

【公報種別】特許公報の訂正

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】令和4年1月28日(2022.1.28)

【特許番号】特許第7003350号(P7003350)

【登録日】令和4年1月6日(2022.1.6)

【特許公報発行日】令和4年1月20日(2022.1.20)

【年通号数】登録公報(特許)2022-008

【出願番号】特願2018-549614(P2018-549614)

【訂正要旨】特許権者の住所の誤載により、下記のとおり全文を訂正する。

10

【国際特許分類】

B 0 1 J 19/08(2006.01)

H 0 5 H 1/24(2006.01)

B 8 1 B 1/00(2006.01)

【F I】

B 0 1 J 19/08 E

H 0 5 H 1/24

B 8 1 B 1/00

【記】別紙のとおり

20

30

40

50

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7003350号

(P7003350)

(45)発行日 令和4年1月20日(2022.1.20)

(24)登録日 令和4年1月6日(2022.1.6)

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 J 19/08 (2006.01)

B 0 1 J 19/08

E

H 0 5 H 1/24 (2006.01)

H 0 5 H 1/24

B 8 1 B 1/00 (2006.01)

B 8 1 B 1/00

請求項の数 13 (全26頁)

(21)出願番号 特願2018-549614(P2018-549614)

(86)(22)出願日 平成28年12月9日(2016.12.9)

(65)公表番号 特表2019-505379(P2019-505379
A)

(43)公表日 平成31年2月28日(2019.2.28)

(86)国際出願番号 PCT/EP2016/080475

(87)国際公開番号 WO2017/097996

(87)国際公開日 平成29年6月15日(2017.6.15)

審査請求日 令和1年12月6日(2019.12.6)

(31)優先権主張番号 15306987.7

(32)優先日 平成27年12月11日(2015.12.11)

(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 518436250

パリ シアンス エ レットル
フランス国 7 5 0 0 6 パリ、リュ・マ
ザリーヌ 6 0

(73)特許権者 506316557

サントル ナショナル ドゥ ラ ルシェル
シュ シアンティフィック
フランス国 7 5 7 9 4 パリ セデックス
1 6、リュ ミシエル - アンジュ、3

(73)特許権者 518059934

ソルボンヌ・ユニヴェルシテ
SORBONNE UNIVERSITE
フランス国、7 5 0 0 6 パリ、リュ・
ドゥ・レコール・ドゥ・メドゥシーヌ
2 1

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二相性気体／液体プラズマ反応器

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

マイクロ流体デバイス(1)を用いて連続的に、フリーラジカルを含むプラズマを発生させることを含む分子の化学合成のための方法であって、

- 誘電材料で少なくとも部分的に作製された支持部(2)であって、前記支持部(2)が、気体を含む第1リザーバに接続されるように適合した第1入口(21a)と、液体を含む第2リザーバに接続されるように適合した第2入口(21b)と、気体及び／又は液体を含むレシーバーコンテナに接続されるように適合した出口(22)と、前記液体及び前記気体が前記入口から前記出口に向かって流れることを可能にする前記誘電材料において存在するメインマイクロチャネル(3)と、を含む、支持部(2)と、

- 前記誘電材料に埋め込まれ且つ前記メインマイクロチャネル(3)に沿って伸びる1以上の接地電極(4)と、

- 前記誘電材料に埋め込まれ且つ前記メインマイクロチャネル(3)に沿って伸びる1以上の高電圧電極(5)と、を含み、

前記高電圧電極(5)及び前記接地電極(4)が、前記メインマイクロチャネル(3)内部で電場を発生することができるよう前記メインマイクロチャネル(3)の反対側に位置し、

前記方法が、

(a)液体を提供して、前記マイクロ流体デバイス(1)の前記メインマイクロチャネル(3)を通して前記液体を循環させるステップと、

(b) 気体を提供して、気泡がマイクロ流体デバイス(1)のメインマイクロチャネル(3)を通して液体によって循環するように前記液体において前記気体の泡を作製するステップであって、前記泡の各々の長さが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ と $300\text{ }\mu\text{m}$ との間に含まれるステップと、

(c) 前記マイクロ流体デバイス(1)の前記メインマイクロチャネル(3)を通して循環する前記泡においてフリーラジカルを含むプラズマを発生するように前記高電圧電極(5)と前記接地電極(4)との間に高電圧を印加するステップであって、前記フリーラジカルと一緒に反応して分子を形成するか、または試薬が前記液体に存在するとき、前記液体に存在する前記試薬と反応して分子を形成するステップと、を含む、方法。

【請求項2】

前記気体が、空気、アルゴン、ヘリウム、酸素、窒素、水蒸気及びそれらの混合物から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記液体が、溶媒から選択される、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記高電圧が、 1 kV と 30 kV との間に含まれる、請求項1から3の何れか1項に記載の方法。

【請求項5】

前記高電圧が、可変の高電圧又は、パルス電圧である、請求項1から4の何れか1項に記載の方法。

【請求項6】

前記メインマイクロチャネル(3)の幅及び深さが、 $1\text{ }\mu\text{m}$ と 10 mm との間に含まれる、請求項1から5の何れか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記誘電材料が、紫外線硬化ポリマー、ポリ(テトラメチレンサクシネート)、環状オレフィンコポリマー(COC)、ガラス、又はそれらの組み合わせである、請求項1から6の何れか1項に記載の方法。

【請求項8】

前記支持部(2)が、液体を含む前記第2リザーバに又は液体を含む第3リザーバに接続されるように適合した第3入口(21c)を含む、請求項1から7の何れか1項に記載の方法。

【請求項9】

前記支持部がまた：

- 前記第1入口(21a)を前記メインマイクロチャネル(3)に接続する第1注入チャネル(6a)と、
- 前記第2入口(21b)を前記メインマイクロチャネル(3)に接続する第2注入チャネル(6b)と、
- 前記第3入口(21c)を前記メインマイクロチャネル(3)に接続する第3注入チャネル(6c)と、を含み、

第1、第2及び第3注入チャネル(6b、6c)が、ジャンクションでメインマイクロチャネル(3)と出会い、

前記ジャンクションで、前記第2及び第3注入チャネル(6b、6c)の各々が、前記第1注入チャネル(6a)に対して垂直に伸び、前記第2注入チャネル(6b)及び前記第3注入チャネル(6c)は互いに連続である、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記マイクロ流体デバイス(1)が、液体を含むように適合した少なくとも1つのリザーバ(10)、気体を含むように適合した少なくとも1つのリザーバ(9)、及び、気体及び/又は液体を含むように適合した少なくとも1つのレシーバーコンテナ(11)をさらに含む、請求項1から9の何れか1項に記載の方法。

【請求項11】

10

20

30

40

50

前記接地電極（４）及び前記高電圧電極（５）が、電気導体材料によって作製される、請求項１から１０の何れか１項に記載の方法。

【請求項１２】

前記マイクロ流体デバイス（１）が、１つの接地電極（４）及び１つの高電圧電極（５）を含む、請求項１から１１の何れか１項に記載の方法。

【請求項１３】

前記接地電極（４）及び／又は前記高電圧電極（５）の形が、平面、ジグザグ、又は、前記メインマイクロチャネルに向かって伸びるフィン及び／又はチップを備える平面である、請求項１から１２の何れか１項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気体 - 液体プラズマ反応器として有用なマイクロ流体又はミリ流体デバイスに、及び、プラズマを発生されるためにこのようなデバイスを用いる方法に関する。本発明によるマイクロ流体又はミリ流体デバイスは、プラズマにおいて形成される反応種又は分子が液体内に効率的に移され得るように、適切な電場を印加することによって液体において流れる気泡においてプラズマを連続的に発生することを目指す。

【背景技術】

【0002】

いくつかの文献は、マイクロ流体又はミリ流体デバイスにおける電場の使用を開示する。M i u r a等はその特許文献[9]において、2つの液体のブレンドを可能にするメインフローチャネルを含むマイクロ反応器を記載し、レーザーは、2つの液体間の化学反応を加速するために用いられる。その後、電場及び/又は磁場は、反応生成物を分離し濃縮するために、メインフローチャネルの端部で印加される。このようなデバイスにおいて、電場は、メインフローチャネルの端部で反応ゾーンの後でこのように印加される。同様に、P a u l等はその特許文献[10]において、化学的合成及び/又は分析を実施するための反応器及び分離器を画定する積層マイクロ流体構造を含む装置を開示した。このような装置は、不均一なポテンシャル勾配を生じさせるのに十分な形状においてメインマイクロチャネルの反対側に位置するいくつかの電極を含み得る。このことは、電気泳動又は誘電泳動(D E P)によって異なる分極率の材料を分離することを可能にする。電場は、メインマイクロチャネルの端部で化学的合成及び/又は分析領域の後でこのように印加される。

【0003】

しかしながら、これらの文献では、電場は、反応生成物を分離するためのみに用いられる。それは、本発明のように液体において流れる気泡におけるプラズマの生成を可能にしない。さらに、不均一液体/気体反応媒体は、これらの文献において開示されない。

【0004】

いくつかのタイプの気体 - 液体プラズマ反応器は、過去に開発されてきた。これらのデバイスの大部分は、水における汚染物質を酸化させるという目的で開発されてきた。この場合では、プラズマ反応器の性能の重要な点は、気体から液体へのプラズマにおいて発生した反応種の移動である。反応種の移動に関する異なるタイプのプラズマ反応器の効率は、M a l i k等[5]によって評価されてきた。これらの著者は、水における染料の50%変色を得るのに必要とされるエネルギー(g/kWhで表されるG50)を用いて27個の異なるプラズマ反応器を比較した。彼らの結論は、最も効率的な反応器は、液体が(i)プラズマゾーンにおいて噴霧される、又は、(ii)薄膜としての円筒状電極の内壁を流れ落ちるパルス式反応器であった。効率の改善は、気体から液体への反応種の、より高速の移動、及び、それを通して液体における汚染物質分子が液体表面に到達するために拡散することを必要とする短い距離をもたらす、液体の、体積に対する大きな表面の割合によって説明された。

【0005】

液体が放電ゾーンにおいて噴霧される気体 - 液体プラズマ反応器において、気体及び液体相の滞留時間等のプロセスパラメータの正確な制御は、容易ではない。これが、このような反応器が過去10年においてあまり注目を受けていない理由である。落下型フィルム反応器が、より注目を集めている。このような反応器では、液体の薄膜が、ワイヤー - トゥー - シリンダー電極間の気体における放電の存在下で円筒状電極の内壁を流れ落ちる[6]。このような反応器の問題は、特に薄い液体フィルム(<1mm)の場合において、均一な液体フィルムを得ることが困難なことである。

