



Ag/에폭시간 계면 접착력 향상을 위한 전해 실란 처리

공원효^{a,b}, 박광렬^c, 류호준^c, 배인섭^c, 강성일^c, 최승화^{a,*}

^a한국재료연구원, ^b부산대학교 재료공학과, ^c해성DS 주식회사

Electrolytic silane deposition to improve the interfacial adhesion Ag and epoxy substrate

Wonhyo Kong^{a,b}, Gwangryeol Park^c, Hojun Ryu^c, Sung-il Kang^c, Inseob Bae^c, Seunghoe Choe^{a,*}

^aSurface & Nano Materials Division, Korea Institute of Materials Science (KIMS), 797 Changwondaero, Seongsan-gu, Changwon, Gyeongsangnam-do, 51508, Republic of Korea

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan, 46241, Republic of Korea

^cHaesung DS, 726, Ungnam-ro, Seongsan-gu, Changwon, Gyeongsangnam-do, 51552, Republic of Korea

(Received 11 January, 2023 ; revised 31 January, 2023 ; accepted 31 January, 2023)

Abstract

The reliability of leadframe-based semiconductor package depends on the adhesion between metal and epoxy molding compound (EMC). In this study, the Ag surface was electrochemically treated in a solution containing silanes in order to improve the adhesion between Ag and epoxy substrate. After electrochemical treatment, the thin silane layer was deposited on the Ag surface, whereby the peel strength between Ag and epoxy substrate was clearly improved. The improvement of peel strength depended on the functional group of silane, implying the chemical linkage between Ag and epoxy.

Keywords : Adhesion promoter; silane; electrolytic treatment; leadframe; semiconductor package.

1. 서 론

리드프레임 기반 반도체 패키지는 비용과 신뢰성 측면에서의 장점 때문에, 고신뢰성을 요구하는 전장용 패키지, 저가형 반도체 등에 이용되고 있다. 리드프레임의 주요 요구조건으로는 와이어본딩성, 내부식성, 몰드 접착성, 납땀성 등이 있으며, 이를 위해 다양한 도금 및 표면처리공정이 수행된다. 표면처리된 리드프레임은 반도체 칩을 다이 패드에 접착시키는 Die attach 공정, 전기적 신호 연결을 위한 wire bonding 공정, 외부 열 및 습기 등의 환경으로부터 회로를 보호하기 위한

molding 공정을 거쳐 반도체 패키지 형태가 된다.

리드프레임 기반 반도체 패키지의 신뢰성에 영향을 주는 요소 중 하나는 molding 공정에 사용되는 epoxy molding compound(EMC)와 금속의 밀착력이다. 이들이 밀착력이 낮은 경우, 반도체 칩과 기판이 박리되는 현상이 발생할 수 있으며, 이는 반도체 패키지 신뢰성 저하의 요인이 된다. 따라서 물리적, 혹은 화학적 결합 방식을 통해 금속/고분자간 계면접착성을 향상시키기 위한 여러 선행 연구가 진행되고 있다. 물리적 결합력 강화 방식의 대표적 예로는 금속의 조도 향상이 있으며 [1], 화학적 결합력 강화 방식의 예로 금속 표면 산화 처리 [2], 크로메이트 처리 [3], 실란코팅

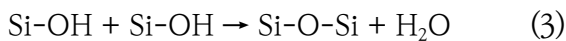
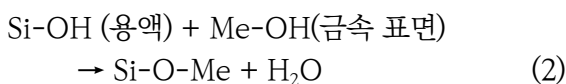
*Corresponding Author: Seunghoe Choe
Korea Institute of Materials Science
Tel: +82-280-3550; E-mail: schoe@kims.re.kr

[4-6], 플라즈마처리 [7] 등이 보고된 바 있다. 하지만 선행 연구에서는 주로 Cu/에폭시 간 계면 문제를 다루고 있으며, Ag/에폭시 간의 계면 접착력 향상에 대한 연구는 진행된 바가 적다. 리드프레임 기반 패키지 구조에서 Ag 역시 EMC와 접촉하는 계면을 형성하기 때문에 Ag/에폭시간 계면 접착력 향상 연구 역시 필요하다.

