

Ag 코팅 Cu 플레이크 필러를 사용한 도전 페이스트의 전기 및 열전도도

김가혜¹ · 정광모¹ · 문종태¹ · 이종현^{2,†}

¹(주)호전에이블, ²서울과학기술대학교 신소재공학과

Electrical Resistivity and Thermal Conductivity of Paste Containing Ag-coated Cu Flake Filler

Gahae Kim¹, Kwang-Mo Jung¹, Jong-Tae Moon¹ and Jong-Hyun Lee^{2,†}

¹Hojeonable, Inc., 17 Techno 11-ro, Yuseong-gu, Deajeon 305-510, Korea

²Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Science & Technology,
232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea

(2014년 12월 5일 접수: 2014년 12월 17일 수정: 2014년 12월 22일 게재확정)

초 록: 가격적 경쟁력을 가지는 Ag 코팅 Cu 플레이크 함유 도전성 페이스트를 제조하여 경화조건에 따른 열전도도 및 전기전도도 값의 변화를 측정하였다. 대기 중에서 경화시킨 시편의 경우 경화시간이 30분에서 60분으로 증가됨에 따라 열전도도가 증가하는 경향이 관찰되었다. 60분의 동일한 경화시간 조건에서는 질소 중 경화 시편이 대기 중 경화 시편보다 향상된 열전도도 값을 나타내었다. 그 결과 질소 중에서 60분간 경화시킨 Ag 코팅 Cu 플레이크 페이스트는 순수 Ag 플레이크가 함유된 페이스트가 나타내는 열전도도에 근접하는 열특성을 나타내었다. 한편 대기 중 경화 시편의 경우 경화시간이 30분에서 60분으로 증가됨에 따라 비저항 값이 더욱 증가하는 경향이 관찰되었으나, 60분의 동일한 경화시간 조건에서 질소 중 경화 시편은 대기 중 경화 시편에 비할 수 없을 만큼 개선된 비저항 값($7.59 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)을 나타내었다.

Abstract: After the preparation of low-cost conductive paste containing Ag-coated Cu flakes, thermal conductivity and electrical resistivity of the paste were measured with different curing conditions. Under air-curing conditions, the thermal conductivity of the cured sample increased with an increase of curing time from 30 to 60 min. After identical curing time of 60 min, the sample cured under nitrogen indicated more enhanced thermal conductivity than that cured under air, approaching that of paste containing pure Ag flakes. Under air-curing conditions, meanwhile, the electrical resistivity of the cured sample increased with an increase of curing time from 30 to 60 min. After identical curing time of 60 min, however, the sample cured under nitrogen indicated extremely enhanced electrical resistivity ($7.59 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) in comparison with that cured under air.

Keywords: Ag-coated Cu flake, Conductive paste, Curing condition, Thermal conductivity, Electrical resistivity

1. 서 론

인쇄 또는 도포 후 경화하면 전기적 통전이 이루어지는 도전성 페이스트(conductive paste)는 그 공정적 간편함의 이점으로 전자 패키징 분야의 배선 및 interconnection 소재로 광범위하게 사용되어져 왔다.¹⁻³⁾ 이러한 도전성 페이스트로는 은(Ag) 필러(filler)를 첨가한 Ag 페이스트가 대표적이다. 그러나 Ag의 비싼 원료가격은 대체 필러 소재의 개발을 유도하게 되었고, Ag에 비해 전기전도도가

크게 나쁘지 않으면서도 가격은 월등히 저렴한 동(Cu) 필러가 일차적으로 고려되었다. 그 결과로 Cu 필러를 첨가한 도전성 페이스트가 개발된 바 있으나, 대기 및 소성을 위한 가열과정에서 지속적으로 산화되는 Cu 필러의 특성은 Cu 페이스트의 광범위한 적용을 방해하고 있다.^{4,5)} 이에 최근 들어서는 Cu 필러 입자의 표면을 Ag로 코팅한, 즉 Ag 코팅 Cu 필러를 첨가한 도전성 페이스트의 개발 연구가 전세계적으로 활발히 시작되고 있고, 일차적으로 Ag 코팅 Cu 필러 입자의 제조 및 내산화 특성 관련 보고는 다수 발표된 상황이다.⁶⁻¹²⁾ 이에 비해 Ag 코팅 Cu

[†]Corresponding author
E-mail: pljh@snut.ac.kr

© 2014, The Korean Microelectronics and Packaging Society

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.

