



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107109644 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(21)申请号 201580073226.7

(22)申请日 2015.11.13

(30)优先权数据

14/597,159 2015.01.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.07.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/060651 2015.11.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/114850 EN 2016.07.21

(71)申请人 安捷伦科技有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 E·卡尔 K·基利恩

(74)专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事务  
所(特殊普通合伙) 11484

代理人 陈静

(51)Int.Cl.

G23C 16/44(2006.01)

B01D 15/22(2006.01)

B01D 53/04(2006.01)

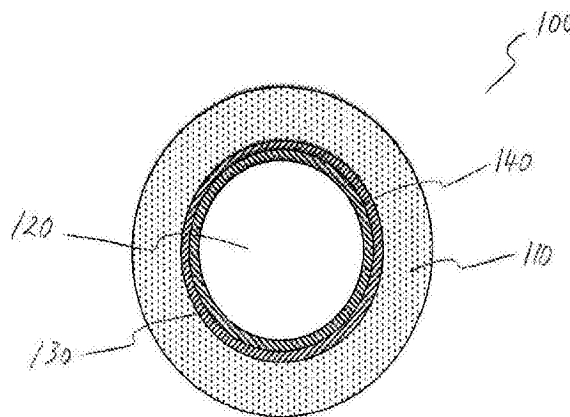
权利要求书2页 说明书13页 附图9页

(54)发明名称

具有原子层沉积涂层的部件及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了液相色谱和气相色谱部件及其制备方法,所述液相色谱和气相色谱部件在其内表面上具有保形保护涂层。保形保护涂层通过原子层沉积(ALD)方法形成。本申请的部件和方法用于提供液相色谱和气相色谱部件的保护涂层,液相色谱和气相色谱部件能与生物分析分离和敏感性微量分析相容。



1. 具有内腔的部件, 其内表面涂覆有保形保护涂层, 其中所述保形保护涂层通过原子层沉积方法形成, 所述原子层沉积方法包括:

将所述部件的内表面与气相的第一分子前体接触一个时间段, 使得所述第一分子前体反应以在所述部件的内表面上形成沉积物;

从所述部件除去未反应的第一分子前体和如果存在的反应副产物; 和

将所述部件的内表面与气相的第二分子前体接触一个时间段, 使得所述第二分子前体与所述沉积物反应以在所述部件的内表面上形成保形保护涂层。

2. 权利要求1所述的部件, 其中所述部件为用于液相色谱装置、气相色谱装置或微流体装置的部件。

3. 权利要求1所述的部件, 其中所述部件由不锈钢、钛、钛合金或聚合物构成。

4. 权利要求1所述的部件, 其中所述原子层沉积方法进一步包括重复所述方法以制备需要的厚度和/或组成的保形保护涂层。

5. 权利要求1所述的部件, 其中所述内腔的特征在于, 至少一个尺寸为10mm或更小且一个尺寸为20mm或更大。

6. 权利要求1所述的部件, 其中所述保形保护涂层具有基本均匀的厚度。

7. 权利要求6所述的部件, 其中所述保形保护涂层具有基本均匀的1nm至500nm的厚度。

8. 权利要求1所述的部件, 其中所述保形保护涂层包含无机化合物, 所述无机化合物选自Si、Pt和Ru, 或它们的组合。

9. 权利要求1所述的部件, 其中所述保形保护涂层包含选自以下的物质:  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_x\text{C}_y$  (其中 $2x+4y=4$ )、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  (其中 $2x+3y=4$ )、 $\text{SiC}_x\text{H}_y$  (其中 $4x+y=4$ )、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 和 $\text{HfO}_2$ , 或它们的组合。

10. 权利要求1所述的部件, 其中所述保形保护涂层包含两层或更多个层, 各层包含不同的材料。

11. 以保形保护涂层涂覆具有内腔的部件的内表面的原子层沉积方法, 所述方法包括:

将所述部件的内表面与气相的第一分子前体接触一个时间段, 使得所述第一分子前体反应以在所述部件的内表面上形成沉积物;

从所述部件除去未反应的第一分子前体和如果存在的反应副产物; 和

将所述部件的内表面与气相的第二分子前体接触一个时间段, 使得所述第二分子前体与所述沉积物反应以在所述部件的内表面上形成保形保护涂层。

12. 权利要求11所述的方法, 其进一步包括从所述部件除去未反应的第二分子前体和如果存在的反应副产物。

13. 权利要求12所述的方法, 其中除去未反应的第一分子前体和反应副产物包括用惰性气体吹扫所述部件。

14. 权利要求11所述的方法, 其进一步包括重复所述方法以制备需要的厚度和/或组成的保形保护涂层。

15. 权利要求11所述的方法, 其中所述部件为用于液相色谱装置、气相色谱装置或微流体装置的部件。

16. 权利要求11所述的方法, 其中所述部件由不锈钢、钛、钛合金或聚合物构成。

17. 权利要求11所述的方法, 其中所述内腔的特征在于, 至少一个尺寸为10mm或更小且

一个尺寸为20mm或更大。

18. 权利要求11所述的方法,其中所述方法制备具有基本均匀厚度的保形保护涂层。

19. 权利要求18所述的方法,其中所述保形保护涂层具有基本均匀的1nm至500nm的厚度。

20. 权利要求11所述的方法,其进一步包括使用不同分子前体重复所述方法以制备两层或更多个层,各层包含不同的保护材料。

## 具有原子层沉积涂层的部件及其制备方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求了2015年1月14日提交的美国专利申请序列号14/597,159的权益,所述美国专利申请为2013年7月19日提交的美国专利申请序列号13/946,942的部分连续案,将其整个披露内容在此并入以作参考。

[0003] 引言

[0004] 液相色谱(LC)为用于分离化合物的混合物的色谱技术,其目的在于识别、量化或纯化所述混合物的单个成分。基于样品与流动相和固定相的相互作用出现该分离。在分离混合物时存在许多可采用的固定相/流动相的组合。液固柱色谱法为最流行的色谱技术,其特征为液体流动相经过固体固定相缓慢过滤下来,得到分离的成分与液体流动相。

[0005] 气相色谱(GC)为用于识别、分离和/或分析化合物的色谱技术,所述化合物可蒸发而不分解。GC的典型应用包括测试特定物质纯度,分离混合物的不同成分(也可测定所述成分的相对量),或识别化合物。在气相色谱中,流动相为载气,通常为惰性气体例如氦气或不反应气体例如氮气。固定相为例如玻璃或金属管等柱内侧的惰性固体载体上的液体或聚合物层。

[0006] LC和GC使用许多金属部件用于输送液体和气体。实例包括泵部件、自动进样针和分离柱。许多通过LC或GC分析的样品不与金属相互作用,但一些样品可对浸出的金属离子敏感和/或容易与金属表面相互作用,从而对分析过程产生干扰或在分离的成分中产生杂质。另外,在一些情况下,可难以在粗糙表面上制备高长宽比结构的均匀涂层,所述粗糙表面包括具有窄腔的表面。

[0007] 例如,对于LC应用的流路,常规方案已经使用惰性物质,例如聚醚醚酮(PEEK)。除了价格昂贵之外,PEEK还难以形成为许多需要形状和大小的LC部件,并且不容易得到需要的所有形式。另外,PEEK不如金属那样在机械方面强固,因此不能耐受用于超高压LC(UHPLC)的压力(典型地高于约400巴)。现有的其他方法包括在金属外管内侧插入生物可相容的聚合物内管并且用液相有机层涂覆金属管(美国专利号5,482,628;5,651,885;5,736,036;美国专利申请号20050255579;20110259089)。另一种方法是使用玻璃管,所述玻璃管插入由金属或塑料制成的夹套中,其对LC部件的应用有限(美国专利号4,968,421)。

[0008] 常规方法和现有的替代设计已经表现出如下缺点:不能很好地粘附在受保护的金属表面上,不能沿着细长的管道进行均匀涂覆,以及不能涂覆小通道(例如,直径为5-10 $\mu$ m)。

[0009] 因此,对于具有连续且均匀涂覆的内表面的金属LC和GC部件以及实现该金属LC和GC部件的有效方法仍然存在未满足的需求。

### 发明内容

[0010] 本申请的实施方式部分基于受控和均匀涂覆部件(例如,液相色谱(LC)、气相色谱(GC)、微流体装置部件)的方法,所述部件具有长的狭窄的和/或压缩的内表面。本申请的实施方式有效解决了在LC或GC分析的流路中样品与金属离子或金属表面相互作用所引起的

腐蚀或干扰的问题。本申请的实施方式也缓解了用惰性连续涂层进行涂覆非常长的管和非常小的通道所带来的困难,所述惰性连续涂层很好地粘附到部件表面上。流路由于涂层而呈现惰性,并且因此例如通过使用原子层沉积方法用涂层涂覆内表面可与生物分析分离相容,所述涂层保形且连续地涂覆流路中的所有表面。本申请的实施方式也可以有利于将样品物质传送经过LC或GC柱而不明显损失样品。例如,本申请的实施方式可以有利于将样品物质传送经过LC或GC柱,因此有利于在样品经过柱之后更多地回收样品,这进而有利于提高分析装置的灵敏度。在某些实施方式中,与分子流态下进行的典型原子层沉积方法(例如,前体分子的平均自由程比内通道的尺寸大得多)相反,本申请所述原子层沉积(ALD)方法出人意料地有效制备LC或GC部件内表面上的保形保护涂层,所述LC或GC部件的内表面在粘性流状态下尺寸被改变(sized)(例如,前体分子的平均自由程比内腔的直径小得多,允许内腔内侧的气相碰撞)。另外,在一些情况下,通过ALD沉积的保形保护涂层的实施方式在低膜厚度(例如,25nm或更小)提供化学惰性方面出乎意料地是有效的。通常,ALD为缓慢沉积过程并且会需要大量时间来制备较厚涂层。在具有长的、狭窄的和压缩的内表面结构的情况下,沉积甚至会更为缓慢,因为需要时间允许前体从通道外侧扩散到通道整个长度上。在分子流态下,该距离典型地短(约1-100 $\mu\text{m}$ )。在粘性流状态下,对于微流体装置来说,该距离可在米级范围内,因此扩散时间会很长。对于具有小内径的金属结构(例如,图5中所示管道),可以存在显著数值的表面粗糙度(例如,如图5表面中的狭窄裂隙所示)。本申请所述ALD方法的实施方式可有利于在这样粗糙的表面上制备保形涂层。本申请所述ALD的实施方式可产生小膜厚度的保护和惰性涂层(例如,25nm或更小),因此允许在实际时间内制备保形保护涂层。

