

Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.653.3

Научная специальность ВАК -1.4.6. Электрохимия.

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13013>

Кинетика электрокристаллизации меди из кислого сульфатного раствора в присутствии *N*-метилполивинилпироридин-метилсульфата

Е. А. Ильина, О. А. Козадеров[✉], Н. В. Соцкая, Д. Ю. Вандышев, В. А. Поликарчук, Х. С. Шихалиев

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: В данной работе устанавливаются кинетические закономерности и оцениваются основные параметры гетерогенной нуклеации и роста новой фазы при электроокристаллизации меди в ходе катодного осаждения из кислого сульфатного раствора в присутствии *N*-метилполивинилпироридин-метилсульфата различной молярной массы. Исследуемый полимер представляет собой кватернизированное производное поливинилпироридина и является перспективной органической добавкой для использования в технологии электрохимического беспустотного заполнения сквозных отверстий (through silicon vias) кремниевых пластин, используемой в микроэлектронике при производстве микросхем.

Экспериментальная часть: С применением сканирующей электронной микроскопии установлено, что применение добавки *N*-метилполивинилпироридин-метилсульфата приводит к заметному уменьшению размеров кристаллитов и размытию межзеренных границ, однако может способствовать локализованному образованию глобулярных образований (если молекулярная масса полимера относительно невелика) или формированию слоистой структуры (в случае высокомолекулярных производных). Введение кватернизированного полимера в раствор меднения существенно ингибирует процесс электроосаждения, который включает стадии необратимого переноса заряда и диффузионно-контролируемой электрокристаллизации.

Выводы: Найдено, что процесс активации центров гетерогенного зародышеобразования в присутствии полимерной добавки является мгновенным независимо от молярной массы. При этом при ее увеличении существенно снижается плотность активных центров нуклеации.

Ключевые слова: медь, электроосаждение, нуклеация, кинетика, поливинилпироридин, кватернизованные производные

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2025–2027 годы, проект № FZGU-2025-0001.

Благодарности: Исследования методом сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Для цитирования: Ильина Е. А., Козадеров О. А., Соцкая Н. В., Вандышев Д. Ю., Поликарчук В. А., Шихалиев Х. С. Кинетика электрокристаллизации меди из кислого сульфатного раствора в присутствии *N*-метилполивинилпироридин-метилсульфата. Конденсированные среды и межфазные границы. 2025;27(3): 368–379. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13013>

For citation: Ilina E. A., Kozaderov O. A., Sotskaya N. V., Vandyshev D. Yu., Polikarchuk V. A., Shikhaliyev Kh. S. Kinetics of copper electrocrystallization from an acid sulfate solution in the presence of *N*-methyl polyvinylpyridine-methyl sulfate. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 368–379. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13013>

[✉] Козадеров Олег Александрович, e-mail: ok@chem.vsu.ru

© Ильина Е. А., Козадеров О. А., Соцкая Н. В., Вандышев Д. Ю., Поликарчук В. А., Шихалиев Х. С., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Электрохимическое осаждение металлов широко используется для получения функциональных покрытий. Особое предпочтение отдается меди, которая обладает высокой электрической проводимостью, паяемостью и пластичностью. В микроэлектронике к качеству катодного медного покрытия предъявляются высокие требования при реализации технологии TSV (through silicon vias), основанной на электрохимическом заполнении медью сквозных переходных отверстий в кремниевой пластине [1, 2]. Данная технология позволяет создавать вертикальные электрические соединения между различными уровнями полупроводниковых приборов в компактном корпусе [3, 4]. Учитывая, что медные гальванические TSV-покрытия характеризуются сложной геометрической конфигурацией, высокие требования к морфологическим свойствам их поверхности обуславливают тщательный подбор состава электролита меднения. Наибольшее распространение при катодном осаждении меди получили кислые сульфатные электролиты, содержащие два основных компонента – сульфат меди и серную кислоту, поскольку являются стабильными и простыми в приготовлении. Однако такие электролиты обладают низкой рассеивающей способностью, что негативно сказывается на качестве покрытия, особенно если требуется заполнение отверстий неординарного геометрического профиля и/или характеризующихся высоким аспектным соотношением. Для обеспечения высокого качества медного покрытия, приемлемого для TSV-технологии, в состав кислого сульфатного электролита меднения вводят несколько дополнительных компонентов: подавитель, ускоритель и выравниватель, которые выполняют специфические функции в процессе осаждения [5–7]. Адсорбируясь на поверхности катода, они определенным образом влияют на кинетику и механизм процесса электроосаждения, обеспечивая синергетическое влияние на структуру, морфологию и иные свойства образующихся осадков. Подавитель (например, полиэтиленгликоль в присутствии хлорид-ионов [8, 9]), формирует блокирующий слой на медной поверхности, тем самым существенно снижая скорость осаждения меди на планарных участках электрода. В свою очередь, ускоритель (чаще всего органический дисульфид [10, 11]) адсорбируется преимущественно в отверстиях кремниевой пластины и обеспечивает их суперконформное заполнение, снижая поляризацию катодного процесса. Особую роль в

