

溶胶-凝胶法制备二氧化硅微球研究进展概述

郭倩¹ 朱朋莉¹ 孙蓉¹ 汪正平²

¹(中国科学院深圳先进技术研究院先进材料中心 深圳 518055)

²(香港中文大学工程学院电子工程系 香港 999077)

摘要 由于二氧化硅热膨胀系数低,同时具有高耐热、高耐湿、低介电等优越性能,填充到环氧树脂中能有效降低环氧树脂的热膨胀系数、吸水率、收缩率和内部应力。因此二氧化硅在电子封装领域具有广泛的应用。文章综述了近几年来利用溶胶-凝胶过程制备二氧化硅微球的方法及制备过程中的影响因素,以及二氧化硅与环氧树脂的复合问题,并指出了二氧化硅在电子封装应用领域中所存在的问题及发展方向。

关键词 球形二氧化硅;溶胶-凝胶;环氧树脂复合材料;电子封装材料

中图分类号 O 613.72 **文献标志码** A

Review of Research Progress in Preparation of Sphere Silica Particles by Sol-Gel

GUO Qian¹ ZHU Pengli¹ SUN Rong¹ WONG Chingping²

¹(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

²(Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering, the Chinese University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

Abstract With the characteristic of low coefficient of thermal expansion, high heat resistance, high wet resistance and low dielectric constants, silica could effectively reduce the coefficient of thermal expansion, water absorption, contraction ratio and inner stress of epoxy resin. So, silica has been widely used in the field of electronic packaging. The Sol-Gel methods developed in recent years for preparation of silica spheres, the process factors, and the study of being filled with epoxy resin were reviewed in this article. And the problems and development direction of silica applied in the field of electronic packaging were pointed out as well.

Keywords spher silica particles; sol-gel; epoxy composites; electronic packaging

1 引言

随着计算机市场、网络信息技术的迅猛发

展,以及宽带大容量传输网络 and 大规模、超大规模集成电路市场规模的不断扩大,目前世界微电子产业已经超过重金属、汽车和农业而成为全球最大的产业。以集成电路为代表的微电子技术 with

收稿日期: 2014-07-26 修回日期: 2014-11-12

基金项目: 广东省引进创新科研团队计划(2011D052); 深圳市孔雀计划团队(KYPT20121228160843692); 深圳市电子封装材料工程实验室(深发改【2012】372号)

作者简介: 郭倩, 硕士研究生, 研究方向为二氧化硅微球的制备及其在电子封装材料中的应用; 朱朋莉(通讯作者), 副研究员, 研究方向为电子封装用无机纳米材料的制备与性能研究, E-mail: pl.zhu@siat.ac.cn; 孙蓉(通讯作者), 研究员, 研究方向为高密度电子封装材料与产业化, E-mail: rong.sun@siat.ac.cn; 汪正平, 美国工程院院士/中国工程院外籍院士, 研究方向为高密度电子封装材料。

微电子产业是信息产业的核心与基础,而这些产品的物理实现都离不开电子封装^[1]。电子封装的三大主材料是基板材料、塑封料、引线框架及焊料。其中,在塑封料中,环氧塑封料是国内外集成电路封装的主流,但环氧树脂的高吸水率和粘度限制了它在超大规模集成电路中的应用。通过向环氧树脂中添加大量二氧化硅(SiO_2)微粉,可以降低塑封料的热膨胀系数、吸水率、内部应力和收缩率并能改善热导率。在环氧塑封料中,硅微粉的含量占到 60%~90%。因此,就电子封装材料的发展趋势而言,二氧化硅微粉的研究将成为新材料研究领域的一大热点^[2-4]。

二氧化硅材料为非晶态白色蓬松粉末,是一种无毒、无味、无污染的无机非金属材料。二氧化硅热膨胀系数低,仅为 $0.3 \times 10^{-6} \sim 0.5 \times 10^{-6} / \text{K}$,同时具有高耐热、高耐湿等优越性能。目前,二氧化硅的微观形貌包括实心球形、空心球形、蛋卷状、棒状、螺旋状、纤维状及中空管状^[5,6]。其中,由于球形二氧化硅各向同性好,具有较好的流动性,填充率高,添加到环氧树脂中后,可以大幅度降低基体的热膨胀系数,同时避免体系粘度急剧增加;另外,球形二氧化硅颗粒摩擦系数小,可以在集成电路封装时减少对模具和设备的磨损。因此,球形二氧化硅颗粒作为无机填料被广泛应用于电子封装。