【0006】

水における酢酸を分解するために、M a t u i等[7]は、他の1つの種類の反応器、つ

10

20

30

40

50

まり、流れる液体に気泡が注入される２つの相のフロー反応器を用いた。パルス状誘電体バリア放電は、水において流れる酸素泡において発生した。反応器は、２つの同軸ガラス管で構成され、内管と外管との間のギャップは１ｍｍであった。反応器の底部でのバブラーは、気泡を生成するために用いられた。酢酸分解に関して良い結果が得られた。しかしながら、この反応器の欠点は、泡の大きなサイズ分布（０．１から１ｃｍまで）、及び、液体に関する優先経路の存在によって、２つの相の流れが十分に制御されないことである。結論としては、液体の一部が、多すぎるラジカルを吸収し得る一方で、他の部分がラジカルを欠き得ることである。

【０００７】

Yamanishi等[８]は、大気圧下でマイクロ流体チップにおいて単分散マイクロプラズマ泡を運ぶためにマイクロ流体デバイスを用いた。泡はその後、このようなデバイスによって、より高い正確性且つより小さいサイズで、形成される。しかしながら、プラズマは、二相性流れの上流で発生するので、気体から液体へ移される短寿命反応種の量は低い。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

このように、プラズマにおいて形成される反応種の形成及び反応がより良く制御され得る改善した気体-液体プラズマ反応器に関する必要性が存在する。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

そのため、本発明は、マイクロ流体又はミリ流体デバイスであって、

- 誘電材料で少なくとも部分的に作製された支持部であって、前記支持部が、気体を含む第１リザーバに接続されるように適合した第１入口と、液体を含む第２リザーバに接続されるように適合した第２入口と、気体及び／又は液体を含むレシーバーコンテナに接続されるように適合した出口と、（特に加圧条件下で）前記液体及び前記気体が前記入口から前記出口に向かって流れることを可能にする前記誘電材料において存在するメインマイクロチャンネル又はミリチャンネルと、を含む、支持部と、

- 前記誘電材料に埋め込まれ且つ前記メインマイクロチャンネル又はミリチャンネルに沿って伸びる１以上の接地電極と、

- 前記誘電材料に埋め込まれ且つ前記メインマイクロチャンネル又はミリチャンネルに沿って伸びる１以上の高電圧電極と、を含み、

前記高電圧電極及び前記接地電極が、前記メインマイクロチャンネル又はミリチャンネル内部で電場、より具体的には誘電体バリア放電（ＤＢＤ）、を発生することができるよう前記メインマイクロチャンネル又はミリチャンネルの反対側に位置する、マイクロ流体又はミリ流体デバイスに関する。

【００１０】

このようなデバイスは、流れる液体相における気泡の形成を可能にする。そして、制御されたエネルギーの電氣的微小放電は、連続的に上記気泡においてプラズマを発生するために、好ましくは正確な周波数で、上記気泡において発生する。なぜなら、電氣的微小放電を生成する電極は、上記気泡が液体によって流れるメインマイクロチャンネル又はミリチャンネルに沿って伸びるからである。そのため、微小放電が気泡において生成されるたびに、所与の量の反応種（ラジカル、電子、励起した中性種等）が、形成され、液体内に移される。そのため、このようなデバイスによって、泡のサイズ、並びに、反応種の密度及び性質を制御することが可能である。結果として、液体相内への反応種の移動速度も制御され得る。そのため、このようなデバイスは、液体相内への反応種の正確且つ効率的な注入を可能にする。そのため、本発明によるデバイスは、例えば、泡において形成され液体内に移される反応種による、液体において存在する様々な分子の反応による（ｉ）分子の特定の官能基化、又は、（ｉｉ）プラズマ誘起重合反応、のいずれかを例えば実施することを目的とするプラズマ駆動化学合成のために尽くし得る。他の１つの可能な用途は、その後

10

20

30

40

50

液体相内に移され得る様々な反応種の反応によって気泡において形成される小さい分子を液体相において集めることが可能である。

【 0 0 1 1 】

本発明は、添付の図面を参照して、例として説明されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1 A】図 1 A は、発明の 2 つの異なる可能な実施形態による支持部の上面図を図式的に示す。

【図 1 B】図 1 B は、発明の 2 つの異なる可能な実施形態による支持部の上面図を図式的に示す。

10

【図 1 C】図 1 C は、本発明の実施形態による注入チャンネルとメインマイクロチャンネル又はミリチャンネルとの間のジャンクションを図式的に示す。

【図 2】図 2 は、本発明の様々な実施形態によるメインマイクロチャンネル又はミリチャンネル 3 を備える高電圧電極 5 又は接地電極 4 の上面図を図式的に示し、電極 4 又は 5 は、様々な可能な形を有する。

【図 3】図 3 は、接地電極及び高電圧電極 4 及び 5 並びにメインマイクロチャンネル又はミリチャンネル 3 の本発明による様々な実施形態を図式的に示す。

【図 4】図 4 は、カメラの存在のおかげで、形成されたプラズマの可視化を特に可能にする、本発明の実施形態によるマイクロ流体又はミリ流体デバイスを図式的に示す。

【図 5 A】図 5 A は、本発明の可能な実施形態による支持部におけるチャンネルの構造を図式的に示す。

20

【図 5 B】図 5 B は、本発明の可能な実施形態による支持部におけるチャンネルの構造を図式的に示す。

【図 6 A】図 6 A は、実施形態による支持部におけるチャンネルを形成するための方法のステップを図式的に示す。

【図 6 B】図 6 B 1 及び 6 B 2 は、実施形態による支持部におけるチャンネルを形成するための方法のステップを図式的に示す。

【図 6 C】図 6 C 1、6 C 2 及び 6 C 3 は、実施形態による支持部におけるチャンネルを形成するための方法のステップを図式的に示す。

【図 7 A】図 7 A は、実施形態による支持部における電極を形成するための方法のステップを図式的に示す。

30

【図 7 B】図 7 B は、実施形態による支持部における電極を形成するための方法のステップを図式的に示す。

【図 8】図 8 は、本発明によるプラズマの発生の方法を図式的に示す。

【図 9】図 9 は、実施例において用いられる支持部の形状を図式的に示す。

【図 1 0】図 1 0 は、実施例において用いられるデバイスにおいて泡内で観測されるプラズマ放電の写真を示す。

【図 1 1】図 1 1 は、実施例 2 の実験において得られる、集めた液体の E P R 信号を示す。

【図 1 2】図 1 2 は、シミュレートされたスペクトルと測定されたスペクトルとの間の比較を示す。これは、プラズマ泡において形成される反応種の液体流れ内への移動を示す。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

「デバイス」との用語は、本発明による「マイクロ流体又はミリ流体デバイス」を指定するために本明細書で用いられるであろう。同様に、「メインチャンネル」との用語は、本発明による「メインマイクロチャンネル又はミリチャンネル」を指定するために本明細書で用いられるであろう。

【 0 0 1 4 】

誘電材料

本発明によるデバイスの支持部は、デバイスを絶縁するために誘電材料（そのため固体である）で少なくとも部分的に作製される。なぜなら、高電圧電場が、上記誘電材料に埋め

50

込まれる電極間の支持部内部で生成され、且つ、誘電体バリア放電（ＤＢＤ）によって気泡におけるプラズマの形成を可能にするからである。だから、メインチャンネルは、誘電材料において存在する。

【００１５】

本発明において用いられる誘電材料は、その誘電特性に関して知られる任意の材料であり得る。しかしながら、誘電材料は、有利には、支持部に含まれるチャンネルを通して流れる必要がある気体及び液体に対して不浸透性であろう。さらに、誘電材料は、有利には、少なくともチャンネル（メインチャンネル）及び埋め込み電極を含む支持部の形成を可能にするべきでもある。

【００１６】

そのため、誘電材料は、チオール-エン系樹脂（例えば、NOA-81又はNOA-61、好ましくはNOA-81等の、Norland Optical Adhesive（登録商標）（NOA））の光重合によって得られるポリマー等の、紫外線硬化ポリマー（つまり、モノマー又はプレポリマーの光重合によって得られるポリマー）、ポリ（テトラメチレンサクシネート）（PTMS）、エチレン及びノルボルネン若しくはテトラシクロドデセンのコポリマー等の環状オレフィンコポリマー（COC）、ガラス又はそれらの組み合わせであり得る。

【００１７】

メインチャンネル

この支持部は、マイクロチャンネル又はミリチャンネル、好ましくは、直線のマイクロチャンネル又はミリチャンネルを含む。

【００１８】

本発明では「マイクロチャンネル又はミリチャンネル」によって、マイクロメートル又はミリメートル範囲における寸法（特に幅）を有する断面を有するチャンネルを意味する。そのため、マイクロチャンネルは、マイクロメートル範囲における寸法（特に幅）を有する断面を有するチャンネルであろう。一方、ミリチャンネルは、ミリメートル範囲における寸法（特に幅）を有する断面を有するチャンネルであろう。典型的には、マイクロチャンネル又はミリチャンネルは、 $1\mu\text{m}$ と 10mm との間、特に $10\mu\text{m}$ と 5mm と間、好ましくは $100\mu\text{m}$ と 3mm との間に含まれる幅及び深さを有するであろう。

【００１９】

メインマイクロチャンネルの幅は、より具体的には 1 と $1000\mu\text{m}$ との間、特に 10 と $500\mu\text{m}$ との間、好ましくは 100 と $300\mu\text{m}$ との間に含まれることになり、メインマイクロチャンネルの深さは、より具体的には $10\mu\text{m}$ と 2mm との間、特に $50\mu\text{m}$ と 1mm との間、好ましくは $70\mu\text{m}$ と $200\mu\text{m}$ との間に含まれるであろう。メインミリチャンネルの幅は、より具体的には 1 と 10mm との間、特に 1 と 5mm との間、好ましくは 1 と 3mm との間に含まれることになり、メインミリチャンネルの深さは、より具体的には $10\mu\text{m}$ と 2mm との間、特に $50\mu\text{m}$ と 2mm との間、好ましくは $100\mu\text{m}$ と 2mm との間に含まれるであろう。

【００２０】

しかしながら、マイクロチャンネル又はミリチャンネルの長さは、センチメートル又はデシメートル範囲であり得る。

【００２１】

電極

本発明によるデバイスは、少なくとも１つの接地電極及び少なくとも１つの高電圧電極を含む。

【００２２】

「接地電極」（アース電極とも呼ばれる）によって、地面に接続される電極を意味する。

【００２３】

「高電圧電極」によって、高電圧源に接続される電極を意味し、高電圧源は有利には、 1kV と 30kV との間、特に 5kV と 20kV との間、好ましくは 10kV と 15kV と

