

## 잉크젯 프린팅된 Cu 박막의 응력해소를 통한 전기적 특성 개선

이설민<sup>1,†</sup> · 주영창<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Applied Materials, Germany

<sup>2</sup>서울대학교 재료공학부

### The Improvement of Electrical Characteristics of Inkjet-printed Cu films with Stress Relaxation during Thermal Treatment

Seol-Min Yi<sup>1,†</sup> and Young-Chang Joo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of applied materials, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Daehakdong, Seoul 151-744, Korea

(2014년 12월 1일 접수: 2014년 12월 12일 수정: 2014년 12월 16일 게재확정)

**초 록:** 미래형 유연소자 개발 시 비용감소 및 공정적합성 개선을 위해 동박을 잉크젯 프린팅법을 이용해 공중합체 유연기판 상 형성하고, 전기적 특성에 열처리 분위기가 미치는 영향을 확인하기 위해 3 종류의 환원분위기에서 열처리를 진행하여 보았다. 그 결과 200도의 낮은 온도에서 환원 특성이 뛰어난 포름산 분위기에서 전도체 수준의 비저항을 얻을 수 있었으나, 열처리 시 발생하는 응력으로 인해 발생된 표면균열에 기인해 그 값이 기존 동박에 비해 매우 높았다. 이에 비정질재료에서 응용되는 응력해소법을 응용하여 표면균열을 억제한 결과 230도 열처리 시 기존 열처리 방법에서는 7.4  $\mu\Omega\text{cm}$ 의 비저항을 보이거나, 응력해소를 통한 표면 균열이 억제된 시편에서는 3.4  $\mu\Omega\text{cm}$ 의 비저항 값을 얻을 수 있었다. 특히 등온열처리에 의한 응력해소 효과를 확인하기 위해 동일 온도에서 등온시간 없이 열처리를 진행한 결과, 표면균열이 억제되지 못함을 확인할 수 있었다.

**Abstract:** Using flexible bismaleimide-triazine co-polymer as a substrate, inkjet-printed Cu films were also investigated for low-cost and process feasibility of flexible electronics. After annealing at 200°C for 1 h under various reducing ambient, surface color was changed to red and electrical resistivity was decreased to the level of conductor under formic acid ambient. However, its resistivity was much higher than conventional copper films due to surface crack. In order to reduce the residual film stress after annealing, additional isothermal treatment was inserted before annealing the stress relaxation applied in processes of amorphous materials. As a result, no surface crack was observed and electrical resistivity of 3.4  $\mu\Omega\text{cm}$  was measured after annealing at 230°C with stress relaxation while electrical resistivity of 7.4  $\mu\Omega\text{cm}$  was observed after normal annealing without relaxation. The effect of stress relaxation was also confirmed by observing surface crack after decreasing the relaxation time to 0 min.

**Keywords:** inkjet printing, Cu, electrical property, stress relaxation

## 1. 서 론

잉크젯 프린팅 기술은 기존의 패터닝 방식에 비해 단순한 과정 및 설비를 통해 저비용으로 대량 생산이 가능하다는 이유로 각광을 받아왔다.<sup>1)</sup> 특히 잉크로 제조가 가능한 금속<sup>2-5)</sup>, 세라믹<sup>6)</sup>, 폴리머<sup>7-10)</sup> 등 다양한 재료를 다양한 기판에 패터닝 가능하다는 점은 잉크젯 프린팅 기술이 가지는 큰 장점이다. 하지만 금속 잉크로 그 범위를 한

정하여 보더라도 아직까지 일반적으로 잉크젯 프린팅에 응용되는 재료는 Ag, Au와 같은 귀금속(noble metal) 재료가 일반적이다. 이는 잉크젯 프린팅의 특성 상 잉크에 첨가되는 금속 나노입자(nanoparticle)의 특성 및 유기물의 분해(decomposition)와 관련이 있기 때문인데, 일반적으로 대상 재료의 입자를 형성하는 과정에서 나노입자의 높은 반응성으로 인해 산화가 쉽고, 또한 잉크를 제조하더라도 입자간 응집(agglomeration)이 쉽게 일어나게 된

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: seol-min.yi@kit.edu

© 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.

