

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 03.05.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 08.11.24 Bulletin 24/45.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : APIX ANALYTICS SA à Conseil  
d'Administration — FR et UNIVERSITE GUSTAVE EIF-  
FEL Etablissement Public National à caractère Scienti-  
fique, Culturel et Professionnel — FR.

72 Inventeur(s) : COLINET Eric, KHELLOUFI Kamel,  
PUGET Pierre, MARTY Frédéric et ROUSSEAU Lionel.

73 Titulaire(s) : APIX ANALYTICS SA à Conseil d'Admi-  
nistration, UNIVERSITE GUSTAVE EIFFEL Etablis-  
sement Public National à caractère Scientifique, Culturel  
et Professionnel.

74 Mandataire(s) : REGIMBEAU.

54 Procédé de fabrication d'une vanne pour micro-injecteur pour un dispositif de chromatographie en phase  
liquide ou gazeuse.

57 L'invention concerne un procédé de fabrication d'une  
vanne pour micro-injecteur pour un dispositif de chromato-  
graphie en phase liquide ou gazeuse, comprenant :

le dépôt en phase liquide d'une couche de polymère (20)  
sur une face inférieure (11) d'un substrat support (10), un  
premier traitement de réticulation partielle de la couche de  
polymère (20), la gravure du substrat support (10) pour ex-  
poser une zone libre (21) de la couche de polymère (20),  
l'assemblage du substrat support (10) et d'un répartiteur de  
fluide (300) comprenant une cavité comprenant un siège  
(39) configuré pour recevoir la membrane et au moins un  
micro-conduit (53A, 53B) en connexion fluidique par le biais  
de la cavité pour former un passage de fluide,

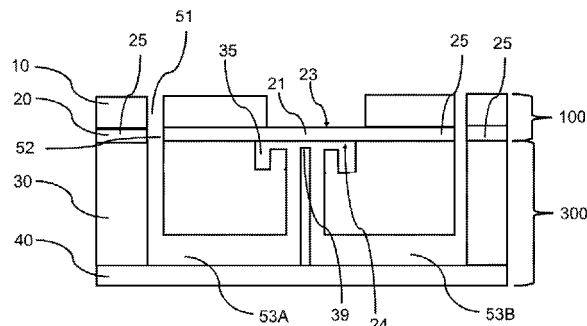
ledit assemblage étant réalisé par l'intermédiaire de la  
couche de polymère (20), de sorte que

la zone libre (21) de la couche de polymère (20) forme  
une membrane présentant deux surfaces opposées libres  
(23, 24), de sorte que, lorsqu'une force d'actionnement est  
appliquée à la membrane, la membrane vienne en contact  
avec le siège (39) pour obturer au moins un micro-conduit  
(53A, 53B), une zone de collage (25) de la couche en poly-  
mère en contact solidaire avec le substrat support (10) et  
avec le répartiteur (300) forme une interface adhésive de

scellement entre le substrat support (10) et le répartiteur  
(300),

un second traitement comprenant une poursuite de la  
réticulation de la couche en polymère (20) permettant de  
sceller la première face de la zone de collage (25) avec le  
répartiteur (300).

Figure pour l'abrégé : Fig 2A



## Description

### **Titre de l'invention : Procédé de fabrication d'une vanne pour micro-injecteur pour un dispositif de chromatographie en phase liquide ou gazeuse**

#### **Domaine technique**

[0001] La présente invention concerne de façon générale le domaine de la chromatographie en phase liquide ou gazeuse. Elle propose plus particulièrement un procédé de fabrication d'une vanne pour micro-injecteur pour un dispositif de chromatographie en phase liquide ou gazeuse.

#### **Etat de la technique**

[0002] Une chaîne de mesure pour une analyse d'un liquide ou d'un gaz par chromatographie en phase liquide ou gazeuse comprend un injecteur, au moins une colonne de séparation, et au moins un détecteur. Elle comporte également des éléments assurant l'interface entre lesdits composants.

[0003] Récemment, des systèmes d'analyse compacts ont été développés, pouvant être transportés ou aisément être intégrés à des installations d'analyse existantes. Des micro-injecteurs ont été développés pour injecter un volume défini d'un fluide dans la colonne de séparation d'un tel dispositif. Un tel fluide peut être un gaz ou un liquide à analyser.

[0004] Un tel micro-injecteur est typiquement constitué d'un ensemble de vannes du type deux états, c'est-à-dire chaque vanne peut adopter un état fermé qui coupe le flux de fluide à travers ou un état ouvert qui laisse le flux de fluide. Un ensemble de plusieurs vannes sont interconnectées entre elles pour former un injecteur. La [Fig.1] illustre un ensemble de neuf vannes V1 à V9 reliées par des connexions fluidiques pour former un micro-injecteur à dix voies. D'autres nombres de voies et configurations de connexions fluidiques sont possibles. L'ouverture et la fermeture des vannes sont pilotées par un microprocesseur.

[0005] Afin d'obtenir un pic d'injection étroit permettant de réaliser une analyse de chromatographie précise, il est nécessaire de minimiser les volumes des interconnexions fluidiques entre les vannes à l'exception du volume de piégeage de fluide comportant l'échantillon à analyser. A cet effet, il est connu d'utiliser des micro-vannes à actionnement pneumatique ou piézoélectrique. Dans le cas d'un actionnement pneumatique, une ou plusieurs vannes contrôlées de manière électronique pilotent un fluide sous pression pour défléchir une membrane souple qui est souvent un polymère élastique tel que le polyimide.

[0006] Cette membrane est typiquement sous la forme d'un film collé entre un substrat en

verre et un substrat en silicium comprenant le siège de la vanne et des connexions fluidiques. Le collage de la membrane peut être réalisé par un film adhésif, un film multicouche permettant un scellement par thermocompression, une colle époxy ou un scellement par verre fritté ou soudure. La fixation de la membrane par collage par un film adhésif est par exemple décrite dans le document US 6896 238 B2. Un scellement par soudure ou verre fritté est décrit dans le document US 4869282 A.

[0007] Cependant, un tel collage nécessite de localiser précisément le film adhésif entre les substrats en verre et en silicium. Cette localisation est obtenue par l'utilisation d'un masque ce qui complexifie l'assemblage de la vanne.

[0008] En outre, un tel collage de la membrane impose l'application de deux couches adhésives et deux étapes d'alignement pendant l'assemblage de la vanne.

[0009] Comme certaines applications exigent que les vannes soient maintenues dans l'état fermé pendant de longues périodes, la membrane est poussée sur le siège de la vanne pendant ces phases d'utilisation. Cependant, la température d'opération du micro-injecteur induit souvent des propriétés adhésives dans le matériau de la membrane, résultant en collage (« stiction » en anglais) de la surface de la membrane au siège de la vanne. Lorsqu'un tel collage commence à se produire, la vanne ne fonctionne plus correctement.

[0010] Par conséquent, il est nécessaire d'empêcher la liaison entre le siège de la vanne et la membrane. Le document US 6896 238 B2 propose un traitement de la membrane par une ou plusieurs couches métalliques fines. Cependant, un tel traitement rend la fabrication de l'injecteur plus complexe, ajoutant un dépôt par une ou plusieurs étapes de dépôt et l'utilisation d'un ou plusieurs masques supplémentaires.

[0011] Un autre post-traitement pour éviter un tel collage est décrit dans le document « Micro-fabricated membrane gas valves with a non-stiction coating deposited by  $C_4F_8$  / Ar plasma » Shannon et al., J. Micromech. Microeng. 18 (2008) 095015 (9pp).

[0012] Des améliorations sont également attendues en termes de facilité d'assemblage, de coût de fabrication et d'étanchéité du scellement de l'injecteur.

### **Exposé de l'invention**

[0013] Un but de l'invention est de concevoir un procédé de fabrication d'une vanne pour micro-injecteur facile à mettre en œuvre et à automatiser. Un objectif est notamment de faciliter l'alignement et le scellement des passages de fluides lors de l'assemblage de la vanne et de permettre un actionnement précis de la membrane lors de l'utilisation du micro-injecteur.

[0014] A cet effet, l'invention propose un procédé de fabrication d'une vanne pour micro-injecteur pour un dispositif de chromatographie en phase liquide ou gazeuse, comprenant les étapes suivantes :

- le dépôt en phase liquide d'une couche de polymère sur une face inférieure d'un substrat support,
- un premier traitement de réticulation partielle de la couche de polymère,
- la gravure du substrat support pour exposer une zone libre de la couche de polymère,
- l'assemblage du substrat support et d'un répartiteur de fluide comprenant une cavité comprenant un siège configuré pour recevoir la membrane, et au moins un micro-conduit en connexion fluïdique par le biais de la cavité pour former un passage de fluide,

[0015] ledit assemblage étant réalisé par l'intermédiaire de la couche de polymère, de sorte que

- la zone libre de la couche de polymère forme une membrane présentant deux surfaces opposées libres, de sorte que, lorsqu'une force d'actionnement est appliquée à la membrane, la membrane vienne en contact avec le siège pour obturer au moins un micro-conduit, et
- une zone de collage de la couche en polymère en contact solidaire avec le substrat support et avec le répartiteur forme une interface adhésive de scellement entre le substrat support et le répartiteur,
- un second traitement comprenant une poursuite de la réticulation de la couche en polymère permettant de sceller la première face de la zone de collage avec le répartiteur.