필러 입자를 함유하는 페이스트의 물성 및 특성 관련 자료는 많은 관련 업체들이 확보하고 있음에도 불구하고 공개적으로는 거의 보고되고 있지 않는 상황이다.^{8,13)}

따라서 본 연구에서는 Ag 코팅 Cu 필러가 첨가된 도전성 페이스트를 제조하고, 경화 후 획득되는 물성 및 특성을 보고하고자 한다. 물성 변화를 일으킬 수 있는 주요 공정변수로는 경화 분위기를 선택하였는데, 즉 인쇄 도포 후 대기 및 내산화 질소 분위기 중 경화를 각각 실시한 후 소성체의 전기 및 열전도도 변화를 측정해 보았다. 경화 분위기에 따른 Ag 코팅 Cu 필러 함유 페이스트의 전기 및 열전도도 변화는 아직 공개적으로 보고된 바가 없다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 레진 포몰레이션(resin formulation)은 다음과 같다. 주레진으로는 피스페놀(bisphenol) F 타입 에폭시(epoxy)(YDF-170, Kukdo Chemical Co., Ltd.)를 사용하였고, 점도를 낮추어 보다 많은 양의 금속 필러를 첨가하기 위한 목적으로 difunctional polyglycidyl 에폭시(PG-207P, Kukdo Chemical Co., Ltd.)를 혼합 사용하였다. 또한 경화제로는 무수물계인 methylhexanhydrophthalic anhydride(HN5500E, Hitachi Chemical Co., Ltd.)를 사용하였고, 경화촉진제로는 이미다졸(imidazole) 타입인 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazole(2E4MZ-CN, Shikoku Chemical Corp.)을 사용하였다. 사용한 Ag 코팅 Cu 필러 분말은 플레이크(flake) 형태였으며, 플레이크의 총 누전분포 값의 50% 크기인 D_{50} 값은 6.5~7.2 μm 수준이었다.

피스페놀 F 타입 에폭시와 difunctional polyglycidyl 에폭시를 7:3의 비율로 혼합한 후 저진공 진공 챔버(chamber)에 장입하여 2시간동안 진공 탈포를 실시하였다. 이후 Ag 코팅 Cu 필러 분말을 페이스트 총무게 대비 약 55% 가량을 1차로 장입하여 혼합한 다음, 경화제, 경화촉진제 및 잔여 Ag 코팅 Cu 필러를 2차로 투입하여 최종 혼합을 실시하였다. 장입된 Ag 코팅 Cu 필러의 총량은 페이스트의 총무게 대비 77.7%였다. 혼합 과정에서 생성된 기포의 제거를 위해 혼합 완료된 페이스트를 저진공 챔버 내에서 1시간동안 탈포처리하였다.

제조된 페이스트는 스텐실 마스크(stencil mask)를 사용하여 충분한 두께의 절연 SiO_2 층을 형성시킨 산화 실리콘 웨이퍼 상에 50×50 mm의 크기로 인쇄하였다. 이후 150°C의 온도에서 60분동안 가열하는 공정으로 상기 인쇄 패턴의 경화를 실시하였다. 경화 시 사용한 분위기로는 대기와 질소 분위기의 2종류였다. 경화가 완료된 정사각형 인쇄 패턴은 4-point probing 방식의 면저항 측정기(FPP-RS 8, Dasol Engineering)를 사용하여 비저항 값을 측정하였다. 각 경화 조건당 5회의 비저항 값을 측정하여 최종적으로 평균 비저항 값 및 표준편차 값을 계산하였다.

사용된 Ag 코팅 Cu 필러 분말의 내산화 특성을 평가하기

위해 열중량-시차주사열량계(thermogravimetric differential scanning calorimetry, TG-DSC, Q600, TA Instruments)를 사용한 대기 중 가열을 실시하면서 분말의 무게 증가 및 발열반응의 시작 시점과 그 증가 정도를 측정하였다. 이때 가열 조건은 3°C/min의 승온속도로 600°C까지 지속적으로 승온시키며 가열한 dynamic scan과 150°C까지 급속 가열한 후 150°C에서 60분 이상을 유지시킨 isothermal scan을 각각 실시해 보았다.

