

## 무전해 구리도금 된 흑연 섬유 발열 특성

이경민 · 김민지 · 이상민 · 여상영\* · 이영석<sup>†</sup>

충남대학교 공과대학 응용화학공학과  
34134 대전광역시 유성구 공동 220  
\*한국생산기술연구원

15588 경기도 안산시 상록구 향가울로 143  
(2016년 11월 19일 접수, 2016년 12월 29일 수정본 접수, 2017년 1월 5일 채택)

## Thermal Heating Characteristics of Electroless Cu-Plated Graphite Fibers

Kyeong Min Lee, Min-Ji Kim, Sangmin Lee, Sang Young Yeo\* and Young-Seak Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

\*Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), 143, Hangeul-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi, 15588, Korea  
(Received 19 November 2016; Received in revised form 29 December 2016; accepted 5 January 2017)

### 요 약

피치계 흑연섬유의 발열특성을 향상시키기 위하여 흑연섬유에 무전해법을 이용하여 구리 도금하였다. 구리 도금된 흑연섬유는 공기 분위기에서 열중량분석법을 실시하여 도금 시간에 따라 흑연섬유 표면에 구리가 도입된 양을 계산하였다. 또한, 전압에 따른 발열 온도는 섬유 가닥을 이용하여 열화상카메라로 관찰하였다. 무전해 도금의 시간이 증가함에 따라 도입된 구리의 양은 증가하였다. 20분 동안 무전해 도금한 섬유의 전기 전도도는 1594.3 S/cm이며, 발열 온도는 최대 57.2 °C로 가장 크게 나타났다. 이러한 결과는 도금시간이 증가함에 따라 전기 전도성이 우수한 구리가 흑연섬유 표면에 성장하고, 이에 따라 발열특성이 향상된 것으로 판단된다.

**Abstract** – To improve heating characteristics of graphite fibers, graphite fibers were copper-plated by electroless plating. The Cu-plated graphite fibers were investigated by thermogravimetric analysis in air to calculate quantities of copper on surface of graphite fiber according to plating time. Also, the surface temperature with applied voltage was observed by thermographic camera using a strand of graphite fiber. According to the increment of plating time, the higher quantities of plated copper on graphite fiber were obtained. The electric conductivity of plated graphite fiber for 20 minutes was resulted in 1594.3 S/cm, and surface temperature of this sample showed the maximum temperature 57.2 °C. These result could be attributed that copper having great electric conductivity are growing on graphite fiber and followed improving heating characteristics.

Key words: Electroless plating, Graphite fibers, Surface morphology, Heat characteristics

### 1. 서 론

발열 특성은 비행기 활주로, 가전제품 등 산업적 및 상업적 분야에서 다양하게 요구되고 있으며, 이러한 발열은 저항 발열, 유도 발열, 열류 흐름 및 적외선, 레이저, 전자빔, 이온빔의 사용으로 얻어질 수 있다. 그 중 저항 발열은 전기 에너지를 열 에너지로 전환하는 효율이 뛰어나고, 낮은 비용을 요구하며, 크기와 관계없이 설치가 용이하다는 장점이 있다[1].

저항 발열체 중 탄소섬유는 높은 강도 및 강성, 치수 안정성, 낮은 열팽창계수 등 우수한 재료로 자동차, 스포츠, 복합재의 강화재, 전자파 차폐, 항공산업 등 광범위하게 사용되고 있다[2,3]. 그 중 탄소 섬유를 이용하여 온수기, 발열유리 및 히터와 같은 발열과 관련된 제품에 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[4-6]. 탄소섬유의 탄소함량 및 결정화도는 열처리 온도의 증가에 따라 증가한다. 특히, 2500 °C 이상으로 가열하여 탄소 함량이 99% 이상인 흑연섬유는 기존의 탄소섬유보다 결정성이 향상되어 우수한 전기 전도도를 가진다[7].

그러나, 흑연섬유는 기존에 사용되는 구리선의 비저항  $1.68 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 에 비하여 상대적으로 높다는 단점이 있다. 따라서, 관능기 부여와 전해 도금, 무전해 도금, 침착 등과 같은 금속 도입으로 전기

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: youngslee@cnu.ac.kr

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.

적 특성을 향상시켜 발열 특성을 개선하는 연구가 진행되고 있다 [8,9]. 금이나 은과 같은 금속은 우수한 전기 전도성을 가짐에도 불구하고, 가격이 비싸 상업적 적용에 한계가 있다. 그 외에 알루미늄, 니켈, 구리 등과 같은 금속은 전기 전도성이 우수하여 이를 재료 표면에 코팅하는 연구가 진행되고 있다. 특히, 구리는 은과 비슷한 전기 전도도를 가지며, 가격이 저렴하여 많이 사용된다[10-14].

대표적인 금속 도입 방법 중 무전해 도금은 외부의 전기를 이용하지 않고, 환원제의 산화반응으로 방출되는 전자에 의해 도금용액 내 금속 이온을 환원시키고, 도금 대상의 표면에 금속 피막을 형성시키는 방법이다. 이를 이용하면, 도금된 피막이 균일하여 내식성, 내마모성을 가지고, 반응 조건에 따라 재료에 선택적으로 도금이 가능하다는 장점이 있다[15-18].