표면처리법 중 하나인 실란 코팅은 금속/고분자 접착력 향상과 금속 내부식성 향상 효과를 가진다고 보고되고 있다 [4, 5]. 실란은 Si 원자에 부착된 4개의 치환기를 갖는 Si 화합물을 말하며 일반적으로 $R(CH_2)_nSiX_{(3-n)}$ 의 화학적 구조를 가진다(R은 유기 작용기, $(CH_2)_n$ 은 알킬 체인, X_3 는 가수분해성기). Figure. 1(a)와 같이 실란은 가수분해되면 수용액 속에서 -OH 작용기를 가지는 이온으로 존재하며, 금속 표면의 OH와 가수분해 반응을 통해 화학 결합을 형성하기 때문에 단순 침지 방식으로도 코팅이 가능하나, 전해 처리 등의 공정을 통한 코팅 역시 보고되고 있다 [8, 9]. 전해 처리에 대한 효과는 음극에서 발생하는 OH에 촉매 작용으로 설명된다. 전해 과정에서 음극에서는 다음과 같은 반응에 의해 OH가 생성된다.



전극 표면에서 생성된 OH-이온은 다음 축합반응의 촉매 역할을 한다 [10].



상대적으로 비균질한 박막이 얻어지는 침지 코팅법에 비해 전해 실란 코팅법은 좀 더 조직적이고

균일한 코팅막을 얻을 수 있다고 알려져 있다[8].

본 연구에서는 Ag/EMC 간의 계면 접착성을 향상시키기 위한 방법으로 실란이 첨가된 알칼리 용액에서 Ag를 전해 처리하는 방식을 적용했다. 전해 처리 이후 실란의 코팅 유무 확인, 밀착력의 변화, 실란 작용기의 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

Figure. 2는 실험 모식도를 나타낸다. 실란 전해처리액을 제조하기 위해 30g/L NaOH(98%, Samchun), 30g/L Na_2CO_3 (99%, Samchun), 20g/L Na_2SiO_3 (Na_2O : 47.0~53.0%, SiO_2 : 46.0~52.0%, Samchun)의 용액을 90 °C로 승온시킨 후 1시간 동안 용액이 투명해질때까지 교반시켰다. 이후 용액을 25°C까지 냉각시키고 (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES, 99% : Sigma-Aldrich), (3-mercaptopropyl) triethoxysilane(MPTES, ≥80% : Sigma-Aldrich), 혹은 (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane(GPTMS, ≥98% : Sigma-Aldrich)을 용액 내에 10ml/L를 첨가한 후 최소 30분이상 교반을 통해 가수분해를 유도했다.

Ag foil(99.9%, Alfa Aesar)을 10mm × 100mm × 0.05 mm 크기로 절단 후 기판으로 이용했다. 절단된 시편에 대해 60 °C의 상용 탈지액(BGF, IRIS)에서 10분간 알칼리 탈지를, 10% H_2SO_4 (Samchun)용액에서 2분동안 산세를 진행했다. 전처리 이후에 DC정류기(ITECH, IT6721)를 이용하여 12 A/dm²의 전류밀도를 각 제조용액 속에서 45초간 인가했다. 시편의 노출면적은 5 cm², 양극은 Ti판에 IrO_2 로 코팅된 불용성 양극(Danam E&E, 노출면적 : 35 cm²), 온도는 25°C로 유지하였다. 각 시편별 명칭과 용액 조건은 Table. 1에 나타냈다.

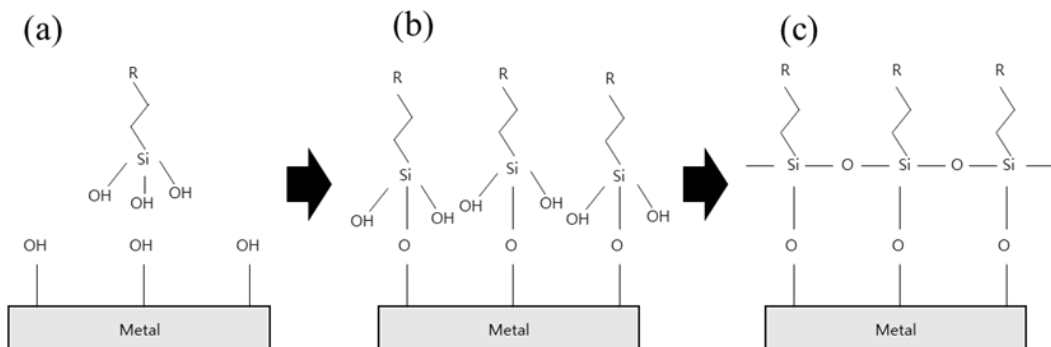


Fig. 1. General mechanism for formation of silane film: (a) hydrolysis of silane and generation of OH groups on the metal surface, (b) bonding of hydrolyzed silane with OH groups on the metal surface and (c) creation of Si-O-Si bonds.

