J. Soc. Cosmet. Scientists Korea
Vol. 32, No. 1, March 2006, 45-51

나노베시클 표면처리 분체의 개발연구

손 홍 하† · 곽 택 종 · 김 경 섭 · 이 상 민 · 이 천 구

LG생활건강기술원 화장품연구소
(2006년 1월 27일 접수, 2006년 2월 9일 채택)

The Study of Nano-vesicle Coated Powder

Hong-Ha Son†, Taek-Jong Kwak, Kyung-Seob Kim, Sang-Min Lee, and Cheon-Koo Lee

Cosmetic R&D LG Household & Healthcare Research Park, #84, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 350-343, Korea
(Received January 27, 2006; Accepted February 9, 2006)

요 약: 화장품에서 색조 화장품 분야에서 분체의 함유율이 높은 투웨이케익, 팩트, 페이스파우더와 같은 파우더류 제품은 함유되는 분체의 물성이 품질에 큰 영향 인자로 작용하기 때문에 분체의 복합화, 금속비누 처리, 아미노산처리, 실리콘처리, 불소 처리 등을 통한 품질 향상을 목적으로 표면처리가 시도되어 왔다. 위와 같은 파우더류 제품중에 투웨이케익은 커버력이 가장 요구되는 제품으로서 부착성이나 퍼짐성과 같은 부가품질의 동시 구현이 다른 파우더류 제품보다 어려우며, 화장을 두껍게 느끼거나 답답하다는 사용자들의 잠재불만도 존재하는 제품군이다. 본 연구는 투웨이케익 제품의 중요품질인 부착성과 퍼짐성을 향상시키고, 친화성을 충분히 고려한 새로운 표면처리 방법으로서 피부성분과 구조를 모사하여, 스킨케어에 주로 사용하는 성분들로 나노베시클을 제조하여 그 구조를 파괴하지 않은 상태로 표면 처리하는 방법에 대한 것이다. 분체를 제조하기 위해 먼저, 레시친, 세라마이드, 초산토코페롤, 부틸렌글리콜을 사용하여 고압·유화로 나노유화물을 제조하였고, 이것을 수상에 분산된 체질안료 분산액에 투입, 2가 금속염 용액을 투입한 후, 여과, 건조과정을 통해 나노베시클이 피복된 새로운 기능의 분체를 얻었다. 피복되는 공정에서는 금속염의 농도에 따라 피복량이 결정됨을 확인하였고, 피복된 파우더의 물성에서는 현재 주로 사용하는 실리콘 처리 체질안료에 비해 본 연구를 통해 제조된 파우더의 마찰계수가 낮았으며, 외력에 의한 부착성 평가에서도 파우더의 이탈량이 적은 결과를 나타내었다. 또한 이를 함유한 투웨이케익과 함유하지 않은 투웨이케익의 평가에서도 같은 경향의 결과를 나타내었다.

Abstract: In the field of makeup cosmetics, especially, powder-based foundations such as two-way cake, pact and face powder, the quality of which is known to be strongly influenced by the properties of powder, surface treatment technology is widely used as a method to improve the various characteristics of powder : texture, wear properties, dispersion ability and so on. The two-way cake or pressed-powder foundation is one of the familiar makeup products in Asian market for deep covering and finishing purpose. In spite of the recent progress in surface modification method such as composition of powders with different characteristics and application of a diversity of coating ingredient (metal soap, amino acid, silicone and fluorine), this product possess a technical difficulty to enhance both of the adhesion power and spreadability on the skin in addition to potential claim of consumer about heavy or thick feeling. This article is covering the preparation and coating method of nano-vesicle that mimic the double-layered lipid lamellar structure existing between the corneocytes of the stratum corneum in the skin for the purpose of improving both of two important physical characteristic of two-way cake, spreadability and adhering force to skin, and obtaining better affinity to skin. Nano-vesicle was prepared using the high-pressure emulsifying process of lecithin, pseudo ceramide, butylene glycol and tocopheryl acetate. This nano-sized emulsion was added to powder-dispersed aqueous phase together with bivalent metal salt solution and then the filtering and drying procedure was followed to yield the nano-vesicle coated powder. The amount of nano-vesicle coated on the powder was able to regulated by the concentration of metal salt and this novel powder showed the lower friction coefficient, more uniform condition of application and higher adhesive powder comparing with the alkyl silane treated powder from the test result of spreadability and wear properties using friction meter and air jet method. Two-way cake containing newly developed coated powder with nano-vesicle showed the similar advantages in the frictional and adhesive characteristics.