도전 페이스트의 열전도도 측정 시편을 제조하기 위해 상기 페이스트를 사각 홈이 형성된 분리형 알루미늄 주형에 충분히 부어 150°C의 온도에서 60분간의 경화를 실시하였다. 이후 연마를 통해 12.7×12.7×3.0 mm 크기의 사각판 형태 시편으로 제조한 다음, 레이저 플래시 측정장치(laser flash instrument, LFA447 Microflash, Netzsch)를 통해 열확산도를 측정하였다. 아울러 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC, Q10, TA Instruments)와 비중계(densimeter, MD300S, Mirage Co., Ltd.)를 사용하여 경화된 도전 페이스트 소재의 비열값 및 밀도를 각각 측정하여 아래 식으로부터 열전도도를 계산하였다.

$$\lambda(T) = p(T) \cdot c_p(T) \cdot \alpha(T)$$

여기서 λ 는 열전도도, p 는 밀도, c_p 는 비열, α 는 열확산도 값을 각각 나타낸다. 각 경화 조건당 5회의 열확산도 값을 측정하여 최종적으로 평균 열전도도 값 및 표준편차 값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 본 연구에 사용된 Ag 코팅 Cu 플레이크의 후방산란 전자현미경 이미지이다. 사용된 플레이크는 크기 및 두께 정도에서 큰 편차를 나타내었으나, 외형적으로 플레이크 표면에서의 명암은 균일한 것으로 관찰되어 Ag 코팅의 균일성은 비교적 우수한 것으로 분석되었다. 한편 플레이크 표면에서는 다수의 불규칙한 홀(hole)들이 관찰되었는데, 이들은 Cu 플레이크 표면의 산화막을 제거하기 위한 전처리 용액에 의해 Cu의 국부 표면에서 Cu_2O 또는 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 층의 제거 및 재생성이 반복적으로 이루어지면서 Cu가 지속적으로 제거되는 원인으로 생성

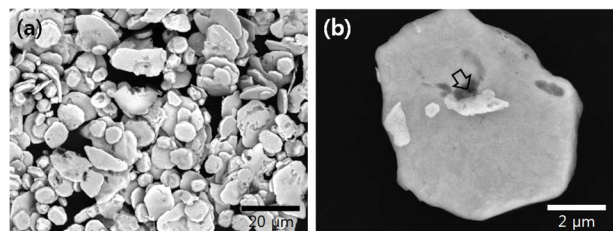


Fig. 1. Backscattered electron images (BEIs) of Ag-coated Cu flakes used in this study: (a) low and (b) high magnification.

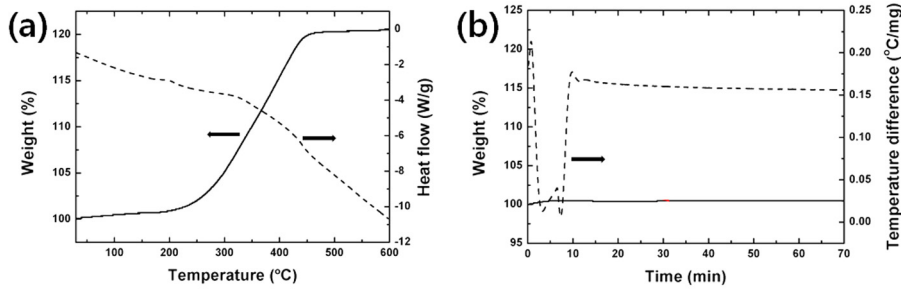


Fig. 2. TG-DSC result of the Ag-coated Cu flakes in air: (a) dynamic scan to 600°C and (b) isothermal scan at 150°C.

