Investigation of Dispersion Stability of Conductive Nano Ink Using 1-Octanethiol Coated Copper Nano Powders

Danee Cho, Jong-Hwan Baik*, Joong-Hark Park**, and Caroline Sunyong Lee[†]

Department of Materials Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

*Lean on Tech, Guri 471-854, Korea

**Nano Technology Inc, Daejeon 306-801, Korea

(Received July 30, 2012; Revised September 24, 2012; Accepted September 27, 2012)

1-Octanethiol이 코팅된 나노 구리 분말을 이용한 나노 잉크의 분산도에 대한 연구

조단이 · 백종환* · 박중학** · 이선영[†]

한양대학교 재료공학과

*Lean on Tech

**㈜ 나노 기술

(2012년 7월 30일 접수 ; 2012년 9월 24일 수정 ; 2012년 9월 27일 채택)

ABSTRACT

Copper nano particles have been considered as the materials for conductive ink due to its good thermal, electrical conductivity and low cost. However, copper nanoparticles oxidize easily, decreasing dispersion stability and electrical conductivity. Therefore, it is important to develop a method to minimize oxidation of copper nano particles to improve its dispersion stability property in copper nano ink. In this study, copper nano particles were coated with 1-Octanethiol VSAM(Vaporized Self Assembled Multilayers) to prevent oxidation and coated copper powders were dispersed in conductive ink successfully by studying its relationship of different chain length of solvents to 1-Octanethiol coating layer to fabricate nano ink. Various alcohol solvents, such as 1-Hexanol, 1-Octanol, and 1-Decanol were used. The coating layer was observed using FESEM and TEM. Furthermore, dispersion of copper nano particles in nano inks, was characterized using Turbiscan analyzer, viscometer, and contact angle measurement tool.

Key words: 1-Octanethiol, Cu, Dispersion, Conductive ink, Inkjet printing

1. 서 론

구리는 저렴한 가격과 우수한 열전도성, 전기 전도도를 가진 물질로서 Microelectronic 분야에서 점차 그 중요성이 커지고 있는 물질 중에 하나이다. 최근에는 구리의 우수한 물성을 Screen printing, Nano-imprinting, Roll-to-Roll 그리고 Inkjet Printing(IJP) 등의 기술에 적용하여 가격절감 및 기존 소재 대비 성능향상을 위한 목적으로 연구가 진행되고 있다.¹⁻⁵⁾ 이 중 Inkjet Printing(IJP) 기술은 경제적, 기술적으로 우수한 공정으로서 저렴한 공정비용 및 저온에서 공정이 가능한 기능성 잉크소재들의 개발을 통해 유연 전자소자(flexible electronics) 기술로의 적용이 큰 장점으로 대두 되고 있다⁶⁾. 기존의 전도성 잉크소재로

는 전도성이 우수한 Ag가 가장 많이 사용되고 있으나 비싼 가격으로 인해 상대적으로 저렴하고 우수한 물성을 가진 구리로 대체하기 위한 연구가 진행되고 있다. 그러나 구리는 자체적인 Passivation layer를 형성하지 못하므로 대기 노출 시 Cu_2O 혹은 CuO 로 쉽게 산화되는 단점이 존재 한다^{7,8)}. 특히 저온 공정을 위해 나노 크기의 구리입자를 이용하게 되면 산화에 더욱 취약할 뿐만 아니라 잉크로 제작 시 분산안정성이 떨어지는 문제가 발생하므로 잉크소재로서 적용하는 것에 한계가 존재한다. 이를 해결하기 위해서 Spray coating, Dip coating, 자기조립박막(Self-Assembled Monolayer, SAM) 등이 연구되고 있는데, SAM의 경우 비교적 공정이 간단하고 공정조건에 따라 코팅막 두께의 조절이 용이하다. 자기 조립 박막으로 Alkanethiol($\text{CH}_2(\text{CH}_3)_n\text{SH}$) 계열의 물질이 주로 사용되고 있다. Alkanethiol 물질중의 하나인 1-Octanethiol($\text{CH}_2(\text{CH}_3)_7\text{SH}$)은 말단의 S가 산화 되지 않은 순수한 금속표면과 공유결합을 통해 금속표면에 자기조립박막을 형성한다. 이러한 원리로

[†]Corresponding author : Caroline Sunyong Lee
E-mail : sunyonglee@hanyang.ac.kr
Tel : +82-31-400-5221 Fax : +82-31-436-8146