따라서 본 연구에서는 기존의 피치계 흑연섬유의 발열 특성을 향상시키기 위하여 무전해 도금법을 이용하여 구리를 도입하였다. 흑연섬유 표면에 도금된 구리의 형상은 주사전자현미경으로 관찰하였고, 도금된 구리 함량을 측정하기 위하여 열중량분석법을 실시하였다. 또한, 처리된 흑연섬유의 전기 전도성 및 발열 특성을 평가하여 구리 도금 시간이 흑연섬유의 발열특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 무전해 구리 도금된 흑연섬유 제조

흑연섬유 표면에 무전해 구리 도금을 하기 위하여 2단계의 전처리를 진행하였다. 먼저, 피치계 흑연섬유(XN-60-60SCM-250, Nippon graphite fiber corp.) 0.3 g을 2 wt% SnCl<sub>2</sub> (tin(II) chloride anhydrous, 95.0%, Junsei, Japan) 수용액에 넣고 10분동안 예민화 처리를 진행하였다. 다음으로, 예민화 처리된 흑연섬유를 0.1 wt% PdCl<sub>2</sub> (palladium (II) chloride, Aldrich, USA) 수용액에 넣고 2분 활성화 처리를 실시하였다. 활성화 처리가 끝난 흑연섬유는 수세 후 건조하였다. 구리 도금 용액은 초순수에 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (copper(II) sulfate pentahydrate, Aldrich, USA), H<sub>2</sub>NaOP·H<sub>2</sub>O (sodium hypophosphite monohydrate, Aldrich, USA) 그리고 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O (sodium citrate dehydrate, Samchun, Korea)를 일정 성분비로 혼합하여 제조하였고, 제조된 도금 용액에 NaOH (sodium hydroxide, Samchun, Korea)를 첨가하여 pH를 조절하였다[15]. 무전해 구리 도금용액은 pH 7.5, 60 °C로 설정하였으며, 5, 10, 20분동안 도금을 실시하였다. 도금을 마친 흑연섬유는 증류수로 수세한 뒤 100 °C 오븐에서 건조하였다. 이를 도금 시간에 따라 각각 E5-CuGF, E10-CuGF, E20-CuGF로, 미처리 흑연섬유는 R-GF라 명명하였다.

### 2-2. 구리가 도금된 흑연섬유의 저항 및 발열 측정용 시편 제조

도금된 흑연섬유는 한 가닥의 저항 및 발열을 측정하기 위하여 가운데가 뚫려있는 미음(口)자 모양의 시편을 제작하였다. 길이가 65 mm 이상인 도금된 섬유 한 가닥의 양 끝 10 mm를 일정량 실버 페이스트로 붙이고 건조하였다. 이를 이용하여 양쪽에 클램프를 물어 저항을 측정하였고, 전압에 따른 발열 특성을 측정하였다. 또한, 3.3 절에서 섬유의 직경과 대기 중에 노출된 흑연섬유의 길이(45 mm)를 이용하여 도금된 섬유의 비저항을 계산하였다.

### 2-3. 구리가 도금된 흑연섬유의 특성 평가

구리 도금 시간에 따른 흑연섬유의 표면 형상은 주사전자현미경

(scanning electron microscope, SEM, Hitachi, S-5500)을 사용하여 관찰하였다. 또한, 열중량분석(thermo gravimetric analysis, TGA, SDT Q600, Simultaneous TGA-DSC)은 공기 분위기에서 10 °C/min의 온도변화에 따라 870 °C까지 진행하여 흑연섬유와 구리의 함량비 및 열적 특성을 확인하였다.

도금된 흑연섬유는 전위계 시스템(electrometer system, Keithley 6514)으로 저항을 측정된 후, 시편의 치수와의 관계를 사용하여 비저항 및 전기 전도도를 계산하였다. 발열 시험은 구리 도입된 흑연섬유의 양 끝에 클램프를 연결하고, 전원공급장치(DC power supply, EDP-2501)를 이용하여 30, 40, 50 V의 전압 하에서 인가 전류량을 확인하였고, 열화상 카메라(thermos-graphic camera, FLIR E40)를 이용하여 인가전압에 따른 발열 온도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 구리가 도금된 흑연섬유의 표면 특성

무전해 도금 시간에 따른 흑연섬유의 표면 변화를 주사전자현미경으로 관찰하여 이를 Fig. 1, 2에 나타내었다. Fig. 1의 (a)는 미처리 흑연섬유로 비교적 매끄러운 표면을 보여주며 10.3 μm의 직경을 가진다. E5-CuGF는 무전해 도금을 통해 표면에 구리가 둥근 모양으로 도금되었다. E20-CuGF는 구리가 흑연섬유 표면을 완전히 덮어 처리된 흑연섬유의 직경이 10.8 μm로 증가하였다. 이는 무전해 도금의 시간이 증가함에 따라 흑연섬유 표면에 클러스터에서 아일랜드 형태로 구리가 성장하고, 20분 도금하였을 때는 흑연 섬유 표면을 완전히 덮어 직경이 증가한 것으로 판단된다[19,20]