된 것이다.¹²⁾ 후방산란 이미지 및 반응기구적으로 볼 때 이러한 부분은 Ag로 코팅되어 있지만, 그 두께는 다른 부분들에 비해 상대적으로 얇은 것으로 파악된다.¹²⁾

Fig. 2는 본 연구에 사용된 Ag 코팅 Cu 플레이크의 내산화 특성을 파악하기 위해 실시된 대기 중 TG-DSC 결과를 나타낸다. 3°C/min의 승온속도로 dynamic scan을 실시할 경우[Fig. 2(a)] 200°C를 넘어서면서 Ag 코팅 Cu 플레이크의 무게 증가가 급속히 진행되는 것이 관찰되었는데, Ag의 산화는 산소 1기압 조건에서도 300°C가 넘어야 일어날 수 있음을 고려할 때¹³⁾ 이는 플레이크 성분 중 Cu의 산화에 따른 무게 증가를 나타내는 것으로 200°C를 넘어서면서 코팅된 Ag 층이 dewetting되면서 얇아진 Ag 층을 통해 core Cu가 급속히 산화되는 현상에 기인된 결과이다.⁹⁻¹²⁾ 한편 150°C까지 20°C/min의 승온속도로 가열한 후 150°C에서 유지할 경우[Fig. 2(b)]에서는 앞서와 같은 과도한 산화는 관찰되지 않았으나, 가열 초기부터 미미한 무게 증가가 확연히 관찰되어 Ag 코팅 Cu 플레이크에서 다소의 산화가 일어난 것으로 분석되었다.¹⁴⁾ 150°C의 온도조건이 Ag 코팅층의 dewetting 거동이 일어나기에는 충분히 낮은 온도임을 고려할 때 이때의 산화는 상대적으로 얇은 Ag 코팅층부를 통한 core Cu의 산화 현상으로 해석되는데, 이러한 부분은 앞서 관찰된 플레이크 표면에서의 불규칙한 홀형성 부분일 것으로 판단된다.

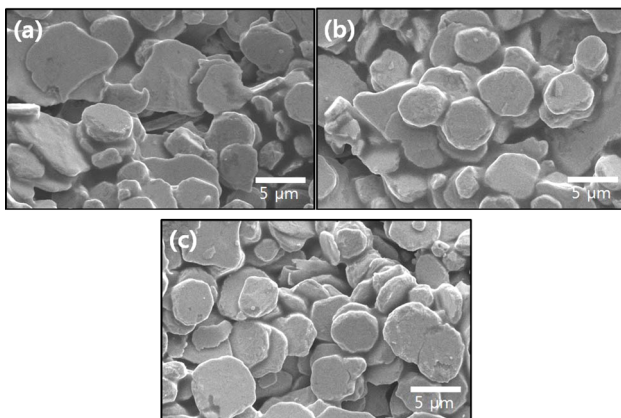


Fig. 3. Surface microstructures of conductive paste containing the Ag-coated Cu flakes cured at 150°C with different curing times and atmospheres: (a) 30 and (b) 60 min under air, (c) 60 min under N₂.

Fig. 3은 스크린 인쇄 후 다양한 경화조건에 따른 Ag 코팅 Cu 플레이크를 함유하는 비스페놀 F 기반 도전 페이스트의 경화 후 표면 미세조직이다. 대부분의 Ag 코팅 Cu 플레이크들이 인쇄 공정에서의 전단력에 의해 누운 상태로 존재하였고 이러한 플레이크들 사이로 레진 포물레이션 기지 성분들이 위치하면서 굳어진 조직이 관찰되었다. 대기 또는 질소 분위기와 같은 경화 분위기나 경화 시간에 따라 특별히 눈에 띄는 미세조직적 차이 및 특성은 관찰되지 않았다.

Fig. 4는 알루미늄 주형에 3 mm 이상의 높이까지 따른 후 경화시킨 Ag 코팅 Cu 플레이크 함유 도전 페이스트의 단면 미세조직을 경화 조건에 따라 관찰한 것이다. 앞서 인쇄한 샘플들에 비해 첨가된 플레이크들의 배열성은 매우 불규칙하였으나, 이 샘플들간에도 경화 분위기나 경화 시간에 따른 미세조직적 차별성은 관찰되지 않았다.