TSV-технологии играют выравниватели, которые локально влияют на скорость электроосаждения меди в зависимости от кривизны поверхности, замедляя процесс на выступах и ускоряя во впадинах. В результате шероховатость поверхности медного осадка должна уменьшаться, однако необходимо отметить, что выравнивающий эффект наблюдается лишь в присутствии двух других добавок – подавителя и ускорителя, поскольку является результатом конкурирующей адсорбции добавок [12, 13]. Именно в сочетании выравнивателя с ускорителем и подавителем создаются более благоприятные условия для осаждения меди в нижней части TSV-отверстий по сравнению с их верхней частью и боковыми стенками, что способствует суперконформному заполнению медью без образования пустот.

Выравнивателями являются, как правило, гетероциклические азотсодержащие соединения и полимеры [14–18]. Электронодонорные свойства атомов азота способствуют их сильному взаимодействию с атомами меди. Молекулярные цепи выравнивающих добавок содержат третичные и четвертичные амины, несущие положительный заряд, который дополнительно усиливает их адсорбцию на отрицательно заряженной поверхности катода. Молекула выравнивателя должна быть достаточно крупной, чтобы не конкурировать с ускорителем за адсорбционные места внутри заполняемого медью отверстия и не нарушать тем самым его суперконформное заполнение, и одновременно не слишком большой, чтобы не препятствовать работе подавителя на планарных участках кремниевой пластины. В связи с этим наиболее перспективными представляются полимерные выравниватели с варьируемой молярной массой. Показано, что соединения с молярной массой 3500 г/моль слишком малы для выполнения вышеуказанного требования, а необходимый эффект проявляется лишь при превышении 60000 г/моль [19]. Кроме того, предпочтителен выравниватель с еще большей молярной массой, поскольку он не оказывает негативного воздействия на процесс внутри отверстия даже при высокой концентрации.

Поливинилпирролидон различной молекулярной массы использован в качестве потенциального выравнивателя в [20, 21], однако после его добавления отмечены лишь незначительные улучшения. Более сильный эффект может быть достигнут не только увеличением молярной массы, но и модификацией молекулы полимера, в том числе путем кватернизации. Действительно,

именно четвертичные аммониевые соединения с катионными функциональными группами считаются наиболее перспективными выравнивателями благодаря их низкой стоимости, доступности и экологичности по сравнению с другими органическими добавками [12]. Кватернизованные производные, как правило, сильнее адсорбируются на выступах поверхности электрода и локально снижают скорость осаждения меди [13]. Данный эффект подтвержден на примере целого ряда катионных азотсодержащих полимеров. Так, электрохимические и спектроскопические исследования додецилtrimетиламмония бромида,ベンзилдиметилгексадециламмония хлорида и тонзония бромида показали, что нанесение медных гальванических покрытий в их присутствии характеризуется снижением скорости осаждения Cu [22]. В работе [12] показано существенное замедление катодного выделения меди в присутствии хлорида бензетона. Четвертичные аммониевые соли 3,3'-бикарбоза также проявили себя как перспективные выравниватели при электроосаждении меди в сквозных отверстиях [23]: выравнивающий эффект наблюдался при совместном присутствии с ингибитором и ускорителем, а кинетический анализ позволил установить мгновенный режим зародышеобразования. Показано [24], что четвертичная аммонийная соль на основе антрахинона обладает превосходным ингибирующими действием на осаждение меди и высокой адсорбционной способностью. С помощью циклической вольтамперометрии в работе [25] установлено, что при добавлении катиона додецилtrimетиламмония в электролит меднения наблюдалось ингибирование электрохимического восстановления меди за счет адсорбции, причем независимо от используемого материала электрода. Выраженный ингибирующий эффект проявляют и кватернизованные производные порфирина [26].