이를 10배 더 확대하여 Fig. 2에 나타내었다. 무전해 도금을 5분 동안 진행하였을 때, 도금된 구리의 입자는 평균 190 nm로 나타났다. 도금 시간이 증가함에 따라 도금된 구리 입자는 성장하여 10분 도금하였을 때는 평균 349 nm, 20분 도금하였을 때, 평균 456 nm의 입자 크기를 나타내었다. 10분과 20분의 구리 입자 크기의 차이는 5분과 10분의 입자 크기 차이와 비교하여 비교적 성장 속도가 느린 것을 확인할 수 있다. 이는 초기에 구리가 흑연섬유 표면에 도금되면서 자기촉매효과(self-catalytic effect)에 의해 섬유 표면에 있는 구리가 구리 성장을 더욱 촉진시켜 도금 시간에 따라 도금되는 구리 양이 증가하여 나타난 결과이다[21,22]. 또한, 본 연구에서 환원제로 사용한 하이포아인산염(hypophosphite)은 일반적으로 구리 도금에 사용되는 포름알데히드(formaldehyde)와 비교하여 낮은 pH에서 활성을 가지고, 가격이 저렴하며, 안전하다는 장점을 가지고 있다[23,24]. 그러나, 하이포아인산염은 구리 표면보다 팔라듐 표면에 활성이 더 우수하여 도금 초기에 흑연섬유 표면에 붙어있던 팔라듐이 반응하여 구리로 도금되고, 도금이 진행됨에 따라 팔라듐 활성점이 감소하여 구리 도금 속도가 급격하게 감소된 것으로 판단된다 [25,26].

### 3-2. 구리 도금된 흑연섬유의 열적 특성

구리 도금된 E5-CuGF, E10-CuGF, E20-CuGF와 미처리 흑연섬유 R-GF의 열적 특성 및 도금시간에 따른 구리와 흑연섬유의 함량비를 확인하기 위하여 TGA 분석을 실시하였다. TGA는 승온 속도 10 °C/min, 분석 온도는 25~870 °C, 공기 분위기에서 실시하여 이를 Fig. 3에 나타내었다. TGA 결과로부터 무전해 도금 시간에 따른 잔류 질량(%) 및 산화반응 온도를 확인하였고 이를 Table 1에 나타내

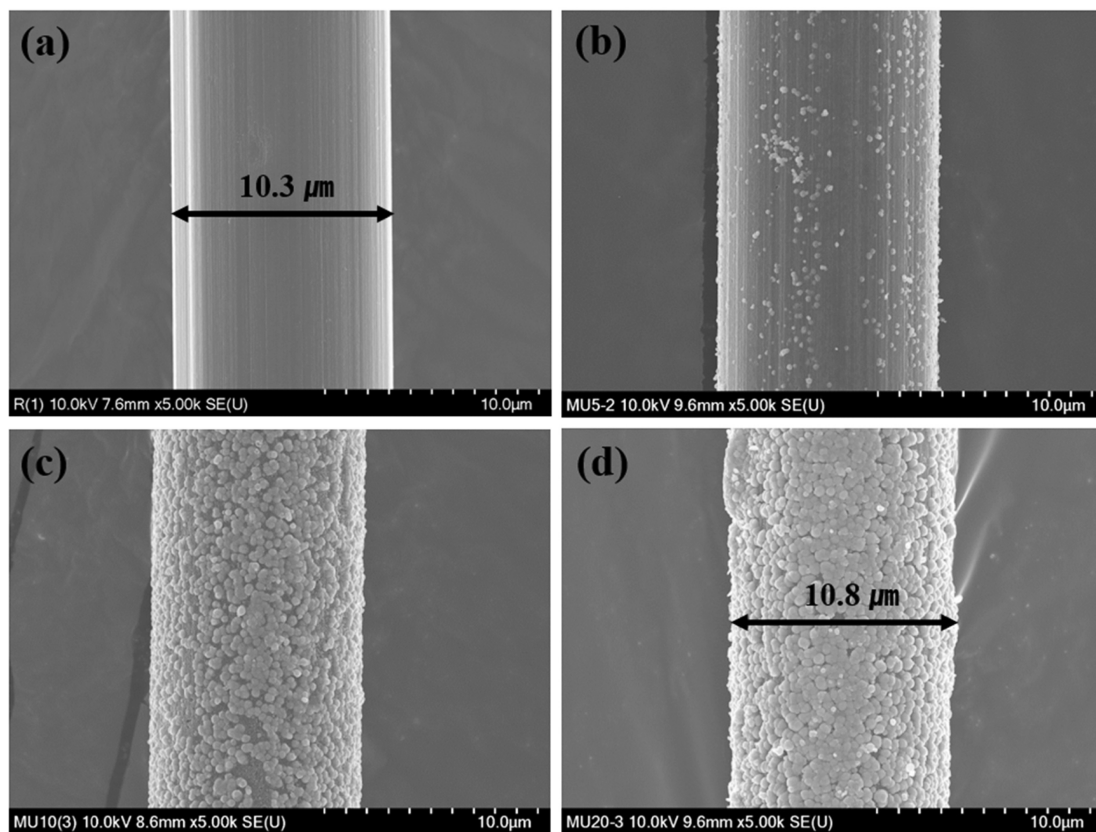


Fig. 1. The surface images of the copper plated graphite fiber produce from different plating time; (a) R-GF, (b) E5-CuGF, (c) E10-CuGF and (d) E20-CuGF.

