

이종 접합 구조를 갖는 TiO₂/WO₃ 이종 박막의 광유기 친수 특성

오지용¹, 이병로², 김화민³, 이창현^{1,a}

¹ 대구가톨릭대학교 전자전기공학과

² 경희대학교 물리학과

³ 대구가톨릭대학교 신소재화학공학과

Photoinduced Hydrophilicity of Heterogeneous TiO₂/WO₃ Double Layer Films

Ji-Yong Oh¹, Byung-Roh Lee², Hwa-Min Kim³, and Chang-Hyun Lee^{1,a}

¹ Department of Electronic and Electrical Engineering, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 38430, Korea

² Department of Physics, Kyung Hee University, Seoul 02447, Korea

³ Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 38430, Korea

(Received October 9, 2015; Revised October 24, 2015; Accepted October 24, 2015)

Abstract: The photoinduced hydrophilicity of TiO₂/WO₃ double layer films was fabricated by using a conventional rf-magnetron sputtering method. The photoinduced hydrophilic reaction of the TiO₂ surface was enhanced by the presence of WO₃ under the TiO₂ layer by irradiation of a 10 W cylindrical fluorescent light bulb. However, when the TiO₂ and WO₃ layers were separated by an insulating layer, the surface did not appear high hydrophilic, under the same light bulb. The enhanced photoinduced hydrophilic reaction can be explained by the charge transfer between TiO₂ and WO₃ layers. It was also demonstrated that visible light passing through the TiO₂ layer could excite WO₃. Thus, visible light can be used for the hydrophilic reaction in the present TiO₂/WO₃ system.

Keywords: TiO₂, WO₃, Double layer, Photo induced hydrophilicity, Indoor lights

1. 서론

TiO₂는 효과적인 광촉매 물질로 알려져 있다 [1-4]. TiO₂에 자외선을 조사하면, 전자와 정공 쌍이 생성되고, 이들은 각각 표면에 흡착물의 산화를 줄인다. 그리고 O₂나 OH와 같은 라디칼(radical)을 생성시킨다. 이들 라디칼은 대부분의 유기 화합물들을 해리할 수 있기 때문에 [5,6] 물과 공기 정화에 응용하기 위한 광범위한 연구들이 수행되고 있다 [7]. 특히, TiO₂의

UV광 조사에 의한 접촉각 0°의 초친수 표면 생성에 대한 연구들이 진행되고 있다 [8-13]. 이 현상들은 이미 자가 세정 외장타일과 김 서림 방지 거울과 같은 다양한 산업적인 제품에 응용되고 있다 [14]. 그러나 표면의 젖음성 변환(wettability conversion)에는 태양과 같은 큰 세기의 UV광이 요구되기 때문에 현재는 야외(outdoor)에서만 응용되고 있는 실정이다. 하지만 최근에는 TiO₂ 광촉매의 활성화를 개선하기 위한 많은 연구들이 수행되고 있다. 특히, 광촉매 작용의 효율은 이종의 접합 반도체 시스템에서 크게 개선되는 것으로 알려져 있다. 이는, 광 생성된 전하 운반자들의 재결합(recombination)이 다른 두 반도체 입자들 사이에서 광 생성 전하들의 전이(transfer)에 의해 억제되기 때문이다. CdS/TiO₂ [15,16], TiO₂/SnO₂

a. Corresponding author; leech2180@naver.com

[17-21], WO_3/WS_2 [22], TiO_2/ZnO [23], TiO_2/WO_3 [16,24-30]와 같은 많은 이중 접합 반도체 시스템들이 연구되고 있다.