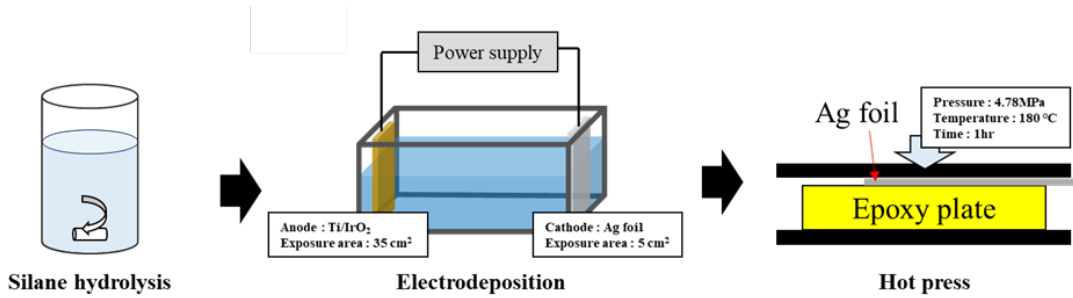


Fig. 2. Experimental procedure used in this study

Table 1. List of samples used in this study.

Samples	Solution	Current density (A/dm ²)	Time(s)
Blank	-	-	-
Base	NaOH + Na ₂ CO ₃ + Na ₂ SiO ₃	12	45
APTES	NaOH + Na ₂ CO ₃ + Na ₂ SiO ₃ + APTES		
MPTES	NaOH + Na ₂ CO ₃ + Na ₂ SiO ₃ + MPTES		
GPTMS	NaOH + Na ₂ CO ₃ + Na ₂ SiO ₃ + GPTMS		

제조된 시편을 상용 에폭시 판(Roottrade)에 접착시켜 90° 박리 실험을 진행했다. 박리 실험을 위해 표면 처리된 Ag foil을 에폭시 판에 핫프레스(큐머시스, QM900M) 공정을 이용해 접착시켰다. 핫프레스를 위해 시편 양단에 4.78MPa압력을 가한 상태에서 5 °C/min의 속도로 180 °C까지 승온시켰고 압력과 온도를 1시간 동안 유지했으며, 이후 공랭법을 통해 시편을 서서히 냉각시켰다. 접착된 시편의 박리강도 시험을 위해 90° 박리시험기(비엠에스테크, BMSTP-100P)를 이용하였다. 시험은 25 mm/min의 속도로 진행하였다.

전해 공정 이후 Ag foil의 표면 특성을 관찰하기 위해 FESEM(Jeol, JSM-IT800), 원자탐침현미경(Atomic Force Microscope : AFM, PARK SYSTEM, NX10) 및 X-선 광전자 분광분석기(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS, AXIS SUPRA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

전해 실란 처리된 Ag foil의 접착 특성을 평가하기 위해 90° 박리 실험을 진행하고 이를 Figure. 3(a)에 나타냈다. Figure. 3(a)에서 보이는 바와 같이 각 시편의 박리 강도는 초기에 크게 증가했다가 약간의 감소 형태를 보인 이후, 정상 상태(steady state)를 보였다. 초기의 높은 박리 강도 값은 기판 모서리면에서의 불균일한 압력 등에 의한 효과라고 판단되었기 때문에, 각 시편의 접착성을 평가하기 위해 정상 상태 박리가 나타나는 2.5 ~ 17.5 mm 구간의 평균을 평균 박리 강도로 정의하고 그 값을 비교하였다(Figure. 3(b)). 전처리를 진행하지 않은 Ag foil(blank)은 0.0835 kgf/cm, 실란 없이 전해 처리를 하는 경우(Base)는 0.1522 kgf/cm, APTES, MPTES, GPTMS를 포함한 용액에서 전해 처리를 하는 경우 각각

