

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Ana Ivančić

**METODE PRIPRAVE PREVLAKA I
TANKIH FILMOVA**

KEMIJSKI SEMINAR I

Poslijediplomski sveučilišni studij Fizikalna kemija

Izrađen prema članku:
M. A. Butt, *Coatings* **12** (2022) 1115.

Zagreb, 2025.

Sadržaj

§ 1. UVOD.....	1
§ 2. METODE PRIPRAVE PREVLAKA I TANKIH FILMOVA	3
2.1. Fizikalne metode priprave.....	3
2.1.1. Metoda priprave uranjanjem	3
2.1.2. Metoda nanošenja na rotirajuću podlogu.....	5
2.1.3. Metoda priprave kotrljanjem valjaka.....	6
2.1.4. Metoda priprave sprejanjem	7
2.1.5. Metoda nanošenja pomoću oštrice.....	8
2.1.6. Sloj po sloj metoda.....	10
2.1.7. Fizikalno nanošenje iz pare	12
2.2. Kemijske metode priprave	13
2.2.1. Kemijsko nanošenje iz pare.....	13
2.2.2. Sol-gel metoda.....	14
2.2.3. Sprej piroliza.....	15
2.3. Druge metode priprave.....	15
§ 3. ZAKLJUČAK	16
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XVII

§ 1. UVOD

Povijesno, priprava prevlaka na površini datira do metalnog doba. Poznati su primjeri zaštite metalnih, željeznih, bakrenih, brončanih površina životinjskim mastima, pčelinjim voskom, biljnim uljima i različitim glinenim materijalima. Sve kako bi se dostigla željena svojstva površine, kao hidrofobnost, zaštita od korozije i trošenja.¹ I danas se površine prevlače iz sličnih razloga.

Prema definiciji, prevlačenje ili premazivanje (eng. *coating*) je nanošenje sloja određene tvari na površinu.¹ Podloga na koju se nanosi prevlaka naziva se supstrat. Prevlake odnosno tanki filmovi, na površinu se nanose kako bi se poboljšala površinska svojstva supstrata – izgled, adhezija, močivost, otpornost na koroziju, otpornost na trošenje ili nastanak ogrebotina. Nadalje, moguće je površinu prekriti antimikrobnim tvarima i biokompatibilnim tvarima.² U proizvodnji određenih materijala, poput poluvodiča, sama prevlaka odnosno tanki film postaje esencijalni dio željenog proizvoda.¹

Tanki filmovi (eng. *thin films*) razlikuju se od prevlaka ovisno o debljini pa su tanki filmovi debljine od 1 nm do nekoliko μm , a prevlake od nekoliko μm do nekoliko mm. Osim podjele prema debljini, tanki filmovi uglavnom imaju isključivo funkcionalnu primjenu, dok prevlake mogu biti i ukrasnog karaktera. Nadalje, iako se mogu pripremiti istim metodama prevlačenja, uvjeti, odnosno skala pripreme, znatno se razlikuju.^{1,3}

Gledajući fizikalno-kemijski, postoje razni parametri o kojima prevlačenje ovisi pa tako sama metoda prevlačenja ovisi o tome nastaje li prevlaka fizikalnim procesom ili kemijskom reakcijom. Nadalje, ovisno o agregacijskom stanju tvari koje se nanose na površinu, postoji prevlačenje površine fluidima (plina, tekućine ili otopine) ili čvrstom fazom (praha ili nanočestica).³ Materijali koji se pripremaju mogu biti anorganski, organski, metaloorganski odnosno hibridni organsko-anorganski materijali.²⁻⁴ Površina na koju se nanose tvari može biti neelastična ili elastična, ravna ili zakrivljena te glatka ili hrapava. Svaki od navedenih parametara utječe na proces prevlačenja te, ovisno o željenim svojstvima dobivene prevlake, odnosno svojstvima polaznih tvari, bitan je odabir prikladne metode prevlačenja. Svojstva koja se mogu ugađati su debljina te morfologija površine odnosno hrapavost te prekrivenost površine.^{1,3}

Kao što je ranije ukratko navedeno, metode prevlačenja odnosno pripreve tankih filmova, mogu se podijeliti na nekoliko načina:

1. Podjela na fizikalne i kemijske metode pripreve. Ukoliko prilikom pripreve dolazi do kemijske reakcije, riječ je o kemijskim metodama, dok fizikalne metode podrazumijevaju da prilikom pripreve dolazi isključivo do fizikalnih procesa poput isparavanja otapala.
2. Podjela prema topljivosti komponenti materijala podrazumijeva tehnike u kojima se otopljeni sastojci nanose na površinu pri atmosferskom tlaku te isparavanjem otapala na površini ostaje tanki film. U suprotnom, potreban je povišeni tlak kako bi se pripravio željeni tanki film odnosno prevlaka.³
3. Ovisno o tome nastaje li atomski odnosno molekularni sloj na površini ili nastaje prevlaka iz većeg obujma tvari (eng. *bulk*).⁵
4. Prema primjeni prevlake odnosno tankog filma.

§ 2. METODE PRIPRAVE PREVLAKA I TANKIH FILMOVA

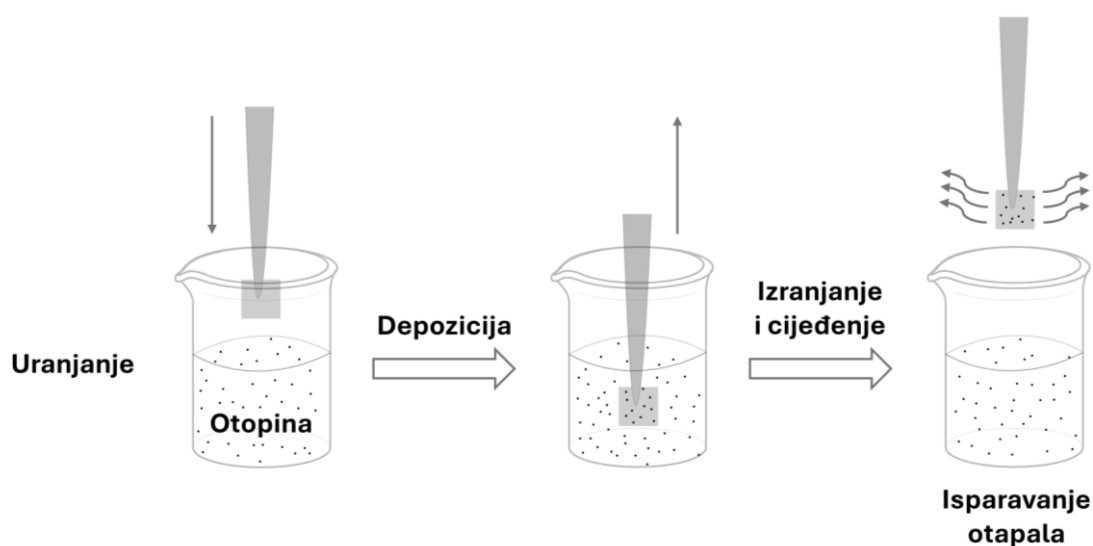
Metoda priprave ima velik utjecaj na strukturu te svojstva nastalog tankog filma odnosno prevlake. Osnovna podjela metoda prevlačenja je na fizikalne te na kemijske metode priprave. Kao što je ranije navedeno, podjela ovisi o tome nastaje li prevlaka fizikalni procesom ili kemijskom reakcijom. Fizikalne metode priprave uključuju metodu priprave uranjanjem, metodu nanošenja na rotirajuću podlogu, metodu priprave kotrljanjem valjaka, metodu priprave sprejanjem, metodu nanošenja pomoću oštrice, sloj po sloj metodu, fizikalno nanošenje iz pare i druge.

