

헵틸알콜 기반의 Cu계 나노입자 합성에서 온도 및 올레일아민 첨가량의 효과

지상수 · 이종현[†]

서울과학기술대학교 신소재공학과

Effects of Synthetic Temperature and Amount of Oleylamine in Synthesis of Cu-Based Nanoparticles Using Heptyl Alcohol Solvent

Sang-Soo Chee and Jong-Hyun Lee[†]

Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 139-743, Korea

(2014년 9월 18일 접수: 2014년 9월 25일 수정: 2014년 9월 29일 게재확정)

초 록: 헵틸알콜 기반의 화학적 합성법으로 나노급 Cu 입자의 제조를 실시해 보았으며, 합성 공정의 주요 공정변수인 합성 온도 및 올레일아민의 첨가량에 따른 생성 나노입자의 종류 및 형상 변화에 대해 논의하였다. 합성 온도 및 올레일아민 첨가량에 따라 생성 나노 입자의 종류 및 형상은 크게 변화하였다. 160°C의 합성 온도 조건에서는 불완전한 환원 반응의 영향으로 올레일아민 첨가량에 관계없이 육면체 형태의 Cu₂O 상만이 합성되었고, 올레일아민 첨가량이 증가할수록 Cu₂O 입자들의 평균 크기는 감소하였다. 그러나 170°C의 온도에서 합성을 실시한 경우에는 불규칙한 구형 및 땅콩형 나노 입자들이 관찰되었다. 또한 올레일아민 첨가량이 증가할수록 입자들의 평균 크기는 지속적으로 서서히 감소하는 경향을 나타내었으며, 이때 생성 물질도 Cu₂O인 경우로부터 순수 Cu 상태로 변화되면서 합성되는 결과가 관찰되었다.

Abstract: With synthesis temperature and adding amount of oleylamine, nanometer-sized Cu particles were fabricated by heptyl alcohol-based chemical synthesis. The synthetic temperature and amount of oleylamine changed excessively the shape and phase of synthesized nanoparticles. Only cubic-shaped Cu₂O phase was formed at 160°C regardless of the amount of oleylamine because of imperfect reduction reaction, representing results that the average size of Cu₂O particles decreased with increasing the amount of oleylamine. In the case the synthesis at 170°C, however, nanoparticles of irregular sphere or peanut shapes were synthesized. Moreover, the average size of nanoparticles decreased continuously and gradually with an increase of the amount of oleylamine. According to the size decrease, the synthesized Cu₂O nanoparticles were also transformed into pure Cu nanoparticles.

Keywords: Cu nanoparticle, Cu₂O nanoparticle, heptyl alcohol, oleylamine, synthetic temperature

1. 서 론

Cu는 비철금속 중 대표적 전기적 도전 소재로 우수한 전기전도도와 저렴한 가격을 동시에 확보하고 있어 향후 전자 패키징용 금속으로서 지속적인 사용이 기대되는 소재이다. 단지 Cu는 100°C 초반 이상의 공정 온도에서 쉽게 산화되거나 상온의 대기 중에서도 지속적으로 산화되는 특성이 있어 체적이 작고 표면적이 큰 형태로 존재할 경우 도전 특성이 크게 감소하는 문제점에 봉착할 수 있다.¹⁻⁶⁾ 이에 최근 들어 Cu 입자의 표면을 저가의 고전기 전도도 및 내산화 금속으로 알려진 Ag로 코팅한 Ag 코팅 Cu 분말의 적용 연구가 다양한 Ag 분말 사용 분야에

서 시작되고 있는데,^{2,4,6-12)} 이는 전자 패키징의 인쇄 배선 형성 분야에서도 예외가 아니다. 즉, 유리 기판상 베젤 (bezel)용 및 flexible printed circuit board(FPCB)상 배선 및 전극 형성 등을 위해 사용되던 기존의 Ag 분말 함유 페이스트는 궁극적으로 Ag 코팅된 Cu 분말 함유 페이스트로 전환될 것으로 예측된다. 따라서 페이스트 제조시 점도의 상승을 억제시키면서 페이스트의 전기전도도를 향상시키기 위한 목적이나 인쇄 배선간의 피치(pitch) 미세화 동향에 대응하기 위한 목적 등으로 수백 nm급의 Ag 코팅 Cu 입자의 사용이 현실화될 전망이다. 따라서 수백 nm급의 코어(core) Cu 입자 제조 공정에 대한 연구가 실질적으로 필요한 시기가 도래되고 있다. 아울러 최근 들

[†]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.