Keywords: *nano-vesicle, coated powder, adhesion, spreadability*

† 주 저자 (e-mail: passon@lgcare.co.kr)

1. 서 론

색조 화장품의 중요한 원료인 분체에 대한 표면 처리 또는 복합화에 대한 관심은 가장 활발하게 연구가 진행되고 있는 분야의 하나이다. 분체의 표면 또는 복합화 처리를 하는 목적은 분체에 새로운 기능을 부여하고, 원래 가진 물성을 개선시키기 위한 것이라 할 수 있다. 이와 같은 연구 결과로서 제품의 기능을 강화할 뿐만 아니라 새로운 카테고리 제품의 등장을 촉진하는 매개체의 역할도 가능하다.

일반적인 분체 표면 처리의 방법으로서는 처리 물질, 예를 들어 계면활성제 용액을 분무하거나, 투입하여 혼합하는 기상 또는 건식 처리 방법과 같이 간단한 방법에서부터, 수상 또는 어떤 용매 속에서 분체 표면의 성질을 이용하여 흡착질을 처리한다거나 또는 양쪽성 물질의 자기 회합(self-assembly) 성질을 이용하여 그들의 회합체를 분체 표면에 배향시켜 처리하는 방법, 유/수 분산 계에서 복잡한 계면화학적 과정을 거쳐 표면을 처리하는 방법과 강한 전단력을 분체 표면에 가할 때 생기는 융착(fusion)력을 이용하여 복합화 하는 메카노케미칼(mechanochemical)을 이용하여 복합화 하는 방법에 이르기까지 다양한 분야에서 그 기술이 발전되어 왔다.

Figure 1은 화장품에 사용되는 분체와 관련된 표면처리 기술이 진화한 단계의 흐름과 색조 화장품의 제품군이 출현하거나 사라지는 상관성 및 주요 컨셉의 추이를 나타내었으며, 또한 가까운 미래에 등장할 기술과 제형 및 컨셉의 경향을 예측한 것이다.

Figure 1에 표시된 바와 같이, 분체의 표면 처리 기술은 계면활성제의 표면처리를 시작으로 금속비누의 처리, 아미노산 처리[1], 실리콘 처리[2], 불소계 실리콘 처리 기술이 등장하였다. 특히 실리콘의 분체 처리 기술의 등장으로 투웨이케익이라는 색조제품이 자리 잡게 되어 오늘날 주요 제품군의 하나로 되었다. 또한 이산화티탄을 비롯한 실리카, 알루미나 등의 금속 산화물의 코팅 또는 복합화 기술은 사용감의 개선과 광학적인 기능의 개선은 물론 분체에 의한 skin care기능[3] 구현까지 가능하게 되었다.

분체의 구성비율이 높은 색조화장품 중에서 얼굴의 결점은폐, 색상보정과 같은 기본품질은 분체 고유의 굴절률에 의한 것이므로 목적에 맞게 적정비율의 혼합에 의해 조절이 가능하지만, 부가품질인 화장지속성을 위한 부착성과 잘 펴 발리는 퍼짐성측면에서는 두 가지 물성의 trade-off 성향 때문에 현재 파우더류 제품에 주로 사용되는 실리콘이나 불소처리의 경우도 두 가지 물성의 동시 구현은 만족스럽지 못한 상황이다. 본 연구는 이러한 관점에서 위의 두 가지 품질의 동시 강화를 목적으로 고압유화로 제조된 나노베시클을 판상 분체에 비가역적으로 표면처리하여 새로운 기능을 갖는 분체를 개발하게 되었다.