До сих пор механизм действия четвертичных аммониевых соединений как компонентов электролитов меднения полностью не установлен, и исследование взаимосвязи между их структурой, электрохимическими параметрами процесса в их присутствии и эффективностью заполнения нуждается в дальнейшем изучении, поскольку имеет большое значение для целенаправленного выбора высокоеффективных выравнивающих добавок.

В настоящей работе в качестве потенциального выравнивателя исследуется *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфат (МПВП-МС), кото-

рый удовлетворяет всем характеристикам выравнивающей органической добавки: это катионный гетероциклический полимер с кватернизованным азотом и достаточно высокой (вариируемой) молярной массой.

Для установления роли МПВП-МС различной молярной массы на кинетику осаждения меди необходимо исследовать влияние добавки на закономерности и параметры процесса на этапе электрокристаллизации гальванического осадка, то есть на стадиях нуклеации и роста новой фазы меди. При этом необходимо учитывать, что процесс часто осложняется адсорбцией компонентов раствора на поверхности электрода и протеканием побочной реакции выделения водорода [27], что требует предварительного выделения парциальной скорости стадии электрокристаллизации. Выявить общий характер действия МПВП-МС на кинетику катодного осаждения меди позволяют такие нестационарные электрохимические методы, как хронопотенциометрия и вольтамперометрия. Особую роль играет хроноамперометрия, так как позволяет установить влияние добавки на количественные характеристики стадии электрокристаллизации, ответственной за формирование гальванического осадка и определяющей его структуру и свойства. Особенностью используемого нами подхода к выявлению роли МПВП-МС в кинетике электрокристаллизации меди является то, что в данной работе изучается дифференцированное действие одной добавки, что позволяет выявить особенности поведения именно МПВП-МС, в отличие от большинства аналогичных работ, в которых рассматривается только совместное (синергетическое) действие сразу нескольких добавок (ускорителя, подавителя, выравнивателя).

Цель работы – установление кинетических закономерностей электрокристаллизации меди в кислом сульфатном растворе в присутствии *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата.

Задачи работы:

1. Определить влияние *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата на морфологию электроосажденных медных покрытий.
2. Выявить роль *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата в нестационарном электрохимическом осаждении меди из сульфатного раствора.
3. Установить параметры нуклеации при электроосаждении меди в присутствии *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата различной молярной массы.

2. Экспериментальная часть

Электроосаждение медных покрытий проводили из водных растворов следующего состава: (1) – 156 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 10 г/л H_2SO_4 + 50 мг/л Cl^- (рН 1.3); (2) – 12.5 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0.8 г/л H_2SO_4 + 50 мг/л Cl^- (рН 2.1) при комнатной температуре (~ 20 °C) в трехэлектродной электрохимической ячейке с неразделенными катодным и анодным пространствами, без перемешивания, в условиях естественной аэрации. Раствор (1) использовали для гальваностатического осаждения и анализа морфологии получаемых покрытий, раствор (2) – для нестационарных электрохимических измерений и изучения кинетики электрокристаллизации меди.