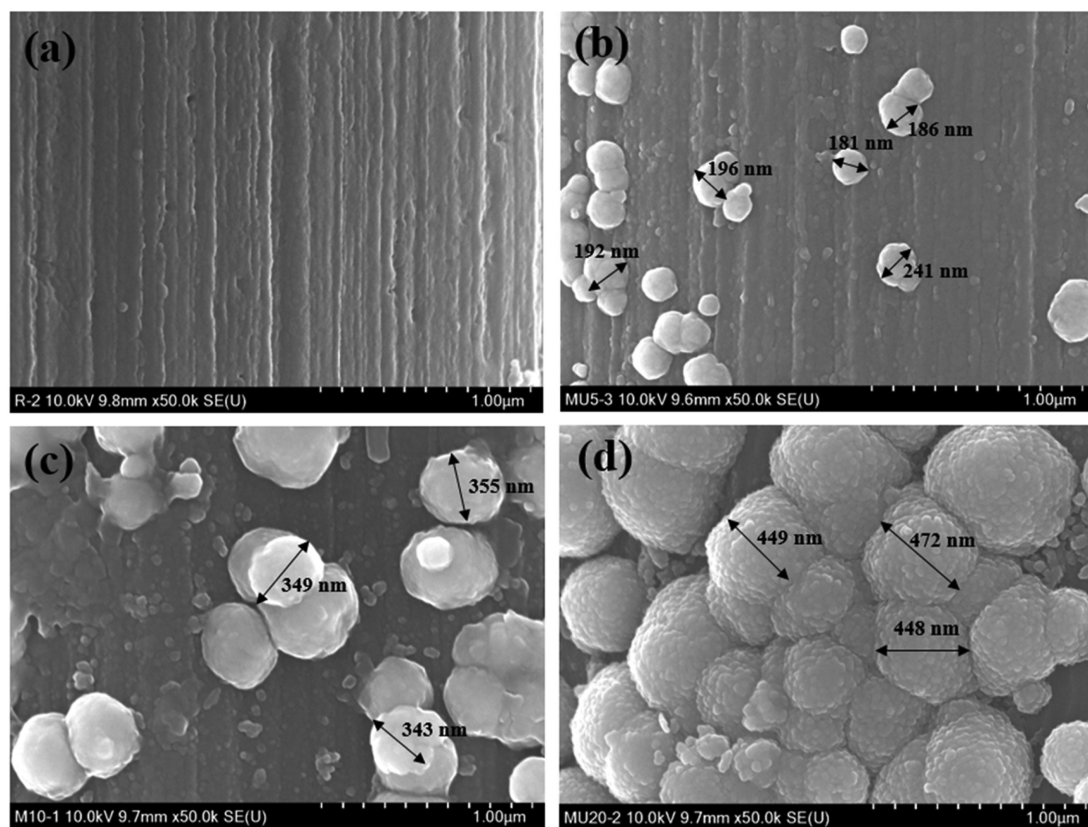


Fig. 2. The expanded surface images of the copper plated graphite fiber produce from different plating time; (a) R-GF, (b) E5-CuGF, (c) E10-CuGF and (d) E20-CuGF.

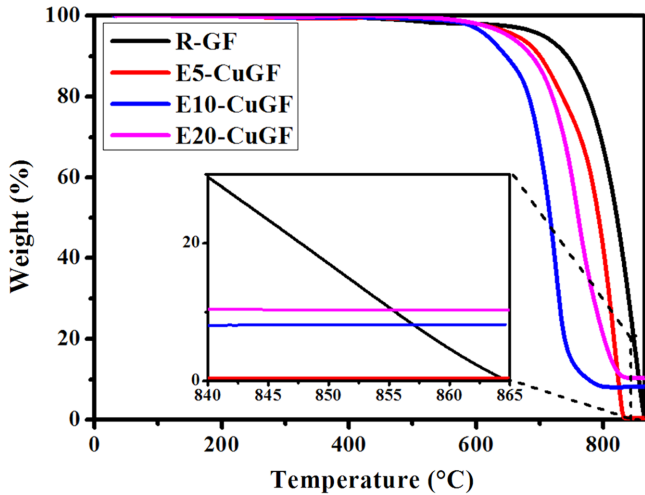


Fig. 3. The thermogravimetry analysis of the copper plated graphite fiber.

Table 1. TGA results of the copper plated graphite fiber

	Pyrolysis (°C)		Final weight (%)
	start	end	
R-GF	670	865	0
E5-CuGF	630	820	0.373
E10-CuGF	600	800	8.187
E20-CuGF	625	820	10.316

었다.