2. 이론적 접근

화장품에서 보습, 미백, 주름개선, 탄력 개선 등과 같은 효능/효과를 향상시키기 위해서는 활성 물질의 경피흡수

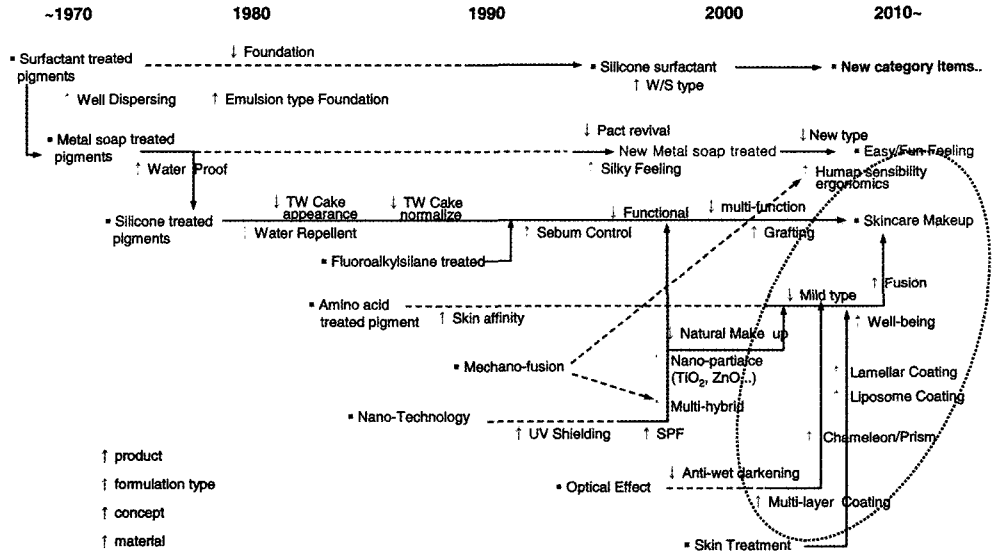


Figure 1. The trends of powder foundation and surface treat technology.

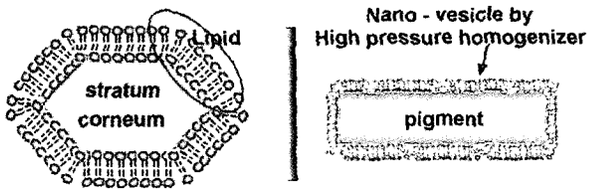


Figure 2. Illustration of corneocytes of the stratum corneum in the skin and nano-vesicle coated pigment.

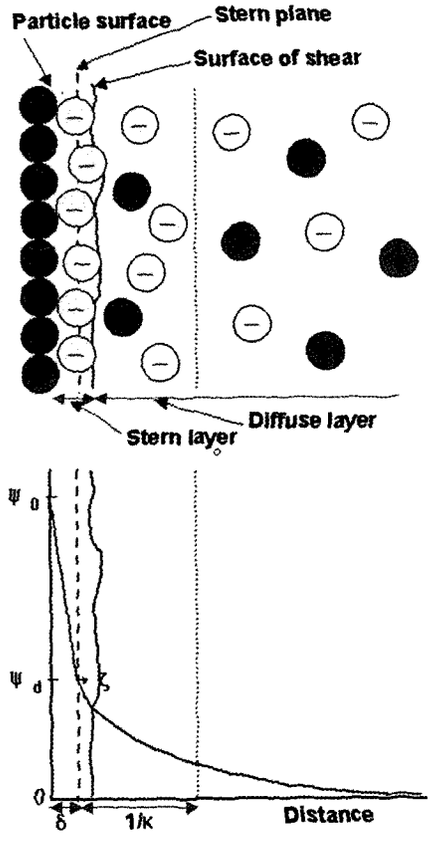


Figure 3. Scheme of electric double layer.

가 무엇보다 중요하며, 고압유화기를 통한 나노유화는 이와 같은 목적 달성을 위한 방법으로서 많이 연구되고 있으며, 고압유화기를 통하여 베이스를 제조하여 제품내에 분산하거나 그 자체로 제품화하는 경우도 있다. 또한 유화제로서는 비이온 계면활성제나 불포화 지방산을 이용한 연구도 행해지고 있지만, 피부안전성, 실용성, 유효성이라는 측면에서 대부분의 경우 레시친 또는 수첨레시친을 계면활성제로 사용하고 있다.

