금 나노입자 형성을 이용한 계층구조 SiO₂ 코팅층의 제조 및 표면 특성

김지영* · 김은경*** · 김상섭*†

*인하대학교 신소재공학부, **한국과학기술연구원 센서시스템연구센터

Synthesis and Surface Properties of Hierarchical SiO₂ Coating Layers by Forming Au Nanoparticles

Ji Yeong Kim*, Eun-Kyeong Kim*** and Sang Sub Kim*†

*School of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

**Sensor System Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul 136-791, Korea

(2012년 10월 5일 접수 : 2012년 11월 25일 최종수정 : 2012년 11월 26일 채택)

Abstract Superhydrophobic SiO₂ layers with a micro-nano hierarchical surface structure were prepared. SiO₂ layers deposited via an electrospray method combined with a sol-gel chemical route were rough on the microscale. Au particles were decorated on the surface of the microscale-rough SiO₂ layers by use of the photo-reduction process with different intensities (0.11-1.9 mW/cm²) and illumination times (60-240 sec) of ultraviolet light. With the aid of nanoscale Au nanoparticles, this consequently resulted in a micro-nano hierarchical surface structure. Subsequent fluorination treatment with a solution containing trichloro(1H,2H,2H,2H-perfluorooctyl)silane fluorinated the hierarchical SiO₂ layers. The change in surface roughness factor was in good agreement with that observed for the water contact angle, where the surface roughness factor developed as a measure needed to evaluate the degree of surface roughness. The resulting SiO₂ layers revealed excellent repellency toward various liquid droplets with different surface tensions ranging from 46 to 72.3 mN/m. Especially, the micro-nano hierarchical surface created at an illumination intensity of 0.11 mW/cm² and illumination time of 60 sec showed the largest water contact angle of 170°. Based on the Cassie-Baxter and Young-Dupre equations, the surface fraction and work of adhesion for the micro-nano hierarchical SiO₂ layers were evaluated. The work of adhesion was estimated to be less than 3×10^{-3} N/m for all the liquid droplets. This exceptionally small work of adhesion is likely to be responsible for the strong repellency of the liquids to the micro-nano hierarchical SiO₂ layers.

Key words silica, electrospray, hydrophobicity, hierarchical structure.

1. 서 론

최근, 자기세정, 내지문, 오염방지, 김서림방지 등의 특성을 가지는 표면에 대한 연구가 급격하게 증가하고 있다.¹⁻⁴⁾ 여러 가지 재료 중에서 실리카(SiO₂)는 이러한 코팅층으로의 사용이 유망한 재료 중 하나이다.⁵⁾ 특히 SiO₂는 지각에 풍부하게 존재하는 원소로 구성되어 있으며, 화학적으로 인간에 무해하고 환경적으로 안전한 것으로 알려져 있다. 또한 SiO₂는 매우 안정하며, 상당한 내마모성을 보유하고 있는 등 여러 물성 측면에서 매력적인 물

질이다. 이러한 SiO₂는 sol-gel법^{6,7)}을 이용하여 쉽게 합성할 수 있으며, 스핀(spin) 혹은 딥(dip)코팅법을 이용하여 박막형태의 얇은 코팅이 가능하다. 이와 같은 많은 장점들을 가진 SiO₂ 코팅층의 표면특성 제어는 매우 중요하며, 다양한 분야에서의 응용이 기대된다.

초소수성표면은 150° 이상의 물접촉각을 가지는 표면을 의미하며, 앞서 언급한 자기세정, 내지문, 오염방지, 김서림방지 등의 기능은 표면의 초소수성 성질과 밀접한 연관이 있는 것으로 알려져 있다. 초소수성과 자기세정 기능을 가지는 연꽃의 특징이 발견된 이래로, 이

†Corresponding author

E-Mail : sangsub@inha.ac.kr(S. S. Kim, Inha Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

러한 초소수성 표면을 인공적으로 형성하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다.^{8,9)} 문헌에 의하면^{10,11)} 표면의 화학적요인과 물리적 구조에 의해 표면의 초소수성이 결정된다. 따라서 표면의 화학적 요인과 표면구조를 제어하기 위해 다양한 방법이 시도되고 있다.^{12,13)}

SiO₂ 표면의 화학적 성질 혹은 구조를 제어하여 친수 및 소수 표면을 구현하는 연구가 광범위하게 이루어지고 있다.¹⁴⁻¹⁸⁾ 중요한 몇 가지 연구를 살펴 보면 하이브리드 SiO₂,¹⁴⁾ 기능성 그룹의 고정화¹⁵⁾ 등 표면에너지 감소를 위해 SiO₂ 표면의 화학적 구성을 조절하는 방법이 있다. 반면에 표면의 거칠기를 더 높이기 위해 리소그래피,¹⁶⁾ 자기조립,¹⁷⁾ sol-gel법¹⁸⁾ 등을 이용해 SiO₂ 표면의 구조를 제어하는 연구도 보고되었다.