본 연구에서는 TiO_2 표면의 광유기(photoinduced) 친수성 반응을 향상시키기 위해서, 보통의 고주파 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 TiO_2/WO_3 와 같은 이중층 이중 층 (heterogeneous double layers)의 박막을 제작하였으며, 이들의 광유기 친수 성질을 조사하였다. 이들 두 박막 사이에서의 전하 전이(charge transfer) 과정과 TiO_2 표면의 친수 변환에 대한 WO_3 층의 가시 광 여기에 의한 효과들을 논의할 것이다. 또한 이중층의 구조를 갖는 TiO_2/WO_3 박막이 형광등과 같은 실내 불빛에 의해서도 고도의 친수성을 생성할 수 있음을 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

고주파 마그네트론 스퍼터링을 사용하여 다음과 같은 4종류의 박막, 단일 층의 TiO_2 박막과 WO_3 박막, 그리고 이중층의 TiO_2/WO_3 박막과 삼중 층의 $TiO_2/SiO_2/WO_3$ 박막들을 제작하였다. 상용의 Corning#7059 glass를 기판으로 사용하였으며, 스퍼터링 타겟은 순도 99.99%의 TiO_2 와 WO_3 분말(Koujundokagaku)을 사용하였다. 두 분말의 수분을 제거하기 위하여 $600^\circ C$ 에서 3시간 동안 소결한 후, 압착기(caver press)를 사용하여 11톤의 압력으로 2인치 원형 타입의 타겟을 몰딩하고, 이를 다시 10^{-5} Torr의 진공과 $1,000^\circ C$ 에서 2시간 동안 고형화하였다. 이와 같이 제작된 원형 pellets을 TiO_2 and WO_3 박막을 제작하기 위한 스퍼터용 타겟으로 사용하였다.

$50 \times 50 \text{ mm}^2$ 의 크기를 갖는 기판을 증류수, 알코올 그리고 아세톤을 사용하여 연속적으로 초음파 세척하여 타겟으로부터 60 cm의 거리에 장착한 후, 3×10^{-3} Torr의 Ar 분위기에서 증착이 실시되었다. 증착하는 동안 모든 박막에 대하여 인가된 RF-power는 100 W로 고정하였다. TiO_2/WO_3 박막과 $TiO_2/SiO_2/WO_3$ 박막들을 제작할 때, WO_3 의 증착 후, 챔버의 개방 없이 연속적으로 SiO_2 박막과 TiO_2 박막이 증착되었다.

한편, 물방울 접촉각(water contact angle)은 Kruss DSA100 goniometer를 사용하여 참고 문헌 [31]과 같은 보통의 실험 절차에 따라 표준화 된 방법을 따라 상온에서 측정하였으며, 광유기 친수성 반응은 black light bulbs (BLB, Toshiba Lighting &

Technology)와 0.01 mW/cm^2 의 UV intensity를 포함하고 있는 10 W 형광등 (Toshiba Co., Tokyo, Japan)에 의한 광 조사 상태에서 접촉각의 변화로서 평가되었다. 접촉각을 측정하는 동안에 UV광 조사는 중지하였다. 광 조사를 하기 전에 각 박막들은 표면에 기름방울 (엔진오일)을 떨어뜨려 고의로 오염시키고 여분의 기름을 제거하기 위하여, 시료들을 다시 증류수로 세척하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 100 W에서 유리 기판에 증착된 다양한 박막들에 대해서 증착시간의 함수로 나타낸 두께 변화를 나타낸 것이다. 각 박막들은 증착시간이 증가함에 따라 두께가 선형적으로 증가하는 것을 보여 준다. 이와 같은 선형적인 두께의 변화는 각 박막들에 대해서 증착시간을 조정함으로써 박막의 두께 제어를 가능하게 해 준다. 그림 1의 기울기로부터 계산된 증착률들은 TiO_2 , WO_3 그리고 SiO_2 박막들에 대해서 각각 1.9 nm/min, 4.7 nm/min, 그리고 1.7 nm/min이다. 따라서 이 증착률과 증착 시간을 이용해서 각 박막들의 두께를 제어하였다. 예를 들면, 단일 층의 경우는 모두 200 nm의 두께로 제어하고, 2중층의 경우, TiO_2 와 WO_3 는 각각 100 nm로 제어하였다 그리고, 3중층에 대해서는 TiO_2 는 100 nm, SiO_2 는 20 nm, 그리고 WO_3 는 80 nm로 제어함으로써 모든 시료의 총 두께는 200 nm가 되도록 하였다.

