

온도 센서를 위한 스마트 페인트 제작 및 저항 특성

안주훈 · 이창열[†]

조선대학교 항공우주공학과

Fabrication and Resistance Characteristics of
Smart Paint for Temperature SensorJu-Hun Ahn and Chang-Yull Lee[†]

Department of Aerospace Engineering, Chosun University

Abstract

Satellite and aircraft components are greatly affected by the possibility for missions and safety due to temperature effects. In the field of fuel cells, research is actively carried out for UAV. For the efficiency and stability of the fuel cells, the temperature for operations must be confirmed. In this paper, a smart paint was fabricated with $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$ ceramics in order to take advantage of the rapid characteristics of the PTC thermistor, which is the resistance changes abruptly above the Curie point. A coating agent was prepared to prevent the paint from peeling off the samples and the coated models were checked for resistance changes. Moreover, the resistance change of the $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$ with temperature conditions was measured before and after coating.

초 록

위성 및 항공기 부속품 등은 온도 영향에 따라 미션의 가능성 및 안전에 큰 영향을 받게 된다. 또한 무인기를 위해 연구가 활발히 진행되고 있는 연료전지 분야에서도 효율성 및 안정성을 위해 온도는 필수적으로 확인되어야 한다. 본 논문은 큐리 온도 이상에서 저항이 급격히 변화하는 PTC 서미스터의 특성을 이용하기 위해 $BaTiO_3$ 와 세라믹 성분을 변화시킨 $SrTiO_3$ 를 이용하여 스마트 페인트를 제작하였으며, 박리를 방지하기 위하여 코팅제를 제작해 코팅 후 저항 변화를 확인하였다. 또한 코팅 전후 $BaTiO_3$ 와 $SrTiO_3$ 의 온도 변화에 따른 저항 변화를 측정하였다.

Key Words : PTC Thermistor(PTC 서미스터), Smart Paint(스마트 페인트), $BaTiO_3$ (바륨티타네이트), $SrTiO_3$ (스트론튬티타네이트)

1. 서 론

인공위성은 극한의 온도 조건을 가지는 우주 환경에서 위성 내부의 온도 조건을 유지하는 것이 위성의 미션 가능성에 직접적인 영향을 주어 각 시스템에 대한 열 설계 및 해석이 개발 과정에서 필수적으로 수행되

고 있다[1,2]. 또한 최근 활발히 연구가 진행되고 있는 연료전지의 수소 발생기 내부 열은 안정성과 효율성을 결정하는 반응 효율에 직접적인 영향을 끼칠 뿐만 아니라 과도한 열 발생 시 폭발의 위험이 있다[3]. 과도한 열을 빠르게 인지하기 위해 온도 모니터링이 매우 중요한 역할을 하게 된다. 이와 같이 열을 측정하고 제어하는 기술은 항공기 및 위성, 항공기 부속 시스템, 지구 재진입 비행체 등에서 매우 중요한 역할을 하고 있다[4].

온도 센서는 크게 접촉식 온도 센서와 비접촉식 온

도 센서로 나뉘게 되며, 비접촉식 온도 센서로는 적외선 온도계가 대표적이다. 접촉식 온도 센서는 두 가지 다른 금속이 접촉해 있는 상태에서 seebeck effect를 이용해 전압을 측정하는 서모커플과 물질의 큐리 온도를 이용하여 저항 변화를 측정하는 서미스터 등이 있다. 서미스터는 온도가 높아지면 저항이 떨어지는 NTC (negative temperature coefficient) 서미스터, 온도가 높아지면 저항이 높아지는 PTC (positive temperature coefficient) 서미스터, 특정 온도에서 저항이 급격히 변하는 CTR (critical temperature resistor) 등이 있다. 이와 같은 서미스터는 제조 및 특성에 대한 연구와 위성의 온도 센싱 모니터링 방법에 대한 연구 등이 활발히 진행되고 있다[5,6].

PTC 서미스터는 TiO계 세라믹과 Si 단결정계 등을 주재료로 사용하며, 해당 TiO계 세라믹은 페로브스카이트 구조를 가지고 있는 강유전체 세라믹으로 상전이 가 일어나 온도를 측정하는 특징을 가지고 있다. 약 120 °C의 부근에서 큐리 온도가 존재하며, 큐리 온도 이상에서 저항이 급격히 증가하게 된다. 세라믹의 성분을 변화시키게 되면 고온 또는 저온으로 큐리 온도를 조절할 수 있으며, Ba를 Sr로 치환할 경우 저온으로 큐리 온도가 이동하게 되어 저온 영역의 측정을 가능하게 해준다. $BaTiO_3$ 는 제조 공정에 따른 특성 및 응용 등 연구가 활발히 진행되는 재료이며, Ba를 Sr로 치환한 $SrTiO_3$ 또한 응용 연구가 활발히 진행되는 재료이다[7-11].