2.1. Fizikalne metode priprave

2.1.1. Metoda priprave uranjanjem

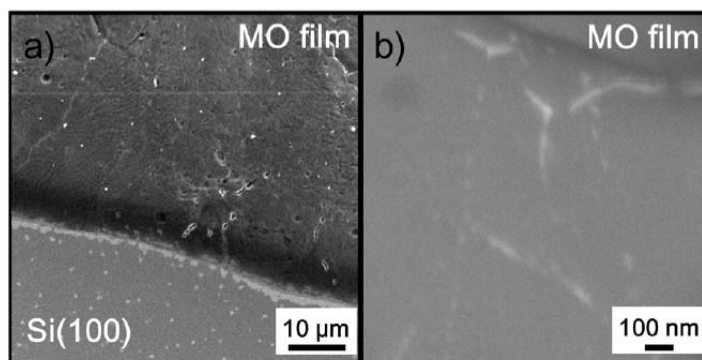
Priprava uranjanjem, kao što samo ime govori, temelji se na uranjanju supstrata u otopinu tvari čiji se tanki film želi pripremiti te izranjanju kontroliranom brzinom. Nakon izranjanja dolazi do isparavanja otapala te nastanka samoorganizirajućeg tankog filma na površini. Na slici 1. prikazana je shema metode priprave prevlake uranjanjem u tekućinu odnosno otopinu. Osim brzine uranjanja i izranjanja, bitni su brzina sušenja i vanjski uvjeti – temperatura, tlak te relativna vlažnost zraka. Promjenom uvjeta izranjanja odnosno isparavanja otapala moguće je ugoditi željena svojstva tankog filma. Učinkovitost ove metode priprave ovisi i o svojstvima otopine poput pH i koncentracije tvari, kao i o svojstvima supstrata. Na primjer, koncentracija otopine utječe na viskoznost otopine, što utječe na broj ponavljanja koji se treba napraviti kako bi se dostigla željena debljina. Nedostatak rada s otopinom velike viskoznosti je potencijalno otkidanje filma s površine. Ovom metodom moguća je priprava anorganskih, organskih ili metaloorganskih tankih filmova pa tako je moguće i dobivanje homogenih kristaliničnih filmova na površini.³

Prednost ove metode je priprava prevlaka na površini supstrata koji imaju određena geometrijska ograničenja ili skrivene površine. Nedostatak su veliki gubici ishodne otopine jer posuda u kojoj je otopina mora biti dovoljno velika da se cijeli supstrat uroni.³



Slika 1. Shema nanošenja prevlake metodom uranjanja u otopinu.

Mesić i suradnici metodom uranjanja pripravili su anorgansko-organski tanki film 3-kinuklidinon tetraklorokobaltata (II) ($[\text{H}(\text{Q})\text{ABCO}]_2(\text{CoCl}_4)$) otopljenog u smjesi metanola i acetonitrila na staklu prekrivenom indijevim titanijevim oksidom (ITO-staklo) odnosno silicijevom supstratu, prekrivenom nativnim slojem silicijeva (II) oksida, SiO_2 .⁶



Slika 2. Mikrografije tankog filma 3-kinuklidinon tetraklorokobaltata (II) pripremljenog na silicijevom supstratu, dobivene pretražnim elektronskim mikroskopom, a) pri manjem i b) pri većem uvećanju. Slika je preuzeta iz literarnog izvora 6.

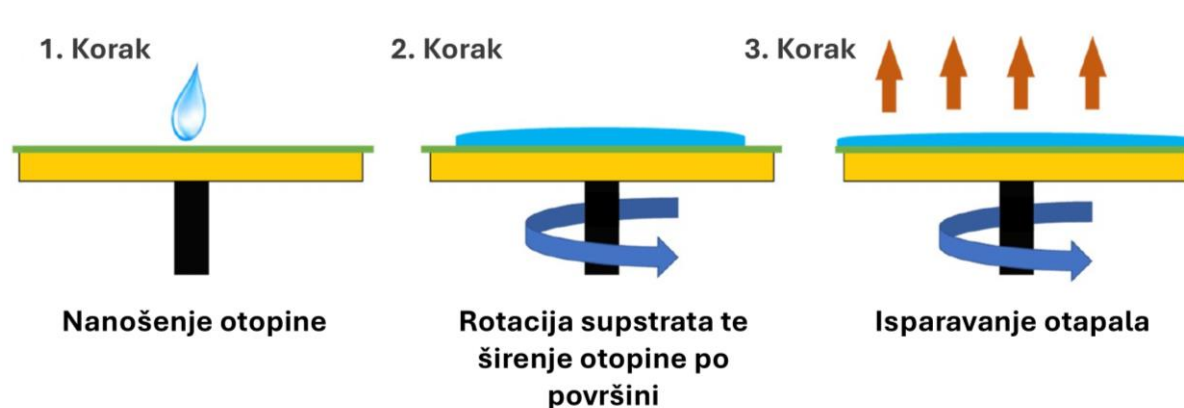
Filmovi su pripravljen pri temperaturi 293 K te relativnoj vlažnosti od 29%, u kontroliranim uvjetima. Dobiveni filmovi okarakterizirani su pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), te su na slici 2. prikazane mikrografije dobivenog filma pri malom te velikom uvećanju. Kristalna struktura okarakterizirana je pomoću difrakcije rendgenskog zračenja. Ovom metodom bilo je moguće dobivanje kristaliničnih filmova preferirane orijentacije $[00l]$, iako je

očekivano bilo dobivanje kristala nasumične orijentacije. Glavne interakcije kojima film nastaje na površini su elektrostatske interakcije te vodikove veze.⁶

2.1.2. Metoda nanošenja na rotirajuću podlogu

Metoda nanošenja na rotirajuću podlogu metoda je nanošenja tvari iz otopine. Temelji na centrifugalnoj sili čijim djelovanjem se željena tvar rasprostire po rotirajućoj površini. Supstrat se postavlja na postolje te okreće velikom brzinom, dok se otopina željene tvari kapne na središte supstrata te pod utjecajem sile uniformno rasporedi po površini supstrata. Pri visokim okretajima, otapalo ispari te na površini ostavlja film. Shema pripreme prevlake metodom nanošenja na rotirajuću podlogu prikazana je na slici 3. Otopina se može nanijeti prije pokretanja vrtnji ili dok se supstrat već okreće. Bitno je da površina supstrata bude paralelna smjeru vrtnji. Na debljinu i svojstva pripremljenih tankih filmova utječu viskoznost, postotak čvrstih tvari, površinska napetost otopine te brzina sušenja, kao i broj vrtnji u minuti (sekundi), ubrzanje do željene brzine te vrijeme trajanja vrtnji. Veličina supstrata također utječe na dobivenu prevlaku jer može doći do neravnomjernog raspoređivanja materijala na površini.³ Osim toga, ako supstrat nije disk ili kvadratna pločica, može doći do neravnomjernog nanošenja i nakupljanja materijala na rubovima, zbog površinske napetosti tekućine koja nadjača centrifugalnu silu.⁷