그림 2는 다층 박막 TiO_2/WO_3 와 $TiO_2/SiO_2/WO_3$ 의 XRD 패턴을 보여 준다. TiO_2 , SiO_2 그리고 WO_3 박막들의 결정 구조는 각각 anatase, 비정질 그리고 tricrincic 상이다. TiO_2/WO_3 이중 박막과 $TiO_2/SiO_2/WO_3$ 3중 박막에서의 TiO_2 의 격자상수는 거의 동일한데, 이는 두 박막 구조 사이에서 TiO_2 의 결정성이 같다는 것을 시사한다.

그림 3은 4종류의 박막 표면에 대한 (a) SEM 과 (b) AFM상들을 나타낸 것이다. 그림 3(a)의 SEM 상으로부터 TiO_2 표면은 아래층의 물질에 관계없이 크랙이나 핀홀이 없는 거의 동일한 표면을 나타내며(시료 A, C, D 참조), TiO_2 입자의 지름은 약 30 nm인 것을 알 수 있다. 박막 C는 유리 기판에 증착된 WO_3 ($WO_3/glass$)박막의 표면을 나타내며, WO_3 입자의 지름은 80~100 nm 사이에 분포되어 있다. 그러나 TiO_2 박막의 표면조도(surface roughness)는 아래층의 물질에 의존하는 것을 그림 3(b)에 나타낸 AFM 상으로부터 확인할 수 있다.

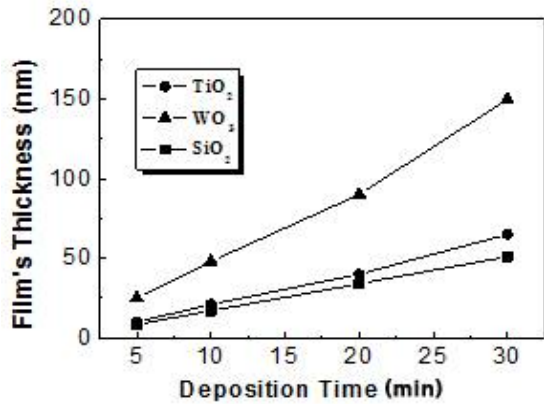


Fig. 1. Change of thickness as a function of deposition time for various films deposited on the glass substrate by rf-power of 100 Watt.

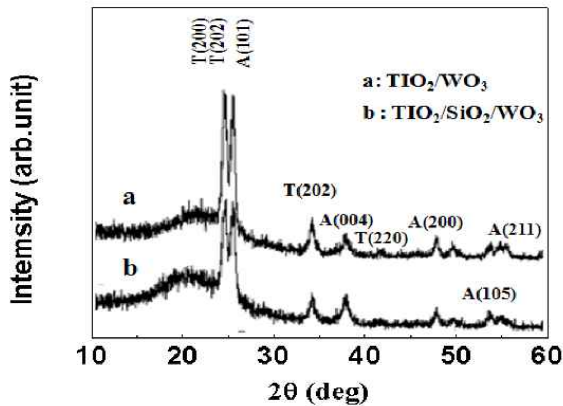
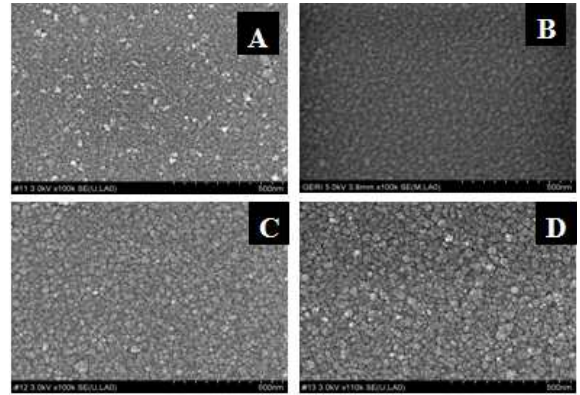