초기 50~100 °C 사이에 샘플의 무게는 5분, 10분, 20분 도금함에 따라 각각 100.184, 100.252, 100.122%로 증가한다. 이는 공기 분위기에서 분석을 실시함에 따라 구리가 산화되어 나타난 결과로 사료된다. 또한, 870 °C에서 남아 있는 질량은 0, 5, 10, 20분으로 도금함에 따라 각각 0, 0.373, 8.187 및 10.316%를 나타내었다. 이는 도금 시간이 증가함에 따라 흑연섬유 표면에 구리가 성장하여 표면에 더 많은 양의 구리가 도금되어 나타난 결과로 판단된다. 또한, 앞서 3.1절에서 언급한 것과 같이, 도금된 구리가 흑연섬유 표면에 일정량 이상 도금되었을 때, 도금 속도가 줄어들어 E5-CuGF와 E10-CuGF의 도금된 구리량의 차이가 E10-CuGF와 E20-CuGF의 차이보다 더 크게 나타난 것으로 사료된다.

Fig. 3 및 Table 1에 나타낸 것과 같이 미처리 흑연섬유는 약 670 °C에서 산화반응이 시작되어 약 865 °C에서 종료되었다. 무전해 도금을 실시한 흑연섬유는 약 600 °C에서 820 °C 사이에 산화반응이 일어나 기존의 흑연섬유보다 산화반응이 빠르게 일어났다. 이는 흑연섬유 표면에 도금된 구리가 촉매작용을 일으킴에 따라 흑연섬유의 연소를 촉진시켜 나타난 결과이다[27,28]. 또한, 무전해 도금을 통하여 흑연섬유의 열전도도가 향상되고, 열전달이 빨라져 산화반응 온도가 감소된 것으로 여겨진다. 표면에 구리가 이 중 E5-CuGF의 산화반응 시작 온도는 630 °C인데, E5-CuGF는 구리 도금량이 적어 산화반응에 크게 기여하지 못하여 나타난 결과로 판

단된다. 또한, E20-CuGF의 산화반응 시작온도는 625 °C E10-CuGF보다 약 25 °C 높는데, 이는 도금된 구리가 섬유를 완전히 덮어(Fig. 1(d)) 공기와의 접촉이 줄어들고, 이에 따라 산화반응을 막아 나타난 결과로 판단된다.

3-3. 무전해 구리 도금된 흑연섬유의 전기적 및 발열 특성

도금 시간에 따라 구리 도금된 흑연섬유의 저항 및 직경을 측정 한 후, 이를 이용하여 비저항 및 전기전도도 계산 결과를 Table 2에 나타내었다. 비저항( $\rho$ )은 다음 식 (1)을 이용하여 계산하였고, 이는 저항(R) 및 단면적(A)에는 비례하고, 섬유의 길이(l)에는 반비례한다.

$$\rho[\Omega \cdot \text{cm}] = RA/l \tag{1}$$

구리 도금 시간이 20분인 E20-CuGF의 직경은 R-GF의 직경 10.3  $\mu\text{m}$ 와 비교하여 10.8  $\mu\text{m}$ 로, 흑연섬유에 완벽한 구리 도금층이 형성됨에 따라 약 0.5  $\mu\text{m}$ 의 직경이 증가하여 단면적이 증가하였다. 그러나, 구리가 섬유에 도금됨에 따라 저항은 점차 감소하여 E20-CuGF는 기존의 R-GF와 비교하여 약 40% 감소하였고, E20-CuGF의 비저항은 R-GF의 비저항보다 13.4% 감소한 값을 나타내었다. 이는 무전해 도금으로 인한 섬유의 직경 증가보다 구리 도금에 따른 저항의 감소의 영향이 더욱 크게 나타난 것으로 사료된다. 그러나, 전기 전도도의 향상 정도를 R-GF와 비교하여 살펴보면 무전해 도금 5분, 10분, 20분일 때 각각 8.2, 12.8, 13.4% 향상되었다. 따라서, 무전해 도금을 20분 이상 실시하여 전기 전도도 측정하였을 시 그 변화가 미미할 것으로 판단된다.

Fig. 4에는 구리 도금된 흑연 섬유의 저항 발열 메커니즘을 나타내었다. 저항 발열은 전자와 원자핵간의 상호작용에 의하여 일어난다. 도선에 전기장을 걸어주면 전자가 이동하면서 원자핵과 충돌하게 되는데, 이때 발생하는 원자핵의 운동 및 진동에너지가 증가하여 발열로 에너지를 방출하게 된다[29]. 본 연구에서는 가해준 전압을 일정하게 하는 병렬 연결을 사용하여 섬유의 발열 온도를 측정하였다. 이에 따라 발열량은 다음 식으로 구할 수 있다.

$$V = IR \tag{2}$$

$$P[W] = VI = I^2R \tag{3}$$

$$H[W] = I^2Rt[J] = 0.24I^2Rt [\text{cal}] \tag{4}$$

위 식은 줄의 법칙(Joule's law)으로, 각각 H[W]는 발열량, V[V]는 전압, I[A]는 전류, R[ $\Omega$ ]은 저항, t[s]는 전압을 인가한 시간을 의미한다[30]. 줄의 법칙에 의하면 발열량은 전류의 제곱, 저항 및 공급된 시간에 비례하여 증가하여야 한다. 본 연구에서는 시간을 30초로 동일하게 하여 가해준 전압 및 측정된 전류를 이용하여 발열량을 계산하고 Table 2에 함께 나타내었다. 식 (4)를 이용하여 계산하였을 때, 발열량이 무전해 도금 20분에서 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 무전해 도금이 진행됨에 따라 저항이 작아지고, 옴의 법칙에 의해 전류가 증가하여 나타난 결과로 판단된다.