Otopine visoke viskoznosti ili nenevtonovske, viskoelastične otopine također predstavljaju problem prilikom pripreme prevlake nanošenjem na rotirajuću podlogu zbog ovisnosti viskoznosti o brzini smicanja slojeva pa tako može doći do nastanka nehomogenih filmova ili do nedostatka prekrivenosti površine uz rubove.^{8,9}



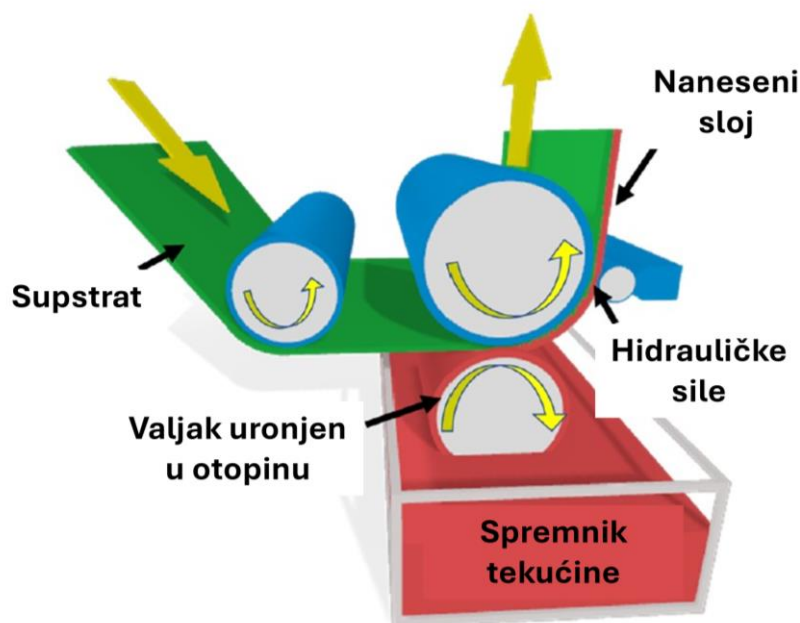
Slika 3. Shema pripreme prevlake odnosno tankog filma metodom nanošenja na rotirajuću podlogu. Slika je preuzeta iz literaturnog izvora 3 i prilagođena.

Veliki gubici glavni su nedostatak ove metode zbog toga što 90 % materijala deponiranog na površinu završi na stijenkama uređaja za nanošenje na rotirajuću podlogu (eng. *spin-coater*). Za laboratorijske svrhe priprave, vrlo je korisna metoda, no zbog velikih gubitaka nije prilagođena industrijskoj proizvodnji.³

Mitzi i suradnici pripravili su filmove halkogenida na silicijevim supstratima koji su prethodno prošli proces termalne oksidacije. Kositrov (IV) sulfid te kositrov (IV) selenid otopljeni su u hidrazinu te naneseni na supstrat metodom nanošenja na rotirajuću podlogu. Odabirom uvjeta od 3500 okretaja u minuti (rpm) i trajanja 45 s. Nakon priprave filmovi su sušeni na vrućoj podlozi 5 min na 120 °C te konačno žareni 20 minuta na 295 °C odnosno 270 °C. Dobiveni su filmovi okarakterizirani termogravimetrijskom analizom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, zatim mikroskopijom atomskih sila i transmisijском elektronskom mikroskopijom. Debljina dobivenih filmova iznosi približno 5 nm te je njihova struktura kristalinična. Dobiveni filmovi imaju potencijalnu primjenu kao poluvodiči u elektronici.¹⁰

2.1.3. Metoda priprave kotrljanjem valjaka

Metoda priprave kotrljanjem valjaka (eng. *roll-coating*) također je metoda nanošenja tvari iz otopine, no njome se na površinu mogu nanositi i taline. Kod priprave prevlake kotrljanjem valjaka otopina se na površinu nanosi uzastopnim prelaskom valjaka po površini. Shema metode nanošenja kotrljanjem valjaka prikazana je na slici 4.

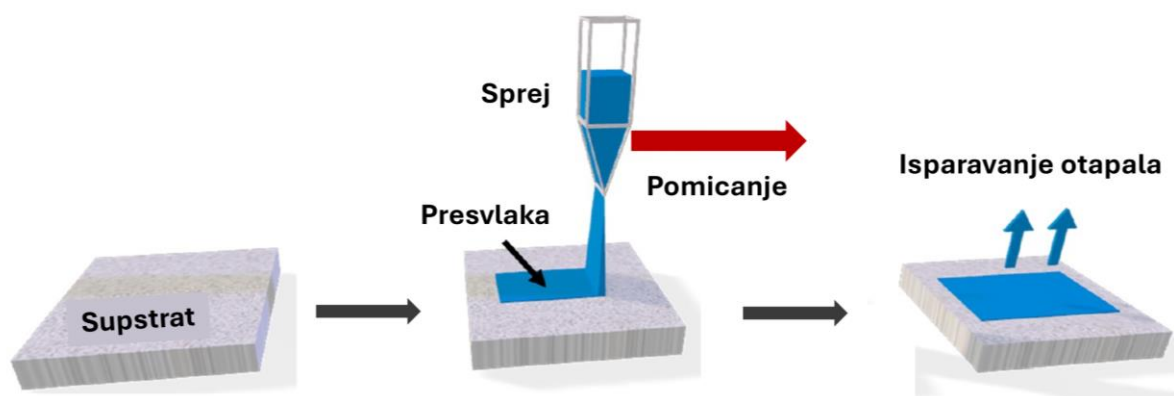


Slika 4. Shema metode priprave kotrljanjem valjaka. Slika je preuzeta iz literaturnog izvora 3 i prilagođena.

Posebnost ove metode je što debljina prevlake ne ovisi o volumenu otopine koja se nanosi na površinu jer je to predodređeno razmakom između valjaka. Tekućina se prvobitno raspoređi po valjku te zatim prenosi na supstrat. Kontrola ovisi o reološkim svojstvima fluida te relativnoj brzini okrećućeg valjka i supstrata. Kod metode s jednim valjkom gornji dio valjka u dodiru je sa supstratom, dok je donji uronjen u otopinu. Okretanjem valjka i pomicanjem supstrata dolazi do ravnomjernog prijenosa tekućine s valjka na supstrat. Postavke metode s dva, tri ili četiri valjka povećavaju kontrolu debljine odnosno morfologije željenog tankog filma.³

2.1.4. Metoda priprave sprejanjem

Metoda priprave sprejanjem (eng. *spray-coating*) vrlo je svestrana metoda priprave prevlaka. Osim toga, jedna je od najkorištenijih metoda priprave prevlaka, između ostalog zbog ekonomičnosti te izostanka specijalizirane opreme. Bitan je odabir odgovarajuće metode sprejanja ovisno o otopini odnosno tvari koja se na površinu nanosi. Osim nanošenja sprejanjem otopine odnosno tekućine, moguće je nanošenje sprejanjem plazme, termalno sprejanje i nanošenje praha. Oprema za nanošenje sprejanjem raznolika je te može biti sprej boca, zračni kist (eng. *airbrush*) ili specijalizirana oprema. Sitne čestice aerosola nastaju istiskivanjem tekućine kroz mlaznicu, koje zatim padaju na supstrat.³ Kapljice prenošene zrakom ili odgovarajućim plinom na površinu padaju pod utjecajem gravitacije ili električnog polja.¹¹ Shema metode nanošenja sprejanjem prikazana je na slici 5.