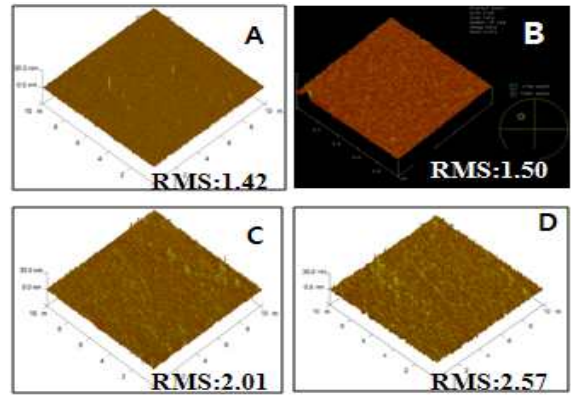
Fig. 2. XRD patterns for TiO₂/WO₃ layered-type thin film and TiO₂/SiO₂/WO₃ layered-type thin film. A(hkl): anatase TiO₂, T(hkl): triclinic WO₃.

예를 들면, 박막들의 표면에 대한 RMS (root-mean-square) 값들은 박막 A, C, D에 대해 각각 1.42 nm, 2.01 nm, 2.57 nm이다.

그림 4는 A, B, C 그리고 D박막들의 접촉각들을 나타낸 것이다. 모든 박막들은 접촉각이 20° 이하의 매우 높은 친수 표면을 나타낸다. 특히, 박막 D는 5.8°의 가장 작은 접촉각을 보여 주는데, 이는 거의 초 친수 표면 (WCA ≤ 5°)에 가깝다. 반면, 박막 A와 C의 접촉각들은 각각 11.2°와 8.0°이다. 이와 같은 TiO₂ 표면에 대한 접촉각의 차이는 그림 3(b)에서 관측된 바와 같이 TiO₂ 박막의 표면 조도 차이로 부터 기인한다.



(a)



(b)

Fig. 3. (a) SEM and (b) AFM images on surfaces of thin films A, B, C, and D: TiO₂ mono-layer thin film A, WO₃ mono-layer thin film B, TiO₂/WO₃ layered type thin film C, and TiO₂/SiO₂/WO₃ layered type thin film D.

즉, 표면 조도가 증가함에 따라 나노 구조의 표면들은 보다 더 친수표면이 될 수 있기 때문이며, 이는 Wenzel [32]에 의해 제안된 표면 거칠기와 접촉각 사이의 관계식으로서 다음과 같이 알려져 있다.

$$\cos \theta = R_f \cos \theta_0$$

R_f : roughness factor

θ : contact angle for the rough surface

θ_0 : the contact angle for a smooth surface

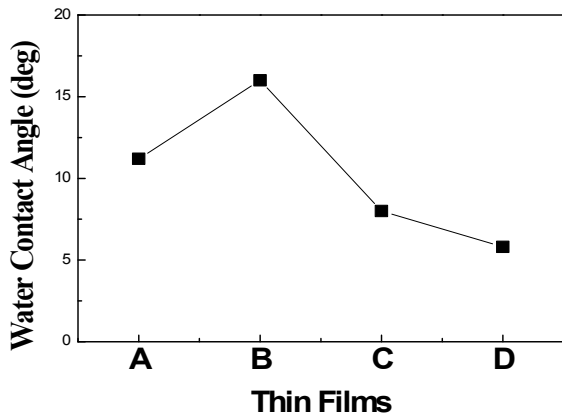


Fig. 4. water contact angles of as-deposited films A, B, C, and D.

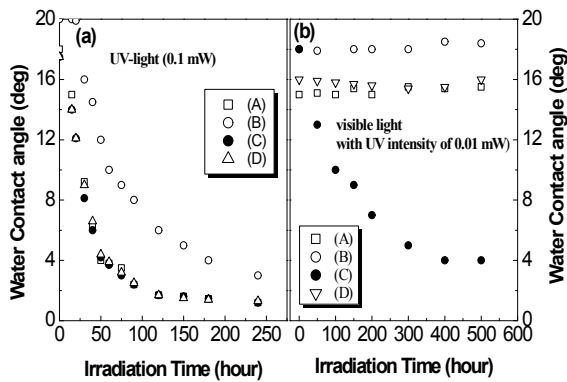


Fig. 5. Changes in water contact angles of the films (A), (B), (C), and (D) under (a) 0.1mW/cm² UV light irradiation, and (b) a fluorescent light bulb with UV intensity of 10 μW/cm².

