaczono strzałką. Napięcie elektryczne dostarczane jest przez cały czas układania struktury na powierzchni. Po wytworzeniu ścieżki wedługżądanego wzoru odłącza się napięcie elektryczne i ewentualnie przemieszcza się mikrokapilarę w nowe miejsce w celu wytworzenia nowej, kolejnej ścieżki koralikowej.

Przykład 1

W niniejszym przykładzie do wytworzenia zawiesiny cząstek zastosowano olej silikonowy (Rhodorsil Oils 47, zakupiony w firmie WVR, numer katalogowy 83851.290, o lepkości ~ 350 mPa·s, właściwym przewodnictwie elektrycznym $\sim 10^{-11}$ S/m i gęstości $\sim 0,97$ g/cm³; wielkości mierzone w temperaturze 25°C) oraz elektrycznie przewodzące cząstki wykonane ze stali nierdzewnej (zakupione w firmie Cospheric, USA) o średnim rozmiarze ~ 45 μ m i gęstości $\sim 7,8$ g/cm³. Koncentracja cząstek wynosiła $\sim 50\%$ objętościowo. Zawiesina doprowadzona została ze zbiornika (strzykawki, BD Discardit, 5 ml) do przewodzącej mikrokapilary (komercyjnie dostępnej igły ze stali nierdzewnej o średnicy zewnętrznej 0,6 mm, TERUMO) za pomocą wężyka polimerowego. Mikrokapilara stanowiła zarazem elektrodę. Dostarczanie zawiesiny do mikrokapilary odbywało się poprzez układ dozujący zawiesinę (pompa strzykawkowa, neMESYS, firmy CETONI) sterowany poprzez układ sprzężenia zwrotnego, tj. układ optyczny (mikroskop cyfrowy, Dino-lite AM7315) połączony z komputerem (DELL Latitude E 7470), który po rozpoznaniu i analizie obrazu (tj. obecności i kształtu menisku zawiesiny na wylotowym końcu mikrokapilary) za pomocą komercyjnie dostępnego programu komputerowego (MATLAB, Image Processing Toolbox) wysyłał informację zwrotną do układu dozującego zawiesinę. Zawiesina doprowadzona do mikrokapilary z jednej strony tworzyła menisk wypukły na drugim (wylotowym) jej końcu. Ta właśnie strona mikrokapilary została doprowadzona tuż nad powierzchnię substratu (Fig. 2 (a)), na którą docelowo układana była struktura cząstek tworząca ścieżkę koralikową. Odległość menisku zawiesiny od powierzchni substratu wynosiła około 300 μ m, czyli około 7-krotność rozmiaru cząstki. Sygnał napięcia elektrycznego doprowadzony został do mikrokapilary poprzez przylutowany do niej przewód podłączony z drugiej strony do źródła zmiennego pola elektrycznego (wzmacniacza napięcia, Ultravolt HVA, model 5HVA24-BP1). W niniejszym przykładzie użyto napięcia o sygnale kwadratowym, o częstotliwości 1 kHz, oraz średniej wartości napięcia (V_{rms}) 500 V. Takie napięcie skutkowało najpierw zdeformowaniem menisku zawiesiny (Fig. 2 (b)), a następnie uformowaniem struktury koralikowej pomiędzy meniskiem a powierzchnią substratu (Fig. 2 (c)). Proces formowania takiej struktury trwał krócej niż 0,5 sekundy. W następnym etapie przemieszczano mikrokapilarę względem substratu (ze średnią prędkością $\sim 0,25$ mm/s), co skutkowało układaniem po kolei cząstek uformowanej struktury koralikowej będących najbliżej powierzchni substratu, a jednocześnie wyciągnięciem następnych cząstek (po kolei) poza zawiesinę, które tę strukturę cząstek niejako odbudowywały od strony menisku zawiesiny, umożliwiając układanie cząstek uformowanej struktury koralikowej na powierzchni substratu w sposób ciągły. Figura 2 (d) i Fig. 2 (e) przedstawiają kolejne kroki układania struktury koralikowej na powierzchni substratu, w chwilach $t=5$ s oraz $t=10$ s, gdzie przemieszczenie mikrokapilary nad powierzchnią substratu (w lewo) oznaczono strzałką. Napięcie elektryczne dostarczano przez cały czas formowania struktury koralikowej i jej układania na powierzchni substratu do wytworzenia ścieżki koralikowej. Po wytworzeniu ścieżki wedługżądanego wzoru odłączono napięcie elektryczne i przesunięto mikrokapilarę w kolejne miejsce, aby rozpocząć wytwarzanie kolejnej ścieżki. Jako substratu użyto mikroskopowego szkiełka podstawowego wykonanego ze szkła sodowo-wapniowego.

Przykład 2

W niniejszym przykładzie do wytworzenia zawiesiny cząstek zastosowano olej rycynowy (zakupiony w firmie Sigma-Aldrich, numer katalogowy: 83912, o lepkości ~ 700 mPa·s, właściwym przewodnictwie elektrycznym $\sim 10^{-10}$ S/m i gęstości $\sim 0,96$ g/cm³; wielkości mierzone w temperaturze 25°C) oraz elektrycznie przewodzące cząstki wykonane ze stali nierdzewnej (zakupione w firmie Cospheric, USA)

o średnim rozmiarze $\sim 100 \mu\text{m}$ i gęstości $\sim 7,8 \text{ g/cm}^3$. Koncentracja cząstek wynosiła $\sim 40\%$ objętościowo. Zawiesina doprowadzona została ze zbiornika (strzykawki, BD Discardit, 5 ml) do przewodzącej mikrokapilary (komercyjnie dostępnej igły ze stali nierdzewnej o średnicy zewnętrznej $0,9 \text{ mm}$, TERUMO) za pomocą wężyka polimerowego. Mikrokapilara stanowiła zarazem elektrodę. Dostarczanie zawiesiny do mikrokapilary odbywało się w identyczny sposób jak w Przykładzie 1. Zawiesina doprowadzona do mikrokapilary z jednej strony tworzyła menisk wypukły na drugim (wylotowym) jej końcu. Ta właśnie strona mikrokapilary została doprowadzona tuż nad powierzchnię substratu (Fig. 2 (f)), na której docelowo układana była struktura cząstek tworząca ścieżkę koralikową. Odległość menisku zawiesiny od powierzchni substratu wynosiła około $500 \mu\text{m}$, czyli około 5-krotność rozmiaru cząstki. Sygnał napięcia elektrycznego doprowadzony został do mikrokapilary poprzez przylutowany do niej przewód podłączony z drugiej strony do źródła zmiennego pola elektrycznego (wzmacniacza napięcia, Ultravolt HVA, model 5HVA24-BP1). W niniejszym przykładzie użyto napięcia o sygnale kwadratowym, o częstotliwości 1 kHz , oraz średniej wartości napięcia (V_{rms}) 500 V . Podobnie jak w Przykładzie 1, takie napięcie skutkowało najpierw zdeformowaniem menisku zawiesiny (Fig. 2 (g)), a następnie uformowaniem struktury koralikowej pomiędzy meniskiem a powierzchnią substratu (Fig. 2 (h)). Proces formowania takiej struktury trwał krócej niż $0,1 \text{ sekundy}$. W następnym etapie przemieszczano substrat względem mikrokapilary (ze średnią prędkością $\sim 1 \text{ mm/s}$), co skutkowało układaniem po kolei cząstek uformowanej struktury koralikowej będących najbliżej powierzchni substratu, a jednocześnie wyciągnięciem następnych cząstek (po kolei) poza zawiesinę, które tę strukturę cząstek niejako odbudowywały od strony menisku zawiesiny, umożliwiając układanie cząstek uformowanej struktury koralikowej na powierzchni substratu w sposób ciągły. Figura 2 (i) i Fig. 2 (j) przedstawiają kolejne kroki układania struktury koralikowej na powierzchni substratu, w chwilach $t=2 \text{ s}$ oraz $t=2,1 \text{ s}$, gdzie przemieszczenie substratu w prawo oznaczono strzałką. Napięcie elektryczne dostarczano przez cały czas formowania struktury koralikowej i jej układania na powierzchni substratu do wytworzenia ścieżki koralikowej. Po wytworzeniu ścieżki według żadanego wzoru odłączono napięcie elektryczne i przesunięto mikrokapilarę w kolejne miejsce, aby rozpocząć wytwarzanie kolejnej ścieżki. Jako substratu użyto mikroskopowego szkiełka podstawowego wykonanego ze szkła sodowo-wapniowego.

Przykład 3

W niniejszym przykładzie ścieżkę koralikową wytworzono w ten sam sposób i przy użyciu tych samych materiałów co w Przykładzie 1, z tą różnicą, że przemieszczanie mikrokapilary względem substratu w trakcie układania struktury koralikowej na powierzchni substratu odbywało się ze średnią prędkością 5 mm/s (czyli ponad $20 \times$ szybciej niż w Przykładzie 1), co ilustruje Fig. 3 (a) i Fig. 3 (b). Przykład ten demonstruje wydajność metody, w sensie szybkości formowania ścieżek koralikowych.

Przykład 4

W niniejszym przykładzie do wytworzenia zawiesiny cząstek zastosowano olej silikonowy (Rhodorsil Oils 47, zakupiony w firmie WVR, numer katalogowy 6678.1000, o lepkości $\sim 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, właściwym przewodnictwie elektrycznym $\sim 10^{-11} \text{ S/m}$ i gęstości $\sim 0,96 \text{ g/cm}^3$; wielkości mierzone w temperaturze 25°C) oraz elektrycznie przewodzące cząstki wykonane ze stali nierdzewnej (zakupione w firmie Cosphe-ric, USA). W każdym z czterech eksperymentów przeprowadzonych w ramach niniejszego Przykładu zastosowano cząstki o innym średnim rozmiarze, tj. $25 \mu\text{m}$, $45 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$ oraz $200 \mu\text{m}$. Gęstość cząstek wynosiła $\sim 7,8 \text{ g/cm}^3$. Zawiesina doprowadzona została ze zbiornika (strzykawki, BD Discardit, 5 ml) do przewodzącej mikrokapilary (komercyjnie dostępnej igły ze stali nierdzewnej o średnicy zewnętrznej $0,9 \text{ mm}$, TERUMO) za pomocą wężyka polimerowego. Mikrokapilara stanowiła zarazem elektrodę. Dostarczanie zawiesiny do mikrokapilary, jej ułożenie i przemieszczanie względem substratu odbywało się w identyczny sposób jak w Przykładzie 1. Podobnie jak w Przykładach 1–3, do uformowania struktur koralikowych użyto zmiennego napięcia elektrycznego o wartości średniej 500 V , częstotliwości 1 kHz , o kształcie kwadratowym. Figura 4 (a–d) przedstawia zdjęcia czterech wytworzonych ścieżek koralikowych w kształcie linii, wykonanych z cząstek o średnim rozmiarze odpowiednio (a–d) $25 \mu\text{m}$, $45 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$ oraz $200 \mu\text{m}$. Jako substratu użyto mikroskopowego szkiełka podstawowego wykonanego ze szkła sodowo-wapniowego.