10

20

30

40

50

の間の高電圧のソースである。

【 0 0 2 4 】

接地電極及び高電圧電極は、電気導体材料、例えば、インジウム（ I n ）、スズ（ S n ）、銅（ C u ）、金（ A u ）若しくは酸化物及び / 又はそれらの合金、特に、インジウムスズ酸化物（ I T O ）、銅（ C u ）、金（ A u ）若しくはインジウム - スズ合金（ I n - S n ）、より具体的にはインジウム - スズ合金によって作製される。接地電極及び高電圧電極は、同一の又は異なる電気導体材料によって作製され得る。

【 0 0 2 5 】

接地電極は、メインチャンネルに沿って伸びる 1 以上の接地電極によって構成され得る。各接地電極は、様々な形を有し得る。それは、平面電極、ジグザグ形を有する電極、メインチャンネルに向かって伸びるフィン及び / 又はチップを備える平面電極等であり得る。

10

【 0 0 2 6 】

同様に、高電圧電極は、メインチャンネルに沿って伸びる 1 以上の高電圧電極によって構成され得る。各接地電極は、様々な形を有し得る。それは、平面電極、ジグザグ形を有する電極、メインチャンネルに向かって伸びるフィン及び / 又はチップを備える平面電極等であり得る。特に、それは、平面電極である。

【 0 0 2 7 】

接地電極及び高電圧電極は、同一の又は異なる形を有し得る。

【 0 0 2 8 】

図 2 A から 2 B は、本発明の様々な実施形態によるメインマイクロチャンネル又はミリチャンネル 3 に沿って伸びる高電圧電極 5 又は接地電極 4 の上面図を図式的に示し、電極 5 又は 4 は、様々な可能な形を有する。そのため、図 2 A は、メインチャンネル 3 に沿って伸びる平面電極 5 又は 4 を示し、図 2 B は、メインチャンネル 3 に沿って伸びるジグザグ電極 5 又は 4 を示し、図 2 C は、メインチャンネル 3 に沿って伸びるフィン及び / 又はチップを備える平面電極 5 又は 4 を示す。しかしながら、他の形が、想定され得る。

20

【 0 0 2 9 】

特定の実施形態によると、 1 つの接地電極、特に平面接地電極、及び、メインチャンネルに沿って伸びる 1 以上の高電圧電極が存在する。

【 0 0 3 0 】

他の 1 つの実施形態によると、 1 つの高電圧電極、特に平面高電圧電極、及び、メインチャンネルに沿って伸びる 1 以上の接地電極が存在する。

30

【 0 0 3 1 】

好ましい実施形態によると、メインチャンネルに沿って伸びる 1 つの接地電極及び 1 つの高電圧電極が存在する。最も好ましい実施形態によると、接地電極及び高電圧電極は、平面電極である。

【 0 0 3 2 】

図 3 A から 3 D は、高電圧電極及び接地電極 5 及び 4 並びにメインチャンネル 3 の本発明による様々な実施形態を図式的に示す。そのため、図 3 A は、メインチャンネル 3 に沿って伸びる 1 つの高電圧電極 5 及び 1 つの接地電極 4 が存在する実施形態を示し、図 3 B は、メインチャンネル 3 に沿って伸びる 1 つの高電圧電極 5 及びいくつかの接地電極 4 が存在する実施形態を示し、図 3 C は、メインチャンネル 3 に沿って伸びるいくつかの高電圧電極 5 及びいくつかの接地電極 4 が存在する実施形態を示し、図 3 D は、メインチャンネル 3 に沿って伸びるいくつかの高電圧電極 5 及び 1 つの接地電極 4 が存在する実施形態を示す。しかしながら、他の実施形態が、想定され得る。これらの図では、電極 4 及び 5 は、実用的な理由のために平面電極として表されている。しかしながら、図 2 上で示されるものの等の他の形が想定され得る。

40

【 0 0 3 3 】

有利には、高電圧電極と接地電極との間の距離は、 5 0 0 μ m と 1 0 m m との間、特に 5 0 0 μ m と 5 m m との間、好ましくは 5 0 0 μ m と 2 m m との間に含まれるであろう。エネルギー消費がより小さい低い破壊電圧を有するために、特に 5 0 0 μ m と 1 0 0 0 μ m

50

との間の、より小さい距離が好ましい。この距離は、2つの電極間に存在するメインチャネルの幅にも依存する。

【0034】

有利には、高電圧電極又は接地電極とメインチャネルとの間の距離は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ と 2 mm との間、特に $50\text{ }\mu\text{m}$ と 1 mm との間、好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ と 1 mm との間に含まれるであろう。

【0035】

有利には、高電圧電極は、例えば、 1 cm と 10 cm との間に含まれる、特に 2 cm と 5 cm との間に含まれる、少なくとも 1 cm 、特に少なくとも 2 cm の距離でメインマイクロチャネル又はミリチャネル3に沿って伸びる。

10

【0036】

有利には、接地電極は、例えば、 1 cm と 10 cm との間に含まれる、特に 2 cm と 5 cm との間に含まれる、少なくとも 1 cm 、特に少なくとも 2 cm の距離でメインマイクロチャネル又はミリチャネル3に沿って伸びる。

【0037】

マイクロ流体又はミリ流体デバイス

デバイスの支持部は、気体を含むように適合した第1リザーバに、及び液体を含むように適合した第2リザーバに接続されるようにそれぞれ適合した第1入口及び第2入口を含む。支持部はまた、気体及び/又は液体を含むように適合した受け取りコンテナに接続されるように適合した出口を含む。

20

【0038】

そのため、本発明によるデバイスは、第1リザーバからの支持部における気体の注入及びメインチャネルを通るその流れを可能にするために、気体、より具体的には加圧気体を含むように適合した第1リザーバ、並びに、第2リザーバからの支持部における液体の注入及びメインチャネルを通るその流れを可能にするために、液体、より具体的には加圧液体を含むように適合した第2リザーバをさらに含む。デバイスはまた、メインチャネルの端部で得られる気体及び/又は液体を集めるために、気体及び/又は液体を含むように適合した受け取りコンテナをさらに含む。

【0039】

支持部の出口は、支持部の外側にメインチャネルの端部で得られる気体及び/又は液体の退出を許可する。そのため、出口は、(任意の形及びサイズの - 有利にはそれはマイクロチャネル又はミリチャネルである) 出口チャネルによって等の、出口へメインチャネルから気体及び液体の流れを可能にする任意の手段によって、メインチャネルに接続される。

30

【0040】

支持部の入口は、対応するリザーバからの気体及び液体の上記支持部内への立ち入りを許可する。その後、入口は、メインチャネルまで気体及び液体の流れを可能する手段によってメインチャネルに接続され、そこで気泡が液体内に形成される。

【0041】

様々な方法が、液体内に気泡を形成するために用いられ得る。例えば、パルス圧力が、液体内へ気泡を形成するために気体へ印加され得る。流れ集束設計はまた、Garsteck等[4]において記載されるように液体内への気泡の発生のために用いられ得る。これは、2つの反対の液体流れによる気体流れの剪断、それゆえ第2液体入口を暗示する。流れ集束設計を用いるこの第2実施形態は、それが制御された形(実質的に球状の泡)、制御されたサイズ及び制御された循環速度によって泡の形成を可能にするので、好ましい。

40

【0042】

有利には、2つの入口21a及び21bは、2つの注入チャネル6a及び6b、有利にはマイクロチャネル又はミリチャネルにそれぞれ接続される。そして、2つの注入チャネル6a及び6bは、メインマイクロチャネル又はミリチャネル3に接続される。

【0043】

本発明では「注入チャネル」によって、その入口の内の1つを通してマイクロ流体又はミ

50

り流体デバイス 1 内への液体又は気体の立ち入りを可能にするチャネルを意味する。その後、このように入った液体又は気体はメインマイクロチャネル又はミリチャネル 3 に到達し得る。

【 0 0 4 4 】

2 つの注入チャネル 6 a 及び 6 b は、マイクロ流体又はミリ流体デバイス 1 における液体及び気体の立ち入り、並びに、特に、制御された寸法及び周波数による、液体における気泡の形成を確実にするように、2 つの入口 2 1 a 及び 2 1 b に、並びに、メインマイクロチャネル又はミリチャネル 3 に接続されるであろう。

【 0 0 4 5 】

第 1 実施形態によると、支持部は：

- 第 1 入口をメインチャネルへ接続する、第 1 注入チャネル、有利にはマイクロチャネル又はミリチャネルと、

- 第 2 入口をメインチャネルへ接続する、第 2 注入チャネル、有利にはマイクロチャネル又はミリチャネルと、を含み、

第 1 及び第 2 チャネルは、ジャンクションでメインチャネルに出会い、

第 2 チャネル及びメインチャネルは有利には、互いに連続である。

【 0 0 4 6 】

このような第 1 実施形態は、第 1、第 2 及びメインチャネルのジャンクションで液体において気泡を形成するために用いられ得る。

【 0 0 4 7 】

このような実施形態は、点平面電極によって図 1 A で概略的に示される。そして、誘電材料で作製される支持部 2 は：

- 気体を含む第 1 リザーバに接続されるように適合した第 1 入口 2 1 a と、

- 液体を含む第 2 リザーバに接続されるように適合した第 2 入口 2 1 b と、

- 気体及び / 又は液体を含むレシーバーコンテナに接続されるように適合した出口 2 2 と、
- 入口 2 1 a 及び 2 1 b から出口 2 2 に向かって液体及び気体が流れることを可能にするメインマイクロチャネル又はミリチャネル 3 と、

- 上記誘電材料に埋め込まれ且つメインマイクロチャネル又はミリチャネル 3 に沿って伸びる 1 以上の接地電極 4 (図 1 A 上に示されている 1 つの平面接地電極) と、

- 上記誘電材料に埋め込まれ且つメインマイクロチャネル又はミリチャネル 3 に沿って伸びる 1 以上の高電圧電極 5 (図 1 A 上に示されている 1 つのジグザグ高電圧電極) と、

- 第 1 入口 2 1 a をメインチャネル 3 に接続する、第 1 注入チャネル 6 a、有利にはマイクロチャネル又はミリチャネルと、

- 第 2 入口 2 1 b をメインチャネル 3 に接続する、第 2 注入チャネル 6 b、有利にはマイクロチャネル又はミリチャネルと、

- 出口 2 2 をメインチャネル 3 に接続する、出口チャネル 7、有利にはマイクロチャネル又はミリチャネルと、を含む。

【 0 0 4 8 】

第 2 実施形態によると、支持部は、特に流れ集束設計による気泡の発生を可能にするために、第 2 リザーバ又は液体を含むように適合した第 3 リザーバに接続されるように適合した第 3 入口も含む。そのため、この好ましい実施形態によると、デバイスは、液体、より具体的には加圧液体を含むように適合した第 3 リザーバをさらに含み得る。

