

**DIELECTRIC PROPERTIES OF BARIUM STRONTIUM
TITANATE/POLYBENZOXAZINE COMPOSITE WITH 0-3
CONNECTIVITY**


Gasidit Panomsuwan

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2007

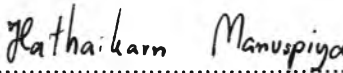
502037

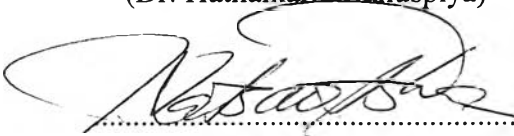
Thesis Title: Dielectric Properties of Barium Strontium
Titanate/Polybenzoxazine Composite with 0-3
Connectivity
By: Gasidit Panomsuwan
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Dr. Hathaikarn Manuspiya
Prof. Hatsuo Ishida

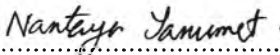
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.



..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:


.....
(Dr. Hathaikarn Manuspiya)


.....
(Prof. Hatsuo Ishida)


.....
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)


.....
(Dr. Pitak Laoratanakul)

ABSTRACT

4872003063: Polymer Science Program

Gasidit Panomsuwan: Dielectric Properties of Barium Strontium Titanate/Polybenzoxazine Composite with 0-3 Connectivity.

Thesis Advisors: Dr. Hathaikarn Manuspiya and Prof. Hatsuo Ishida
124 pp.

Keywords: Polybenzoxazine / Barium strontium titanate / Dielectric properties / Sol-gel method

Barium strontium titanate ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$) ceramic is a kind of favourable electronic material because of its high dielectric constant and alterable Curie temperature. Curie temperature of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ can be adjusted to meet requirements of various applications by varying the strontium molar fraction (x). However, these ceramics require high temperature processing, which is not suitable in some applications, especially in embedded capacitor. Polymer-ceramic composites are the candidate in this application. They combine superior properties of ceramic and polymer including high dielectric constant and low temperature processing. In this study, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ nano-powders were synthesized via sol-gel method followed by 2-step thermal decomposition. The $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics ($x = 0, 0.3, 0.5, \text{ and } 0.7$) were obtained by sintering at $1350\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h. The effect of the strontium molar fraction on microstructure and dielectric behaviours were investigated. For 0-3 connectivity composite, polybenzoxazine and sol-gel $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ powders were used as polymer matrix and ceramic fillers, respectively. The amount of ceramic fillers in polybenzoxazine matrix was varied from 30-80 wt% with increment of 10 wt% in order to investigate effect of ceramic contents on dielectric behaviour of the composites. The dielectric behaviours of these composites were also measured as functions of frequencies (1 kHz - 10 MHz) and temperatures (20 - $130\text{ }^\circ\text{C}$).

บทคัดย่อ

นายภคิสิศ พนมสุวรรณ : คุณสมบัติไดอิเล็กตริกของวัสดุคอมพอสิตชนิด 0-3 ระหว่างแบเรียมสตรอนเทียมไททานเตและพอลิเบนซอกซาซีน (Dielectric properties of barium strontium titanate/polybenzoxazine composite with 0-3 connectivity) อ. ที่ปรึกษา : ดร.หทัยกานต์ มนัสปิยะ และ ศ.ดร.สัทชีโอะ อิชิคะ 124 หน้า