目前,制备球形二氧化硅的方法主要包括气相法、溶胶-凝胶法、微乳液法和沉淀法。其中,气相法制备二氧化硅通常采用超临界干燥工艺,需要高压设备,工艺复杂,同时原料昂贵,产量低,成本高;沉淀法得到的二氧化硅粒径分布宽,杂质多,团聚严重;微乳液法中最终产物中的有机成分难以去除,并且容易造成环境污染;而溶胶-凝胶法的优势在于仪器设备简单、副反应少,制备的二氧化硅粒度可控、纯度高,同时可对二氧化硅进行原位改性,在二氧化硅表面修饰上特定的官能团可以增强其与基体的混合程度^[7-9]。

因此,本文主要综述近些年通过溶胶-凝胶过程制备二氧化硅微球的方法,影响其制备过程的因素,以及二氧化硅微球经表面改性后与环氧树脂的复合问题。

2 溶胶-凝胶法制备二氧化硅微球

溶胶-凝胶法是指将含高化学活性组分的化合物经过溶液、溶胶、凝胶而固化,再经热处理形成氧化物或其他化合物固体的方法。溶胶-凝胶法制备二氧化硅微球往往采用硅酸酯(TMOS和TEOS等)作为硅源,以醇为溶剂,在酸性或碱性条件下硅酸酯首先经过水解、缩合化学反应过程形成稳定的二氧化硅溶胶体系,溶胶再经陈化逐渐形成凝胶,凝胶经过干燥、烧结固化后最终得到球形二氧化硅粉体材料。整个反应过程和反应机理如图 1、2 所示:硅酸酯的水解是一个逐步取代的过程,同时也是反应的速控步。首先,水分子中的氧原子对正硅酸乙酯中的硅原子发生亲核进攻,在催化剂氨存在的条件下形成五配位的中间体(如图 2(a)所示),此时硅原子

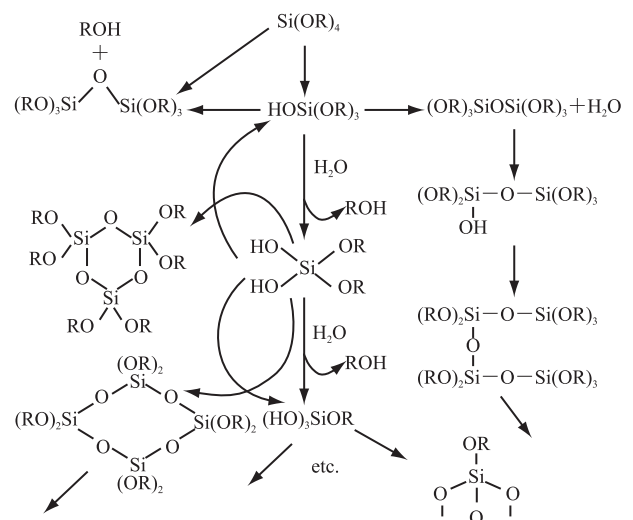


图 1 硅酸酯的水解与聚合过程^[15]

Fig. 1 Hydrolysis and polymerization process of tetraalkoxysilanes^[15]

带负电, 削弱了烷氧基团与硅原子之间的硅氧键, 使烷氧基团很容易从硅原子上脱去生成醇。 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 中的一OR 基团逐渐被—OH 取代, 由于水解产物不稳定, 互相之间发生脱水缩合反应或者与硅酸酯之间发生脱醇缩合反应生成 Si—O—Si 键(如图 2(b)所示)^[10]。缩聚反应产生的多聚硅酸(硅溶胶基本粒子)具有 $[\text{SiO}_4]$ 四面体结构, 根据价电规则, $[\text{SiO}_4]$ 四面体的每一顶点, 即 O^{2-} , 最多只能共用两个这样的四面体(共角连接), 每个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的四个顶角都与四个相邻的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体连接, 构成三维空间的网状结构, 略呈球形。而在尚未发生缩聚反应的位置上、硅原子仍带有 1~3 个—OH, 这些基本粒子再通过—OH 的缩聚反应, 最终会无规则地连接成三维网络状结构的具有固态结构的凝胶体系^[11,15]。

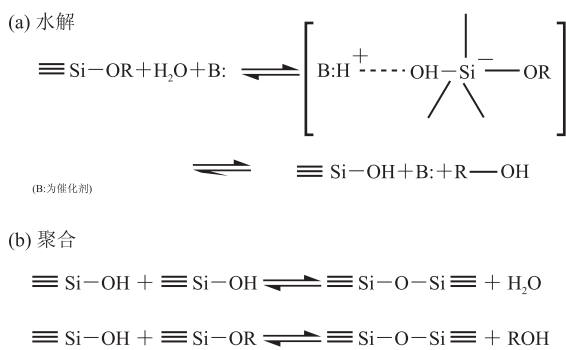


图 2 硅酸酯的水解与聚合过程的反应机理^[10]

Fig. 2 Reaction mechanism of hydrolysis and polymerization process of tetraalkoxysilanes^[10]