В качестве рабочего электрода в нестационарных исследованиях использовали медный электрод, армированный в полимеризованную эпоксидную смолу. Для определения морфологии покрытия и токовой эффективности (выхода по току) осаждение проводили на медную пластину. Перед электрохимическими исследованиями рабочий электрод защищали на наждачной бумаге с зернистостью Р2500, полировали на вакуумной резине с порошком Al_2O_3 с зернистостью F800, промывали дистиллированной водой, очищали с применением ультразвуковой ванны, обезжиривали поверхность изопропиловым спиртом, снова промывали дистиллированной водой и сушили фильтровальной бумагой. Подготовка поверхности медной пластины к электрохимическому осаждению включала обезжиривание изопропиловым спиртом, промывку дистиллированной водой, травление в HNO_3 в течение 7 с, многократную промывку дистиллированной водой и сушку фильтровальной бумагой. Вспомогательным электродом являлась платиновая пластина, в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (х.с.э.), соединенный с рабочим раствором электролитическим мостиком, заполненным насыщенным раствором нитрата калия.

Кинетику катодного осаждения медных покрытий изучали с применением нестационарных электрохимических методов вольтамперо-, хронопотенцио- и хроноамперометрии. Измерения проводили с использованием компьютеризированного потенциостата-гальваностата Р-40Х. Значения потенциалов в работе даны относительно хлоридсеребряного электрода, потенциал которого равен 205 мВ по шкале стандартного водородного электрода. Плотность тока i рассчитана на единицу видимой (геометрической)

площади электрода, которая составляет 0.045 cm^2 . Хронопотенциограммы осаждения меди регистрировали при плотности тока $i = -1.5 \text{ A/dm}^2$ в течение 1000 с. Катодные потенциодинамические кривые регистрировали, изменяя электродный потенциал во времени t от бестокового значения до $E = -1000 \text{ mV}$ с заданной скоростью сканирования $v = dE/dt$. Кинетику электрокристаллизации изучали методом хроноамперометрии, регистрируя токовые $I-t$ транзиенты при разных потенциалах осаждения E_{dep} в области вольтамперометрического максимума (-400 мВ, -500 мВ). Выход по току определяли гравиметрическим методом. Морфологию покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии на установке JSM-6380LV JEOL.

В качестве органической добавки использовали *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфат (рис. 1) с различной молярной массой (800, 35000, 300000, 600000 г/моль) в концентрации 0.025 г/л, синтез которого осуществляли следующим образом [28].

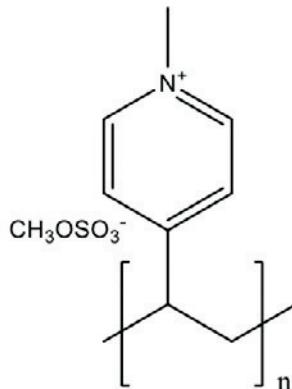


Рис. 1. Молекулярная структура *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата

Мономер 4-винилпиридин (4-ВП) очищали методом высоковакуумной перегонки при температуре 68 °C при 18 мм рт.ст. Поли-4-винилпиридин (П-4-ВП) получали радикальной полимеризацией лаковым способом в присутствии азоизобутиронитрила (АИБН), предварительно очищенного перекристаллизацией из этилового спирта, в атмосфере инертного газа (азота) при постоянном перемешивании в различных условиях, отраженных в табл. 1.

Учитывая способность 4-ВП к окислению в присутствии света при попадании даже незначительных количеств кислорода в реакционную систему (образование окисей пиридинина, расщепление цикла с образованием окрашенных в красный цвет продуктов), полимеризацию про-

Таблица 1. Условия синтеза поли-4-винилпиридина различной молярной массы

M, г/моль	4-ВП, г	АИБН, г	ИПС, г	t, °C	τ, ч	Выход, %
800	5	0.015	25	80	4	64
35000	5	0.01	25	70	5	57
300000	10	0.01	20	60	7	50
600000	10	0.01	20	50	9	50

водили в затемненной камере. Полученные полимеры переосаждали из изопропилового спирта (ИПС) в петролейный эфир, отфильтровывали и промывали гексаном для удаления остаточного мономера. Сушили при 55 °C (под вакуумом) до постоянной массы. Вычисление средней молярной массы (ММ) образующихся полимеров осуществляли вискозиметрическим методом. В конической колбе растворяли ~0.9 г полученного полимера в 10 мл метанола. В вискозиметр, установленный в стеклянном термостате с дистиллированной водой, заливали около 5 мл метанола, термостатировали в течение 10–15 мин при 25 °C и измеряли время истечения τ_0 . Помещали в вискозиметр полученный раствор полимера, термостатировали в течение 5 мин и измеряли время истечения не менее трех раз. Концентрацию раствора полимера меняли непосредственно в вискозиметре последовательным добавлением 2, 3 и 5 мл метанола. После каждого разбавления раствор перемешивали продувкой через трубку вискозиметра, термостатировали и затем измеряли соответствующее время истечения. Дальнейшие расчеты проводили с исполь-

зованием уравнения Куна–Марка–Хувинка [29].