다. 이를 막기 위해 금속 잉크에는 용매 및 protective shell 등의 기능을 가지는 다양한 유기물이 첨가되는데 프린팅 이후에 해당 재료가 요구되는 특성을 만족하기 위해서는 첨가제의 제거가 필요하다. 이를 가장 손쉽게 할 수 있는 방법이 열처리(anneal)이지만 Ag, Au를 제외한 일반적인 금속은 고온 열처리 시 산화의 문제가 있고, 이를 막기 위해 진공에서 열처리를 하게 되면 유기물의 분해가 제한되어 박막 내에 불순물로 남게 될 뿐만 아니라 잔류 유기물이 미세구조 성장을 억제하는 문제가 있다.

한편 Cu는 낮은 비저항, 낮은 비용 등으로 인해 마이크로 전자부품에서 전도체로서 폭넓게 사용되어 왔으나 앞서 언급한 산화문제로 인해 잉크젯 프린팅에서는 그 사용이 쉽지 않았다. 그러나 Cu가 기존에 가지고 있는 장점 외에도 Ag 대비 뛰어난 electrochemical migration 특성을 가지므로<sup>11)</sup> 잉크젯 프린팅의 주 응용처 중 하나인 printed electronics에서 사용 가능한 printed circuit board (PCB)나 플러머 기판에 적용이 유리하다. 이에 따라 Cu를 이용한 잉크 합성에서 잉크젯 프린팅까지 연구 결과가 보고되어 왔으나, 그 결과가 한계적이었다.<sup>12-16)</sup> 본 연구에서는 이를 극복하기 위해 다양한 환원 분위기에서 열처리 공정을 진행하고, 열처리 공정에 따른 미세구조 관찰을 통해 전기적 특성을 이해하고자 하였다. 또한 열처리 공정 시 발생하는 부피변화에 따른 표면 crack 문제를 개선함으로써 전기적 특성을 향상시키고자 하였다.

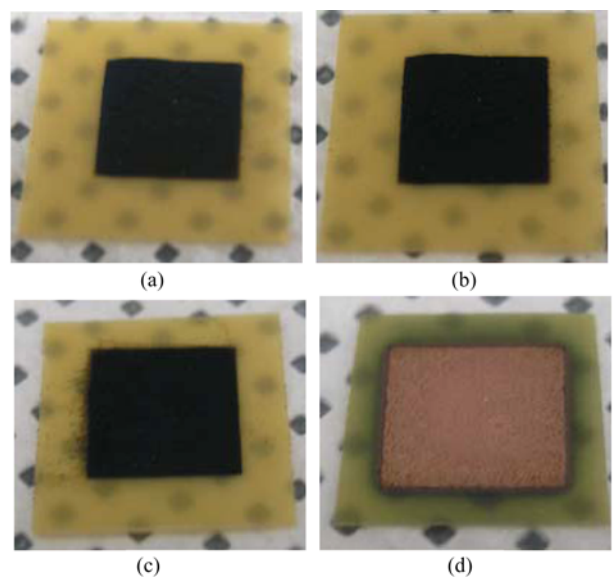
## 2. 실험 방법

잉크젯 프린팅용 Cu 나노입자 잉크는 화학적 환원 및 고온 첨가법을 응용한 공정을 통해 제조되었다.<sup>17)</sup> 잉크 내 Cu 나노입자의 평균 크기는 10 nm 였으며, 그 농도는 45wt%로 고정하였다. 이를 상용 잉크젯 프린터(Dimatix DMP-2800)를 이용하여 박막을 형성하였다. 프린팅 중 기판의 온도는 공정 중 산화를 최소화 하기 위해 50°C로 진행하였다. 기판은 80  $\mu\text{m}$  두께의 bismaleim-bism-triazine (BT)을 이용하였으며, 시편은 2.6  $\mu\text{m}$  두께의 7 mm $\times$ 7 mm 크기 정사각형 모양으로 프린팅하였다. 프린팅된 박막의 두께는 잉크젯 박막의 특성 상 직접 접촉식 방법으로 단차를 측정하기 어려우므로, 열처리가 끝난 뒤 집속이온빔(focused ion beam)법을 통해 단면을 관찰하여 확인하였다. 박막 프린팅 후에는 잉크에 첨가된 유기물들의 분해 및 고온에서 Cu 산화물의 환원을 위해 환원 분위기에서 200°C, 1 시간 동안 열처리를 하였다. 환원분위기로는 CO<sup>18)</sup>, forming gas<sup>19)</sup> ( $\text{N}_2:\text{H}_2 = 8:2$ ), 포름산<sup>20)</sup> (formic acid) 등을 이용하였다. 이후 열처리 조건이 미세구조에 미치는 영향을 비교하기 위해 포름산 분위기에서 150°C에서 230°C의 온도 및 10분, 30분의 시간 동안 등온열처리하였으며, 이 때 승온속도는 분당 3도로 하였다. 포름산의 유량은 분당 1.5 l로 제어하였으며, 일정한 열처리 조건을 유지하기 위해 hot plate 위에서 중탕법을 이용하였다. 열