2.1 制备方法

1968 年, Stober^[12]继 Kolbe 之后以硅酸酯(TMOS 和 TEOS 等)作为硅源, 以醇溶液为溶剂, 氨水为催化剂, 成功地采用溶胶-凝胶过程制得了粒径在 0.05~2 μm 可控的球形 SiO_2 , 并系统探讨了硅酸酯、氨、水的浓度及硅酸酯、醇的种类等因素对二氧化硅微球合成速率、颗粒大小的影响。之后, 该方法被广泛采用, 并发展为酯-醇-水-碱体系。但是其所制备的球形颗粒分

散度不高, 体系不稳定, 随后许多学者对 Stober 法进行了改进^[13-29]。

Zhao 等^[30]研究了在低温条件下, 使用注射泵持续向反应体系中加入硅源 TEOS 的方法来制备单分散性的二氧化硅颗粒。采用低温条件, 一方面能够降低反应物 TEOS 水解和聚合的速率, 避免反应体系中所形成的用于成核的硅物种的浓度超过临界成核浓度, 从而抑制了二次成核; 另一方面, 低温条件能防止催化剂氨的挥发, 确保反应体系中催化剂氨的浓度不变, 使反应处于稳定的 pH 环境中。另外, 使用注射泵持续向反应体系中加入硅源的方法避免了过快的加料速度引起的溶液体积迅速增加所导致的溶液中种子的浓度变化, 以及颗粒生长过快时重力导致的颗粒沉降所引起的溶液体系不稳定。因此, 采用低温和持续向反应体系中加入硅源的方法, 有效避免了二次成核过程, 有利于形成单分散性的二氧化硅颗粒。Nozawa 等^[31]也采用了持续向反应体系中加入硅源 TEOS 的方式, 通过控制注料速率制备出微米级的球形二氧化硅。Zhao 等^[32]通过调节 TEOS 的注料速度, 制备出了双粒径分布的球形纳米二氧化硅颗粒。

Yokoi 研究小组^[33-35]和 Hartlen 研究小组^[36]使用氨基酸(L-赖氨酸或 L-精氨酸)取代氨水作为催化剂, 采用液-液两相反应体系(TEOS-water), 在几乎恒定的 pH(9~10)条件下制备出粒径小于 30 nm 的单分散球形二氧化硅。该反应体系中, 弱碱性氨基酸的缓冲能力使反应体系的 pH 值始终维持在 9~10 之间, 为 TEOS 的水解和聚合反应提供了一个稳定的酸碱环境; 另外, TEOS 的水解仅发生在 TEOS 与水相的接触面间, 由于水相与有机相有限的接触面减缓了 TEOS 的水解速率, 降低了溶液中水解产物硅酸的过饱和度, 同时由于硅源在水中较低的溶解度以及聚合反应较高的聚合速率, 进入到水相中的硅物种很快就生长到已形成的核心上, 因此有效地

避免了二次成核过程, 最终得到高度单分散的纳米二氧化硅。

Howard 等^[37]介绍了一种新型的喷雾法制备 Stober 型的球形二氧化硅, 具体装置如图 3 所示。该方法的新颖之处在于将 TEOS 的甲醇溶液装在带有石英毛细管喷嘴的可改变压力的无污染的不锈钢储存器中, 在一定压力的氮气环境下, 于离水解介质 2 cm 高处将反应物 TEOS 喷于水解介质中。但作者只是通过简单地对比该方法与传统的 Stober 法制备得到的二氧化硅, 证明该方法能得到单分散性较好的二氧化硅, 并没有给出机理和原因。

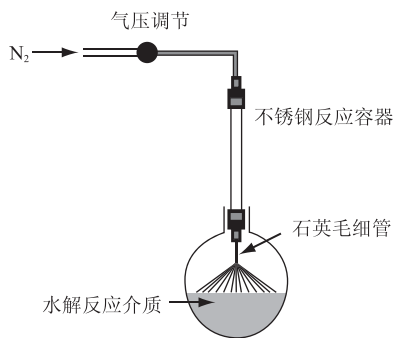


图 3 喷雾法制备二氧化硅装置图^[37]

Fig. 3 Apparatus for the spray synthesis of silica particles^[37]

Kim 等^[38]提出了一种混合的半连续/连续法来制备粒径为 23 nm 的单分散球形二氧化硅颗粒, 实验过程如图 4 所示。半连续/连续法避免了连续法耗费原料的缺点, 同时综合了连续法和半连续法的优势, 易于控制反应速率, 可以调控最终颗粒的粒径、尺寸分布和形貌, 相比于单独连续法和半连续法, 制得的二氧化硅颗粒单分散程度高。