기존 상용화되어 있는 온도 센서의 경우 형상과 크기가 제한적이며, 넓은 범위의 측정이 필요할 경우 다수의 온도 센서를 부착하게 된다. 또한 원형을 포함한 곡면에 부착이 제한적이라는 단점을 가지고 있으며, 이러한 단점을 보완하기 위한 모니터링 방법이 연구되고 있다[12]. 넓은 범위 측정과 곡면 측정 등에 제한이 없는 가장 손쉬운 방법 중 하나는 스마트 페인트를 이용하는 방법이 있다. 스마트 페인트의 경우 측정 범위에 제한이 없으며, 측정 형상 또한 제한이 없다는 장점을 가지고 있다. 또한 혼합하는 재료에 따라 진동 또는 온도 등 측정하는 분야를 손쉽게 바꿀 수 있다는 장점이 있다. 현재까지 연구된 스마트 페인트의 경우 대부분이 압전 재료를 이용한 크랙 및 진동 측정의 방향으로 연구되어져 왔으며, 온도를 측정하는 스마트

페인트는 국내외적으로 연구가 미비하다[13,14].

본 연구에서는 인공위성이 임무수행 시 받는 온도 중 고온의 영역인 150 °C 이하의 온도 범위 측정을 목표로 온도 측정용 스마트 페인트를 제작하였다[15]. 실험은 PTC 서미스터의 재료로 주로 사용되는 세라믹 $BaTiO_3$ 와 $SrTiO_3$ 를 이용하여 온도 측정이 가능한 페인트를 제작하였으며, 기존 스마트 페인트의 문제점인 도포 및 경화 이후 페인트의 박리를 방지하기 위해 코팅제를 개발 및 제작하여 코팅을 하였다. 코팅제에 의한 온도 센싱 페인트의 영향을 확인하기 위해 코팅 전후의 저항 값을 측정 및 비교하였으며, 온도 변화에 따른 저항 변화를 도출하였다.

2. 페인팅 및 코팅

2.1 페인트 제작

Figure 1은 스마트 페인트를 제작하기 위한 전체적인 메커니즘을 나타낸다. PTC 서미스터를 구현하기 위하여 세라믹 재료인 $BaTiO_3$ (Nanopowder, < 100 nm, SIGMA ALDAICH)와, 저온 범위 측정이 가능한 $SrTiO_3$ (Nanopowder, < 100 nm, Sigma Aldaich)를 사용하였다. 페인트의 점도와 세라믹의 분산을 위해 수용성 고분자인 PEO(Polyethylene Oxide, Mw = 10000, AlfaAesar)를 사용하였으며, 용매는 DMF (N,N-Dimethylmethanamide, 99.5%, DaeJung)를 사용하였다[16].

유기용매인 DMF에 PEO를 첨가하여 교반기를 이용해 약 24시간 동안 혼합하였으며, 혼합한 고분자 용액에 $BaTiO_3$ 와 $SrTiO_3$ 를 각각 1:1 비율로 첨가하여 약 12시간 동안 교반기와 초음파세척기를 이용하여 고분자 잉크 내에 분산시켰다. 세라믹만으로는 전도성이 나타나지 않으므로 Ag Paste(60-80%, < 400 nm, 1 μm, Changsung Nanotech Corporation)를 첨가하여 약 4시간 동안 분산하여 스마트 페인트를 제작하였다.

2.2 코팅제 제작

일반적인 페인트의 코팅은 주로 에폭시를 이용하고 있으며, 페인트와 에폭시의 혼합으로 부착 강도 및 내식성을 높여주는 역할을 하게 된다. 하지만 고온의 환