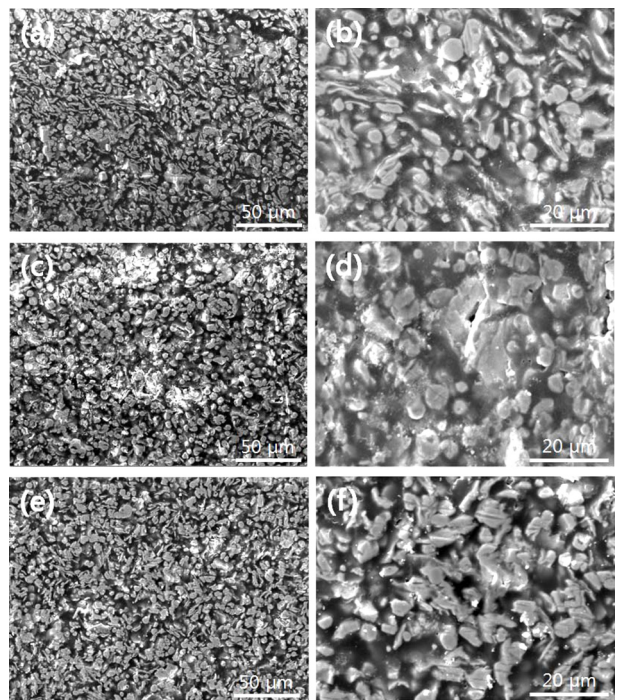


Fig. 4. Cross-sectional images (a, c, e) and higher magnification images (b, d, f) of conductive paste containing the Ag-coated Cu flakes cured at 150°C with different curing times and atmospheres: (a, b) 30 and (c, d) 60 min under air, (e, f) 60 min under N₂.

Table 1. Bulk density, specific heat, and thermal diffusivity of samples cured with different curing conditions.

Sample name	#1	#2	#3
Curing conditions at 150°C	For 30 min under air	For 60 min under air	For 60 min under N ₂
Bulk density (ρ) (g/cm ³)	3.838	3.768	3.279
Specific heat (C_p) (J/g/K)	0.616	0.594	0.543
Thermal diffusivity (α) (mm ² /s)	0.574 (σ : 0.003)	0.731 (0.003)	1.146 (0.007)

단지 대기 중 경화시킨 샘플의 경우 시각적으로 연보라색을 나타낸 반면, 질소 분위기에서 경화시킨 샘플은 연노란색을 나타내어 경화 분위기에 따라 경화 후 복합체의 색상이 달라지는 것을 확연히 관찰할 수 있었는데, 이의 원인은 주로 첨가된 Ag 코팅 Cu 플레이크들의 산화여부에 기인한 것으로 판단되었다.

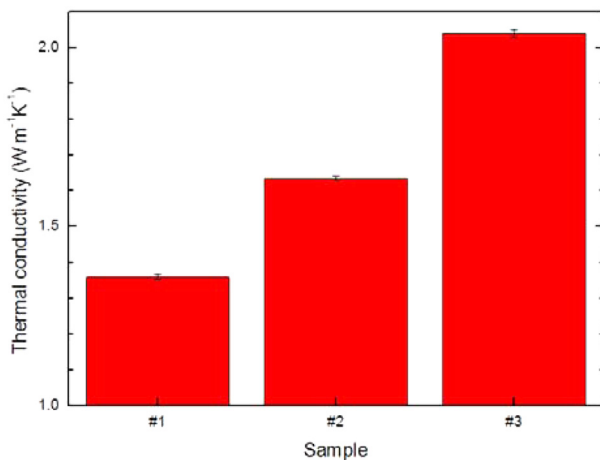
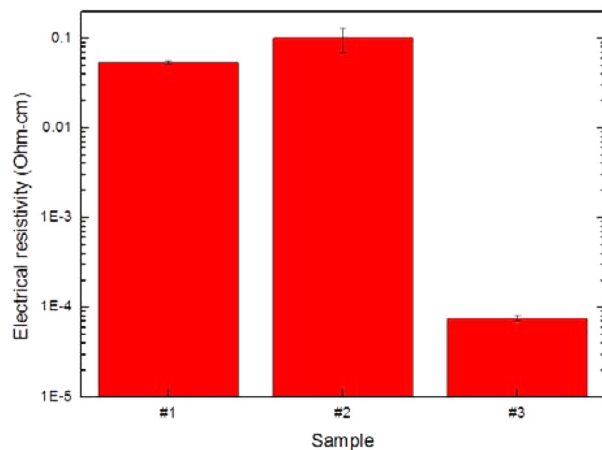
Table 1은 각각 다른 경화조건에서 경화시킨 Ag 코팅 Cu 플레이크 함유 페이스트 시편의 벌크 밀도, 잠열 및 열확산도 값 측정치를 나타낸다. 대기 중에서 경화시킨 시편의 경우 경화시간이 30분에서 60분으로 증가됨에 따라 열확산도(thermal diffusivity)가 증가하는 경향이 관찰되었고, 60분의 동일한 경화시간 조건에서는 질소 중 경화 시편이 대기 중 경화 시편보다 크게 향상된 열확산도 값을 나타내었다.

