

플라즈마 에칭 및 $PdCl_2/SnCl_2$ 촉매조건이 무전해 동도금 피막의 성능에 미치는 영향

오경화 · 김동준* · 김성훈*

중앙대학교 가정교육학과,

*한양대학교 섬유고분자공학과 기능성고분자신소재 연구센타

Effect of Plasma Etching and $PdCl_2/SnCl_2$ Catalyzation on the Performance of Electroless Plated Copper Layer

Kyung Wha Oh · Dong Jun Kim* · Seong Hun Kim*

Dept. of Home Economics Education, Chung-Ang University

*Dept. of Fiber and Polymer Engineering, Center for the Advanced Functional Polymer, Hanyang University
(2003. 2. 14. 접수)

Abstract

Cu/PET film composites were prepared by electroless copper plating method. In order to improve adhesion between electroless plated Cu layer and polyester (PET) film, the effect of pretreatment conditions such as etching method, mixed catalyst composition were investigated. Chemical etching and plasma treatment increased surface roughness in decreasing order of $Ar > HCl > O_2 > NH_3$. However, adhesion of Cu layer on PET film increased in the following order: $O_2 < Ar < HCl < NH_3$. It indicated that appropriate surface roughness and introduction of affinitive functional group with Pd were key factors of improving adhesion of Cu layer. PET film was more finely etched by HCl solution, resulting in an improvement in adhesion between Cu layer and PET film. Plasma treatment with NH_3 produced nitrogen atoms on PET film, which enhances chemisorption of Pd^{2+} on PET film, resulting in improved adhesion and shielding effectiveness of Cu layer deposited on the Pd catalyzed surface. Surface morphology of Cu plated PET film revealed that Pd/Sn colloidal particles became more evenly distributed in the smaller size by increasing the molar ratio of $PdCl_2:SnCl_2$ from 1:4 to 1:16. With increasing the molar ratio of mixed catalyst, adhesion and shielding effectiveness of Cu plated PET film were increased.

Key words: Plasma, Electroless plating, EMI-SE, Polyester, Mixed Catalyst; 플라즈마, 무전해 도금, 전자파 차폐, 폴리에스터, 혼합촉매

I. 서 론

최근 디지털 기기의 소형화, 경량화 및 고속화가 진행됨에 따라 크록펄스의 주파수가 높아지고 고주

본 연구는 2001년도 학술진흥재단의 연구비 지원(KRF-2001-042-D00092)에 의하여 수행하였음.

파 노이즈에 의한 장해가 심각해지면서 종전의 금속 대신 가공성이 좋고 유연하면서 기계적인 특성이 우수한 금속/고분자 복합체에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다(Kim et al., 2000; 오경화 외, 2001).

무전해 도금은 전기도금과는 달리 직류 전원을 사용하지 않고 용액에 포함되어 있는 환원제의 산화반응으로 유리되는 전자에 의하여 금속이온을 환원하

여 금속피막을 석출하는 방법으로 도금액의 조성 및 처리 조건의 선정뿐 아니라 피처리 재료의 종류 및 성질에 따른 전처리 또한 매우 중요하다. 다단계의 무전해도금 과정에서 부도체인 고분자 표면을 활성화시켜 고분자 기질 표면에 금속을 석출시킬 수 있게 하는 촉매화(활성화 및 가속화) 단계는 금속/고분자 간의 물성 및 접착력을 좌우하는 가장 중요한 과정이라 할수 있다. 과거에는 도금금속의 석출을 용이하게 하기 위해서 SnCl_2 로 부도체의 표면을 민감화(sensitizing)시킨 후에 Pt, Pd, Au등의 염화물로 핵을 형성하는 2단계 공정을 거쳤는데, 점차 $\text{SnCl}_2/\text{PdCl}_2$ 혼합용액으로 처리하고 Sn을 제거하여 Pd핵만 기질에 남도록 하는 방법이 주류를 이루고 있다(한은경 등, 1999). 활성화단계에서는 $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$ 혼합촉매를 사용하는데 Cohen(1973)등에 따르면 이 혼합촉매제의 심부분은 Pd/Sn 금속합금이고, 표피부분은 Sn(II)층으로 둘러싸인 콜로이드 입자이다. Sn(II) 층은 콜로이드 입자의 활성을 억제시키므로 가속화과정을 통하여 반응에 참여하고 잔류된 Sn(II)를 제거해야하는데, 이 과정에서 제거되지 않은 Sn(II)는 도금용액과 고분자 표면을 불순하게 함으로써 도금피막의 물성을 현저히 감소시킨다(Charbonnier et al., 1996; Sun et al., 1998; Chu et al., 1999). 그러므로 반응효율과 도금욕의 재활용을 위해서는 촉매화에 관한 계속적인 연구가 요구되고 있다.