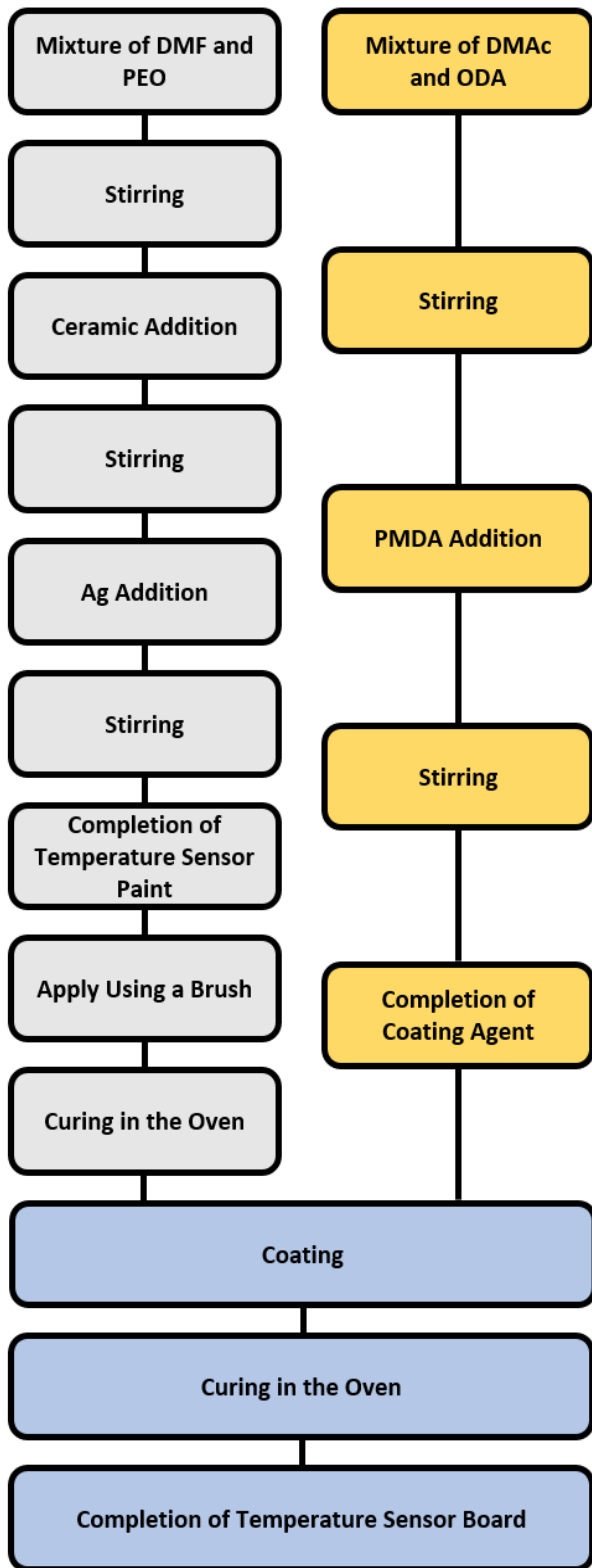


Fig. 1 Fabrication Procedure of Smart Paints

경을 버텨야 하는 온도 센서 페인트의 경우 일반적인

에폭시를 사용하였을 때 녹아내리는 현상을 확인하였다. 따라서 고온의 환경에서 사용이 가능한 코팅제를 사용해야 했으며, 내열성과 내화학성의 특성을 가진 PI(Polyimide) 용액을 코팅제로 개발하여 사용하였다. 코팅제는 DMAc(N,N-Dimethylacetamide, 99.5 %, DaeJung)를 용매로 사용하였으며, ODA(4,4'-Oxydianiline, 98 %, Alfa Aesar)를 충분히 녹인 후 PMDA(Pyromellitic Dianhydride, 98 %, TCI)를 서서히 첨가하여 PI를 젤 형태의 용액으로 제작하였다[17].

2.3 페인트 및 코팅 도포

도포는 시중에서 손쉽게 구할 수 있는 30 mm 크기의 페인트용 붓을 이용하여 도포하였으며, 기판은 약 200 °C 의 온도를 버틸 수 있는 가로 104 mm, 세로 48 mm, 두께 3 mm의 유리판을 사용하였다. 제작을 완료한 온도 센서 페인트를 도포 후 55 °C 환경의 오븐에서 약 6시간 동안 경화 시켜 주었으며, 경화 이후 제작한 코팅제를 도포하여 Fig. 2의 시편을 완성 시켜 주었다. Figure 2(a-b)는 코팅 전의 시편이며, Fig. 2(c-d)는 코팅 후의 시편이다. 캡톤 테이프를 이용하여 떨어지는 정도를 확인하였을 때, 코팅 전 시편은 쉽게 떨어져 캡톤 테이프에 다량의 경화된 페인트가 묻어 나오는 것을 확인하였으며, 코팅 후 시편은 페인트가 떨어져 나오지 않아 캡톤 테이프가 깨끗하다는 것을 확인하였다. Table 1은 코팅 전후의 저항 변화에 대해 나타내 주었으며, 코팅 전 저항 보다 코팅 후 저항이 약간 더 높아졌다.