Fig. 5는 경화조건에 따른 Ag 코팅 Cu 플레이크 함유 페이스트의 경화 후 열전도도(thermal conductivity) 계산 결과이다. 앞서 열확산도 측정 결과로부터 예상할 수 있듯이 대기 중에서 경화시킨 시편의 경우 경화시간이 30분에서 60분으로 증가됨에 따라 열전도도가 증가하는 경향이 관찰되었고, 60분의 동일한 경화시간 조건에서는 질소 중 경화 시편이 대기 중 경화 시편보다 향상된 열전도도 값을 나타내었다. 경화시간의 증가는 기지(matrix)를 형성하는 에폭시 기반 포물레이션의 경화도(degree of cure)를 높여 상온까지 냉각 시 기지의 부피 수축(volume shrinkage)이 더욱 강하게 일어나게 할 수 있으므로 도전 필러들간의 접촉(contact)을 향상시킬 수 있다.¹⁵⁾ 또한 경

화시간 증가에 따라 금속 필러간 미세 접촉부에서 고상소결이 좀 더 진행되게끔 하는 효과도 기대할 수 있다. 이러한 현상들은 경화시간의 증가에 따라 열전도도의 향상을 유발시키는 대표 원인으로 고려될 수 있다.

한편 대기 중 경화법은 경화 시간동안 대기 중 산소가 지속적으로 도전 페이스트를 침투하여 Fig. 2(b)의 결과처럼 Ag 코팅 Cu 플레이크를 산화시킬 수 있다. 그리고 플레이크 표면부에 생성되는 Cu 산화막은 핵심 열전달 경로인 도전 필러들간 연결 통로의 마디마디에 위치하게 되므로 경화 페이스트의 열전도도 저하에 눈에 띄는 영향을 미칠 수 있다. 이에 따라 Fig. 5의 결과로부터 알 수 있듯이 60분간의 경화조건에서 질소 중 경화 시료(2.039 W/m·K)는 대기 중 경화 시료(1.359 W/m·K)에 비해 확연히 우수한 열전도도 값을 나타내었다. 요컨대 질소 중에서 60분간 경화시킨 Ag 코팅 Cu 플레이크 함유 페이스트는 순수 Ag 플레이크가 함유된 페이스트가 나타내는 열전도도(150°C에서 100분 경화 시 2.4~2.9 W/m·K¹⁶⁾)에 근접하는 열특성을 나타내었다.

Fig. 6은 실리콘 웨이퍼 위에 스크린 인쇄 후 경화조건에 따른 Ag 코팅 Cu 플레이크 함유 페이스트의 경화 후 비저항 값 변화를 나타낸다. 대기 중에서 경화시킨 시편의 경우 경화시간이 30분에서 60분으로 증가됨에 따라 비저항 값이 더욱 증가하는 경향이 관찰되었는데, 이는 대기 중 경화시간이 증가함에 따라 Ag 코팅 Cu 플레이크들의 표면 산화가 더욱 증가하기 때문으로 해석되었다. 즉, 경화시간의 증가는 에폭시 포물레이션의 경화도를 높

**Fig. 5.** Thermal conductivity of conductive paste containing the Ag-coated Cu flakes cured at 150°C with different curing times and atmospheres.**Fig. 6.** Electrical resistivity of conductive paste containing the Ag-coated Cu flakes cured at 150°C with different curing times and atmospheres.