【 0 0 4 9 】

この第 2 実施形態では、支持部は有利には、

- 第 1 入口をメインチャネルに接続する、第 1 注入チャネル、有利にはマイクロチャネル又はミリチャネルと、

- 第 2 入口をメインチャネルに接続する、第 2 注入チャネル、有利にはマイクロチャネル又はミリチャネルと、

- 第 3 入口をメインチャネルに接続する、第 3 注入チャネル、有利にはマイクロチャネル又はミリチャネルと、

10

20

30

40

50

を含むことになり、

第 1、第 2 及び第 3 注入チャンネルは、ジャンクションでメインチャンネルと出会い、上記ジャンクションで、第 2 及び第 3 注入チャンネルの各々は、第 1 注入チャンネルに対して垂直に伸び、第 2 注入チャンネル及び第 3 注入チャンネルは、互いに連続である。有利には、第 1 注入チャンネル及びメインチャンネルは、互いに連続である。

【 0 0 5 0 】

このような実施形態は、平面 - 平面電極によって図 1 B 上で概略的に示される。そして、誘電材料で作製される支持部 2 は、

- 気体を含む第 1 リザーバに接続されるように適合した第 1 入口 2 1 a と、
 - 液体を含む第 2 リザーバに接続されるように適合した第 2 入口 2 1 b と、 10
 - 第 2 リザーバ又は液体を含む第 3 リザーバに接続されるように適合した第 3 入口 2 1 c と、
 - 気体及び / 又は液体を含むレシーバーコンテナに接続されるように適合した出口 2 2 と、
 - 入口 2 1 a、2 1 b 及び 2 1 c から出口 2 2 に向かって液体及び気体が行れることを可能にするメインマイクロチャンネル又はミリチャンネル 3 と、
 - 上記誘電材料に埋め込まれ且つメインマイクロチャンネル又はミリチャンネル 3 に沿って伸びる 1 以上の接地電極 4 (図 1 B 上で示されている 1 つの平面接地電極) と、
 - 上記誘電材料に埋め込まれ且つメインマイクロチャンネル又はミリチャンネル 3 に沿って伸びる 1 以上の高電圧電極 5 (図 1 B 上で示されている 1 つの平面高電圧電極) と、
 - 第 1 入口 2 1 a をメインチャンネル 3 に接続する、第 1 注入チャンネル 6 a、有利にはマイクロチャンネル又はミリチャンネルと、 20
 - 第 2 入口 2 1 b をメインチャンネル 3 に接続する、第 2 注入チャンネル 6 b、有利にはマイクロチャンネル又はミリチャンネルと、
 - 第 3 入口 2 1 c をメインチャンネル 3 に接続する、第 3 注入チャンネル 6 c、有利にはマイクロチャンネル又はミリチャンネルと、
 - 出口 2 2 をメインチャンネル 3 に接続する、出口チャンネル 7、有利にはマイクロチャンネル又はミリチャンネルと、
- を含む。

【 0 0 5 1 】

図 1 C は、前述の第 2 実施形態 (流れ集束設計) [4] による、3 つの注入チャンネル 6 a、6 b 及び 6 c 並びにメインチャンネル 3 間のジャンクションの好ましい実施形態をさらに示す。実際、このジャンクションで泡のサイズをより良く制御するために、気泡が形成されるジャンクションでのメインチャンネルの幅 (W_o) は、有利には、気泡が液体内に流れるこのジャンクションの後のメインチャンネルの幅 (W_{out}) よりも大きくない、特に、小さい。 30

【 0 0 5 2 】

有利には、マイクロ流体又はミリ流体デバイス 1 は、接地電極 4 及び高電圧電極 5 に接続される高電圧電源をさらに含むであろう。

【 0 0 5 3 】

この高電圧電源は、接地電極 4 と高電圧電極 5 との間に高電圧を適用して、メインマイクロチャンネル又はミリチャンネル 3 内部で電場を発生することを目的とする。特に、この高電圧電源は、適切なエネルギーを有する誘電体バリア放電 (DBD) を発生して、連続的に泡においてプラズマを発生するために、メインマイクロチャンネル又はミリチャンネル 3 内部で循環するであろう気泡へ十分な出力を提供することができなくてはならない。 40

【 0 0 5 4 】

高電圧電源によって提供される高電圧は、典型的には、1 kV と 30 kV との間に、特に 5 kV と 20 kV との間に、好ましくは 10 kV と 15 kV との間に含まれる。

【 0 0 5 5 】

第 1 実施形態によると、高電圧電源は、可変高電圧電源である。つまり、可変高電圧を提供する。高電圧電源によって提供される高電圧は、より具体的には、有利には 1 Hz と 1 50

0 MHz との間に含まれる、特に 100 Hz と 1 MHz との間に含まれる、好ましくは 100 Hz と 10 kHz との間に含まれる周波数を備える正弦波高電圧であろう。これは、正確な周波数で気泡において電氣的微小放電を発生することを可能にする。有利には、この周波数は、例えば、気体の性質、泡の循環速度、目的反応の動力学等の、実験の条件に適合されるであろう。この場合では、高電圧（ピークトゥーピーク電圧）は、典型的には、1 kV と 30 kV との間に、特に 5 kV と 20 kV との間に、好ましくは 10 kV と 15 kV との間に含まれる。

【0056】

第2実施形態によると、高電圧電源は、高電圧パルス電源である。つまり、パルス高電圧を提供する。この場合では、印加電圧は、有利には 1 Hz と 10 MHz との間に含まれる、特に 100 Hz と 1 MHz との間に含まれる、好ましくは 100 Hz と 10 kHz との間に含まれる周波数によって、短期間、典型的には 0.001 から 1 マイクロ秒、のパルスの間だけ高い。この場合では、高電圧（ピークトゥーピーク電圧）は、典型的には、1 kV と 30 kV との間に、特に 5 kV と 20 kV との間に、好ましくは 10 kV と 15 kV との間に含まれる。

【0057】

図4は、図1B上で示される実施形態による支持部2を含む本発明の実施形態によるマイクロ流体又はミリ流体デバイス1を図式的に示す。支持部2の入口21aは気体リザーバ9に接続されるのに対して、支持部2の入口21b及び21cは液体リザーバ10に接続される。支持部2の出口22は、受け取りコンテナ11に接続される。このデバイス1は：

- デバイスにおける圧力を制御する圧力コントローラと、
 - 関数発生器、信号増幅器及びオシロスコープ等の様々な装置から構成され得る高電圧源と、
 - 任意で、必要であれば、泡における放電及びチャンネル3における泡の流れを可視化するための（iCCOカメラ又はCCDカメラ等の）カメラと、
- をモニタリングするために、コンピュータによってモニタリングされ得る。

【0058】

支持部の製造

本発明による支持部は、下部及び上部を含み得る。典型的には、下部は、下部が上部によって覆われるときにチャンネルの形成を可能にする溝が刻まれる。これらのチャンネルは、それを通して（任意で泡の形における）気体及び液体が流れるチャンネル（メインチャンネル、注入チャンネル、出口チャンネル）であり得る、又は、例えばマイクロソリッド（microsolidics technique）技術によって、電極を形成するために、支持部の上部の上に存在する穴を通る電気導体材料によって満たされることもある。

【0059】

チャンネルは、典型的には矩形断面を有し、それゆえ、4つの壁、つまり1つの底壁、1つの上壁及び2つの横壁で構成されるであろう。底壁及び横壁は、溝の壁によって構成されるのに対して、上壁は、上部の表面の一部である。

【0060】

下部及び上部は、上記で定義されたように任意の誘電材料で作製され得る。下部及び上部は、誘電材料の組み合わせであり得る、異なる誘電材料で作製され得る。

【0061】

図5A及び5Bは、メインチャンネル3、注入チャンネル6a、6b若しくは6c、出口チャンネル7、又は、接地電極4若しくは高電圧電極5を形成するために電気導体材料によって満たされるであろうチャンネル、であり得る支持部におけるチャンネルの構造を示す。

【0062】

これらの図面上で示される例では、支持部2（示されているわずかな部分のみ）は、下部23及び上部24を含む。下部23は、上面232及び下面233を有する（誘電材料又は誘電材料の組み合わせで作製された）材料の層231を含む。上面232は、材料の層231において溝234を含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

上部 2 4 は、上面 2 4 2 及び下面 2 4 3 を有する（誘電材料又は誘電材料の組み合わせで作製された）材料の層 2 4 1 を含む。上部 2 4 は、チャンネル 8 を形成するために、溝 2 3 4 を閉じるように、図 5 B に示されるように下部 2 3 の上に取り付けられるように意図されている。より正確には、上部 2 4 は、下部 2 3 の上面 2 3 2 と接触したその下面 2 4 3 によって位置付けられる。上部 2 4 は、下部 2 3 の上で封止される。

【 0 0 6 4 】

上部 2 4 が下部 2 3 の上に取り付けられると（図 5 B ）、溝 2 3 4 は、下部 2 3 と上部 2 4 との間で伸びるマイクロチャンネル 8 を画定する。マイクロチャンネル 8 の表面は、下部 2 3 の溝 2 3 4 の内面及び上部 2 4 の下面 2 4 3 によって画定され、溝 2 3 4 の上を伸びる。

10

【 0 0 6 5 】

チャンネルを形成するための方法は、誘電材料として NOA - 8 1 を用いる方法等の、当業者によく知られているマイクロ流体又はミリ流体分野において用いられる任意の方法であり得る。誘電材料として NOA - 8 1 を用いる方法は、誘電材料でチャンネルを形成するための方法の例として図 6 で示され、以下で詳細に説明される。

【 0 0 6 6 】

第 1 ステップ（図 6 A ）は、フォトリソグラフィのステップである。パターン化マスク 1 4 は、彫刻面に対応する黒い部分及び非彫刻面に対応する透明部分によって用意され、これらの最後の部分は、刻まれる必要がある溝の壁に対応する。このマスクは、紫外線光を受ける前に SU - 8 フォトレジスト薄層 1 3 a によって覆われたシリコンウエハ 1 2 （ Si ウエハ ）の上に配される。マスクによって覆われていない SU - 8 領域（マスクの透明部分に対応する領域）は、紫外線光によって架橋されるのに対して、マスクによって覆われる SU - 8 領域は、可溶性のままであり、紫外線光処理後に洗い流され得る。これは、紫外線光によって架橋されない Su - 8 を洗い流した後でシリコンウエハ 1 2 （ Si ウエハ ）の上にマイクロ又はミリパターン化された架橋 SU - 8 薄層 1 3 b を得ることを可能にする。その後、これらのマイクロ又はミリパターンの第 1 複製は、PDMS RTV 1 5 のモールドに溝の刻まれたスキームを与えるための室温加硫のステップの後で PDMS （ポリジメチルシロキサン）（RTV）成形をすることによって実現され得る。