발열 특성은 전압을 인가한 후, 측정된 전류를 이용하여 전력을

Table 2. Average resistivity and electrical conductivity of the copper plated graphite fiber

	R-GF	E5-CuGF	E10-CuGF	E20-CuGF
Average resistivity [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	0.000724	0.000669	0.000641	0.000627
Average electrical conductivity [S/cm]	1381.9	1495.4	1559.0	1594.3
Heating value [W]	18.08	19.56	20.40	25.24

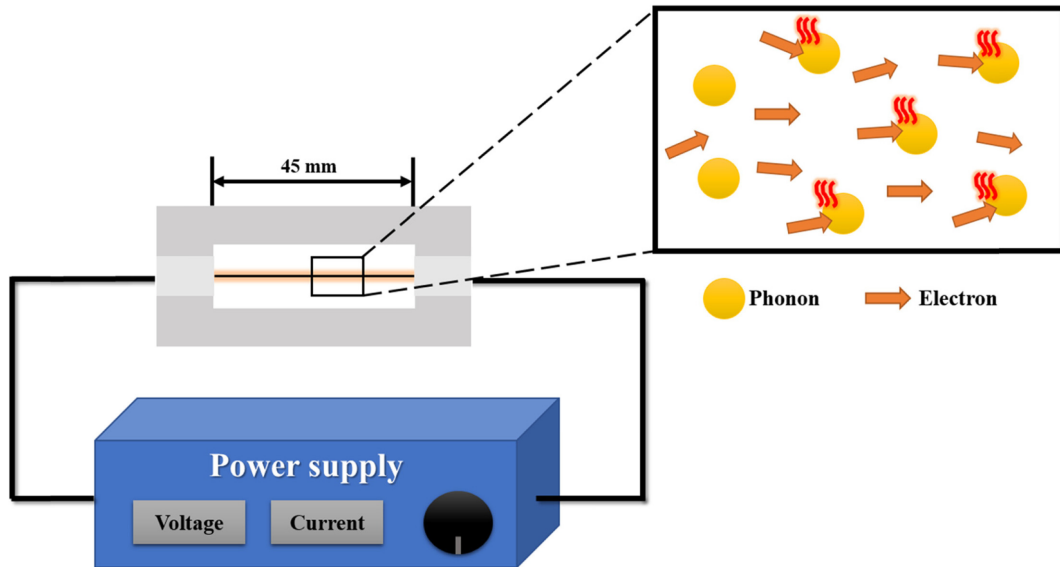


Fig. 4. Schematic diagram of surface temperature measurements and mechanism of resistivity heating process in graphite fiber.

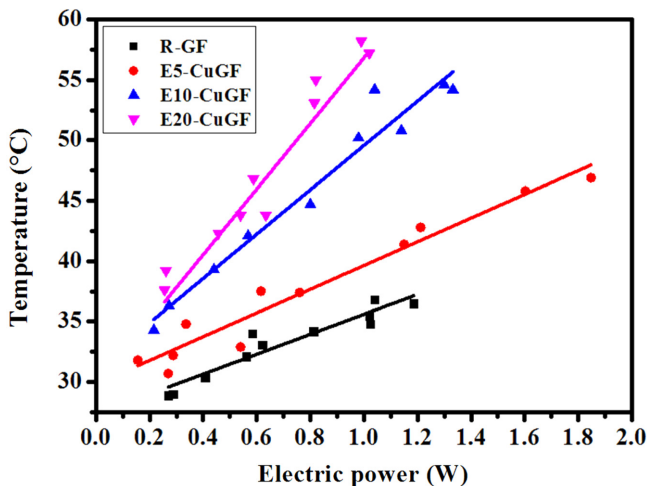


Fig. 5. Surface temperature of copper plated graphite fiber according to plating time.

계산하고, 전력과 발열온도와의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 이는 상온(25 °C)에서 진행되었으며, 열화상카메라와 샘플의 거리는 30 cm로 고정하였다. 전력은 식 (3)을 이용하여 구할 수 있다. Fig. 5는 무전해 도금 시간에 따라 각 샘플의 전력과 발열온도의 관계를 나타내었고 각 조건당 10점 이상 사용하여 경향을 직선으로 나타내었다. 무전해 도금의 시간이 5분, 10분, 20분으로 증가함에 따라 전력에 따른 발열온도는 증가하였다. 이를 이용하여 나타낸 유도선의 기울기 또한 증가하는 경향을 나타내었다.