Przykład 5

W niniejszym przykładzie wytworzono nieliniowe ścieżki koralikowe poprzez odpowiednie przemieszczanie mikrokapilary względem substratu. Na Fig. 5 (a–c) pokazano zdjęcia z eksperymentu, w którym mikrokapilarę przemieszczano początkowo z prawej do lewej strony (Fig. 5 (a), kierunek oznaczony jest strzałką), następnie przemieszczano mikrokapilarę w kierunku do kamery, co oznaczono odpowiednim symbolem na Fig. 5 (b), po czym zmieniono kierunek przemieszczania mikrokapilary, tym razem

z lewej do prawej strony, co zademonstrowane jest na Fig. 5 (c). Efektem takiego przemieszczania się mikrokapilary jest wytworzenie ścieżki koralikowej w kształcie litery „C”, co pokazano na zdjęciu mikroskopowym wykonanym z góry i zaprezentowanym na Fig. 5 (d). W kolejnych eksperymentach przeprowadzonych w ramach niniejszego przykładu realizacji wynalazku, przemieszczano mikrokapilarę wzdłuż i w szerz substratu. Fig. 5 (e) pokazuje zdjęcie z eksperymentu, w którym mikrokapilara przemieszczała się tworząc wzór sinusoidalny, podczas gdy Fig. 5 (f) pokazuje zdjęcie z eksperymentu, w którym mikrokapilara przemieszczała się tworząc wzór w postaci fali prostokątnej. Ścieżki koralikowe zaprezentowane na Fig. 5 (d-f) wytworzone zostały przy użyciu zawiesiny oleju rycynowego (zakupiony w firmie Sigma- Aldrich, numer katalogowy: 83912) i cząstek ze stali nierdzewnej o średnim rozmiarze $50\text{ }\mu\text{m}$ i gęstości $\sim 7,8\text{ g/cm}^3$ (zakupione w firmie Cospheric, USA). Zawiesina doprowadzona została ze zbiornika (strzykawki, BD Discardit, 5 ml) do przewodzącej mikrokapilary (komercyjnie dostępnej igły ze stali nierdzewnej o średnicy zewnętrznej $0,9\text{ mm}$, TERUMO) za pomocą wężyka polimerowego. Mikrokapilara stanowiła zarazem elektrodę. Dostarczanie zawiesiny do mikrokapilary odbywało się w identyczny sposób jak w Przykładzie 1. Do wytwarzania ścieżek koralikowych użyto zmiennego napięcia elektrycznego o wartości średniej 750 V , częstotliwości 5 kHz , o kształcie kwadratowym. Przeszczanie się mikrokapilary względem substratu odbywało się ze średnimi prędkościami $\sim 0,2\text{ mm/s}$, $\sim 1\text{ mm/s}$, oraz $\sim 0,4\text{ mm/s}$, odpowiednio dla wytworzonej ścieżki w kształcie litery ‘C’, wzoru sinusoidalnego, oraz fali prostokątnej. Jako substratu użyto mikroskopowego szkiełka podstawowego wykonanego ze szkła sodowo-wapniowego.

Przykład 6

W niniejszym przykładzie wytworzono ścieżki koralikowe na różnych powierzchniach substratu. Zdjęcie z eksperymentu przedstawione na Fig. 6 (a) prezentuje ścieżkę koralikową wytworzoną na gładkiej jak szkło powierzchni. Na Fig. 6 (b) przedstawiono liniową ścieżkę koralikową utworzoną na powierzchni falistej. Zastosowano substrat z wysokością fali w przybliżeniu równą rozmiarowi cząstek, a odstęp między falami przekraczały znacznie (powyżej $10\times$) rozmiar tych cząstek. Na Fig. 6 (c-d) przedstawiono liniową ścieżkę koralikową wytworzoną na powierzchniach z uskokami, o wysokości do pięciu rozmiarów cząstek. Na Fig. 6 (e) przedstawiono liniową ścieżkę koralikową wytworzoną na powierzchni ze szczelinami, których odległość wynosiła około $10\times$ rozmiar cząstki. Na Fig. 6 (f) przedstawiono liniową ścieżkę koralikową wytworzoną na wygiętym substracie. W niniejszym przykładzie ścieżki koralikowe były wytwarzane w ten sam sposób i przy użyciu tych samych materiałów co w Przykładzie 1, z tą różnicą, że w trakcie układania struktur koralikowych na powierzchni substratu mikrokapilarę przemieszczano nie tylko wzdłuż substratu, ale również unoszono ją i obniżano w celu zachowania jednakowej odległości menisku zawiesiny od tego substratu, tj. ok. $300\text{ }\mu\text{m}$. Jako substratu użyto: (a) mikroskopowego szkiełka podstawowego wykonanego ze szkła sodowo-wapniowego, (b) folii polimerowej z tworzywa PVC, (c) mikroskopowego szkiełka podstawowego wykonanego ze szkła sodowo-wapniowego z przyklejoną po lewej stronie elektryczną taśmą izolacyjną, (d) mikroskopowego szkiełka podstawowego wykonanego ze szkła sodowo-wapniowego z przymocowanym kawałkiem plasteliny; (e, f) plastycznego polimeru.

Przykład 7

W niniejszym przykładzie wytworzono ścieżki koralikowe na substratach wykonanych z różnych materiałów. Na Fig. 7 (a-e) przedstawiono wytworzone ścieżki koralikowe, odpowiednio na (a) elastycznej folii polimerowej z tworzywa PVC (polichlorek winylu), (b) krystalicznym waflu krzemowym typu n o przewodnictwie około $4,5\text{ S/cm}$ z firmy Sigerwafer, (c) tkaninie bawełnianej oraz (d-e) papierze celulozowym o gramaturze 200 g/m^2 . Zdjęcia przedstawione na Fig. 7 (d i e) zostały wykonane odpowiednio po 1 min i po 5 min po uformowaniu ścieżki koralikowej na powierzchni papieru i dowodzą pochłaniania cieczy przez substrat. Ścieżki koralikowe były wytwarzane w ten sam sposób i przy użyciu tych samych materiałów co w Przykładzie 1, z tą różnicą, że przemieszczano mikrokapilarę względem substratu ze średnią prędkością $\sim 1\text{ cm/s}$, oraz wykorzystano cząstki o średnim rozmiarze $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$.

Przykład 8

W niniejszym przykładzie ścieżki koralikowe zostały wytworzone w ten sam sposób i przy użyciu tych samych materiałów co w Przykładzie 1, z tą różnicą, że zamiast cząstek stali nierdzewnej zastosowano cząstki wykonane ze szklanych mikrosfer pokrytych cienką ($\sim 100\text{ nm}$) warstwą srebra. W każdym z dwóch eksperymentów przeprowadzonych w ramach niniejszego przykładu, użyto cząstek o innym średnim rozmiarze, tj. $\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ oraz $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$. Gęstość cząstek wynosiła $\sim 2,5\text{ g/cm}^3$. Cząstki były elektrycznie przewodzące, i zostały zakupione w firmie Cospheric, USA. Zdjęcia z mikroskopu cyfrowego wykonane w trakcie wytwarzania ścieżek koralikowych na substracie ze szkła sodowo-wapniowego pokazane są na Fig. 8 (a-b).

Przykład 9

W niniejszym przykładzie do wytworzenia zawiesiny cząstek zastosowano olej rycynowy (zakupiony w firmie Sigma-Aldrich, numer katalogowy: 83912) z dodatkiem rozpuszczonej soli nieorganicznej w stosunku 50 mg na 100 ml (TBAB, zakupionej w firmie Sigma-Aldrich, numer katalogowy: 193119) powodującej zwiększenie właściwego przewodnictwa elektrycznego oleju z około 10^{-10} S/m do około 10^{-8} S/m. Jako cząstek użyto zmodyfikowanych cząstek polistyrenowych o średnim rozmiarze 40 μm . Cząstki, które posłużyły do modyfikacji zostały zakupione w firmie Microbeads, Norwegia. Modyfikację chemiczną przeprowadzono według receptury opisanej w pracy naukowej A Mikkelsen et al., Electric field-driven assembly of sulfonated polystyrene microspheres, Materials 10(4), 329 (2017), gdzie cząstki sulfonowano przez 60 minut. Ich chemiczna modyfikacja skutkowała zwiększeniem właściwego przewodnictwa elektrycznego o kilka rzędów wielkości, tj. z 10^{-11} S/m do 10^{-6} S/m oraz zwiększeniem stałej dielektrycznej z około 2 do około 30. Gęstość cząstek wynosiła $\sim 1,1$ g/cm³. Dostarczanie zawiesiny do mikrokapilary odbywało się w identyczny sposób jak w Przykładzie 1. W niniejszym przykładzie użyto napięcia o sygnale kwadratowym, o częstotliwości 100 Hz, oraz średniej wartości napięcia (V_{rms}) 1000 V. W celu wytworzenia ścieżki koralikowej na substracie ze szkła sodowo-wapniowego przemieszczano mikrokapilarę względem substratu. Przesuwanie mikrokapilary odbywało się ze średnią prędkością około 0,2 mm/s. Zdjęcie wytworzonej ścieżki koralikowej przedstawiono na Fig. 9 (a). Po utworzeniu ścieżki koralikowej, rozpoczęto spiekanie cząstek tej ścieżki poprzez podgrzewanie na płycie grzewczej w temperaturze około 150°C. Na Fig. 9 (b-e) przedstawiono cztery zdjęcia ilustrujące spiekanie cząstek, wykonane kolejno przed rozpoczęciem grzania, po 5 min, 10 min oraz 12 min grzania.

Przykład 10

W niniejszym przykładzie przeprowadzono dwa eksperymenty, z których w każdym do przygotowania zawiesiny zastosowano olej rycynowy (zakupiony w firmie Sigma-Aldrich, numer katalogowy: 83912, o lepkości ~ 700 mPa·s, właściwym przewodnictwie elektrycznym $\sim 10^{-10}$ S/m i gęstości $\sim 0,96$ g/cm³; wielkości mierzone w temperaturze 25°C) oraz dwa rodzaje cząstek, tj. cząstki wykonane z różnych materiałów i o różnych średnich rozmiarach, a mianowicie cząstki miedziane (o gęstości $\sim 8,9$ g/cm³) o średnim rozmiarze ~ 25 μm i cząstki ze stali nierdzewnej (o gęstości $\sim 7,8$ g/cm³) o średnim rozmiarze ~ 100 μm (Fig. 10 (a)), a w kolejnym eksperymencie cząstki miedziane o średnim rozmiarze ~ 1 μm i cząstki ze stali nierdzewnej o średnim rozmiarze ~ 45 μm (Fig. 10 (b)). Wykorzystane w tym przykładzie cząstki zostały zakupione w firmie Cospheric, USA. Wytworzone ścieżki koralikowe charakteryzowały się tym, że cząstki większe połączone były za pomocą krótkich odcinków utworzonych z cząstek mniejszych. Każdą ścieżkę koralikową wytwarzano w ten sam sposób co w Przykładzie 2. Zdjęcia wytworzonych ścieżek koralikowych przedstawiono na Fig. 10.

Przykład 11

W niniejszym przykładzie ścieżkę koralikową wytworzono w ten sam sposób co w Przykładzie 1, z tą różnicą, że zamiast cząstek stali nierdzewnej zastosowano elektrycznie przewodzące cząstki wykonane ze szklanych sfer pokrytych cienką (~ 100 nm) warstwą srebra (zakupione w firmie Cospheric, USA), a mikrokapilarę przesuwano ze średnią prędkością $\sim 0,01$ mm/s. Średni rozmiar cząstek wynosił 55 μm , a gęstość cząstek wynosiła $\sim 1,08$ g/cm³. Zdjęcie SEM fragmentu wytworzonej ścieżki koralikowej na substracie przedstawiono na Fig. 11 (a). Na zdjęciu widoczne są mostki kapilarne pomiędzy cząstkami utworzone z oleju silikonowego.