처리가 끝난 뒤 미세구조를 전계방출 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 이용하여 관찰하였으며, 전기적 비저항은 4점 탐침(4-point probe)을 이용하여 면저항을 측정한 뒤 박막의 두께와 수정지수(correction factor)를 곱하여 계산하였다. 열처리 후 박막 내부에 잔류하는 유기첨가제의 양은 2차이온 질량분석기 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)를 통해 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Cu와 Cu 산화물은 고유의 색을 가지고 있으므로 육안 관찰(macroscopic observation)만으로도 Cu 박막의 상태를 쉽게 예측할 수 있다. Fig. 1은 각 열처리 분위기에서 200°C, 1 시간 동안 열처리를 진행한 후 관찰한 박막의 표면이다. Fig. 1(a)에서와 같이 열처리 전 Cu 박막은 푸른색의 CuO와 검은색의 Cu<sub>2</sub>O로 인해 검은색에 가까운 빛을 띄고 있음을 확인할 수 있다. 이 박막은 Fig. 1(b), (c)에서와 같이 forming gas와 CO 분위기에서 환원이 충분히 이루어지지 못해 산화물 상태로 남게 되어 색의 변화가 나타나지 않았다. 반면에 포름산 분위기에서의 열처리를 통해 환원이 이루어진 Cu 박막은 Fig. 1(d)와 같이 색의 변화가 관찰되었다. 이러한 결과는 전기비저항 값의 비교에서도 동일하게 확인할 수 있었다. Fig. 1에서 열처리 전과 forming gas 및 CO 분위기에서 열처리된 검은색 계통의 박막들이 100  $\Omega\text{cm}$  이상의 높은 비저항을 나타내는 반면 포름산 분위기에서 열처리된 박막의 비저항은 8.9  $\mu\Omega\text{cm}$ 으로 전도체 수준의 값을 나타내었다. 하지만 이 값은 기존 진공증착법을 이용해 만들어지는 Cu 박



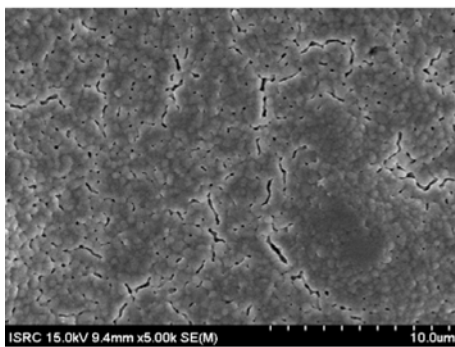
**Fig. 1.** Macroscopic image of inkjet-printed Cu films (a) as printed and after annealing at 200°C for 1 h under various ambient: (b) forming gas ( $\text{N}_2:\text{H}_2 = 8:2$ ), (c) CO gas, and (d) formic acid (with  $\text{N}_2$  carrying gas).