E5-CuGF의 발열특성은 E10-CuGF 및 E20-CuGF의 발열특성 증가 폭에 비해 비교적 미미한 것으로 확인된다. 이는 Fig. 1에서 나타낸 것과 같이 E5-CuGF는 섬유 표면에 구리가 아일랜드 형태로 도금됨에 따라 구리 입자간의 연결이 부족하여 나타난 결과로 판단된다. 또한, E10-CuGF와 E20-CuGF는 구리 입자 크기가 증가함에 따라 어느 정도 연결되어 있어 발열특성 향상에 영향을 크게 미친 것으로 판단된다. 또한, E20-CuGF에 1.02 W의 전력을 가하였을 때, 섬유의 표면은 가장 높은 온도인 57.2 °C를 나타내었다.

이는 전도성이 우수한 구리가 흑연섬유 표면에 도금됨에 따라 섬유의 저항이 작아지고, 전류가 증가하여 나타난 결과로 판단된다. 그러나, 앞서 Table 2에서 계산한 발열량과 비례하게 증가하지는 않는데, 이는 주변 온도 차이에 의한 열손실이 일어나기 때문으로 사료된다[31].

#### 4. 결 론

본 연구에서는 무전해 도금 시간을 달리하여 구리를 흑연섬유 표면에 도금시키고, 이 흑연섬유의 표면, 전기적 및 발열 특성에 대하여 고찰하였다. 무전해 도금 시간이 증가함에 따라 구리의 도금 속도는 증가하다 감소함을 확인할 수 있었다. 20분 구리 도금한 흑연섬유는 미처리 흑연섬유와 비교하여 약 0.5  $\mu\text{m}$ 의 직경 증가를 보였고, 10.316%의 잔류량을 나타내었다. 또한, 제조된 샘플의 전기적 및 발열 특성을 평가하기 위하여 한 가닥의 섬유를 사용하여 저항 및 전력에 따른 발열온도를 측정하였다. 구리 도금량이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하였고, 발열온도 또한 전력에 따라 증가하였다. 이는 흑연섬유 표면에 구리 도금됨에 따라 섬유의 저항이 작아지고, 전류가 증가하여 나타난 결과로 판단된다.

#### 감 사

This work was supported by the GRI's Institutional Program of Ministry of Strategy and Finance (Korea Institute of Industrial Technology, EO160020, JA160038).

#### Reference

1. Fosbury, A., Wang, S., Pin, Y. F. and Chung, D. D. L., "The Interlaminar Interface of a Carbon Fiber Polymer-matrix Composite as a Resistance Heating Element," *Composites: Part A*, **34**, 933-940(2003).
2. Jung, M. J., Park, M. S., Lee, S. and Lee, Y. S., "Effect of E-beam Radiation with Acid Drenching on Surface Properties of Pitch-