일반적으로 레시친은 충분한 양친매성이 있고 충진 지수도(packing parameter)도 실리더(cylinder)나 구형(spherical) 형태의 영역(P = 1/3~1/2)의 값을 가지고 있어서, 리포좀을 형성하는데 필요한 자기 회합성(self-assemble property)이 있다. 따라서 까다로운 제조 조건이 아니더라도 충분히 리포좀을 형성할 수 있다. 또한 레시친중의 주요한 구성성분의 하나인 포스파티딜 콜린(phosphatidyl choline)은 1 mol 당 11~13 mol의 물 분자와 수화되며 라멜라 형의 액정을 형성한다. 또 시차열주사분석(DSC)으로 디스테로일 포스파티딜 콜린(disteroyl phosphatidyl choline)의 열량 변화에 대한 수분 함량의 영향을 검토한 결과, 포스파티딜 콜린에 대해 약 20% (w/w)의 결합수를 갖는다는 보고[4]도 있어, 인지질 자체가 보습제로서 유효한 성분 중의 하나로 알려져 있다. 또한 인지질의 보습성을 피부 유연효과의 관점에서 연구한 결과에서는 대조구로 사용한 글리세린 단독계 보다도 인지질 첨가계에서 피부 유연효과의 높은 지속성이 확인된 보고도 있다[5].

본 연구에서 코팅되는 나노베시클은 레시친과 glucoside 친수기가 붙어있는 세라마이드를 이용하였고, 나노베시클의 구조의 tracer로서 초산토코페롤을 이용하여 고압유화를 통해 나노베시클을 제조하였다.

중요한 것은 이 나노베시클의 구조를 파괴없이 파우더 표면에 피복하는 것이다.

Figure 2에 나타낸 피부 모식도와 같이 각질 세포와 이를 둘러싸고 있는 지질성분을 고려해 볼 때, 나노베시클로 대응되고, 판상 무기분체를 각질세포로 대응시켜 새로운 파우더 개발의 가능성을 보았다. 따라서 나노베시클의 구조가 파괴된 채로 분체에 피복한다면, 고압유화를 통해 나노베시클을 만들 필요가 없으며, 그 구조안의 공간을 이용할 수 없기 때문이다. 여기서의 공간은 향후 전개될 수도 있는 skin care 기능을 부여할 수 있는 색조 화장품의 가능성으로서 필요한 것이다.

본 연구에서는 나노베시클을 금속염의 부가로 해교시키는 방법으로 파우더 표면에 나노베시클을 피복하는 방법을 선택하였다.

일반적으로 전해질 용액중에 분산한 미립자의 표면은 해리기나 흡착이온에 의해 대전되고 있고, 입자표면전하와 반대부호의 전해질 이온(counter ion)이 표면에 가까이 갈 때 전해질의 열운동 때문에 표면부근에 형성되는 확산전기이중층의 두께는 Figure 3에 나타낸 바와 같이 1/k으로 표현된다. 이 두께는 표면전하와 대이온간의 인력이 그것을 교란하는 열운동과의 균형거리이고, k는 Debye-Hückel의 parameter라고 하며 이온가 z의 대칭형 전해질의 경우, 다음과 같이 표현된다[6].

$$k=\left[\frac{2nz^2e^2}{\varepsilon_r\varepsilon_0 kT}\right]^{1/2}$$

여기서, e는 소전하 ε_r은 매질의 비유전율, κ는 Boltsm-

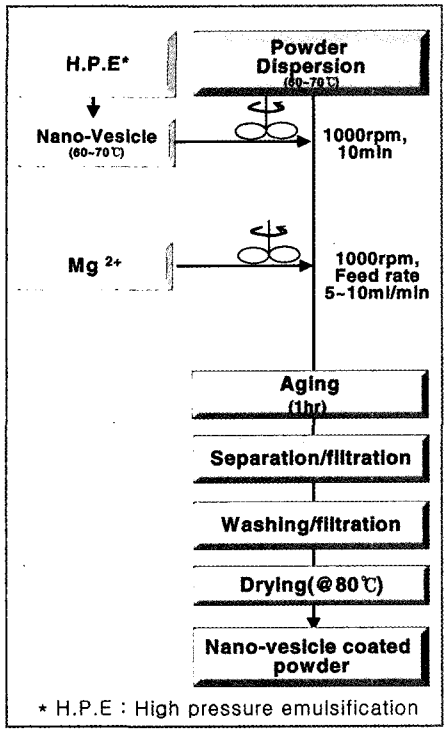


Figure 4. Manufacturing process of nano-vesicle coated pigment.

ann 정수, T는 절대온도이다. 위의 식은 Poisson-Boltzmann 방정식을 해로하면 쉽게 유도된다.

결국 나노베시클을 판상파우더에 피복하기 위해서는 수상의 나노베시클과 판상분체사이에서 1/k으로 표현되는 전기 이중층의 두께를 압축시킨다면 자연스럽게 피복될 수 있는 가능성이 충분한 것이다.