Przykład 12

W niniejszym przykładzie ścieżkę koralikową wytworzono w ten sam sposób i przy użyciu tych samych materiałów co w Przykładzie 11, z tą różnicą, że zamiast oleju silikonowego zastosowano parafinę, która w trakcie wytwarzania ścieżek podgrzana była powyżej temperatury topnienia, tzn. powyżej 60 stopni. Niedługo po ułożeniu struktury na powierzchni substratu (po kilku sekundach) parafina tworząca mostki kapilarne pomiędzy cząstkami zastygła, utrwalała strukturę, a dodatkowo otaczając cząstki przeciwdziałała ich degradacji, np. ich utlenianiu, itp. Zdjęcie SEM fragmentu wytworzonej ścieżki na substracie przedstawiono na Fig. 11 (b).

Przykład 13

W niniejszym przykładzie ścieżkę koralikową wytworzono w ten sam sposób i przy użyciu tych samych materiałów co w Przykładzie 2. Po wytworzeniu ścieżki poddano ją procesowi spiekania. Mikroskopowe szkło podstawowe, na którym znajdowała się ścieżka koralikowa umieszczono w urządzeniu mikrofalowym o mocy 750 W i poddano spiekaniu przez 30 sekund. Spieczone cząstki ścieżki koralikowej dobrze przylegały do powierzchni substratu. Następnie przy pomocy pęsety sprawdzono czy

cząstki ścieżki zostały spieczone, poruszając delikatnie ścieżką, jak to pokazano na zdjęciach zaprezentowanych na Fig. 12 (a-b), gdzie strzałką oznaczono kierunek ruchu pęsety. Następnie przy pomocy izopropanolu usunięto pozostałości oleju tworzącego mostki kapilarne między cząstkami i przeniesiono usztywnioną w procesie spiekania strukturę koralikową na podłoże węglowe podstawki mikroskopu SEM, w celu zobrazowania utworzonych połączeń między cząstkami. Fig. 12 (c) przedstawia za pomocą zdjęć SEM wzmocnioną mechanicznie strukturę koralikową. Zdjęcie SEM w dużym powiększeniu ukazuje trwałe połączenie między cząstkami po spieczeniu struktury koralikowej.

Przykład 14

W niniejszym przykładzie do przygotowania zawiesiny cząstek zastosowano olej rycynowy (zakupiony w firmie Sigma-Aldrich, numer katalogowy: 83912) z dodatkiem rozpuszczonej soli nieorganicznej w stosunku 50 mg na 100 ml (TBAB, zakupionej w firmie Sigma-Aldrich, numer katalogowy: 193119) powodującej zwiększenie właściwego przewodnictwa elektrycznego oleju z około 10^{-10} S/m do około 10^{-8} S/m. Jako cząstek użyto elektrycznie przewodzących cząstek niesferycznych (o kształcie w przybliżeniu owalnym) wykonanych ze stali nierdzewnej, o średniej długości ~ 300 μm , oraz gęstości wynoszącej $\sim 7,8$ g/cm³ (zakupione w firmie Cospheric, USA). Zawiesina doprowadzona została ze zbiornika (strzykawki, BD Discardit, 5 ml) do przewodzącej mikrokapilary (komercyjnie dostępnej igły ze stali nierdzewnej o średnicy zewnętrznej 0,9 mm, TERUMO) za pomocą wężyka polimerowego. Mikrokapilara stanowiła zarazem elektrodę. Dostarczanie zawiesiny do mikrokapilary odbywało się w identyczny sposób jak w Przykładzie 1. W niniejszym przykładzie użyto napięcia o sygnale kwadratowym, o częstotliwości 1 kHz, oraz średniej wartości napięcia (V_{rms}) 500 V. W celu wytworzenia ścieżki koralikowej na substracie ze szkła sodowo-wapniowego przemieszczano mikrokapilarę względem substratu. Przesuwanie mikrokapilary odbywało się ze średnią prędkością około 0,5 mm/s. Fig. 13 (a-c) przedstawia za pomocą zdjęć etapy sposobu wytwarzania takiej ścieżki, przy czym na Fig. 13 (c) przedstawiono fragment wytworzonej ścieżki koralikowej po wyłączeniu napięcia elektrycznego.

Przykład 15

W niniejszym przykładzie do przygotowania zawiesiny cząstek zastosowano olej rycynowy (zakupiony w firmie Sigma-Aldrich, numer katalogowy: 83912) z dodatkiem rozpuszczonej soli nieorganicznej w stosunku 50 mg na 100 ml (TBAB, zakupionej w firmie Sigma-Aldrich, numer katalogowy: 193119) powodującej zwiększenie właściwego przewodnictwa elektrycznego oleju z około 10^{-10} S/m do około 10^{-8} S/m. Jako cząstek użyto elektrycznie przewodzących cząstek sferycznych wykonanych ze stali nierdzewnej, o średnim rozmiarze ~ 100 μm , oraz gęstości wynoszącej $\sim 7,8$ g/cm³ (zakupione w firmie Cospheric, USA). Zawiesina doprowadzona została ze zbiornika (strzykawki, BD Discardit, 5 ml) do przewodzącej mikrokapilary (komercyjnie dostępnej igły ze stali nierdzewnej o średnicy zewnętrznej 0,9 mm, TERUMO) za pomocą wężyka polimerowego. Mikrokapilara stanowiła zarazem elektrodę. Dostarczanie zawiesiny do mikrokapilary odbywało się w identyczny sposób jak w Przykładzie 1. W niniejszym przykładzie użyto napięcia o sygnale kwadratowym, o częstotliwości 1 kHz, oraz średniej wartości napięcia (V_{rms}) 1000 V do uformowania struktury koralikowej, a następnie 500 V podczas tworzenia ścieżki koralikowej ze średnią prędkością 0,5 mm/s. Po wytworzeniu jednej ścieżki o liniowym wzorze, odłączono napięcie, przeniesiono mikrokapilarę w inne miejsce i rozpoczęto formowanie drugiej ścieżki koralikowej, która przecięła pierwszą ścieżkę. Zdjęcia wytworzonych ścieżek koralikowych wykonane z różnym przybliżeniem i z dwóch różnych perspektyw przedstawiono na Fig. 14 (a) i (b). Jako substratu użyto wafla krzemowego typu n o przewodnictwie ok 4,5 S/cm zakupionego w firmie Sigerwafer.

Przykład 16

W niniejszym przykładzie wykorzystano pięć mikrokapilar zamocowanych na jednym ramieniu układu przesuwu, co umożliwiała ich jednoczesne przesuwanie. Mikrokapilary połączono za pomocą wężyków mikroprzepływowych z jednym zbiornikiem na zawiesinę i zastosowano jedną pompę strzykawkową w celu doprowadzenia zawiesiny do mikrokapilar. Po utworzeniu menisków zawiesiny na każdej z mikrokapilar rozpoczęto formowanie struktury koralikowej pod każdą z mikrokapilar poprzez włączenie napięcia (500 V, 1 kHz). Następnie utrzymując te same parametry napięcia rozpoczęto jednoczesne przesuwanie mikrokapilar ze średnią prędkością około 0,1 mm/s. Po utworzeniu ścieżek długości około 1 cm każda, odłączono napięcie i oddalono mikrokapilary od podłoża. Zdjęcie wytworzonych ścieżek koralikowych wykonane z perspektywy przedstawiono na Fig. 15 (c). W niniejszym przykładzie do przygotowania zawiesiny cząstek zastosowano olej rycynowy (zakupiony w firmie Sigma-Aldrich, numer katalogowy: 83912) z dodatkiem rozpuszczonej soli nieorganicznej w stosunku 50 mg na 100 ml

(TBAB, zakupionej w firmie Sigma-Aldrich, numer katalogowy: 193119). Jako cząstek użyto elektrycznie przewodzących cząstek sferycznych wykonanych ze stali nierdzewnej, o średnim rozmiarze $\sim 45 \mu\text{m}$, oraz gęstości wynoszącej $\sim 7,8 \text{ g/cm}^3$ (zakupione w firmie Cospheric, USA).

Przykład 17

W niniejszym przykładzie do przygotowania zawiesiny cząstek zastosowano olej rycynowy (zakupiony w firmie Sigma-Aldrich, numer katalogowy: 83912) z dodatkiem rozpuszczonej soli nieorganicznej w stosunku 50 mg na 100 ml (TBAB, zakupionej w firmie Sigma-Aldrich, numer katalogowy: 193119). Jako cząstek użyto elektrycznie przewodzących cząstek sferycznych wykonanych ze stali nierdzewnej, o średnim rozmiarze $\sim 25 \mu\text{m}$, oraz gęstości wynoszącej $\sim 7,8 \text{ g/cm}^3$ (zakupione w firmie Cospheric, USA). Zawiesina doprowadzona została ze zbiornika (strzykawki, BD Discardit, 1 ml) do przewodzącej mikrokapilary (komercyjnie dostępnej igły ze stali nierdzewnej o średnicy zewnętrznej 0,5 mm, TERUMO) za pomocą wężyka polimerowego. Mikrokapilara stanowiła zarazem elektrodę. Dostarczanie zawiesiny do mikrokapilary odbywało się w identyczny sposób jak w Przykładzie 1. W niniejszym przykładzie użyto napięcia o sygnale kwadratowym, o częstotliwości 1 kHz, oraz średniej wartości napięcia (V_{rms}) 1000 V do uformowania struktury koralikowej, a następnie 500 V podczas tworzenia ścieżki koralikowej ze średnią prędkością 0,1 mm/s. Formowanie ścieżki koralikowej rozpoczęto na miedzianej taśmie (HB 720A, zakupionej w firmie RS Components Ltd.) przyklejonej do szklanego podłoża. Po czym przesuwając mikrokapilarę wytwarzano ścieżkę na szklanym podłożu kończąc na drugim kawałku taśmy miedzianej. Zdjęcie wytworzonej ścieżki koralikowej przedstawiono na Fig. 17. Po wytworzeniu ścieżki koralikowej zmierzono jej rezystancję elektryczną przykładając sondy multimetru do miedzianych kawałków taśm przyklejonych do szklanego substratu. Zmierzona wartość wynosiła $\sim 5 \Omega$.

Przykład 18

Na Fig. 18 przedstawiono schematycznie przykład realizacji drugiego przedmiotu niniejszego wynalazku, mianowicie systemu do wytwarzania ścieżki koralikowej na powierzchni substratu. System do wytwarzania ścieżki koralikowej na powierzchni substratu 9 zawiera zbiornik na zawieszoną cząstkę w cieczy umieszczony w układzie 2 dozującym zawieszynę. Układ 2 połączony jest płynowo poprzez zespół mikroprzepływowy 3 z przewodzącą elektrycznie mikrokapilarą 1 oraz zawiera układ kontroli ilości zawiesiny zawierający układ optyczny 5 połączony z komputerem 6. Układ kontroli ilości zawiesiny połączony jest z układem 2 dozującym zawieszynę. Ponadto do przewodzącej elektrycznie mikrokapilary 1 za pomocą przewodu elektrycznego 4 dołączone jest źródło wysokiego napięcia 7 z ogranicznikiem prądowym oraz układ przesuwu.