Slika 5. Shema metode priprave sprejanjem. Slika je preuzeta iz literaturnog izvora 3 i prilagođena.

Najveća je prednost ove metode već navedena ekonomičnost i dostupnost. Nadalje, moguće je nanošenje raznovrsnih uzoraka, odnosno priprava kompozita sprejanjem različitih ishodnih otopina. Također je moguća kontrola debljine uzorka, veličinom kapljica odnosno brojem

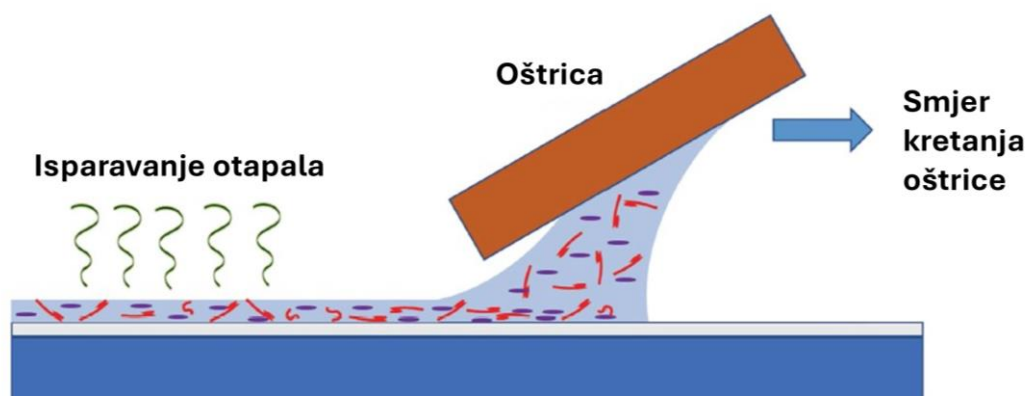
slojeva.¹² Osim toga, moguće je nanošenje na zakrivljene supstrate, no nije odgovarajuća metoda za nanošenje na supstrate koji imaju skrivene plohe.¹¹ Nedostatak metode je nastanak nehomogenih prevlaka na površini, odnosno prevlaka koje se sastoje od izoliranih „otočića“. Ispitivan je utjecaj udaljenosti između zračnog kista i uzorka, protoka, tlaka, temperature supstrata, koncentracije otopine, trajanja sprejanja, broja nanošenja.³

U pripravi fotoelektričnih uređaja koristi se ultrazvučno nanošenje sprejanjem zbog visoke iskoristivosti materijala, ekonomičnosti te održivosti i jednostavnosti pripreme. Površinska napetost otapala ostaje najveći problem kod pripreme glatkih slojeva za organske diode koje emitiraju svjetlost, OLED (eng. *organic light-emitting diode*).³

Wu i suradnici su metodom pripreme sprejanjem pripravili superhidrofobnu prevlaku na površini različitih supstrata. Bakrove (II) sol laurinske kiseline otopljena je u smjesi vode i etanola, u volumnom omjeru 1:1 te u struji dušika nasprejana na stakleni i aluminijev supstrat te novinski papir. Dobiveni sloj sušen je na sobnoj temperaturi 2 h, dok otapalo nije potpuno isparilo. Površine dobivenih prevlaka okarakterizirane su pretražnom elektronskom mikroskopijom, difrakcijom rendgenskog zračenja te mjerenjima kontaktnog kuta. Mjerenja kontaktnog kuta pokazala su da dobivena prevlaka ima kontaktni kut s vodom od od 120 do 160 ° ovisno o koncentraciji soli u ishodnoj otopini.¹³ Površine koje imaju kontaktni kut između 90 i 150 ° smatraju se hidrofobnima, a ako im je kut iznad 150 ° smatraju se superhidrofobnim.¹⁴ Autori su uspješno uspjeli pripraviti hidrofobne i superhidrofobne prevlake koristeći jednostavnu organsku sol te izbjeći korištenje fluoriranih ugljikovodika.¹³

2.1.5. Metoda nanošenja pomoću oštrice

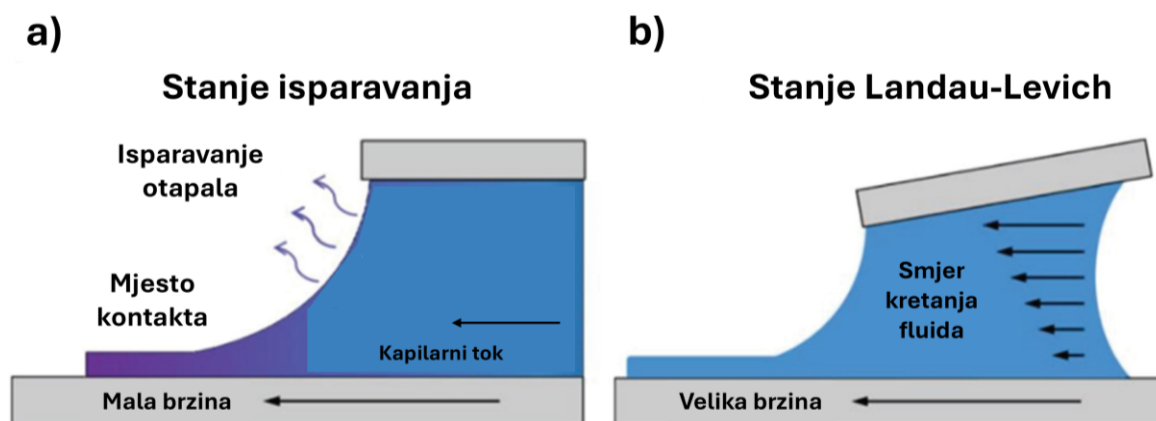
Shema metode nanošenja pomoću oštrice prikazana je na slici 6. Oštrica je postavljena na željenoj udaljenosti od supstrata te se potom ishodna tekućina kapne na razmak između njih. Pomicanjem oštrice iznad površine razmazuje tekućinu po površini, tvoreći tanki film. Dobiveni tanki film se potom suši kako bi se fiksirao na površinu. Metoda je prikladna za supstrate malih površina, no i za veće površine, što je prednost za industrijsku proizvodnju.³



Slika 6. Shema metode nanošenja pomoću oštrice. Slika je preuzeta iz literaturnog izvora 15 i prilagođena.

Na debljinu utječe razmak između oštrice i supstrata, brzina oštrice, površinska energija supstrata, površinska napetost i viskoznost tekućine koja se nanosi.