แบเรียมสตรอนเทียมไททานเตเซรามิกเป็นวัสดุที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เพราะมีค่าไดอิเล็กตริกสูง อุณหภูมิคูรีของแบเรียมสตรอนเทียมไททานเตสามารถปรับให้อยู่ในช่วงที่ต้องการได้โดยการโคปสตรอนเทียมที่ปริมาณต่างๆ แบเรียมสตรอนเทียมไททานเตถูกนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์หลายประเภท เช่น ดีแรม (DRAMs), มัลติเลเยอร์คาปาซิเตอร์ (MLC), เพียโซอิเล็กตริกเซนเซอร์ เป็นต้น อย่างไรก็ตามวัสดุเซรามิกต้องใช้อุณหภูมิสูงในการผลิต ซึ่งเป็นข้อจำกัดในการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์บางชนิด โดยเฉพาะเอมเบดคาปาซิเตอร์ (embedded capacitor) วัสดุคอมพอสิตระหว่างพอลิเมอร์-เซรามิกเป็นวัสดุที่เหมาะสมต่อการทำเอมเบดคาปาซิเตอร์ เพราะวัสดุคอมพอสิตจะรวมเอาคุณสมบัติเด่นของเซรามิกและพอลิเมอร์ คือ มีค่าไดอิเล็กตริกสูง และสามารถผลิตที่อุณหภูมิต่ำได้ ในงานวิจัยนี้ อนุภาคนาโนแบเรียมสตรอนเทียมไททานเตเตรียมโดยใช้กระบวนการโซล-เจล แบเรียมสตรอนเทียมไททานเตเซรามิกเตรียมโดยผ่านกระบวนการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อิทธิพลของปริมาณสตรอนเทียมที่โคปต่อฐานานาวิทยาและพฤติกรรมไดอิเล็กตริกของแบเรียมสตรอนเทียมไททานเตเซรามิกได้ทำการศึกษา สำหรับวัสดุคอมพอสิตชนิด 0-3 ระหว่างพอลิเมอร์กับเซรามิก พอลิเบนซอกซาซีนถูกนำมาใช้เป็นเมทริกซ์ ในขณะที่ผงแบเรียมสตรอนเทียมไททานเตที่ได้จากกระบวนการโซล-เจลใช้เป็นสารเติมแต่ง ปริมาณของสารเติมแต่งแบเรียมสตรอนเทียมไททานเตในพอลิเบนซอกซาซีนเมทริกซ์ถูกผสมในอัตราส่วน 30-80 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก เพื่อศึกษาปริมาณของสารเติมแต่งต่อพฤติกรรมไดอิเล็กตริก นอกจากนี้แล้ว ยังมีการศึกษาอิทธิพลของความถี่ (1 กิโลเฮิรตซ์-10 เมกกะเฮิรตซ์) และอุณหภูมิ (20-130 องศาเซลเซียส) ต่อพฤติกรรมไดอิเล็กตริกของวัสดุคอมพอสิตด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by the Petroleum and Petrochemical College; the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Thailand; and Government Research Budget Year 2005-2006.

First of all, the author would like to gratefully give special thanks to my advisors, Dr. Hathaikarn Manuspiya for intensive suggestions, valuable guidance, encouragement and vital help throughout this research work and Professor Hatsuo Ishida for his constructive suggestions and valuable guidance. Gratitude is also extended to all other committee members, Assoc. Prof. Nantaya Yanumet and Dr. Pitak Laoratanakul for taking time to serve on the committee and their valuable comments on thesis.

The author appreciates National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for the electrical measurement and MTEC staffs for providing useful suggestion.

Finally, the author wishes to especially thank his parents, seniors, the college staff, and all his friends at Petroleum and Petrochemical College for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement throughout this research work.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
List of Schematics	xv
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	 3
 III EXPERIMENTAL	 23
 IV EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE ON PHASE TRANSITION OF NANOSIZED BARIUM TITANATE PARTICLES	 31
4.1 Abstract	31
4.2 Introduction	31
4.3 Experimental	33
4.4 Results and Discussion	36
4.5 Conclusions	46
4.6 Acknowledgements	46
4.7 References	46

CHAPTER	PAGE
V DIELECTRIC PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF BARIUM STRONTIUM TITANATE CERAMICS	50
5.1 Abstract	50
5.2 Introduction	50
5.3 Experimental	51
5.4 Results and Discussion	53
5.5 Conclusions	66
5.6 Acknowledgements	67
5.7 References	67
VI DIELECTRIC PROPERTIES OF BARIUM STRONTIUM TITANATE/POLYBENZOXAZINE COMPOSITE WITH 0-3 CONNECTIVITY	69
6.1 Abstract	69
6.2 Introduction	69
6.3 Experimental	71
6.4 Results and Discussion	74
6.5 Conclusions	87
6.6 Acknowledgements	88
6.7 References	88
VII CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	91
REFERENCES	93
APPENDICES	96
Appendix A Lattice Parameters Calculation	96
Appendix B SEM Micrographs of Sol-Gel Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃	