Для получения кватернизованных производных П-4-ВП смесь 2.1 г полученного полимера, 50 мл абсолютированного метанола и 5 ммоль диметилсульфата перемешивали в течение 8–10 ч при температуре, не превышающей 40 °C. По окончании реакции растворитель выпаривали на роторном испарителе в вакууме водоструйного насоса до $\frac{1}{4}$ объема. Полученный остаток охлаждали и добавляли 30 мл толуола, полученную суспензию тщательно размешивали и кипятили в течение 5–10 мин. Смесь охлаждали и через ~1 ч осадок отфильтровывали, тщательно промывали на фильтре эфиром, измельчали и сушили при 70–80 °C. Полученные соли выдерживали при 60 °C (под вакуумом) до постоянной массы. Степень кватернизации достигала 75 % (определяли титrimетрически).

3. Результаты и обсуждение

Анализ катодных хронопотенциограмм, полученных при гальваностатическом осаждении меди (рис. 2), показывает, что введение N-метилполивинилпиридин-метилсульфата в кис-

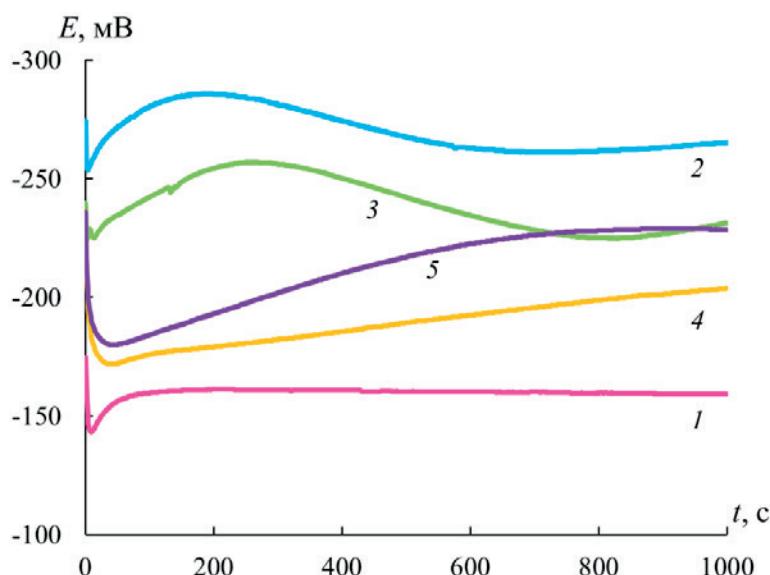


Рис. 2. Хронопотенциограммы осаждения меди из раствора (1) при $i = -1.5 \text{ A/dm}^2$ в отсутствие добавок (1) и при введении N-метилполивинилпиридин-метилсульфата с молярной массой 800 (2), 35000 (3), 300000 (4), 600000 (5) г/моль

лый сульфатный раствор меднения приводит к заметному смещению потенциала осаждения меди в сторону более отрицательных значений по сравнению с раствором, не содержащим добавки. Это свидетельствует об увеличении электродной поляризации процесса осаждения, т. е. об ингибировании катодного выделения меди в присутствии МПВП-МС, причем независимо от его молярной массы. В целом, чем меньше молярная масса полимера, тем сильнее потенциал сдвигается в отрицательную область, и тем в большей степени выражено его ингибирующее действие.

Результаты катодной вольтамперометрии электроосаждения меди согласуются с данными хронопотенциометрии. Действительно, если в отсутствие МПВП-МС потенциодинамическая поляризация приводит к резкому росту тока уже при небольших перенапряжениях, то при введении добавки в раствор осаждения плотность тока растет намного медленнее, а максимум i_{\max} на поляризационной кривой значительно снижается. Кроме того, потенциал пика E_{\max} сильно сдвигается в отрицательную сторону (рис. 3).