어 활발히 개발되고 있는 펄스빔 소결(pulsed light sintering) 공정 역시 수십~수백 nm급의 Cu 입자가 필요한 대표 분야로 떠오르고 있다.¹³⁻¹⁴⁾

이와 같은 상황에 기인하여 수십 nm~sub-micron급 Cu 입자의 적용 기회는 조만간 크게 늘어날 것으로 예상된다. 그러나 이러한 입자의 크기는 전통적인 gas atomization법으로는 구현될 수 없기에 습식 화학적 방법에 대한 고려가 우선적일 수 밖에 없다. 현재까지 습식 화학적 공정으로 Cu 입자를 합성하는 연구 결과는 매우 광범위하게 보고된 바 있으나, 직경 500 nm 이하 나노급 입자의 합성 결과는 많지 않은 편이다.^{3,15)} 따라서 본 연구에서는 헵틸알콜 기반으로 직경 500 nm 이하 나노급 Cu 입자의 제조를 실시해 보았으며, 합성 공정의 주요 공정변수인 합성 온도 및 주요 첨가물질인 올레일아민(oleylamine)의 첨가량에 따른 생성 나노 입자의 종류 및 형상 변화에 대해 논의하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 나노입자 합성

본 합성 연구에서는 Cu 전구체로 질산동[copper nitrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich Co.]을, 용매로 헵틸알콜[heptyl alcohol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$, 99%, Junsei Chemical Co.]을, 캡핑제(capping agent)로 올레일아민($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$, 70%, Aldrich Co.)을, pH 조절제로 수산화나트륨(NaOH , 96%, Samchun Pure Chemical Co.)을 각각 사용하였다.

100 mL의 헵틸알콜에 특정 양의 올레일아민과 0.861 g의 질산동, 그리고 1 g의 수산화나트륨을 완전히 용해시켰다. 이후 이 혼합 용액을 160~170°C로 가열하여 1시간 동안 유지하면서 나노 입자 합성을 실시하였고, 이후 공랭하였다.

2.2. 합성 나노 입자의 분석

합성 직후의 나노 입자의 크기 및 형상과 상을 분석하기 위하여 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM, Tecnai G² F30ST, FEI Company) 관찰을 실시하였다. 이를 위해 합성 직후 나노 입자 함유 용액을 카본이 코팅된 구리(copper) 그리드(grid) 상에 한 방울 떨어뜨린 뒤 강제 건조하여 시편을 준비하였다. 입자 합성이 완료된 용액은 4000 rpm 속도의 원심분리를 실시하고 메탄올을 다시 채워넣는 과정을 2회 실시한 다음, 3회째 원심분리 후에는 상층액을 제거한 다음 진공 오븐에서 상온 건조하였다. 건조 분말의 상태를 확인하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM, Hitachi S-4900, Hitachi Ltd.) 관찰을 실시하였고, 건조 분말의 상분석을 위해 Cu K_α 조사를 통한 30~55° 2θ 범위에서 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD, X'pert PRO-MPD, PANalytical) 분석도 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 합성온도 및 올레일아민 양 변화에 따른 합성 나노 입자의 형상 및 크기 변화를 보여준다. 2.82 g의 올레일아민을 첨가하여 160°C의 온도에서 합성을 실시한 경우(Fig. 1a) 육면체 형태의 각진 나노 입자들이 합성되었고, 그 크기는 수십 nm 크기부터 관찰되었지만, 100 nm가 넘는 조대한 입자들도 다수 관찰되었다. 또한 5.65 g의 올레일아민을 첨가하여 160°C의 온도에서 합성을 실시한 경우(Fig. 1b) 역시 육면체 형태의 각진 나노 입자들이 합성되었으나, 입자들의 평균 크기는 눈에 띄게 감소한 결과가 관찰되었다. 그러나 1.41 g의 올레일아민을 첨가하여 170°C의 온도에서 합성을 실시한 경우(Fig. 1c) 미세하게 각진 표면을 가지는 구형의 나노 입자들이 합성되었으며, 100 nm를 초과하는 수백 nm급의 나노 입자들이 주로 관찰되었다. 이를 통해 합성온도의 변화가 나노 입자의 형태 변화를 유도하였고, 이는 합성 나노 입자의 상변화와 관련될 수 있음을 알 수 있었다. 170°C의 합성 온도 조건에서 올레일아민 첨가량의 증가는 나노 입자의 형태를 보다 더 불규칙하게 하고 그 크기를 감소시키는 경향을 유발하였다. 이에 따라 2.82 g의 올레일아민을 첨가하여 합성을 실시한 경우(Fig. 1d) 그 입자 형태는 보다 각진 형상으로, 그리고 그 크기는 보다 작은 상태로 변화된 나노 입자들이 생성되었고, 5.65 g의 올레일아민을 첨가한 경우(Fig. 1e)에서는 합성 입자의 평균 크기가 더욱 감소한 매우 불규칙한 형상의 나노 입자들이 생성되었다. 마지막으로 11.3 g의 올레일아민을 첨가하여 합성을 실시한 경우(Fig. 1f)는 가장 미세한 크기의 나노 입자들이 주로 생성되었으며, 입자들간의 크기 편차가 심한 상태가 관찰되었다.