박막 A, B, C 그리고 D에 대하여, UV광 조사에 의한 광유기 친수성이 그림 5(a)에 평가되었다. 여기서 각 박막들은 0.1 mW/cm²의 세기를 갖는 UV광에 의해 조사되었으며, 조사하는 동안 광 조사 시간의 함수로서 접촉각의 변화를 측정하였다. 반면, 그림 5(b)는 10 μW/cm²의 세기의 매우 약한 UV광을 포함하고 있는 형광등으로 조사하면서, 광 조사 시간의 함수로 나타낸 접촉각의 변화이다. 그림 5(a)에 의하면, 각 박막들은 임계 접촉각에 있어서 큰 차이를 나타내지 않는다. 그리고 박막 A, C, D 사이의 친수성에 대한 시간 변환율에서도 별다른 차이가 나타나지 않는다. 이 결과는 TiO₂층 아래에 있는 WO₃와 SiO₂ 박막의 존재가 TiO₂ 표면의 광유기 친수성 반응(photoinduced

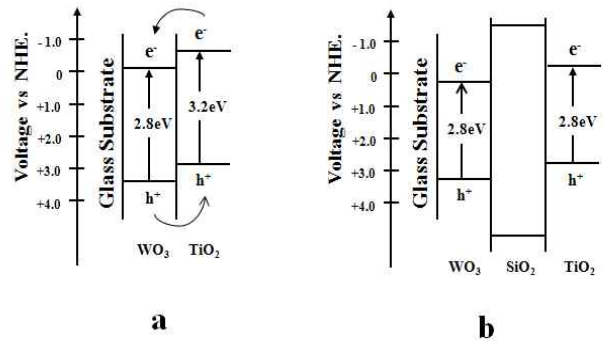


Fig. 6. Energy diagrams for the thin films (a) TiO₂/WO₃/glass and (b) TiO₂/SiO₂/WO₃/glass.

hydrophilic reaction)에 기여하지 않는다는 것을 의미한다. 그러나 그림 5(b)에서 보여 주는 바와 같이 10 μW/cm²의 UV 세기를 갖는 형광등 하에서는 박막 C가 다른 박막들 A, B, D에 비해 매우 높은 친수성으로 변하는 것을 알 수 있으며, 이 결과는 TiO₂ 표면의 광유기 친수성 반응이 TiO₂층 아래에 있는 WO₃의 존재에 의해 크게 향상되었음을 가리킨다. 이에 반해 TiO₂ 표면의 광유기 친수성 반응은 TiO₂와 WO₃층 사이가 SiO₂ 층에 의해 분리되었을 때는 일어나지 않는 것 또한 그림 5(b)에서 볼 수 있다.

박막 C와 D 사이에서 이와 같은 차이는 TiO₂와 WO₃ 박막의 밴드갭 차이에서 기인한다. TiO₂ 박막의 밴드갭은 3.2 eV 이기 때문에 가시광에 의해 여기될 수 없다. 이와는 달리 WO₃박막의 밴드갭은 2.8 eV이므로, 그림 6에서와 같이 WO₃의 가전자 띠의 제일 위쪽 끝(upper edge of valence band)과 전도띠의 제일 아래쪽 끝(the lower edge of conduction band)이 TiO₂의 그것들보다 낮기 때문에 WO₃는 TiO₂ 층을 통과한 가시광에 의해 여기될 수 있으며, 광 생성된 정공 들은 WO₃로부터 TiO₂로 전이 (transfer) 될 수 있다.