20

【 0 0 6 7 】

第 2 ステップ（図 6 B 1 及び 6 B 2 ）は、PDMS モールド 1 5 からマイクロ又はミリ構造化パターン（SU - 8 によって得られるものと同じパターン）を備える NOA - 8 1 ステッカー 1 8 を作製することから成る。2 つのメイン技術は、スタンプ技術によって（図 6 B 1 ）又は毛細管技術（図 6 B 2 ）[1] によってのいずれかで、NOA - 8 1 ステッカー 1 8 の製造に関して採用され得る。スタンプ技術に関して、NOA - 8 1 液体 1 6 a は、硬質基板 1 7 （ガラススライド、Si ウエハ等）の上に最初に堆積される。その後、PDMS モールド 1 5 は、NOA - 8 1 液体 1 6 a の上に配され、続いて、NOA - 8 1 ステッカー 1 8 の形成を可能にする表面上の未硬化ポリマーの薄層を維持しつつ、部分的に絶縁された NOA - 8 1 1 6 b を得ることを可能にする NOA - 8 1 液体 1 6 a を部分的に絶縁するための PDMS モールド 1 5 を通る紫外線光による短い処理がある（図 6 B 1 ）。毛細管技術に関して、PDMS モールド 1 5 は、PDMS モールド 1 5 の周りに NOA - 8 1 液体 1 6 a を堆積する前に硬質基板 1 7 （ガラススライド、Si ウエハ等）と接触して最初に置かれる。NOA - 8 1 液体 1 6 a は、毛細管力によって運ばれ、PDMS モールド 1 5 のマイクロ構造を満たすであろう。それに関して、「多孔質」構造体は、最終的なチャンネル領域に対応しない領域の上に小さい柱の種類を備える PDMS のモールドを形成することによって以前のステップで形成され得て（小さい透明な点が、これらの小さい柱を形成するためにマスクの上に追加される）、NOA - 8 1 液体は、これらの小さい柱の間の毛細管力によって運ばれ得るようになる。そして、その後、紫外線光による短い処理が、部分的に絶縁された NOA - 8 1 1 6 b、それゆえ NOA - 8 1 ステッカー 1 8 を得るために用いられる（図 6 B 2 ）。

30

40

【 0 0 6 8 】

50

第3ステップは、チャンネル8を形成するために上部(19+任意で20b)によるNOA-81ステッカー18(下部)の組み立てにある(図6C1、6C2及び6C3)。2つの組み立て方法が想定され得る。スタンプ技術又は毛細管技術のいずれかによって作製されたNOA-81ステッカー18は、(ガラススライド等の)硬質基板19によって紫外線光下で封止され得る(それぞれ図6C2及び6C3)、又は、スタンプ技術又は毛細管技術のいずれかによって作製されたNOA-81ステッカー18は、(部分的に絶縁されたNOA-81層20bによって覆われる硬質基板19を含む)他の1つのNOA-81ステッカー21によって紫外線光下で封止されることもある(NOA-81ステッカー18がスタンプ技術によって作製される場合における図6C1、-NOA-81ステッカー18が毛細管技術によって作製される場合は示されない)。部分的に絶縁されたNOA-81 16b、20bの紫外線処理は、NOA-81の絶縁の仕上げを可能にし、且つ、上部24による下部23の封止を可能にする全体的に絶縁されたNOA-81 16c、20cを与える。

10

【0069】

電極設計の2つの既知のタイプは、接地電極及び高電圧電極を形成するために用いられ得る：金属堆積技術[2]又はマイクロソリッド技術[3]。しかしながら、電極を製造するための他の方法が想定され得る。

【0070】

金属堆積技術によって電極を形成するための方法は、図7Aに示される。

【0071】

20

第一に、ポジ型フォトレジスト薄層26(例えばS181)によって覆われた基板25(例えば、ガラススライド)が提供される(それは、特にスピンコーティングによって基板上にポジ型フォトレジストを均一に広げることによって用意され得、その後、約115°Cで約60秒のハードベークが続く)。基板25の上のポジ型フォトレジスト薄層26は、(電極のスキームに対応する)透明部分及び黒い部分を含むパターン化マスク27を通して所望の波長で紫外線光に晒されて、マスク27の透明部分の下に配されたフォトレジスト薄層の領域26のみが、紫外線光に晒されるようになる。フォトレジストはその後、晒された領域が現像液において分解されて洗い流されるように、現像される。マスクのパターンがポジ型フォトレジスト26によって基板25の上へ「コピーされる」と、様々な堆積方法(物理蒸気蒸発堆積、スパッタ法等)が、基板25及びポジ型フォトレジスト26の上に導電性材料(例えば、ITO-インジウムスズ酸化物)の薄膜28を堆積するために用いられ得る。例えば、ITO薄膜の堆積は、マグネトロンスパッタリングを介して作製され得る。それに関して、基板と共に、パターン化フォトレジストは、マグネトロンスパッタリングチャンバにおいて基板ホルダ上に置かれ、ITOの薄膜は、基板の上に一様に堆積される。導電性材料28の堆積後、フォトレジスト層26は、その上の導電性材料28の薄膜と共に除去されるのに対して、基板25の上に直接堆積した導電性材料28は、基板25の上に残されるので、所望の電極を形成する。

30

【0072】

熱的アニールの後で、パターン化導電性材料薄膜を含む基板は、その後、図6に示されるように誘電材料としてNOA-81を用いる上記で開示されたように用意され得る様々なチャンネルを含む本発明による支持部の製造のための基板として用いられ得る。この場合では、パターン化導電性材料薄膜を含む基板は、図6の基板17又は19であり得る。これらの条件では、堆積を介して作製される電極は、メインチャンネルの上方及び下方に配され得る。

40

【0073】

マイクロソリッド技術によって電極を形成するための方法、本特許出願の実施例において使用される方法、は、図7Bに示される。この方法に関して、支持部の誘電材料に埋め込まれる接地電極及び高電圧電極は、電極の電気導体材料によってこのチャンネルを満たす前に、支持部においてチャンネルを最初に形成することによって、例えば、上記で示され且つ特に図6で示される方法によって、形成される。それに関して、チャンネルの上方で上部に

50

位置する穴によってチャネルを満たすことが可能になるように、チャネルを形成するために、予め穴がけられた上部を用いることが好ましい。

【0074】

それに関して、例えば図6（例えば図6C1）に従って作製されたチャネル及び（例えば0.75mmと1mmとの間に含まれる直径を有する穴を備える）PDMS29a、29bの予め穴がけられたピース（例えば立方体）を含む支持部2は、酸素プラズマ処理の間、特に30秒から2分の間、プラズマクリーナーにおいて配される。酸素プラズマは、PDMS表面の活性化を可能にして、支持部2の上に（例えば支持部のガラス表面の上に）、予め穴がけられたPDMSピース29a、29bの活性化表面を接着することが可能にする。予め穴がけられたPDMSピース29a、29cの穴は、支持部2の上部の穴に接続されなくてはならず、これらの穴を通して導電性材料30によってチャネルを満たすことができ、電極を形成できなくてはならない。支持部2はその後、（例えば200℃で）ホットプレートの上に配され、低融点を有する導電性材料30のワイヤーは、予め穴がけられたPDMSのピース29aの穴及び支持部2の上部の穴によってチャネルに導入される。熱の下で、導電性材料30は、溶けて、毛管力によってチャネルを満たす。溶けた導電性材料30が、第2予め穴がけられたPDMSピース29bの穴によってチャネルの他の端で現れるとき、ワイヤーは取り除かれる。冷却後、導電性材料30は、固まり、電極を形成する。コネクタケーブルは、必要に応じて、予め穴がけられたPDMSピースの穴に追加され得る。この方法によって、電極は、メインチャネルの両側上に配され、且つ、堆積方法のように上方及び下方に配されない。

【0075】

プラズマの発生方法

本発明によるマイクロ流体又はミリ流体デバイスは、メインチャネルを通して液体の中に流れる気泡における連続的なプラズマの発生のために用いられ得る。

【0076】

そのため、本発明はまた、本発明によるマイクロ流体又はミリ流体デバイスを用いて連続的にプラズマを発生させるための方法に関し、以下のステップを含む：

（a）液体を提供して、マイクロ流体又はミリ流体デバイスのメインマイクロチャネル又はミリチャネルを通して上記液体を循環させるステップと、

（b）気体を提供して、気泡がマイクロ流体又はミリ流体デバイスのメインマイクロチャネル又はミリチャネルを通して液体によって循環するように上記液体において上記気体の泡を作製するステップと、

（c）マイクロ流体又はミリ流体デバイスのメインマイクロチャネル又はミリチャネルを通して循環する泡においてプラズマを発生するように高電圧電極と接地電極との間に高電圧を印加するステップ。

【0077】

本発明によるマイクロ流体又はミリ流体デバイスは、特に加圧条件下で、支持部のメインチャネル内部で液体相における気泡の流れを形成することを可能にする。メインチャネルの反対側に位置し且つメインチャネルに沿って伸びる高電圧電極及び接地電極は、メインチャネル内部で高電圧電場を発生することを可能にする。そのため、プラズマは、メインチャネルの内部での電場の発生、より具体的には誘電体バリア放電（DBD）、に起因してメインチャネルにおいて循環する気泡において、連続的に、発生され得る。

【0078】

「連続的に」気泡におけるプラズマの発生によって、本発明の枠組みにおいて、泡が接地電極と高電圧電極との間でメインマイクロチャネル又はミリチャネル3におけるそれらの進行に沿ってすべてプラズマ状態のままであることを意味する。

【0079】

本発明によるマイクロ流体又はミリ流体デバイスの使用は：

均質且つ再生可能なシステムを有するために、特にサイズの、流体力学的制御、循環速度、及び、泡の発生の頻度と、

プラズマにおいて形成される反応種の性質及び濃度を制御することを可能にする泡において注入されるエネルギーの量及び周波数の制御による放電の制御と、を可能にする。

【0080】

高電圧は、典型的には、1 kVと30 kVとの間に、特に5 kVと20 kVとの間に、好ましくは10 kVと15 kVとの間に含まれる。

【0081】

第1実施形態によると、高電圧は、有利には1 Hzと10 MHzとの間に含まれ、特に100 Hzと1 MHzとの間に含まれ、好ましくは100 Hzと10 kHzとの間に含まれる周波数を備える、可変電圧、特に正弦波であろう。これは、正確な周波数で気泡において電氣的微小放電を発生することを可能にする。有利には、この周波数は、例えば気体の性質、泡の循環速度、目的反応の動力学等の、実験の条件に適合されるであろう。この場合では、高電圧（ピークトゥーピーク電圧）は、典型的には、1 kVと30 kVとの間に、特に5 kVと20 kVとの間に、好ましくは10 kVと15 kVとの間に含まれる。