구리 표면에 1-Octanethiol 코팅막을 형성할 경우 Cu-S 결합은 일정 기간 동안 구리 분말의 산화를 방지할 수 있다^{9,10}. 형성된 1-Octanethiol 자기조립 코팅막은 오존과 산소를 투과시킬 수 있는 구조이기 때문에 영구적이지는 못하다¹¹. 일반적으로 습식 공정을 통해서 자기조립박막을 형성하지만 본 연구에서는 건식 코팅 방법을 이용하여 구리 표면에 자기조립 코팅막을 형성하였다. Alkanethiol계열은 Alcohol계열의 물질과 유사한 분자구조를 가지나 사슬의 길이와 말단의 결합각 차이로 인해 Alcohol계열에 비해 상대적으로 약한 dipole moment를 가진다. 따라서 Alkanethiol계열과 Alcohol계열의 구조적 차이에 의한 특성이 전도성 잉크로 제조 시 분산에 영향을 줄 것으로 판단하였다. 따라서 본 연구에서는 Polyol method를 이용하여 만든 100 nm 사이즈의 구리 파우더 표면에 산화 방지를 위한 1-octanethiol VASM 코팅막을 형성하여, 1-Octanethiol 코팅막과 용매와의 관계가 분산도에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. 잉크의 용매는 Alcohol계열 중에서도 1-Octanethiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SH}$)의 체인 길이보다 짧은 1-Hexanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$), 1-Octanethiol과 체인 길이가 비슷한 1-Octanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$), 1-Octanethiol보다 체인 길이가 긴 1-Decanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$)을 선택하였다. 구리 파우더의 형상은 SEM을 통해 분석하였다. TEM과 XPS 분석을 통해 구리 표면의 1-Octanethiol 코팅막의 형성 유무를 확인하고 산화방지막 특성을 가짐을 입증하였다. 1-Octanethiol 코팅막과 용매의 관계에 의한 분산안정성은 Turbiscan 분석, 점도 측정 및 contact angle의 분석을 통해서 확인하였다.

2. 실험방법

2.1. 1-Octanethiol 산화방지막 코팅 및 전도성 잉크 제조

Polyol method를 이용하여 100 nm 크기의 구리 나노 분

말을 합성하였다. 합성된 구리 표면의 PVP($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$) 제거를 위해 Washing 단계를 거쳐 상온에서 건조시켰다. PVP의 제거는 Table 1의 구리 표면 XPS 성분 정량 분석 평가를 통해 질소량이 최소화된 것을 통해 확인되었다. 구리의 산화방지를 위해 모든 과정은 Ar 분위기의 globe box내에서 진행하였다. 건조된 구리 파우더는 powder bottle에 넣어 Fig. 1의 코팅 챔버에 장착한다. 본 연구에서 사용된 코팅 챔버는 건식 기상 코팅 장비로서 진공 분위기에 기화점이 200°C 이하인 유기재료를 기화시켜 나노 크기의 금속 분말의 표면에 nm 수준의 박막을 형성하는 장비이다. 이는 반도체 공정 과정에서 PR과 실리콘의 접합력을 좋게 하기 위해 사용 되는 Hexamethyl disilazane (HMDS)의 코팅 원리에 근거를 두고 설계 및 제작되었다.¹² 본 코팅 장비는 코팅이 진행되는 진공 챔버, powder bottle, 1-Octanethiol 용액이 담겨있는 source bottle, 진공 펌프로 구성되어 있다. 코팅 과정은 다음과 같다. 진공 챔버와 source bottle 간의 기압차에 의해 source bottle에서 1-Octanethiol이 기화되어 진공 챔버로 유입된다. 유입된 1-Octanethiol이 powder bottle의 구리 표면에 코팅층을 형성한다. 고진공(4.0×10^{-6} torr)분위기에 코팅 공정 횟수의 조절을 통해 코팅층의 두께 조절이 가능하며¹³ 본 연구에서는 5분 6회의 cycle을 선택하였다.

분산안정성 확인을 위해 잉크는 1-Octanethiol이 코팅된 구리 파우더를 이용하여 1-Hexanol, 1-Octanol, 1-Decanol을 각각 용매로 사용하였고 10 wt%의 농도로 제조하였다. 초기 분산을 유도하기 위하여 15분간 3회 초음파 처리를 하였다.