화장품에서 사용되는 판상분체는 대부분 무기분체들이고 이들은 수상에서는 표면상태가 -OH이다. 그리고 나노베시클을 쌓고 있는 레시친은 partial negative라고 볼 때, 이 양쪽을 이어주는 가교로서 금속 양이온의 존재에 따라 구조의 파괴없이 무기분체에 피복이 가능할 수 있는 것이다.

3. 나노베시클 피복을 위한 금속염의 선정

나노베시클의 판상무기분체 표면에의 코팅 처리는 그 입자들의 해교 및 가교 형성에서 속도론적 결정 요인으로 작용하는 것이 금속염의 존재이다. 본 연구의 금속염 실험에서 2가의 양이온 즉, Mg^{2+}의 선정은 예비실험을 통하여 다음과 같은 기준으로 선정하였다. 그 기준은 나노베시클이 충분히 피복될 것, 피복시간이 수 시간 이상으로 긴 것은 제외, 피복되더라도 피부에 도포하는 화장품 원료로서의 발림성에 저해되지 말 것 등이었다. 이상의 기준으로, 1가의 경우에서 충분한 피복결과를 얻지 못하였으며, 3가의 금속염 즉, Al^{3+}을 투입하였을 때는 피복결과는 거의 동일 하였으나, 화장품원료로서의 품질측면에서 2가의 마그네슘염보다 떨어지는 결과를 나타내어 본 연구에서는 제외하였다.

3.1. 나노베시클 피복 판상 무기분체 제조

3.1.1. 시료

본 연구에서 나노유화물을 제조하기 위하여 정제수와 수첨 레시친(Lesinol S-10, hydrogenated lecithin, Nikko Chemical, Japan), 세라마이드(Ceramide LS 3773, glycosphinglipids (and) phospholipids (and) cholesterol, serobiologiques, France), 부틸렌글리콜(1,3-butylene glycol, Daicel, Japan)을 사용하였고, 나노유화물의 tracer로서 초산토코페롤(tocopheryl acetate, BASF, Germany), 나노유화물을 분체 표면에 처리하기 위해 부가되는 금속염으로는 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$(Sigma, U.S.A)를 사용하였으며, 나노유화물의 제조는 1차 유화를 위한 Disperser (ROBO MICs, Tokushu kika kogyou Co., Ltd., Japan), 고압유화를 위한 Microfludizer(M-110EH, MFIC International Corporation, U.S.A.)를 사용하였다. 또한, 처리되는 무기분체로는 표면처리 되지 않은 화장품용 세리사이트중에 평균입도가 약 7 μm 정도인 것을 사용하였다.

3.1.2. 제조방법

Figure 4에 나타낸 바와 같이 처리하고자 하는 분체를 이온 교환수에 분산하고, 수첨레시틴을 별도의 이온 교환수에 80℃로 가온분산하고, 세라마이드를 1,3-부틸렌 글리콜에 80℃로 가온용해하고 초산토코페롤을 투입, 분산한다. 수상에 유상을 투입하여 80℃ 호모믹서로 1차 유화를 하고 고압 유화기를 사용하여 2차 유화하였다. 이것을 분체가 분산된 분산상에 가하여 80℃를 유지하면서 천천히 교반한다. 여기에 나노베시클을 빠르게 해교시키고 이들 입자들이 분체 표면에 가교를 형성하여 코팅하기 위하여 금속염 수용액을 적하한다. 상등액과 분체 층을 분리, 여과 후 건조하여 나노베시클이 피복된 분체를 얻었다.

3.2. 실험 결과 분석

나노베시클의 제조 후 이들 입자 크기는 투과전자현미경(TEM, JEOL, JEM-100CX, Japan)로 측정하였고, 나노유화물이 코팅된 분체의 표면 상태는 위해 주사전자현미경(FE-SEM, S-4800, Hitachi, Japan)으로 관찰하였고, 유기물의 코팅 여부를 확인하기 위해 Electron Spectros-