[0016] La réticulation partielle de la couche de polymère permet d'utiliser directement les propriétés adhésives de cette couche pour coller la membrane de manière étanche entre un substrat support et un répartiteur comportant le siège de la vanne et des connexions fluidiques.

[0017] Les polymères sont utilisés en raison de leur élasticité et leur compatibilité avec la structuration par photolithographie. En outre, les polymères sous forme liquide avant polymérisation peuvent facilement être déposés par centrifugation.

[0018] De manière particulièrement avantageuse, le procédé comprend en outre une étape de gravure du substrat support et de la couche polymère pour réaliser au moins un passage de fluide avant l'assemblage du substrat support et du répartiteur de fluide, au moins un micro-conduit du répartiteur étant adapté pour communiquer avec ledit passage de fluide, l'assemblage étant réalisé de sorte que chaque passage de fluide soit aligné avec un micro-conduit pour former un passage de fluide respectif entre le substrat support et le répartiteur.

[0019] La zone de collage de la couche en polymère est avantageusement en contact solidaire avec une zone de collage de la face inférieure du substrat support et avec une zone de collage de la face supérieure du répartiteur.

- [0020] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère est un polyimide. Un avantage particulier des polyimides est leur résistance à des températures élevées et leur caractère inerte à un grand nombre de produits chimiques.
- [0021] L'étape de réticulation partielle peut comprendre un premier recuit à une température comprise entre 80°C et 150 °C.
- [0022] Dans certains modes de réalisation, l'étape de réticulation partielle comprend une étape d'irradiation par un rayonnement ultraviolet et/ou une seconde étape de recuit.
- [0023] Dans certains modes de réalisation, l'étape de dépôt de la couche de polymère comprend un dépôt d'une couche fonctionnelle supplémentaire, telle qu'une couche de métal, de silicium polycristallin, ou d'un matériau piézoélectrique, ladite couche fonctionnelle supplémentaire étant agencée sur une face de la couche de polymère ou à l'intérieur de la couche de polymère.
- [0024] Selon un mode de réalisation privilégié, le substrat support est en silicium.
- [0025] L'étape de gravure peut comprendre une gravure par plasma.
- [0026] Dans certains modes de réalisation, l'étape de réticulation de la couche de polymère comprend une étape de mise sous vide et/ou la compression de la vanne dans une presse et/ou un recuit.
- [0027] Le procédé peut en outre comprendre une étape d'alignement du passage de fluide avec une entrée micro-conduit agencée dans la face supérieure du répartiteur de fluide.
- [0028] De manière avantageuse, le procédé comprend en outre une étape d'assemblage du répartiteur de fluide par soudure d'un substrat en verre sur la face inférieure d'un circuit microfluidique.
- [0029] L'invention se rapporte aussi à une vanne pour micro-injecteur pour un dispositif de chromatographie en phase liquide ou, réalisée selon le procédé tel que décrit ci-dessus, et comprenant :
- un substrat support présentant une face supérieure et une face inférieure,
  - un répartiteur de fluide comprenant une cavité comprenant un siège et au moins deux micro-conduits en connexion fluidique par le biais de la cavité pour former un passage de fluide, et
  - une couche de polymère, avantageusement en polyimide, une zone de collage de la couche de polymère, avantageusement en polyimide formant une interface adhésive entre la face inférieure du substrat support et une face supérieure du répartiteur (300) et une zone libre de la couche de polymère, avantageusement en polyimide formant une membrane présentant deux faces libres en regard de la cavité, de sorte que, lorsqu'une force d'actionnement est appliquée à la membrane, la membrane vient en contact avec le siège et obture au moins un micro-conduit de sorte à interrompre le passage de fluide.
- [0030] De manière particulièrement avantageuse, le répartiteur de fluide comprend un

substrat en silicium dans lequel la cavité et les micro-conduits sont formés, et un substrat en verre formant la face inférieure du répartiteur, ledit substrat en verre étant lié à la face inférieure du substrat en silicium de manière étanche aux fluides.

[0031] Dans certains modes de réalisation, la vanne comprend en outre :

- au moins un premier passage de fluide formé par au moins deux micro-conduits en connexion fluidique par le biais de la cavité, ledit premier passage de fluide étant adapté pour établir une connexion fluidique entre le répartiteur de fluide et un dispositif d'alimentation en fluide à analyser, et
- au moins un second passage de fluide adapté pour établir une connexion fluidique entre la membrane et un dispositif pneumatique configuré pour actionner la membrane entre une position fermée dans laquelle la membrane scelle le premier passage de fluide de manière étanche aux fluides, et une position ouverte dans laquelle le premier passage de fluide est ouvert.

[0032] Dans certains modes de réalisation, le premier et le second passage de fluide sont agencés dans une première face de la vanne.

[0033] La vanne peut en outre comprendre un troisième passage de fluide pour établir une connexion fluidique entre le répartiteur de fluide et une colonne de chromatographie, ladite troisième ouverture étant agencée dans une seconde face de la vanne opposée à la première face.

[0034] Un autre objet de l'invention concerne un micro-injecteur pour dispositif de chromatographie en phase liquide ou gazeuse, comprenant une pluralité de vannes telles que décrites ci-dessus interconnectées, au moins une entrée d'un gaz vecteur, au moins une entrée d'un fluide à analyser, au moins une sortie de fluide pour injecter un échantillon du fluide à analyser porté par le gaz vecteur dans une colonne de chromatographie, un dispositif d'actionnement des vannes, et un microprocesseur configuré pour contrôler l'actionnement des vannes respectives.

[0035] Dans certains modes de réalisation, le dispositif d'actionnement des vannes est un dispositif pneumatique, le micro-injecteur comprenant en outre au moins une entrée de gaz configurée pour l'apport d'un gaz d'actionnement de vanne audit dispositif pneumatique.

[0036] L'invention concerne enfin un dispositif de chromatographie en phase liquide ou gazeuse, comprenant une colonne de chromatographie en phase liquide ou gazeuse, un micro-injecteur tel que décrit ci-dessus configuré pour injecter un échantillon de fluide à analyser dans une entrée de la colonne de chromatographie et un détecteur comprenant une entrée adaptée pour être connectée fluidiquement à une sortie de la colonne de chromatographie.

### **Brève description des figures**

- [0037] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre, en référence aux dessins annexés, sur lesquels :
- [0038] La [Fig.1] est une vue schématique de dessus d'un ensemble de vanne et de conduits dans un injecteur.
- [0039] La [Fig.2A] est une vue schématique en coupe d'une vanne selon l'invention.
- [0040] La [Fig.2B] est une vue schématique d'un détail de la vanne de la [Fig.2A].
- [0041] La [Fig.3] est une vue schématique d'un substrat en silicium destiné à former la portion supérieure.
- [0042] Les figures 4A à 4D illustrent les étapes de fabrication de la portion supérieure de la vanne.
- [0043] La [Fig.5] est une vue schématique de la portion supérieure de la vanne.
- [0044] Les figures 6A et 6B illustrent les étapes de fabrication du répartiteur.
- [0045] La [Fig.7] est une vue en perspective du répartiteur.
- [0046] La [Fig.8] est une vue schématique d'un répartiteur de gaz.
- [0047] La [Fig.9] est une vue schématique de la vanne avant l'étape d'assemblage.
- [0048] La [Fig.10] est une vue en perspective de la vanne après assemblage.