- based Carbon Fibers? *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 319-324(2016).
3. Carrillo-Escalante, H. J., Alvarez-Castillo, A., Valadez-Gonzalez, A. and Herrera-Franco P. J., "Effect of Fiber-matrix Adhesion on the Fracture Behavior of a Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic-modified Epoxy Matrix? *Carbon Lett.*, **19**, 47-56(2016).
  4. Chu, K., Yun, D. J., Kim, D., Park, H. and Park, S. H., "Study of Electric Heating Effects on Carbon Nanotube Polymer Composites? *Org. Electron.*, **15**, 2734-2741(2014).
  5. Kim, M., Kong, K., Kim, N., Park, H. W., Park, O., Park, Y. B., Jung, M., Lee, S. H. and Kim, S. G., "Experimental and Numerical Study of Heating Characteristics of Discontinuous Carbon Fiber-epoxy Composites? *Compo. Res.*, **26**, 72-78(2013).
  6. Jee, M. H., Lee, J. H., Lee, I. S. and Baik, D. G., "Electrical Properties and Heating Performance of Polyurethane Hybrid Nanocomposite Films Containing Graphite and MWNTs? *Text. Sci. Eng.*, **50**, 108-114(2013).
  7. Pyo, D., Eom, S., Lee, Y. S. and Ryu, S., "Exothermic Characteristics of PAN-based Carbon Fiber According to High Temperature Treatment? *Korean Chem., Eng. Res.*, **49**(2), 218-223(2011).
  8. Kim, B. J., Choi, W. K., Song, H. S., Park, J. K., Lee, J. Y. and Park, S.J., "Preparation and Characterization of Highly Conductive Nickel-coated Glass Fibers? *Carbon Lett.*, **9**, 105-107(2008).
  9. Kim, B. J., Choi, W. K., Um, M. K. and Park, S. J., "Effects of Nickel Coating Thickness on Electric Properties of Nickel/carbon Hybrid Fibers? *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 3416-3421(2011).
  10. Xu, C., Liu, G., Chen, H., Zhou, R. and Liu, Y., "Fabrication of Conductive Copper-coated Glass Fibers Through Electroless Plating Process? *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **25**, 2611-2617 (2014).
  11. Rathmell, A. R. and Wiley, B. J., "The Synthesis and Coating of Long, Thin Copper Nanowires to Make Flexible, Transparent Conducting Films on Plastic Substrates? *Adv. Mater.*, **23**, 4798-4803(2011).
  12. Kim, M. J. and Kim, J. J., "Electrodeposition for the Fabrication of Copper Interconnection in Semiconductor Devices? *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(1), 26-39(2014).
  13. Kim, H. C. and Kim, J. J., "Through-silicon-via Filling Process Using Cu Electrodeposition? *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(6), 723-733(2016).
  14. Yousel, A., El-Halwany, M. M., Barakat, N. A. M., Al-Maghrabi, M. N. and Kim, H. Y., "Cu<sub>0</sub>-doped TiO<sub>2</sub> Nanofibers as Potential Photocatalyst and Antimicrobial Agent? *J. Ind. Eng. Chem.*, **26**, 251-258(2015).
  15. Kim, D. Y., Yun, K. J. and Lee, Y. S., "Electromagnetic Interference Shielding Characteristics of Electroless Plated Carbon Nanotubes? *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 268-273(2014).
  16. Choi, J. R., Rhee, K. Y. and Park, S. J., "Post-annealing Effects of Electroless Ni-B-plated MWCNTs on Thermal Conductivity of Epoxy-based Composites? *J. Ind. Eng. Chem.*, **31**, 47-50(2015).
  17. Yoon, H. S., Oh, J. H., Lee, H. K., Jeon, J. K. and Ryu, S. K., "Preparation of Electroless Copper Plated Activated Carbon Fiber Catalyst and Reactive Evaluation of NO Removal? *Korean Chem., Eng. Res.*, **46**(5), 863-867(2008).
  18. Oh, K. H., "Corrosion Protection for Electroless Cu Plated PET by Surface Confined Additives? *Text. Sci. Eng.*, **38**, 309-317(2001).
  19. Kim, Y. S., Shin, J., Kim, H. I., Cho, J. H., Seo, H. K., Kim, G. S. and Shin, H. S., "A Study of Copper Electroless Deposition on Tungsten Substrate? *Korean Chem., Eng. Res.*, **43**(4), 495-502 (2005).
  20. Yamamoto, Y., Akiyama, H., Ooka, K., Yamamura, K., Oshikane, Y. and Zettsu, N., "Nanomoter-level Self-aggregation and Three-dimensional Growth of Copper Nanoparticles Under Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure? *Curr. Appl. Phys.*, **12**, S63-S68(2012).
  21. Chong, S. P., Ee, Y. C., Chen, Z. and Law, S. B., "Electroless Copper Seed Layer Deposition on Tantalum Nitride Barrier Film? *Surf. Coat. Technol.*, **198**, 287-290(2005).
  22. Ng, H. T., Li, S. F. Y., Chan, L., Loh, F. C. and Tan, K. L., "Sequential Observation of Electroless Copper Deposition via Noncontact Atomic Force Microscopy? *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3301-3307 (1998).
  23. Xueping, G., Yating, W., Lei, L., Bin, S. and Wenbin, H., "Electroless Copper Plating on PET Fabrics Using Hypophosphite as Reducing Agent? *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 7018-7023(2007).
  24. Li, J., Hayden, H. and Kohl, P. A., "The Influence of 2,2'-dipyridyl on Non-formaldehyde Electroless Copper Plating? *Electrochem. Acta*, **49**, 1789-1795(2004).
  25. Touir, R., Larhizil, H., Ebntouhami, M., Cherkaoui, M. and Chassaing, E., "Electroless Deposition of Copper in Acidic Solution Using Hypophosphite Reducing Agent? *J. Appl. Electrochem.*, **36**, 69-75(2006).
  26. Li, J. and Koal, P. A., "The Acceleration of Nonformaldehyde Electroless Copper Plating? *J. Electrochem. Soc.*, **149**, C631-C636 (2002).
  27. Tian, F., Li, H. P., Zhao, N. Q. and He, C. N., "Catalyst Effects of Fabrication of Carbon Nanotubes Synthesized by Chemical Vapor Deposition? *Mater. Chem. Phys.*, **115**, 493-495(2009).
  28. Lu, W., Donepudi, V. S., Prakash, J., Liu, J. and Amine, K., "Electrochemical and Thermal Behavior of Copper Coated Type MAG-20 Natural Graphite? *Electrochim. Acta*, **47**, 1601-1606(2002).
  29. Chien, A. T., Cho, S., Joshi, Y. and Kumar, S., "Electrical Conductivity and Joule Heating of Polyacrylonitrile/carbon Nanotube Composite Fibers? *Polymer*, **585**, 6895-6905(2014).
  30. Oya, N. and Johnson, D. J., "Longitudinal Compressive Behavior and Microstructure of PAN-based Carbon Fibers? *Carbon*, **39**, 635-645(2001).
  31. Choi, K. E., Park, C. H. and Seo, M.K., "Electrical and Resistance Heating Properties of Carbon Fiber Heating Element for Car Seat? *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 210-216(2016).