[0011] 本申请的各方面包括具有内腔的部件,其内表面涂覆有保形保护涂层,其中保护涂层通过原子层沉积方法形成。原子层沉积方法包括:将所述部件的内表面与气相的第一分子前体接触一个时间段,使得所述第一分子前体反应以在所述部件的内表面上形成沉积物,从所述部件除去未反应的第一分子前体和如果存在的反应副产物,以及将所述部件的内表面与气相的第二分子前体接触一个时间段,使得所述第二分子前体与所述沉积物反应以在所述部件的内表面上形成保形保护涂层。

[0012] 在一些实施方式中,所述部件为用于液相色谱装置、气相色谱装置或微流体装置的部件。

[0013] 在一些实施方式中,部件由不锈钢、钛、钛合金或聚合物构成。

[0014] 在一些实施方式中,原子层沉积方法进一步包括重复所述方法以制备需要的膜厚度和/或组成的保形保护涂层。

[0015] 在一些实施方式中,所述内腔的特征在于,至少一个尺寸为10mm或更小且一个尺寸为20mm或更大。

[0016] 在一些实施方式中,所述保形保护涂层具有基本均匀的厚度。在一些实施方式中,所述保形保护涂层具有基本均匀的厚度为1nm至500nm。

[0017] 在一些实施方式中,所述保形保护涂层包括无机化合物,所述无机化合物选自Si、Pt和Ru,或它们的组合。

[0018] 在一些实施方式中,所述保形保护涂层包括选自如下的物质:SiO<sub>2</sub>、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>(其中2x+4y=4)、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(其中2x+3y=4)、SiC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>(其中4x+y=4)、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和HfO<sub>2</sub>,或它们的组合。

[0019] 在一些实施方式中,所述保形保护涂层包括两层或更多个层,各个层由不同的物质构成。

[0020] 本申请的各方面包括用保形保护涂层涂覆具有内腔的部件的内表面的原子层沉积方法。所述方法包括:将所述部件的内表面与气相的第一分子前体接触一个时间段,使得所述第一分子前体反应以在所述部件的内表面上形成沉积物,从所述部件除去未反应的第一分子前体和如果存在的反应副产物,以及将所述部件的内表面与气相的第二分子前体接触一个时间段,使得所述第二分子前体与所述沉积物反应以在所述部件的内表面上形成保形保护涂层。

[0021] 在一些实施方式中,所述方法进一步包括从所述部件除去未反应的第二分子前体和如果存在的反应副产物。

[0022] 在一些实施方式中,除去未反应的第一分子前体和反应副产物包括用惰性气体吹扫所述部件。

[0023] 在一些实施方式中,所述方法进一步包括重复所述方法从而制备需要的膜厚度和/或组成的保形保护涂层。

[0024] 在一些实施方式中,所述部件为用于液相色谱装置、气相色谱装置或微流体装置的部件。

[0025] 在一些实施方式中,所述部件由不锈钢、钛、钛合金或聚合物构成。

[0026] 在一些实施方式中,所述腔的特征在于,至少一个尺寸为10mm或更小且一个尺寸为20mm或更大。

[0027] 在一些实施方式中,所述方法制备具有基本均匀厚度的保形保护涂层。在一些实施方式中,所述保形保护涂层具有基本均匀的厚度为1nm至500nm。

[0028] 在一些实施方式中,所述方法进一步包括使用不同分子前体重复所述方法以制备两层或更多个层,各个层由不同的保护材料构成。

## 附图说明

[0029] 图1示出本申请中具有双层涂层的一个实施方式的示意图。

[0030] 图2示出不锈钢上的a-Si涂层的X射线光电子能谱组成深度分布图示。

[0031] 图3示出将浸入到来自2×3cm不锈钢取样片的溶液中的离子与浸入未涂覆不锈钢中的溶液的离子进行比较的图示,所述不锈钢取样片涂覆有a-Si、硅氧烷(Siloxane)和Si/硅氧烷双层。在50℃将取样片浸泡在0.1%甲酸中持续四天。溶液中的金属离子浓度通过电感耦合等离子体质谱进行测量。

[0032] 图4的平面图A-D示出根据本申请实施方式的原子层沉积方法的示意图。第一和第二前体脉冲通过吹扫进行分离。各半反应均具有自限性,允许粗糙表面上完全的同形涂覆和高的长宽比。

[0033] 图5示出1mm内径(ID)HPLC柱的内表面的扫描电子显微镜(SEM)图像,从而显示表面中的窄腔。

[0034] 图6示出通过显现大量硅丝而不是平滑涂层的CVD涂覆的金属表面的SEM图像。

[0035] 图7示出通过显现表面上大量颗粒而不是平滑涂层的CVD涂覆的硅氧烷涂覆的金

属表面的SEM图像。

[0036] 图8示出根据本申请实施方式的浸入到来自ALD SiO<sub>2</sub>涂覆的毛细管的溶液中的离子与浸入未涂覆不锈钢毛细管中的溶液的离子进行对比的图示比较,所述ALD SiO<sub>2</sub>涂覆的毛细管为0.1mm内径×100mm长。将0.1%甲酸溶液以0.2毫升/小时推进毛细管中并且收集用于分析。溶液中的金属离子浓度通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)进行测量。

[0037] 图9示出根据本申请实施方式的浸入到来自0.1mm ID×100mm长ALD Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>涂覆的毛细管的溶液中的离子与浸入未涂覆不锈钢毛细管中的溶液的离子进行对比的图示比较。

[0038] 将0.1%甲酸溶液以0.2毫升/小时推进毛细管中并且收集用于分析。溶液中的金属离子浓度通过ICP-MS进行测量。

[0039] 图10的平面图A-C示出试验化合物的混合物的气相色谱图。图10的平面图A示出在入口与分离柱之间连通的不锈钢微流通道中进行实验的气相色谱图。图10的平面图B示出在根据本申请实施方式的入口与分离柱之间连通的ALD SiO<sub>2</sub>涂覆的不锈钢微流通道中进行实验的气相色谱图。图10的平面图C示出在入口与柱之间不存在微流体装置时进行实验的气相色谱图。

[0040] 定义

[0041] 除非另外定义,否则本申请中使用的所有技术和科学术语具有相同含义,如本申请实施方式所属领域中的普通技术人员所通常理解的。

[0042] 本申请中使用的术语“涂覆或涂层 (coating)”和“涂覆的 (coated)”是指与底层材料分开和不同的材料层。涂覆的材料表现出可识别的边界,例如,在涂层材料与底层材料之间扩散或中断,所述底层材料例如支承材料、底层涂层等。

[0043] 本申请中使用的术语“基本均匀的厚度”是指基材上的涂层在整个涂层区域的厚度大于最小厚度。如本申请中使用的,最小厚度是指涂层具有约1nm、约5nm、约10nm、约50nm、约100nm或更大的厚度。具有基本均匀厚度的涂层在整个涂层的平均厚度可以基本不变,例如平均厚度变化为25%或更小、例如20%或更小、或15%或更小、或10%或更小、或7%或更小、或5%或更小、或3%或更小。在一些情况下,具有基本均匀厚度的涂层的平均厚度变化为20%或更小。本申请中使用的术语“平均”是指算术平均。

[0044] 本申请中使用的术语“流体”是指能够流动(例如,经过流动通道)的至少一个截面尺寸小于1mm的液体或气体。为了本申请的目的,术语“流体”包含气体。

[0045] 本申请中使用的术语“微流体装置”是指具有微流体反应器、微流体流动通道和/或阀的单个单元。微流体装置也可以具有其他微流体部件,例如泵、柱和混合器等。

[0046] 本申请中使用的术语“化学气相沉积”是指用于制备薄膜或涂层的化学方法。在典型的化学气相沉积(CVD)方法中,将基材暴露于一个或多个挥发性前体,所述挥发性前体在基材表面上或基材表面附近反应、分解、凝聚或以其他方式变化从而制备需要的沉积物。经常地,也产生挥发性副产物,所述挥发性副产物通过反应室内的气体流动或抽真空除去。待沉积的材料可以呈现多种形式,包括:单晶、多晶、无定形和外延取向。在典型的CVD方法中,将基材加热到升高的温度,这在允许前体在表面上反应方面可为重要的。但是,在某些CVD方法中,可以在室温进行沉积。例如,可在环境温度进行某些原子层沉积(ALD)方法。

[0047] CVD技术包括:大气压CVD(APCVD)-在大气压的CVD方法;低压CVD(LPCVD)-在低于

大气压的CVD方法(压力减小的趋势导致减少不必要的气相反应并且提高基材上的膜均匀性);超高真空CVD(UHVCVD)-在非常低的压力下例如低于 $10^{-6}$ Pa(约 $10^{-8}$ 托)的CVD方法。

[0048] 本申请中使用的术语“分子前体”是指包括一个或多个需要在涂层中的成分的气相分子。这些前体可进行化学或物理变化,使得需要的成分可沉积在表面上并且结合入涂层中。分子前体可为无机化合物或有机化合物。例如,无机分子前体可包括基于金属的材料,所述基于金属的材料会在表面上形成保护涂层,其中保护涂层选自基于Si的无机化合物、基于Ti的无机化合物、基于Zr的无机化合物或基于Al的无机化合物(无机化合物例如为氧化物、氮化物或氧氮化物)。无机分子前体也可包括,例如用于制备氧化物的 $H_2O$ ,或用于制备氮化物的 $NH_3$ 。例如,有机分子前体可包括聚合物材料,所述聚合物材料可形成基于Si聚合物材料作为表面上的保护涂层。分子前体也可包括金属有机材料例如三甲基铝,从而提供使涂层中包括金属(在该实例中为铝)的方法。存在许多其他可能的前体并且在文献中是显而易见的,有待开发的前体也可落入本申请实施方式的范围内。

[0049] 本申请中使用的术语“原子层沉积”或“ALD”是指一种热CVD类型,其中使用连串自限性的表面反应实现薄膜沉积的逐层控制。与两种前体沉积有关的两个半反应在时间上是分开的,并且将反应器用惰性气体吹扫或进行抽真空从而确保前体的物理分离。半反应各自为自限性的,导致复杂形貌和高长宽比结构方面的高度保形和可控沉积。