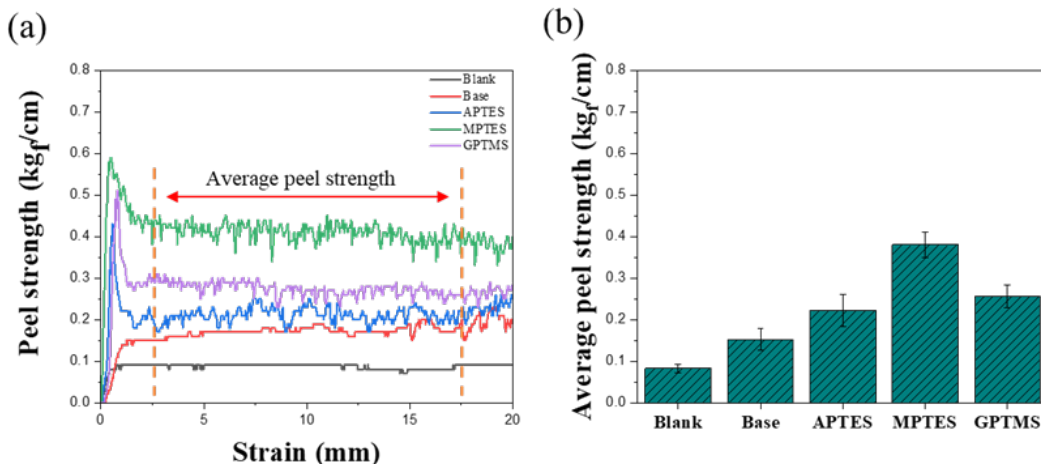


Fig. 3. (a) Peel strength - strain curve for each samples, and (b) average peel strength derived from (a).

0.2223, 0.3808, 0.2566 kgf/cm의 평균 박리 강도를 나타냈다. 이는 실란 도금층이 접착력 향상에 기여했음을 나타낸다. Figure. 3(b)와 같이 실란의 작용기 역시 평균 박리 강도에 크게 영향을 주었으며, 이는 Ag/에폭시간의 화학 결합 생성을 나타낸다. 작용기에 따른 금속/고분자간 박리강도 변화는 타 연구결과에서도 보고 되고 있다 [11]. 최적 작용기는 금속과 고분자 종류에 따라 영향을 받을 수 있으나, 본 연구에서는 thiol 작용기가 은/에폭시간 강도 향상에 가장 효과적으로 보인다.

Figure. 4는 FESEM분석 결과를 나타낸다. 모든 시편의 표면은 전처리를 수행하지 않은 blank와 유사한 형태였으며, 유의미한 표면 변화가 관찰되지 않았다. EDS 분석 결과를 보면 아무 처리하지 않은 blank 시편과 실란이 첨가되지 않은 base 시편에서는 Ag만 검출된 반면 실란이 첨가된 용액에서 전해처리한 경우 Si가 검출되었다. 표면의 Si 검출 함량은 APTES, MP TES, GPTMS에서 각각 0.08 wt%, 0.24 wt%, 0.18wt%이었다. 표면의 유의미한 변화가 없는 상태에서 Si가 검출된 것은 실란이 Ag 표면에 코팅되었음을 보여준다. 다만 실란 작용기에 의한 원소(N, S)는 낮은 함량 때문에 검출되지 않았다. Table. 2는 AFM으로 측정 한 표면 조도값을 나타낸다. 측정 면적은 25 μm^2 이었다. 실란이 첨가되지 않은 용액에서 전해를 한 base 시편의 경우, blank와 큰 조도 차이가 없었으며, 실란이 첨가된 용액에서 전해 처리를 한 경

우 오히려 소폭 감소하는 것처럼 나타났다. 이는 실란 코팅층이 나노 단위의 표면 공극을 채워 단차가 줄어들었기 때문으로 보인다. 실란 전해 처리 이후 더 오히려 더 낮아진 조도를 고려해봤을 때, Figure 1에서 나타난 실란 코팅에 의한 밀착력 증가 효과가 물리적 결합이 아닌 화학적 결합 형성에 기인함을 알 수 있다.