10

【0082】

第2実施形態によると、高電圧はパルス状である。この場合では、印加電圧は、有利には1 Hzと10 MHzとの間に含まれる、特に100 Hzと1 MHzとの間に含まれる、好ましくは100 Hzと10 kHzとの間に含まれる周波数によって、短期間、典型的には0.001から1マイクロ秒、のパルスの間だけ高い。この場合では、高電圧（ピークトゥーピーク電圧）は、典型的には、1 kVと30 kVとの間に、特に5 kVと20 kVとの間に、好ましくは10 kVと15 kVとの間に含まれる。

20

【0083】

高電圧は、前述のように接地電極（4）及び高電圧電極（5）に接続される高電圧電源によって提供されるであろう。

【0084】

この方法に関して用いられる気体は、空気、アルゴン、ヘリウム、窒素、酸素、水蒸気又はそれらの混合物、及び、好ましくは空気、アルゴン、ヘリウム、窒素又はそれらの混合物等の、高電圧条件下でプラズマの発生を可能にする任意の気体である。小さい気泡に閉じ込められた気体相の使用は、空気以外の気体の使用、及び、発生した反応種の制御を可能にする。

【0085】

メインチャンネルにおいて循環する気泡の幅及び高さは、メインチャンネルの幅及び深さに依存するであろう。気泡の幅／高さは、一般的に、メインチャンネルの幅／深さそれぞれよりも小さいであろう。気泡の各々の長さは、有利には、1 μm と10 mmとの間、特に10 μm と5 mmとの間、好ましくは100 μm と3 mmとの間に含まれるであろう。より具体的には、メインマイクロチャンネルにおいて循環する気泡の各々の長さは、有利には、1と1000 μm との間、特に10と500 μm との間、好ましくは100と300 μm との間に含まれ、メインミリチャンネルにおいて循環する気泡の各々の長さは、有利には、1と10 mmとの間、特に1と5 mmとの間、好ましくは1と3 mmとの間に含まれるであろう。有利には、気泡は、実質的に、球体の又は平坦な球体の形状を有する。

30

【0086】

しかしながら、気体と液体相との間の質量移動効率を最大化するように、泡の体積／表面割合を増加するために、より小さい泡を有することが好ましい。

40

【0087】

これらの気泡は、特に、デバイスの支持部の入口で印加される圧力によって、メインチャンネルにおける液体によって流れ得る。この圧力は、有利には、1 barと2 barとの間（100 - 200 kPa）に含まれる。

【0088】

本発明による方法は、有利には、室温で、つまり、15と40 $^{\circ}\text{C}$ との間、好ましくは20と30 $^{\circ}\text{C}$ との間に含まれる温度で、特に約25 $^{\circ}\text{C}$ で、実施される。しかしながら、本方法は、必要に応じて、他の温度へ用いられ得る。

50

【 0 0 8 9 】

気泡において形成されるプラズマは、一般的に励起状態における、分子及び原子、イオン、電子、フリーラジカル等を含む部分的にイオン化された気体である。そのため、プラズマは、イオン (O_2^- , Ar^+ 等) 又はフリーラジカル (OH^\bullet , O^\bullet , NO^\bullet 等) 等の反応種を含む。その後、これらの反応種は、一緒に反応して、液体内に移され得る新しい分子を形成し得る、又は逆に、反応種は、液体内に直接移されて、液体において存在する試薬と反応して、新しい分子を形成し得る。そのため、本発明によるデバイスは、化学合成に関して、より具体的には有機分子の合成に関して用いられ得る。

【 0 0 9 0 】

本発明による方法は、メインチャンネルにおける液体相における気泡の流れを示す図 8 で示され、上記メインチャンネルは、点平面構成において高電圧電極及び接地電極によって囲まれる。2つの電極間で生成された誘電体バリア放電は、電子 (e^-) 及びフリーラジカル (\cdot) として表される反応種を含むプラズマを発生することを可能にする。そして、これらの反応種 (又はこれらの反応種によって泡において形成される分子) は、矢印によって示されるように液体内に移され得る。

【 0 0 9 1 】

本発明による方法では、その中で反応種が発生する気泡は、液体相の近傍にある。そのため、気泡から液体への移動の間の (一般的に短い半減期を有する) 反応種の損失は、本発明による方法において最小化される。なぜなら、プラズマ (つまり反応種) は、連続的に発生するからである。

【 0 0 9 2 】

液体は、1以上の溶媒及び/又は1以上の試薬等の様々な成分を含み得る。

【 0 0 9 3 】

溶媒は、水、脂肪族炭化水素 (ペンタン、ヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサン)、芳香族炭化水素 (ベンゼン、トルエン)、アルコール (メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソ-ブタノール、*tert*-ブタノール)、エーテル (1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン (THF))、エステル (酢酸エチル)、ケトン (アセトン)、ハロゲン化溶媒 (クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド (DMF)、又はそれらの混合物等の有機化学において一般的に用いられる任意の溶媒であり得る。特に、それは、水、若しくは、(メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソ-ブタノール若しくは *tert*-ブタノール等の) アルコール又はそれらの混合物であり得る。

【 0 0 9 4 】

試薬は、有機化学において用いられ得る任意の試薬、例えばモノマーであり得る。それは、特に、メチルメタクリレート (MMA)、フェノール等であり得る。試薬は、それが動作温度で液体形態である場合、任意の溶媒無しで、単独で用いられ得る。

【 0 0 9 5 】

実施例

実施例 1

材料及び方法

チオール-エン系樹脂 NOA-81 (Norland Optical Adhesive) が、本発明によるマイクロ流体又はミリ流体デバイスを用意するために主に用いられた。この樹脂は、その優れた物理的、化学的、電気的及び光学的特性のために従来用いられた PDMS (ポリジメチルシロキサン) よりも選択されてきた: i) PDMS デバイスとは異なり、NOA-81 マイクロ反応器は、空気及び水蒸気等の気体に対して不浸透性であり、プラズマに関する閉環境を確保する [1]; ii) 硬化した NOA-81 は、高い弾性率 (典型的には 1 GPa) を有し、たるみ効果を回避する [1]; iii) NOA-81 は、PDMS よりも溶媒膨潤効果に敏感でないように思われる [1]; iv) NOA-81 の誘電率は 1 MHz で 4.05 であり、それはまた高性能の絶縁材料である; v)

10

20

30

40

50

可視及び近紫外領域において高い透過率を有し、NOA-81は、インサイチュの放電診断を可能にさせる（発光分光法（OES）又は超高速カメラ測定）。これらの特性のおかげで、NOA-81は、プラズママイクロ反応器又はミリ反応器の製造に関する優れた候補である。

【0096】

支持部は、図6A、B1及びC1に示され且つ説明で詳細に述べられるように用意されてきた。用いられる支持部の形状は図9に示され、小さい円は、PDMSモールドを形成するために用いられる小さい柱を表す。それは、気泡の発生に関する流れ集束設計を備える支持部に対応する。この実験において用いられるチャンネルの寸法は以下のとおりであった： $W_g = 240\text{ }\mu\text{m}$ 、 $W_1 = 240\text{ }\mu\text{m}$ 、 $W_o = 120\text{ }\mu\text{m}$ 、 $W_{out} = 240\text{ }\mu\text{m}$ 、 $W_d = 120\text{ }\mu\text{m}$ 、 $W_e = 240\text{ }\mu\text{m}$ 。

10

【0097】

接地電極及び高電圧電極は、図7Bに示され説明において詳細に述べられる方法による平面-平面構成を備える52%In及び48%Inの合金（Indium Corporation of America）で作製されてきた。

【0098】

図9は、プラズマ放電の観測のために用いられる完全なデバイスを示す。マイクロ反応器の2つの電極は、高電圧源及び地面にそれぞれに接続された。関数発生器によって発生された正弦波は、信号増幅器（Trek、20/20C）によって数万ボルトへ拡大された。コンピュータによって調節される圧力コントローラ（Fluigent, MCS-EZ system, France）は、流れ集束形状内で安定な泡発生を引き起こす。電流プローブは、プラズマ放電を電氣的に検出するために、マイクロ反応器と接地接続との間に配された。iCCDカメラ（Pimax4, Princeton Instruments）は、関数発生器によって始動されて、マクロスコープ（Leica Z16 AO）を通してプラズマ放電のイメージを集めた。暗環境は、電氣的放電の弱い光学放射の検出のために不可欠である。

20

【0099】

液体は、脱イオン水が選択された一方で、作動気体はアルゴンであった。液体相に関する及び気体相に関する駆動圧力は、それぞれ、88mbar及び86mbar（8.8及び8.6kPa）であった。

30

【0100】

高電圧は、電氣的放電が観測されるまで徐々に増加した。この場合では、Pk-Pkテンションは、228Hzの周波数を備える12.51kVである。

【0101】

結果

図10は、2つの電極を通してメインチャンネルにおいて通る泡内でのプラズマ放電の初期結果を示す。プラズマ泡は、実験の間に、明るくするセグメントとして観測され、マイクロチャンネルを移動する

【0102】

実施例2

40

材料及び方法

プラズマ泡から液体相へのラジカル種の移動を定量化するために、EPR（電子常磁性共鳴法）実験が実施された。これらの実験に関して、アルゴン泡が、液体が流れるメインチャンネルに沿って位置づけられたキャビティにおいて固定化された。この形状によって、液体滞留時間は、制御が容易であった。実験は、10 μL /分の液体流れで実行された。これらの条件では、プラズマへの露出時間は、0.9秒であり、プラズマ相に露出した表面及び液体容積に対応する比率S/Vは2000m²/m³であった。

【0103】

液体相は、一般的に用いられるスピントラップである0.4mol/Lの5,5-ジメチル-ピロリン N-オキシド（DMPO）を含む脱イオン水であった。

50

【 0 1 0 4 】

高電圧は、電氣的放電が観測されるまで徐々に増加した。この場合では、P k - P k テンションは、2 k H z の周波数を備える 3 k V である。

【 0 1 0 5 】

スピントラップを運ぶ液体相は、メインチャネルを通り抜け、キャビティにおいて固定化されたプラズマ泡において最初に生成されたラジカルを捕捉した。反応した溶液はその後、反応器の出口で集められ、生成混合物は、30分後に実験の終わりでEPR分光計を通り抜けた。参照実験は、プラズマ放電無しで反応器を通り抜ける同じDMPO溶液によって実行された。

【 0 1 0 6 】

10

結果：

図11は、集めた液体のEPRスペクトルを示す。それは、 \cdot DMPO-OH及び \cdot DMPO-Hの存在を示唆するのに対して、重要な信号は参照サンプルによって検出されなかった。