2.2 影响因素

自溶胶-凝胶法制备二氧化硅微球首次报道以来, 研究者们做了大量的研究工作来探讨影响二氧化硅微球形成的因素, 这些研究工作主要集中于 TEOS、 NH_3 和 H_2O 的浓度, 溶剂的类

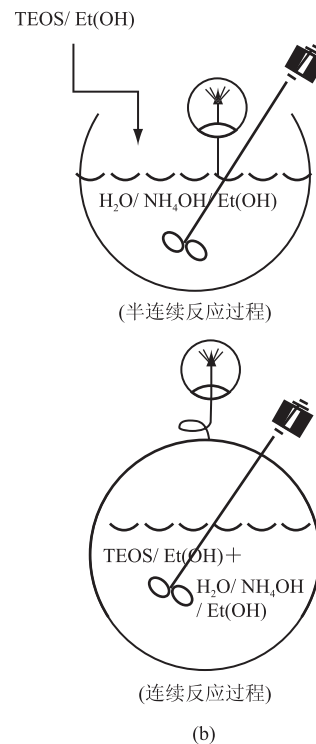
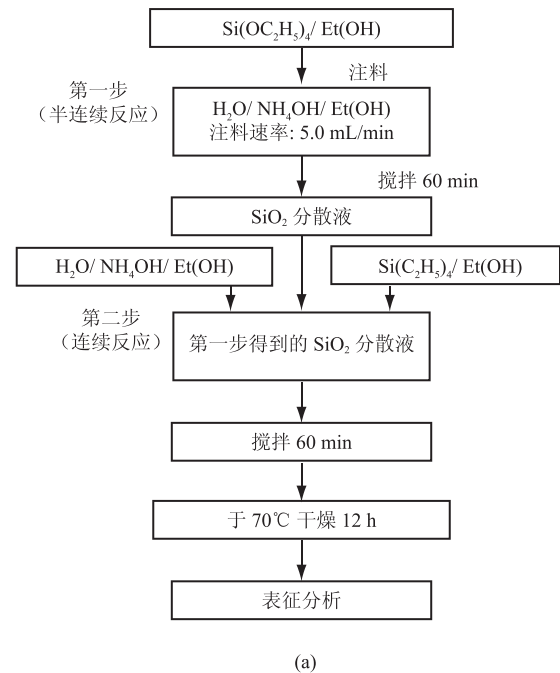


图 4 混合半连续/连续法来制备纳米二氧化硅实验流程图 (a) 和连续、半连续过程实验示意图 (b)^[38]

Fig. 4 Experimental procedure of silica nanoparticle preparation by two-stage mixed method (a) and the schematic diagram of semi-batch and batch system (b)^[38]

型、用量,以及反应的温度对二氧化硅形成过程的影响^[16-20,39-42]。

TEOS 的浓度及其与反应体系中 NH_3 、 H_2O 的摩尔比大小是决定最终二氧化硅粒径的最主要因素。通常,低浓度的 TEOS 得到粒径较小的二氧化硅颗粒,反之,高浓度的 TEOS 得到粒径较大的二氧化硅颗粒。例如,Chen^[16]在 0.068~0.22 mol/L 的 TEOS 浓度范围内得到粒径在 73~730 nm 之间的二氧化硅微球;Chung 等^[17]在 0.05~0.67 mol/L 的 TEOS 浓度范围内可得到粒径在 20~880 nm 内范围的二氧化硅微球;Wang 等^[20]通过在 0.22~1.24 mol/L 范围内改变 TEOS 的浓度,可得到粒径在 30~1000 nm 范围之间的二氧化硅颗粒。

NH_3 作为催化剂,其浓度应适当,既不能太高也不能太低。若 NH_3 的浓度太高,将会引起颗粒之间的团聚;反之,若 NH_3 的浓度太低则导致反应速率非常慢,将需要更长的反应时间,得到的颗粒尺寸很小。同样,若反应体系中 H_2O 的浓度过高,会稀释反应体系中生成的低聚体,将得到尺寸较小的颗粒;反之,低浓度的 H_2O 减慢了 TEOS 的水解速率,影响二氧化硅的生长过程^[20]。

溶剂的极性对所制备的二氧化硅颗粒的影响主要基于溶剂的介电常数(甲醇=32.6,乙醇=24.3,异丙醇=18.3,丙酮=20.7)。在介电常数较大的溶剂中,二氧化硅成核颗粒之间的静电斥力大于范德华引力,阻止了颗粒之间的团聚,最终得到粒径较小的颗粒。因此,以甲醇为溶剂得到粒径较小的二氧化硅颗粒,在异丙醇溶剂中将得到粒径较大的二氧化硅颗粒^[19-21]。