표면의 거칠기를 더욱 높이기 위한 또 다른 방법으로는 계층구조를 형성하는 것이다. Shen등은¹⁹⁾ 용액침지법으로 알루미늄 기판 위에 수산화알루미늄을 계층구조로 형성하여 초소수성 표면을 형성하였고, Shao등은²⁰⁾ 수열 합성법으로 hollow구조에 ZnPc(Zinc phthalocyanine)를 나노크기로 형성하여 계층구조를 합성하였다. Yuan등은²¹⁾ ion etching과 galvanic etching으로 마이크로-나노 계층구조의 실리콘 표면을 형성하여 초소수성 표면의 구현을 보고한 바 있다.

전기분무증착법(Electrospray deposition)은 간단하고 비용이 저렴하며 효율적이며, 점도가 낮은 용액으로부터 비진공분위기에서 산화물 재료의 코팅층을 쉽게 형성할 수 있는 방법으로 알려져 있다.²²⁾ 전기분무증착법에서 전기장은 주사기바늘과 컬렉터 사이에 걸어주고, 용액은 바늘의 끝에서 표면장력에 의해 작은 물방울을 형성하게 된다. 이 때, 주사기 내부의 용액을 아주 느린 속도(feeding rate)로 밀어주면서 동시에 적절한 크기의 전압을 인가하면 정전기적 반발력이 미세 액적 내부에 축적되어 표면장력을 극복하게 되는 순간, 분무가 발생하며, 이러한 분무는 인가된 전압에 의해 컬렉터를 향해 가속된다. 용액의 점도가 아주 낮은 경우, 용액은 물방울 모양으로 분사되고 일반적으로 아주 거친 입자로 형성된 코팅층을 형성한다.²³⁾ 이러한 점에서 전기분무증착법은 소수성을 가질 가능성이 높은 거친 표면구조의 SiO₂ 코팅층을 형성하는데 적합하다. 본 저자들의 선행연구에 의하면,^{23,24)} 전기분무증착법으로 형성한 SiO₂ 코팅층은 소수성을 가지며,²³⁾ 이러한 소수성 SiO₂ 코팅층에 표면불소화처리를 하면 우수한 초소수성이 발현되는 것을 알 수 있었다.²⁴⁾

본 연구진들의 선행연구에서 개발한 초소수성 SiO₂ 코팅층의 물접촉각을 더욱 높이기 위해 코팅층에 마이크로-나노 구조가 동시에 존재하는 이중 거칠기를 만들어 더욱 큰 거칠기를 얻을 경우 향상된 초소수성 표면을 얻을 가능성이 높다. 본 연구에서는 전기분무증착법으로 형

성한 거친 SiO₂ 코팅층에 금 나노입자를 코팅하여 마이크로-나노 계층구조를 형성함으로써 더욱 큰 거칠기를 가진 표면구조를 형성하고자 시도하였으며, 금 나노입자가 코팅된 계층구조 SiO₂ 코팅층에 표면불소화처리를 하여 아주 뛰어난 초소수성을 얻을 수 있었다.

2. 실험 방법

SiO₂ 코팅층은 sol-gel 용액을 전기분무증착법으로 Si(100) 기판 위에 형성하였다. Sol-gel 용액은 tetraethoxysilane(TEOS, Si(OC₂H₅)₄)과 methyltriethoxysilane(MTES, CH₃Si(OC₂H₅)₃)을 전구체 물질로 사용하였다. 먼저 TEOS와 MTES를 1:1 몰비로 혼합하여 실온에서 2시간 동안 교반하고, 이 용액에 따로 준비된 에탄올, 물, HCl이 몰비 6:9:0.3으로 구성된 용액을 다시 혼합하였다.