Figure 3은 주사전자현미경(SEM; scanning electron microscope)을 이용한 결과이며, 세라믹과 은 입자(Ag particle)의 배열을 확인하였다. Figure 3(a)은 코팅하지 않은 $BaTiO_3$ 이며, Fig. 3(c)은 코팅한 $BaTiO_3$ 이다. SEM을 이용한 확인 결과 약 100 nm 이하의 크기를 가지고 있던 $BaTiO_3$ 가 공정을 거치면서 응집되었다는 것을 확인할 수 있으며, 약 20 μm 크기의 구형상으로 응집된 것을 확인할 수 있다. 또한 $BaTiO_3$ 주위로 은 입자가 고르게 분포되어 있으며, 세라믹 입자를 연결해주고 있는 것을 확인할 수 있다. 코팅 전과 코팅 후의 전체적인 배열은 비슷한 경향을 보이며, 응집된 세라믹 입자들 사이에 은 입자가 분포되어 있다는 것을 확인할 수 있다. Figure 3(b)은 코팅하지 않

은 $SrTiO_3$ 이며, Fig. 3(d)은 코팅한 $SrTiO_3$ 이다.

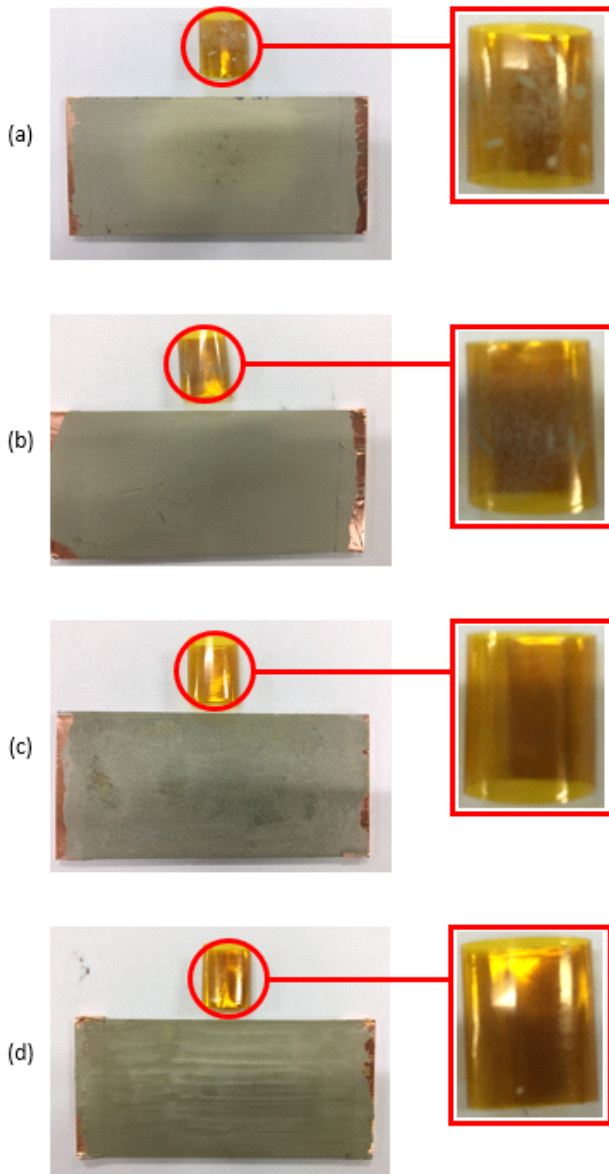


Fig. 2 Samples of Production [(a) : Uncoated $BaTiO_3$, (b) : Uncoated $SrTiO_3$, (c) : Coated $BaTiO_3$,(d) : Coated $SrTiO_3$]

Table 1 Measurement of Basic Resistance

Material	Before Coating	After Coating
$BaTiO_3$	1.2 Ω	1.9 Ω
$SrTiO_3$	6.5 Ω	8.9 Ω