Sposób funkcjonowania systemu jest następujący. Do przewodzącej mikrokapilary 1 dostarcza się zawieszynę cząstek ze zbiornika w postaci strzykawki umieszczonej w pompie strzykawkowej 2, za pomocą polimerowego wężyka do układów mikroprzepływowych 3. Wewnętrzna średnica mikrokapilary 1 jest co najmniej 5x większa od rozmiaru pojedynczej cząstki. Ma to zapobiegać zatkaniu mikrokapilary przez płynące przez nią cząstki. Długość mikrokapilary jest tak dobrana, aby umożliwić jej połączenie z przewodem elektrycznym 4 dostarczającym napięcie elektryczne. Długość mikrokapilary 1 jest co najmniej 10x większa od wielkości cząstek.

Sposób połączenia przewodu elektrycznego 4 jest dowolny, może zostać przylutowany, przyklejony przy pomocy przewodzącego kleju, lub mechanicznie przymocowany do górnej części mikrokapilary 1. Zastosowano przewodzący prąd elektryczny mikrokapilary 1, wykonane ze stali nierdzewnej. Takie mikrokapilary są komercyjnie dostępne o różnych średnicach wewnętrznych i długościach odpowiednich do realizacji sposobu.

W celu dozowania odpowiedniej ilości zawiesiny, tj. aby uniknąć nadmiaru zawiesiny wpływającej z mikrokapilary 1, która mogłaby spłynąć na substrat 9, oraz aby zawiesiny nie zabrakło do realizacji sposobu zastosowano system optyczny zawierający cyfrowy mikroskop 5 podłączony do komputera 6 z programem analizującym ilość zawiesiny (tj. kształt menisku zawiesiny) i odpowiednio kontrolującym działanie pompy strzykawkowej.

Jeśli zachodzi potrzeba użycia cząstek o mniejszej gęstości niż gęstość cieczy, można zastosować rozwiązanie, w którym powierzchnia substratu 9 znajduje się nad mikrokapilarą 1, której wylotowy koniec jest w tym przypadku skierowany ku górze, co oznacza, że struktura koralikowa tworzy się w kierunku przeciwnym do kierunku grawitacji i cząstki pierwotnie znajdujące się w zawieszynie tworzącej menisk wypukły u wylotu mikrokapilary 1 będą transportowane do góry w kierunku powierzchni substratu 9. Odległość menisku zawiesiny od powierzchni substratu 9 wynosi co najmniej 3-krotność

rozmiaru pojedynczej cząstki, jednak nie mniej niż 50 μm , a co najwyżej 50-krotność rozmiaru pojedynczej cząstki.

Podczas wytwarzania ścieżki koralikowej w postaci liniowego lub nieliniowego wzoru na powierzchni substratu 9, zarówno substrat 9, jak i mikrokapilara 1 przesuwane są za pomocą układów przesuwu 8 w osiach xyz. Układ przesuwu pozwalał na przesuwanie z krokiem nie większym niż rząd wielkości cząstek.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ścieżki koralikowej na powierzchni substratu, **znamienny tym**, że
 - a) przygotowuje się zawiesinę cząstek w cieczy,
 - b) przygotowaną zawiesinę dostarcza się w sposób ciągły do co najmniej jednej przewodzącej elektrycznie mikrokapilary,
 - c) tworzy się i utrzymuje menisk wypukły zawiesiny na wylotowym końcu mikrokapilary znajdującej się nad i/lub pod powierzchnią substratu,
 - d) do mikrokapilary doprowadza się zmienne napięcie elektryczne z uformowaniem struktury koralikowej pomiędzy meniskiem zawiesiny a powierzchnią substratu,
 - e) przemieszcza się mikrokapilarę względem substratu i/lub substrat względem mikrokapilary układając cząstki uformowanej struktury koralikowej na powierzchni substratu z wytworzeniem ścieżki koralikowej na tej powierzchni i jednocześnie odbudowując wspomnianą strukturę koralikową uformowaną pomiędzy meniskiem zawiesiny a powierzchnią substratu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki z materii stałej lub materii miękkiej.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki ziarniste lub koloidalne.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, albo 3, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki o rozmiarze od 20 nm do 1 mm.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki ziarniste, korzystnie o rozmiarze od około 1 μm do około 1 mm.
6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki koloidalne, korzystnie o rozmiarze od około 20 nm do około 1 μm .
7. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1–6, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki wytworzone z przewodzącego elektrycznie materiału i/lub materiału o wysokiej stałej dielektrycznej lub cząstki typu rdzeń-powłoka, których rdzeń jest nieprzewodzący elektrycznie, a powłoka jest wytworzona z przewodzącego elektrycznie materiału.
8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki z materiału o gęstości 0,1 do 10 g/cm³.
9. Sposób według zastrz. 7 albo 8, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki stalowe, korzystnie o rozmiarze od 25 μm do 300 μm .
10. Sposób według zastrz. 7 albo 8, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki szklane pokryte warstwą srebra, korzystnie o rozmiarze od 15 μm do 100 μm .
11. Sposób według zastrz. 7 albo 8, **znamienny tym**, że stosuje się zmodyfikowane cząstki polistyrenowe, korzystnie o rozmiarze 40 μm .
12. Sposób według zastrz. 7 albo 8, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki miedziane, korzystnie o rozmiarze od 1 μm do 25 μm .
13. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1–12, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki sferyczne.
14. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1–12, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki owalne.
15. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1–12, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki cylindryczne.
16. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1–15, **znamienny tym**, że stosuje się co najmniej dwa rodzaje cząstek o różnych średnich rozmiarach i/lub wykonanych z różnych materiałów.
17. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1–16, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki sfunkcjonalizowane, korzystnie poprzez modyfikację ich powierzchni przy pomocy białek lub cząsteczek polimerowych.

18. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–17, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki zawieszone w niskoprzewodzącej elektrycznie cieczy o niskiej stałej dielektrycznej lub mieszaninie takich cieczy.
19. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że stosuje się ciecz niepolarną.
20. Sposób według zastrz. 18 albo 19, **znamienny tym**, że lepkość cieczy wynosi od 10 mPa·s do 10000 mPa·s.
21. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 18–20, **znamienny tym**, że cząstki są zawieszone w cieczy wybranej z grupy obejmującej olej naturalny, olej syntetyczny, parafinę i żywicę.
22. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że jako olej naturalny stosuje się olej rycynowy.
23. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że jako olej syntetyczny stosuje się olej silikonowy.
24. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że jako żywicę stosuje się żywicę epoksydową, korzystnie zmieszaną z lotnym związkiem krzemooorganicznym.
25. Sposób według zastrz. 24, **znamienny tym**, że jako związek krzemooorganiczny stosuje się cyklopantasiloksan.
26. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 18–25, **znamienny tym**, że do cieczy dodaje się co najmniej jedną substancję wybraną z grupy obejmującej surfaktanty, substancje polarne i sole nieorganiczne lub ich mieszaniny, korzystnie bromek tetra-n-butyloamoniowy lub sól sodową sulfobursztynianu dioktylu.
27. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–26, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki o gęstości większej niż gęstość cieczy zawiesiny, gdy mikrokapilarę przemieszcza się nad powierzchnią substratu.
28. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–26, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki o gęstości mniejszej niż gęstość cieczy zawiesiny, gdy mikrokapilarę przemieszcza się pod powierzchnią substratu.
29. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–28, **znamienny tym**, że stężenie cząstek w zawieszynie mieści się w zakresie od 10% do 50% objętościowo.
30. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–29, **znamienny tym**, że odległość menisku zawiesiny od powierzchni substratu wynosi co najmniej trzykrotność rozmiaru pojedynczej cząstki, przy czym nie mniej niż 50 μm .
31. Sposób według zastrz. 30, **znamienny tym**, że odległość menisku zawiesiny od powierzchni substratu wynosi maksymalnie pięćdziesięciokrotność rozmiaru pojedynczej cząstki.
32. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–31, **znamienny tym**, że przykładą się zmienne napięcie elektryczne o wartości takiej, że siła dielektroforetyczna działająca na cząstkę przewyższa siłę kapilarną pochodzącą z mostka kapilarnego tworzonego pomiędzy powierzchnią cieczy zawiesiny a cząstką wyciąganą z tej zawiesiny.
33. Sposób według zastrz. 32, **znamienny tym**, że minimalna wartość przykładanego do mikrokapilary napięcia elektrycznego wynosi 300 V, a minimalna częstotliwość wynosi 100 Hz.
34. Sposób według zastrz. 33, **znamienny tym**, że wartość napięcia elektrycznego mieści się w zakresie od 500 V do 3 kV, a częstotliwość od 100 Hz do 10 MHz.
35. Sposób według zastrz. 34, **znamienny tym**, że wartość napięcia elektrycznego wynosi 500 V, a częstotliwość wynosi 1000 Hz.
36. Sposób według zastrz. 34, **znamienny tym**, że wartość napięcia elektrycznego wynosi 750 V, a częstotliwość wynosi 5000 Hz.
37. Sposób według zastrz. 34, **znamienny tym**, że wartość napięcia elektrycznego wynosi 1000 V, a częstotliwość wynosi 100 Hz.
38. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 32–37, **znamienny tym**, że do zainicjowania uformowania się struktury koralikowej stosuje się napięcie elektryczne o natężeniu około 2-krotnie większym od wartości napięcia elektrycznego stosowanego podczas układania cząstek uformowanej struktury koralikowej na powierzchni substratu.
39. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–38, **znamienny tym**, że mikrokapilarę względem substratu i/lub substrat względem mikrokapilary przemieszcza się za pomocą układu przesuwu w osi xyz.
40. Sposób według zastrz. 39, **znamienny tym**, że mikrokapilarę względem substratu i/lub substrat względem mikrokapilary przemieszcza się w jednym kierunku.