### **Description détaillée de modes de réalisation**

- [0049] Dans un souci de clarté et de simplification nous utilisons une orientation de bas en haut telle que représentée sur la [Fig.2A] dans laquelle la vanne est positionnée de sorte que la membrane est agencée au-dessus des conduits fluidiques qu'elle est destinée à fermer.
- [0050] Ainsi, les termes « avant », « arrière », « haut », « supérieur », « bas », et « inférieur » serviront la description sans pour autant limiter l'invention.
- [0051] Une vanne selon l'invention comprend une portion supérieure comprenant une couche de polymère formant une membrane, et une portion inférieure comprenant un siège formé dans un répartiteur de fluide. Un tel fluide peut être un gaz ou un liquide à analyser. Pendant la fabrication, la couche de polymère est déposée en phase liquide. Cette technique de dépôt permet de déposer la couche de polymère sur l'ensemble de la surface de la portion supérieure. Ainsi, une zone de collage de la couche de polymère forme une interface adhésive entre les deux portions supérieures et inférieures de la vanne, et une zone libre de la couche de polymère est destinée à former la membrane de la vanne. La couche de polymère est réticulée en deux étapes. La séparation de ces deux étapes de réticulation permet de conférer des fonctions différentes aux différentes zones de la membrane selon leur position au sein de la vanne.
- [0052] La [Fig.2A] est une vue schématique d'une vanne selon l'invention. La vanne est destinée à l'utilisation dans un micro-injecteur pour un dispositif de chromatographie en phase liquide ou gazeuse. La vanne comprend une portion supérieure 100 comprenant une couche de polymère 20 formant la membrane de la vanne, et une

portion inférieure comprenant un répartiteur 300 formant le siège de la vanne. La portion supérieure 100 est rigidement solidaire du répartiteur 300 par l'intermédiaire de la couche de polymère 20. Des micro-conduits 51, 53A, 53B permettent le passage d'un fluide à l'intérieur de la vanne.

- [0053] Par « micro-conduit », on entend un conduit dont la section est inférieure ou égale à  $500\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ , et par « passage microfluidique » un passage de fluide formé par un ou plusieurs micro-conduits.
- [0054] La portion supérieure 100 comprend un substrat support 10 et la couche de polymère 20. Le substrat support 10 présente une face inférieure 11 sur laquelle la couche de polymère 20 est agencée, et une face supérieure 12 qui correspond à la face extérieure de la vanne. De manière illustrative et non limitative, le substrat support présente une épaisseur comprise entre 0,2 mm et 2 mm. Le substrat support 10 est en un matériau rigide et inerte vis-à-vis des fluides à analyser, typiquement en verre ou en silicium. Dans certains modes de réalisation, le substrat support peut être un substrat de type silicium sur isolant (SOI, acronyme du terme anglo-saxon « Silicon On Insulator »), titane, saphir ou un matériau compatible avec les procédés microélectroniques.
- [0055] La couche de polymère 20 est en un matériau souple et élastique, présentant une tenue suffisante aux températures utilisées pendant une analyse de chromatographie, et inerte vis-à-vis des fluides à analyser. Le polymère est adapté pour un dépôt en phase liquide. De préférence, le polymère est photosensible afin de permettre de le structurer par photolithographie. Typiquement, la couche de polymère est en un polyimide, de préférence un polyimide photosensible afin de graver des structures dans cette couche par un procédé de photolithographie. Dans certains cas, le polymère peut être une composition photosensible telle qu'une composition du type SU-8, ou un polymère à base de Benzocyclobutène (BCB).
- [0056] Une zone de collage 25 de la couche de polymère 20 forme une interface adhésive entre une zone de collage 17 de la face inférieure 11 du substrat support 10 et une zone de collage 37 de la face supérieure du répartiteur 300. L'interface adhésive peut être une surface unique, ou être composée de plusieurs parties distinctes de la couche de polymère 20.
- [0057] Une zone libre de la couche de polymère forme une membrane 21 présentant deux faces libres 23, 24. Une face libre extérieure 23 est orientée vers la face extérieure de la vanne, et une face libre intérieure 24 est orientée vers le répartiteur 300. Typiquement, sur sa face extérieure, la membrane 21 est entièrement encadrée par une zone du substrat support 10.
- [0058] Dans certains modes de réalisation, la couche de polymère comprend une couche fonctionnelle supplémentaire, par exemple une couche de métal, de silicium polycristallin, ou d'un matériau piézoélectrique. Une telle couche supplémentaire peut être

agencée sur une des faces de la couche de polymère ou à l'intérieur de la couche de polymère qui est par conséquent composée de deux couches de polymère superposées. De telles couches supplémentaires peuvent être utilisées pour ajouter des fonctionnalités à la membrane de la vanne, par exemple pour réaliser un actionnement de la membrane ou pour déterminer l'actionnement ou l'efficacité de la vanne.

[0059] Le répartiteur 300 comprend un substrat structuré 30 comprenant une cavité 35 et des micro-conduits 53A, 53B, et un substrat 40 formant la face inférieure du répartiteur 300.

[0060] Le substrat structuré 30 est lié au substrat 40 formant la face inférieure du répartiteur 300 de manière étanche aux fluides. Le substrat 40 formant la face inférieure du répartiteur 300 est en un matériau rigide, inerte et étanche aux fluides, typiquement en verre. Le substrat structuré 30 est typiquement en silicium ou un autre matériau permettant la formation des structures par un procédé de gravure.

[0061] En référence à la [Fig.2B], le substrat structuré 30 comprend une cavité 35 agencée sur la face supérieure du répartiteur 300 et en regard de la membrane 21. Le substrat structuré 30 comprend en outre un siège 39 agencé en face de la membrane 21. Le siège 39 est configuré pour recevoir la membrane 21 lorsqu'une force d'actionnement est appliquée à la membrane 21. En absence d'une force d'actionnement, la distance  $d$  entre la membrane 21 et le siège 39 permet le passage d'un fluide. La distance  $d$  en l'absence d'une force d'actionnement est typiquement comprise entre  $10\text{ }\mu\text{m}$  et  $50\text{ }\mu\text{m}$ .

[0062] En référence à la [Fig.2A], le substrat structuré 30 comprend en outre au moins deux micro-conduits 53A, 53B en communication fluide avec l'extérieur de la vanne via les micro-conduits 51 agencés dans la portion supérieure 100 de la vanne. Les micro-conduits 53A, 53B sont en communication fluide entre eux par le biais de la cavité 35. Lorsqu'une force d'actionnement est appliquée à la membrane 21, la membrane 21 vient en contact avec le siège 39 et obture au moins un micro-conduit 53A, 53B. Ainsi, le passage de fluide entre les micro-conduits 53A et 53B est interrompu.

[0063] Dans le mode de réalisation des figures 2A et 2B, les passages microfluidiques sont agencés sur la face extérieure de la vanne. Dans d'autres modes de réalisation, des conduits supplémentaires peuvent être agencés sur la face supérieure, une face latérale et/ou sur la face inférieure de la vanne. Par exemple, un premier passage formé par deux micro-conduits peut établir une connexion fluide entre le répartiteur de fluide et un dispositif d'alimentation en fluide à analyser. Un second passage de fluide peut être présent pour établir une connexion fluide entre la membrane et un dispositif pneumatique configuré pour actionner la membrane. Un tel dispositif pneumatique peut appliquer une force d'actionnement sur la membrane afin de placer la membrane en une position fermée en contact avec le siège. Dans cette position fermée, la membrane scelle le premier passage de fluide de manière étanche. Quand le dispositif

pneumatique relâche la force d'actionnement, la membrane retourne dans une position ouverte, ouvrant ainsi le premier passage de fluide.

[0064] La vanne peut comprendre un troisième passage de fluide pour établir une connexion fluide entre le répartiteur de fluide et une colonne de chromatographie. Dans ce cas, il est avantageux d'agencer les ouvertures du premier et du second passage de fluide sur une face extérieure de la vanne, et l'ouverture du troisième passage de fluide sur une face intérieure opposée à la face extérieure de la vanne.

[0065] Nous allons maintenant décrire le procédé de fabrication d'une vanne selon l'invention.

### **Réalisation de la portion supérieure de la vanne**

[0066] En référence à la [Fig.3], on met à disposition un substrat support 10 présentant une

[0067] face 11 inférieure destinée à former la face inférieure portant la membrane, et une face 12 destinée à former la face supérieure qui correspond à une face extérieure de la vanne, opposée à la face inférieure 11. On dépose, en référence à la [Fig.4A], une couche de polymère 20 en phase liquide sur la face inférieure 11 du substrat support 10. Pendant le dépôt, le substrat est orienté à l'envers par rapport à l'orientation dans laquelle est présenté la vanne, c'est-à-dire la face inférieure 11 est orientée vers le haut pour faciliter le dépôt en phase liquide. Un tel dépôt en phase liquide est typiquement réalisé par centrifugation afin d'obtenir une couche fine adaptée pour former une membrane facilement déformable.

[0068] On réalise ensuite un recuit de la couche de polymère 20 déposée. De manière illustrative et non limitative, ce recuit peut être effectué à une température comprise entre 80°C et 150°C pendant une durée comprise entre 1 et 20 minutes. On réalise ensuite, en référence à la [Fig.4B], une première étape de structuration par photolithographie de la couche de polymère partiellement réticulée pour former des micro-conduits 51 traversant ladite couche de polymère. Cette étape comprend notamment l'utilisation d'un masque M définissant la position des micro-conduits et l'application d'un rayonnement, par exemple un rayonnement ultraviolet UV à travers ledit masque. L'énergie du rayonnement ultraviolet est typiquement comprise entre 300 et 900 mJ/cm<sup>2</sup>.