### 具体实施方式

[0050] 本申请的实施方式提供实现金属部件的连续和均匀的内涂层的方法,所述金属部件具有长的、狭窄的和压缩的内表面。具有小金属通道的非常长的金属管可涂覆有连续和均匀的涂层,例如惰性或保护涂层。这些部件可为元件,例如分离柱用金属管和配件(例如,LC或GC柱),针自动进样器,泵,或微流体元件。本申请的实施方式提供金属部件,其不会腐蚀,或不会干扰LC或GC分析,并且可有效用于LC或GC系统的流路。

[0051] 本申请的实施方式通常涉及具有内腔的金属部件(例如,通过部件的通道或内腔),所述部件具有内表面,所述内表面具有保护涂层。保护涂层可以连续涂覆内表面并且可以具有基本均匀的厚度。保护涂层可通过气相法,例如原子层沉积(ALD)方法形成。通常,在部件上形成保护涂层的方法包括:提供一个或多个的气相分子前体;将内腔(lumen)、通道或空腔(cavity)的内表面暴露于一个或多个的气相分子前体;允许一个或多个分子前体在暴露的内表面上或暴露的内表面附近进行反应、分解、凝聚或以其他方式变化,然后沉积在所述内表面上;和用惰性气体吹扫或产生真空,从而除去未反应的一个或多个分子前体和如果存在的反应副产物。

[0052] 更具体地,在ALD方法的某些实施方式中,可以将一层或多层的保护涂层使用连串自限性的表面反应沉积在基材表面上(参见例如,图4)。与两个前体沉积有关的两个半反应在时间上是分开的。如图4的平面图A中所示,在ALD方法中,使第一分子前体与基材表面接触。因此,本申请的方法包括使部件(即,待用保护涂层修饰的部件)的内表面与第一气相分子前体接触,使得第一分子前体反应以在部件的内表面上形成沉积物。例如,第一分子前体或第一分子前体片段可以与内表面反应并且沉积在内表面上,从而形成沉积物。在一些情况下,半个单层的来自第一分子前体的成分形成在部件的表面上。然后,如图4的平面图B中所示,将反应器用惰性气体吹扫或者抽真空,从而确保前体的物理分离。因此,在一些实施



方式中,所述方法包括从所述部件除去未反应的第一分子前体和如果存在的反应副产物。在ALD方法的下一个步骤中,如图4的平面图C中所示,第二分子前体与基材表面接触。因此,本申请的方法包括如下步骤:使所述部件的内表面与第二气相分子前体接触,使得所述第二分子前体与所述沉积物反应(例如,使第二分子前体与内表面上的第一分子前体或第一分子前体片段反应)以在所述部件的内表面上形成保形保护涂层。在某些实施方式中,ALD方法包括用惰性气体吹扫或抽真空,从而确保前体物理分离,如图4的平面图D中所示。因此,在一些情况下,本申请的方法包括从所述部件除去未反应的第二分子前体和如果存在的反应副产物。半反应各自为自限性的,导致复杂形貌和高长宽比结构方面的高度保形和可控沉积。

[0053] 在某些实施方式中,气相法进一步包括:根据需要重复一个或多个上述步骤从而得到需要的膜厚度和/或组成。因此,在一些情况下,所述方法包括在基材表面上沉积一层或多层保护涂层。例如,可以通过一个循环的ALD方法在基材表面上沉积一层保护涂层,例如,如图4的平面图A-D中所述。可以通过相应循环数的ALD方法沉积多层保护涂层。在一些情况下,可以进行1个或多个循环的ALD方法,例如可以进行如下个循环数的ALD方法:2或更多、5或更多、10或更多、25或更多、50或更多、75或更多、100或更多、125或更多、150或更多、175或更多、200或更多、250或更多、300或更多、350或更多、400或更多、450或更多、500或更多、550或更多、600或更多、650或更多、700或更多、750或更多、800或更多、850或更多、900或更多、950或更多、1000或更多、1100或更多、1200或更多、1300或更多、1400或更多、1500或更多、1600或更多、1700或更多、1800或更多、1900或更大、或2000或更多。因此,1层或多层保护涂层可以沉积在基材表面上,例如如下层数的保护涂层:2或更多、5或更多、10或更多、25或更多、50或更多、75或更多、100或更多、125或更多、150或更多、175或更多、200或更多、250或更多、300或更多、350或更多、400或更多、450或更多、500或更多、550或更多、600或更多、650或更多、700或更多、750或更多、800或更多、850或更多、900或更多、950或更多、1000或更多、1100或更多、1200或更多、1300或更多、1400或更多、1500或更多、1600或更多、1700或更多、1800或更多、1900或更大、或2000或更多。

[0054] 在一些实施方式中,单个层的保护涂层厚度为0.01nm至1nm,例如0.05nm至0.5nm。在某些情况下,单个层的保护涂层厚度为0.1nm。保护涂层的总厚度(即,一层或多层保护涂层的总厚度)取决于ALD方法进行的循环数。例如,如果一个层的平均厚度为0.1nm,则500个循环的ALD方法会产生保护涂层为500层和总厚度为50nm。

[0055] 在某些实施方式中,所述层的保护涂层由相同材料构成,从而形成由相同材料构成的多层化的保护涂层。在其他实施方式中,所述层的保护涂层可以由不同材料构成。例如,一层或多层保护涂层可以由第一材料构成,一层或多层保护涂层可以由与第一材料不同的第二材料构成。例如,在一些实施方式中,一层或多层保护涂层可以由SiO<sub>2</sub>构成,一层或多层保护涂层可以由TiO<sub>2</sub>构成。在其他实施方式中,一层或多层保护涂层可以由Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>构成,一层或多层保护涂层可以由ZrO<sub>2</sub>构成。在其他实施方式中,一层或多层保护涂层可以由Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>构成,一层或多层保护涂层可以由TiO<sub>2</sub>构成。

[0056] 如上所述,本申请的实施方式通常涉及用于涂覆具有腔、通道或空腔的部件(例如,金属部件)的内表面的方法。所述方法的实施方式包括通过气相法形成基本连续的保护涂层,所述保护涂层具有基本均匀的厚度。在某些实施方式中,气相法包括如上所述的原子

层沉积方法。“连续的”是指保护涂层基本涂覆整个的通过保护涂层涂覆的表面。例如，连续的涂层包括底层基材或底层涂层的涂层，所述涂层不具有明显的不连续性、空隙或暴露区域。如上所述，本申请的保护涂层可为基本保形的，意指涂层与底层基材或底层涂层的形状相符。例如，内径小的金属结构体，例如图5中所示的管，可以具有显著数值的表面粗糙度，如通过表面中的狭窄裂隙所示。本申请所述ALD方法的实施方式可以有利于在粗糙表面例如图5中所示的表面上制备保形涂层。

[0057] 在一些情况下，本申请的实施方式有利于制备具有最小表面缺陷的保护涂层，例如具有基本不可检测到的表面缺陷的涂层。例如，由于用于CVD的气态前体的化学反应性，可在气相前体分子之间发生反应，导致气相成核和Si尘形成。也可发生反应从而在基材表面上形成丝状结构。这些不需要的反应可导致涂覆的表面具有表面缺陷，例如表面上的颗粒、晶须或长丝。图6中所示为具有表面缺陷（例如硅丝）的无定形Si（a-Si）涂层的扫描电子显微镜（SEM）图像。图7中所示为显现颗粒表面缺陷而不是平滑涂层的CVD涂覆的金属表面的SEM图像。这些表面缺陷导致较大的表面积，并且会形成不稳定的表面。例如，颗粒和/或晶须没有很好粘附到表面上，从而颗粒和/或晶须可与表面脱离并且被携带到下游的GC装置的其他部件中。一旦位于GC柱中，这些颗粒可引起GC柱劣化和分离失败。

[0058] 如上所述，本申请的实施方式有利于制备具有最小表面缺陷的保护涂层，例如具有基本不可检测到的表面缺陷的涂层。如本文所述，ALD本申请的方法可在使基材与分子前体接触的每个步骤之间包括如下步骤：除去未反应的分子前体和如果存在的反应副产物。在一些情况下，除去未反应的分子前体和/或反应副产物包括用惰性气体吹扫所述部件。在一些情况下，除去未反应的分子前体和/或反应副产物包括将容纳所述部件的反应室进行抽真空，使得基本未反应的分子前体和/或反应副产物保留在反应室中。在一些情况下，除去未反应的分子前体和/或反应副产物包括吹扫反应室和将反应室进行抽真空的结合。因此，用惰性气体吹扫或将反应室进行抽真空确保分子前体物理分离，使得基材表面上仅发生分子前体之间的反应，这使得气相成核和形成表面缺陷的可能最小。

[0059] 在某些实施方式中，所述部件进行涂覆的内腔的特征在于，至少一个尺寸为10mm或更小且一个尺寸为20mm或更大。例如，在某些实施方式中，所述部件（例如，金属部件）为色谱柱（例如，GC或LC柱），其特征在于，内径为10mm或更小（例如，5mm或更小，例如3mm、1mm、500 $\mu$ m、300 $\mu$ m、100 $\mu$ m、50 $\mu$ m、30 $\mu$ m、10 $\mu$ m、5 $\mu$ m、4 $\mu$ m、3 $\mu$ m、2 $\mu$ m、1 $\mu$ m、0.5 $\mu$ m、0.3 $\mu$ m、0.1 $\mu$ m或更小），和长度为20mm或更大（例如，30mm或更大，例如50mm、100mm、200mm、300mm、400mm、500mm、600mm、700mm、800mm、900mm、1000mm、2000mm、3000mm、4000mm、5000mm、6000mm、7000mm、8000mm、9000mm、10,000mm或更大）。在一些情况下，所述部件的内径为500 $\mu$ m。在一些情况下，所述部件的内径为100 $\mu$ m。在一些情况下，所述部件的长度为800mm。

[0060] 在某些实施方式中，保护涂层具有基本均匀的厚度为1nm至5 $\mu$ m（例如，厚度为1nm至500nm、1nm至300nm、1nm至200nm、1nm至100nm、1nm至90nm、1nm至80nm、1nm至70nm、1nm至60nm、1nm至50nm，或者厚度为例如，1nm至1000nm、或10nm至800nm、50nm至800nm、100nm至800nm、200nm至800nm、300nm至800nm，或者厚度为例如，100nm至500nm、100nm至300nm、或200nm至300nm）。在某些情况下，保护涂层具有基本均匀的1nm至50nm、例如厚度5nm或10nm的厚度。在某些情况下，保护涂层具有基本均匀的50nm的厚度。在某些情况下，保护涂层具有基本均匀的100nm的厚度。