41. Sposób według zastrz. 39, **znamienny tym**, że mikrokapilarę względem substratu i/lub substrat względem mikrokapilary przemieszcza się w co najmniej dwóch kierunkach.
42. Sposób według zastrz. 41, **znamienny tym**, że mikrokapilarę względem substratu i/lub substrat względem mikrokapilary przemieszcza się w co najmniej dwóch kierunkach z krokiem nie większym niż rząd wielkości pojedynczej cząstki.
43. Sposób według któregoś z zastrz. 39–2, **znamienny tym**, że mikrokapilarę względem substratu i/lub substrat względem mikrokapilary przemieszcza się z prędkością od 0,1 $\mu\text{m/s}$ do 10 cm/s, korzystnie z prędkością 10 $\mu\text{m/s}$ do 1 cm/s.
44. Sposób według któregoś z zastrz. 39–43, **znamienny tym**, że stosuje się mikrokapilarę z przewodzącego elektrycznie materiału, który nie wchodzi w reakcję chemiczną z zawieszoną i cząstkami.
45. Sposób według zastrz. 44, **znamienny tym**, że stosuje się mikrokapilarę z metalu lub ze stopu metali, korzystnie ze złota, srebra, miedzi lub stali nierdzewnej.
46. Sposób według któregoś z zastrz. 39–45, **znamienny tym**, że stosuje się dwie lub więcej mikrokapilar przemieszczających się bezkolizyjnie w tym samym kierunku lub różnych kierunkach.
47. Sposób według zastrz. 46, **znamienny tym**, że wszystkie mikrokapilary przemieszcza się za pomocą jednego układu przesuwu albo każdą z mikrokapilar lub grupę mikrokapilar przemieszcza się za pomocą oddzielnego układu przesuwu.
48. Sposób według zastrz. 46 albo 47, **znamienny tym**, że odległość między mikrokapilarami jest co najmniej 2-krotnie większa niż odległość między meniskiem zawiesiny a powierzchnią substratu.
49. Sposób według któregoś z zastrz. 1–48, **znamienny tym**, że do mikrokapilary dostarcza się zawieszoną za pomocą układu dozującego zawieszoną, korzystnie pompy strzykawkowej.
50. Sposób według któregoś z zastrz. 46–49, **znamienny tym**, że do każdej mikrokapilary dostarcza się taką samą zawieszoną.
51. Sposób według któregoś z zastrz. 46–49, **znamienny tym**, że do każdej mikrokapilary dostarcza się inną zawieszoną.
52. Sposób według któregoś z zastrz. 46–49, **znamienny tym**, że w przypadku stosowania trzech lub więcej mikrokapilar do co najmniej dwóch dostarcza się taką samą zawieszoną, a do pozostałych dostarcza się inną zawieszoną.
53. Sposób według któregoś z zastrz. 1–52, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się materiał, którego właściwe przewodnictwo elektryczne wynosi poniżej $10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.
54. Sposób według któregoś z zastrz. 1–52, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się materiał, którego właściwe przewodnictwo elektryczne wynosi powyżej $10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ pokryty warstwą materiału, którego właściwe przewodnictwo elektryczne wynosi poniżej $10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.
55. Sposób według zastrz. 53 albo 54, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się ciało krystaliczne lub ciało amorficzne, korzystnie sztywne lub elastyczne.
56. Sposób według zastrz. 55, **znamienny tym**, że stosuje się materiały szklane, materiały polimerowe lub materiały półprzewodnikowe.
57. Sposób według któregoś z zastrz. 53–55, **znamienny tym**, że stosuje się materiały pochłaniające ciecz, korzystnie mające pory i/lub szczeliny i/lub włókna o rozmiarze o co najmniej rząd wielkości mniejszym niż rozmiar cząstki tworzącej ścieżkę koralikową.
58. Sposób według zastrz. 57, **znamienny tym**, że stosuje się tkaniny lub papier.
59. Sposób według któregoś z zastrz. 53–58, **znamienny tym**, że stosuje się substrat o powierzchni gładkiej i/lub falistej i/lub wygiętej i/lub z uskokami i/lub ze szczelinami.
60. Sposób według któregoś z zastrz. 1–59, **znamienny tym**, że strukturę koralikową układa się na powierzchni substratu pokrytego częściowo lub w całości cieczą niemieszącą się z cieczą zawiesiny.
61. Sposób według któregoś z zastrz. 1–60, **znamienny tym**, że wytwarza się ścieżkę koralikową o liniowym lub nieliniowym wzorze.
62. Sposób według któregoś z zastrz. 1–61, **znamienny tym**, że po wytworzeniu ścieżki koralikowej na powierzchni substratu odłącza się zmienne napięcie elektryczne, przemieszcza się mikrokapilarę w kolejne miejsce nad i/lub pod powierzchnią substratu i powtarza się etapy d) i e) sposobu z wytworzeniem kolejnej ścieżki koralikowej na powierzchni substratu.

63. Sposób według zastrz. 62, **znamienny tym**, że wytwarza się ścieżki, które przecinają się lub łączą z uprzednio wytworzoną ścieżką koralikową na powierzchni substratu.
64. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1–63, **znamienny tym**, że wytworzoną ścieżkę koralikową poddaje się procesowi spiekania, korzystnie za pomocą urządzenia mikrofalowego lub płyty grzewczej.
65. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że menisk w etapie c) tworzy się i utrzymuje za pomocą układu kontroli ilości zawiesiny dostarczanej z układu dozującego zawiesinę do mikrokapilary, korzystnie układu optycznego, zwłaszcza mikroskopu cyfrowego, podłączonego do komputera.
66. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako źródło zmiennego napięcia elektrycznego stosuje się generator napięcia elektrycznego, korzystnie z możliwością regulacji prądu elektrycznego, lub generator napięcia elektrycznego z zewnętrznym ogranicznikiem prądowym.
67. System do wytwarzania ścieżki koralikowej na powierzchni substratu (9), **znamienny tym**, że zawiera
co najmniej jeden zbiornik na zawiesinę cząstek w cieczy umieszczony w układzie dozującym zawiesinę (2), przy czym do każdego zbiornika na zawiesinę cząstek w cieczy poprzez zespół mikroprzepływowy (3) dołączona płynowo jest co najmniej jedna przewodząca elektrycznie mikrokapilara (1), i
układ kontroli ilości zawiesiny zawierający układ optyczny (5) połączony z komputerem (6), który to układ kontroli ilości zawiesiny połączony jest z układem dozującym zawiesinę (2), i
co najmniej jedno źródło wysokiego napięcia (7), przy czym do każdego źródła wysokiego napięcia (7) dołączona jest przewodem elektrycznym (4) co najmniej jedna przewodząca elektrycznie mikrokapilara (1), przy czym do każdej co najmniej jednej przewodzącej elektrycznie mikrokapilary (1) dołączonej do jednego zbiornika jest dołączone tylko jedno to samo źródło wysokiego napięcia (7), oraz
co najmniej jeden układ przesuwu, do którego dołączona jest co najmniej jedna przewodząca elektrycznie mikrokapilara (1) lub substrat (9).
68. System według zastrz. 67, **znamienny tym**, że jako zbiornik na zawiesinę zawiera strzykawkę.
69. System według zastrz. 67, **znamienny tym**, że jako układ dozujący zawiesinę (2) zawiera pompę strzykawkową.
70. System według zastrz. 67, **znamienny tym**, że jako zespół mikroprzepływowy zawiera wężyk polimerowy do układów mikroprzepływowych.
71. System według zastrz. 67, **znamienny tym**, że jako układ optyczny zawiera mikroskop cyfrowy.
72. System według zastrz. 67, **znamienny tym**, że wewnętrzna średnica mikrokapilary jest co najmniej 5 razy większa od rozmiaru pojedynczej cząstki.
73. System według zastrz. 67, **znamienny tym**, że posiada układ przesuwu umożliwiający przesuw z maksymalną prędkością przynajmniej 10 cm/s.
74. Zastosowanie ścieżki koralikowej wytworzonej sposobem jak określono w którymkolwiek z zastrz. 1–66 do wytwarzania elementów elektroniki.
75. Zastosowanie ścieżki koralikowej wytworzonej sposobem jak określono w którymkolwiek z zastrz. 1–66 do wytwarzania elementów elektroniki elastycznej.
76. Zastosowanie ścieżki koralikowej wytworzonej sposobem jak określono w którymkolwiek z zastrz. 1–66 do wytwarzania elektrod w ogniwach fotowoltaicznych.
77. Zastosowanie ścieżki koralikowej wytworzonej sposobem jak określono w którymkolwiek z zastrz. 1–66 do wytwarzania odzieży.
78. Zastosowanie ścieżki koralikowej wytworzonej sposobem jak określono w którymkolwiek z zastrz. 1–66 do regeneracji uszkodzonych ścieżek z cząstek na powierzchni substratu.
79. Zastosowanie ścieżki koralikowej wytworzonej sposobem jak określono w którymkolwiek z zastrz. 1–66 do wytwarzania sztucznych wici.
80. Zastosowanie ścieżki koralikowej wytworzonej sposobem jak określono w którymkolwiek z zastrz. 1–66 do wytwarzania materiałów fotonicznych.
81. Zastosowanie ścieżki koralikowej wytworzonej sposobem jak określono w którymkolwiek z zastrz. 1–66 do wytwarzania materiałów optomechanicznych.
82. Zestaw obejmujący substrat oraz ścieżkę koralikową wytworzoną na jego powierzchni sposobem jak określono w którymkolwiek z zastrz. 1–66.