[0069] On poursuit le traitement de réticulation partielle de la couche de polymère 20 déposée par un traitement thermique, typiquement à une température comprise entre 30 °C et 150 °C pendant une durée comprise entre 10 et 60 minutes. Après cette étape, la couche de polymère 20 est suffisamment solidifiée et chimiquement stable pour former une membrane. Simultanément, la couche de polymère reste suffisamment molle et collante pour permettre le collage du substrat support sur le répartiteur dans une étape ultérieure.

[0070] Si la couche de polymère comprend d'autres couches fonctionnelles, les couches

fonctionnelles peuvent être déposées après le dépôt de la couche de polymère. Dans certains cas (non-illustrés), on procède au dépôt d'une deuxième couche de polymère afin de compléter la membrane.

[0071] En référence à la [Fig.4C], une seconde étape de structuration par photolithographie, notamment un développement photographique permet ensuite de graver la couche de polymère 20 dans les zones irradiées dans la première étape de structuration illustrée à la [Fig.4B]. Un tel développement permet de retirer le polymère dans les zones irradiées par le rayonnement ultraviolet afin de réaliser les ouvertures destinées à former des micro-conduits 51 pour obtenir les passages microfluidiques de la vanne.

[0072] Dans l'étape suivante, en référence à la [Fig.4D], on réalise une gravure partielle pour retirer une première partie 13 du substrat support 10. En référence à la [Fig.5], on expose ainsi une zone libre 21 de la couche de polymère 20, de sorte que ladite zone libre 21 présente deux faces libres 23, 24. La gravure peut être réalisée par usinage localisé par un plasma. La zone libre est destinée à former la membrane 21 de la vanne. La zone de collage 25 dans laquelle la couche de polymère 20 est en contact avec le substrat support 10 est destinée à former une couche adhésive lors de l'assemblage de la vanne.

### **Réalisation du répartiteur**

[0073] Pour former le répartiteur, on utilise, en référence à la [Fig.6A], un substrat de répartition 30 destiné à loger les microconduits pour la circulation du fluide au sein de la vanne. Typiquement, le substrat de répartition 30 est en silicium. L'épaisseur du substrat de répartition 30 est typiquement comprise entre 0,2 et 2 mm. En référence à la [Fig.6B], on procède à une structuration par plusieurs étapes de photolithographie et/ou de gravure par plasma. Par ces étapes, on réalise la cavité 35 et le siège 39 de la vanne, les accès fluidiques et les passages microfluidiques 53A, 53B. La cavité 35 et le siège 39 sont réalisés, typiquement par des étapes successives de gravure plasma, sur une face supérieure du substrat de répartition 30, ladite face supérieure étant destinée à être en regard de la membrane après assemblage de la vanne. Certains passages microfluidiques 53A, 53B sont traversants entre la face supérieure et une face inférieure du substrat de répartition 30 et peuvent être réalisés par une gravure à partir de la face supérieure et/ou de la face inférieure du substrat. D'autres passages microfluidiques 53A, 53B sont traversants entre la cavité et la face inférieure du substrat de répartition 30 et sont réalisés par une gravure à partir de la face inférieure du substrat. On réalise également des passages microfluidiques 53A, 53B sur la face inférieure du substrat de répartition 30 qui peuvent être en liaison fluidique avec un ou plusieurs passages traversants.

[0074] La [Fig.7] illustre l'agencement de la cavité 35, du siège 39 et des micro-conduits 53A, 53B en perspective. Le siège peut comprendre une partie centrale 39A et/ou

plusieurs plots 39B repartis dans la cavité 35. En référence à la [Fig.8], le substrat en silicium structuré 30 est ensuite soudé à un substrat en verre 40 pour former la face inférieure de la vanne. Par exemple, le substrat peut être soudé sur le substrat en verre par scellement anodique. Le substrat en verre 40 présente une épaisseur qui est typiquement comprise entre 0,2 et 2 mm. On ferme ainsi les passages fluidiques 53A, 53B sur la face inférieure du substrat de répartition 30, à l'exception d'éventuelles entrées et/ou sorties de fluide et des connexions fluidiques associées.

### **Assemblage de la vanne**

- [0075] En référence à la [Fig.9], on assemble la portion supérieure 100 et le répartiteur 300, de sorte que la membrane 21 soit positionnée en regard du siège 39 et que les micro-conduits 51 de la portion supérieure 100 soient alignés avec les micro-conduits 53A, 53B du répartiteur 300. L'alignement peut être réalisé à la main à l'aide d'un dispositif optique tel qu'un microscope, ou par une machine d'alignement dédiée.
- [0076] La zone de collage 25 de la couche de polymère 20 est destinée à former une interface adhésive entre une zone de collage 17 de la face inférieure 11 du substrat support 10, et une zone de collage 37 de la face supérieure du répartiteur 300. Lors de l'assemblage, cette zone de collage 25 de la couche de polymère est mise en contact avec la zone de collage 37 du répartiteur afin de réaliser le collage avec la portion supérieure 100. Ensuite, on maintient la portion supérieure 100 et le répartiteur 300 en contact en appliquant une force d'appui par une presse. De manière illustrative et non limitative, la force d'appui est comprise entre 2N et 30kN et la durée de la compression est comprise entre 5 minutes et 5 heures.
- [0077] Lorsque l'alignement et la mise en contact sont finalisés, on poursuit la réticulation de la couche de polymère 20 pour coller la portion supérieure 100 sur le répartiteur 300. De manière illustrative et non limitative, la poursuite de la réticulation est réalisée par thermocompression. Pendant cette étape, on peut placer le substrat support et le répartiteur alignées et en contact dans une enceinte sous vide dans laquelle la pression est par exemple comprise entre  $1 \times 10^{-8}$  mBar et 1 bar. Les portions supérieures et inférieures assemblées sont chauffées à une température qui est par exemple comprise entre 30 °C et 400 °C.
- [0078] Après la réticulation, les portions associées sont refroidies pour atteindre une température par exemple comprise entre 20°C et 80°C. En référence à la [Fig.10], la portion supérieure 100 et le répartiteur 300 sont scellés et la vanne est finalisée.
- [0079] A ce stade, la couche de polymère a perdu les propriétés adhésives qu'elle présentait dans son état partiellement réticulé. La zone de collage 25 réticulée forme une liaison étanche entre les surfaces respectives du substrat support et du répartiteur. La couche de polymère permet simultanément la réalisation de la membrane de la vanne et le collage de la portion supérieure au répartiteur.

- [0080] Dans certains modes de réalisation, d'autres substrats ou matériaux peuvent être déposés à la surface ou sur une ou plusieurs interfaces de la vanne en cours de fabrication. On peut par exemple déposer des métaux, du silicium polycristallin ou des matériaux piézoélectriques en surface ou entre deux couches de polymères déposées successivement.

### **Utilisation de la vanne**

- [0081] Après l'assemblage de la vanne, on peut connecter une entrée d'un passage microfluidique à un dispositif d'alimentation en fluide à analyser, et la sortie du même passage microfluidique à un dispositif d'analyse, notamment une colonne de chromatographie en phase liquide ou gazeuse. Du fait que le passage microfluidique comprend au moins deux conduits en connexion fluidique par le biais de la cavité, le passage microfluidique peut être ouvert ou fermé en actionnant la membrane formée par la couche de polymère.
- [0082] Pour l'ouverture et fermeture de la vanne, on peut utiliser un dispositif pneumatique dédié pour l'actionnement de la membrane. Dans ce cas, en outre des conduits microfluidiques formant un passage par le biais de la cavité, la vanne comprend au moins un second passage de fluide pour établir une connexion fluidique entre la membrane et le dispositif pneumatique. Ce passage de fluide comprend une entrée destinée à être connectée au dispositif pneumatique, et une sortie en liaison fluidique avec la membrane.
- [0083] Le dispositif pneumatique est utilisé pour appliquer une pression pneumatique à la membrane. On peut ainsi appuyer la membrane contre le siège du répartiteur afin de fermer le passage microfluidique. Quand la pression pneumatique baisse, la membrane retourne dans sa position d'origine et ouvre le passage microfluidique. De manière alternative, on peut appliquer une pression sur la membrane par une autre technique, par exemple un dispositif piézoélectrique.
- [0084] Quand la membrane est appuyée contre le siège du répartiteur, aucun effet de collage n'apparaît entre la surface de la membrane et siège de la vanne en raison de la réticulation complète de la membrane. Il n'est pas nécessaire d'appliquer un traitement anti-stiction supplémentaire sur la membrane ou le siège.
- [0085] On peut concevoir l'agencement des conduits microfluidiques selon l'utilisation de la vanne et la conception du micro-injecteur dans lequel la vanne peut être intégrée. Par exemple, on peut agencer l'entrée d'un ou plusieurs passages microfluidiques passant par la cavité, et l'entrée du passage de fluide pour la connexion du dispositif pneumatique sur une face supérieure de la vanne. Quand une telle vanne est utilisée pour un micro-injecteur pour une analyse de chromatographie, une entrée du passage microfluidique peut être connectée à un dispositif d'alimentation de fluide fournissant le fluide à analyser, et/ou un dispositif fournissant un gaz vecteur. Ainsi, toutes les

connexions fluidiques vers l'extérieur du dispositif de chromatographie sont agencées sur de la même face de la vanne. La vanne peut en outre comprendre un troisième passage de fluide pour établir une connexion fluidique entre le répartiteur de fluide et une colonne de chromatographie. Dans ce cas, on peut concevoir la vanne de sorte que l'ouverture dudit troisième passage de fluide soit agencée sur une face inférieure de la vanne opposée à la face supérieure. La face inférieure de la vanne peut ainsi comprendre une ou plusieurs connexions fluidiques vers l'intérieur du dispositif de chromatographie. De manière illustrative et non limitative, la face supérieure peut être formée par le substrat support 10 et la face libre extérieure 23 de la membrane, et la face inférieure peut être la face formée par le substrat en verre 40.