[0061] 在某些实施方式中,保护涂层厚度的均匀性不取决于部件的长度。例如,在一些情况下,给定足够长的反应时间,则具有基本均匀厚度的保护涂层可形成在长部件的表面上,所述长部件例如长度为10,000mm或更长的部件。在某些实施方式中,与较厚涂层相比,本申请所述薄的基本均匀的保护涂层在暴露于热循环时可以有利的使保护涂层的裂纹最小化。在一些情况下,与较厚涂层相比,本申请所述薄的基本均匀的保护涂层可以有利的使俘获于保护涂层中的气体最少,这进而可以有利的减少所得色谱图中的谱尾。

[0062] 在某些实施方式中,所述部件为微流体装置或其部件,其具有至少一个内部尺寸为1mm或更小(例如,500 $\mu$ m或更小,300 $\mu$ m、100 $\mu$ m、50 $\mu$ m、30 $\mu$ m、10 $\mu$ m、5 $\mu$ m、1 $\mu$ m或更小)。

[0063] 涂覆有保护涂层的部件可以为金属部件并且可以由任何适宜材料制成,所述材料例如不锈钢、钛或钛合金。因此,本申请的实施方式通常涉及具有内表面的部件(例如,金属部件),所述内表面涂覆有根据本申请披露的方法形成的保护涂层。在其他实施方式中,所述部件涂覆有本申请所述由聚合物构成的保护涂层。聚合物可以选自但不限于,聚合物例如聚乙烯(PE)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯醇(PVA)、聚酰亚胺,以及它们的组合等。

[0064] 如上所述,待涂覆的部件可以为金属部件。例如,金属部件可为多孔金属熔块,例如用于保持二氧化硅颗粒在原位的种类,所述二氧化硅颗粒为液相色谱柱中的固体固定相。涂层可以涂覆表面,所述表面将与液体流动相接触并且包括多孔金属熔块的内表面和/或外表面。

[0065] 保护涂层可以为任何适宜材料,例如但不限于,无机化合物或其氧化物、氮化物或氧氮化物。例如,保护涂层可以由选自如下的材料构成:基于Si的无机化合物、基于Ti的无机化合物、基于Zr的无机化合物、基于Al的无机化合物、基于Y的无机化合物、基于Ta的无机化合物、基于Pt的无机化合物、基于Ru的无机化合物和基于Hf的无机化合物(无机化合物例如为氧化物、氮化物或氧氮化物),或它们的组合。因此,保护涂层可以由包括如下的材料构成:Si、Ti、Zr、Al、Y、Ta、Pt、Ru或Hf,或它们的组合。在某些实施方式中,所述保形保护涂层包括选自如下的无机化合物:Si、Pt和Ru,或它们的组合。在某些实施方式中(例如,对于用于LC或GC应用的金属部件),保护涂层包括选自如下的物质:SiO<sub>2</sub>、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、SiC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、PtO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>和HfO<sub>2</sub>,或它们的组合。在一些情况下,保护涂层包括材料SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>(其中2x+4y=4)。在一些情况下,保护涂层包括材料SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(其中2x+3y=4)。在一些情况下,保护涂层包括材料SiC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>(其中4x+y=4)。在某些实施方式中,所述保形保护涂层包括选自如下的物质:SiO<sub>2</sub>、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>(其中2x+4y=4)、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(其中2x+3y=4)、SiC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>(其中4x+y=4)、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和HfO<sub>2</sub>,或它们的组合。

[0066] 在某些实施方式中,保护涂层的组成可以基于需要的涂层性质进行选择,所述性质例如热膨胀系数、导热率、耐酸碱性和导电性、以及对于某些应用所需要的化学惰性。

[0067] 在某些实施方式中,本申请所述ALD方法在相对低的温度进行。例如,ALD方法可以在如下的温度进行:300 $^{\circ}$ C或更低,例如250 $^{\circ}$ C或更低、或200 $^{\circ}$ C或更低、或175 $^{\circ}$ C或更低、或150 $^{\circ}$ C或更低、或125 $^{\circ}$ C或更低、或100 $^{\circ}$ C或更低、或75 $^{\circ}$ C或更低、或50 $^{\circ}$ C或更低、或25 $^{\circ}$ C或更低。在一些情况下,ALD方法在200 $^{\circ}$ C或更低的温度进行。

[0068] 如上所述,涂层可为多层化的(2、3、4层或更多个层,各个层包含不同保护材料)。例如,起始涂层可以为对金属粘附性良好的Si涂层,然后为化学惰性的SiC涂层。图1为柱

100的截面示意图,所述柱100具有金属管110、通道120,以及内侧表面130和140上的两个涂覆的层。

[0069] 如本申请所述,本申请的实施方式用于气相涂覆(例如ALD)金属LC或GC部件。例如,将LC系统中的金属LC部件的流路进行气相涂覆相对于先前技术具有如下几个优点:使用非金属部件或未涂覆的金属部件。涂覆的金属为惰性的并且不干扰LC分析,涂覆的金属还坚固得足以耐受1,000巴的压力,使其可与UHPLC分析中需要的条件相容。用金属而不是基材例如基于PEEK的材料制作部件,因此可制作得到更多种部件,包括金属微流体部件和多孔烧结的金属熔块。气相涂覆相对于液相涂覆为优选的,因为气相涂覆能够更好地涂覆长的狭窄的通道(例如,直径为10 $\mu$ m或更小)并且得到对金属牢固的粘附性。

[0070] LC部件可以根据需要由多种金属制作(例如,不锈钢、钛或其他金属或合金)。尽管无定形Si有效保护暴露于气体或真空的金属表面(美国专利号6,444,326;6,511,760;7,070,833),但无定形Si在高pH的液体中遭受侵蚀。因此无定形Si不能理想地在需要高pH的LC应用中提供惰性。如本申请中披露的,用于惰性涂层沉积的热CVD现在成功地推广至如下材料,其高pH和低pH的溶液、高盐溶液和种类繁多的溶剂中均为稳定的。另外,涂层针对生物分子对涂层表面的粘附性具有抵抗性。根据本申请的涂覆方法能够用涂层涂覆内径小的金属LC部件的长柱,所述涂层为连续的并且很好粘附至金属柱。

[0071] 本申请的实施方式也用于气相涂覆(例如ALD)金属部件,所述金属部件用于质谱,例如电感耦合等离子体质谱或液相色谱-质谱。可以具有本申请所述保形保护涂层的这种质谱部件的实例包括但不限于雾化器,例如,气动、交叉流动、Babington、超声或脱溶剂化的雾化器。其他实例可包括电喷雾针或入口毛细管。

[0072] 另外的实施方式

[0073] 本申请的部件、保护涂层和方法进一步详细描述于2013年7月19日提交的美国申请序列号13/946,942中,将其整个披露内容并入本申请中以作参考。

[0074] 提供具有均匀涂覆内表面的金属液相色谱和气相色谱部件,以及用于实现具有均匀涂覆内表面的金属液相色谱和气相色谱部件的方法。本申请的部件和方法解决了腐蚀或干扰用于LC和GC分析的流路中的金属部件的问题,在所述LC和GC分析中,样品与金属离子或表面相互作用。本申请的部件和方法也缓解用惰性、连续的涂层涂覆非常长的金属管和非常小的金属通道时遇到的困难,所述惰性、连续的涂层很好地粘附至金属表面。金属流路通过涂覆(例如,通过使用气相沉积方法用涂层涂覆内表面,所述涂层连续涂覆流路中的所有金属表面)而呈现惰性,并且因而可与生物分析分离相容。

[0075] 例如,本申请涉及涂覆的金属部件以及相关方法。更具体地,本申请涉及具有均匀涂覆的内表面的金属液相色谱和气相色谱部件以及实现具有均匀涂覆的内表面的金属液相色谱和气相色谱部件的方法。

[0076] 在一个方面,本申请通常涉及具有内腔、通道或空腔的金属部件,其内表面连续涂覆有具有基本均匀厚度的保护涂层。保护涂层通过气相法形成,所述气相法包括:提供一个或多个的气相分子前体;使内腔、通道或空腔的内表面暴露于一个或多个的气相分子前体;允许一个或多个分子前体在暴露的内表面上或暴露的内表面附近进行反应、分解、凝聚或以其他方式变化,然后沉积在所述内表面上;和用惰性气体吹扫或产生真空,从而除去未反应的一个或多个分子前体和如果存在的反应副产物。

[0077] 在另一个方面,本申请通常涉及用于涂覆金属物体的内表面的方法,所述金属物体具有内腔、通道或空腔。所述方法包括通过气相法形成具有连续的基本均匀厚度的保护层。

[0078] 在再一个方面,本申请通常涉及具有内表面的金属物体,所述内表面涂覆有根据本申请中披露的方法形成的保护层。

[0079] 本申请的各方面包括具有内腔、通道或空腔的金属部件,其内表面连续涂覆有具有基本均匀厚度的保护层,其中保护层通过气相法形成。所述气相法包括:提供一个或多个气相分子前体;使内腔、通道或空腔的内表面暴露于一个或多个的气相分子前体;允许一个或多个分子前体在暴露的内表面上或暴露的内表面附近进行反应、分解或以其他方式变化,然后沉积在所述内表面上(例如,沉积在内腔、通道或空腔的内表面上);和用惰性气体吹扫,从而除去未反应的一个或多个分子前体和如果存在的反应副产物。

[0080] 在一些实施方式中,气相法进一步包括根据需要重复一个或多个上述步骤,从而得到需要的膜厚度和/或组成。

[0081] 在一些实施方式中,内腔、通道或空腔的特征在于,至少一个尺寸为小于约10mm和一个尺寸长于约20mm。

[0082] 在一些实施方式中,金属部件为色谱柱,其特征在于,内径为小于约10mm和长度大于约20mm。在一些实施方式中,保护层具有基本均匀的约10nm至约5 $\mu$ m的厚度。