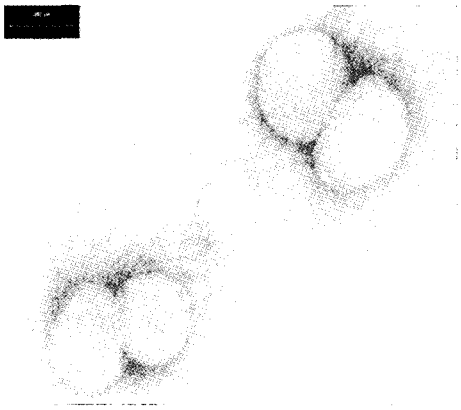
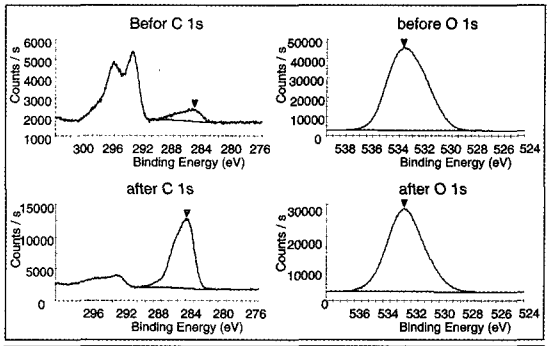


Figure 5. TEM picture of nano-vesicle by high pressure homogenizer.

Figure 6. FE-SEM picture of nano-vesicle coated sericite surface.

copy for Chemical Analysis (ESCA, Lab250, VG Scientific, UK)를 사용하여 관찰하였다. 또한 나노유화의 tracer로 담지된 초산토코페롤을 분석하기 위해 코팅 전후의 분체 상태와 코팅 공정 조건에 따른 여액에 함유상태를 가시자외선 분광광도계(UV-Vis., V-500, JASCO, Japan)를 사용하여 200 nm ~ 900 nm의 파장 범위에서 측정하였고, 금속염 용액에 의해 리포좀 및 매트릭스 응집체가 해교하여 분체 표면에 코팅되면서 발생하는 여액과 피복 공정 후의 세리사이트와의 계면 분리 상태의 관찰은 디지털 카메라를 사용하여 관찰하였다.

나노베시클이 피복된 세리사이트의 마찰계수 측정을 위해서는 만능시험기(Vitrodyne, V1000, Chatillon, U.S.A.)을 이용하는 *in vitro* 평가방법으로 피부와 유사한 인조피부위에 시료를 2 mg/cm^2 균일하게 도포하고 원통형 probe를 5 min간 3.5 cm/s의 속도로 왕복운동시켜 측정하였으며, 최초의 편도운동 후의 상태는 영상으로 관찰하였다. 그리고 부착성을 평가를 위해 가로×세로 4 cm의 인조피부에 50 mg을 균일하게 도포후 30 cm 거리에서 20 psi의 압력으로 20 s간 air 분사 후 이탈량을 측정하여 평가하였다.



	At. %		Ref. O	
	Before	After	Before	After
C1s	3.5	50.6	0.04	1.02
O1s	96.5	49.4	1.00	1.00

Figure 7. Comparison of carbon ratio between surface coated before and after in sericite.

4. 실험결과 및 검토

4.1. 나노베시클의 생성확인

나노베시클의 제조 여부를 알아보기 위해 투과전자현미경을 이용하여 입자 크기를 관찰한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 제조된 입자의 크기는 약 50 nm 부근으로 관찰되었다. 본 연구에서는 나노베시클의 제조 직후에 표면처리과정으로 투입되기 때문에 입자의 장기 안정성에 대해서는 고려하지 않았다.

4.2. 금속염 농도에 따른 영향

4.2.1. 세리사이트 표면분석 결과

나노베시클이 피복된 세리사이트의 표면상태를 주사전자현미경에서 관찰한 결과를 Figure 6에 나타내었다.

주사전자현미경을 통하여 세리사이트 입자표면에 피복된 나노베시클을 확인할 수 있었고, 피복층이 존재함을 알 수 있었다. Figure 7에 나타낸 ESCA를 이용한 표면정성분석에서는 피복전의 상태에서 거의 발견되지 않았던 carbon이 피복 후에 oxygen과 거의 1 : 1의 비율로 검출되고 있다. 이것은 유기물층이 피복되어 있는 것이 확실함을 증명하는 것이다.