### **Micro-injecteur**

[0086] Une ou plusieurs vannes selon l'invention peuvent être utilisées pour la fabrication d'un micro-injecteur pour une analyse de chromatographie. Par exemple, plusieurs vannes peuvent être assemblées dans un circuit électronique. On connecte les entrées et sorties selon l'application. Par exemple, on connecte une première entrée à une source de fluide à analyser et une seconde entrée à une source de gaz vecteur. On peut connecter une ou plusieurs sorties à une ou plusieurs colonnes de chromatographie, par exemple à une colonne de chromatographie d'analyse et une sortie respective à une pré-colonne et/ou une colonne de référence. On peut également utiliser une ou plusieurs entrées et sorties pour interconnecter plusieurs vannes respectives, comme illustré à la [Fig.1]. Certaines vannes peuvent être utilisées pour gérer des flux pendant un nettoyage du dispositif de chromatographie. Un dispositif de commande peut être connecté au dispositif de chromatographie pour piloter une vanne ou un ensemble de vannes via un logiciel. Un tel logiciel pilote les paramètres d'ouverture et de fermeture de chaque vanne, tels que la durée et/ou la force d'actionnement et/ou l'ordre d'actionnement de chaque vanne respective dans un ensemble de vannes.

[0087] Un tel ensemble peut être intégré dans un dispositif de chromatographie en phase liquide ou gazeuse comprenant une ou plusieurs colonnes de chromatographie et un détecteur.

### **Références**

[0088] US 6896 238 B2

[0089] US 4869 282 A

[0090] Micro-fabricated membrane gas valves with a non-stiction coating deposited by C4F8/Ar plasma » Shannon et al., J. Micromech. Microeng. 18 (2008) 095015 (9pp)

## Revendications

[Revendication 1]

Procédé de fabrication d'une vanne pour micro-injecteur pour un dispositif de chromatographie en phase liquide ou gazeuse, comprenant les étapes suivantes :

- le dépôt en phase liquide d'une couche de polymère (20) sur une face inférieure (11) d'un substrat support (10),
- un premier traitement de réticulation partielle de la couche de polymère (20),
- la gravure du substrat support (10) pour exposer une zone libre (21) de la couche de polymère (20),
- l'assemblage du substrat support (10) et d'un répartiteur de fluide (300) comprenant une cavité comprenant un siège (39) configuré pour recevoir la membrane, et au moins un micro-conduit (53A, 53B) en connexion fluide par le biais de la cavité pour former un passage de fluide,

ledit assemblage étant réalisé par l'intermédiaire de la couche de polymère (20), de sorte que

- la zone libre (21) de la couche de polymère (20) forme une membrane présentant deux surfaces opposées libres (23, 24), de sorte que, lorsqu'une force d'actionnement est appliquée à la membrane, la membrane vienne en contact avec le siège (39) pour obturer au moins un micro-conduit (53A, 53B),
- une zone de collage (25) de la couche en polymère en contact solidaire avec le substrat support (10) et avec le répartiteur (300) forme une interface adhésive de scellement entre le substrat support (10) et le répartiteur (300),
- un second traitement comprenant une poursuite de la réticulation de la couche en polymère (20) permettant de sceller la première face de la zone de collage (25) avec le répartiteur (300).

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre une étape de gravure du substrat support (10) et de la couche polymère (20) pour

réaliser au moins un passage de fluide (51, 52) avant l'assemblage du substrat support et du répartiteur de fluide,  
 au moins un micro-conduit (53A, 53B) du répartiteur (300) étant adapté pour communiquer avec un passage de fluide (51, 52),  
 l'assemblage étant réalisé de sorte que chaque passage de fluide (51, 52) soit aligné avec un micro-conduit (53A, 53B) pour former un passage de fluide respectif entre le substrat support (10) et le répartiteur (300).

- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel la zone de collage (25) de la couche en polymère est en contact solidaire avec une zone de collage (17) de la face inférieure (11) du substrat support (10) et avec une zone de collage (37) de la face supérieure du répartiteur (300).
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le polymère est un polyimide.
- [Revendication 5] Procédé selon la revendication 4, dans lequel l'étape de réticulation partielle comprend un premier recuit à une température comprise entre 80°C et 150 °C.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'étape de réticulation partielle comprend une étape d'irradiation par un rayonnement ultraviolet et/ou une seconde étape de recuit.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape de dépôt de la couche de polymère (20) comprend un dépôt d'une couche fonctionnelle supplémentaire, telle qu'une couche de métal, de silicium polycristallin, ou d'un matériau piézoélectrique, ladite couche fonctionnelle supplémentaire étant agencée sur une face de la couche de polymère ou à l'intérieur de la couche de polymère.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le substrat support (10) est en silicium.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'étape de gravure comprend une gravure par plasma.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'étape de réticulation de la couche de polymère comprend une étape de mise sous vide et/ou la compression de la vanne dans une presse et/ou un recuit.
- [Revendication 11] Procédé selon la revendication 10, comprenant, en outre une étape d'alignement du passage de fluide (51) avec une entrée micro-conduit (53A, 53B) agencée dans la face supérieure du répartiteur de fluide (300).