이후에서 보다 명확한 입자 크기 분포와 생성상의 정보 결과를 서술하고자 한다. Fig. 2는 2.82 g의 올레일아민을 첨가하여 160°C의 온도에서 합성시킨 샘플의 TEM 이미지(Fig. 2a) 및 고속 푸리에 변환(fast Fourier transform,

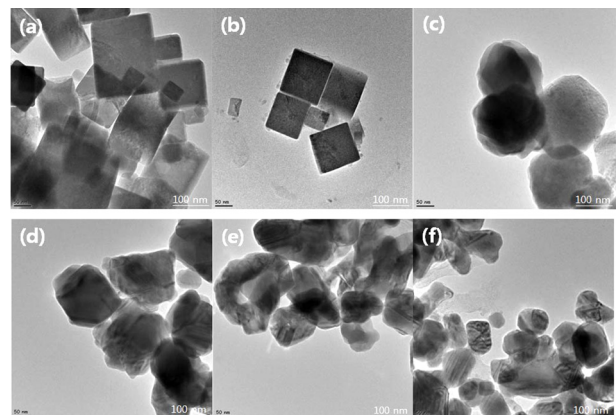


Fig. 1. TEM images of particles synthesized for 1 h with different temperatures and oleylamine amounts: (a) 160°C, 2.82 g; (b) 160°C, 5.65 g; (c) 170°C, 1.41 g; (d) 170°C, 2.82 g; (e) 170°C, 5.65 g and (f) 170°C, 11.3 g.

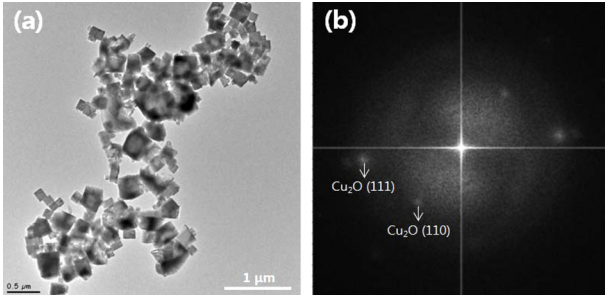


Fig. 2. (a) Low magnification TEM image and (b) fast Fourier transform (FFT) result of particles synthesized at 160°C for 1 h with oleylamine of 2.82 g.

FFT)으로 얻은 패턴(Fig. 2b)을 각각 나타낸다. 저배율 TEM 이미지 상에서도 형성된 모든 나노입자들이 육면체 형태의 각진 나노 입자들로 관찰되었고, 대부분의 입자들의 크기는 60 nm부터 약 400 nm 사이에 분포하였다. 분말 소재의 상분석을 위해 가장 일반적으로 사용되는 X-선 회절분석법은 미량의 산화물상 형성을 검출할 수 없는 문제가 있고, 만약 나노 입자의 X-선 회절분석 결과에서 산화물상이 관찰될 경우 이 상이 합성 직후부터 생성된 것인지, 시료를 준비하는 과정에서 생성된 것인지 판단하기 어려우므로 나노 입자의 합성 직후에서 형성상의 분석을 실시하는 것은 매우 중요하다. 본 시료의 FFT 패턴 분석 결과 전체적으로 Cu₂O 상만이 확인되어 형성된 육면체형 나노 입자는 동산화물임을 알 수 있었다.