4.2.2. 가시자외선분광분석 결과

금속염의 영향을 확인하기 위하여 Mg^{2+} ion의 농도에 따른 여액의 가시자외선분광분석 결과를 나타낸 Figure 8

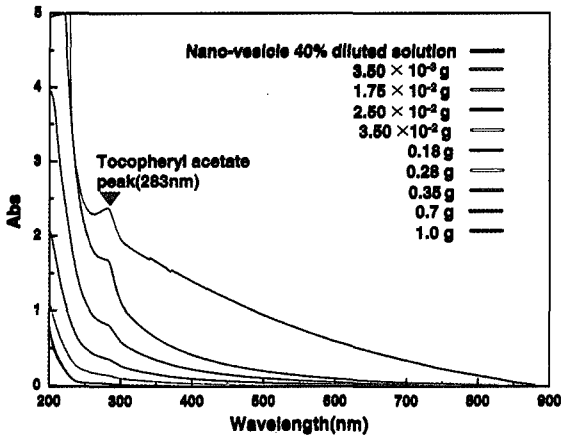


Figure 8. Absorbance of supernatant depending on the increase of the concentration of magnesium sulfate.

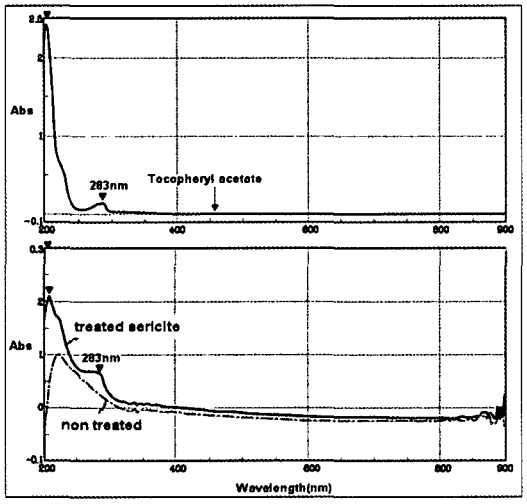


Figure 9. Absorbance of tocopheryl acetate and sericites.

에서 Mg^{2+} ion의 증가에 따라 여액의 흡광피크의 크기가 줄어드는 것을 확인하였다. tracer로 사용된 초산토코페롤의 특성흡광파장을 Figure 9에서 확인하였고, Figure 10은 특성 파장인 283 nm에서 Mg^{2+}의 농도 변화에 따른 여액의 상태를 측정한 결과를 나타내었다. 이것을 통하여 나노베시클은 Mg^{2+}의 농도가 중요함을 재확인하였고, 위의 결과를 볼때 나노베시클은 Mg^{2+} ion의 농도에 따라 세리사이트 표면으로 코팅되는 양이 달라지며, tracer인 초산토코페롤도 나노베시클에 쌓여 피복된다고 생각된다.

이상의 결과로 볼때, Mg^{2+} ion의 투입에 따라 나노베시클이 세리사이트의 표면에 피복됨을 알 수 있었고, 여액 분석으로는 Mg^{2+} ion의 증가에 따라 tracer로 사용된 초산토코페롤의 농도변화에 근거할 때, 농도의 증가에 따라 피복량이 증가함을 알 수 있었으며, 나노베시클이 구조의

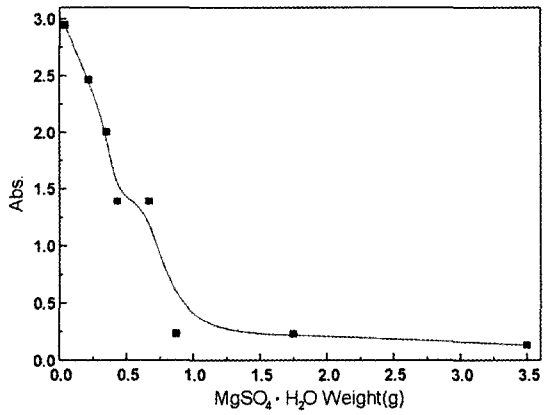
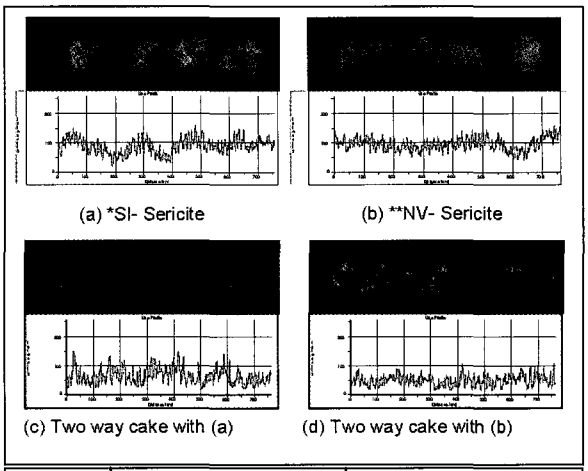


Figure 10. Absorbance of supernatant depending on the increase of the concentration of magnesium sulfate at 283 nm.