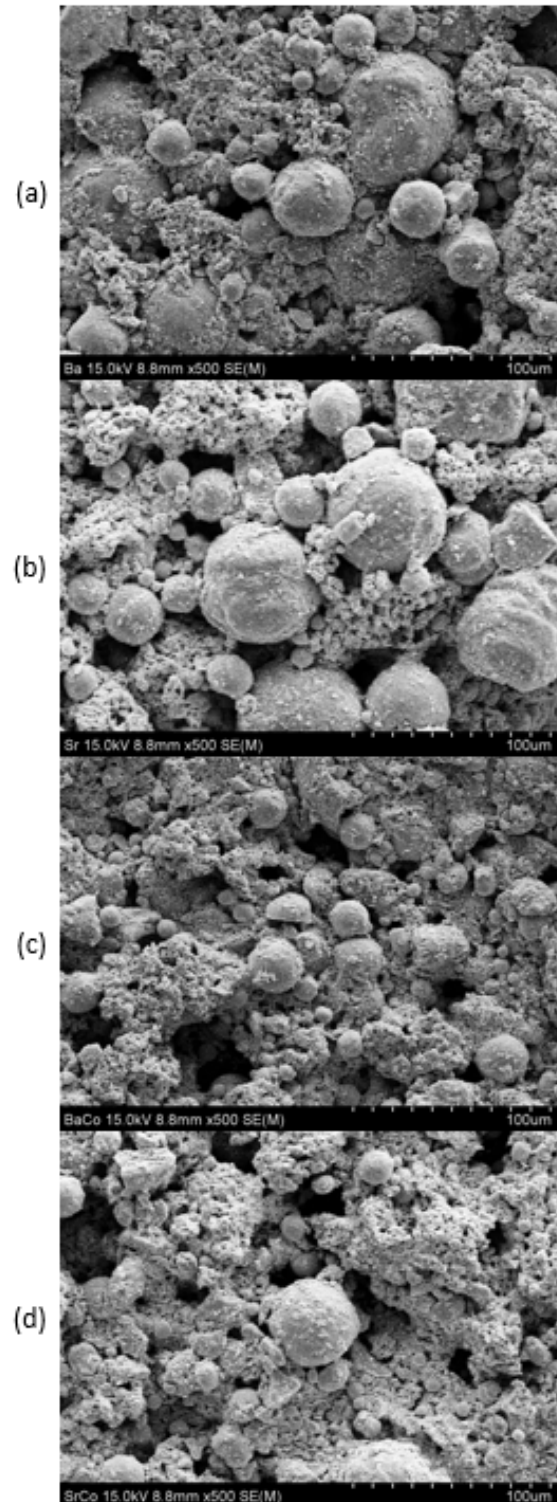


Fig. 3 SEM Images of Paints [(a) : Uncoated $BaTiO_3$, (b) : Uncoated $SrTiO_3$, (c) : Coated $BaTiO_3$,(d) : Coated $SrTiO_3$]

$SrTiO_3$ 또한 $BaTiO_3$ 와 비슷한 경향을 보이고 있으며, 약 100 nm 이하의 크기를 가지고 있던 $SrTiO_3$ 는 공정을 거치면서 30 μm 크기의 구형으로 응집된 것을 확인할 수 있다. 응집된 $SrTiO_3$ 사이로 은 입자가 분포되어 있으며, 세라믹 입자를 연결해주고 있다. 코팅 전과 코팅 후의 입자들의 배열은 큰 차이가 없었으며, 응집된 $SrTiO_3$ 을 중심으로 은 입자가 분포하고 있다는 것을 확인하였다. 주사전자현미경 확인 결과 $SrTiO_3$ 가 $BaTiO_3$ 보다 더 큰 크기의 응집현상이 나

타났으며, 전체적인 세라믹의 분포는 $SrTiO_3$ 보다 $BaTiO_3$ 가 더 고르게 분포되었음을 확인하였다.

3. 측정 시험

3.1 측정 시험 세팅

전체적인 측정 시험 세팅 모식도를 Fig. 4에 나타내었으며, Fig. 5는 시편 측정 방법 및 상용 온도 센서의 위치를 보여주고 있다. 저항 측정은 소스 미터를 이용하여 하였으며, 연결되어 있는 컴퓨터의 프로그램을 이용하여 데이터를 수집하였다. 온도 측정은 DAQ와 상용 서모커플을 이용하여 데이터 수집 및 측정하였으며, 지름 25 mm의 토출구를 가진 히팅 건으로 시편 중간에 고온의 바람을 가하여 고온의 환경을 만들어 주었다. 시편의 저항 측정을 위해 양쪽 끝단에 테스트용 전극을 만들어 일정한 거리에서의 측정이 이루어지게 하였으며, 소스 미터를 양쪽 전극에 연결하여 측정하였다. 온도 측정은 시편에서 온도를 직접적으로 받는 부분에 Thermocouple를 부착하여 측정하였다.