Rysunki

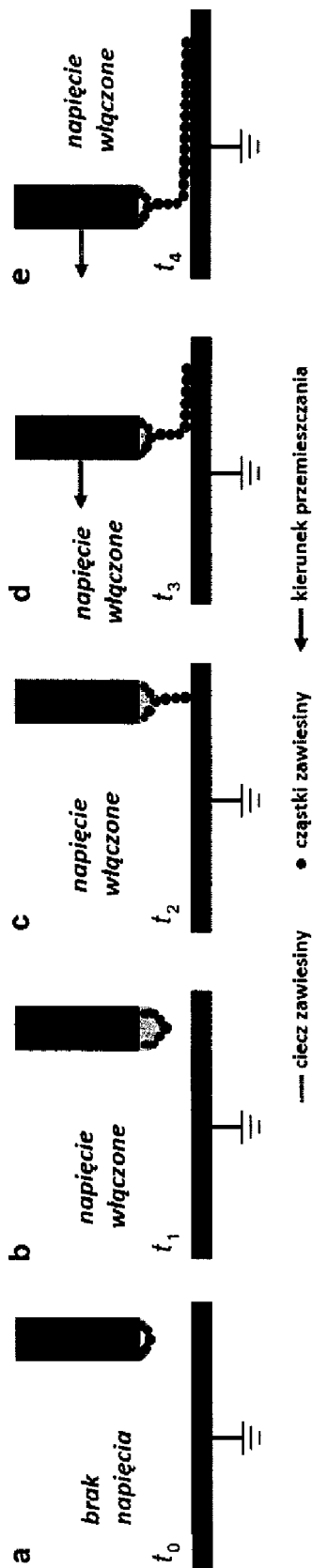


Fig. 1

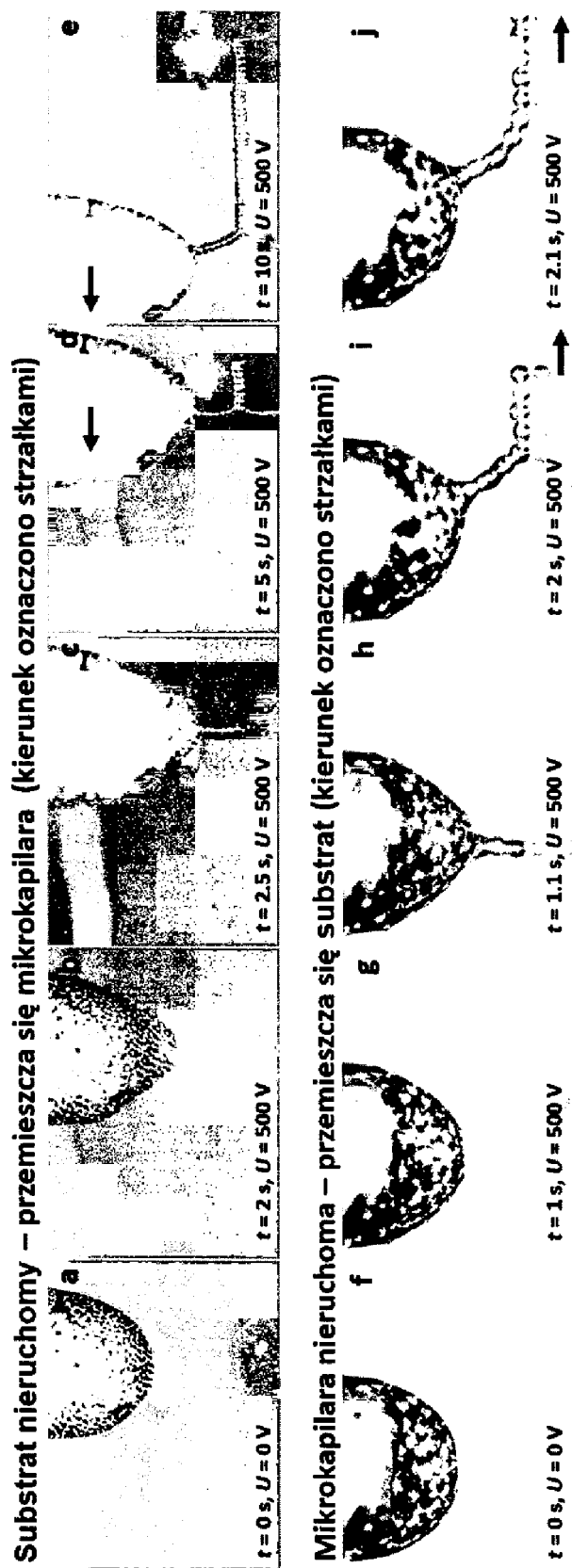


Fig. 2

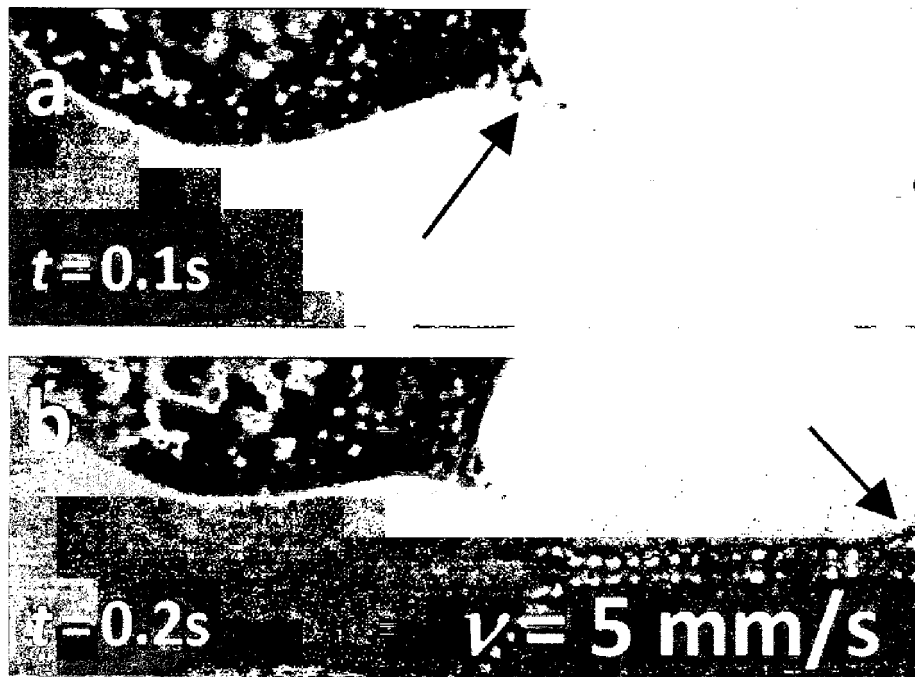


Fig. 3

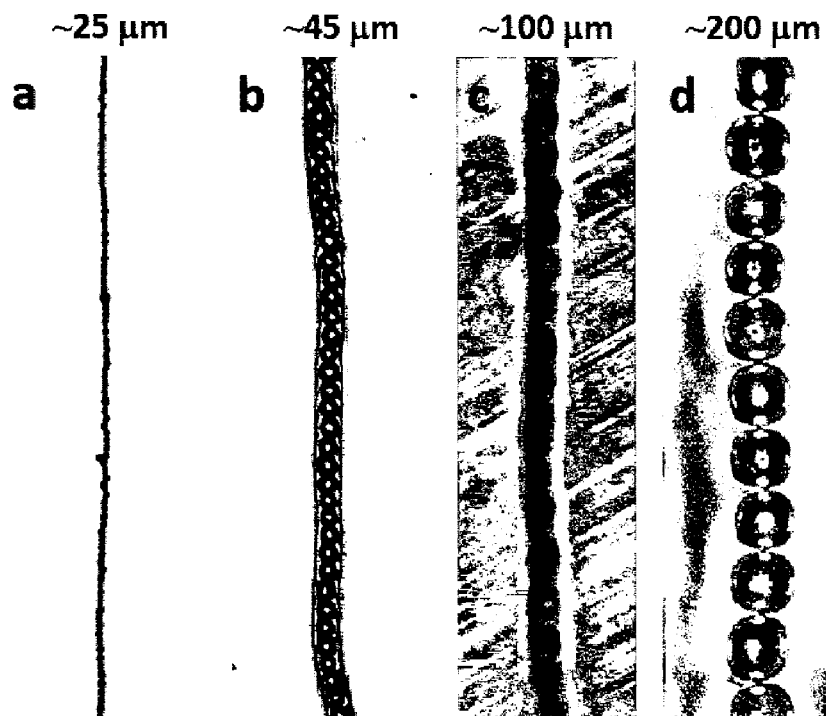


Fig. 4