본 연구에서 전기분무를 위한 feeding rate는 0.05 ml/h이고, needle과 컬렉터 사이에 가해진 전압은 15 kV, needle tip과 컬렉터 사이의 간격은 10 cm로 하였다. 이렇게 형성한 코팅층을 400 °C에서 2시간 동안 공기 분위기에서 열처리하여 순수한 SiO₂ 코팅층을 얻었다. 이와 관련된 보다 자세한 실험조건은 본 저자들의 선행보고에 기술되어 있다.²⁴⁾

마이크로-나노 계층구조(hierarchical structure)를 형성하기 위해서 전기분무증착법으로 형성한 마이크로 거칠기의 SiO₂ 코팅층을 Au 전구체 용액에 침적한 다음, 자외선(UV, ultraviolet)을 조사하는 광환원법(photo-reduction method)을 이용하여 Au 나노입자를 합성하였다. 전구체 용액인 gold(III) chloride(HAuCl₄) 수용액은 0.4 g의 hydrogen tetrachloroaurate(III) hydrate(HAuCl₄·nH₂O (n=3.6), Kojima chemicals Co. Ltd)를 20 g의 propanol에 녹인 후 2시간 동안 교반하여 합성하였다. 자외선 조사는 실온에서 이루어졌고, 사용한 램프는 할로겐 램프이며 주 파장은 360 nm이었다. Au 나노입자 형성 거동을 관찰하기 위해 조사하는 자외선의 세기와 자외선 조사 시간을 변화시켰다. Au 나노입자를 형성한 SiO₂ 코팅

Fig. 1. Schematic showing the processing steps used to prepare micro-nano hierarchical SiO₂ layers in this work.

층은 상온에서 건조하여 500 °C에서 1시간 열처리하였다.

마이크로-나노 계층구조를 가지는 SiO₂ 코팅층의 표면 에너지를 제어하기 위해서 10 mmol의 trichloro(1H,2H,2H,2H-perfluorooctyl)silane(PFOS, CF₃(CH₂)₅CH₂CH₂-SiCl₃)을 함유한 hexane 용액에 10분간 침적한 다음, 상온에서 건조하고, 200°C에서 1시간 열처리하여 표면불소화처리를 하였다.²⁴⁾ 본 연구에서 적용된 마이크로-나노 계층구조 SiO₂ 코팅층을 형성하기 위한 일련의 실험 과정

을 Fig. 1에 개략적으로 나타내었다.

SiO₂ 코팅층의 미세구조를 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)을 통하여 관찰하였으며, 물접촉각(Water Contact Angle, WAC)은 접촉각 측정기로 실온에서 10 µL의 탈이온수를 사용하여 측정하였다. 또한, 물 이외의 액체인 우유, glycerol, 주스 그리고 커피에 대해서도 접촉각을 측정하여 표면특성을 파악하였다.

Fig. 2. Surface microstructures, observed by FE-SEM, of (a) SiO₂ layer by electrospray, hierarchical SiO₂ coating layers with Au nanoparticles synthesized at 60 sec UV illumination and intensity of (b) 0.11, (c) 0.27, (d) 0.9 and (e) 1.9 mW/cm², and with Au nanoparticles synthesized at 0.11 mW/cm² UV intensity and illumination time of (f) 90, (g) 120 and (h) 240 sec. The inset figures are corresponding high-magnification images, obviously showing the micro-nano hierarchical structure.

3. 결과 및 고찰

전기분무증착법으로 형성한 SiO₂ 코팅층에 자외선 세기와 자외선 조사 시간에 변화를 주어 Au 나노입자를 형성한 후 관찰한 미세구조를 Fig. 2에 나타내었다. 자외선 세기와 자외선 조사 시간에 따라 Au 나노입자의 분포가 미세하게 다를 수 있다. 먼저 자외선 조사 시간을 60초로 고정하고, 자외선 세기를 0.11, 0.27, 0.9, 그리고 1.9 mW/cm²로 변화시키면서 형성된 나노입자의 분포형상을 FE-SEM으로 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 2의 (b)-(e)에 나타내었다. Au 나노입자를 형성하지 않은 SiO₂ 코팅층의 형상인 Fig. 2(a)와 비교하면, 자외선 조사 환경으로 SiO₂ 입자 표면에 Au 나노입자가 균일하게 형성되었음을 알 수 있다. 중요한 것은 조사하는 자외선 세기에 따라 SiO₂ 입자의 표면에 형성된 나노입자의 크기 및 분포가 미세하게 다르다는 것이다. 예를 들면 0.11 mW/cm² 자외선 세기에서 형성된 Au 나노입자의 경우 Fig. 2(b)에서 알 수 있는 바와 같이 Au 나노입자의 평균 지름은 ~45 nm로 다른 조건에서 형성된 Au 나노입자에 비하여 나노입자의 크기가 비교적 균일하며, SiO₂ 입자 표면에서 agglomeration 없이 고르게 분포하였다.