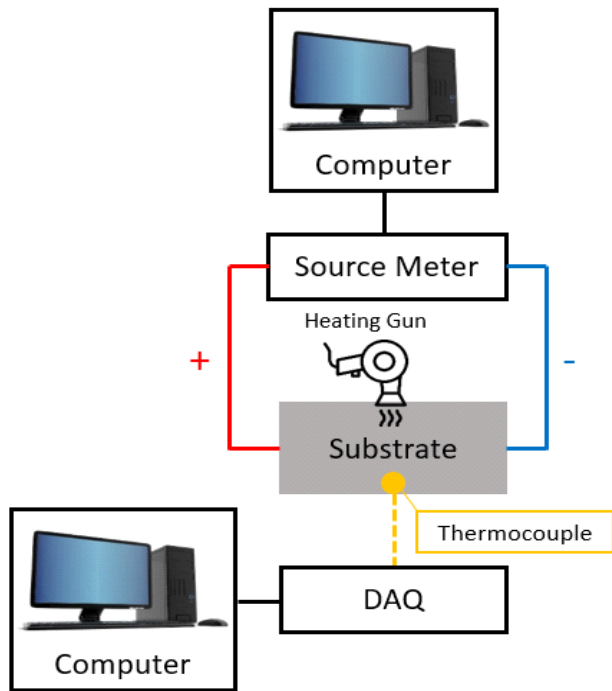


Fig. 4 Schematic Diagram of Experimental Setting

3.2 저항 측정 결과

코팅하지 않은 시편의 측정 그래프와 코팅한 시편의 측정 그래프는 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. $BaTiO_3$ 의 측정은 상온에서부터 약 200 $^{\circ}C$ 의 범위로 측정이 이루어졌으며, 코팅하지 않은 $BaTiO_3$ 를 Fig. 6(a)에 나타내고 있다. 온도 상승에 따라 지속적으로 저항이 높아지는 그래프를 보여주었다. 코팅한 $BaTiO_3$ 를 Fig. 6(b)에 나타내었으며, 코팅하지 않은 시편과 마찬가지로 온도가 상승함에 따라 지속적으로 저항이 높아졌다.

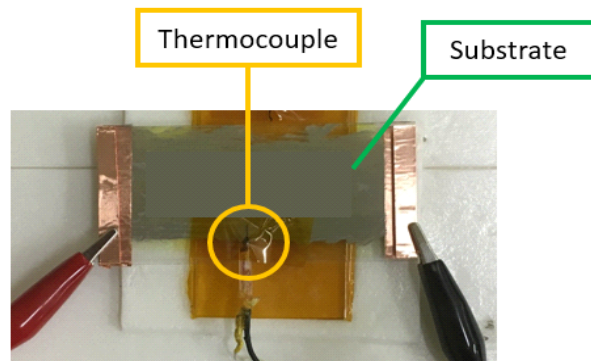


Fig. 5 Experiment Setting of Substrate

$SrTiO_3$ 의 측정 또한 상온에서부터 약 200 $^{\circ}C$ 까지 진행되었지만, 저온영역 측정을 위해 치환된 세라믹의 특성상 약 120 $^{\circ}C$ 이상의 온도측정이 가능하지 않았다. 그로인해 130 $^{\circ}C$ 부근까지의 저항 변화 그래프만을 나타내 도출할 수 있었으며, 코팅하지 않은 $SrTiO_3$ 그래프를 Fig. 7(a)에 나타내었다. 온도 상승에 따라 저항이 높아졌으며, 120 $^{\circ}C$ 부근까지 저항 값 그래프를 도출하였다. 코팅한 $SrTiO_3$ 그래프를 Fig. 7(b)에

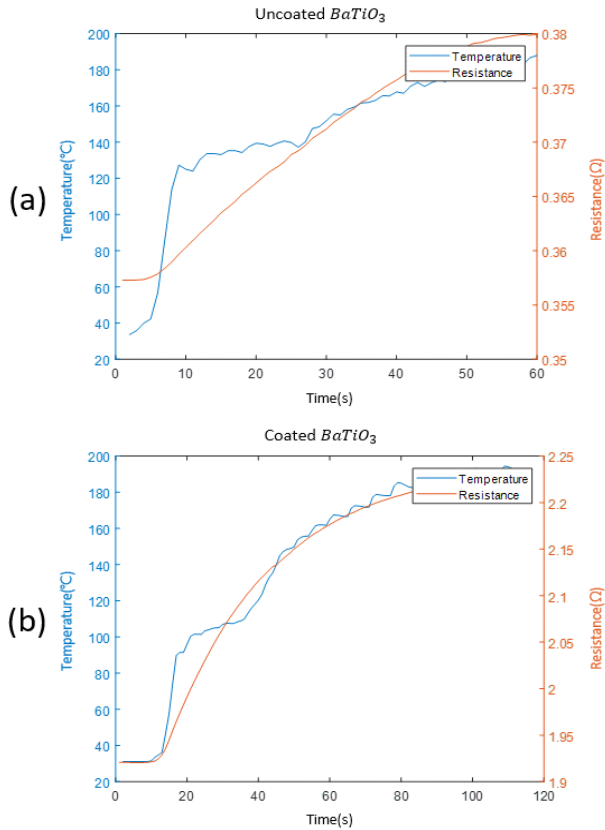


Fig. 6 Temperature and Resistance Comparison Graphs by $BaTiO_3$

나타내었으며, 코팅하지 않은 시편과 마찬가지로 120°C 부근까지 저항이 높아졌다.