温度主要通过影响反应速率来影响二氧化硅的形成过程。升高温度会加快反应速率,倾向于得到粒径较小的二氧化硅颗粒。相反,低温倾向于形成粒径较大的颗粒,同时可有效限制颗粒之间的团聚^[20]。

3 二氧化硅微球与环氧树脂的复合研究

由于纳米 SiO_2 庞大的比表面积,表面具有很多的悬挂键,表现出极强的活性,很容易和环氧树脂中的氧发生键合作用,增加分子之间的作用力,从而提高复合材料的强度。同时还有一部分纳米 SiO_2 颗粒分布于高分子的孔隙中,这部分颗粒表现出很高的流动性,使复合材料的强度和韧性大幅度提高。另外纳米 SiO_2 对紫外光具有极强的反射特性,从而可以降低紫外光对环氧树脂的降解作用,提高环氧树脂的抗老化性并能同时使板材具有紫外光屏蔽功能。

纯粹制备的二氧化硅,表面上存在着大量的各种羟基基团,呈极性,亲水性强,众多的颗粒相互连接成链状,同时链状结构又以氢键相互作用形成由聚集体组成的立体网状结构,使其难以分散在有机聚合物中。通过使用硅烷偶联剂对二氧化硅进行表面改性,可以提高粒子的分散性,阻止粒子间的相互接触,防止团聚现象产生,进而提高二氧化硅颗粒在环氧树脂中的溶解度和分散性。Kang 等^[43]和 Sun 等^[44]分别系统地研究对比了经不同改性剂修饰的二氧化硅与环氧树脂的复合情况。

Kang 等^[43]分别使用带有环氧基团、氨基基团、异氰酸基基团的改性剂,以及煅烧处理的方式对二氧化硅表面进行修饰,如图 5 所示,并研究对比了经过这四种方式处理后的二氧化硅(S-epoxide、S- NH_2 、S-NCO 和 CS)与环氧树脂的复合情况。研究表明,带有环氧基团和氨基基团的二氧化硅(S-epoxide、S- NH_2)加入环氧化合物中不再相互团聚,能够很好地分散在环氧基体中,有效提高了环氧树脂的机械性能。而带有异氰酸基基团及经过煅烧处理的二氧化硅(S-NCO、CS)加入环氧化合物基体中仍具有明显的团聚现象,分散性依然很差,环氧树脂的机械性能并未得到明显提高。引入环氧基与氨基能够

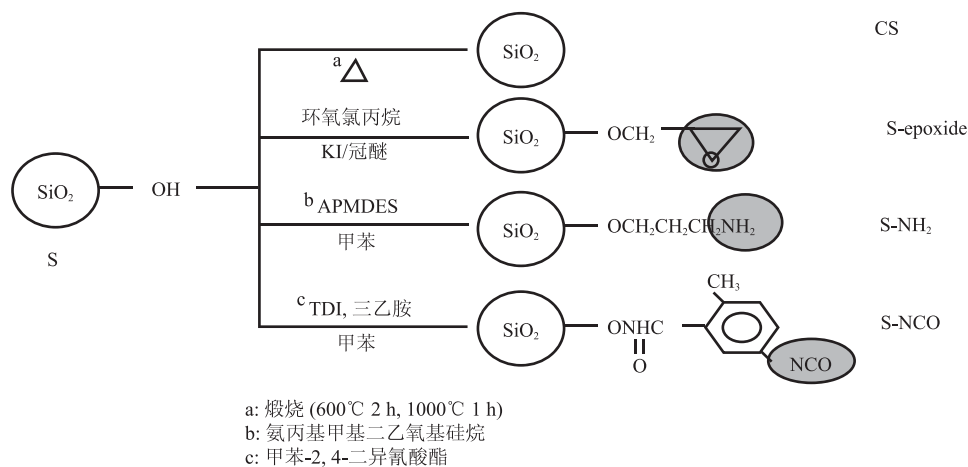


图 5 四种不同表面处理二氧化硅的方式^[43]

Fig. 5 Four different surface treatment processes for surface modification of silica^[43]

对二氧化硅起到较好的表面修饰作用。因此,经环氧基团和氨基基团表面功能化的二氧化硅颗粒与环氧树脂之间具有很好的相容性,可以有效改善环氧基体的机械性能。

Sun 等^[44]重点研究了预处理方式,硅烷偶联剂的类型、浓度,以及反应时间对纳米二氧化硅表面改性效果的影响,目的在于寻找最佳的反应条件和最好的改性效果,进而最大程度地优化环氧树脂基体的性质。作者采用硅烷偶联剂对纳米二氧化硅进行表面改性,并设计了一系列不同反应条件的实验方案来寻求最佳反应条件,研究表明:(1)采用超声预处理比磁力搅拌方式更有利于得到单分散性好的改性纳米二氧化硅颗粒;(2)由于硅烷偶联剂在酸性条件下水解速率较慢,改性过程需要充足的反应时间,反应时间越长,改性效果越好;(3)硅烷偶联剂水解后的硅羟基除了与二氧化硅表面的硅羟基反应外,还能与其他水解的硅烷偶联剂分子之间相互反应,为了保证其能与二氧化硅表面的硅羟基充分反应,反应体系中硅烷偶联剂的浓度不宜过高,0.5 wt%为最佳;(4)由于氨基官能团具有亲水性,并且易与二氧化硅表面的羟基之间形成氢键,因此使用含有氨基官能团的硅烷偶联剂改性效果不如带