한편, 자외선 세기별 실험에서 Au 나노입자의 분포가 가장 고르게 나타났던 자외선 세기인 0.11 mW/cm²에서 자외선 조사 시간을 60, 90, 120, 그리고 240초로 변화시키며 형성된 나노입자의 분포형상을 Fig. 2의 (f)-(h)에 나타내었다. Fig. 2(b)의 경우는 조사세기와 조사시간에서 중복되는 미세구조이다. 자외선 조사 시간에 따라 형성된 마이크로-나노 계층구조 SiO₂ 코팅층의 나노입자 분포형상을 나노입자를 형성하지 않은 Fig. 2(a)와 비교하면, 예상한 바와 같이 자외선 조사 시간에 따라 Au 나노입자의 크기 및 분포가 조금씩 미세하게 다를 수 있다.

이들 조건들은 일반적인 표면거칠기 분석으로 그 차이

Fig. 3. Schematic showing the micro-nano hierarchical SiO₂ layer.

를 나타내기에 어려움이 있다. 이에 본 연구에서는 roughness factor(거칠기지수)라는 개념을 정의하여 Fig. 3에 나타내었다. 본 연구에서 거칠기지수, 즉, 거칠기의 정도는 Au 나노입자의 크기와 분포에 의해서 표면의 거칠기의 증가를 가져오기 때문에, 마이크로크기의 SiO₂ 입자 위에 나노크기의 Au 입자가 얼마나 형성이 되어있느냐에 대한 척도로 식 (1)과 같이 정의하였다.

Roughness factor =

$$\frac{\Sigma\left(\frac{1}{2} \times S_f\right)}{\frac{1}{2} \times S_R} = \frac{\frac{1}{2} \times n \times 4\pi r^2}{\frac{1}{2} \times 4\pi R^2} = \frac{2n\pi r^2}{2\pi R^2} = \frac{nr^2}{R^2} \quad (1)$$

여기서, R은 SiO₂의 반경, r은 평균 Au 나노입자의 반경 그리고 n은 형성된 Au 나노입자의 개수이다. 마이크로 크기의 SiO₂ 입자의 위쪽 반구 부분에 대해서 그 위에 형성된 Au 입자도 반구의 모양으로 형성된다고 가정하였고, 거칠기지수는 반구의 SiO₂ 입자의 표면적 1 μm² 당 형성된 Au 입자들의 표면적으로 나타내었다.

Fig. 4에 자외선 세기와 자외선 조사시간을 변화시켜 형성된 계층구조 표면의 물접촉각과 거칠기지수를 정리하였다. Fig. 4(a)는 자외선 세기에 따른 물접촉각과 거

Fig. 4. Water contact angle and surface roughness factor as functions of (a) UV intensity and (b) UV illumination time.

칠기지수를 나타내었고, Fig. 4(b)는 자외선 조사 시간에 따른 결과이다. 물접촉각과 거칠기지수는 유사한 거동을 보임을 알 수 있다. 거칠기지수 값이 가장 크게 나온 0.11 mW/cm²의 세기에서 60초 동안 자외선을 조사한 경우의 물접촉각은 170°로 가장 높게 측정되었다. 이것은 SiO₂ 표면에 형성된 Au 나노입자가 만드는 나노스케일의 표면 거칠기 증가가 소수성 향상에 기여하였음을 나타낸다.