네 가지의 시편 모두 불규칙적인 온도 상승에서도 온도와 저항 그래프가 비슷한 경향을 보여주었다. 이를 통해 제작한 온도 측정용 스마트 페인트가 온도 상승할 때 저항이 상승하는 PTC 서미스터로의 응용 가능성을 확인하였다. 코팅에 유무에 따라 측정 가능한 온도 범위 및 온도 변화에 따른 저항 특성엔 큰 영향이 없었으며, 세라믹의 종류에 따라 측정 가능한 온도 범위가 다른 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구는 형상과 크기에 제한 없이 온도 측정이 가능한 온도 센서 스마트 페인트를 제작하였다. PTC 서미스터의 주재료로 사용되는 세라믹인 $BaTiO_3$ 와 세라

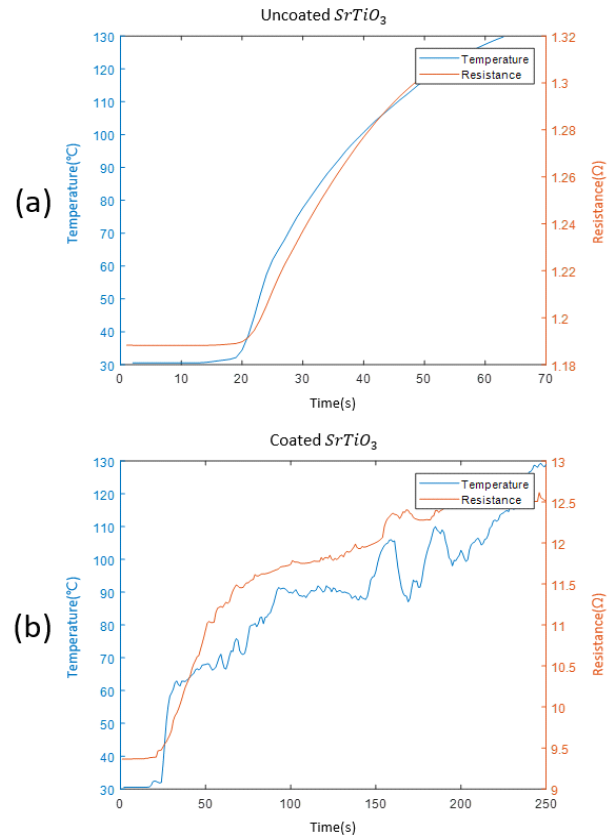


Fig. 7 Temperature and Resistance Comparison Graphs by $SrTiO_3$

믹 성분 중 Ba를 Sr로 치환 시킨 세라믹인 $SrTiO_3$ 를 사용하였으며, 전도성을 부여해 주기 위하여 은 입자를 첨가해 주었다. 측정 범위 도포 이후 페인트가 떨어지는 것을 방지하기 위해 코팅을 하였으며, 코팅제는 PI를 젤 형태의 용액으로 제작하여 도포해 주었다. SEM을 통해 확인한 세라믹과 은 입자의 배열 확인 결과 세라믹이 응집되어 입자의 크기가 커진 것을 확인하였다. 응집된 세라믹 입자 주위로 은 입자가 배열되어 있었으며, 세라믹 입자들을 연결해주고 있었다. 세라믹 입자가 응집되어 있었지만 전체적으로 세라믹과 은 입자가 고르게 분포되어 PTC 특성을 가지는 페인트가 제작되었음을 확인하였다. 일정한 측정 거리를 가지기 위해 기관 양 끝에 구리 테이프를 이용하여 테스트용 전극을 만들어 주었으며, 소스 미터를 이용하여 저항 측정을 하였다. 온도 측정은 상용화되어 있는 온도 센서를 이용하였으며, DAQ로 데이터를 수집하였다. 코팅

후 기본 저항은 코팅 전보다 높아졌으며, 측정 저항과 온도 센서 측정 데이터의 경향이 비슷한 것을 확인하였고 코팅의 유무에 따른 경향 또한 비슷하여 페인트 위에 도포한 코팅이 온도 측정 범위에 영향을 주지 않는다는 결과를 보여주었다. 또한 코팅을 통해 온도 센서 페인트의 부착성을 개선하였다. 본 연구를 통해 기존 온도 센서의 적용 범위에 대한 한계점을 극복하고 형상과 크기에 제한 없이 온도 측정이 가능한 온도 센서 스마트 페인트의 가능성을 확인하였다.

후 기

이 성과는 2017년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2017R1C1B2007217).