【 0 1 0 7 】

これらの2つのラジカルが存在をさらに確認するために、スペクトルシミュレーションが、公開EPRソフトウェア(Winsim v. 1.0, 2002)によって実施されてきた。Winsimは、複雑なシステムにおける、自由に回転する等方的フリーラジカルの複数の種のシミュレーションを計算するための専門的なプログラムである。ソフトウェアおよびデータベースは、米国の国立環境衛生科学研究所(NIEHS)によって提供される。シミュレーションパラメータは、表1に示される。

20

【 0 1 0 8 】

30

40

50

【表 1】

表 1 : EPR スペクトルシミュレーションに関するパラメータ

一般パラメータ			
種の数		2	
計算タイプ		シンプル	
種 n° 1 (・DMPO-OH)			
エリア		44.622	
g-シフト		1.28	
線形状		0	
シンプル LW		1.314	
核	超微細	スピン	数
1	14.725	0.5	1
2	14.848	1	1
種 n° 2 (・DMPO-H)			
エリア		55.378	
g-シフト		1.677	
線形状		0	
シンプル LW		1.347	
核	超微細	スピン	数
1	22.511	0.5	2
2	16.421	1	1

【0109】

図 12 は、シミュレートされた信号を、実験結果から得られる EPR スペクトルと比較する。シミュレートされたスペクトルと測定されたスペクトルとの間の高い類似性は、 \cdot DMP O -OH 及び \cdot DMP O -H が液体相において検出されたことを立証する。 \cdot DMP O -OH 及び \cdot DMP O -H の濃度比率は、シミュレーションに基づいて 2 つの種の領域を比較することによって計算されることもあり (表 1)、約 0.8 である。

【0110】

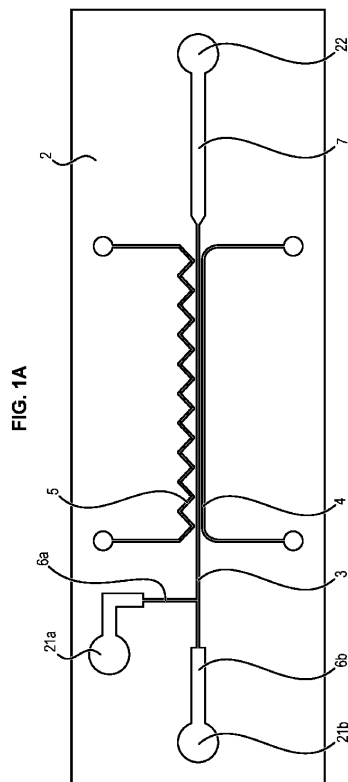
参考文献

- [1] D. Bartolo, G. Degre, P. Nghe, V. Studer, "Microfluidic stickers", Lab. Chip, vol. 8, n° 2, p. 274-279, janv. 2008.
- [2] G. Schelcher, C. Guyon, S. Ognier, S. Cavadias, E. Martinez, V. Taniga, L. Malaquin, P. Tabeling, M. Tatoulian, "Cyclic olefin copolymer plasma millireactors", Lab. Chip, vol. 14, n° 16, p. 3037-3042, aout 2014.
- [3] A. C. Siegel, S. S. Shevkoplyas, D. B. Weibel, D. A. Bruzewicz, A. W. Martinez, et G. M. Whitesides, "Cofabrication of Electromagnets and Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane)", Angew. Chem., vol. 118, n° 41, p. 7031-7036, oct. 2006.
- [4] P. Garstecki, I. Gitlin, W. DiLuzio, G. M. Whitesides, E. Kumacheva, H. A. Stone, "Formation of monodisperse bubbles in a microfluidic flow-focusing device", Appl. Phys. Lett., vol. 85, n° 13, p. 2649-2651, sept. 2004.

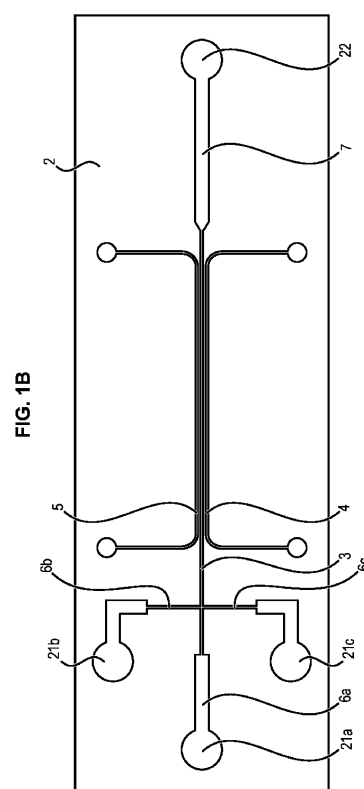
- [5] M. A. Malik, " Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient? ", Plasma Chem Plasma Process, vol. 30, No. 1, p. 21-31, nov. 2009.
- [6] T. Yano, I. Uchiyama, F. Fukawa, K. Teranishi, and N. Shimomura, " Water Treatment by Atmospheric Discharge Produced with Nanosecond Pulsed Power ", in IEEE International Power Modulators and High Voltage Conference, Proceedings of the 2008, 2008, pp. 80-83.
- [7] Y. Matsui, N. Takeuchi, K. Sasaki, R. Hayashi, K. Yasuoka, " Experimental and theoretical study of acetic-acid decomposition by a pulsed dielectric-barrier plasma in a gas-liquid two-phase flow ", Plasma Sources Sci. Technol. 20 (2011) 034015 (11pp).
- [8] Y. Yamanishi, S. Sameshima, H. Kuriki, S. Sakuma, F. Arai, " Transportation of mono-dispersed micro-plasma bubble in microfluidic chip under atmospheric pressure ", Transducers 2013, Barcelona, SPAIN, 16-20 June 2013.
- [9] US 2006/0034736.
- [10] US 2008/0108122.
- [11] GB 2 466 664 A.

【図面】

【図 1 A】



【図 1 B】



10

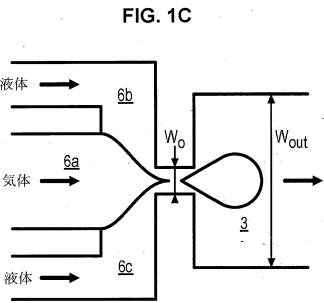
20

30

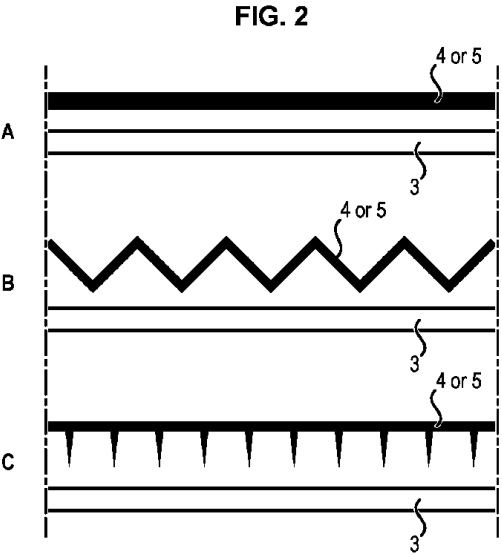
40

50

【図 1 C】

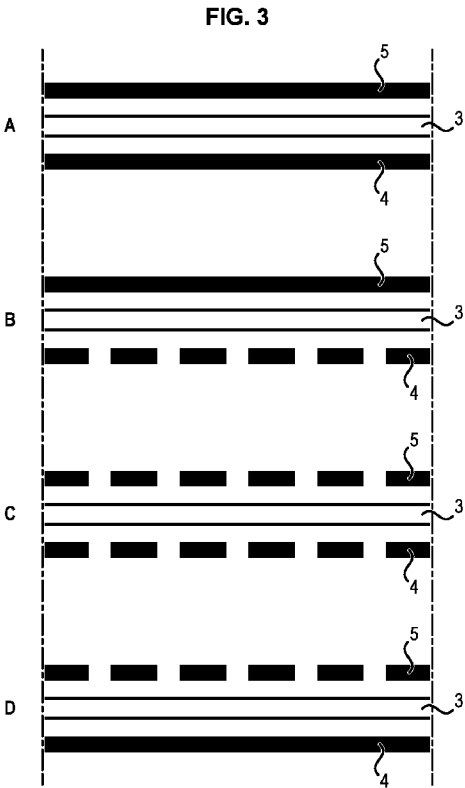


【図 2】



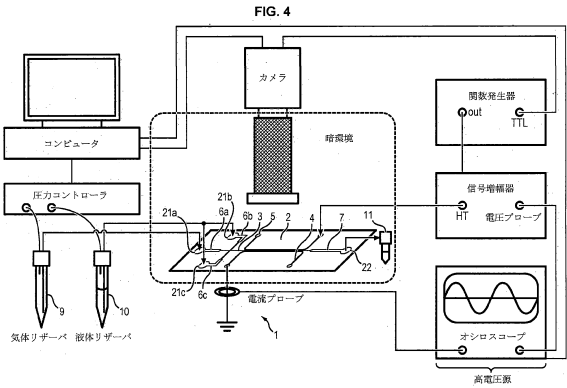
10

【図 3】



20

【図 4】



30

40

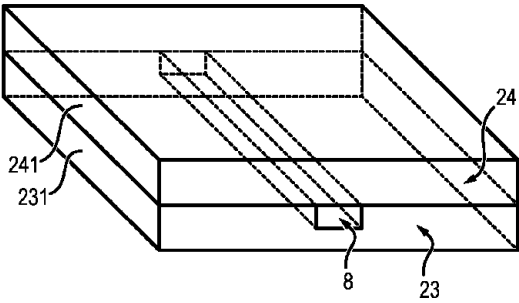
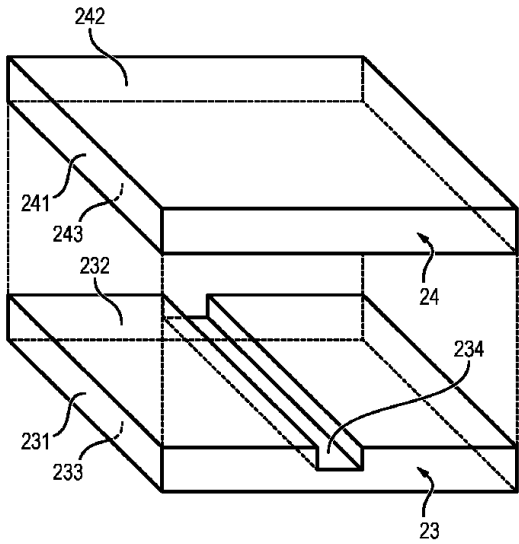
50