또한 기질로 사용된 PET 필름은 표면에 대한 도금피막의 밀착성이 일반적으로 나쁘기 때문에 물리적(Arenolz et al., 1993; Jama et al., 1996; Zhang et al., 1999) 또는 화학적인 방법(Yao & Randy, 1990; Desai & Hubbell, 1992; Chen & McCarthy, 1998)에 의하여 고분자 표면을 활성화시키고자 하는 연구가 보고되고 있다. 결국 PET필름의 표면활성화에 의한 관능기의 화학적 결합을 유도하고 표면요철에 의한 표면적을 증가시킴으로서 금속/PET필름간의 밀착성을 높여야만 한다.

따라서 본 연구에서는 필름의 화학적·물리적 에칭방법과 무전해 도금법에서 부도체 표면에 도금이 가능하게 하는 핵심단계인 촉매활성화 단계의 최적조건 확립을 통하여 이들 전처리조건이 구리/PET간의 접착력에 미치는 영향 및 전자파 차폐효과를 고찰하여 이에 따른 최적의 물성을 갖는 구리/PET필름 복합재료를 제조하고자 하였으며 이는 폴리에스터 직물로 확대적용이 가능하여 기능성 의류제품 생산에

기여할 것으로 본다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

실험에 사용된 시료는 (주)SKC에서 제공받은 폴리에스터 필름($100\ \mu\text{m}$)을 사용하였다. 무전해도금에 사용된 시약으로는 표면활성 촉매제로 염화팔라듐(II) (palladium(II) chloride, PdCl_2 , Kojima Chem. Co.)을, 이를 제외한 모든 시약은 특급시약을 사용하였다. pH를 조절하기 위하여 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH)을 사용하였으며 표면에 청액으로는 염산(37% hydrochloric acid, HCl)과 5%수산화나트륨 용액을, 표면활성제로는 염화주석(II) (tin(II) chloride anhydrous, SnCl_2)을 사용하였다. 구리도금액의 성분으로는 황산구리(cupric sulfate, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 롯셀염(Rochelle salt, potassium sodium tartrate, $\text{KOOCC}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COONa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 35%의 포름알데히드(formaldehyde, HCOH)를, 산화방지액의 성분으로는 차인산나트륨(sodium hypophosphite, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)과 구연산(citric acid, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})(\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)을 사용하였다.

2. PET 표면 화학에칭 및 플라즈마 처리

PET 필름에 관능기 및 요철을 형성시키기 위하여 화학적 방법으로 HCl 용액으로 에칭을 하였으며 물리적 방법으로 플라즈마 처리를 하였다. 25°C 의 37% HCl 용액에 30분 동안 에칭을 하였으며 플라즈마 처리의 경우 전체 시스템을 8 mTorr로 진공감압한 뒤 O_2 , NH_3 , Ar 가스를 사용하여 100 mTorr로 압력조건을 안정화 시킨 뒤 처리시간(5, 10, 20, 30분) 및 방전 출력 조건(50, 75, 100 W)을 변화시켜 PET 표면을 활성화 시켰다.

3. 무전해 구리도금

폴리에스터필름의 표면에 균일한 박막의 도금을 하기 위하여 Fig. 1의 공정순서로 무전해 도금을 시행하였으며, 모든 공정은 실온에서 시행하였다. 또한 PET 필름의 표면 불순물을 제거하기 위하여 초음파 세척기에서 에탄올에 30분간 세정을 실시한 후 건조

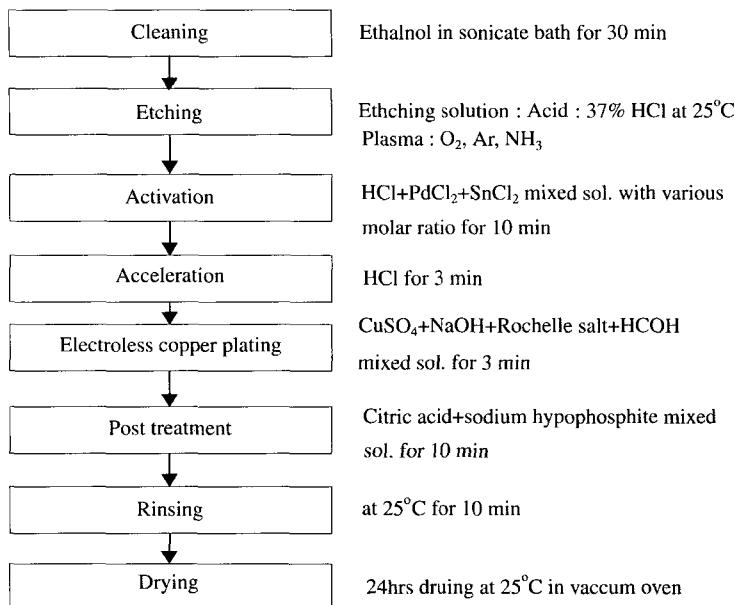


Fig. 1. Flow chart of electroless copper plating on polyester film.