[0083] 在一些实施方式中,金属部件为微流体装置或其部件,所述微流体装置或其部件具有至少一个小于约1mm的内尺寸。在一些实施方式中,保护层包括选自如下的物质:基于Si的无机化合物、基于Ti的无机化合物、基于Zr的无机化合物以及基于Al的无机化合物。在一些实施方式中,保护层包括选自如下的物质:SiO<sub>2</sub>、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>(其中2x+4y=4)、SiO<sub>m</sub>N<sub>n</sub>(其中2m+3n=4)、SiC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>(其中4x+y=4)、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及它们的混合物。

[0084] 在一些实施方式中,保护层包括两层或更多层,各层具有不同保护材料。

[0085] 在一些实施方式中,金属部件由不锈钢、钛或钛合金构成。

[0086] 本申请的方面包括用于涂覆具有内腔、通道或空腔的金属物体的内表面的方法。所述方法包括通过气相法形成具有连续的基本均匀厚度的保护层。

[0087] 在一些实施方式中,气相法包括化学气相沉积。

[0088] 在一些实施方式中,气相法包括原子层沉积。

[0089] 在一些实施方式中,金属物体为色谱柱,其特征在于,内径为小于约10和长度大于约20mm。在一些实施方式中,保护层具有基本均匀的约10nm至约800nm的厚度。

[0090] 在一些实施方式中,金属物体为微流体装置或其部件,所述微流体装置或其部件具有至少一个小于约1mm的内尺寸。

[0091] 在一些实施方式中,保护层包括选自如下的物质:基于Si的无机化合物、基于Ti的无机化合物、基于Zr的无机化合物以及基于Al的无机化合物。在一些实施方式中,保护层包括选自如下的物质:SiO<sub>2</sub>、SiC、SiC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及它们的混合物。

[0092] 在一些实施方式中,保护层包括两层或更多个层,各个层具有不同保护材料。

[0093] 在一些实施方式中,金属物体由不锈钢、钛或钛合金构成。

[0094] 如从上述提供的披露内容可理解的,本申请的实施方式具有多种应用。因此,本申请所给出的实施例用于说明的目的并不意在解释为以任何方式对本申请的实施方式进行

限制。本领域技术人员将容易理解到的是,为了得到基本类似结果可对各种非临界参数进行改变或修改。因此,以下实施例用于为本领域技术人员完整披露和描述如何实现和使用本申请的实施方式,并不意在限制本发明人视为本发明的范围,并不意在代表以下实验为所进行的所有实验或仅有的实验。试图确保关于所用数值的精确度(例如量、温度等),但也理解为存在一些实验误差和偏差。除非另外指明,否则份为重量份,分子量为重均分子量,温度按摄氏度计,以及压力为大气压或接近大气压。

#### [0095] 实施例

[0096] 在不锈钢和钛部件上形成和试验七个惰性涂层(实施例1至7)。

#### [0097] 实施例1无定形Si涂层

[0098] 在不锈钢取样片、熔块和HPLC柱上以及在钛取样片上沉积第一涂层,即无定形Si涂层。通过热化学气相沉积在密闭反应器中使用SiH<sub>4</sub>气体作为分子前体完成沉积。沉积温度为350℃至450℃,反应器中SiH<sub>4</sub>的分压在干燥氮气中为50-1000毫巴。相继进行两次沉积,从而实现取样片上的涂层厚度550nm以及HPLC柱内部的涂层厚度为100nm。取样片上的涂层厚度使用光谱反射率测量并且通过X射线光电子能谱法证实。与已知a-Si厚度的平面上的相对强度相比,柱内部上的涂层厚度根据来自能量色散X射线光谱法的Fe K系列线和Si K系列线的相对强度进行估计。各个试验中沉积的钛取样片上的涂层厚度均为200nm。

[0099] 涂层提供生物惰性的有效性通过如下进行评价:将部件浸泡到0.1%甲酸中持续数天的时间,并且使用电感耦合等离子体质谱测量释放进入溶液中的金属离子。与类似的未涂覆的部件相比,涂覆的不锈钢取样片和涂覆的不锈钢熔块两者均得到降低大于10倍(greater than 10X reduction)的金属离子浓度。

[0100] 图2显示a-Si涂层不锈钢上的X射线光电子能谱组成深度分布。

#### [0101] 实施例2聚合的硅氧烷涂层

[0102] 在350℃至450℃的温度使用化学气相沉积进行沉积第二涂层,即聚合的硅氧烷涂层。在不锈钢取样片、不锈钢熔块上以及HPLC柱的内表面上实现100nm至300nm的涂层厚度。所有部件表明当浸泡在0.1%甲酸中时,释放进入溶液中的金属离子浓度降低了大于10倍。另外,硅氧烷涂覆的HPLC柱用硅珠填充,所述硅珠通过两个经硅氧烷涂覆的熔块保持在原位。与具有不锈钢熔块的不锈钢柱相比,该HPLC柱在液相色谱分离细胞色素C(已知对金属离子敏感的酶)时显示出优越的性能。

#### [0103] 实施例3双层涂层(Si/硅氧烷)

[0104] 第三涂层为由200nm无定形Si(a-Si)构成的双层,所述无定形Si(a-Si)通过a-Si上的150nm硅氧烷涂层直接涂覆在不锈钢上。a-Si涂层通过上述化学气相沉积方法沉积在不锈钢取样片上。这些取样片表明在浸泡于0.1%甲酸中之后金属离子浓度降低10倍。类似的双层也沉积在HPLC柱的内表面上并且表明与不锈钢柱相比的优越的对细胞色素C的液相色谱分离。

[0105] 图3显示浸入到来自2×3cm涂覆有a-Si、硅氧烷或Si/硅氧烷双层的不锈钢取样片的溶液中的离子与浸入未涂覆不锈钢(“未涂覆的SS”)的溶液中的离子进行的比较。在50℃将取样片浸泡在0.1%甲酸中持续四天。溶液中的金属离子浓度通过电感耦合等离子体质谱来测量。

[0106] 如图3中所示,与离子浸入到未涂覆的不锈钢的溶液中相比,a-Si、硅氧烷或Si/硅

氧烷双层的保护保形涂层显著减少离子浸入到溶液中。

[0107] 实施例4双层涂层 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ )

[0108] 第四涂层为通过原子层沉积所沉积的双层,所述双层中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 $\text{TiO}_2$ 之下。在不锈钢取样片和熔块上,以及在内径为 $100\mu\text{m}$ 和 $250\mu\text{m}$ 、 $100\text{mm}$ 长的毛细管的内表面和外表面上沉积该 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 双层。涂层进行如下沉积:在 $200^\circ\text{C}$ 交替暴露于三甲基铝和水中从而进行100个循环,然后在 $200^\circ\text{C}$ 交替暴露于四(二甲基氨基)钛(IV)和水中从而进行827个循环。层的最终厚度约为 $7\text{nm}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $40\text{nm}$   $\text{TiO}_2$ 。

[0109] 实施例5不锈钢毛细管的ALD涂层

[0110] 将长度 $100\text{mm}$ 和内径 $0.1\text{mm}$ 的不锈钢毛细管使用ALD涂覆有 $50\text{nm}$   $\text{SiO}_2$ 。ALD涂层进行如下沉积:在 $200^\circ\text{C}$ 交替暴露于氨基-烷基硅烷的硅前体和作为氧前体的臭氧中从而进行500个循环,提供给前体每次暴露的时间足以使前体扩散到整个毛细管内。通过能量色散X射线光谱法证实, $\text{SiO}_2$ 连续沉积在沿着毛细管长度的内表面上。

[0111] 将如上所述制备的ALD  $\text{SiO}_2$ 涂覆的毛细管与注射泵连接,并且将 $0.1\%$ 甲酸以 $0.2$ 毫升/小时推进毛细管中。在穿过毛细管之后,将溶液收集在小瓶中,并且通过ICP-MS测量浸入到溶液中的金属离子。如图8中所示,浸入到涂覆的毛细管内的溶液中的Fe离子数比浸入到来自未涂覆的不锈钢毛细管的溶液中的Fe离子少七倍(seven times less)。

[0112] 实施例6不锈钢毛细管的ALD涂层

[0113] 将长度 $100\text{mm}$ 和内径 $0.1\text{mm}$ 的不锈钢毛细管使用ALD涂覆有纳米叠层,所述纳米叠层由沉积的交替薄层的 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 和 $\text{ZrO}_2$ 构成。层的总厚度在毛细管开口附近的内表面上约为 $70\text{nm}$ ,并且在毛细管的中心趋于减小。与 $\text{ZrO}_2$ 层的厚度相比, $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 层的厚度减少得多,在毛细管的中心留下的主要是 $\text{ZrO}_2$ 涂层,如通过EDS测量的。

[0114] 将如上所述制备的ALD  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ 涂覆的毛细管与注射泵连接,并且将 $0.1\%$ 甲酸以 $0.2$ 毫升/小时推进毛细管中。在穿过毛细管之后,将溶液收集在小瓶中,并且通过ICP-MS测量浸入到溶液中的金属离子。如图9中所示,浸入到涂覆的毛细管内的溶液中的Fe离子数比浸入到来自未涂覆的不锈钢毛细管的溶液中的Fe离子少十倍(ten times less)。

[0115] 实施例7微流体装置的ALD  $\text{SiO}_2$ 涂层

[0116] 微流体装置由不锈钢制成,所述微流体装置具有内径 $0.5\text{mm}$ 和长度约 $800\text{mm}$ 的连续通道。所述通道在装置中形成为折叠路径,从而允许全长的通道并入到尺寸约 $25\text{mm} \times 50\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的平面装置中。当所述装置连接在气相色谱仪器中的入口和分离柱之间时,与原来位置没有所述装置时所得的回收率和峰形相比,试验化合物组的化学品回收率和色谱峰形都差(图10的平面图A和图10的平面图C),表明试验化合物与通道的暴露的金属表面之间进行显著的相互作用。将同样装置使用ALD涂覆有 $\text{SiO}_2$ 。ALD涂层进行如下沉积:在 $200^\circ\text{C}$ 交替暴露于氨基-烷基硅烷硅前体和作为氧前体的臭氧中从而进行500个循环,提供给前体每次暴露的时间足以使前体扩散到整个毛细管内。通过能量色散X射线光谱法证实, $\text{SiO}_2$ 连续沉积在沿着毛细管长度的内表面上。ALD  $\text{SiO}_2$ 沉积之后,试验化合物的回收率和峰形得到显著改善,并且对于一些化合物,接近于原来位置没有装置时所得的回收率和峰形,如图10的平面图B中所示。