표면의 실란 형성, 실란/금속간 화학 결합을 확인하기 위해 XPS 분석을 진행하였다. Figure. 5(a), (e), (i)는 각각 APTES, MP TES, GPTMS가 도금된 이후 C_{1s} 스펙트럼을 나타낸다. C_{1s}스펙트럼은 4개의 피크가 분리되었으며, 각 실란별 다소 상이한 형태의 스펙트럼을 나타냈다. 285eV의 C-C/C-H 결합 외에도, 실란에 의한 C-Si 결합, C-R(작용기 그룹) 결합 및 C=O 결합으로 분리되었다. APTES, MP TES, GPTMS의 각 작용기에 의한 피크는 각각 286.2 eV, 285.8 eV, 286.6 eV에서 나타났으며, 특히, GPTMS에서 epoxide에 기인한 C-O 결합의 증가가 크게 관찰되었다. Figure. 5(b), (f), (j)는 APTES, MP TES, GPTMS의 Si_{2p} 스펙트럼을 나타낸다. 보이는 바와 같이 모두 Si의 존재를 확인할 수 있었으며, Si-O-Si 결합에 대한 피크를 통해 실란이 기판 표면에서 polymerization이 되어 있음을 확인할 수 있다. Figure. 5(e), (g), (k)는 작용기에 의한 피크를 나타낸다. APTES의 N_{1s} 스펙트럼에서는 amine에 의한 NH₂ 피크와 NH₃⁺ 피크로 분리되었고 MP TES의 thiol에 의한 S_{2p}스펙트럼에서는

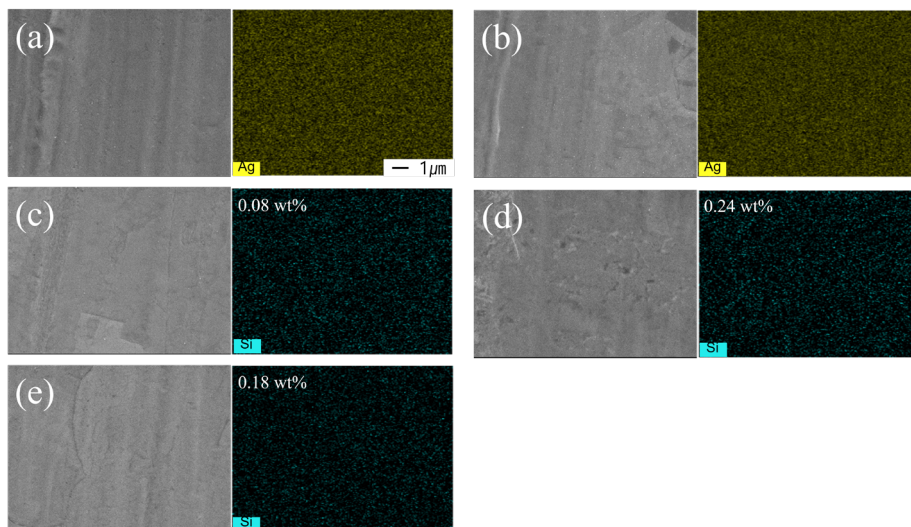


Fig. 4. SEM image and EDS results of (a) blank, (b) base, (c) APTES, (d) MP TES, and (e) GPTMS samples.

Table 2. Surface roughness of each sample.

	Blank	Base	APTES	MP TES	GPTMS
R _a (nm)	11.054	11.010	4.350	12.757	7.457
R _z (nm)	175.175	199.770	115.978	151.485	127.751