Fig. 3은 5.65 g의 올레일아민을 첨가하여 160°C의 온도에서 합성시킨 샘플의 TEM 이미지(Fig. 3a) 및 FFT 패턴(Fig. 3b)을 나타낸다. 앞서 언급된 바와 같이 합성 입자들의 크기는 50~280 nm 수준으로 평균적으로 감소하였으나, FFT 패턴 분석 결과 전체적으로 Cu₂O 상만이 확인되어 형성된 육면체형 나노 입자는 여전히 동산화물임을 알 수 있었다.

Fig. 4는 1.41 g의 올레일아민을 첨가하여 170°C의 온도에서 합성시킨 샘플의 TEM 이미지(Fig. 4a) 및 FFT 패턴(Fig. 4b)을 나타낸다. 합성된 나노 입자들의 크기 편차는 앞서 160°C 합성 결과들에 비해 크게 감소하여 대부분의 입자들이 100~250 nm의 크기를 나타내었다. 아울러

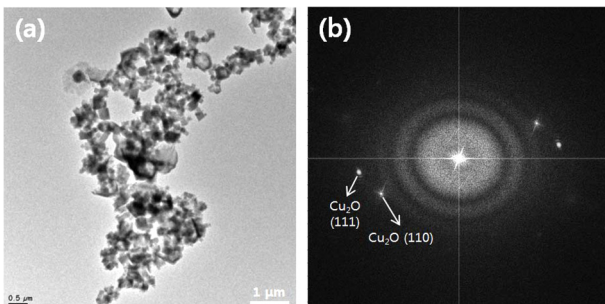


Fig. 3. (a) Low magnification TEM image and (b) FFT result of particles synthesized at 160°C for 1 h with oleylamine of 5.65 g.

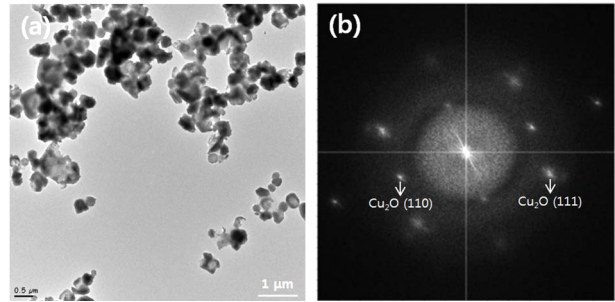


Fig. 4. (a) Low magnification TEM image and (b) FFT result of particles synthesized at 170°C for 1 h with oleylamine of 1.41 g.

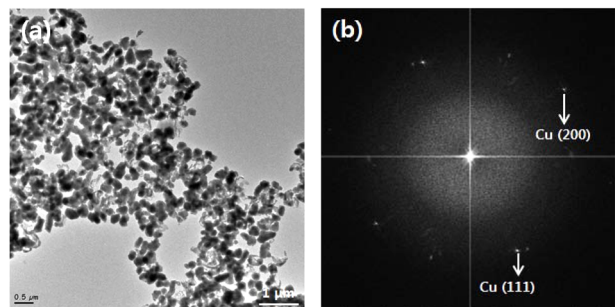


Fig. 5. (a) Low magnification TEM image and (b) FFT result of particles synthesized at 170°C for 1 h with oleylamine of 2.82 g.

본 시료의 FFT 패턴 역시 전체적으로 Cu₂O 상만을 나타내어 구형 및 땅콩형으로의 확연한 입자 형상의 변화에도 불구하고 형성된 나노 입자는 동산화물임을 알 수 있었다.