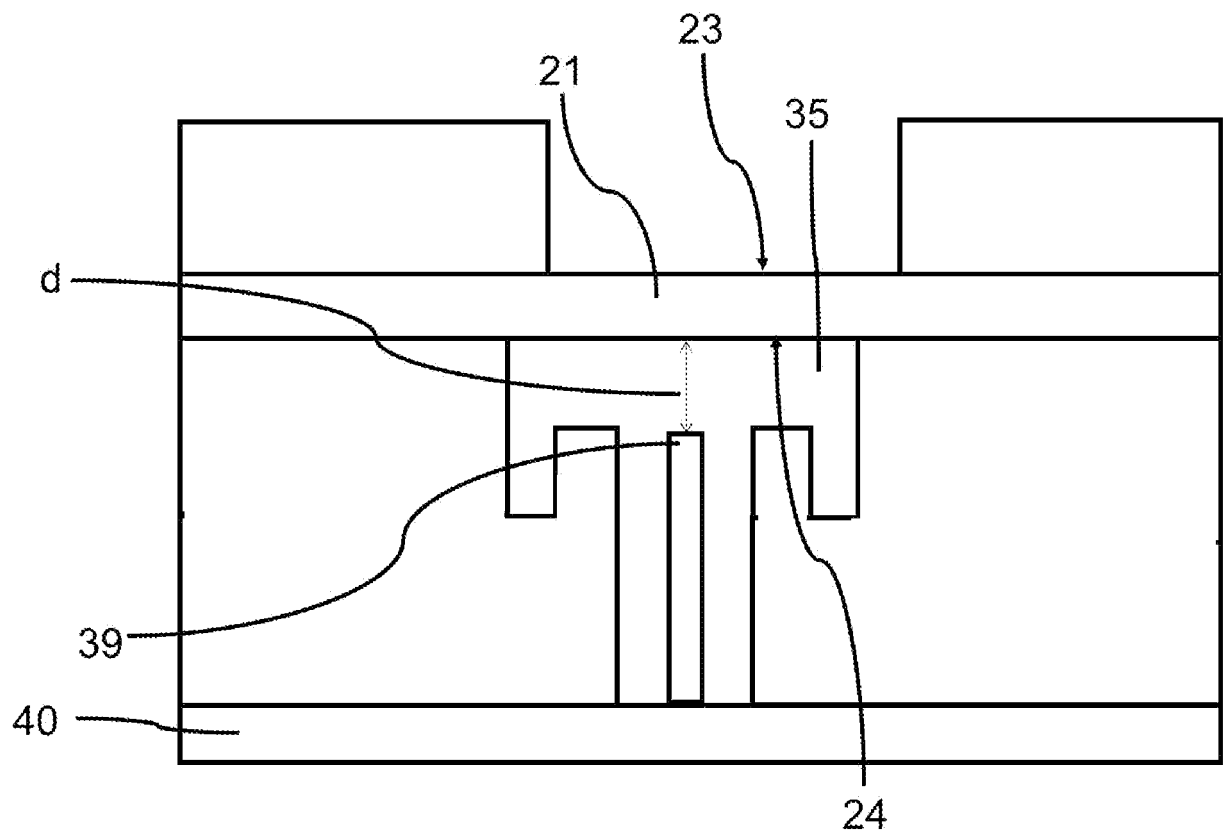
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant en outre une étape d'assemblage du répartiteur de fluide (300) par soudure d'un substrat en verre (40) sur la face inférieure d'un circuit microfluidique.
- [Revendication 13] Vanne pour micro-injecteur pour un dispositif de chromatographie en phase liquide ou gazeuse, réalisée selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, et comprenant :
- un substrat support (10) présentant une face supérieure et une face inférieure,
  - un répartiteur de fluide (300) comprenant une cavité comprenant un siège et au moins deux micro-conduits en connexion fluidique par le biais de la cavité pour former un passage de fluide, et
  - une couche de polymère, avantageusement en polyimide (20), une zone de collage (25) de la couche de polymère, avantageusement en polyimide formant une interface adhésive entre la face inférieure du substrat support et une face supérieure du répartiteur (300) et une zone libre (21) de la couche de polymère, avantageusement en polyimide formant une membrane présentant deux faces libres en regard de la cavité, de sorte que, lorsqu'une force d'actionnement est appliquée à la membrane, la membrane vient en contact avec le siège et obture au moins un micro-conduit de sorte à interrompre le passage de fluide.
- [Revendication 14] Vanne pour micro-injecteur selon la revendication 13, dans lequel le répartiteur de fluide (300) comprend un substrat en silicium (30) dans lequel la cavité et les micro-conduits sont formés, et un substrat en verre (40) formant la face inférieure du répartiteur, ledit substrat en verre étant lié à la face inférieure du substrat en silicium (30) de manière étanche aux fluides.
- [Revendication 15] Vanne pour micro-injecteur selon l'une des revendications 13 à 14, comprenant en outre :
- au moins un premier passage de fluide formé par au moins deux micro-conduits en connexion fluidique par le biais de la cavité, ledit premier passage de fluide étant adapté pour établir une connexion fluidique entre le répartiteur de fluide et un

- dispositif d'alimentation en fluide à analyser, et au moins un second passage de fluide adapté pour établir une connexion fluidique entre la membrane et un dispositif pneumatique configuré pour actionner la membrane entre une position fermée dans laquelle la membrane scelle le premier passage de fluide de manière étanche aux fluides, et une position ouverte dans laquelle le premier passage de fluide est ouvert.

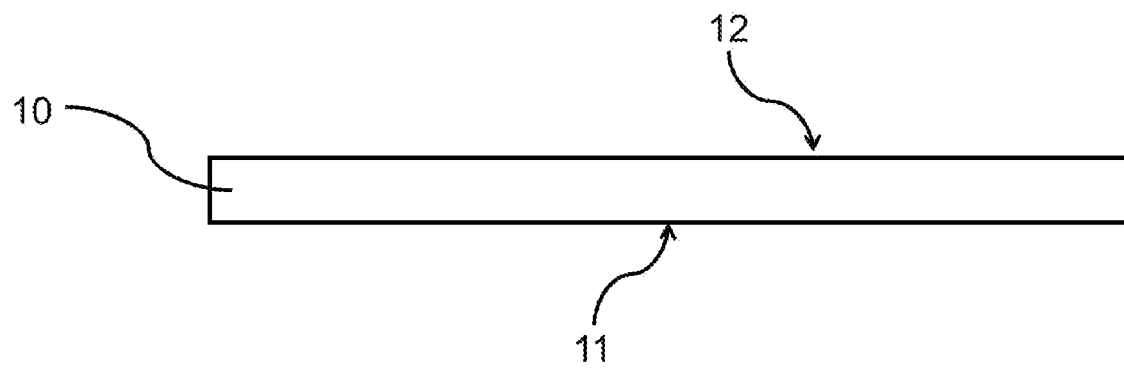
- [Revendication 16] Vanne pour micro-injecteur selon la revendication 15, dans laquelle le premier et le second passage de fluide sont agencés dans une première face de la vanne.
- [Revendication 17] Vanne pour micro-injecteur selon la revendication 16, comprenant en outre un troisième passage de fluide pour établir une connexion fluidique entre le répartiteur de fluide et une colonne de chromatographie, ladite troisième ouverture étant agencée dans une seconde face de la vanne opposée à la première face.
- [Revendication 18] Micro-injecteur pour dispositif de chromatographie en phase liquide ou gazeuse, comprenant une pluralité de vannes selon l'une quelconque des revendications 13 à 17 interconnectées, au moins une entrée d'un gaz vecteur, au moins une entrée d'un fluide à analyser, au moins une sortie de fluide pour injecter un échantillon du fluide à analyser porté par le gaz vecteur dans une colonne de chromatographie, un dispositif d'actionnement des vannes, et un microprocesseur configuré pour contrôler l'actionnement des vannes respectives.
- [Revendication 19] Micro-injecteur selon la revendication 18, dans lequel le dispositif d'actionnement des vannes est un dispositif pneumatique, le micro-injecteur comprenant en outre au moins une entrée de gaz configurée pour l'apport d'un gaz d'actionnement de vanne audit dispositif pneumatique.
- [Revendication 20] Dispositif de chromatographie en phase liquide ou gazeuse, comprenant une colonne de chromatographie en phase liquide ou gazeuse, un micro-injecteur selon la revendication 18 ou la revendication 19 configuré pour injecter un échantillon de fluide à analyser dans une entrée de la colonne de chromatographie et un détecteur comprenant une entrée adaptée pour être connectée fluidiquement à une sortie de la colonne de chromatographie.



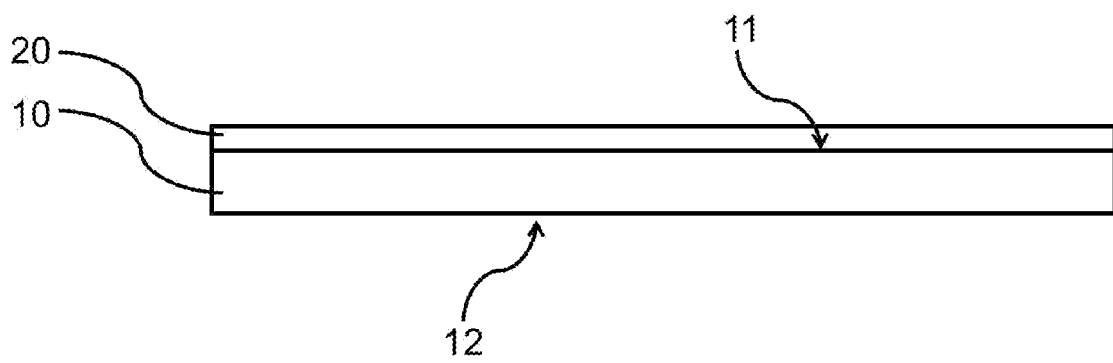
[Fig. 2B]



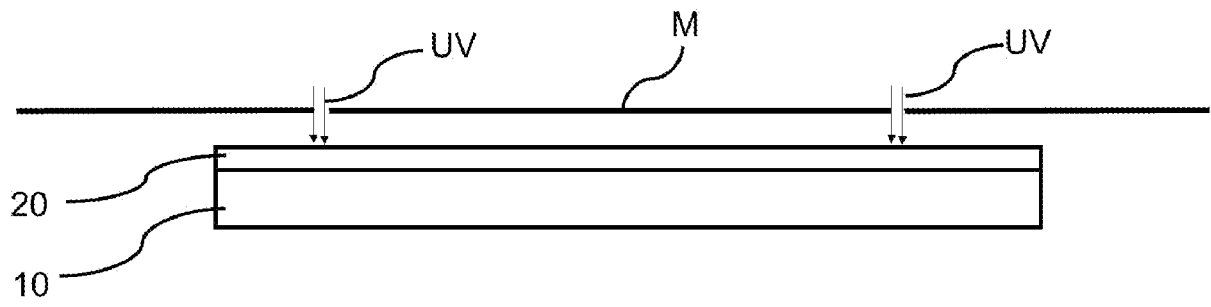
[Fig. 3]