	Silicone treated		Nano-vesicle treated	
	Sericite	TWC	Sericite	TWC
***Fc	16.0±0.30	20.4±0.18	14.5±0.08	17.1±0.10
****Rr(%)	62.4±2.32	93.1±0.34	78.2±1.87	95.4±0.16

* Silicone treated Sericite
** Nano-vesicle coated sericite
*** Fc : Friction coefficient (gf)
**** Rr : Residual ratio of pigment (%)

Figure 11. Friction and wear state of surface treated sericites and products by vitrodyne

파괴없이 피복되는 것의 간접적증거로서 사료된다.

4.3. 나노베시클 피복 세리사이트의 마찰계수 및 부착성 평가

현재 화장품에 사용되고 있는 세리사이트 중에 알킬실란처리 세리사이트와 본 연구의 세리사이트의 비교 및

이를 각각 20% 함유한 제품의 마찰력 평가를 Figure 11에 나타내었다.

이 결과에서 나노베시클 피복 세리사이트가 보다 균일하게 도포되어 있음을 알 수 있으며 동마찰계수도 낮음을 나타내었으며, 이것은 파우더류 화장시 부가품질인 퍼짐성이 상대적으로 우수함을 나타낸다고 할 수 있다.

부착성 평가에서도 공기 분사 후에 이탈되는 양은 알킬실란처리 세리사이트는 37.6%, 나노베시클피복 세리사이트는 22.6%를 나타내었고, 이를 각각 20% 함유한 제품의 평가에서는 알킬실란처리 세리사이트를 함유한 제품에서는 6.9%, 나노베시클 함유 제품의 경우는 4.6%를 나타내었다. 이것은 파우더류 화장시 부가품질인 부착성이 상대적으로 우수함을 나타낸다고 할 수 있다.

5. 결 론

파우더의 함량이 대부분인 색조화장품류의 부가품질인 부착성과 퍼짐성은 Trade-off 성향의 물성으로서 두 가지 품질의 동시 강화를 목적으로 고압유화로 제조된 나노베시클을 판상 분체에 비가역적으로 표면처리하여 새로운 기능을 갖는 분체 연구를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 나노베시클을 분체 표면에 해교시켜 가교를 형성하여 코팅하는 양을 결정하는 Mg^{2+} ion의 증가에 따라 피복량이 증가하였고 황산마그네슘의 경우, 분체 및 나노베시클이 응집되어 있는 수상에 대해 0.5 ~ 1.0%가 가장 적절하였다.

2) 나노베시클이 피복된 세리사이트의 경우 현재 주로 사용되는 알킬실란처리 세리사이트보다 낮은 마찰계수를 나타내며, 외력에 의한 분체이탈량도 적은 결과를 나타내었으며 이것이 포함된 투웨이케익에서도 같은 경향을 나타내는 것으로 보아 부착성과 퍼짐성이 우수함을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터, 본 연구의 나노베시클 피복 분체는 나노베시클이라는 구조를 갖는 소재의 피복으로 새로운 개념의 기능성 화장품용 분체의 개발을 가시화 할 수 있었다는 의미를 확인했을 뿐 아니라 본 연구에서 제조된 나노베시클이 갖는 여러 가지 화장 효과를 색조화장품에서도 부여할 수 있는 가능성을 열어 둔 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. U. S. Patent 4,606,914 (1986).
2. U. S. Patent 5,368,639 (1994).
3. E. Kawai, Y. Kohon, K. Ogawa, N. Yoshikawa, D. Aso, Development of Skin care powder as an ingredient inhibiting dry skin, *IFSCC* 22nd Congress, Edinburgh, UK (2002).
4. H. Kakoki, S. Nishiyama, and M. Yamakuchi, *Fragrance Journal*, **19**(3), 49 (1991).
5. A. Kitahara, K. Hurusawa, M Ozaki, and H. Ohshima, Zeta potentail, 13, Scientist, Tokyo (1995).