References

- [1] H. I. Kim, C. M. You, E. S. Kang and H. U. Oh, "Thermal design of electronic for controlling X-band antenna of compact advanced satellite," *Journal of Aerospace System Engineering*, vol. 12, no. 1, pp. 57-67, Feb. 2018.
- [2] J. H. Kim, H. Y. Jun and B. S. Kim, "Reduction of the conductive thermal model and detailed temperatures recovery for a satellite panel," *Journal of Computational Fluids Engineering*, vol. 22, no. 3, pp. 9-16, Sep. 2017.
- [3] J. Y. Sim, S. M. Kwon, J. C. Kim, S. W. Kang and T. K. Kim, "Development of hydrogen generator for 1kW PEM fuel cell systems of high-altitude unmanned aerial vehicles," *Proc. of KSAS Fall Conference 2015*, vol. 2015, no. 11, pp. 308-310, Nov. 2015.
- [4] Y. S. Yoon and G. H. Choi, "Design and development status of a thermal protection system for a spaceplane," *Journal of Aerospace System Engineering*, vol. 12, no. 3, pp. 79-85, Jun. 2018.
- [5] B. K. Koo, "Fabrication and characteristics of NTC Thermistor for low temperature sintering," *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, vol. 28, no. 1, pp. 28-37, Feb. 2018.-
- [6] Y. H. Cho, D. Y. Kwon, J. H. Won and J. B. Jang, "A monitoring methodology for the thermal sensor of NTC Thermistor of GEO-satellite," *Proc. of KIEE Conference*, vol. 2016, no. 10, pp. 182-183, Oct. 2016.
- [7] B. Y. Hang and Y. I. Lee, "Synthesis and optical property of BaTiO₃ nanoparticles using a salt-assisted ultrasonic spray pyrolysis process," *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, vol. 24, no. 4, pp. 326-331, Aug. 2017.
- [8] K. S. Moon, "Effect of Na₂CO₃ addition on grain growth behavior and solid-state single crystal growth in the Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ system," *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, vol. 25, no. 2, pp. 104-108, Apr. 2018.
- [9] L. Zhongyang, Y. Bin, W. Silei, W. Mengtao and B. Pibin, "Terahertz wave generation via stimulated polariton scattering in BaTiO₃ bulk crystal with high parametric gain," *Journal of Current Optics and Photonics*, vol. 2, no. 3, pp. 261-268, June 2018.
- [10] K. C. Bea, J. I. Park and H. R. Lee "Magneto-optical properties of ⁵⁵Mn-doped SrTiO₃ single crystal," *Journal of the Korean Magnetics Society*, vol. 21, no. 6, pp. 208-213, Dec. 2011.
- [11] M. B. Lee, "Ferroelectric properties of Bi₄Ti₃O₁₂ thin films deposited on Si and SrTiO₃ substrates according to crystal structure and orientation," *Journal of the Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers*, vol. 67, no. 4, pp. 543-548, Apr. 2018.
- [12] C. S. Kang and J. J. Yee, "A study on the 4-Dimensional temperature monitoring by thermal line sensor method in a large scale station building," *Journal of the Regional Association of Architectural Institute of Korea*, vol. 12, no. 3, pp. 245-252, Sep. 2010.
- [13] D. H. Han and L. H. Kang, "Piezoelectric characteristics of PNN-PZT/Epoxy paint sensor

- according to the poling conditions,” *Journal of Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 269, no. 1 pp. 419-426, Jan. 2018.
- [14] B. Yoo, A. S. Purekar, Y. Zhang and D. J. Pines, “Piezoelectric-paint-based two-dimensional phased sensor arrays for structural health monitoring of thin panels,” *Journal of Smart Materials and Structures*, vol. 19, no. 7, July 2010.
- [15] I. H. Seo, I. Y. Hwang, K. M. Park and K. D. Cho, “Thermal vacuum test of high performance on-board computer for LEO,” *Proc. of KSAS Fall Conference 2014*, Korea, pp. 1475-1478, Nov. 2014.
- [16] J. H. Ahn, Y. C. Lee, D. S. Choi and C. Y. Lee, “Effect of conductive particles on electrical conductivity using EHD ink jet printing technology,” *Journal of Aerospace System Engineering*, vol. 12, no. 6, pp. 1-8, Dec. 2018.
- [17] H. W. Yoon, J. Y. Park, Y. Y. Kang, N. K. Park, J. C. Won and Y. H. Kim, “Preparation and characterization of $BaTiO_3$ /Polyimide composite nanofibers and nanocomposites via electrospinning with enhanced dielectric properties,” *Journal of Polymer*, vol. 41, no. 6, pp. 978-983, Nov. 2017.