Tijekom nanošenja, brzina kretanja oštrice ima velik utjecaj na debljinu i homogenost filma. Nanošenje ovisi o jednosmjernoj sili smicanja koju oštrica vrši nad otopinom, čija je glavna pokretačka sila kapilarna sila. Kada se oštrica sporo kreće, isparavanje otopine pokreće kapilarni tok te se takvo stanje naziva stanjem isparavanja (eng. *evaporation state*). U takvom stanju dolazi do gibanja *stick-slip*, odnosno sljepljivanja te proklizavanja površina rezultirajući neravnomjernom silom trenja te nastankom nehomogenog filma. Povećanjem brzine oštrice, sila trenja između supstrata i otopine se povećava gradijentom pa otopina procuri. U ovom slučaju, tok otopine je sličan laminarnom toku. Ovakvo stanje naziva se Landau-Levich stanje. U stanju isparavanja debljina filma je obrnuto proporcionalna brzini oštrice s koeficijentom proporcionalnosti -1. Povećanjem brzine oštrice te prelaskom u Landau-Levich stanje, debljina postaje proporcionalna brzini oštrice s koeficijentom proporcionalnosti 2/3. Brzina kod koje dolazi do prelaska iz stanja isparavanja u stanje Landau-Levich naziva se kritična brzina.¹⁵ Shema priprave filma pri maloj i velikoj brzini kretanja oštrice prikazana je na slici 7.

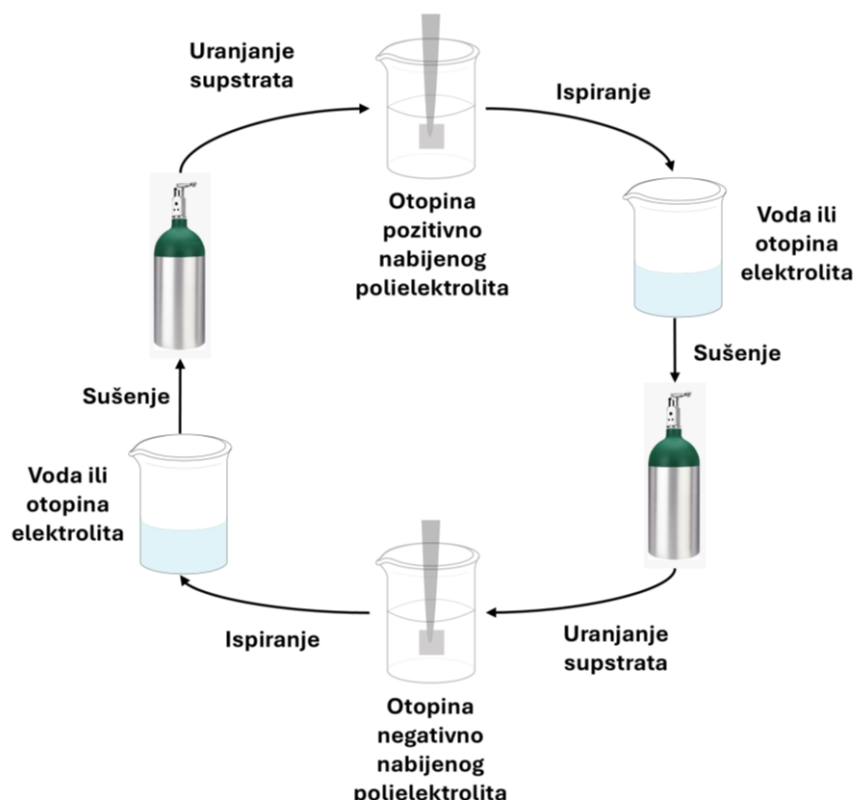


Slika 7. Shema nastanka filma pri a) maloj i b) velikoj brzini kretanja oštice za metodu nanošenja prevlake pomoću oštice. Slika je preuzeta iz literaturnog izvora 15 i prilagođena.

Prednosti nanošenja pomoću oštice uključuju homogenosti uzorka na većem području, mali gubitak materijala, prevencija međuslojnog otapanje, kompatibilnost s pripravom pomoću kotrljajućih valjaka veće iskorištenje polaznog materijala u odnosu na metodu nanošenja na rotirajućoj podlozi. Ukoliko materijal zaostaje na oštreci, dolazi do pojave tragova te nastaje nehomogeni film.³

2.1.6. Sloj po sloj metoda

Sloj po sloj (eng. *layer-by-layer*) prvenstveno je metoda pripreve polielektrolitnih višeslojeva, no može se primijeniti i na pripravu drugih polimernih tankih filmova.¹⁶ U pravilu, sloj po sloj metoda podrazumijeva naizmjenično uranjanje supstrata u otopine suprotno nabijenih polielektrolita dok se ne dostigne željeni broj slojeva.¹⁷ Shema pripreve polielektrolitnog višesloja prikazana je na slici 8. Između pojedinačnih uranjanja, sustav se ispiri vodom ili otopinom elektrolita te se može, ali ne mora sušiti.^{17,18} S obzirom da je riječ o suprotno nabijenim polielektrolitima, elektrostatske interakcije glavna su interakcija koja utječe na nastanak polielektrolitnog višesloja, odnosno tankog filma na površini, uz entropijske efekte.¹⁹



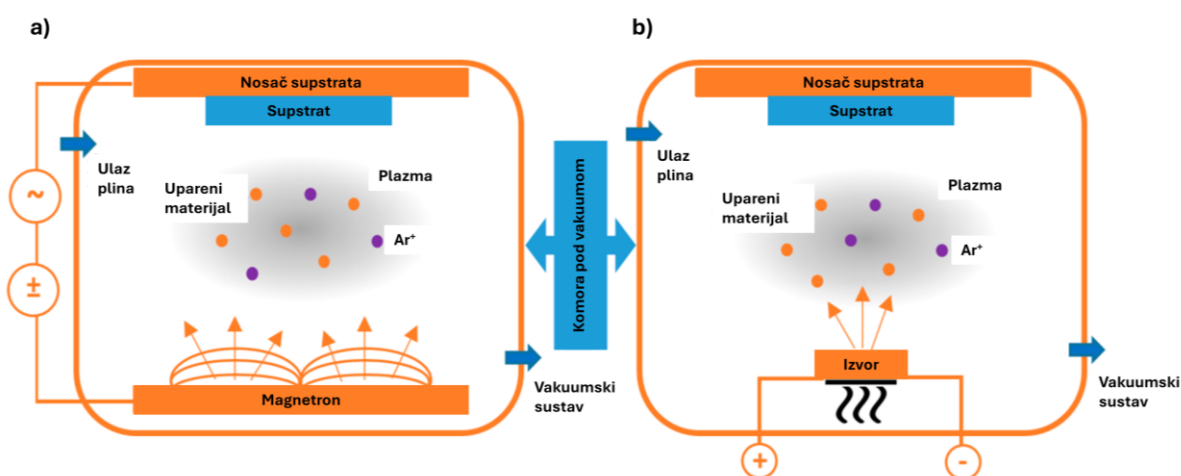
Slika 8. Shema sloj po sloj metode za pripravu polielektrolitnog višeloja.