有环氧基团的硅烷偶联剂改性效果彻底。

4 SiO₂ 微球的可控制备研究进展

综上所述,采用溶胶-凝胶途径制备不同粒径的单分散二氧化硅微球的方法和技术已逐渐趋向于成熟化。笔者所在的中国科学院深圳先进技术研究院先进材料研究中心通过溶胶-凝胶法在实验室成功制备了具有不同尺寸的二氧化硅微球,如图 6 所示。另外,基于所制备的高纯球形纳米 SiO₂ 具有的高耐热、高耐湿、高填充量、低膨胀、低应力、低杂质和低摩擦系数的优越性能,通过对其表面进行不同官能团的修饰,改善颗粒的表面状态,将其添加到环氧树脂中后,发现自制的、表面状态可控的二氧化硅作为填料的环氧复合材料在高填充量下,具有良好的流动性,可以大幅度降低基体的热膨胀系数,能够满足高密度系统级封装对高性能底部填充料的需求,同时也是大规模、超大规模集成电路的基板和封装料中不可缺少的新型优质材料。目前,本课题组已经实现了 50 nm 至 1000 nm 二氧化硅的尺寸单分散可控制备及其表面的化学改性,且粒径为 400 nm 和 800 nm 的二氧化硅颗粒在实验室可进行小试

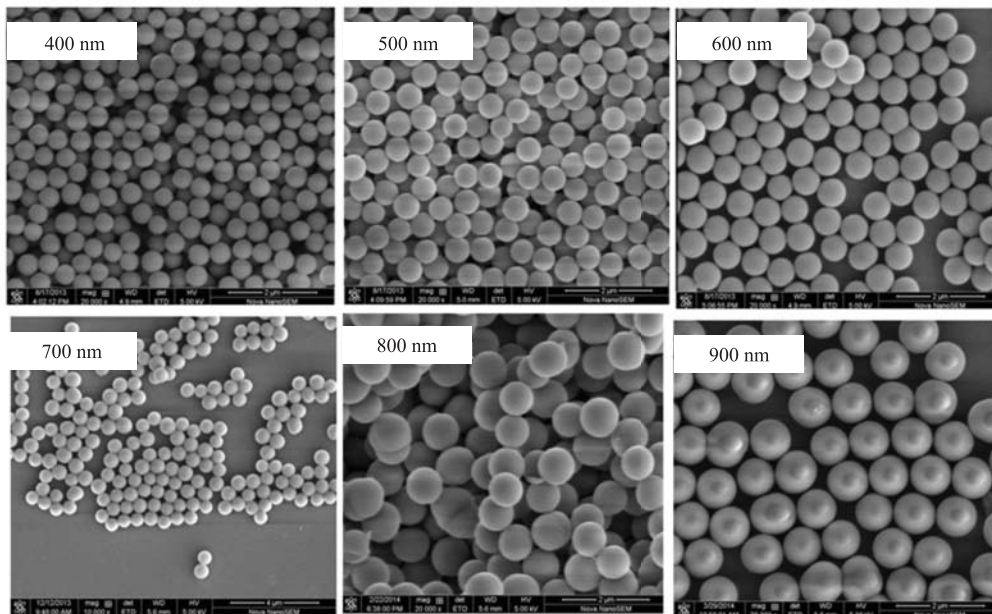


图6 实验室通过溶胶-凝胶法可控制备获得的不同尺寸的二氧化硅

Fig. 6 Sphere silicas with different sizes were controllably prepared by sol-gel method in our laboratory

实验，单批次可获得公斤级的高品质样品。

5 结论与展望

球形纳米 SiO_2 由于具有高耐热、高填充量、低介电、高耐湿、低膨胀、低应力、低摩擦系数等优越性能，是大规模、超大规模集成电路的基板和封装料中不可缺少的新型优质材料。溶胶-凝胶法制备二氧化硅微球具有仪器设备简单，副反应少，制备的二氧化硅粒度可控、均匀度好，球形度高，表面活性大等显著优势。并且，由于整个溶胶-凝胶工艺接触的是有机溶剂、去离子水等不引入外加离子的物质，所制备的材料是高度纯净的。因此，溶胶-凝胶法制备的二氧化硅微球能够有效顺应电子封装材料的发展趋势，满足其所要求的高纯、球形、小尺寸化的特征，在电子封装材料中具有实际的应用价值和广阔的应用前景。