**Table 1.** Atomic concentration of residuals in inkjet-printed Cu films as annealing temperature by SIMS

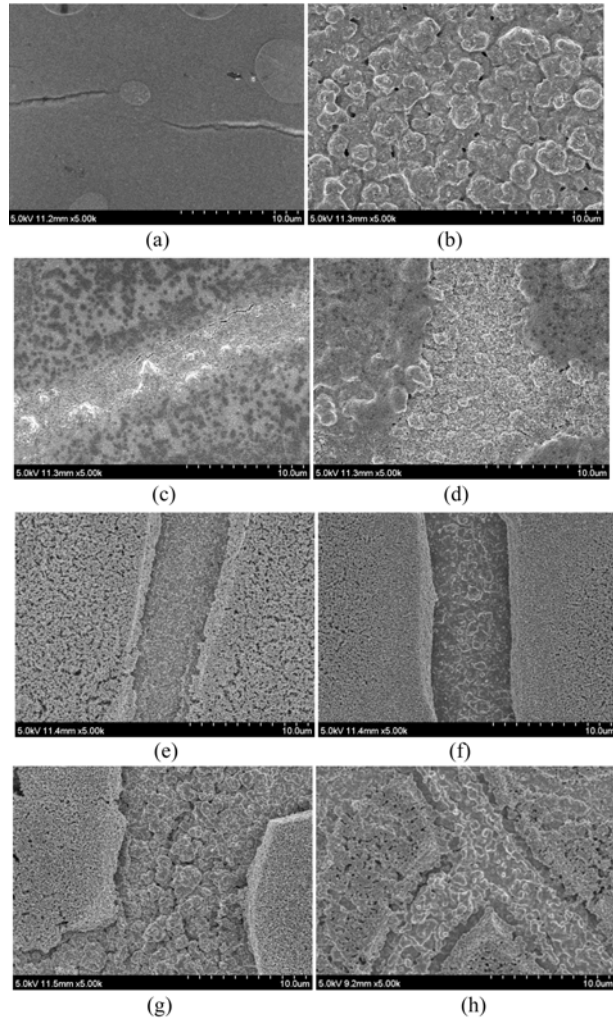
Annealing Temp. (°C)	H (%)	O (%)	C (%)
100	4.2	0.15	26.2
200	2.4	0.02	0.69

막에 비해 매우 높은 값이다. 해당 박막에 대해 SIMS를 통한 조성 분석을 실시한 결과 Table 1에서와 같이 1% 미만의 탄소가 발견이 되었는데, 이는 유기첨가제가 분해되기에 불충분한 100°C에서 열처리된 시편이 26.2%의 탄소함유량을 나타내는 점을 고려하면 유기물이 충분히 분해되어 이에 따른 비저항의 증가를 불러오지는 않았다고 판단된다. 또한 1% 미만의 잔존 유기물이 박막의 미세구조 성장을 방해해 높은 비저항을 가질 수 있는 가능성에 대해서도 Fig. 2의 표면 미세구조 확인 결과 245 nm의 grain size를 나타내 coarsening이 충분히 일어난 것으로 보여 맞지 않아 보인다. 하지만 표면 morphology 관찰 시 주목할 만한 점이 박막 표면에 많은 crack이 발견되었다는 것이다. 이러한 crack은 나노입자들의 coarsening에 의해 형성되는 박막에서 나노 입자간의 necking으로 conduction path가 형성되는 것을 방해하여 전기비저항을 증가 시킨 것으로 판단된다.

200°C의 동일 온도에서 가장 뛰어난 특성을 보인 포름산 분위기에 대해 열처리 온도와 시간을변화 시켜 보았다. 그 결과 150°C에서는 환원이 충분히 일어나지 않고 높은 비저항을 타내었으나, 175°C 이상의 열처리 온도에서 10분 이상 anneal 시 모든 박막에서 색 변화 및 비저항 감소가 관찰되었다. 하지만 환원이 일어난 박막 모두에서 표면 crack이 발견되었다(Fig. 3). 이는 기존에 보고된 바와 같이 잉크 내부에 포함된 큰 부피의 첨가물이 물리적/화학적 반응을 통해 박막 외부로 벗어나며 생기는 volume shrinkage에 의한 growth stress가 기존의 thermal stress에 더해지는 것이 그 원인이다.<sup>5, 21)</sup> 또한 충분한 열처리를 통해 나노입자 간 coarsening이 제대로 이루어지지 않은 경우 금속 박막의 강도가 기존 박막에 비해 상대적으로 취약하여<sup>22)</sup> 이러한 stress에 의한 파괴에 더욱 취약하다. 먼



**Fig. 2.** The surface morphology of inkjet-printed Cu films after anneal at 200°C for 60 min under formic acid ambient.



**Fig. 3.** FE-SEM images of inkjet-printed Cu films annealed (a) at 150°C for 10 min (b) at 150°C for 30 min, (c) at 175°C for 10 min, (d) at 175°C for 30 min, (e) at 200°C for 10 min, (f) at 200°C for 30 min, (g) at 230°C for 10 min, and (h) at 230°C for 30 min under formic acid (with N<sub>2</sub> carrying gas).