Osim ion-ion interakcija, polielektroliti vodikovim vezama mogu tvoriti višeslojeve ili se mogu križnom vezom povezati.²⁰ Uvjeti koji utječu na rast, debljinu odnosno morfologiju površine su koncentracija i pH polielektrolitnih otopina, vrsta supstrata, prisutnost i koncentracija sekundarnog elektrolita, relativna vlažnost, temperatura, brzina uranjanja i izranjanja, prisutnost različitog ishodnog sloja, prisutnost i koncentracija soli u otopini za ispiranje, sušenje i tlak plina kojim se suši.^{18,21–25} Metoda se može izmijeniti tako da se uranjanje zamijeni sprejanjem ili pripravom na rotirajućoj podlozi pa se tako može ubrzati proces priprave.²⁶

Pan i Zhao pripremili su višesloj iz kitozana, polikationa i kombinacije otopine smole sulfoniranog melamin-formamida (SMF) i fitinske kiseline, polianiona, kako bi pripravili prevlaku za pamučnu tkaninu otpornu na plamen. Termogravimetrijskom analizom te ispitivanjem okomitim plamenom (vertical flame test) usporedili su prevučenu tkaninu s kontrolnom tkaninom te ustanovili da prevučena tkanina izdrži veću temperaturu od čistog pamuka.²⁷

2.1.7. Fizikalno nanošenje iz pare

Fizikalno nanošenje iz pare (eng. *physical vapor deposition*, PVD) je metoda kojom prevlaka na površini nastaje atom po atom (ili molekulu po molekulu).²⁸ Pri visokom vakuumu, čvrsti ili tekući materijal prelazi u plinovito stanje (u obliku atoma ili nakupina atoma) te u obliku plina dolazi do površine na kojoj se kondenzira odnosno kristalizira te nastaje tanki film. Rast prevlake ovisi o procesu isparavanja. Termička energija potrebna za dostizanje vrelišta može potjecati od različitih izvora, prema kojima se i razlikuju vrste PVD-a. Izvori termičke energije mogu biti elektronski snop, grijaća žica, molekulski snop, laserski snop i drugi.²⁹ PVD metodom mogu se pripremiti filmovi debljine od 1 nm do nekoliko mikrometara. Mogu biti atomski slojevi, no mogu biti i višeslojevi i samostojeći filmovi.⁵ Metoda je primjenjiva na različite dimenzije i geometrije supstrata, čineći ju primjenjivom i u industrijske svrhe.⁵



Slika 9. Shema vakuumske komore u reaktoru za metodu fizikalnog nanošenja iz pare, a) prilikom magnetronskog rasprašenja uzorka i b) prilikom isparavanja uzorka uslijed zagrijavanja. Slika je preuzeta iz literaturnog izvora 28 i prilagođena.

Ovisno o željenoj čistoći odnosno debljini dobivene prevlake, primjenjuju se različite metode atomizacije pa tako isparavanjem željenog materijala nastaju deblje prevlake niže čistoće, dok metodom rasprašenja (eng. *sputtering*) nastaju tanki filmovi visoke čistoće. Na slici 9 prikazana je shema vakuumske komore u slučaju rasprašenja uzorka i u slučaju isparavanja uzorka.²⁸ Pomoću fizikalnog nanošenja iz pare moguće je pripremiti izvrsno adherirane prevlake homogenih slojeva, dizajnirati strukture, kontrolirati morfologiju te pripremiti materijale raznolikih svojstava.²⁸

Fizikalnim nanošenjem iz pare pripremaju se tanki filmovi za širok spektar primjena, uključujući pripremu solarnih ćelija, prevlačenje polietilena aluminijem za potrebe prehrambene industrije, prevlačenje alata za prerađivanje metala i mnoge druge.²⁹

2.2. Kemijske metode priprave

Kao što je ranije navedeno, kod kemijskih metoda priprave preslvaka odnosno tanki film nastaje kemijskom reakcijom, bilo na površini ili neposredno prije depozicije. Moguća je i reakcija sa skupinama na površini supstrata. Kemijske metode priprave uključuju kemijsko taloženje iz pare, sol-gel metodu, sprej pirolizu te druge.

2.2.1. Kemijsko nanošenje iz pare

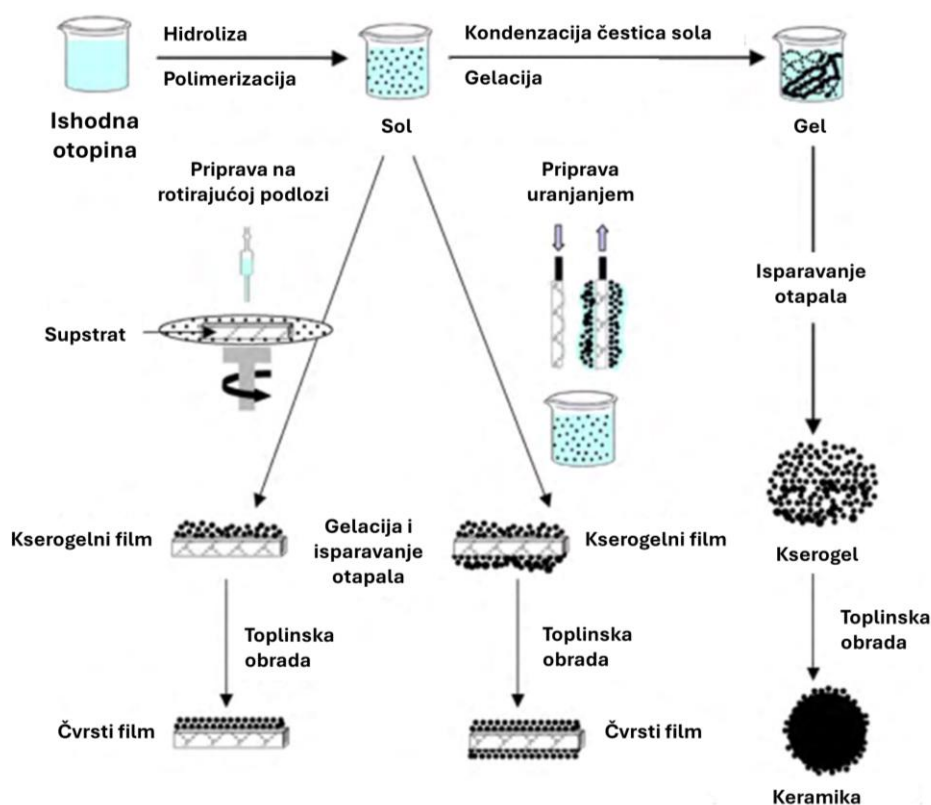
Nastavno na fizikalno nanošenje iz pare, kemijsko nanošenje iz pare (eng. *chemical vapor deposition*, CVD) je ekvivalentan proces, no umjesto isključivo fizikalnih procesa, prilikom priprave dolazi do kemijske reakcije. Ovisno o tome dolazi li do kemijske reakcije u komori nakon isparavanja i miješanja komponenti ili dolazi do kemijske reakcije na samom supstratu postoje dvije izvedbe reaktora. U reaktoru s vrućim stijenkama dolazi do reakcije u komori, te je supstrat na jednakoj temperaturi kao i unutrašnjost komore. U takvom reaktoru dolazi do nastanka praškastog produkta. U reaktoru s hladnim stijenkama, do reakcije dolazi na površini supstrata, čija je temperatura viša od temperature u reaktoru. Na supstratu se događa adsorpcija međuprodukata, difuzija čestica, reakcija međuprodukata te nastanak filma.³⁰ Reaktanti se u komoru unose plinom nosiocem (koji može biti inertni plin, N₂, Ar ili reaktivni plin, O₂, H₂). Zasićenost reaktantima kontrolira se protokom plina nosioca. Kontrolom temperature, tlaka u reaktoru te zasićenosti, kontrolira se nastanak produkta, koji može biti praškasti (ukoliko je tlak atmosferski te veća zasićenost reaktantima) ili tanki film (ukoliko je tlak niski, supstrat više temperature od okoline te zasićenost reaktantima manja). Neželjeni međuprodukti ili sekundarni produkti, uklanjaju se iz komore pomoću plina nosioca.³⁰ Kako bi došlo do taloženja na površini, bitno je da reaktanti budu hlapljive tvari, a produkti budu nehlapljive tvari.²⁸