但是，由于溶胶-凝胶法制备二氧化硅微球过程中的影响因素较多，导致反应重复性难以精

确控制，目前仅停留在实验室阶段，无法进行工业化生产。因此，如何更有效地控制二氧化硅微球粒子的粒径与形貌，如何降低成本以及改善实验条件以实现纳米二氧化硅规模化生产是目前推广溶胶-凝胶法制备二氧化硅微球亟需解决的关键问题。

另外，随着手机、笔记本电脑等便携式设备的迅速发展，IC 的集成度越来越高，器件的尺寸越来越小，越来越薄，与之相应的新的新型高密度封装形式 BGA、CSP 对二氧化硅提出了球形化、小尺寸的要求。但随着二氧化硅粒径的减小，表面能急剧增大，极易发生团聚，大大降低了其在环氧树脂中的分散性。使用硅烷偶联剂对二氧化硅进行表面改性是提高二氧化硅颗粒在环氧树脂中分散性的有效措施。二氧化硅的表面修饰方法主要包括后改性方式和原位改性方式。目前，研究较多、发展较为成熟的改性方法为后改性方式。后改性虽能在一定程度上提高二氧化硅的分散性，但步骤繁琐，往往需要用到甲苯试剂，易造成环境污染，而且难以打开已团聚的颗

粒, 改性效果不完全。而原位改性法不仅能够简化实验步骤, 而且能最大程度地有效防止二氧化硅的团聚, 因此, 在使用溶胶-凝胶法制备二氧化硅的同时对二氧化硅进行原位改性具有重要的研究意义。

参 考 文 献

- [1] 田民波. 微电子封装用的球形硅微粉 [C] // 第四届高新技术用硅质材料及石英制品技术与市场研讨会论文集, 2006.
- [2] 丁艺, 旦辉, 林金辉. 高纯球形纳米 SiO₂ 在电子封装材料中应用研究 [J]. 材料导报, 2005, 19(V): 150-151.
- [3] Lin CH, Huang JM, Wang CS. Synthesis, characterization and properties of tetramethyl stilbene-based epoxy resins for electronic encapsulation [J]. Polymer, 2002, 43(10): 2959-2967.
- [4] Masuda R, Takahashi W, Ishii M. Particle size distribution of spherical silica gel produced by sol-gel method [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1990, 121(1-3): 389-393.
- [5] 黄晶晶, 李小红, 张治军. 特殊形貌超细二氧化硅的研究进展 [J]. 材料导报, 2007, 21(IX): 127-130.
- [6] 邹雪艳, 赵彦保, 李宾杰. 不同形貌纳米二氧化硅的制备及形成机理研究 [J]. 化学研究, 2011, 22(4): 7-10.
- [7] 李东平. 纳米二氧化硅的制备与表征 [J]. 化学工程师, 2007, 8: 63-64.
- [8] 赵存挺, 冯新星, 吴芳, 等. 单分散纳米二氧化硅微球的制备及羧基化改性 [J]. 功能材料, 2009, 40(11): 1942-1945.
- [9] 赵丽, 余家国, 程蓓, 等. 单分散二氧化硅球形颗粒的制备与形成机理 [J]. 化学学报, 2003, 61(4): 562-566.
- [10] Sun YY. Study on the nanocomposite underfill for flip-chip application [D]. Georgia: Georgia Institute of Technology, 2006.
- [11] 王英, 马亚鲁. 湿化学法制备超细二氧化硅材料的研究进展 [J]. 中国陶瓷, 2003, 39(5): 12-14.
- [12] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodispersesilica spheres in the micron size range [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26(1): 62-69.
- [13] Grabar KC, Allison KJ, Baker BE, et al. Two-dimensional arrays of colloidal gold particles: a flexible approach to macroscopic metal surfaces [J]. Langmuir, 1996, 12(10): 2353-2361.
- [14] Suzuki K, Ikari K, Imai H. Synthesis of silica nanoparticles having a well-ordered mesostructure using a double surfactant system [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(2): 462-463.
- [15] Chrusciel J, Ślusarski M. Synthesis of nanosilica by the sol-gel method and its activity toward polymers [J]. Materials Science, 2003, 21(4): 461-469.
- [16] Chen SL. Preparation of monosize silica spheres and their crystalline stack [J]. Colloid Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 142(1): 59-63.
- [17] Wang HC, Wu CY, Chung CC, et al. Analysis of parameters and interaction between parameters in preparation of uniform silicon dioxide nanoparticles using response surface methodology [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(24): 8043-8048.
- [18] Pienaar CL, Chiffolleau GJA, Follens LRA, et al. Effect of gravity on the gelation of silica sols [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(4): 660-664.
- [19] Park SK, Kim KD, Kim HT. Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles [J]. Colloid Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 197(1-3): 7-17.
- [20] Wang XD, Shen ZX, Sang T, et al. Preparation of spherical silica particles by Stober process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 341(1): 23-29.
- [21] Shimura N, Ogawa M. Preparation of surfactant templatednanoporous silica spherical particles by the Stober method. Effect of solvent composition on the particle size [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(14): 5299-5306.
- [22] Jin YH, Lohstreter S, Pierce DT, et al. Silica nanoparticles with continuously tunable sizes: synthesis and size effects on cellular contrast Imaging [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(13): 4411-4419.