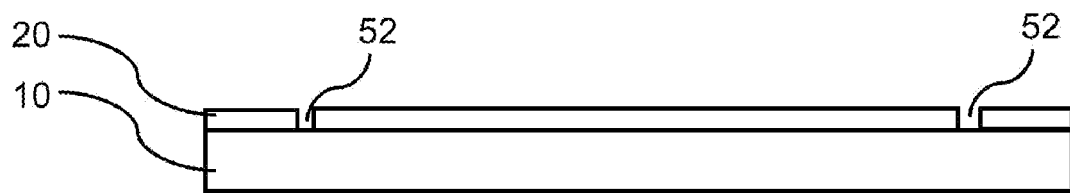
[Fig. 4A]



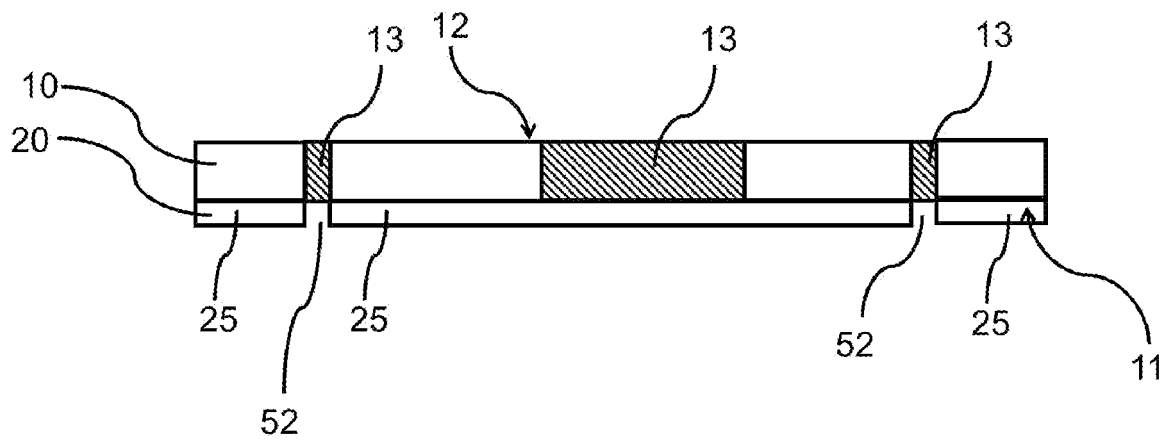
[Fig. 4B]



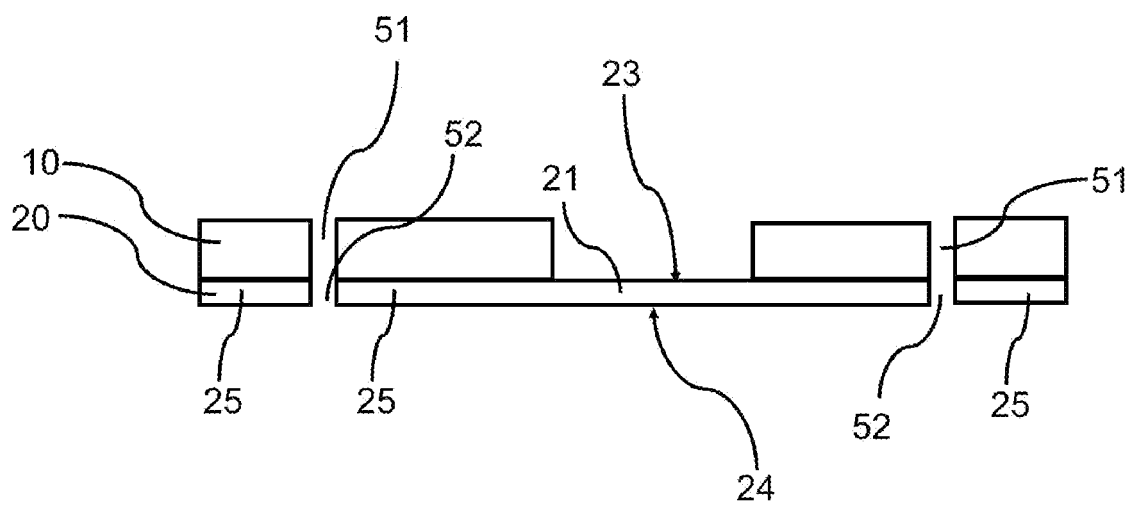
[Fig. 4C]



[Fig. 4D]



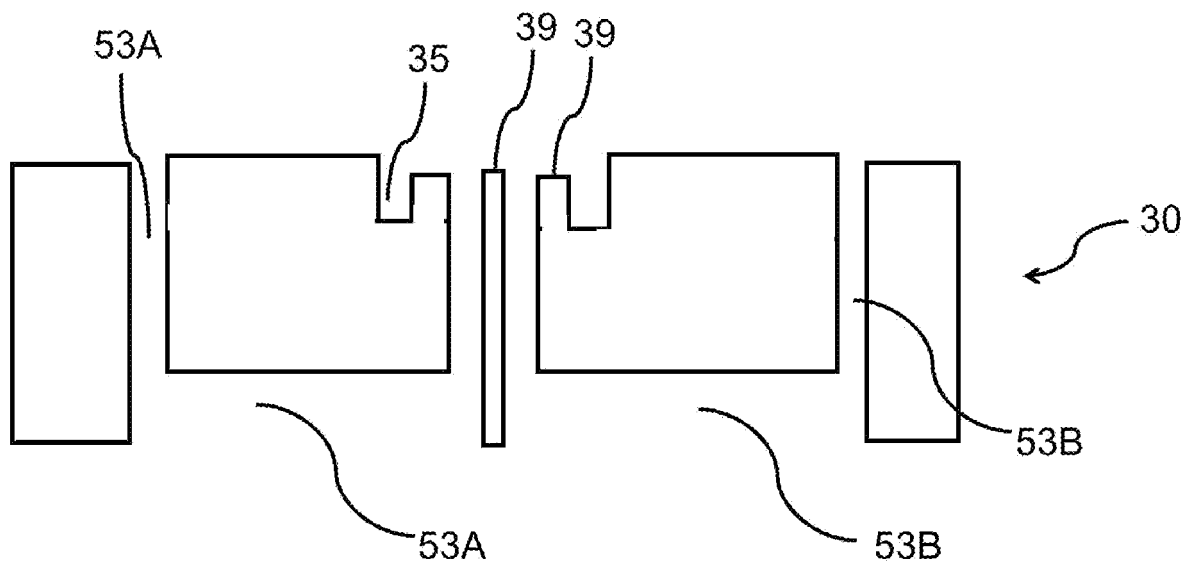
[Fig. 5]



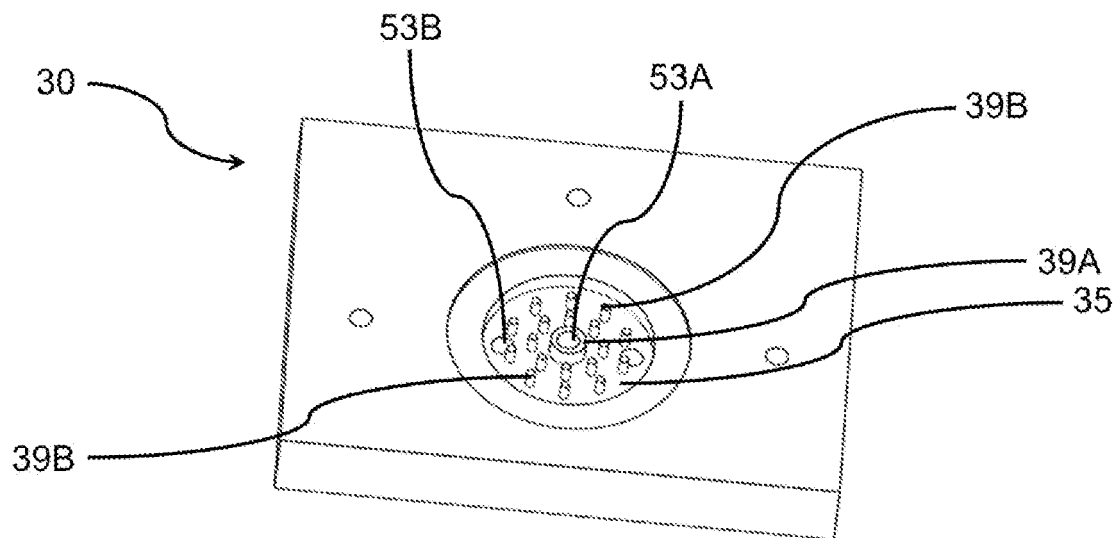
[Fig. 6A]