하여 사용하였다.

4. 표면관찰 및 관능기 분석

에칭 후 폴리에스터 필름의 표면변화는 JSM-6300 SEM(JEOL사)을 사용하였으며 시편을 금으로 코팅한 후 10,000배의 배율로 관찰하였다. 표면 요철은 AP-0109 AFM (PSI사)을 사용하여 분석하였으며 ultra lever를 이용하여 contact mode로 측정하였다. 3 차원 상은 다중 스캔 후에 1 μm 사방의 면적을 기준으로 얻었으며 수직방향의 높이 차의 분포로부터 RMS (Root Mean Square) 거칠기를 구하였다. 에칭과정을 거친 폴리에스터 필름을 혼합촉매제 용액에 10분간 침지시킨 후 3분간의 가속화 과정을 거쳤다. 촉매과정(활성화, 가속화)에서의 촉매입자의 형태변화를 FE-SEM (JEOL JSM-6340F)을 이용하여 70,000배의 비율로 관찰하였다. 또한 플라즈마 처리 후 PET 표면에 형성된 관능기의 분석을 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, SSI-2803-S)를 이용하였다.

5. Voltammogram 측정

활성화용액의 염화주석 함량에 따른 특성변화 및 가속화 후 촉매액의 변화를 조사하기 위하여 Voltam-

mogram을 측정하였다. Voltammogram은 $AgCl$ 전극을 기준전극으로, 백금전극을 테스트 및 카운터전극으로 사용하였으며 $-400\sim800$ mV 범위에서 5 mV/s의 스캔속도로 측정하였다.

6. 무전해 도금후의 부착력 테스트

폴리에스테르 필름에 적층된 구리와 필름간의 부착력을 측정하기 위하여 ASTM F 1044에 따라 부분적으로 변형된 Lap shear 시편을 제작하였으며 이의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 준비된 시료를 Instron (model No. 4465)을 이용하여 cross head speed 30 mm/min으로 시행하여 부착력(Lap shear strength)을 구하였다.

7. 전자기파 차폐효과 분석

무전해 동도금된 PET 필름의 차폐효과를 측정하고자 Impedance Analyzer HP4291A (Hewlett Packard Co., Ltd.)를 이용하여 각 주파수 대역(100 MHz~1 GHz)에서 시료의 임피던스값을 측정하여 입사하는 전자기파의 임피던스와 차폐재료의 임피던스의 비로 반사손실에 의한 전자파 차폐효과를 측정하였다(김영식 외, 1999).

III. 결과 및 고찰

1. 산에칭 및 플라즈마 처리에 의한 영향

산에칭과 플라즈마 처리를 통한 표면 요철 및 관능기를 도입함으로써 PET 표면의 상태변화와 구리총과 PET필름간의 접착력을 살펴보았다.

세정된 PET필름을 회석하지 않은 25°C의 37%

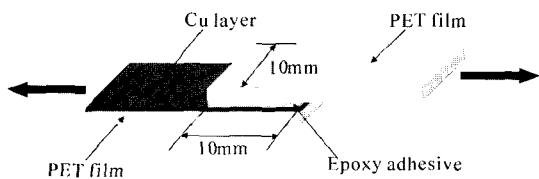


Fig. 2. Scheme of lap shear sample preparation and testing.