저 온도변화 시 발생하는 thermal stress의 경우, 다음 식과 같이 기판과 박막간의 열팽창 계수 차이에 비례한다.

$$\sigma = M\Delta\alpha\Delta T$$

여기서 M은 박막의 biaxial modulus, a는 기판과 박막간의 열팽창계수 차이, T는 온도이다. 본 실험에 사용된 Cu/BT 박막과 기존 연구결과<sup>21)</sup> 가장 많이 보고되는 잉크젯 박막인 Ag/polyimide (PI) 박막을 해당 관점에서 비교해 보았다. 먼저, biaxial modulus의 경우 Cu는 121 MPa, Ag는 167 MPa로 Cu가 더 작고, 열팽창계수 차이 또한 Cu/BT가 5 ppm/K인 반면에 Ag/PI는 17 ppm/K로 Cu가 작아 thermal stress 측면에서는 Cu/BT가 Ag/Si 대비 유리하다. 따라서 Cu/BT 박막에서 crack이 발견되는 것은 Ag/Si 박막 대비 growth stress가 크거나 인장강도가 약하기 때문으로 판단된다. 특히 앞서 언급한 바와 같이, 유기물의 분

해 및 환원이 일어났다 하더라도 입자간 충분한 coarsening 이 일어나지 못했다면 비록 벌크에서 항복강도가 Ag 보다 더 큰 Cu라 하더라도 낮은 응력에서 파괴가 일어날 수 있으므로, 이에 대해서는 향후 추가실험을 통해 확인할 예정이다.

금속 잉크의 성분을 변화시킴으로써 growth stress를 감소하거나 coarsening을 도와 박막의 강도를 증가시키는 방법을 제외하면, crack을 방지하기 위해서 다른 방법으로 박막 자체의 강도를 증가시키거나 박막에 인가되는 stress를 감소시켜야 한다. 본 연구에서는 잉크젯 프린팅된 박막 특성을 이용하여 박막에 인가되는 stress를 감소시키는 방법을 통해 crack을 방지하고자 하였다. 잉크젯 프린팅된 박막은 프린팅 직후 용매의 증발 전에는 잔류 응력이 거의 존재하지 않는다.<sup>5)</sup> 앞서 언급한 바와 같이 잉크젯 프린팅된 박막은 첨가된 유기물들이 반응하면서 금속 나노입자 간의 interaction이 발생하고, 이는 박막 내부 tensile stress의 증가로 이어진다. 그리고 금속 나노입자를 감싸고 있는 유기물이 분해되어 나노입자간의 접촉이 일어나는 coarsening이 발생하기 전이나 coarsening이 발생하더라도 충분한 접촉면적을 확보하기 전에는 나노입자 간의 bonding strength가 약하다. 이에 bonding strength가 결정재료에 비해 낮은 비정질에서 관찰되는 viscous flow 특성을<sup>23, 24)</sup> 응용하여 growth stress와 thermal stress를 해소할 수 있을 것으로 기대하였다. 이 때 해소되는 응력은 다음과 같이 표현된다.<sup>25)</sup>

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Et}{\eta}\right)$$

여기서  $\sigma$ 는 시간  $t$ 에 의해 해소된 응력,  $\sigma_0$ 는 박막의 잔류응력,  $E$ 는 탄성계수,  $\eta$ 는 viscosity이다. 응력해소를 위한 등온열처리 온도가 증가하면 유기물의 감소에 따라 박막의 viscosity가 증가할 것으로 판단되며, 이에 따라 등온열처리를 통해 해소할 수 있는 응력이 감소한다. 하지만 앞서 설명한 것과 같이 박막 내 유기물의 감소에 따라 발생하는 growth stress 및 온도차이에 따른 thermal stress 모두 증가하여<sup>5)</sup> 동시에 해소되어야 할 박막 내 잔류응력 ( $\sigma_0$ )도 함께 증가한다. 즉, 열처리 온도가 너무 낮다면 응력해소는 용이하나 해소할 응력이 작고, 반대로 온도가 너무 높으면 해소할 응력은 크나 해소할 수 있는 응력에 한계가 있다. 이를 고려하여 유기물의 분해로 인한 질량 감소가 시작되는 75°C에서<sup>17, 21, 26)</sup> 15분간 등온 공정을 열처리 공정에 추가한 뒤, 환원이 확인된 175, 200, 230°C에서 열처리를 진행하였다. 또한 식에서와 같이 이러한 응력해소는 등온 구간에서 지속 시간  $t$ 의 함수로 나타나므로, 응력해소 효과를 확인하기 위해 동일한 온도에서 등온시간 없는( $t=0$ ) 열처리를 진행하여 비교하고자 하였다. 각 열처리 공정에 대한 모식도를 Fig. 4에 나타내었다.