이고 금속 필러간 접촉부에서 향상된 소결 특성을 나타낼 수는 있으나, 유일한 열전달 경로인 도전 필러들간 연결 통로의 마디마디마다 Cu 산화층을 더욱 두껍게 생성시키므로 경화 페이스트의 전기전도도 감소, 즉 비저항값 증가가 더욱 지배적으로 관찰될 수 있다. 열전도도 특성의 경우 도전 필러들간 연결 통로만이 유일한 열전도 경로가 아닐뿐더러 생성된 Cu 산화층 역시 완전한 단열체가 아니므로 플레이크 표면 산화의 영향이 상대적으로 적을 수 있으나, 전기전도도 특성의 경우 도전 필러들간 연결 통로가 유일한 전기전도의 경로이고 Cu 산화층은 상온에서 전기적 절연체에 근접¹⁷⁾하므로 플레이크 표면 산화의 영향을 직접적으로 받는 것으로 해석되었다.

이러한 고찰은 Fig. 6에 제시된 질소 분위기 중 60분간 경화시킨 시편의 비저항 결과로부터 다시 한번 증빙될 수 있는데, 이 시편에서는 $7.59 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 값이 측정되어 대기 중 60분간 경화시킨 시편과는 전혀 다른 우수한 비저항 값을 나타내었다. 즉, Ag 코팅 Cu 플레이크를 함유한 페이스트를 질소 중에서 소결하는 경우는 순수 Ag 플레이크를 함유하는 고전도성 페이스트를 대기 중에서 경화시키는 경우와 거의 유사한 수준¹⁸⁾의 비저항 값을 나타내므로 Ag 코팅 Cu 플레이크를 산화시키지 않으면서 경화시킨다면 기존 소재와 유사한 전기전도도 특성을 가지면서도 가격 경쟁력이 월등한 도전 패턴을 얻을 수 있음을 검증할 수 있었다.

4. 결 론

사용된 Ag 코팅 Cu 플레이크 표면에서는 다수의 불규칙한 홀들이 관찰되었는데, 이러한 부분은 Ag로 코팅되어 있지만 그 두께는 다른 부분들에 비해 상대적으로 얇은 것으로 파악되어 대기 중 가열 시 일차적인 산화 발생 부분으로 고려될 수 있었다. Ag 코팅 Cu 플레이크를 150°C까지 가열하여 유지한 경우 과도한 산화는 관찰되지 않았으나, 미미한 무게 증가는 확연히 관찰되어 Ag 코팅 Cu 플레이크에서 다소의 산화는 발생한 것으로 분석되었다. 경화조건에 따른 Ag 코팅 Cu 플레이크를 함유 페이스트의 경화 후 열전도도 계산 결과 대기 중에서 경화시킨 시편의 경우 경화시간이 30분에서 60분으로 증가됨에 따라 열전도도가 증가하는 경향이 관찰되었고, 60분의 동일한 경화시간 조건에서는 질소 중 경화 시편이 대기 중 경화 시편보다 향상된 열전도도 값을 나타내었다. 그 결과 질소 중에서 60분간 경화시킨 Ag 코팅 Cu 플레이크 페이스트는 순수 Ag 플레이크가 함유된 페이스트가 나타내는 열전도도에 근접하는 열특성을 나타내었다. 한편 경화 후 비저항 값 측정 결과 대기 중에서 경화시킨 시편의 경우 경화시간이 30분에서 60분으로 증가됨에 따라 비저항 값이 더욱 증가하는 열화 경향이 관찰되었으나, 60분의 동일한 경화시간 조건에서 질소 중 경화 시편은 대기 중 경화 시편에 비할 수 없을 만큼 개선된 비저항 값을

나타내었다. 즉, 대기 중 경화시간의 증가는 유일한 전기전도 경로인 도전 필러들간 연결 통로의 마디마디마다 전기적 절연체에 가까운 Cu 산화층의 생성 및 성장을 더욱 가속시키므로 경화 페이스트의 비저항값 증가에 강력한 영향력을 나타내었다. 요컨대 질소 분위기 중 60분간 경화시킨 Ag 코팅 Cu 플레이크 함유 페이스트는 $7.59 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 매우 우수한 비저항 값을 나타내어 순수 Ag 플레이크 함유 고전도성 페이스트 대비 유사한 전기전도도 특성을 가지면서도 가격 경쟁력이 월등한 도전 패턴을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원(2014-0487)으로 수행되었습니다.