일반적으로 TiO₂에서 광 생성된 정공들은 물과 반응하여, OH 라디칼을 생성함으로써 CO₂ and H₂O를 생산하기 위해 표면에 흡착된 유기 화합물들을 산화시키는 반면 [35,36], 광 여기된 전자들은 산소 분자들을 흡착하기 위하여 전이 되어, 친수 과정에는 그다지 중요한 역할을 하지 않는 것으로 알려져 있다 [37]. 따라서 광유기 친수성 반응과 광촉매 산화 작용은 정공에 의해 야기되기 때문에, 그림 (b)에서 보여주는 박막 C의 향상된 광유기 친수성 반응은 다음과 같이 설명될

수 있다. 그림 6(a)에서 보는 바와 같이 WO₃의 가전자 띠와 전도띠는 TiO₂의 그것들 보다 큰 양의 전위 (positive potentials)를 갖는다. TiO₂에서 처음 생성된 전자들은 WO₃로 전이 되는 반면, WO₃에서 생성된 정공들은 TiO₂로 전이 된다. 따라서 박막 C가 가장 높은 친수성반응을 나타내지만, 박막 D에서는 그림 6(b)에서 보는 바와 같이 TiO₂와 WO₃ 사이의 SiO₂ 절연 층에 의해 광 생성된 전하 운반자들이 서로 다른 증으로 전이 될 수 없기 때문에 광유기 친수성 반응을 나타낼 수 없다.

4. 결론

WO₃ 층 위에 성막된 TiO₂ 박막의 표면은 약 10 μW의 UV 광을 포함하고 있는 10 W의 형광등으로 조사되었을 때 매우 강한 친수성이 되는 것을 확인하였다. TiO₂/WO₃ 이중 박막의 향상된 친수성 변환은 다음의 두 단계로 설명될 수 있다. (1) TiO₂ 층과 WO₃ 층 사이에서 전하의 전이(charge transfer)가 일어난다. 광 유기된 정공들은 TiO₂ 표면에 축적되는 반면, 전자들은 WO₃ 층 내에 축적된다. (2) TiO₂ 층을 통과한 가시광에 의해 WO₃층을 여기시켜 전자-정공 쌍 (electron-holepairs)을 생성시킨다. 이들 중 광 여기된 정공들은 WO₃ 층에서 TiO₂ 층으로의 전이되어 TiO₂의 표면에 축적되고, 이들은 TiO₂/WO₃ 이중 박막의 친수성 변환의 향상에 기여 하는 것으로 설명되었으며, 본 실험을 통해서 이중구조로 이루어진 TiO₂/WO₃ 박막은 형광등과 같은 실내등으로도 아주 높은 친수성 표면을 생성할 수 있음이 확인되었으며, 이 박막 구조는 김서림 방지(antofogging)와 자가세정 (self-cleaning)을 필요로 하는 실내 구조물 위의 코팅제로 응용될 수 있음을 제안한다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청의 기술혁신개발사업의 일환으로 수행하였음. [S2257660, 유공압 실린더용 대면적 반응성 스퍼터링에 의한 고접착 고경도 복합 알루미늄 입체 코팅 기술개발].

REFERENCES

- [1] K. Honda and A. Fujishim, *Nature*, **238**, 37 (1972). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/238037a0>]
- [2] A. Heller, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 141 (1995). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ar00060a006>]
- [3] A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, and J. T. Yates, *Chem. Rev.*, **95**, 735 (1995). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cr00035a013>]
- [4] A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *Fundamentals and Applications* (BKC, Inc., 1999) p. 14.
- [5] T. Kawai and T. Sakata, *Nature*, **286**, 474 (1980). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/286474a0>]
- [6] I. Rosenberg, Brock, and A. J. Heller, *Phys. Chem.*, **96**, 3523 (1992). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/j100196a061>]
- [7] A. Mills and S.L.J. Hunte, *Photochem Photobiol A Chem.*, **108**, 1 (1997). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4)]
- [8] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, *Nature*, **388**, 431 (1997). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/41233>]
- [9] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, *Adv. Mater.*, **10**, 135 (1998). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199801\)10:2<135::AID-ADMA135-3.0.CO;2-M](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10:2<135::AID-ADMA135-3.0.CO;2-M)]
- [10] N. Sakai, R. Wang, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *Langmuir*, **14**, 5918 (1998). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la980623e>]
- [11] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2188 (1999). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp983386x>]
- [12] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, and K. Hashimoto, *Thin Solid Films*, **351**, 260 (1999). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00205-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00205-9)]
- [13] M. Miyauchi, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *Chem. Mater.*, **12**, 3 (2000). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm990556p>]
- [14] A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications* (BKC Inc., Tokyo, Japan, 1999).
- [15] N. Serpone, E. Borgarello, and M. J. Gratzel, *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 342 (1984). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c39840000342>]
- [16] N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, and H. Hidaka, *J. Photochem. Photobiol. A*, **85**, 247 (1995). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(94\)03906-B](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(94)03906-B)]
- [17] I. Bedja and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **99**, 9182 (1995). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/j100022a035>]