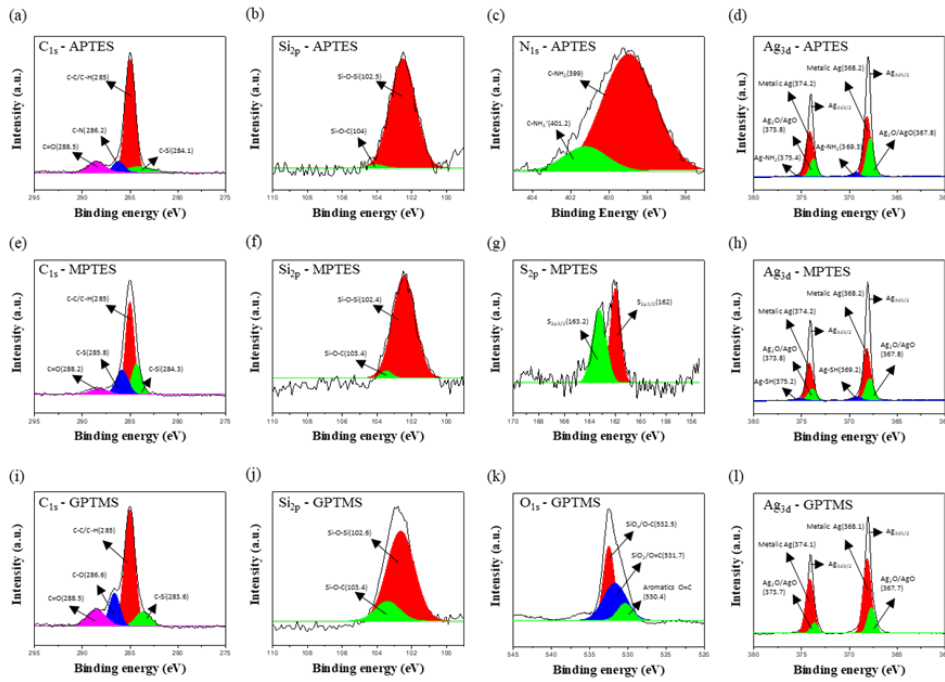


Fig. 5. XPS results of each sample: (a) C_{1s} of APTES, (b) Si_{2p} of APTES, (c) N_{1s} of APTES, (d) Ag_{3d} of APTES, (e) C_{1s} of MP TES, (f) Si_{2p} of MP TES, (g) S_{2p} of MP TES, (h) Ag_{3d} of MP TES, (i) C_{1s} of GPTMS, (j) Si_{2p} of GPTMS, (k) O_{1s} of GPTMS, and (l) Ag_{3d} of GPTMS.

$S_{2p_{3/2}}$, $S_{2p_{1/2}}$ 로, GPTMS의 O_{1s} 스펙트럼에서는 $SiO_x/O-C$, $SiO_2/O=C$, aromatics $O=C$ 세 개의 피크로 분리되었다. Figure. 6(d), (h), (l)은 Ag_{3d} 스펙트럼이다. Ag_{3d} 스펙트럼은 금속상 Ag 피크 이외에도 Ag-O 관련 피크와 Ag-작용기 관련 피크로 분리되었는데, 전자의 경우 Ag-O-Si 결합을 의미하며, 후자의 경우 은 표면에서의 작용기 흡착을 의미한다 [12]. 후자의 경우 표면에 작용기를 제공하기 어렵기 때문에, 전자의 경우가 더 바람

직한 형태라고 알려져 있다. Figure. 5(d), (h), (l)에서 볼 수 있듯, Ag-O 관련 피크의 크기가 Ag-작용기 피크보다 크게 관찰되었으며, 이를 통해 대부분의 실란이 은 표면에서 Ag-O-실란 형태로 존재함을 확인할 수 있다. 이는 실란 코팅 이후 높아진 밀착력 값이 Ag-O-실란-에폭시으로 이뤄진 화학 결합에 기인한다는 것 역시 의미한다. XPS 피크에 대한 위치 및 관련 선행 문헌은 Table. 3에 자세히 나타냈다.

Table 3. Binding energies and corresponding chemical bonds for XPS analysis.

	Binding energy (eV)			Bonding environment	Reference (eV)	
	APTES	MP TES	GPTMS			
C_{1s}	285	285	285	C-C/C-H	285 [12]	
	284.1	284.3	283.6	C-Si	284.2 [12]	
	286.2	-	-	C-N	286 [12]	
	-	285.8	-	C-S	286 [12]	
	-	-	286.6	C-O	286.6 [16]	
Si_{2p}	288.5	288.2	288.5	C=O	288.1 [12]	
	102.5	102.4	102.6	Si-O-Si	102.4 [17]	
N_{1s}	104	103.4	103.4	Si-O-C	103.5 [17]	
	399	-	-	C-NH ₂	399.7 [12]	
S_{2p}	401.2	-	-	C-NH ₃ ⁺	401.6 [12]	
	-	163.2	-	$S_{2p_{3/2}}$	163.2 [12]	
O_{1s}	-	162	-	$S_{2p_{1/2}}$	162.1 [12]	
	-	-	532.5	SiO _x /O-C	532.9 [16]	
	-	-	531.7	SiO ₂ /O=C	531.8 [16]	
	-	-	530.4	Aromatic O=C	530.1 [16]	
Ag	3d3/2	374.2	374.2	374.1	Metalic Ag	374.3 [18]
		373.8	373.8	373.7	Ag ₂ O/AgO	373.7 [18]
		375.4	-	-	Ag-NH ₂	375.3 [18]
		-	375.2	-	Ag-SH	375.3 [18]
	3d5/2	368.2	368.2	368.1	Metalic Ag	368.3 [18]
		367.8	367.8	367.7	Ag ₂ O/AgO	367.7 [18]
		369.3	-	-	Ag-NH ₂	369.3 [18]
		-	369.2	-	Ag-SH	369.3 [18]