2.2. 특성 평가

Polyol method로 합성된 구리의 형상은 PVP를 제거한 후 SEM 분석 및 XPS 성분 분석을 통해서 확인 하였다.

Fig. 1. Schematic of VSAM coating system.

구리 표면의 1-Octanethiol 코팅막 형성은 TEM과 XPS를 통해서 분석하였다. 또한 이러한 구리표면의 1-Octanethiol과 용매사이의 관계에 의한 분산안정성 평가를 위해 10 wt%로 잉크를 제조한 뒤, 시간에 따른 잉크의 분산안정성 평가를 위해 근적외선 투과 및 회절에 의한 분산안정성 측정(Turbiscan lab, Formulation France)을 3일동안 1시간 간격으로 측정하였다. Turbiscan은 880 nm의 근적외선을 광원으로 사용하여 초기 광원을 100%로 놓고 transmission (T, %) 값과 backscattering (BS, %) 값을 측정하여 상대적으로 용액 내부의 분산안정성의 변화를 시료의 높이에 따라 측정하였다. 측정된 데이터는 시간의 흐름에 따라 축적되어 분석이 가능하다. T와 BS는 용액의 입자 크기(d)와 농도(ϕ)의 영향을 받는다. 따라서 BS값을 통해 역으로 용액 내의 응집(입자의 크기 증가, aggregation)과 침강(입자의 이동에 의한 농도변화, sedimentation)의 양상의 파악이 가능하다.¹⁴⁾ BS는 입자의 사이즈가 0.6 μm 일 때 최대값을 가지므로 본 연구에서 제조한 잉크의 Turbiscan 결과에서 BS의 증가는 응집을 나타내고 감소는 침강을 나타내는 것을 알 수 있다. 그리고 dilute한 용액이 아니기 때문에 T 값은 고려하지 않는다. Turbiscan 분석과 동시에 점도 측정(LVDV-II +PCP, Brookfield)과 contact angle 측정(Phoenix-300PLUS, Surface Electro Optics)을 진행하였고 각각 3일동안 3회 시행하여 변화율을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 1-Octanethiol 코팅막

Polyol method로 합성된 구리 표면의 PVP를 벗겨낸 후의 SEM 분석 결과 평균 100 nm 사이즈의 구리 나노 파우더가 형성됨을 확인하였다. XPS 분석의 질소 성분의 비율을 통해 구리 표면의 PVP가 대부분 제거됨을 확인하였다(Table 1). Fig. 2에서 볼 수 있듯이 구리 파우더 표면의 1-Octanethiol 코팅막은 TEM 분석을 통해 확인한 결과 10 nm로 코팅층이 균일하게 형성된 것을 볼 수 있다. 또한 XPS 결과(Fig. 3)를 통해 162 eV의 Cu-S 결합이 형성되어 구리 파우더 표면에 1-Octanethiol 코팅층이 성공적으로 형성 됨을 확인할 수 있다. Table 1은 XPS 분석 결과를 나타낸 것이다. 이 결과를 통해 구리 표면의 산소 농도가 최소인 것으로 확인되었다. 따라서 1-Octanethiol 코팅막이 구리 표면에서 산화를 방지하는 것을 확인하였다.

Table 1. Quantitative XPS Analysis of 1-Octanethiol Coated Copper Powders

XPS	C	O	S	N	Cu
At%	75.70	3.09	8.81	1.15	11.23

Fig. 2. (a) SEM image of copper powders fabricated by Polyol process, (b) TEM image of 1-Octanethiol coated copper nanoparticle.

Fig. 3. Quantitative XPS analysis of 1-Octanethiol coated copper nanoparticles.

3.2. 용매에 따른 분산안정성 평가

3.2.1. Turbiscan 분석

Turbiscan 분석 결과는 X축이 시료의 높이를 나타내고 Y축이 상대적인 BS값을 나타낸다(Fig. 4(a)). 초기 측정된 BS값을 기준(zero)으로 하여 상대적으로 측정된 BS값(reference mode)으로 분석하였다. 1-Octanethiol보다 체인 길이가 짧은 1-Hexanol 용매로 만든 잉크의 경우(Fig. 4(b)) Top에서 Middle까지의 BS의 감소는 부분 밀도 감소에 의해 이미 응집된 입자($d > 0.6 \mu\text{m}$)의 침강(sedimentation)이 진행되는 것을 의미한다. Middle에서의 변화폭이 좁은 것은 Top에서 침강되는 입자들이 일정 농도를 유지시키기 때문이다. 확대된 모습을 보면 시료 높이에 따라 일정한

Fig. 4. Turbiscan analysis for dispersion stability of conductive nano ink using 1-Octanethiol coated copper nano particles in various solvents (a) schematic of Turbiscan analysis (b) 1-Hexanol based copper ink (c) 1-Octanol based copper ink (d) 1-Decanol based copper ink.