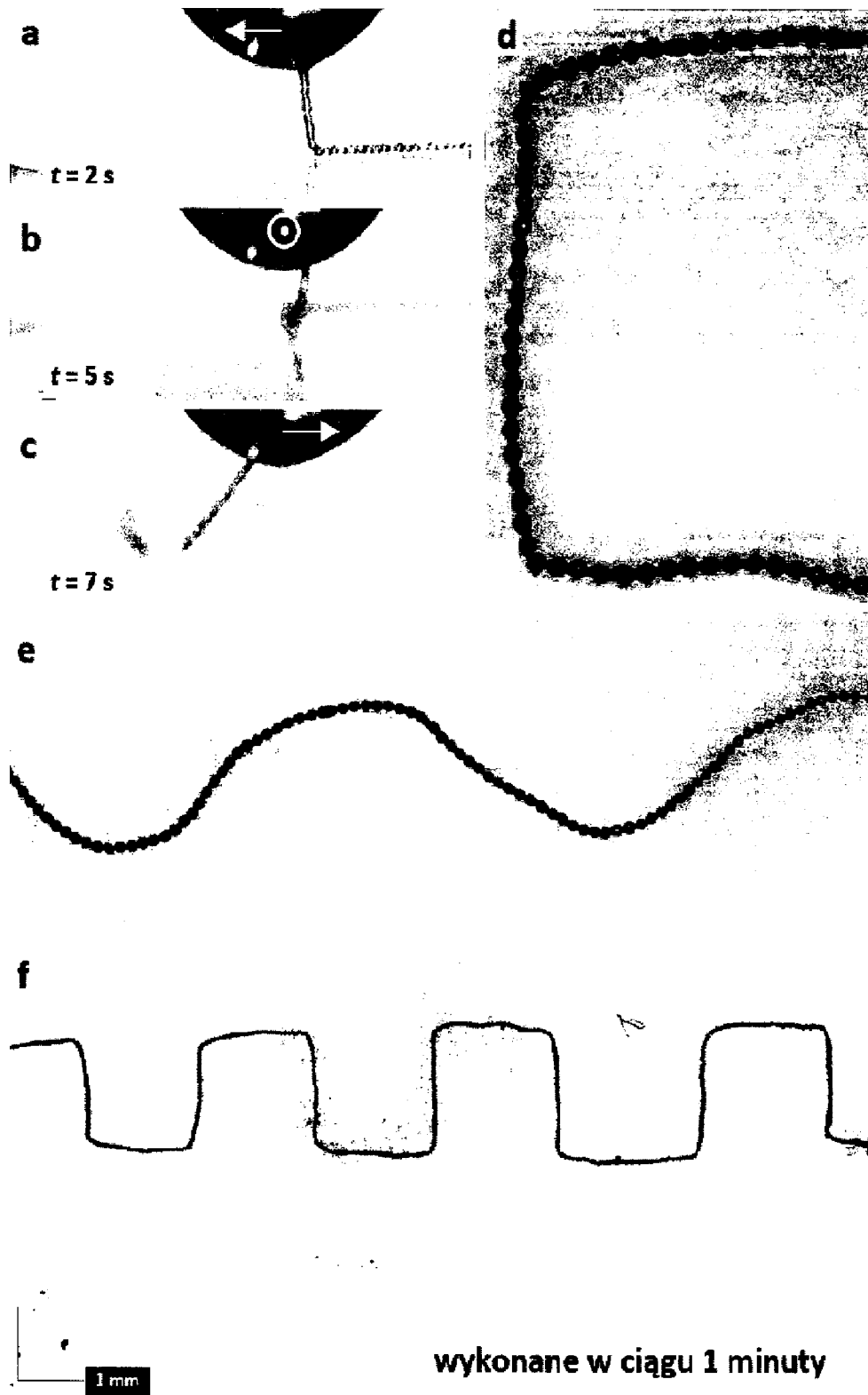
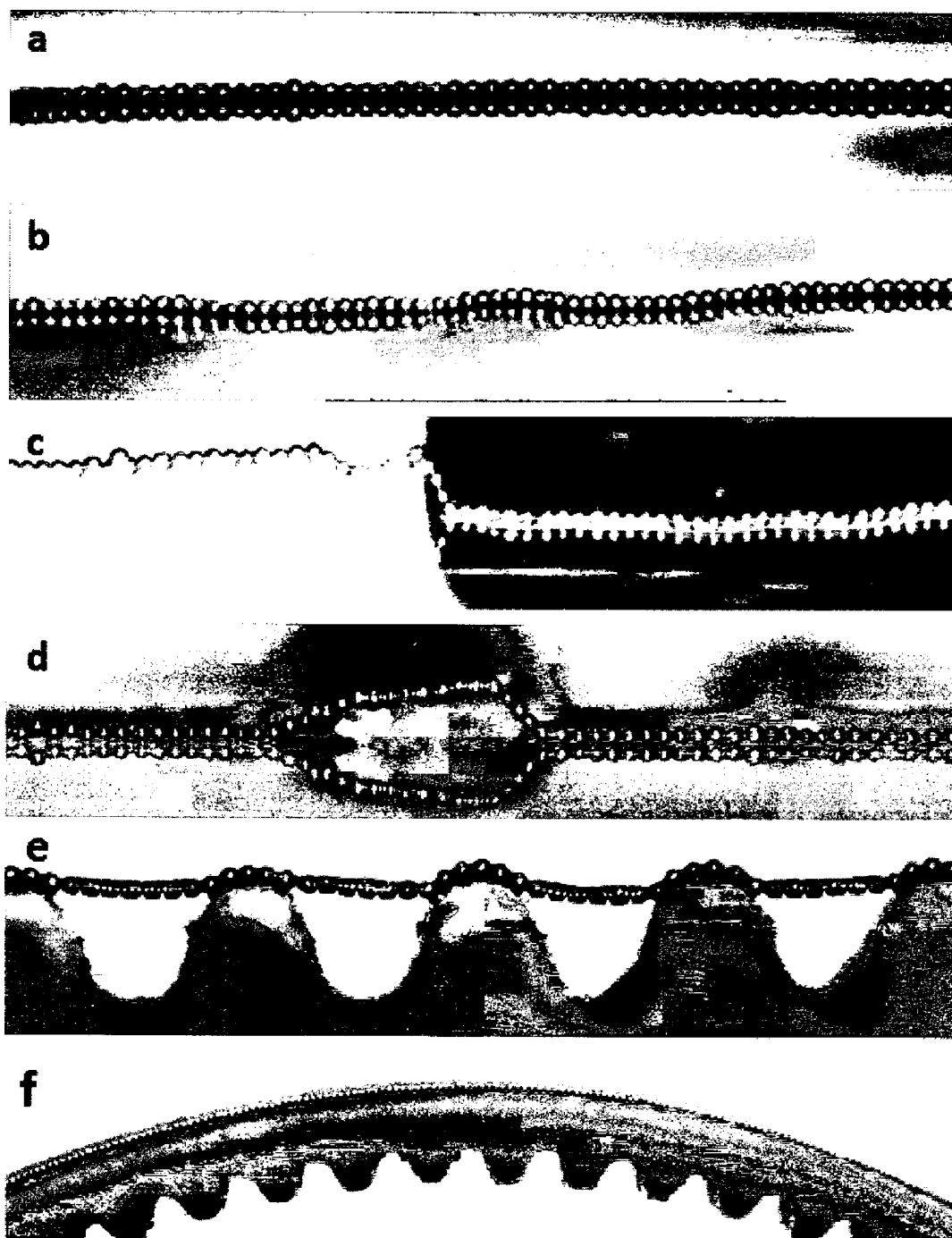
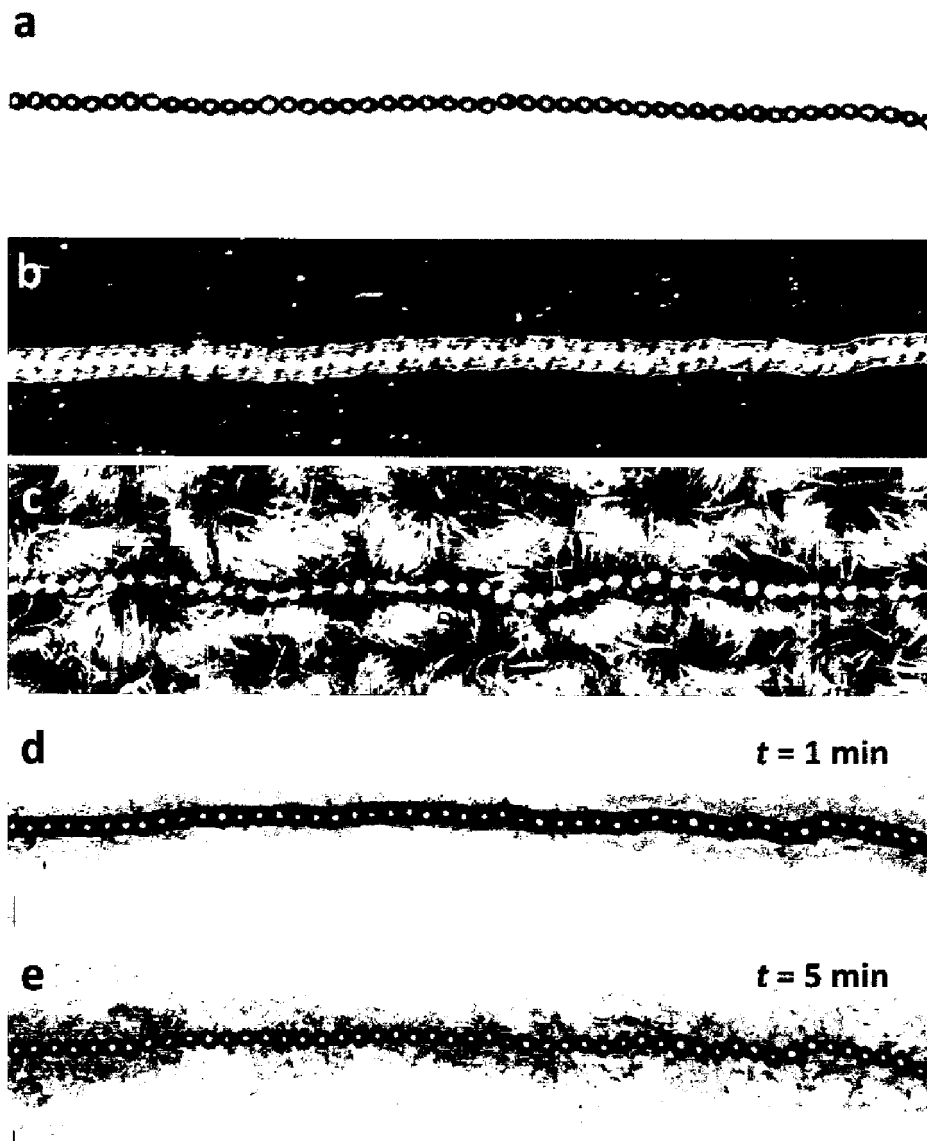
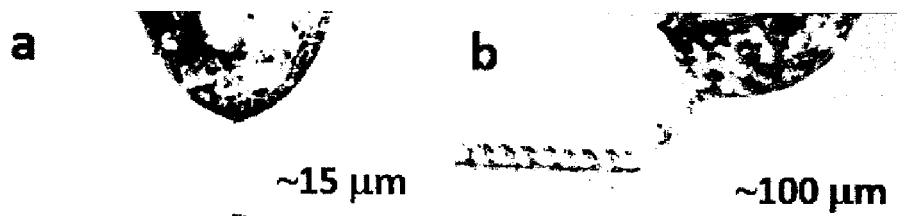
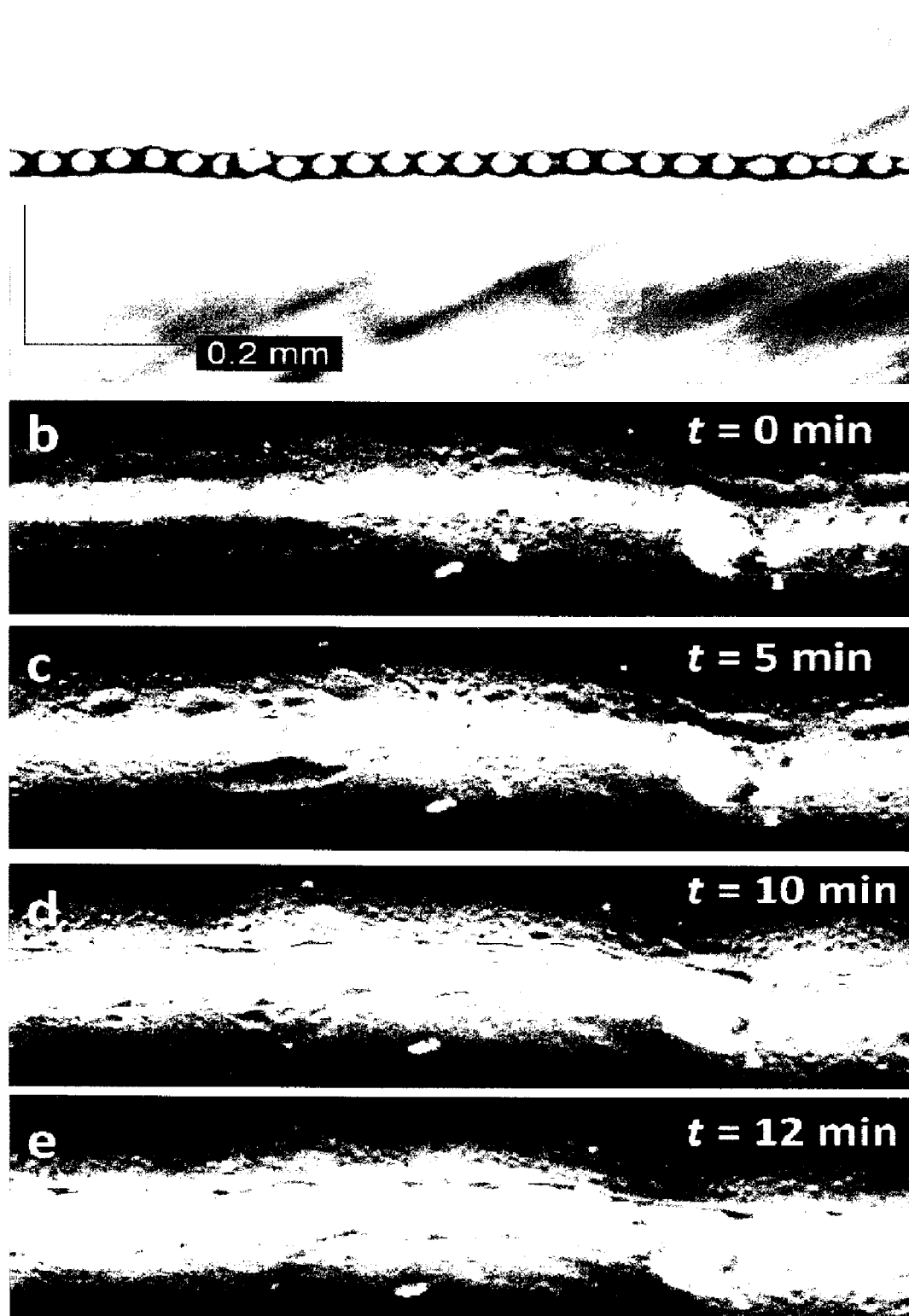