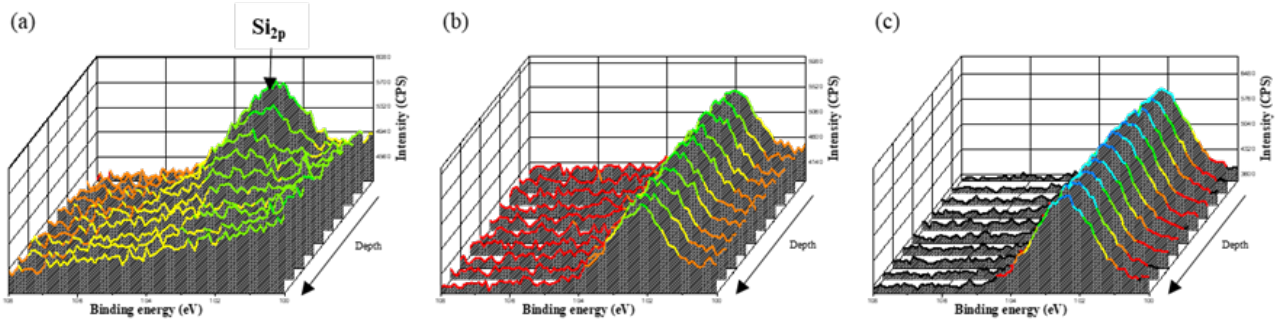


Fig. 6. Results of depth profiling for (a) APTES, (b) MP TES, and (c) GPTMS. Depth profiling was carried out with Ar⁺ etching, and the spectrum for Si_{2p} was obtained for 10 times with 10 second intervals.

Figure. 6은 각 시편의 Si_{2p} 피크에 대한 depth profile 분석 결과를 나타낸다. Depth profile 분석에서 애칭은 Ar⁺를 이용해 진행 했으며 10초의 간격으로 총 10회분석했다. APTES의 경우 depth가 깊어질수록 점점 Si_{2p}의 피크 크기가 감소하는 경향을 보였다. 반면, MP TES, GPTMS는 깊이에 따른 Si_{2p}의 intensity변화는 관찰되지 않았다. 이는 APTES가 MP TES 및 GPTMS보다 얇게 전착 되었음을 의미한다. 이러한 이유는 실란의 가수분해 정도의 차이 때문으로 사료된다. 실란의 가수분해 및 축합 반응은, 실란의 작용기와 용액 조건(온도, pH, 농도)에 의해 영향을 받는다. 실란의 가수분해 정도와 올리고머화 정도는 실란 흡착과 기판 표면의 구성에 큰 영향을 미치며 산성에서 실란의 가수분해가 향상되고 생성된 실라놀을 안정화한다고 보고된다 [13, 14]. 하지만 염기성 amine 그룹을 작용기로 갖는 실란은 올리고머화 반응성이 높은 것으로 알려져 있다 [15]. 올리고머의 생성반응은 가수분해된 수용성 실란 이온의 농도를 감소시키므로 실란의 전착반응을 방해한다. 이 때문에 염기성 amine 그룹을 작용기로 가지는 APTES가 타 실란에 비해 얇게 전착된 것으로 보인다. 이러한 현상은 Sibottier, E., et al.의 연구결과와도 일치하는데, amine 작용기를 가진 실란의 전착이 thiol 작용기를 가진 실란을 전착 했을 때보다 더 느리다고 보고했다 [9].

4. 결 론

본 연구에서는 Ag/Epoxy 계면 접착력 향상을 위해 Ag foil에 실란을 전해 처리하였고, 실란의 종류에 따른 접착강도 및 표면의 특성을 분석했다. 실험 결과 APTES, MP TES, GPTMS 모두 전해처리 이후 Ag/에폭시간 접착강도 향상에 기여했다. 밀착 강도의 증가는 실란에 의한 Ag/에

폭시간 화학적 결합 형성 때문으로 보이며, 실란의 작용기에 영향을 받았다. 특히, 작용기로 thiol을 가지는 MP TES를 전해처리 하는 경우, 낮은 조도에도 불구하고 Ag/에폭시간 우수한 접착강도 (0.3808 kg_f/cm)를 얻을 수 있었다. 전해처리 이후 실란과 은 사이 Ag-O-Si 화학 결합이 형성되는 것으로 보이며, 작용기를 통해 은에 흡착된 실란의 양은 적었다. 전해 실란 처리는 반도체 리드 프레임 등, Ag/에폭시간 접착력이 필요한 여러 분야에 적용 가능할 것으로 사료된다.