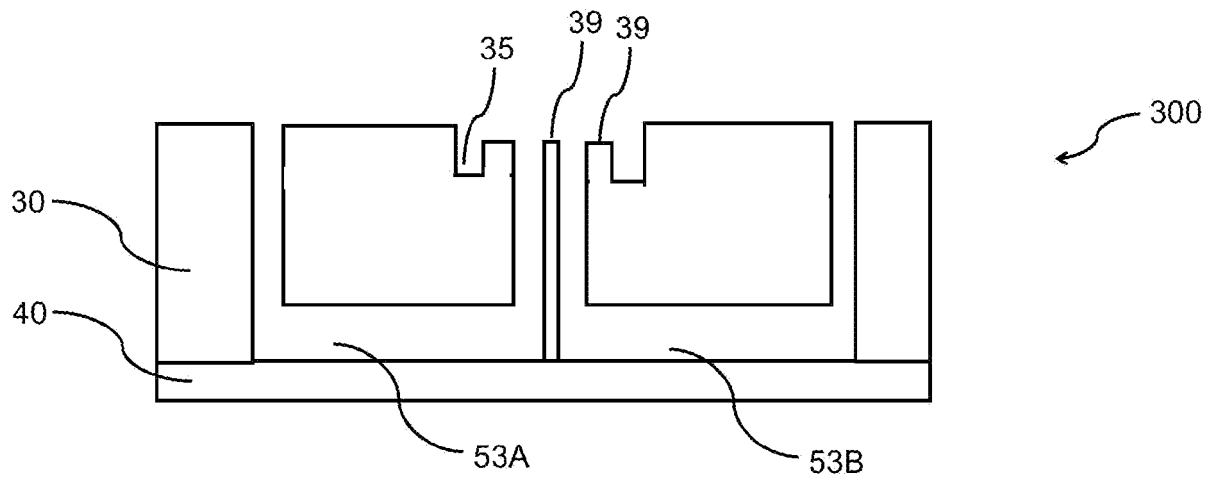
[Fig. 6B]



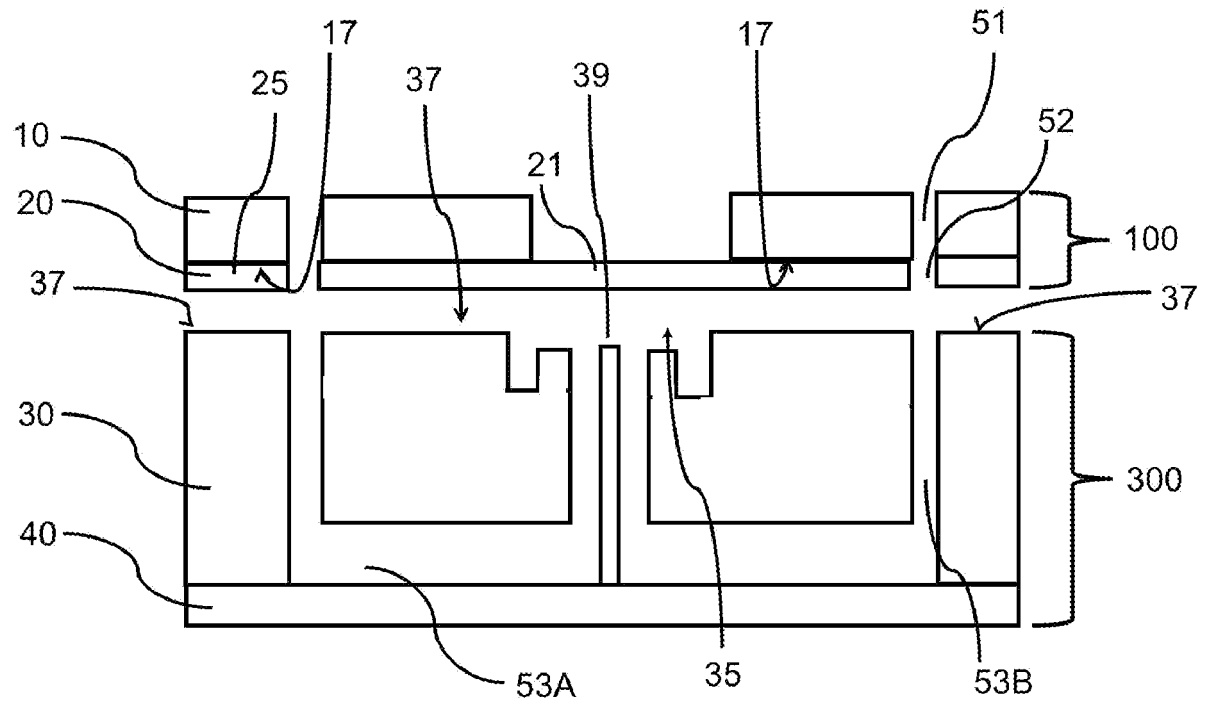
[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]





## RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

**FA 919170**  
**FR 2304453**

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Revendication(s)<br>concernée(s) | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                  |                                                 |
| <b>X</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | US 2003/231967 A1 (NAJAFI KHALIL [US] ET AL) 18 décembre 2003 (2003-12-18)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1, 2, 11, 13                     | B81B 3/00<br>B81C 1/00                          |
| <b>A</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | * alinéas [0018], [0054], [0110], [0111]; revendications 1, 5, 7, 23; figures 5, 9a-9c *<br>* alinéas [0094], [0096]; revendication 9; figures 12a-12c *<br>* alinéa [0123] *<br>-----                                                                                                                                                                                                                               | 3, 15-20                         | F15C 5/00<br>F16K 99/00                         |
| <b>X</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | JEAHYEONG HAN ET AL: "Micro-fabricated membrane gas valves with a non-stiction coating deposited by C4F8/Ar plasma; Micro-fabricated membrane gas valves with a non-stiction coating deposited in C4F8/Ar plasma",<br>JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB,<br>vol. 18, no. 9,<br>1 septembre 2008 (2008-09-01), page 95015, XP020145117,<br>ISSN: 0960-1317 | 1, 2, 4-14                       |                                                 |
| <b>A</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | * abrégé *<br>* figure 2 *<br>* page 4, colonne de gauche *<br>-----                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 3, 15-20                         | G01N<br>B01J                                    |
| <b>A</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | VIEIDER C ET AL: "A Pneumatically Actuated Micro Valve With A Silicone Rubber Membrane For Integration With Fluid-handling Systems",<br>EUROSENSORS, XX, XX,<br>vol. 2, 25 juin 1995 (1995-06-25), pages 284-286, XP010304961,<br>* abrégé *<br>* figure 2 *<br>-----<br>-/--                                                                                                                                        | 1-20                             |                                                 |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Examineur                        |                                                 |
| 21 novembre 2023                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Marembert, Vincent               |                                                 |
| <p style="text-align: center;">CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul</p> <p>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</p> <p>A : arrière-plan technologique</p> <p>O : divulgation non-écrite</p> <p>P : document intercalaire</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention</p> <p>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.</p> <p>D : cité dans la demande</p> <p>L : cité pour d'autres raisons</p> <p>.....</p> <p>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                  |                                                 |

## RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

**FA 919170**  
**FR 2304453**

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Revendication(s)<br>concernée(s) | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                  |                                                                                                                                  |
| <b>A</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>AARON J DY ET AL: "Fabricating microfluidic valve master molds in SU-8 photoresist", JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB, vol. 24, no. 5, 1 avril 2014 (2014-04-01), page 57001, XP020262299, ISSN: 0960-1317, DOI: 10.1088/0960-1317/24/5/057001 [extrait le 2014-04-01]</b><br><b>* figure 1 *</b><br><b>* abrégé *</b>                                                                                                                                                                                                                            | 1-20                             | <div style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</div> |
| <b>A</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>SHIH-CHIANG HUANG ET AL: "A microfluidic system with integrated molecular imprinting polymer films for surface plasmon resonance detectionThe preliminary results of the current paper were presented at Transducers 2005, Seoul, Korea, 5-9 June 2005.; A microfluidic system with integrated molecular imprinting polymer films", JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB, vol. 16, no. 7, 1 juillet 2006 (2006-07-01), pages 1251-1257, XP020105052, ISSN: 0960-1317, DOI: 10.1088/0960-1317/16/7/019</b><br><b>* abrégé *</b><br><b>* figure 3 *</b> | 1-20                             |                                                                                                                                  |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Examineur                        |                                                                                                                                  |
| <b>21 novembre 2023</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <b>Marembert, Vincent</b>        |                                                                                                                                  |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p style="text-align: center;">CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul</p> <p>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</p> <p>A : arrière-plan technologique</p> <p>O : divulgation non-écrite</p> <p>P : document intercalaire</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention</p> <p>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.</p> <p>D : cité dans la demande</p> <p>L : cité pour d'autres raisons</p> <p>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                  |                                                                                                                                  |

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

## RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2304453 FA 919170

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets,  
ni de l'Administration française

---