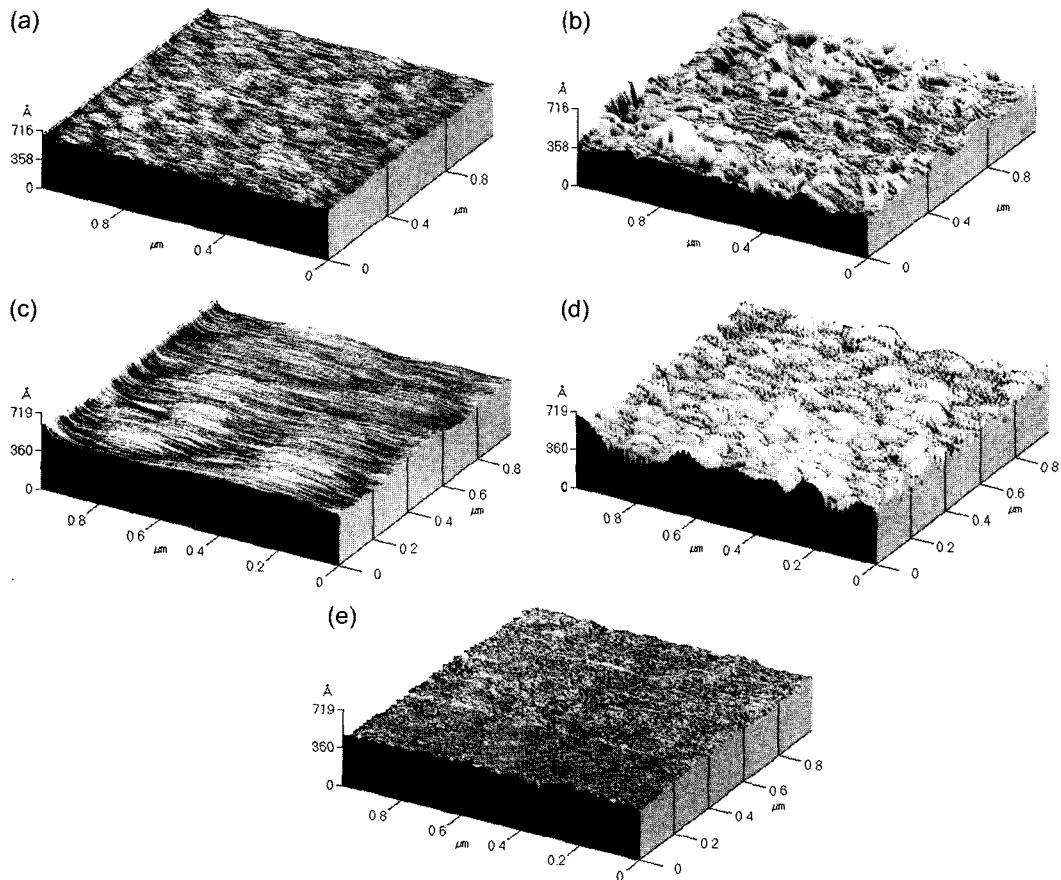


Fig. 3. AFM images of PET film prepared by various etching conditions; (a) control, (b) HCl, (c) O₂ plasma, (d) Ar plasma, and (e) NH₃ plasma.

HCl용액에 30분간 침지하여 에칭에 따른 형태의 변화를 AFM으로 관찰하여 Fig. 3(b)에, 75W 20분간 O₂, Ar, NH₃ 플라즈마 처리후의 표면변화를 Fig. 3(c), (d), (e)에 나타내었다. 미처리 필름에 비하여, 에칭에 의해 미세한 요철이 형성됨을 관찰할 수 있었다. Ar 플라즈마 처리로 PET 필름표면에 가장 많은 요철이 생겨났으며 다음으로 HCl, O₂, NH₃순으로 요철이 형성되었다. PET 필름의 RMS 거칠기 (Table 1)는 미처리 시료에 비해 30분 동안 HCl로 처리하였을 때 3배 이상, Ar 플라즈마로 처리한 경우 4배 정도 증가하는 것이 확인되었다.

HCl용액에서 30분간 에칭된 필름과 75W 20분간 각 가스별로 플라즈마 처리한 필름을 PdCl₂ 0.01 M, SnCl₂ 0.16 M, HCl 0.72 M의 혼합액에서 활성화시킨 후 가속화과정을 거쳐 3분간의 무전해 도금을 시행하

Table 1. Effect of Etching Medium on RMS Roughness & Lap Shear Strength of Cu Plated PET

Etching medium	*RMS Roughness(Å)	**Lap shear strength(N)
Control	13.1	-
HCl	41.7	120.0
O ₂	19.4	95.4
Ar	51.5	113.8
NH ₃	14.7	154.4

*RMS roughness as a function of various etching medium measured by AFM.

**Lap shear strength for copper plated PET film as a function of HCl, NaOH solution and plasma treatment using various gases at RF power of 75W for 20 min with 1:16 molar ratio of $PdCl_2 : SnCl_2$ catalyst.