가장 높은 물접촉각을 가지는 조건인 0.11 mW/cm²의 세기에서 60초 동안 자외선을 조사하여 형성한 계층구조 표면에서 다양한 액체에 대한 접촉각 거동을 Fig. 5에 나타내었다. 사진에서 명확히 알 수 있듯이 본 연구에서 합성한 마이크로-나노 계층구조 SiO₂ 코팅층은 물, 우유, glycerol, 주스 그리고 커피에 대해 높은 접촉각을 보인다. Fig. 5(b)는 계층구조 표면에서 형성된 여러 가지 액체의 액적(droplet) 모양을 나타내었고, 각 액체의 표면 장력을 기술하였다.²⁵⁻²⁸⁾

각 액체의 코팅층에 대한 접합에너지(work of adhesion)는 아래의 Young-Dupre 방정식으로 계산한다.²⁹⁾

$$W_{ad} = f_s \gamma_L (1 + \cos \theta_Y) \quad (2)$$

여기서, γ_L 은 액체의 표면 장력, θ_Y 은 Young 모델을 가정하고 측정된 평활한 SiO₂의 접촉각, 그리고 f_s 은 surface fraction으로, Cassie-Baxter 방정식에서 액체와 접촉하는 고체 표면의 부분이다. f_s 의 값은 평활한 SiO₂와 계층구조를 가지는 SiO₂ 코팅층에서 측정된 접촉각을 식

(3)의 Cassie-Baxter 방정식에³⁰⁾ 대입하여 얻을 수 있다.

$$\cos \theta_{CB} = f_s (\cos \theta_Y + 1) - 1 \quad (3)$$

여기서 θ_{CB} 와 θ_Y 는 각각 Cassie-Baxter와 Young 모델에서의 접촉각을 나타낸다. Work of adhesion과 surface fraction 값을 추정하기 위해서는 평활한 표면뿐만 아니라 계층구조를 가지는 표면에 나타나는 접촉각을 알아야 한다. Young의 방정식을 만족시키기 위해서 평활한 SiO₂ 층은 열산화법으로 형성시켰다.²⁴⁾ 평활한 SiO₂ 층에서 측정한 접촉각은 커피, 우유, 주스, glycerol 그리고 물 순으로 107°, 108°, 110°, 111° 그리고 111°를 나타냈다. 계층구조의 SiO₂ 코팅층의 접촉각은 Fig. 5(b)에 나타낸 바와 같다. 이 값을 바탕으로 식 (2)과 (3)를 이용하면 평활한 SiO₂와 계층구조 SiO₂ 코팅층의 surface fraction과 work of adhesion 값들을 구할 수 있다. 이러한 방식으로 추정된 계층구조 SiO₂ 코팅층의 work of adhesion은 Fig. 5(b)에 나타낸 모든 액체에 대해 3×10^{-3} N/m 보다 작은 값을 나타내었다. 이러한 매우 작은 접합에너지는 계층구조 SiO₂ 코팅층이 해당 액체에 대해 강한 비젖음성(non-wettability)을 지닌다는 것을 의미하며, 이는 초소수성 표면의 대표적인 특징이다. 이로부터 본 연구에서 개발된 마이크로-나노 계층구조의 SiO₂ 코팅층은 여러 액체에 대해 젖지 않고 높은 접촉각을 가지며, 아주 작은 접합에너지 값을 가지는 초소수성 표면 특성을 가짐을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기분무증착법으로 형성한 마이크로 스케일의 거친 SiO₂ 코팅층 위에 광환원법으로 Au 나노입자를 형성하여 마이크로-나노 스케일의 계층구조를 갖는 표면구조를 구현하였다. 이러한 표면에 trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane 용액으로 표면불소화처리를 하여 168~170°의 물접촉각을 나타내는 초소수 코팅층을 얻었다. 거칠기지수와 물접촉각의 거동이 유사함을 보였고, 이는 표면 거칠기가 커질수록 소수성이 증가한다는 것을 나타낸다. 본 연구에서 개발된 여러 액체에 대해 젖지 않고 높은 접촉각을 가지는 마이크로-나노 계층구조의 SiO₂ 코팅층은 자기세정, 오염방지, 김서림 방지 등의 다양한 분야에의 응용이 기대된다.

감사의 글

본 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것으로 이에 감사 드립니다(2010-0023986).

Fig. 5. (a) Shapes of liquid droplets, including water, glycerol, coffee, juice and milk created on the micro-nano hierarchical SiO₂ layer. (b) Contact angles of the various liquid droplets on the micro-nano hierarchical SiO₂ layer. The surface tensions of the liquids are also noted.