【 図 5 A 】

【 図 5 B 】

FIG. 5A

FIG. 5B



10

20

【 図 6 A 】

【 図 6 B 1 - 6 B 2 】

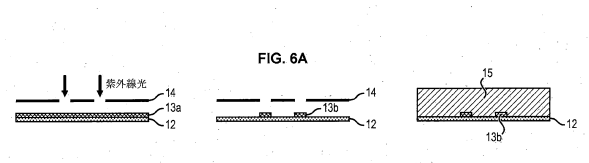
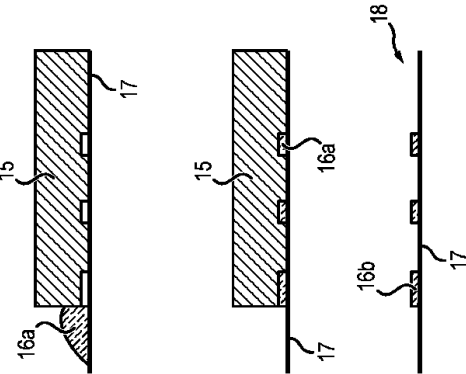
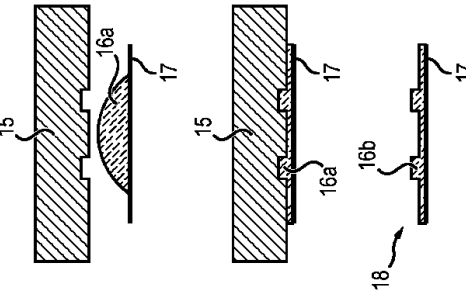


FIG. 6B2



30

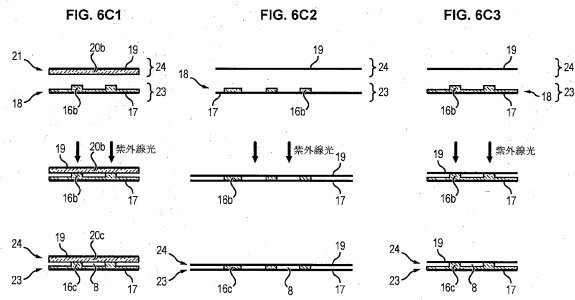
FIG. 6B1



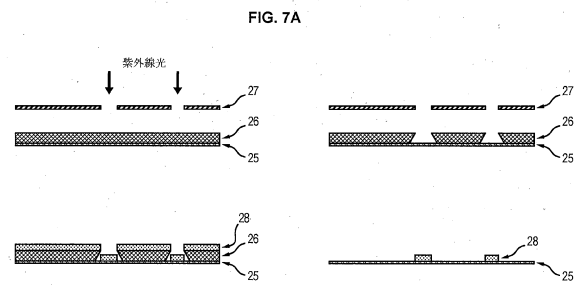
40

50

【図 6 C】

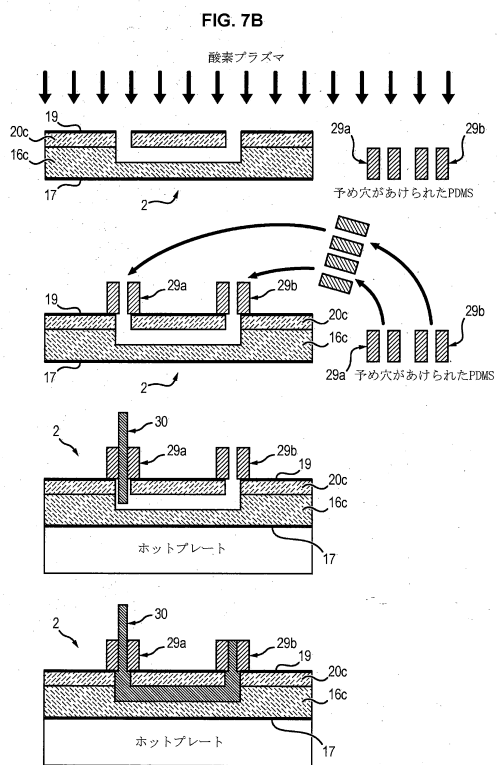


【図 7 A】

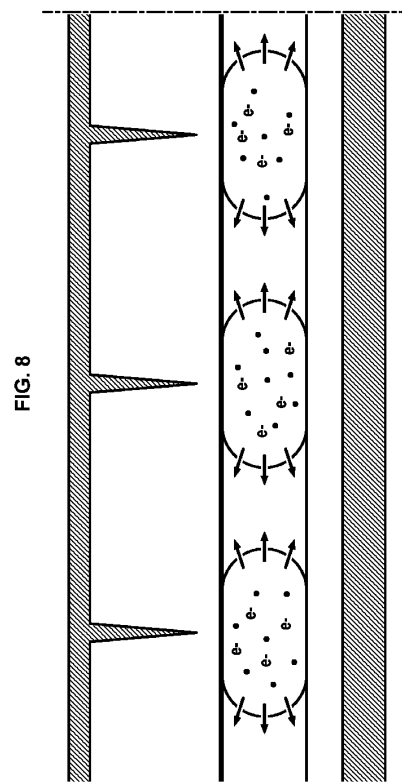


10

【図 7 B】



【図 8】



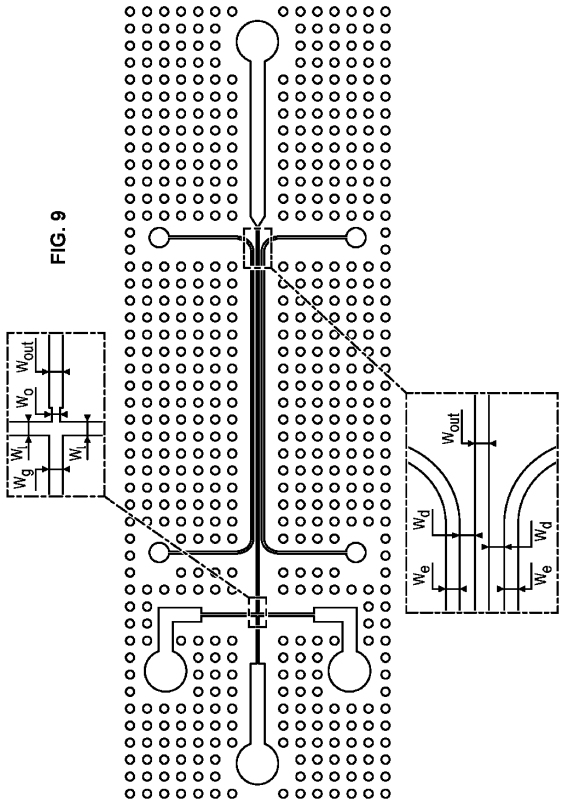
20

30

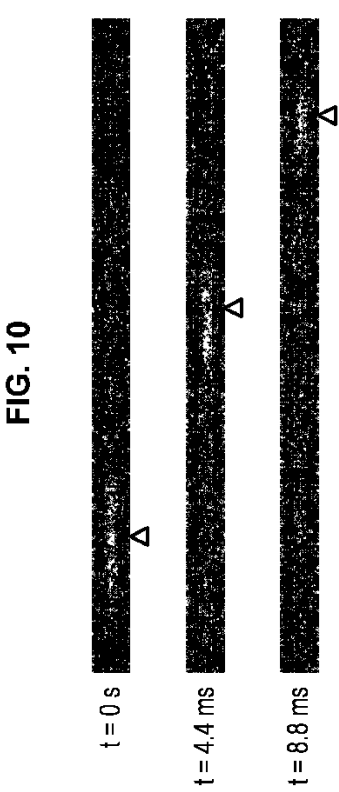
40

50

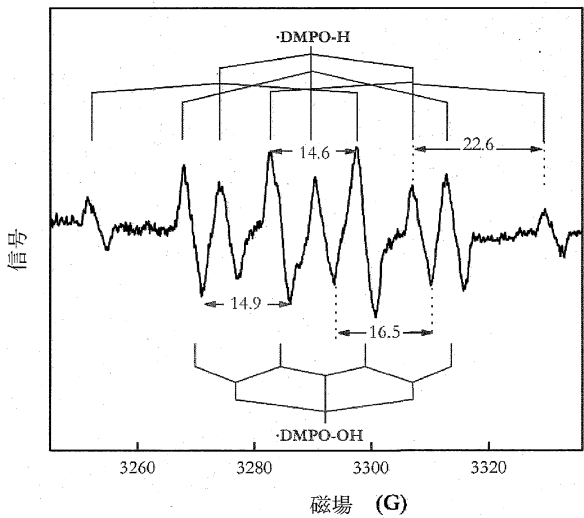
【図 9】



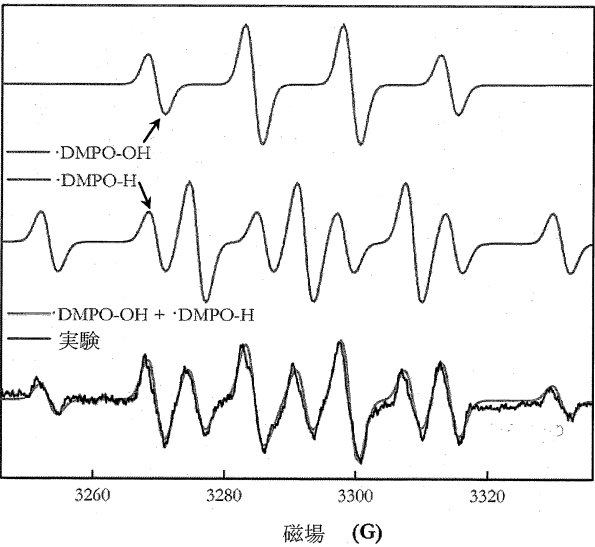
【図 10】



【図 11】



【図 12】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
- (74)代理人 100110364
弁理士 実広 信哉
- (74)代理人 100133400
弁理士 阿部 達彦
- (72)発明者 ミカエル・タトーリアン
フランス・7 5 0 1 3・パリ・リュ・プロカ・9 4
- (72)発明者 ステファニー・オニエ
フランス・7 5 0 1 3・パリ・リュ・プロカ・9 4
- (72)発明者 メンシェ・ジャン
フランス・7 5 0 0 5・パリ・ブールヴァール・サン - マルセル・7 2
- 審査官 山崎 直也
- (56)参考文献 特表 2 0 0 4 - 5 2 2 4 5 5 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 1 6 0 6 8 0 (U S , A 1)
Y. Yamanishi et al , Transportation of mono-dispersed micro-plasma bubble in microfluidic chip under atmospheric pressure , Transducers 2013 , IEEE , 2013年06月16日 , 1795-1798
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
B 0 1 J 1 0 / 0 0 - 1 2 / 0 2
1 4 / 0 0 - 1 9 / 3 2
H 0 5 H 1 / 0 0 - 1 / 5 4
B 8 1 B 1 / 0 0 - 7 / 0 4
B 8 1 C 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0
G 0 1 N 1 / 0 0 - 1 / 4 4
3 5 / 0 0 - 3 7 / 0 0