Fig. 5는 2.82 g의 올레일아민을 첨가하여 170°C의 온도에서 합성시킨 샘플의 TEM 이미지(Fig. 5a) 및 FFT 패턴(Fig. 5b)을 나타낸다. 1.41 g의 올레일아민 첨가 조건과 비교할 때 합성된 나노 입자들의 크기가 감소하여 대부분의 입자들이 80~150 nm의 크기를 나타내었다. 게다가 본 시료의 FFT 패턴에서는 Cu 상만이 확인되어 본 조건에서 합성된 나노 입자는 순수 Cu 상임을 알 수 있었다. 이로부터 합성 온도 및 올레일아민 첨가량의 변화로부터 합성 나노 입자상을 Cu₂O로부터 Cu로 변화시킬 수 있음을 관찰할 수 있었다.

Fig. 6은 올레일아민을 11.3 g으로 대폭 증가시켜 170°C의 온도에서 합성시킨 샘플의 TEM 이미지(Fig. 6a) 및 FFT 패턴(Fig. 6b)을 나타낸다. 이 경우 구 및 땅콩 형상을 가지는 안정적 형태의 합성 나노 입자들의 크기는 더욱 감소하여 대부분의 입자들이 80~120 nm의 크기를 나타내었다. 그리고 본 시료의 FFT 패턴에서는 Cu 상만이 검출되어 형성된 나노 입자들은 순수 Cu 상임을 알 수 있었다. 결과를 첨부하지는 않았지만, 5.65 g의 올레일아민을 첨가한 경우(Fig. 1d) 역시도 FFT 패턴 분석 결과 순수 Cu 상만이 관찰되어 170°C의 온도에서 합성시킬 경우 2.82 g 이

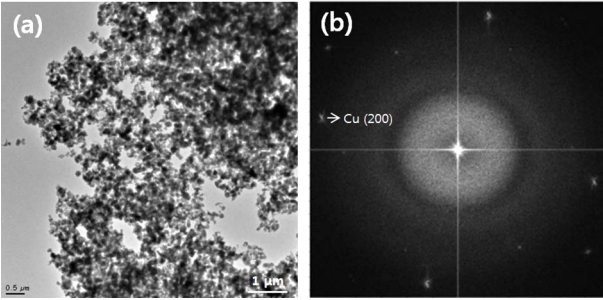


Fig. 6. (a) Low magnification TEM image and (b) FFT result of particles synthesized at 170°C for 1 h with oleylamine of 11.3 g.

상의 충분한 양의 올레일아민 첨가 시부터 합성된 나노 입자들은 지속적으로 Cu 상임을 확인할 수 있었다.

이상의 결과들을 종합할 때, 합성온도를 160°C에서 170°C로 증가시키기에 따라 육면체 형태의 Cu_2O 나노 입자들이 구형 형태의 Cu_2O 나노 입자들로 전이되는 것을 관찰할 수 있었고, 170°C 합성 조건에서 올레일아민의 첨가량을 증가시키기에 따라, 즉 2.82 g의 올레일아민 첨가량부터 생성 나노 입자들이 Cu_2O 에서 순수 Cu로 전이됨을 알 수 있었다.

Fig. 7은 2.82 g의 올레일아민을 첨가하여 160°C의 온도에서 합성시킨 샘플의 건조 후 SEM 이미지를 나타낸다. 앞서 Fig. 1(a) 및 Fig. 2(a)에서 관찰되었던 육면체 형태의 입자 형상이 그대로 유지되고 있음을 알 수 있으나, 건조 과정에서 입자들간의 집합(aggregation) 현상이 지배적으로 일어나고 있음도 관찰할 수 있었다.

Fig. 8은 170°C의 온도에서 합성을 실시한 경우 올레일아민 첨가량에 따른 제조 시료의 건조 후 SEM 이미지를 나타낸다. 1.41 g의 올레일아민을 첨가하여 제조한 분말 시료(Fig. 8a)는 건조에 따른 입자들간의 응집 현상으로 대부분의 입자들이 합성 직후보다 다소 조대화된 불규칙한 형상을 나타내었으며, 이 입자들간에도 집합체 형성이 다소 진행되었음을 확인할 수 있었다. 한편 5.65 g의 올레일아민을 첨가하여 제조한 분말 시료(Fig. 8b)에서도

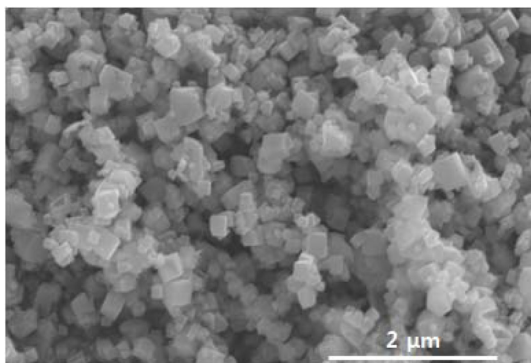


Fig. 7. SEM image of particles synthesized at 160°C with oleylamine of 2.82 g.