먼저 응력해소 공정 추가 후 각 열처리 온도에 따른 박막의 표면 모습을 확인해 보면(Fig. 5), 새로운 공정에 따

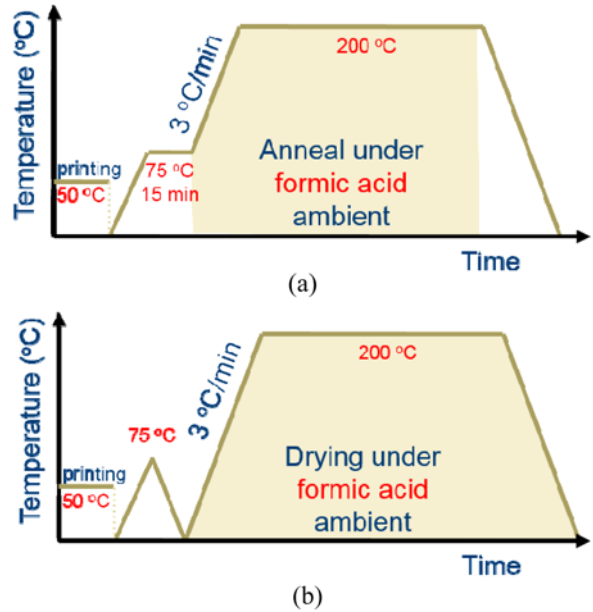


Fig. 4. Schematic of modified heating mode (a) with stress relaxation and (b) without stress relaxation as experiments were conducted. Reducing ambient was injected during the time indicated by gray area.

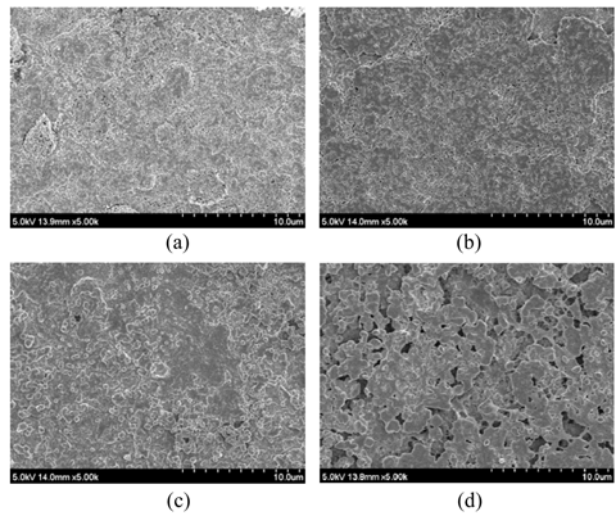


Fig. 5. Surface morphology of inkjet-printed Cu film annealed at (a) 150°C, (b) 175°C, (c) 200°C, and (d) 230°C for 10 min under formic acid after thermal treatment at 75°C for 15 min under air.

라 표면 crack이 억제된 것을 확인할 수 있었다. 특히 Fig. 6에서와 같이 환원이 일어난 175°C 이상의 온도에서 열처리 된 박막의 면저항을 기존 박막과 비교해보면 최소 42% 이상의 면저항 감소효과를 확인할 수 있었다. 참고로 230°C에서 10분간 열처리한 Cu 박막의 면저항을 비저항으로 환산해 비교해 보면 기존 박막은 7.4  $\mu\Omega\text{cm}$ , 응력해소가 된 박막은 3.4  $\mu\Omega\text{cm}$ 로 나타났다. 한편, 등온열처리 시간 없이 진행한 시편에서는 기존 열처리 방법과 마찬가지로 표면 crack이 발견되었다(Fig. 7). 이는 앞선 결