직선이 아닌 불안정한 곡선형태를 보이는 것을 확인할 수 있는데 이는 전 구간에서 매우 불안정한 상태임을 의미한다. 따라서 1-Hexanol 용매 잉크의 경우 이미 초기에 빠른 응집이 일어남과 동시에 전 범위에 걸쳐서 침강이 진행되는 것을 알 수 있다. 이는 1-Hexanol 용매와 구리표면의 1-Octanethiol 코팅막과의 관계가 매우 불안정하다는 것을 보여준다.

1-Octanethiol과 비슷한 체인길이를 가지는 1-Octanol 용매 잉크의 경우(Fig. 4(c)) 전체적으로 BS값이 증가하다가 Top 부분에서 BS값이 감소 되는 것을 볼 수 있다. BS의 증가는 0.6 μm 이하 크기를 갖는 입자들의 응집에 의한 입자 크기 증가에 따른 결과이다. 따라서 전체적으로 입자의 응집이 진행되고 있는 것을 알 수 있다. 1-Hexanol 용매 잉크에 비해서 middle 부분의 BS값이 안정적인 직선형태로 증가하는 것으로 미뤄보아 안정적인 분산안정성을 보이는 것을 확인할 수 있다. 전체적으로 구리 파우더의 응집이 진행되고 있고 시간이 지남에 따라 Top 부분에 침강이 진행되어 BS의 감소가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 1-Octanol 잉크의 경우 1-Hexanol 잉크에 비해 안정적인 분산안정성을 가진다는 것을 알 수 있다.

1-Octanethiol 보다 긴 체인길이를 가지는 1-Decanol 용매 잉크의 경우(Fig. 4(d)) 전체적으로 BS값이 증가하는 것처럼 보이나 Middle 부분을 보면 BS값의 증감이 번갈아 나타나는 것을 볼 수 있다. Top에선 초기 응집 후 점차 침강되는 것을 볼 수 있으나 Middle은 응집과 동시에 침강이 일어나 불안정한 상태라고 볼 수 있다. 전체적으로 라인의 모양은 1-Octanol ink와 유사하지만 내부 양상은 BS의 증감이 번갈아 나타나며 1-Hexanol 용매 잉크와 같이 매우 불안한 분산안정성을 보임을 확인할 수 있다.

전체적으로 모든 용매의 잉크에서 Bottom에서 BS값 증가는 침강에 의한 밀도 증가에 따른 결과로 공통된 양상을 보이지만 1-Hexanol 잉크는 전체적으로 침강이 지배적으로 나타나므로 분산안정성이 가장 낮은 것을 확인할 수 있다. 1-Hexanol 용매 잉크와 달리 1-Octanol 용매 잉크와 1-Decanol 용매 잉크는 middle 부분에서 응집이 일어나고 Top에서 응집이 진행되다가 점차 침강이 진행되는 비슷한 양상을 보인다. 그러나 Middle에서 측정된 BS 그래프는 매우 다른 모습을 보인다. 따라서 1-Octanol 용매 잉크와 1-Decanol 용매 잉크의 분산안정성의 차이점을 확인하기 위해 Middle 부분의 안정성을 Fig. 5의 시간에 따른 BS값의 변화값(ΔBS) 그래프로 살펴보았다. 1-Octanol 용매 잉크의 경우 전체적으로 안정적인 응집이 진행되기 때문에(Fig. 5(a)) ΔBS 값이 일정하게 증가하는 선형 변화를 보이는 반면에 1-Decanol 용매 잉크의 경우(Fig. 5(b)) 시간에 따라 ΔBS 값의 증감이 반복되는 매우 불안정한 모습을 볼 수 있다. 따라서 1-Octanethiol의 체인길이와 비슷한 체인 길이를 가지는 1-Octanol 용매 잉크가 가장 안정적인 분산안정도를 가지는 것을 확인하였다. 이러한 결과로 보아 구리에 코팅된 octanethiol의 체인 길이와 코팅된 구리 분말이 분산되는 용매의 체인 길이가 절대적으로 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 위의 결과에서 보여 주듯이 분말이 용액상의 안정적인 분산을 위해서는 용액의 chain 길이가 코팅 막의 chain 길이가 같아 입자간의 완벽한 척력 작용을 이용하여 분산이 최대화 되는 것을 알 수 있다. 코팅 막의 chain 길이와 용매의 chain 길이가 같지 않을 경우 코팅된 분말간의 척력이 최소화되어 분산이 제대로 안 이루어지고 이것이 점도에도 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