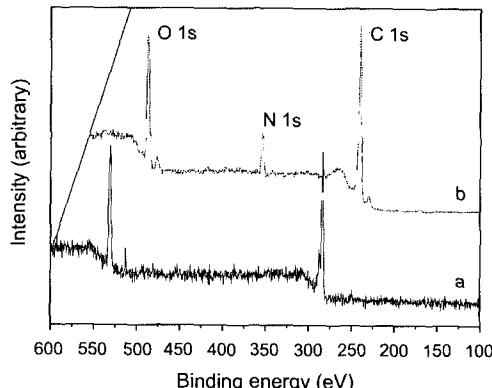


Fig. 4. XPS survey spectra of control (a) and plasma treated PET films (b) at RF power of 75W for 20 min with NH₃.

였다. PET필름에 부착된 구리의 부착력을 Table 1에 나타내었다.

표면 에칭이 너무 과도하게 진행되면 요철정도는 증가할지라도 촉매입자 크기에 따른 효과적인 밀착이 일어나지 않아, 후처리 공정에서 수반되는 수세과정 중에 촉매입자의 탈리현상 및 촉매입자의 불균일한 적층이 수반되므로 형성된 도금피막의 부착력이 오히려 감소되었다. 특히, NH₃ 플라즈마 처리에 따른 표면의 요철은 컨트를 필름에 비해 크게 증가하지 않았음에도 불구하고 가장 높은 접착력을 나타내었는데, 이는 NH₃ 플라즈마 처리에 의해 PET 표면에 형성된 질소기의 도입에 따라 적층된 Pd 접착력을 증가시켜 위에 적층된 구리의 접착력이 증가된 것으로 사료된다.

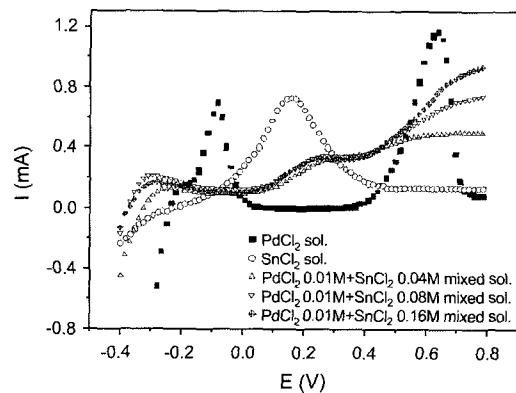


Fig. 5. Voltamograms on Pt electrode with various catalyst solutions.

PET 필름에 NH₃ 플라즈마 처리한 시료의 표면에 형성된 원소를 XPS를 이용하여 분석하였으며 이를 Fig. 4에 나타내었다. 컨트를 필름에 비해 NH₃ 플라즈마로 처리한 PET의 표면에는 뚜렷하게 질소기가 도입됨이 확인되었다. Charbonnier et al.,(1996)는 촉매액 중에 존재하는 Pd^{2+} 이온은 질소기와 친화성이 있으며 산소기가 다량 존재할 경우 피도금체 위에 존재하는 Pd^{2+} 이온의 직접적인 화학결합을 방해한다고 보고하였다. 결국 이 경우 Pd^{2+} 이온은 Cl^- 이온과의 결합을 통해 Sn^{2+} 위에 화학적 결합을 하며, 가속화과정에서 과량의 Sn이 탈리될 때 Pd 또한 동시에 탈리되어 위에 적층된 구리입자와의 접착력 또한 감소할 것으로 사료된다.

2. 혼합촉매액의 조성에 따른 구리부착력변화

일반적으로 도금반응의 촉매로 작용하는 촉매입자를 피도금체 위에 부착시켜 부도체의 표면에 도금될 금속이 자동적으로 반응하여 부착되도록 함으로써 밀착성을 향상시킨다. 결국 피도금체 위에 부착된 구리의 물성 및 부착력의 관건이 되는 것은 피도금체의 표면개질과 함께 촉매액의 활성도를 제어하는 것이므로 본 연구에서는 촉매액의 조성변화에 따른 영향을 살펴보았다.

Fig. 5는 0.01 M $PdCl_2$ 에 $SnCl_2$ 를 0.04, 0.08, 0.16 M을 첨가하여 혼합된 촉매액과 순수한 $PdCl_2$, $SnCl_2$ 용액의 변화를 voltammogram으로 측정한 것이다. $PdCl_2$ 용액은 -0.08, 0.63 mV에서, $SnCl_2$ 용액은 0.155 mV에서 특성피크를 보였다. 그러나 두 물질이 혼합된 촉매

액에서는 특성피크는 보이지 않았다. 이는 $PdCl_2/SnCl_2$ 의 반응에 따라 본래의 성질과는 다른 성질을 띠는 것을 보여주며 콜로이드 형태로 입자의 변환을 보여주는 예이다. Osaka et al.,(1980) 등은 촉매혼합액이 $Pd-Sn$ 복합체를 형성하다가 시간이 경과할수록 산화