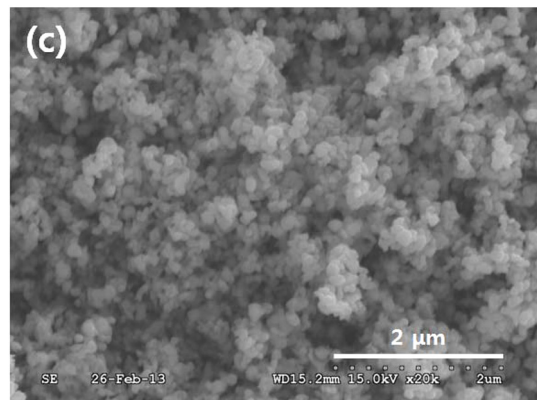
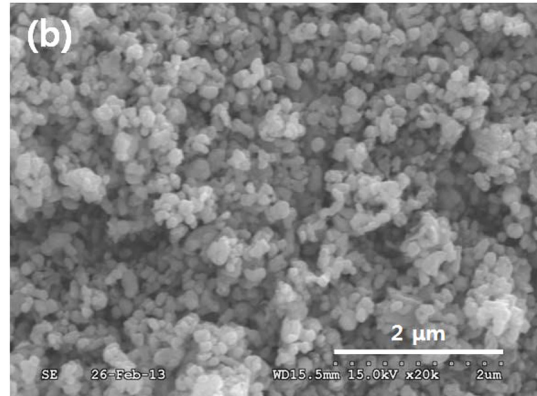
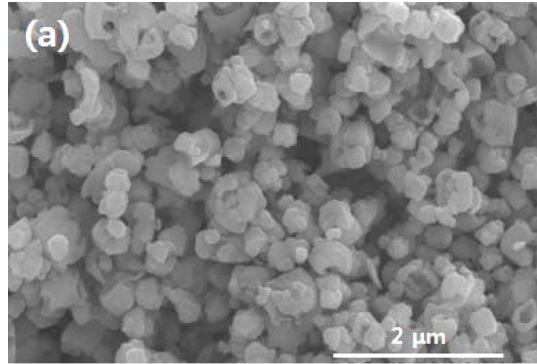


Fig. 8. SEM images of particles synthesized at 170°C with different oleylamine amounts: (a) 1.41 g, (b) 5.65, and (c) 11.3 g.

역시 불규칙한 구형 형상의 입자들만이 관찰되었는데, 개별 입자들의 형상 및 크기가 합성 직후와 크게 다르지 않아 건조 과정에서의 입자들간의 응집은 미약했던 것으로 분석되었다. 반면에 입자들간의 집합체 형성은 앞서 시료와 동일하게 관찰되었다. 마지막으로 관찰한 11.3 g의 올레일아민을 첨가하여 제조한 분말 시료(Fig. 8c) 역시 개별 입자들의 형상 및 크기가 합성 직후와 크게 다르지 않았으나, 입자들간의 집합체 형성은 여전히 존재하였다.

Fig. 9는 제조 시료의 대기 중 건조 후 분말 상태에서 대표 시편의 X선 회절 분석 결과를 나타낸다. 160°C의 온도에서 합성을 실시한 경우에는 Cu_2O 상만이 검출되어 합성 직후부터 건조 완료시까지 Cu_2O 상만이 유지됨을 확인할 수 있었다. Cu_2O 상 입자의 합성 원인은 다음과 같이 설명될 수 있다. 대기 중 합성 조건에서 합성 온