Postoje različite vrste CVD-a, ovisno o načinu zagrijavanja, vrsti reakcije koja se događa odnosno željenoj vrsti produkta. Postoje CVD potpomognut aerosolom, CVD kojim nastaje atomski sloj na površini, CVD potpomognut plazmom, fotokemijski CVD, metaloorganski CVD, organometalni CVD i druge vrste kemijskog nanošenja iz pare.²⁹

Pomoću CVD-a moguće je pripraviti različite materijale poput karbida, nitrida, kompozita silicija, germanija i njihovih oksida, fluoriranih ugljikovodika, polimera, nanovlakana i nanocijevčica i drugih.²⁹

2.2.2. Sol-gel metoda

Postupak kojim se iz otopine jedna ili više polaznih tvari postupnom promjenom prevodi u sol, zatim u gel i u većini slučajeva konačno u anorganski materijal. Shema sol-gel metode priprave tankih filmova i keramika prikazana je na slici 10. Priprava koloidne suspenzije – sola, prvi je korak. Ovisno o polaznoj tvari, može doći do hidrolize kako bi mogao nastati sol. Promjenom uvjeta, pH vrijednosti, temperature, dodatkom vode i slično, dolazi do kondenzacije odnosno povezivanja manjih komponenti u odgovarajuću mrežu – nastaje gel. Sušenjem gela, mogu nastati aerogelovi i kserogelovi, ovisno o procesu sušenja. Sinteriranjem se dobivaju keramike.³¹



Slika 10. Shema priprave tankih filmova ili keramike sol-gel metodom. Slika je preuzeta iz literaturnog izvora 4 i prilagođena.

Prednosti sol-gel metode su dobivanje homogene smjese, nisu potrebna povišena temperatura ili vakuum, već se sinteza odvija pri standardnim uvjetima ili blago povišenje temperature,

mogućnost kontroliranja porozne strukture koja nastaje, priprava višekomponentnih materijala odnosno tankih filmova na površini. Sol-gel metodom moguće je zaštititi površinu od korozije te otpuštanja iona. Sol-gel metodom se također mogu prekriti već prevučene površine i time popraviti oštećenja na prevlaci, s obzirom da sinteza kreće iz otopine. Suspenzija se na površinu može nanijeti uranjanjem, sprejanjem ili drugim metodama te se tako proces može prilagoditi supstratu. Proces se može ponoviti više puta kako bi se dostigla željena debljina.²⁹

Ovom metodom mogu se pripraviti tanki filmovi feroelektrika, keramika, metalnih oksida, karbida, materijala temeljenih na grafenu, raznih anorganskih i anorgansko-organskih hibridnih materijala.^{4,32-34}

2.2.3. Sprej piroliza

Sprej piroliza metoda je kojom se pripravljaju prevlake i tanki filmovi, keramičke prevlake i prahovi. Ima mnoge sličnosti s kemijskim nanošenjem iz pare, no izvedba je jednostavnija. Otopina ishodne tvari spreja se na zagrijanu površinu, gdje dolazi do reakcije. Reakcijom nastaje prevlaka na površini. U dizajnu eksperimenta bitan je odabir reaktanata tako da svi sekundarni produkti budu hlapljivi, a samo željeni produkt preostaje na površini. Zbog svoje jednostavnosti te mogućnosti priprave svakojakih produkata, sve se više istražuje.³

2.3. Druge metode priprave

Osim navedenih postoji još mnoštvo metoda za pripravu prevlaka i tankih filmova. Neke od njih su metoda Langmuir-Blodgett, metoda rasprašenja (eng. *sputtering*), elektrokemijska depozicija, elektropredenje (eng. *elektrospinning*), hidrotermalna i solvotermalna sinteza, kemijska precipitacija i druge.¹¹

Pomoću metode Langmuir-Blodgett metode moguća je priprava organskih uniatomskih odnosno unimolekulskih tankih filmova na površini te priprave višeslojeva³⁵ dok se metodom rasprašenja pripravljaju tanki filmovi metala na površini.³⁶ Za pripremu nevodljivih uzoraka za pretražnu elektronsku mikroskopiju metodom rasprašenja najčešće se nanose zlato i bakar, kako bi se postigla vodljiva površina i povećala rezolucija.³⁷ Elektropredenje je metoda priprave polimernih nanovlakana i tankih filmova.³⁸ Solvotermalnom i hidrotermalnom sintezom mogu se pripraviti nanočestice i metaloorganske mreže, no mogu se pripraviti i tanki filmovi.¹¹

Zbog njihove različitosti svojstava odnosno primjene, postoji mnoštvo metoda kojima se tanki filmovi pripravljaju te se neprestano unose inovacije i razvijaju nove metode kako bi se usavršila priprava tankih filmova točno određenih svojstava za specifičnu primjenu.

§ 3. ZAKLJUČAK

Prevlake su nanosi na čvrstoj površini koji imaju funkcionalnu i/ili ukrasnu ulogu. Tanki filmovi površinske su prevlake debljina od 1 nm do nekoliko μm . Mogu se sastojati od jednog sloja atoma ili molekula na površini ili biti nanos većeg broja čestica na površini. Ovisno o svojstvima odnosno željenoj primjeni tankog filma, bitan je odabir metode pripreve.

Metode pripreve moguće je podijeliti na nekoliko načina, no najbitnija podjela je na fizikalne i kemijske metode pripreve. Fizikalne metode podrazumijevaju da do nastanka prevlake dolazi fizikalnim procesom te u njih se ubrajaju metoda pripreve uranjanjem, metoda nanošenja na rotirajuću podlogu, metoda pripreve kotrljanjem valjaka, metoda pripreve sprejanjem, metoda nanošenja pomoću oštrice, sloj po sloj metoda, fizikalno nanošenje iz pare i druge. Kemijske metode pripreve uključuju kemijsko taloženje iz pare, sol-gel metodu, sprej pirolizu te druge.