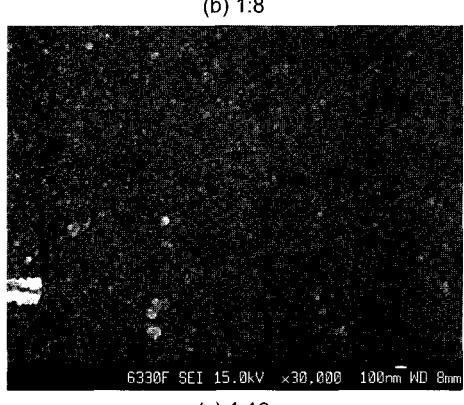
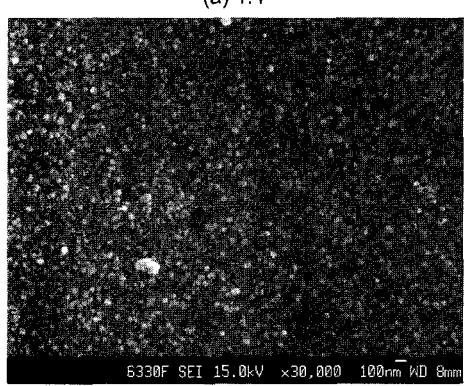
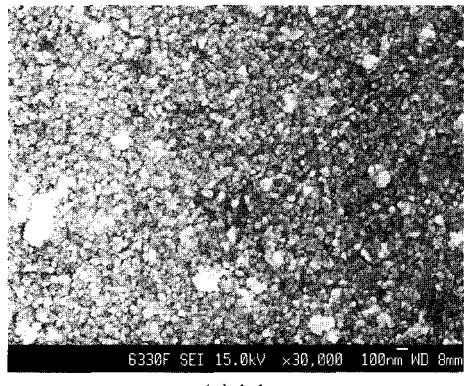


Fig. 6. FE-SEM microphotographs of deposited Cu particles on NH_3 plasma treated PET film after catalyzed with various molar ratio of $PdCl_2 : SnCl_2$ then accelerated with HCl.

환원반응에 의해 $Pd(II)$ 이온은 $Pd(0)$ 로, $Sn(II)$ 이온은 $Sn(VI)$ 로 전이되어 콜로이드 입자를 형성하여 촉매활성화된다고 보고하였다. 따라서 Fig. 6으로부터 두 촉매혼합으로 촉매활성이 가능해졌음을 알 수 있다.

Fig. 6은 NH_3 플라즈마 처리한 시료의 $PdCl_2 : SnCl_2$ 의 몰비 증가에 따른 구리입자의 형성모양을 나타낸다. 촉매혼합액의 몰비가 증가할수록 구리입자는 더욱 균일하게 적층됨을 알 수 있다. 이는 촉매입자의 분포가 균일해지고 크기가 작아질수록 적층되는 구리입자의 크기 및 분포가 작아짐을 의미한다. 또한 구리입자의 크기가 작게 분포되어 있을수록 원활한 입자의 충집에 따른 전도도 및 접착력에 효과적일 것으로 사료된다.

PET 필름을 37% HCl용액에 30분간 에칭한 시료와 75W 10분간 O_2 , Ar, NH_3 플라즈마 처리한 시료의 $PdCl_2 : SnCl_2$ 의 몰비 증가에 따른 부착력을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 PET필름위에 적층된 구리의 부착력을 살펴보면 에칭종류에 관계없이 몰비가 증가할수록 접착력이 향상됨을 알 수 있다. 또한 NH_3 플라즈마 처리한 시료의 경우가 가장 높은 접착력을 보였으며 HCl로 에칭처리한 시료가 Ar, O_2 플라즈마 처리한 시료보다 높은 접착력을 나타내었다. 이는 에칭효과에 따른 요철의 형성 및 관능기의 도입, 촉매입자의 균일성이 접착력에 중요한 요인임을 보여준다.

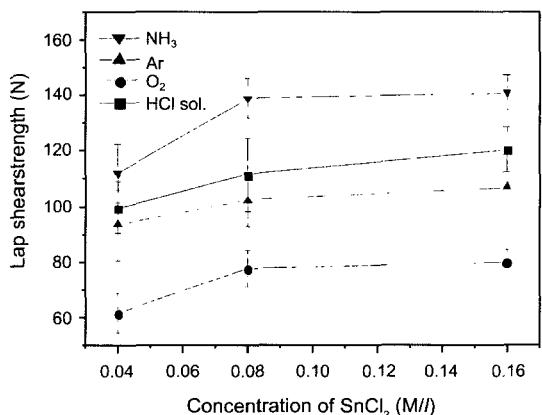


Fig. 7. Lap shear strength for copper plated PET film as a function of concentration of $SnCl_2$ with various etching medium (PET films were etched by 37% HCl sol. for 30min and plasma treated at RF power of 75W for 10min with various gases. Concentration of $PdCl_2$ is 0.01 M).