- [23] Bagwe RP, Yang C, Hilliard LR, et al. Optimization of dye-doped silica nanoparticles prepared using a reverse microemulsion method [J]. *Langmuir*, 2004, 20(19): 8336-8342.
- [24] Chang CL, Fogler HS. Controlled formation of silica particles from tetraethyl orthosilicate in nonionic water-in-oil microemulsions [J]. *Langmuir*, 1997, 13(13): 3295-3307.
- [25] Arriagada FJ, Osseo-Asare K. Synthesis of nanosize silica in aerosol OT reverse microemulsions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, 170(1): 8-17.
- [26] Pileni MP. The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals [J]. *Nature Materials*, 2003, 2: 145-150.
- [27] Chen SL, Dong P, Yang GH. The size dependence of growth rate of monodisperse silica particles from tetraalkoxysilane [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 189(2): 268-272.
- [28] Bogush GH, Tracy MA, Zukoski IV. Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, 104(1): 95-106.
- [29] Tarutani T. Polymerization of silicic-acid: a review [J]. *Analytical Sciences*, 1989, 5: 245-252.
- [30] Zhao BB, Tian CH, Zhang Y, et al. Size control of monodisperse nonporous silica particles by seed particle growth [J]. *Particuology*, 2011, 9(3): 314-317.
- [31] Nozawa K, Gailhanou H, Raison L, et al. Smart control of monodisperse silica particles: effect of reactant addition rate on growth process [J]. *Langmuir*, 2005, 21(4): 1516-1523.
- [32] Zhao SL, Xu D, Ma HR, et al. Controllable preparation and formation mechanism of monodispersed silica particles with binary sizes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 388(1): 40-46.
- [33] Yokoi T, Sakamoto Y, Terasaki O, et al. Periodic arrangement of silica nanospheres assisted by amino acids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(42): 13664-13665.
- [34] Yokoi T, Wakabayashi J, Otsuka Y, et al. Mechanism of formation of uniform-sized silica nanospheres catalyzed by basic amino acids [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(15): 3719-3729.
- [35] Wang JZ, Sugawara-Narutaki A, Fukao M, et al. Two-phase synthesis of monodisperse silica nanospheres with amines or ammonia catalyst and their controlled self-assembly [J]. *Applied Materials and Interfaces*, 2011, 3(5): 1538-1544.
- [36] Hartlen KD, Athanasopoulos AP, Kitaev V. Facile preparation of highly monodisperse small silica spheres (15 to >200 nm) suitable for colloidal templating and formation of ordered arrays [J]. *Langmuir*, 2008, 24(5): 1714-1720.
- [37] Howard AG, Khadry NH. Spray synthesis of monodisperse sub-micron spherical silica particles [J]. *Materials Letters*, 2007, 61(8-9): 1951-1954.
- [38] Kim KD, Kim HT. Formation of silica nanoparticles by hydrolysis of TEOS using a mixed semi-batch/batch method [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2002, 25(3): 183-189.
- [39] van Blaaderen A, Vrij A. Synthesis and characterization of colloidal dispersions of fluorescent, monodisperse silica spheres [J]. *Langmuir*, 1992, 8(12): 2921-2931.
- [40] van Blaaderen A, van Geest J, Vrij A. Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: particle formation and growth-mechanism [J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 1992, 154(2): 481-501.
- [41] van Blaaderen A, Kentgens APM. Particle morphology and chemical microstructure of colloidal silica spheres made from alkoxysilanes [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, 149(3): 161-178.
- [42] van Blaaderen A, Vrij A. Synthesis and characterization of monodisperse colloidal organosilica spheres [J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 1993, 156(1): 1-18.
- [43] Kang S, Hong SI, Choe CR, et al. Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process [J]. *Polymer*, 2001, 42(3): 879-887.
- [44] Sun YY, Zhang ZQ, Wong CP. Study on monodispersed nano-size silica by surface modification for underfill applications [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 292(2): 436-444.