[0117] 并入的参考文献

[0118] 本申请中引述了文献和其他文件,例如专利、专利申请、专利公布、期刊、书籍、论

文、网页内容。出于所有目的,在此将所有这样的文件以其整体内容并入本申请中。对于认为并入本申请中但与现有定义、陈述或本申请中明确阐述的其他披露内容与冲突的任何材料或其一部分,仅仅并入到所并入的材料与本申请材料之间不引起冲突的程度。在发生冲突的情况下,从有利于本申请的角度来解决冲突,将该有利于本申请的实施方式作为本申请的优选实施方式。

[0119] 等同替换

[0120] 本申请中披露的代表性实施例意在帮助说明本申请的实施方式,并不意在也不应解释为限制本申请实施方式的范围。事实上,根据本申请的全部内容,包括随后的实施例和本申请所述供参考的科学文献和专利文献,除了本申请所述和所示的那些内容之外,本领域技术人员还将会显而易见地对本申请实施方式及其许多进一步的实施方式进行各种修改。以下实施例包含重要的另外信息、示例和指引,其可以其各种实施方式及其等同替代的形式适应于实施本申请的实施方式。



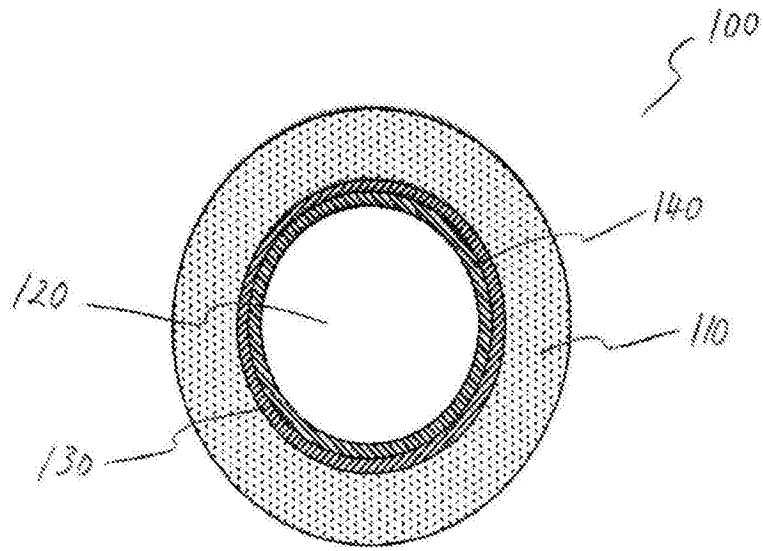


图1

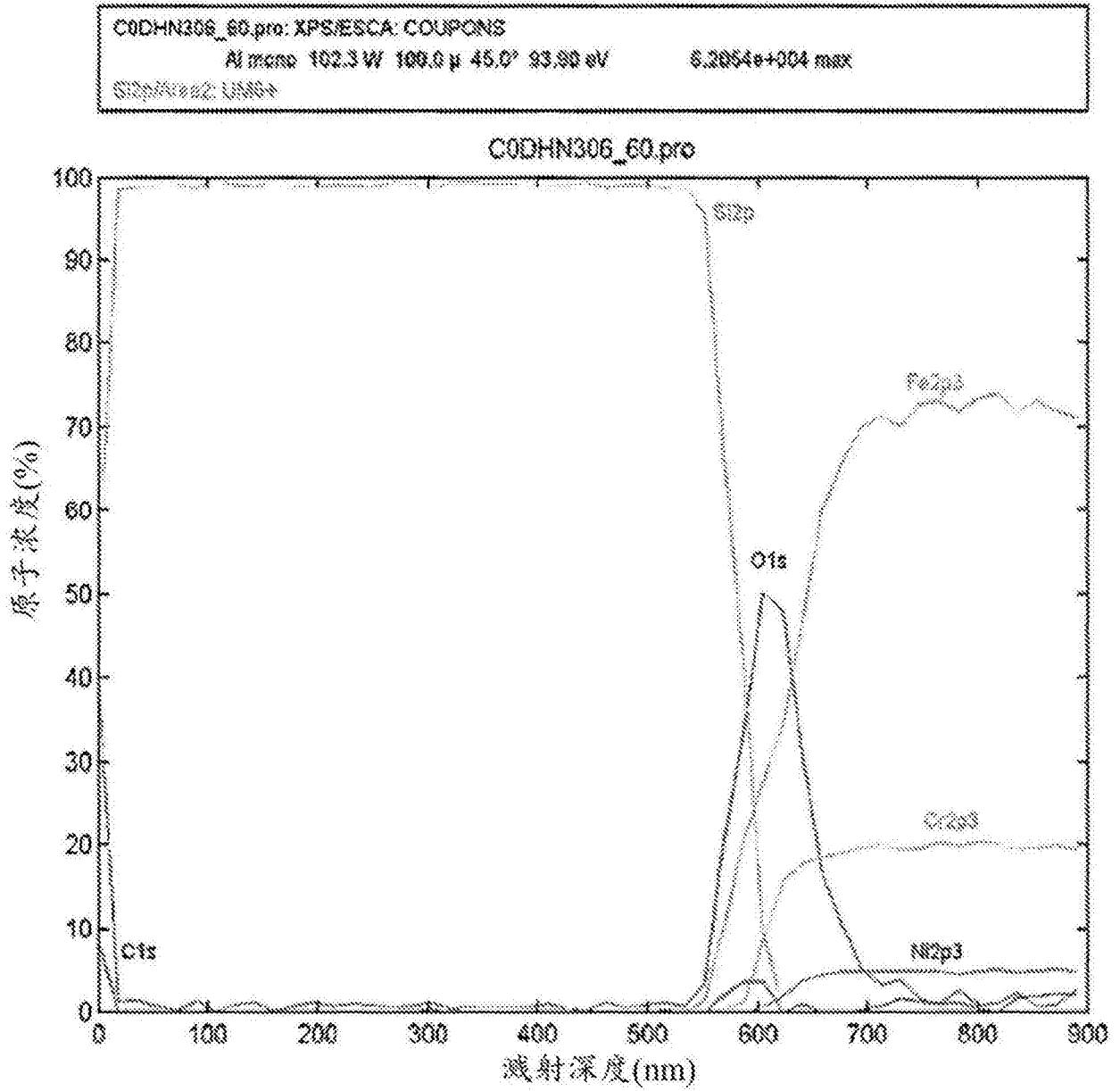


图2

在50°C及4天内浸入到0.1%  
甲酸溶液中的离子

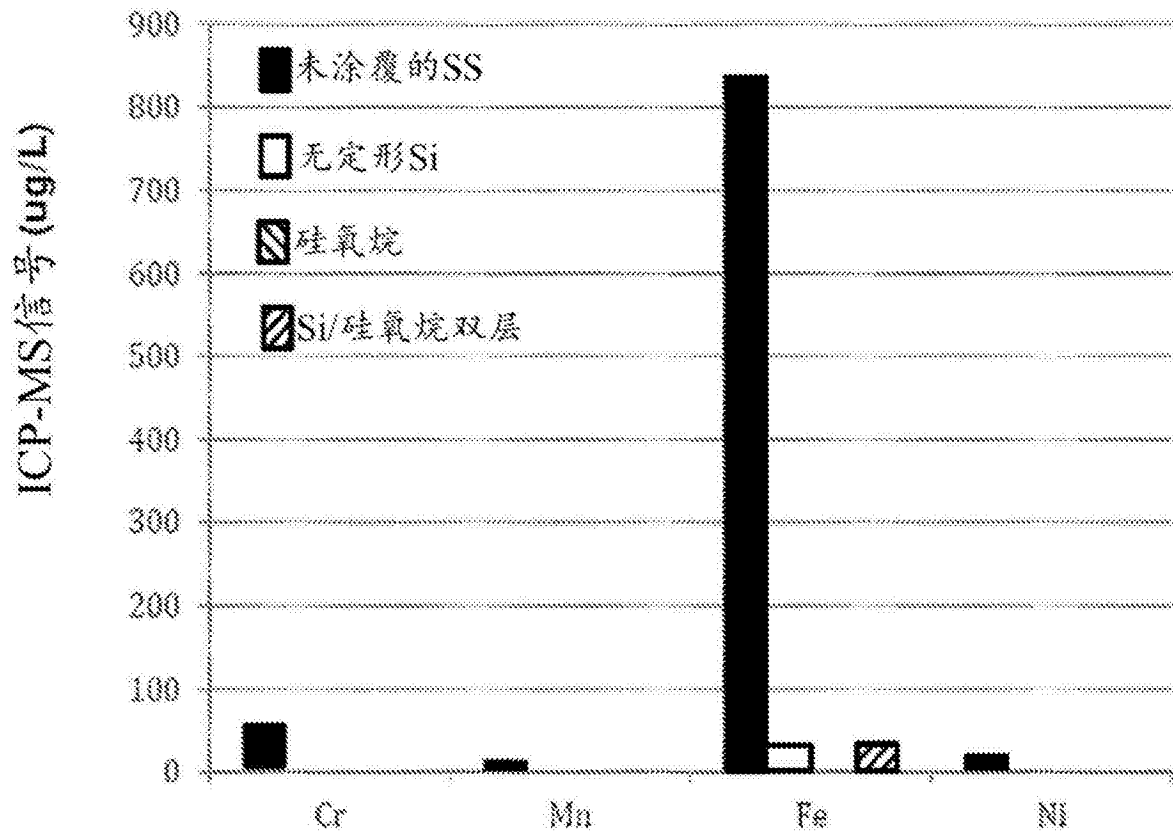


图3

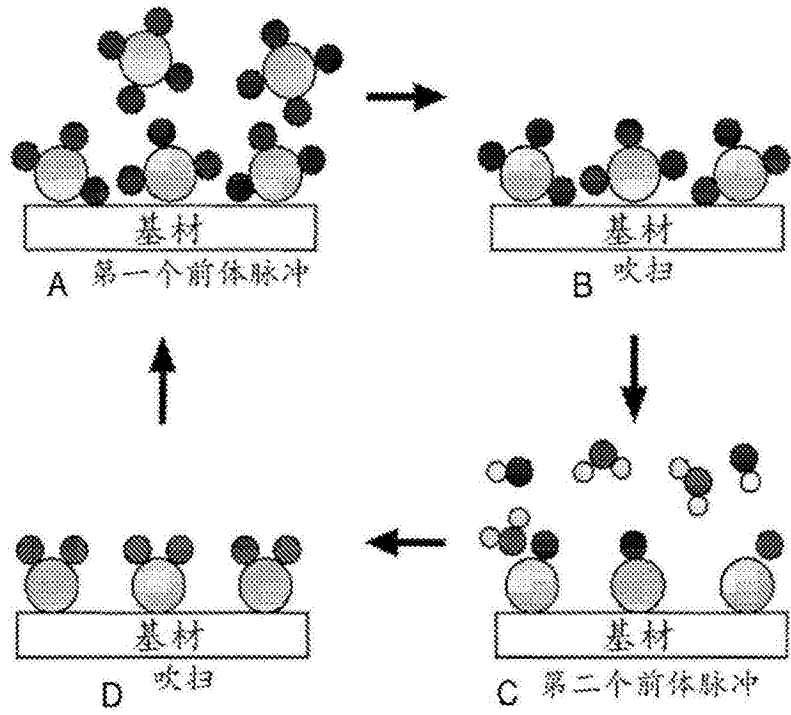