References

1. H.-H. Lee, K.-S. Chou and Z.-W. Shih, "Effect of Nano-sized Silver Particles on the Resistivity of Polymeric Conductive Adhesives", *Int. J. Adhes. Adhes.*, 73, 78 (2012).
2. D.-H. Kim, S. Yoo, C.-W. Lee and T.-Y. Lee, "Temperature Measurement and Contact Resistance of Au Stud Bump Bonding and Ag Paste Bonding with Thermal Heater Device", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 17(2), 55 (2010).
3. Z. Zhang and G.-Q. Lu, "Pressure-assisted Low-temperature Sintering of Silver Paste as an Alternative Die-attach Solution to Solder Reflow", *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, 25(4), 279 (2002).
4. A. Yabuki and N. Arrifin, "Electrical Conductivity of Copper Nanoparticle Thin Films Annealed at Low Temperature", *This Solid Films*, 518, 7033 (2010).
5. M. Joo, B. Lee, S. Jeong and M. Lee, "Laser Sintering of Cu Paste Film Printed on Polyimide Substrate", *Appl. Sur. Sci.*, 258, 521 (2011).
6. H. T. Hai, J. G. Ahn, D. J. Kim, J. R. Lee, H. S. Chung and C. O. Kim, "Developing Process for Coating Copper Particles with Silver by Electroless Plating Method", *Suf. Coat. Technol.*, 201, 3788 (2006).
7. J. H. Kim, Y. H. Cho and J.-H. Lee, "Fabrication of a Ultrathin Ag Film on a Thin Cu Film by Low-Temperature Immersion Plating in an Glycol-Based Solution", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 21(2), 79 (2014).
8. Y. Peng, C. Yang, K. Chen, S. R. Popuri, C. Lee and B. Tang, "Study on Synthesis of Ultrafine Cu-Ag Core-Shell Powders with High Electrical Conductivity", 263, 38 (2012).
9. A. Muzikansky, P. Nanikashvili, J. Grinblat and D. Zitoun, "Ag Dewetting in Cu@Ag Monodisperse Core-Shell Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, 117, 3093 (2013).
10. H. T. Hai, H. Takamura and J. Koike, "Oxidation Behavior of Cu-Ag Core-Shell Particles for solar Cell Applications", 564, 71 (2013).
11. S.-S. Chee and J.-H. Lee, "Preparation and Oxidation Behavior of Ag-Coated Cu Nanoparticles Less Than 20 nm in Size", *J. Mater. Chem. C*, 2, 5372 (2014).
12. J. H. Kim and J.-H. Lee, "Effects of Pretreatment and Ag

- Coating Processes Conditions on the Properties of Ag-Coated Cu Flakes, *Kor. J. Mater. Res.*, 24(11), 617 (2014).
13. X. Bao, M. Muhler, T. Schedel-Niedrig and R. Schlögl, "Interaction of Oxygen with Silver at High Temperature and Atmospheric Pressure: A Spectroscopic and Structural Analysis of a Strongly Bound Surface Species", *Phys. Rev. B*, 54(3), 2249 (1996).
 14. R. Zhang, W. Lin, K. Lawrence and C. P. Wong, "Highly Reliable, Low Cost, Isotropically Conductive Adhesives Filled with Ag-coated Cu Flakes for Electronic Packaging Applications", *Int. J. Adhes. Adhes.*, 30(6), 403 (2010).
 15. M. Inoue, H. Muta, T. Maekawa, S. Yamanaka and K. Suganuma, "Temperature Dependence of Electrical and Thermal Conductivities of an Epoxy-based Isotropic Conductive Adhesive", *J. Electron. Mater.*, 37(4), 462 (2008).
 16. M. Inoue, H. Muta, T. Maekawa, S. Yamanaka and K. Suganuma, "Thermal Conductivity of Isotropic Conductive Adhesives Composed of an Epoxy-based Binder", *Proc. High Density Microsystem Design and Packaging and Component Failure Analysis (HDP'06) Conference, Shanghai, 236, IEEE (2006).*
 17. S. Ishizuka, S. Kato, T. Maruyama and K. Akimoto, "Nitrogen Doping into Cu₂O Thin Films Deposited by Reactive Radio-frequency Magnetron Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, 2765 (2001).
 18. C.-A. Lu, P. Lin, H.-C. Lin and S.-F. Wang, "Effect of Metallo-Organic Decomposition Agents on Thermal Decomposition and Electrical Conductivity of Low-Temperature-Curing Silver Paste", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 6987 (2006).