Fig. 5. Turbiscan analysis in the Middle(6~19 mm) portion of samples for (a) BS and Δ BS analysis of 1-Octanol based copper ink, and (b) BS and Δ BS analysis of 1-Decanol based copper ink.

3.2.2. 점도 분석

Table 2에서 볼 수 있듯이 3일동안 잉크의 점도 변화를 분석한 결과 1-Hexanol이 가장 점도 변화 폭이 큰 것을 확인할 수 있다. 초기 점도 7.8 cp에서 3일만에 1-Hexanol 용매 본래의 점도 값인 4.3 cp에 가까운 4.7 cp까지 떨어진 것을 확인할 수 있다. 이는 turbiscan 분석결과와 유사한 의미를 갖는다. Turbiscan 분석에서 1-Hexanol 용매 잉크의 경우 전체적으로 침강이 매우 빠르게 진행되는 모습을 보였다. 즉 초기 1-Hexanol 용매 잉크의 점도 보다 3일 후의 점도 값이 큰 폭으로 떨어진 것은 잉크 전체적으로 파우더의 침강이 일어나면서 발생하는 현상으로 볼 수 있다. 1-Octanol 용매 잉크와 1-Decanol 용매 잉크의 경우 1-Hexanol 용매 잉크에 비해 상대적으로 적은 변화

Table 2. Time-dependent Viscosity Variation Result of 10 wt% Ink using 1-Octanethiol Coated Copper Nano Powders in Various Solvent

율을 보인다. 이는 Turbiscan 결과와 비슷한 양상을 보이는 것으로 볼 수 있다. 상대적으로 1-Octanol 잉크의 점도 변화율이 가장 적은 것은 1-Decanol 용매 잉크 보다 안정적인 분산안정성을 보이기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 3일간의 점도 변화율을 확인한 결과 1-Octanol 용매 잉크가 가장 낮은 점도 변화율을 보이는 것을 확인하였다.

그러므로 위에서도 언급 되었 듯이 코팅된 분말의 분산 작용이 용매의 chain 길이에 영향을 미쳐 코팅 막의 chain 길이와 용매의 chain 길이가 같을 경우 서로간의 척력 작용으로 인해 시간에 따른 점도 변화율이 최소화된 것을 알 수 있다.

3.2.3. Contact angle 분석

잉크의 분산안정성에 따른 점도 변화가 surface tension 에도 영향을 줄 것으로 판단하고 Contact angle의 시간에 따른 변화를 분석하였다. Contact angle 분석 결과를 살펴 보면 Turbiscan 분석과 점도 분석에서 보인 양상이 비슷하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. Table 3에서 볼 수 있듯이 3일간 Contact angle의 변화율을 측정한 결과 1-Octanol 용매 잉크의 변화율이 가장 작은 것을 확인할 수 있다.

그러므로 Turbiscan 분석, 점도 측정 및 contact angle 분석을 종합한 결과 1-Octanol 용매 잉크가 가장 안정적인 분산도를 보이는 것을 확인하였다. 이는 구리 표면의 1-Octanethiol 코팅막의 체인길기와 비슷한 체인 길이를 가지는 1-Octanol 용매가 잉크의 분산안정성을 유도하는데 가장 안정적인 특성을 가지는 것으로 분석되었다. 따라서 코팅막의 종류 따른 용매의 선택이 잉크의 분산안정성에 매우 중요한 영향을 미치는 것을 확인하였다.