图4

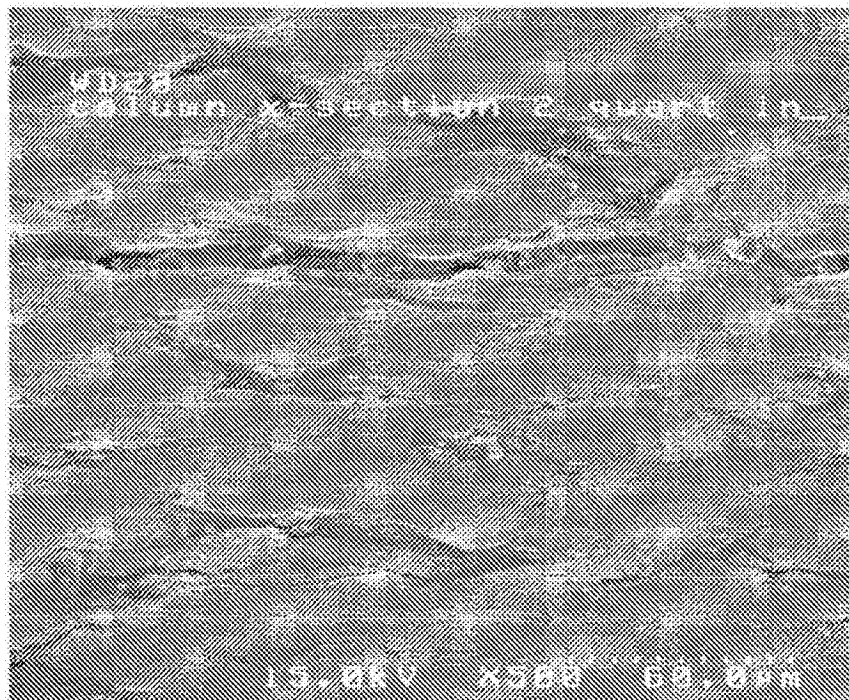


图5

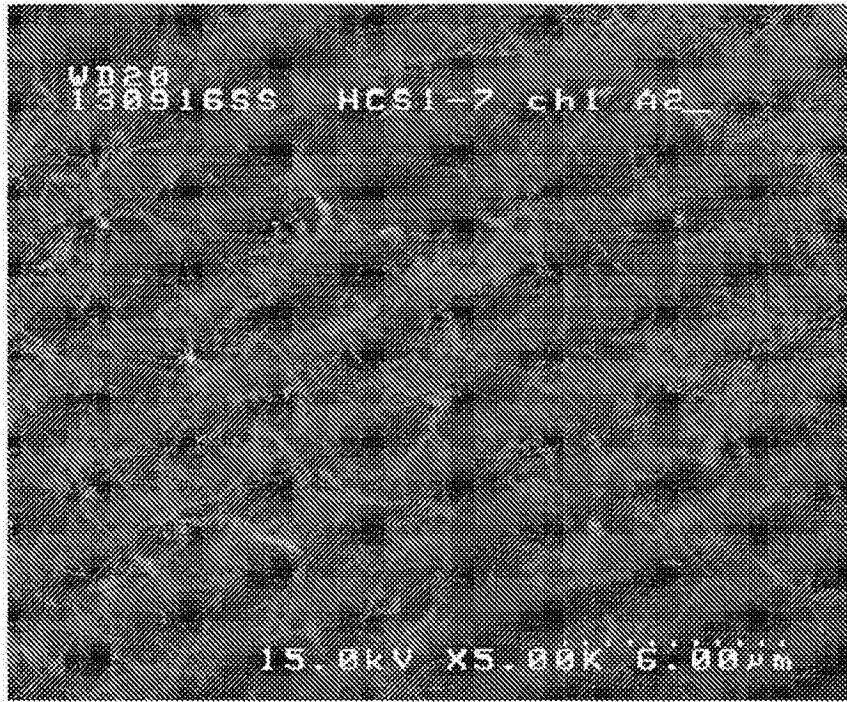


图6

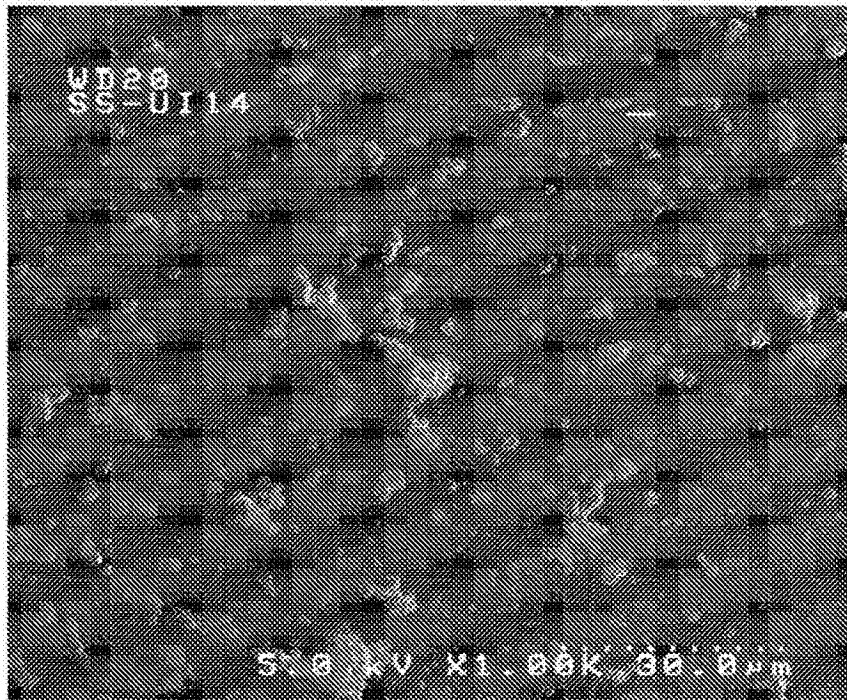


图7

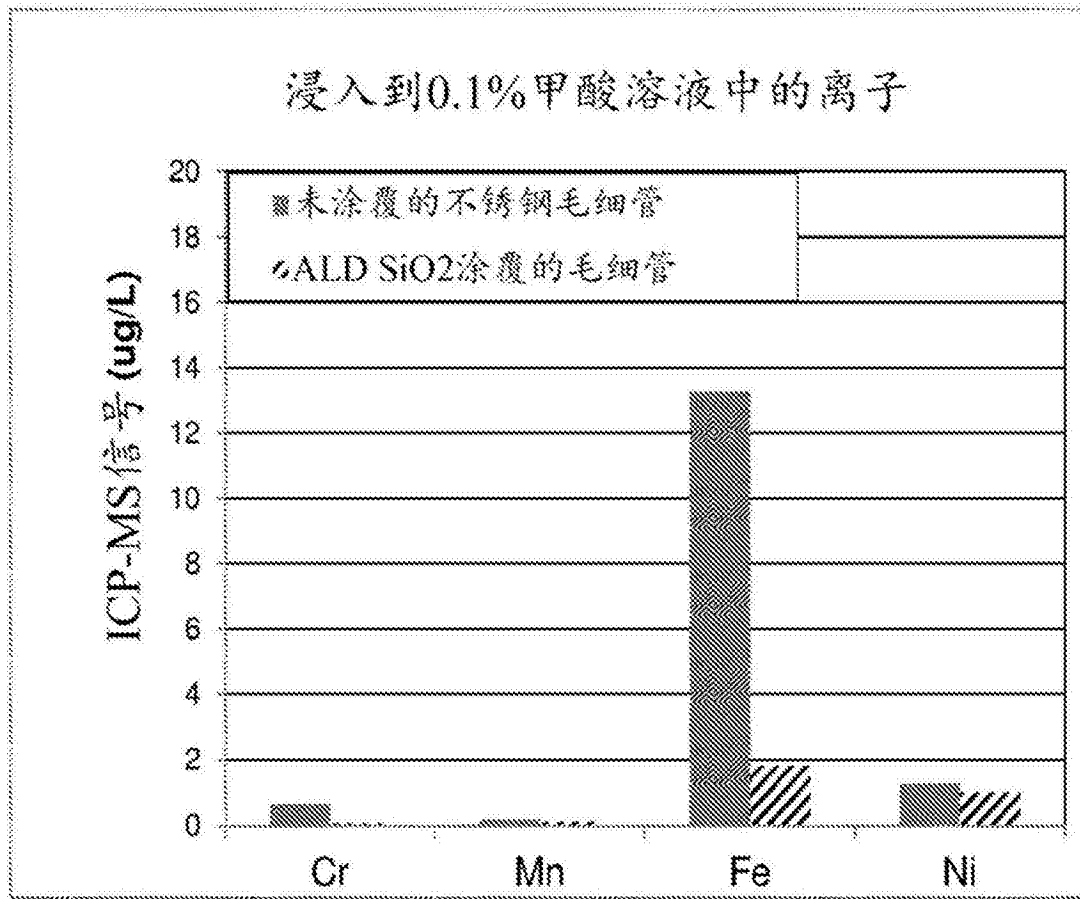


图8

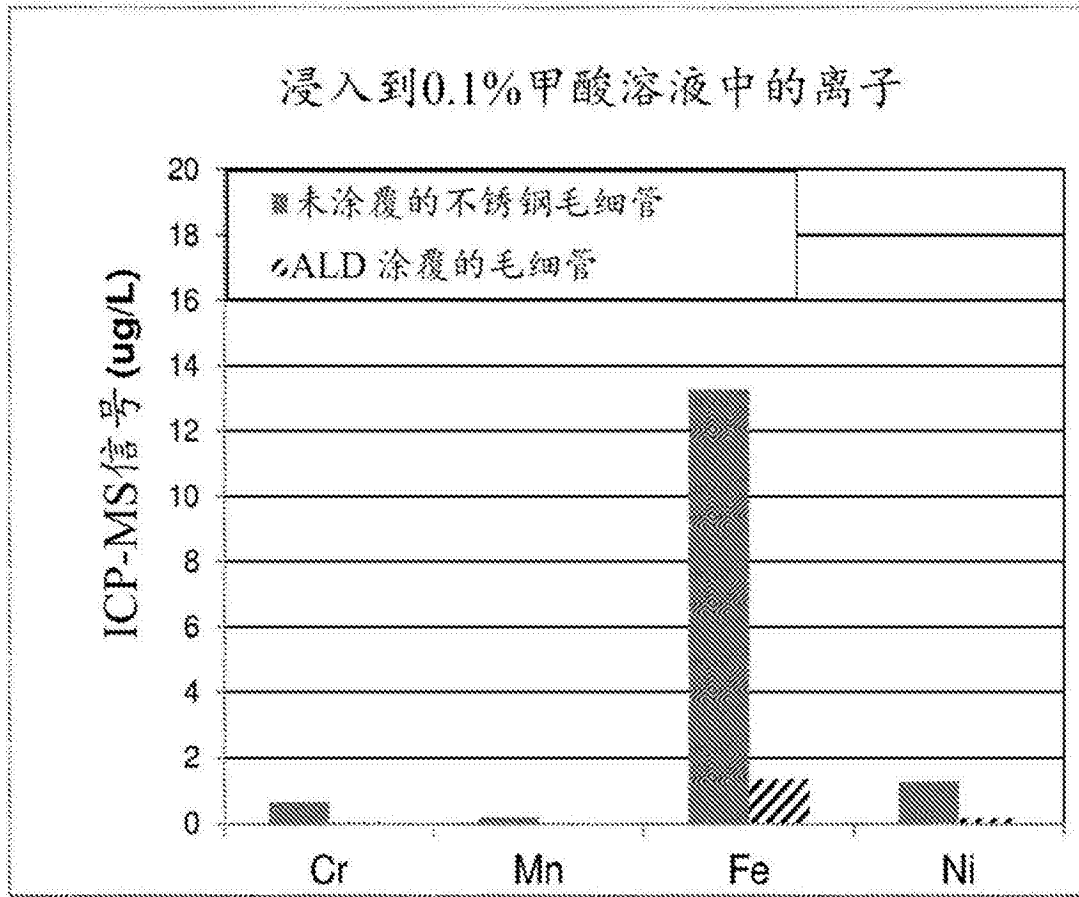


图9

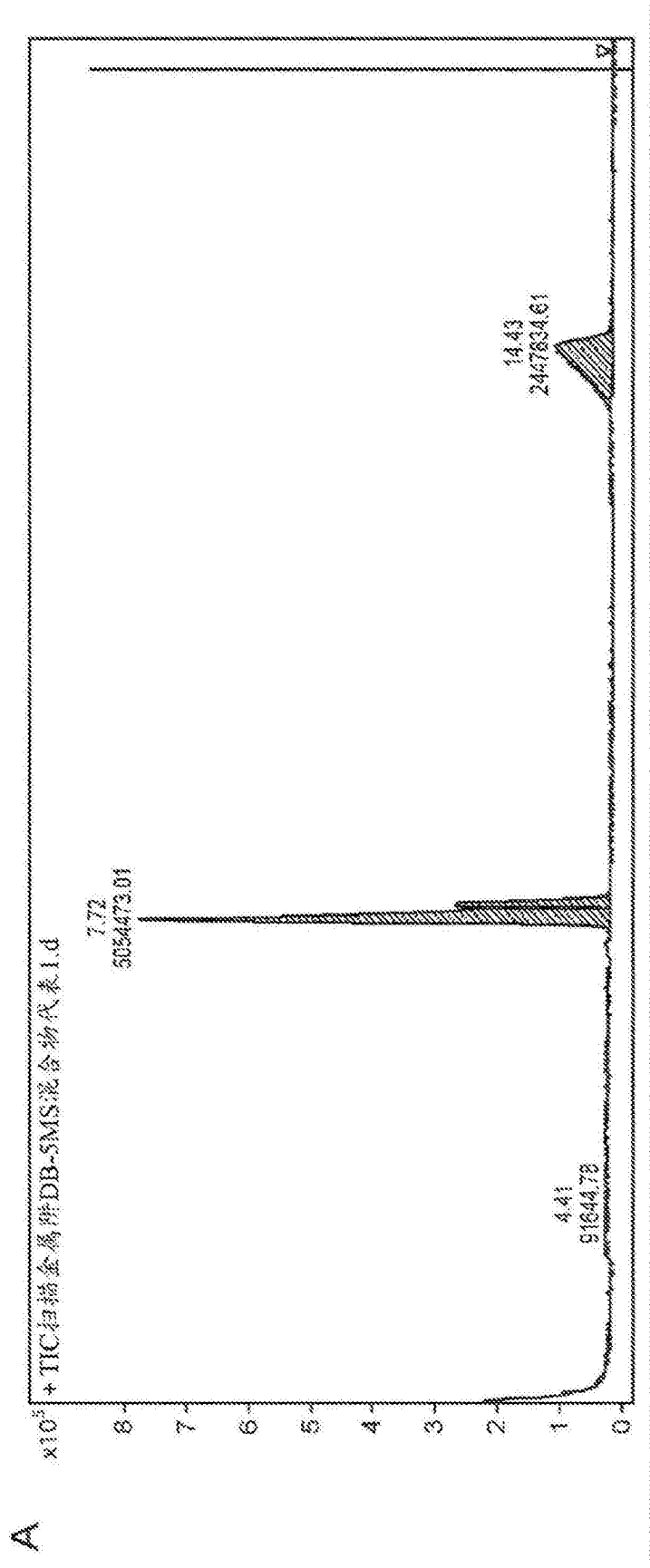


图10



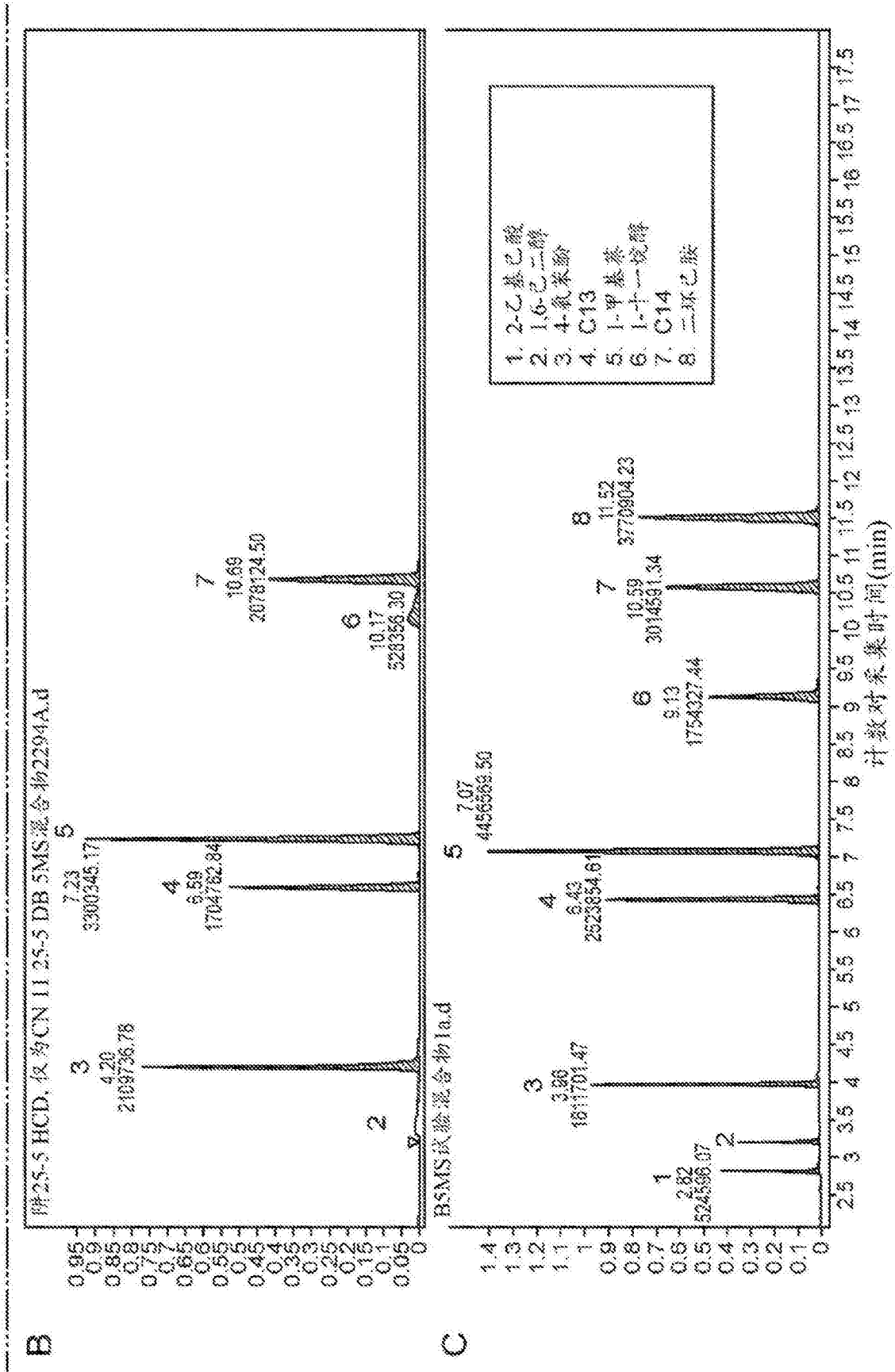


图10(续)