Fig. 5

**Fig. 6**

**Fig. 7****Fig. 8**

**Fig. 9**

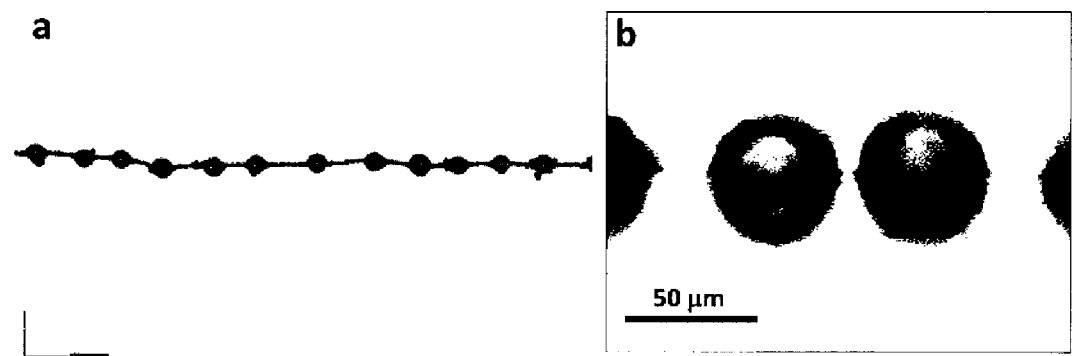


Fig. 10

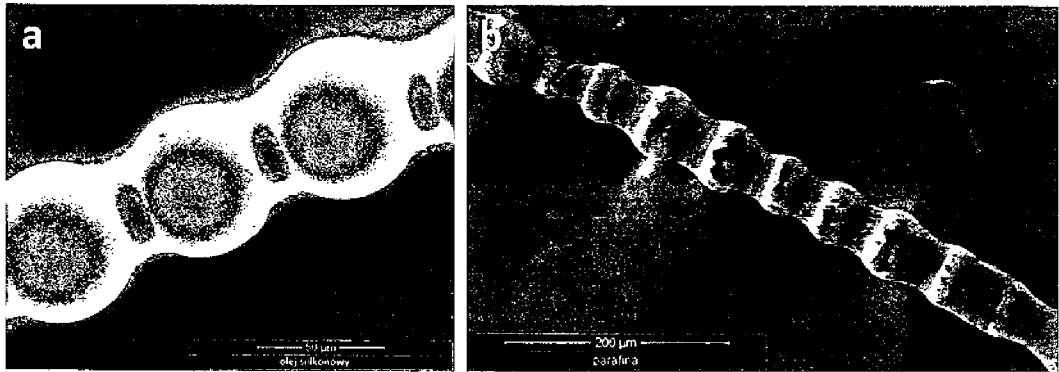


Fig. 11

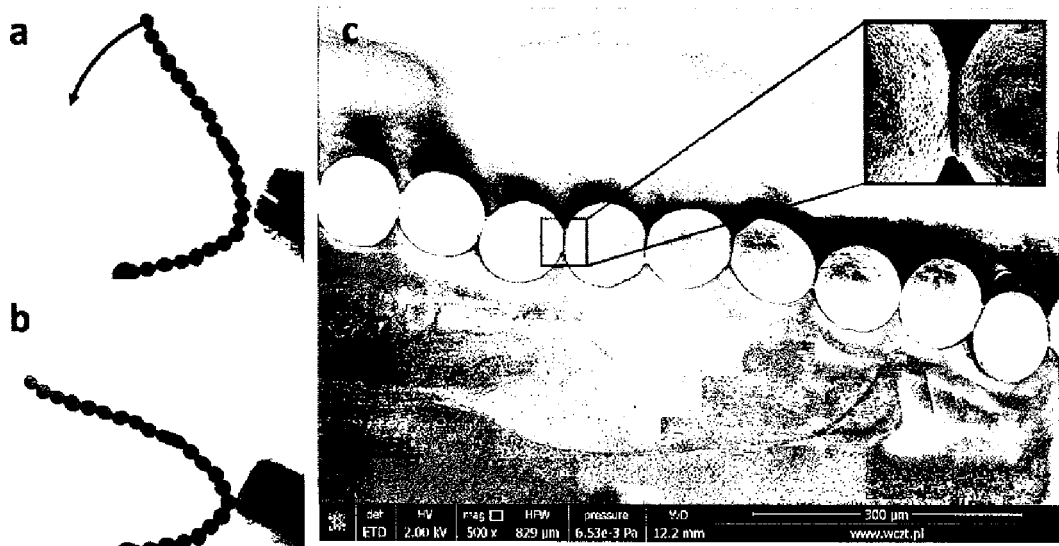
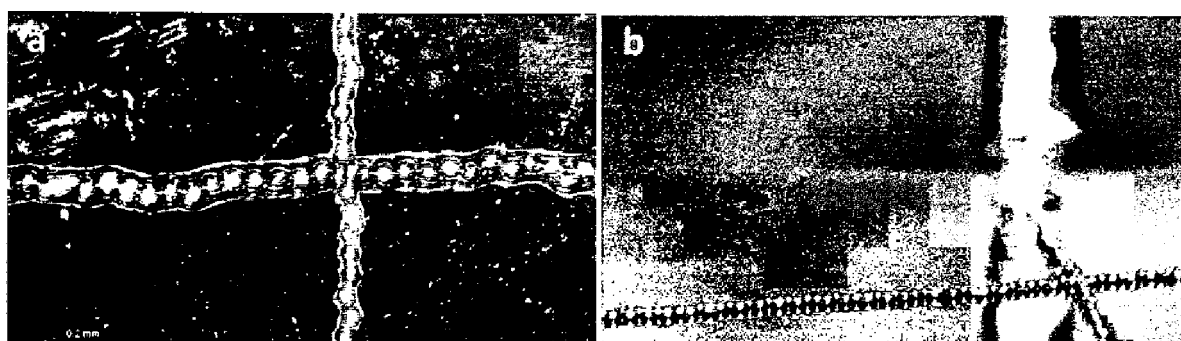


Fig. 12

**Fig. 13****Fig. 14**

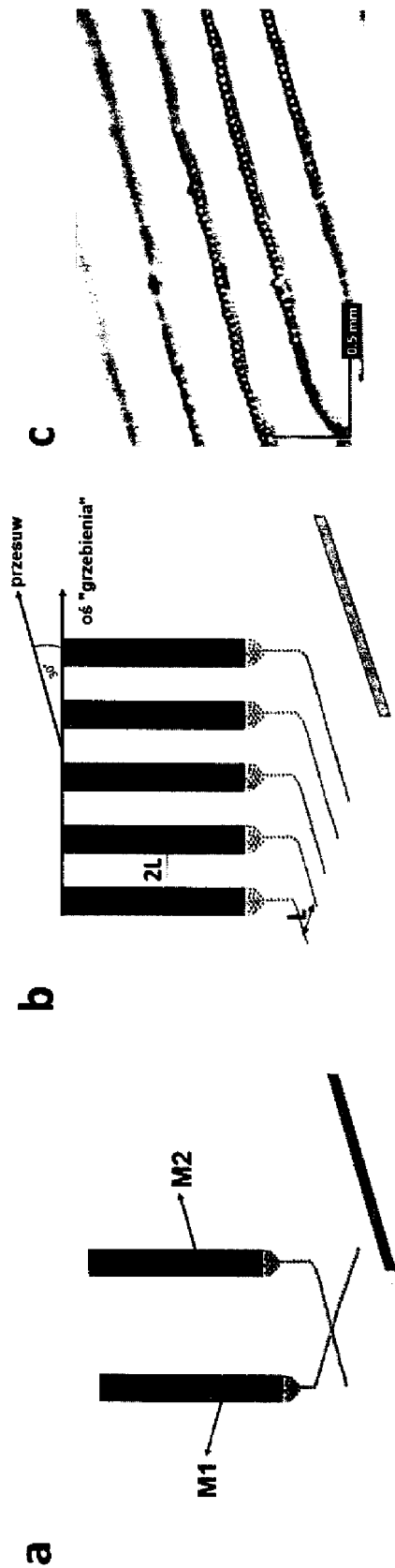


Fig. 15

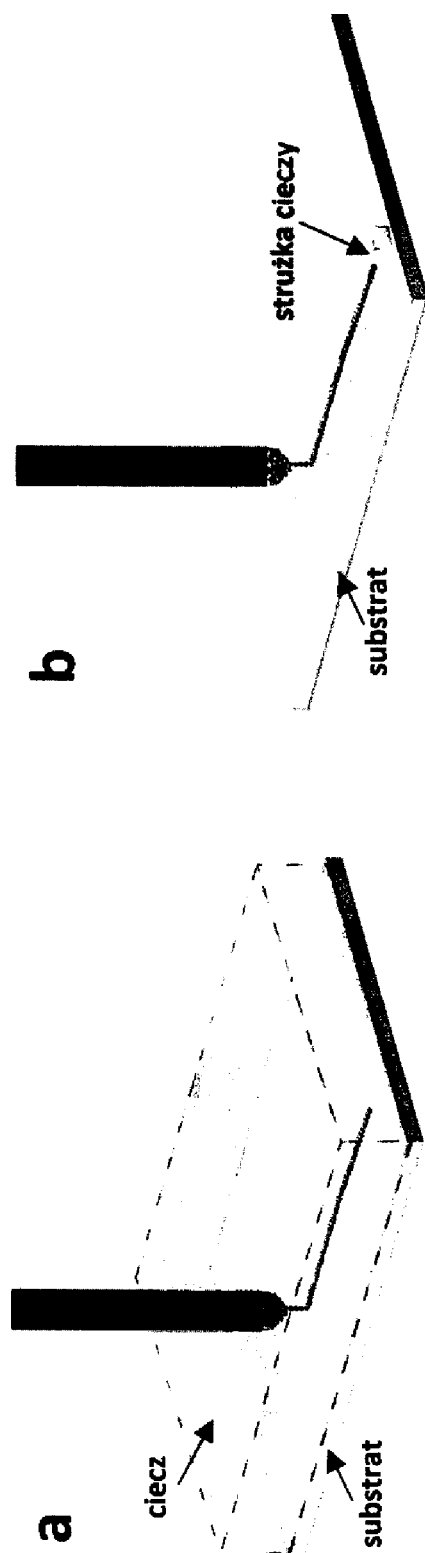


Fig. 16

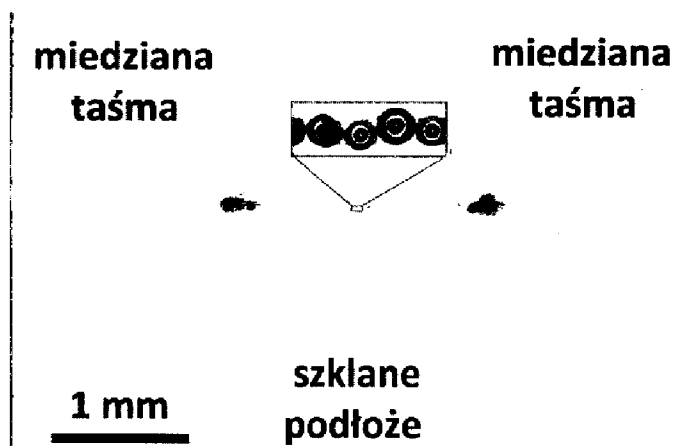


Fig. 17

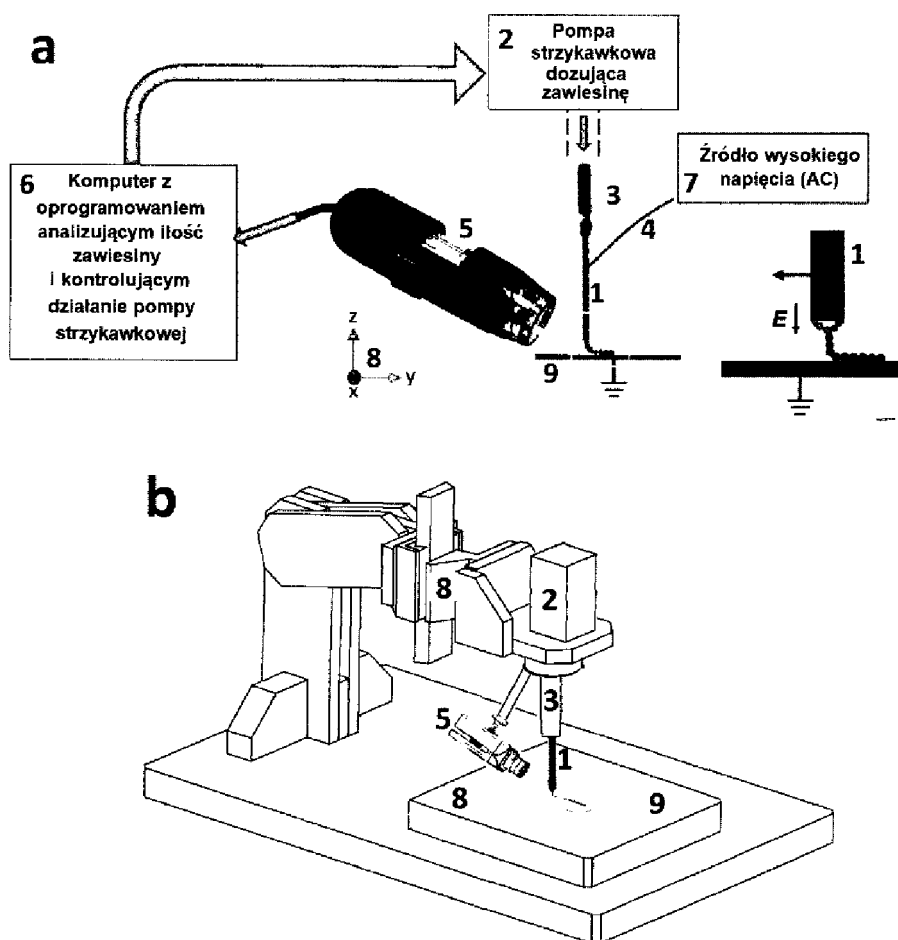


Fig. 18