참 고 문 헌

1. B. Bhushan, K. Koch and Y. C. Jung, *Appl. Phys. Lett.*, **93**(9), 093101 (2008).
2. W. Navarrini, T. Brivio, D. Capobianco, M. V. Diamanti, M. Pedferri, L. Magagnin and G. Resnati, *J. Coat. Technol. Res.*, **8**(2), 153 (2011).
3. W. Y. Gan, S. W. Lam, K. Chiang, R. Amal, H. Zhao and M. P. Brungs, *J. Mater. Chem.*, **17**(10), 952 (2007).
4. Y. Hwang, B. Prevo and O. Velev, *Kor. J. Mater. Res.*, **15**(5), 285 (2005) (in Korean).
5. X. Li, X. Du and J. He, *Langmuir*, **26**(16), 13528 (2010).
6. B. G. Trewyn, I. I. Slowing, S. Giri, H. T. Chen and V. S. Y. Lin, *Acc. Chem. Res.*, **40**(9), 846 (2007).
7. Q. Gao, Q. Zhu, Y. Guo and C. Q. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**(22), 9797 (2009).
8. R. D. Narhe and D. A. Beysens, *Langmuir*, **23**(12), 6486 (2007).
9. H. J. Tsai and Y. L. Lee, *Langmuir*, **23**(25), 12687 (2007).
10. K. Y. Yeh, L. J. Chen and J. Y. Chang, *Langmuir*, **24**(1), 245 (2008).
11. A. Nakajima, *NPG Asia Materials*, **3**, 49 (2011). doi: 10.1038/asiamat.2011.55
12. N. Giovambattista, P. G. Debenedetti and P. J. Rossky, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **106**(36), 15181 (2009).
13. S. Herminghaus, *Europhys. Lett.*, **52**(2), 165 (2000).
14. Y. Ouabbas, A. Chamayou, L. Galet, M. Baron, G. Thomas, P. Grosseau and B. Guilhot, *Powder Technol.*, **190**, 200 (2009).
15. Y. Liu, X. Chen and J. H. Xin, *Nanotechnology*, **17**(13), 3259 (2006).
16. A. Pozzato, S. D. Zilio, G. Fois, D. Vendramin, G. Mistura, M. Belotti, Y. Chen and M. Natali, *Microelectron. Eng.*, **83**, 884 (2006).
17. X. Zhang, G. Tang, S. Yang and J. J. Benattar, *Langmuir*, **26**(22), 16828 (2010).
18. A. V. Rao, S. S. Latthe, D. Y. Nadargi, H. Hirashima and V. Ganesan, *J. Colloid Interface Sci.*, **332**(2), 484 (2009).
19. H. J. Song and X. Q. Shen, *Surf. Interface Anal.*, **42**(3), 165 (2010).
20. Z. Guo, B. Chen, M. Zhang, J. Mu, C. Shao and Y. Liu, *J. Colloid Interface Sci.*, **348**(1), 37 (2010).
21. Y. He, C. Jiang, H. Yin, J. Chen and W. Yuan, *J. Colloid Interface Sci.*, **364**(1), 219 (2011).
22. A. Jaworek, *J. Mater. Sci.*, **42**(1), 266 (2007).
23. E. K. Kim, T. Hwang and S. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **364**(2), 561 (2011).
24. E. K. Kim, C. S. Lee and S. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **368**(1), 599 (2012).
25. C. T. Hsieh, Y. S. Cheng, S. M. Hsu and J. Y. Lin, *Appl. Surf. Sci.*, **256**(16), 4867 (2010).
26. Seoul Milk Home Page. Retrieved July 29, 2008 from <http://www.seoulmilk.co.kr>.
27. Klaus, R. Espresso-A Feast for the Senses. Chemistry Views Magazine Home Page. Retrieved July 1, 2010 from http://www.chemistryviews.org/details/ezone/712299/Espresso_A_Feast_for_the_Senses.html.
28. G. Venkateshwarlu, M. Sabath, G. Venugopal, M. Sravanprasad, S. Ghosh and S. Bharathbhushanreddy, *Asian J. Pharm. Ana.*, **2**(2), 36 (2012).
29. Y. Xiu, L. Zhu, D. W. Hess and C. P. Wong, *J. Phys. Chem. C*, **112**(30), 11403 (2008).
30. A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546 (1944).