References

- [1] O. Sluis, S. Noijen, P. Timmermans, On the effect of microscopic surface roughness on macroscopic polymer-metal adhesion, W.D.v. Driel, X. Fan, G.Q. Zhang (Eds.), Solid State Lighting Reliability, Springer, Switzerland (2013) 317-327.
- [2] S. C. Chao, W. C. Huang, J. H. Liu, J. M. Song, P. Y. Shen, C. L. Huang, L. T. Hung, C. H. Chang, Oxidation characteristics of commercial copper-based lead frame surface and the bonding with epoxy molding compounds, Microelectron. Reliab., 99 (2019) 161-167.
- [3] Y. H. Kwon, D. Park, J. Y. Lee, Y. B. Park, S. Choe, K. H. Lee, Electrolytic chromate films prepared via pulse electrodeposition as a Cu-Epoxy adhesion promoter, J. Electrochem. Soc., 167 (2020) 022512.
- [4] S. H. Zaferani, M. Peikari, D. Zaarei, I. Danaee, J. M. Fakhraei, M. Mohammadi, Using silane films to produce an alternative

- for chromate conversion coatings, *Corrosion*, 69 (2013) 372-387.
- [5] F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, Silane pre-treatments on copper and aluminium, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 6097-6103.
- [6] G. Herlem, O. Segut, A. Antoniou, C. Achilleos, D. Dupont, V. Blondeau-Patissier, T. Gharbi, Electrodeposition and characterization of silane thin films from 3-(Aminopropyl)triethoxysilane, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 1437-1442.
- [7] J. L. Yagüe, N. Agulló, G. Fonder, J. Delhalle, Z. Mekhalif, S. Borrós, Thiol versus selenol sams as nucleation enhancers and adhesion promoters for plasma polymerized pyrrole on copper substrates, *Plasma Process Polym.*, 7 (2010) 601-609.
- [8] J. S. Gandhi, W. J. mOij, Improved corrosion protection of aluminum alloys by electrodeposited silanes, *J. Mater. Eng. Perform.*, 13 (2004) 475-480.
- [9] E. Sibottier, S. Sayen, F. Gaboriaud, A. Walcarius, Factors affecting the preparation and properties of electrodeposited silica thin films functionalized with amine or thiol groups, *Langmuir*, 22 (2006) 8366-8373.
- [10] M. Sheffer, A. Groysman, D. Mandler, Electrodeposition of sol-gel films on Al for corrosion protection, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 2893-2904.
- [11] J. P. Matinlinna, C. Y. K. Lung, J. K. H. Tsoi, Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: a review, *Dent. Mater.*, 34 (2018) 13-28.
- [12] X. Rao, M. Tatoulian, C. Guyon, S. Ognier, C. Chu, A. Abou Hassan, A comparison study of functional groups (amine vs. thiol) for immobilizing aunps on zeolite surface, *J. Nanomater.*, 9 (2019) 1034.
- [13] F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 6 (1992) 127-149.
- [14] F. D. Blum, W. Meesiri, H. J. Kang, J. E. Gambogi, Hydrolysis, adsorption, and dynamics of silane coupling agents on silica surfaces, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 5 (1991) 479-496.
- [15] M. C. B. Salon, M. N. Belgacem, Competition between hydrolysis and condensation reactions of trialkoxy silanes, as a function of the amount of water and the nature of the organic group, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 366 (2010) 147-154.
- [16] S. S. Abbas, G. J. Rees, N. L. Kelly, C. E. J. Dancer, J. V. Hanna, T. McNally, Facile silane functionalization of graphene oxide, *Nanoscale*, 10 (2018) 16231-16242.
- [17] X. Q. Du, Y. W. Liu, Y. Chen, Enhancing the corrosion resistance of aluminum by superhydrophobic silane/graphene oxide coating, *Appl. Phys. A*, 127 (2021) 1-11.
- [18] M. Z. Strzałka, A. D. Marczevska, R. B. Kozakevych, Silica nanocomposites based on silver nanoparticles-functionalization and Ph effect, *Appl. Nanosci.*, 8 (2018) 1649-1668.