CHAPTER	PAGE
Powders	110
Appendix B The Dielectric Constant and Loss Tangent at Different Frequencies	111
Appendix D Characterizations of Barium Titanate (BaTiO ₃)/Polybenzoxazine Composites	115
Appendix E Shape Parameter	123
CURRICULUM VITAE	124

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Comparative properties of various high performance polymers	6
CHAPTER III		
3.1	Temperature program for compression molding process	30
CHAPTER IV		
4.1	The average particle size of BaTiO ₃ at different calcination temperatures	40
4.2	Lattice parameters, tetragonality and structure of BaTiO ₃ calcined at different temperatures	44
CHAPTER V		
5.1	Lattice parameters, tetragonality and structure of sol-gel Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ powders	57
5.2	Lattice parameters, tetragonality and structure of Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ ceramics	58
5.3	Average grain size of Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ ceramics at various strontium molar fractions (<i>x</i>)	58
5.4	Structure, phase, and Curie temperature of Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ ceramics at various strontium molar fractions (<i>x</i>)	66
CHAPTER VI		
6.1	Properties of benzoxazine and polybenzoxazine based diamine	76
6.2	Properties of the composites at various SG-BST contents	79

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
CHAPTER II	
2.1	Synthesis of benzoxazine monomers and polybenzoxazine (R=amine group, R'=phenol group) 4
2.2	(a) A cubic ABO ₃ (BaTiO ₃) perovskite-type unit cell and (b) three dimension network of corner sharing octahedral of O ²⁻ ions 7
2.3	The crystal structure of BaTiO ₃ : (a) above the Curie point the cell is cubic and (b) below the Curie point, the structure is tetragonal with Ba ²⁺ and Ti ⁴⁺ ion displaced relative to O ²⁻ ions 7
2.4	Variation of dielectric constant as function of temperature for BaTiO ₃ 9
2.5	Ferroelectric (<i>P-E</i>) hysteresis loop 10
2.6	P-E curve of BaTiO ₃ at different temperature 10
2.7	The effect of isovalent substitutions on the transition temperatures of BaTiO ₃ 12
2.8	Connectivity patterns in a diphasic composite system 15
2.9	Schematic representation of dielectric polarization 21
CHAPTER III	
3.1	Temperature program for the 2-step thermal decomposition 29
3.2	Temperature program for the sintering process of ceramic pellet 29
CHAPTER IV	
4.1	Temperature program for the 2-step thermal decomposition 34

FIGURE	PAGE
4.2 TG-DTA curve of the BaTiO ₃ dried gel operated in nitrogen atmosphere with heating rate of 10 °C/min	37
4.3 FTIR spectrum for the dried gel	37
4.4 FTIR spectra for BaTiO ₃ calcined at 600-1100°C	38
4.5 SEM micrographs of sol-gel BaTiO ₃ powders calcined at; (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C, and 1100°C	39
4.6 XRD patterns for dried gel and BaTiO ₃ calcined at 600-1100 °C for 80 min: (a) dried gel, (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800°C, (e) 900 °C, (f) 1000 °C, (g) 1100 °C (Note: ○ = BaTiO ₃ , + = BaCO ₃ , and * = Ba ₂ Ti ₂ O ₅ CO ₃)	41
4.7 XRD patterns of sol-gel BaTiO ₃ powders at 2θ ≈ 45.0 with respect to calcination temperature	42
4.8 Lattice parameters (<i>a</i> and <i>c</i>) of sol-gel BaTiO ₃ powders at different calcination temperatures	43
4.9 Tetragonality (<i>c/a</i> ratio) of sol-gel BaTiO ₃ powders at different calcination temperatures	43
4.10 Dielectric constant and loss tangent as function of frequencies for BaTiO ₃	45
4.11 Dielectric constant as function of temperatures for BaTiO ₃	45