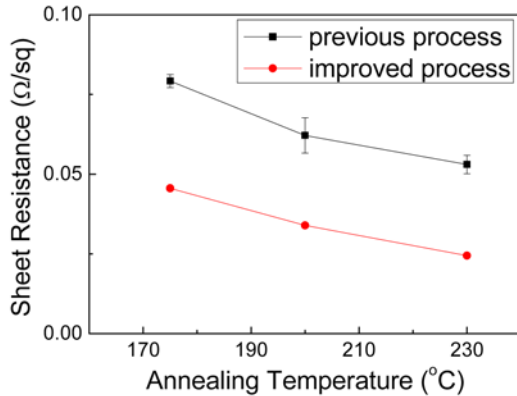


Fig. 6. Sheet resistance of inkjet-printed Cu film annealed under formic acid. Sheet resistance of Cu film annealed after thermal treatment at 75°C for 15 min is indicated by solid circle while that of Cu film annealed without thermal treatment is indicated by solid rectangular.

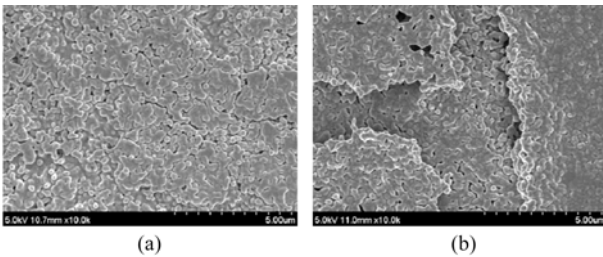


Fig. 7. Surface morphology of inkjet-printed Cu film annealed at 200°C for 10 min after thermal treatment at 75°C for (a) 15 min (with stress relaxation) and (b) 0 min (without stress relaxation).

과에서 175°C 이상의 온도에서 환원이 발견되는 점을 감안하면, 75°C의 추가 열처리 공정에서는 유기물의 분해에 따른 박막 강도 증가 보다는 응력해소에 기인하여 표면 crack의 발생 억제를 도운 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

잉크젯 프린팅된 Cu 박막을 환원분위기인 포름산을 이용하여 열처리한 결과, 175도 이상의 온도에서 Cu 박막을 얻을 수 있었다. 하지만 열처리 중 유기물의 분해에 따른 급격한 부피감소로 박막 표면에 crack이 발생하게 되고 이는 전기적 특성 저하로 이어지게 된다. 따라서 이를 억제하기 위해 잉크젯 프린팅된 박막 고유의 특성을 이용해 응력을 해소하여 줌으로써 기존에 보고된 값보다 낮은 3.4 μΩcm의 비저항 값을 얻을 수 있었다. 특히 응력해소를 확인하기 위해 유사한 공정을 추가하여 비교함으로써 추가된 thermal budget의 효과보다는 등온공정이 효과적임을 확인할 수 있었다.