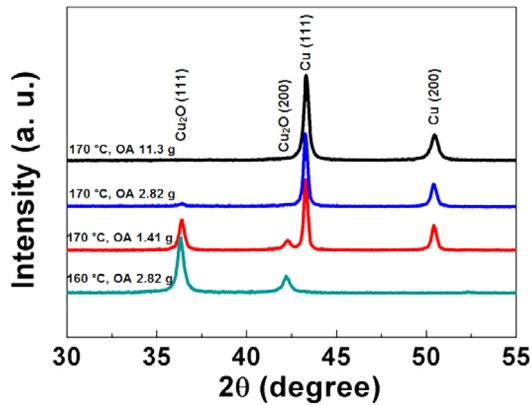


Fig. 9. XRD results of powders fabricated with different temperatures and oleylamine amounts.

도가 높을수록, 그리고 합성된 입자들의 크기가 작을수록 Cu 입자는 산화물상으로 산화될 가능성이 높을 것으로 예상되나, 본 합성 결과에서는 상대적으로 낮은 160°C의 합성 온도에서는 올레일아민의 첨가량에 상관없이 Cu₂O 상만이 생성되었다는 면에서 낮은 합성 온도에 따른 불완전한 합성 결과로 파악되었다. 즉, 낮은 합성 온도는 Cu 이온들의 환원 구동력을 떨어뜨려 Cu 상으로의 완전한 환원을 유도하기 보다는 Cu₂O 상으로의 불완전한 환원을 유도하였다.⁶⁾ 그리고 Cu₂O 상에서 회절 피크의 세기가 가장 큰 결정면은 (111)면으로 관찰되었는데, 이는 앞서 Fig. 2 및 3의 결과와 잘 일치한다.

본 합성 과정 결과 중 Fig. 1(a) 및 1(b)에서 관찰되는 Cu₂O 상의 형상적 특징은 육면체의 입자 형태를 나타냈다는 점인데, 이러한 입자들은 그 성장 과정에서 특정 결정면의 성장은 둔화되고 상대적으로 다른 결정면의 성장은 활성화되는 원인으로 생성되는 것으로 보고되고 있다.¹⁶⁾ 특정 결정면의 성장이 둔화되는 이유는 첨가시킨 캡핑제가 표면에너지 차이의 원인으로 결정 입자의 특정면에 우선적으로 흡착되어 이후에 공급되는 금속 원자들의 공급을 차단시키기 때문으로 보고되고 있다.¹⁶⁾

한편 반응 온도를 170°C까지 상승시킨 경우는 올레일아민의 양을 1.41 g으로부터 11.3 g으로 증가시키기에 따라 Cu₂O 상의 회절 피크 세기는 점차 감소하는 반면, 순수 Cu 상의 회절 피크 세기는 점차 증가함이 관찰되었는데, 이는 Fig. 4~6의 FFT 결과와 거의 일치하는 것이다. 회절 피크의 세기는 (111)면이 가장 큰 것으로 관찰되었다. 단, 2.82 g의 올레일아민을 첨가한 경우에는 Fig. 5의 결과와는 다소 다르게 약간의 Cu₂O 상 회절 피크가 관찰되었는데, 11.3 g의 올레일아민을 첨가한 경우에는 Cu₂O 상 회절 피크가 전혀 관찰되지 않은 것으로 볼 때 이는 건조 과정에서의 산화막 형성 결과이기 보다는 합성 과정에서 미량의 Cu₂O 상이 생성되었던 것으로 판단된다. 요컨대 이 이상의 올레일아민 첨가량 조건에서는 합성 직후에서부터 Cu₂O 상의 생성이 완전히 억제될 것으로 분석되었

다. 올레일아민 첨가량의 증가에 따른 Cu₂O 상 생성 억제 의 원인은 다음과 같이 논의될 수 있다. 170°C와 같이 반응 온도가 적절히 높은 상태에서 환원제의 역할도 하는 것으로 보고되고 있는⁴⁾ 올레일아민 캡핑제의 양 증가는 Cu 이온들의 환원 반응을 보다 촉진시켜 Cu 상으로의 완전한 환원을 유도시킨 것으로 분석된다. 또한 올레일아민으로 캡핑된 Cu 나노 입자들은 대기 중에서 가열되는 헵틸알콜 내에서는 산화되지 않는 결과를 나타내게 된다.