CHAPTER V

5.1 TEM micrographs of sol-gel Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ powders at various strontium molar fraction (a) <i>x</i> = 0, (b) <i>x</i> = 0.3, (c) <i>x</i> = 0.5, and (d) <i>x</i> = 0.7	54
5.2 XRD patterns of Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ calcined at 800 °C for 80 min: (a) <i>x</i> = 0, (b) <i>x</i> = 0.3, (c) <i>x</i> = 0.5, (d) <i>x</i> = 0.7 (Note: ○ = BST, + = Ba(Sr)CO ₃ , and * = (Ba,Sr) ₂ Ti ₂ O ₅ CO ₃)	55
5.3 XRD patterns of Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ sintered at 1350°C for 2 h: (a)	

FIGURE	PAGE
$x = 0$, (b) $x = 0.3$, (c) $x = 0.5$, (d) $x = 0.7$	56
5.4 Average lattice parameter ($V_c^{1/3}$) of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ sintered at 1350 °C at various strontium molar fraction ($x = 0, 0.3, 0.5$, and 0.7)	57
5.5 SEM micrographs of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics: (a) $x = 0$. (b) $x = 0.3$, (c) $x = 0.5$, (d) $x = 0.7$ (1350°C, 2h)	59
5.6 Hysteresis loop of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics at room temperature: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.3$, and (c) $x = 0.5$	60
5.7 Dielectric constant of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics as function of frequency at room temperature	61
5.8 Loss tangent constant of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics as function of frequency at room temperature	62
5.9 Temperature dependence of dielectric constant at various frequencies for $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ ceramic	63
5.10 Temperature dependence of dielectric constant at various frequencies for $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ ceramic	64
5.11 Temperature dependence of dielectric constant at various frequencies for $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ ceramic	64
5.12 Dielectric constant as a function of temperature for $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($x = 0.1, 0.3, 0.4, 0.5$ and 0.7) ceramics at 100 kHz	65
5.13 Relationship between Curie temperature and strontium molar fraction	65

CHAPTER VI

6.1 Synthesis and thermal polymerization of benzoxazine	72
6.2 FTIR spectrum of benzoxazine based diamine	75
6.3 DSC thermogram of benzoxazine based diamine	75
6.4 TGA curve of polybenzoxazine in nitrogen atmosphere	76

FIGURE	PAGE
6.5 SEM micrographs; (a) sol-gel $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ powders and (b) $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ ceramic	77
6.6 XRD pattern of sol-gel $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ powders	78
6.7 Dielectric properties as a function of frequency for $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ ceramic	78
6.8 Comparison between measured density (\circ) and theoretical density (—) as a function of SG-BST	80
6.9 TGA curve of composites at different SG-BST contents in nitrogen atmosphere	80
6.10 SEM micrographs of the composites: fracture morphology (a) 30 wt%, (b) 50 wt%, and (c) 70 wt%; surface morphology (d) 30 wt%, (e) 50 wt%, and (f) 70 wt%	81
6.11 Dielectric constant of the composites at different SG-BST volume fraction and frequencies	82
6.12 Frequency dependence of dielectric constant for the composites at various SG-BST contents	84
6.13 Frequency dependence of loss tangent for the composites at various SG-BST contents	84
6.14 Temperature dependence of dielectric constant for the composites at various SG-BST contents	85
6.15 Temperature dependence of loss tangent for the composites at various SG-BST contents	85
6.16 Plot of theoretical models and the measured dielectric constant for different SG-BST volume fractions at room temperature and 1 kHz	87

LIST OF SCHEMATICS

SCHEMATIC	PAGE
------------------	-------------

CHAPTER III

3.1	Benzoxazine preparation	26
3.2	Barium strontium titanate preparation	27