- [18] A. Hattori, Y. Tokihisa, H. Tada, and S. Ito, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2279 (2000).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/1.1393521>]
- [19] H. Tada, A. Hattori, Y. Tokihisa, K. Imai, N. Tohge and S. Ito, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4585 (2000).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp000049r>]
- [20] Y. Cao, X. Zhang, W. Yang, H. Du, Y. Bai, T. Li, and J. Yao, *Chem. Mater.*, **12**, 3445 (2000).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm000443z>]
- [21] L. Shi, C. Li, H. Gu, and D. Fang, *Mater. Chem. Phys.*, **62**, 62 (2000). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00171-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00171-6)]
- [22] A. D. Paola, L. Palmisano, A. M. Venezia, and V. J. Augugliaro, *Phys. Chem. B*, **103**, 8236 (1999).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp9911797>]
- [23] G. Marci, V. Augugliaro, M. J. Lopez-Munoz, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives, M. Schiavello, R.J.D. Tilley, and A. M Venezia, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1026 (2001).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp003172r>]
- [24] Y. R. Do, W. Lee, K. Dwight, and A. Wold, *J. Solid State Chem.*, **108**, 198 (1994).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1006/jssc.1994.1031>]
- [25] C. Martin, G. Solana, V. Rives, G. Marci, L. Palmisano, and A. Scalfani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 819 (1996). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/ft9969200373>]
- [26] Y. T. Kwon, K. Y. Song, W. I. Lee, G. J. Choi, and Y. R. Do, *J. Catal.*, **191**, 192 (2000).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1999.2776>]
- [27] K. Y. Song, M. K. Park, Y. T. Kwon, H. W. Lee, W. J. Chung, and W. I. Lee, *Chem. Mater.*, **13**, 2349 (2001).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm000858n>]
- [28] G. Marci, L. Palmisano, A. Scalfani, A. M. Venezia, R. Camprostrini, G. Carturan, C. Martin, V. Rives, and G. J. Solana, *Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 819 (1996).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/ft9969200819>]
- [29] I. Shiyonovskaya and M. Hepel, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3981 (1998). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/1.1838902>]
- [30] I. Shiyonovskaya and M. Hepel, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 243 (1999). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/1.1391593>]
- [31] M. Callies, Y. Chen, F. Marty, A. Pepin, and D. Quere, *Microelectron. Eng.*, **78**, 100 (2005).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2004.12.093>]
- [32] B. Bhushan, Y. C. Jung, and K. Koch, (Phil. Trans. R. Soc. A, 367, 2009) p. 1631.
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2009.0014>]
- [33] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, and H. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2188 (1999).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp983386x>]
- [34] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *Chem. Mater.*, **14**, 2812 (2002).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm020076p>]
- [35] K. Ishibashi, Y. Nosaka, K. Hashimoto, and A. Fujishima, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2117 (1998).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp973401i>]
- [36] K. Ikeda, R. Baba, K. Hashimoto, and A. Fujishima, *J. Phys. Chem.*, **101**, 2617 (1997).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp9627281>]
- [37] N. Sakai, A. Fuhishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3023 (2001).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp003212r>]