4. 결 론

헵틸알콜 기반의 습식 화학적 합성법으로 나노 입자를 합성한 결과 합성 온도 및 올레일아민 첨가량에 따라 생성 나노 입자의 상 및 형상이 크게 변화하였다. 160°C의 합성 온도 조건에서는 불완전한 환원 반응의 영향으로 올레일아민 첨가량에 관계없이 육면체 형태의 Cu₂O 상만이 합성되었고, 올레일아민 첨가량이 증가할수록 Cu₂O 입자들의 평균 크기는 감소하였다. 그러나 170°C의 온도에서 합성을 실시한 경우에는 육면체 형태 대신 불규칙한 구형 및 땅콩형 나노 입자들이 관찰되었다. 또한 올레일아민 첨가량이 증가할수록 입자들의 평균 크기는 지속적으로 서서히 감소하는 경향을 나타내었으며, 이때 생성 물질도 전체가 Cu₂O인 경우에서부터 전체가 순수 Cu로 변화되면서 합성되는 결과가 관찰되었다. 올레일아민 첨가량의 증가에 따른 Cu₂O 상 생성 억제의 원인은 환원제의 역할도 수행하는 올레일아민의 양 증가가 Cu 이온들의 환원 반응을 보다 촉진시켜 Cu 상으로의 완전한 환원을 유도시킨 것으로 분석되었다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다(2014-0485).

References

1. N. Cabrera and N. F. Mott, "Theory of the Oxidation of Metals", Rep. Prog. Phys., 12, 164 (1949).
2. X. Xu, X. Luo, H. Zhuang, W. Li and B. Zhang, "Electroless Silver Coating on Fine Copper Powder and Its Effects on Oxidation Resistance", Mater. Lett., 57, 3987 (2003).
3. Y. M. Shin, S. -S. Chee and J. -H. Lee, "Trends on Synthesis of Cu Nanoparticles by a Wet Reduction Method", J. Microelectron. Packag. Soc., 20(3), 11 (2013).
4. 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).
5. J. W. 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).
6. S.-S. Chee and J.-H. Lee, 'Preparation and Oxidation Behav-

- ior of Ag-Coated Cu Nanoparticles Less Than 20 nm in Size“, *J. Mater. Chem. C*, 2, 5372 (2014).
7. 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”, *Sur. Coat. Technol.*, 201, 3788 (2006).
 8. M. Tsuji, S. Hikino, Y. Sano and M. Horigome, “Preparation of Cu@Ag core-Shell Nanoparticles Using a Two-Step Polyol Process under Bubbling of N₂ Gas”, *Chem. Lett.*, 38(6) 518 (2009).
 9. 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, 403 (2010).
 10. J. Zhao, D.M. Zhang and J. Zhao, “Fabrication of Cu-Ag Core-Shell Bimetallic Superfine Powders by Eco-Friendly Reagents and Structures Characterization”, *J. Solid State Chem.*, 184, 2339 (2011).
 11. X. G. Cao and H. Y. Zhang, “Fabrication and Performance of Silver Coated Copper Powder”, *Electron. Matter. Lett.*, 8(4), 467 (2012).
 12. Y. Peng, C. Yang, K. Chen, S. R. Popuri, C. -H. Lee and B. -S. Tang, “Study on Synthesis of Ultrafine Cu-Ag Core-Shell Powders with High Electal Conductivity”, *Appl. Sur. Sci.*, 263, 38 (2012).
 13. J. Ryu, H.-S. Kim and H. Thomas Hahn, “Reactive Sintering of Copper Nanoparticles Using Intense Pulsed Light for Printed Electronic”, *J. Elecron. Mater.*, 40(1), 42 (2010).
 14. S. -J. Joo, H. -J. Hwang and H. -S. Kim, “Highly Conductive Copper Nano/Microparticles Ink via Flash Light Sintering for Printed Electronics”, *Nanotechnology*, 25, 265601 (2014).
 15. C. Kumar, *Metallic Nanomaterials*, Vol.1, pp.3-70, Wiley-VCH, Weinheim (2008).
 16. Y. D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo and C.-J. Zhong, “Synthesis of Size-Controlled and Shaped Copper Nanoparticles”, *Langmuir*, 23, 5740 (2007).