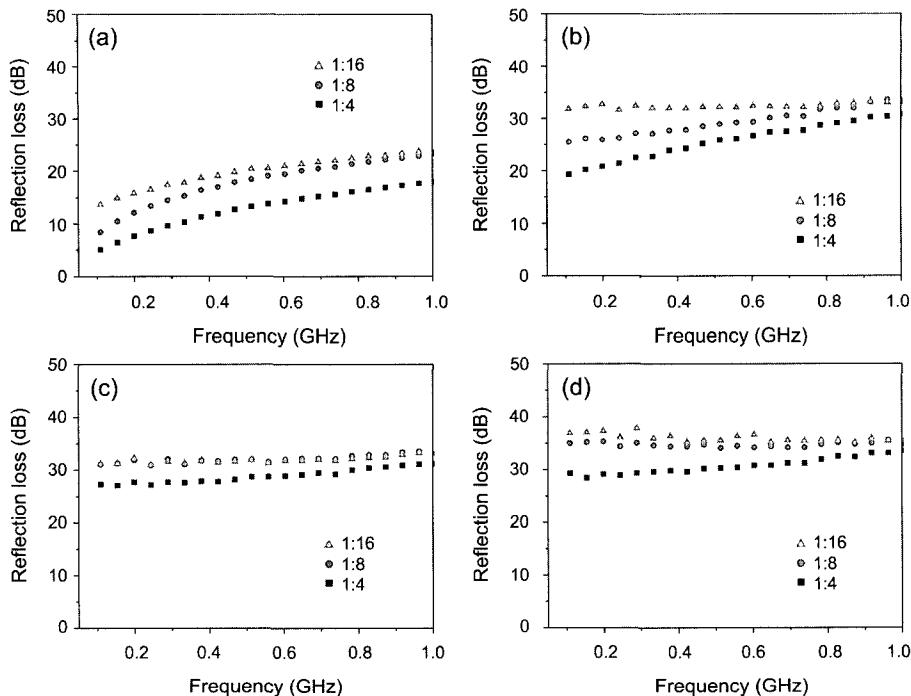


Fig. 8. Reflection loss of Cu plated PET film as a function of molar ratio of $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$ catalyst; (a) HCl etched PET film, (b) O_2 plasma treated PET film (c) Ar plasma treated PET film, and (d) NH_3 plasma treated PET film.

3. 전처리 조건에 따른 EMI-SE 변화

높은 전기전도도를 갖는 금속재료는 전자파 흡수 손실 보다는 반사손실에 의해 차폐효과가 결정되며 반사손실은 재료의 두께에 무관하고 전기전도도에 비례하여 증가한다. 따라서 무전해 동도금 PET 필름의 차폐효과는 반사손실로부터 간접적으로 계산하여 구하였다며 에칭조건과 혼합 촉매액의 $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$ 의 몰비에 따른 전자파 차폐효과를 Fig. 8에 나타내었다.

HCl로 에칭된 필름에 무전해 동도금된 시료의 전자파 차폐정도는 1 GHz에서 약 25 dB정도였다. 그러나 O_2 , Ar 플라즈마 처리한 필름의 경우 30 dB정도로 HCl로 에칭된 필름에 비해 높은 차폐효과를 보였으며 NH_3 플라즈마로 처리한 필름의 경우 35 dB로 가장 높은 차폐효과를 나타내었다. 이는 앞서 언급하였듯이, PET 표면에 도입된 질소기애 의하여 구리입자의 적층을 유도하는 Pd의 양이 더욱 증가된 결과로, 환원된 구리입자가 균일하게 적층됨으로서 전도도가 향상되어 차폐효과가 증가한 것이다.

일반적으로 표면처리 조건에 관계없이 $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$ 의 몰비가 증가할수록 반사손실에 의한 차폐효과가 증가하였다. 이는 몰비가 증가할수록 촉매입자의 분포가 균일해지고 크기가 감소하여 도금된 구리층의 균일성이 증가함을 나타낸다. 이에 따라 전기전도도가 증가하여 반사손실에 의한 차폐효과가 증가한 것으로 사료된다.