#### References

1. B. -J. Kim, "Reliability of Metal Electrode for Flexible Electronics", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 20(4), 1 (2013).
2. D. Kim, S. Jeong, B. K. Park and J. Moon, "Direct Writing of Silver Conductive Patterns: Improvement of Film Morphology and Conductance by Controlling Solvent Compositions", *App. Phys. Lett.*, 89(26), 264101 (2006).
3. D. Huang, F. Liao, S. Moles, D. Redinger and V. Subramanian, "Plastic-compatible Low Resistance Printable Gold Nanoparticle Conductors for Flexible Electronics", *J. Electrochem. Soc.*, 150(7), G412 (2003).
4. J. Perelaer, B. -J. de Gans and U. S. Schubert, "Ink-jet Printing and Microwave Sintering of Conductive Silver Tracks", *Adv. Mater.*, 18(16), 2101 (2006).
5. J. R. Greer and R. A. Street, "Mechanical Characterization of Solution-derived Nanoparticle Silver Ink Thin Films", *J. Appl. Phys.*, 101(10), 103529 (2007).
6. P. F. Blazdell, J. R. G. Evans, M. J. Edirisinghe, P. Shaw and M. J. Binstead, "The Computer Aided Manufacture of Ceramics Using Multilayer Jet Printing", *J. Mater. Sci. Lett.*, 14(22), 1562 (1995).
7. D. Pede, G. Serra and D. De Rossi, "Microfabrication of Conducting Polymer Devices by Ink-jet Stereolithography", *Mater. Sci. Eng: C.*, 5(3), 289 (1998).
8. H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu and E. P. Woo, "High-resolution Inkjet Printing of All-polymer Transistor Circuits", *Science*, 290(5499), 2123 (2000).
9. S. Magdassi and M. B. Moshe, "Patterning of Organic Nanoparticles by Ink-jet Printing of Microemulsions", *Langmuir*, 19(3), 939 (2003).
10. B. J. de Gans, P. C. Duineveld and U. S. Schubert, "Inkjet Printing of Polymers: State of The Art and Future Developments", *Adv. Mater.*, 16(3), 203 (2004).
11. G. Harsanyi and G. Inzelt, "Comparing Migratory Resistive Short Formation Abilities of Conductor Systems Applied in Advanced Interconnection SYSTEMS", *Microelectron. Reliab.*, 41(2), 229 (2001).
12. X. -F. Tang, Z. -G. Yang and W. -J. Wang, "A Simple Way of Preparing High-concentration and High-purity Nano Copper Colloid for Collective Ink in Inkjet Printing Technology", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 360(2), 99 (2010).
13. B. K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim and J. S. Kim, "Synthesis and Size Control of Monodisperse Copper Nanoparticles by Polyol Method", *J. Colloid and Interface Sci.*, 311(2), 417 (2007).
14. B. Lee, Y. kim, S. Yang, I. Jeong and J. Moon, "A Low-Cure-temperature Copper Nano Ink for Highly Conductive Printed Electrodes", *Current Appl. Phys.*, 9(2), e157 (2009).
15. B. K. Park, D. Kim, S. Jeong, J. Moon and J. S. Kim, "Direct Writing of Copper Conductive Patterns by Ink-jet Printing", *Thin Solid Films*, 515(19), 7706 (2007).
16. K. S. Kim, J. M. Koo, J. W. Joung, B. S. Kim and S. B. Jung, "Electrical Characteristics of Copper Circuit using Inkjet Printing", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 17(3), 43 (2010).
17. Y. Lee, J. Choi, K. J. Lee, N. E. Scott and D. Kim, "Large-

- scale Synthesis of Copper Nanoparticles by Chemically Controlled Reduction for Applications of Inkjet-printed Electronics”, *Nanotechnology*, 19(41), 415604 (2008).
18. K. Nagase, Y. Zheng, Y. Kodama and J. Kakuta, “Dynamic Study of The Oxidation State of Copper in The Course of Carbon Monoxide Oxidation over Powdered CuO and Cu<sub>2</sub>O”, *J. Catal.*, 187(1), 123 (1999).
  19. A. Agrawal, V. Kumar, B. D. Pandey and K. K. Sahu, “A Comprehensive Review on The Hydro Metallurgical Process for The Production of Nickel and Copper Powders by Hydrogen Reduction”, *Mater. Res. Bull.*, 41(4), 879 (2006).
  20. P. J. Soininen, K. -E. Elers, V. Saanila, S. Kaipio, T. Sajavaara and S. Haukka, “Reduction of Copper Oxide Film to Elemental Copper”, *J. Electrochem. Soc.*, 152(2), G122 (2005).
  21. J. -K. Jung, S. -H. Choi, I. Kim, H. C. Jung, J. Joung and Y. -C. Joo, “Characteristics of Mcrostructure and Electrical Resistivity of Inkjet-printed Nanoparticle Silver Films Annealed under Ambient Air”, *Phil. Mag.*, 88(3), 339 (2008).
  22. G. Grimvall, J. Kubat and M. Rigdahl, “A Theory of Stress Relaxation”, *Mater. Sci. Eng.*, 27(1), 45 (1977).
  23. I. -M. Park, J. -K. Jung, S. -O. Ryu, K. -J. Choi, B. -G. Yu, Y. -B. Park, S. -M. Han and Y. -C. Joo, “Thermomechanical Properties and Mechanical Stresses of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Films in Phase-change Random Access Memory”, *Thin Solid Films*, 517(2), 848 (2008).
  24. A. Witvrouw and F. Spaepen, “Viscosity and Elastic Constants of Amorphous Si and Ge”, *J. Appl. Phys.*, 74(12), 7154 (1993).
  25. S. -M. Yi, J. -H. Lee, N. -R. Kim, S. Oh, S. Jang, D. Kim, J. Joung and Y. -C. Joo, “Improvement of Electrical and Mechanical Properties of Ag Nanoparticulate Films by Controlling the Oxygen Pressure”, *J. Electrochem. Soc.*, 157(12), K254 (2010).