Bitno je razmatranje utjecaja uvjeta odnosno parametara pripreve na dobivenu prevlaku. Kontrola uvjeta bitna je za dobivanje prevlake željenih svojstava. Parametri pripreve ovisni su o vrsti metode koja se koristi. Metoda pripreve diktira svojstva dobivene prevlake odnosno tankog filma, što je bitno za primjenu istih. S obzirom na rastući broj potencijalnih primjena tankih filmova, razvijaju se nove metode pripreve.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

- (1) S. V. Dorozhkin, *Mater. Sci. Eng. C* **55** (2015) 272–326. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.05.033>.
- (2) M. Kong, X. G. Chen, K. Xing, H. J. Park, *Int. J. Food Microbiol.* **144(1)** (2010) 51–63. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2010.09.012>.
- (3) M. A. Butt, *Coatings* **12(8)** (2022) 1115. <https://doi.org/10.3390/coatings12081115>.
- (4) L. Znaidi, *Mater. Sci. Eng. B* **174(1-3)** (2010), 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>.
- (5) D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, 2. izdanje; William Andrew (ur.): Oxford, UK, 2010.
- (6) M. Mesić, M. Dunatov, A. Puškarić, Z. Štefanić, L. Androš Dubraja, *J. Mater. Chem. C* **12(32)** (2024) 12397–12404. <https://doi.org/10.1039/D4TC01150C>.
- (7) Y. Yan, J. Li, Q. Liu, P. Zhou, *Coatings* **11(11)** (2021) 1322. <https://doi.org/10.3390/coatings11111322>.
- (8) J. A. Tsamopoulos, M. E. Chen, A. V. Borkar, *Rheol. Acta* **156(6)** (1996) 597–615. <https://doi.org/10.1007/BF00396510>.
- (9) A. V. Borkar, J. A. Tsamopoulos, S. A. Gupta, R. K. Gupta, *Phys. Fluids* **6(11)** (1994) 3539–3553. <https://doi.org/10.1063/1.868413>.
- (10) D. B. Mitzi, L. L. Kosbar, C. E. Murray, M. Copel, A. Afzali, *Nature*, **428** (2004) 299–303.
- (11) S. Sakthinathan, G. A. Meenakshi, S. Vinothini, C. L. Yu, C. L. Chen, T. W. Chiu, N. Vittayakorn, *Processes* **13(2)** (2025) <https://doi.org/10.3390/pr13020587>.
- (12) Y. Zhu, J. Cui, X. Guo, J. Ren, *Mater. Des.* **238** (2024) 112664. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2024.112664>.
- (13) W. Wu, X. Wang, X. Liu, F. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1(8)** (2009) 1656–1661. <https://doi.org/10.1021/am900136k>.
- (14) J. Drelich, E. Chibowski, D. D. Meng, K. Terpilowski, *Soft Matter* **7(21)** (2011) 9804. <https://doi.org/10.1039/c1sm05849e>.
- (15) X. Zhang, H. Zhang, S. Li, L. Xiao, S. Zhang, B. Han, J. Kang, H. Zhou, *Nano Res.* **16(9)** (2023) 11571–11588. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-5425-9>.

- (16) G. Decher, M. Eckle, J. Schmitt, B. Struth, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **3(1)** (1998) 32–39. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(98\)80039-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(98)80039-3).
- (17) G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **210–211** (1992) 831–835. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(92\)90417-A](https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90417-A).
- (18) C. Porcel, P. Lavalle, V. Ball, G. Decher, B. Senger, J. C. Voegel, P. Schaaf, *Langmuir* **22(9)** (2006) 4376–4383. <https://doi.org/10.1021/la053218d>.
- (19) A. Dobrynin, M. Rubinstein, *Prog. Polym. Sci.* **30(11)** (2005) 1049–1118. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.07.006>.
- (20) M. Z. Markarian, M. D. Moussallem, H. W. Jomaa, J. B. Schlenoff, *Biomacromolecules* **8(1)** (2007) 59–64. <https://doi.org/10.1021/bm0604909>.
- (21) P. Bieker, M. Schönhoff, *Macromolecules* **2010**, *43* (11), 5052–5059. <https://doi.org/10.1021/ma1007489>.
- (22) K. Tang, N. A. M. Besseling *Soft Matter* **12(4)** (2016) 1032–1040. <https://doi.org/10.1039/C5SM02118A>.
- (23) Y. Gu, E. K. Weinheimer, X. Ji, C. G. Wiener, N. S. Zacharia, *Langmuir* **32(24)** (2016) 6020–6027. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00206>.
- (24) A. J. Nolte, N. D. Treat, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *Macromolecules* **41(15)** (2008) 5793–5798. <https://doi.org/10.1021/ma800732j>.
- (25) A. Trybała, L. Szyk-Warszyńska, P. Warszyński, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **343(1-3)** (2009) 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.01.039>.
- (26) K. D. Kelly, J. B. Schlenoff, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7(25)** (2015) 13980–13986. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02988>.
- (27) Y. Pan, H. Zhao, *J. Appl. Polym. Sci.* **135(32)** (2018) 46583. <https://doi.org/10.1002/app.46583>.
- (28) A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, G. Pinto, *Coatings* **8(11)** (2018) 402. <https://doi.org/10.3390/coatings8110402>.
- (29) B. Fotovvati, N. Namdari, A. Dehghanhadikolaei, *J. Manuf. Mater. Process.* **3(1)** (2019) 28. <https://doi.org/10.3390/jmmp3010028>.
- (30) J. E. Crowell, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **21(5)** (2003) S88–S95. <https://doi.org/10.1116/1.1600451>.
- (31) L. Kumar, P. Shrivastava, D. Panda, A. Ghosh, S. N. Alam, Study of Tribological Behavior and Wear Mechanism of Nanocomposite Coatings u *Tribology and Characterization*

of Surface Coatings; S. Ahmed, V. S. Dakre (ur.); Wiley, 2022; pp 181–210. <https://doi.org/10.1002/9781119818878.ch9>.

(32) D. G. Wang, C. Z. Chen, J. Ma, T. H. Liu, *Appl. Surf. Sci.* **255(5)** (2008) 1637–1645. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.09.053>.

(33) H. Wang, X. Yuan, Y. Wu, H. Huang, X. Peng, G. Zeng, H. Zhong, J. Liang, M. Ren, *Adv. Colloid Interface Sci.* **195-196** (2013) 19–40. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.03.009>.

(34) C. M. R. Almeida, M. E. Ghica, L. Durães, *Adv. Colloid Interface Sci.* **228** (2020) 102189. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102189>.

(35) O. N. Oliveira, L. Caseli, K. Ariga, *Chem. Rev.* **122(6)** (2022) 6459–6513. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00754>.

(36) R. Garg, S. Gonugutla, S. Sk, M. Sakulain Ikbali, A. Oluwasogo Dada, U. Pal, M. Ahmadipour, *Adv. Colloid Interface Sci.* **330** (2024) 103203. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103203>.

(37) I. Stokroos; D. Kalicharan; J. J. L. Van Der Want; W. L. Jongebloed. *J. Microsc.* **189(1)** (1998) 79–89. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.1998.00282.x>.

(38) V. Amith, R. Sridhar, G. Angadi, D. Prajwal, V. Mamatha, H. N. Narashima Murthy, *Mater. Today Proc.* **5(10)** (2018) 20920–20926. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.480>.