IV. 결 롬

PET 필름위에 부착력이 우수한 전도성 피막을 형성하고자 무전해 동도금을 하였으며 에칭방법, 촉매액의 조성변화에 따라 PET/구리간의 접착력 및 전자파 차폐효과에 미치는 영향을 고찰하였다.

화학적 에칭방법 및 플라즈마 처리에 따른 표면 요철은 $\text{Ar} > \text{HCl} > \text{O}_2 > \text{NH}_3$ 순으로 증가하였다. 그러나 구리피막의 접착력은 $\text{NH}_3 > \text{HCl} > \text{Ar} > \text{O}_2$ 순으로 증가하여 세밀한 요철 및 Pd와의 친화력이 큰 관능기의 형성이 구리피막의 접착력에 미치는 주 요인임을 확인하였다. NH_3 플라즈마 처리후 PET 필름 표면에 질

소기를 형성하여 Pd^{2+} 와의 화학적 결합이 향상됨에 따라 위에 적층되는 구리피막의 접착력 및 차폐효과가 증가하였다. 혼합촉매액내의 $PdCl_2$ 에 대한 $SnCl_2$ 의 몰비가 증가할수록 촉매입자의 크기가 줄어들고 균일하게 분포되었으며 이에 따라 접착력과 전자파에 대한 차폐효과가 증가하였다.

참고문헌

- 김영식, 최익권, 김성수. (1999). 전도성 금속 피복재의 전기 전도도에 의한 전자파 차폐효과 분석. *한국재료학회지*, 9(11), 913-918.
- 오경화, 김동준, 김성훈. (2001). 무전해 동도금 피막의 접착력 향상에 관한 연구. *Polymer(Korea)*, 25(2), 302-310.
- 한은경, 오경화, 김은애. (1999). 시판 전자기파 차단 직물의 차폐효과 및 물성. *한국의류학회지*, 23(5), 694-702.
- Arenolz, E., Heitz, J., Wagner, M., Baeuerle, D., Hibst, H., & Hagemeyer, A. (1993). Laser-induced surface modification and structure formation of polymers. *Applied Surface Science*, 69(1-4), 16-19.
- Charbonnier, M., Alami, M., & Romand, M. (1996). Plasma treatment process for palladium chemisorption onto polymers before electroless desorption. *Journal of Electrochemical Society*, 143(2), 472-479.
- Chen, W., & McCarthy, T. J. (1998). Chemical surface modification of poly (ethylene terephthalate). *Macromolecules*, 31(11), 3648-3655.
- Chu, S. Z., Sakairi, M., Takahashi, H., & Qiu, Z. X. (1999). Local deposition of Ni-palloy on aluminium by laser irradiation and electroless plating. *Journal of Electrochemical Society*, 146(2), 537-546.
- Cohen, R. L., & West, K. W. (1973). Generative and stabilizing process in tin-palladium sols and palladium sol sensitizers. *Journal of Electrochemical Society*, 120(4), 502-508.
- Desai, N. P., & Hubbell, J. A. (1992). Surface physical interpenetrating networks of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene oxide) with biomedical applications. *Macromolecules*, 25(1), 226-232.
- Jama, C., Dessaux, O., Goudmand, P., Mutel, B., Gengembre, L., Drevillon, B., & Grimblot, J. (1996). Surface modifications of polycarbonate (PC) and polyethylene terephthalate (PET) by cold remote nitrogen plasma. *Surface Science*, 352-354, 490-494.
- Kim, E. A., Han, E. G., Oh, K. W., & Na, G. J. (2000). Effects of catalyst accelerator on electromagnetic shielding in non-electrolytic Cu-plated fabrics. *Journal of Applied Physics*, 87(9), 4984-4986.
- Osaka, T., & Takamatsu H. (1980), A study on activation and acceleration by mixed $PdCl_2/SnCl_2$ catalysts for electroless metal deposition, *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 127(5), 1021-1029.
- Sun, R. D., Tryk, D. A., Hashimoto, K., & Fujishima, A. (1998). Formation of catalytic Pd on ZnO thin films for electroless metal deposition. *Journal of Electrochemical Society*, 145(10), 3378-3382.
- Yao, Z. P., & Randy, B. (1990). Surface modification by continuous graft copolymerization. III. Photoinitiated graft copolymerization onto poly(ethylene Terephthalate) fiber surface. *Journal of Applied Polymer Science*, 41(7/8), 1459-1467.
- Zhang, L., Chin, W. S., Huang, W., & Wang, J. Q. (1999). Investigation of the surface structures and dynamics of polyethylene terephthalate(PET) modified by fluorocarbon plasmas. *Surface Interface Analysis*, 28(1), 16-19.