4. 결 론

Polyol method를 이용하여 100 nm 크기로 합성된 나노 구리 입자의 표면에 건식 코팅 공정을 통해 1-Octanethiol

Table 3. Time-dependent Contact Angle Variation Result of 10 wt% Ink using 1-Octanethiol Coated Copper Nano Powders in Various Solvent

코팅막을 형성하였고 TEM 분석으로 10 nm 두께로 형성됨을 확인하였다. XPS 분석을 통해 Cu-S 결합 peak를 확인하였고 성공적으로 1-Octanethiol 코팅막이 형성된 것을 알 수 있었다. 또한 산화방지 효과 특성이 보임을 확인하였다. Thiol 계열이 Alcohol과 비슷한 분자구조를 가지므로 구리 표면에 코팅한 1-Octanethiol의 체인 길이와 Alcohol 계열의 용매의 체인길이에 의해서 잉크의 분산도가 영향을 받을 것으로 판단하였다. 구리표면의 1-Octanethiol 코팅막의 체인길이와 Alcohol 계열 용매의 체인길이 차이에 의한 분산안정성 평가를 위해서 1-Octanethiol이 코팅된 구리 파우더로 제조한 잉크의 용매를 1-Hexanol, 1-Octanol, 1-Decanol로 달리하여 Turbiscan, 점도측정 및 contact angle을 분석하였다. 구리 입자 표면 1-Octanethiol 코팅막의 체인 길이와 비슷한 길이를 갖는 1-Octanol 잉크가 가장 안정된 분산 안정성을 보임을 확인하였다.

Acknowledgment

The present work was carried out with the support of a Next Generation New Technology Development Program (Project No. 10030038) of the Korea Ministry of Commerce, Industry and Energy (MOCIE) and this work was also supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MEST) (No. 2011-0029862).

REFERENCES

1. B. K. Park, D. Kim, S. Jeong, J. Moon, and J. S. Kim, "Direct Writing of Copper Conductive Patterns by Ink-jet Printing," *J. Thin Solid Films.*, **515** 7706-11(2007).
2. T. Ito and S. Okazaki, "Pushing the Limits of Lityography," *Nature.*, **406** 1027-31 (2000).
3. K. salaita, Y. Wang, and C. A. Mirikin, "Applications of Dip-pen Nanolithography," *Nat. Nanotechnol.*, **2** 145-55 (2007).
4. T. Kawase, S. Moriya, C. J. Newsome, and T. Shimoda, "INKjet Printing of Polymeric Field-dffect Transistor and Its Application", *JSAP*, **44** 3649-58 (2005).
5. J. Bharathan and Y. Yang, "Polymer Electroluminescent Devices Processed by Inkjet Printing," *Appl. Phys. Lett.*, **72** 2660-62 (1998).
6. I. K. You, J. B. Koo, Y. Y. Noh, and B. G. Yu, "Technology Trend of Printed Electronics(in Korean)," *ETRI*, **24** [6] 41-51 (2009).
7. Y. S. Kim, S. K. Kim, and J. J. Kim, "Room Temperature Surface Passivation Method using thin Ag Layer at the Damascene Cu Structure," *Theories and Applications of Chemical Engineering*, **8** 5210-13 (2002).
8. Y. Wang, P. Chen, and M. Liu, "Synthesis of Well-defined Copper Nanocubes by a One-pot Solution Process," *Nat. Nanotechnol.*, **17** 6000-6 (2006).
9. G. K. Jennings, J. C. Munro, T. H. Yong, and P. E. Laibinis, "Effect of Chain Length on the Protection of Copper by N-alkanethiols," *Langmuir*, **14** 6130-39 (1998).
10. M. R. Seong, G. Y. Lee, D. K. Kim, Y. S. Kim, and C. S. Lee, "Octanethiol Coating of Nano-sized Copper Powders using the Vapor Self-assembled Monolayer Method," *Met. Mater. Int.*, **15** 963-66 (2009).
11. M. H. Schoenisch and J. E. Pemberton, "Air Stability of Alkanethiol Self-assembled Monolayers on Silver and Gold Surfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, **120** 4502-13 (1998).
12. C. S. Lee, Y. B. Choi, M. R. Seong, G. Y. Lee, and J. Y. Choi, Korean Patent, 10-2008-0060198 (2008).
13. J. H. Kwon, S. Y. Park, Y. S. Kim, and C. S. Lee, "Controlled Thicknesses of Vaporized Self-Assembled Multilayers on Copper Nanopowders Under Ultra-High Vacuum (UHV)," *Nat. Nanotechnol.*, **12** [2] 1206-10 (2012).
14. Quactachrome, Particle World 4, pp. 8 ed. by Dietmar Klank, Ton Goverde, 2010.