Наблюдаемые изменения вольтамперометрического отклика свидетельствуют об ингибировании процесса осаждения в присутствии *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата, но только при потенциалах, положительнее потенциала максимума. Действительно, при потенциалах $E < E_{\max}$ потенциодинамическое осаждение в присутствии МПВП-МС в этой области

потенциалов характеризуется уже более высокими значениями тока. В кислом сульфатном растворе без добавок при более отрицательных потенциалах E по сравнению с E_{\max} наблюдается спад тока, обусловленный, вероятно, нарастанием диффузионных ограничений. В растворах с полимером в этой же области потенциалов на вольтамперограммах наблюдаются колебания тока и, как следствие, формируются несколько максимумов. Иными словами, при потенциалах более отрицательных, чем потенциал максимума, *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфат способствует увеличению тока осаждения меди. Колебания тока, наблюдаемые при соответствующих достаточно высоких перенапряжениях, вероятно, обусловлены изменением шероховатости поверхности, например, из-за формирования покрытия, обладающего морфологически неоднородной или слоистой структурой.

Наблюданное на вольтамперограммах двойственное влияние МПВП-МС на скорость осаждения меди в кислом сульфатном растворе подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии (рис. 4). Поверхность медного покрытия, полученного из кислого сульфатного электролита без добавок, характеризуется крупнокристаллической структурой. Применение добавки МПВП-МС с наименьшей молярной массой 800 г/моль в целом сглаживает поверхность осадка из-за существенного уменьшения размеров кристаллитов вследствие повышения перенапряжения и размытия межзеренных границ,

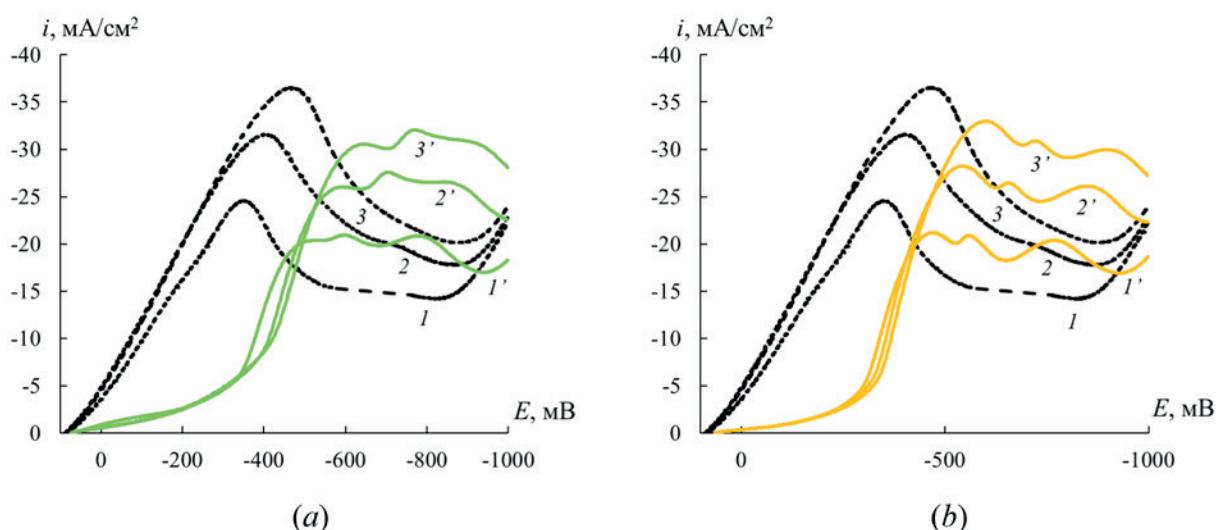


Рис. 3. Катодные вольтамперограммы, полученные в растворе (2) при $v = 100$ (1,1'), 200 (2,2'), 300 (3,3') мВ/с в отсутствие добавок (1,2,3) и при введении *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата (1',2',3') с молярной массой 35000 (а) и 300000 (б) г/моль

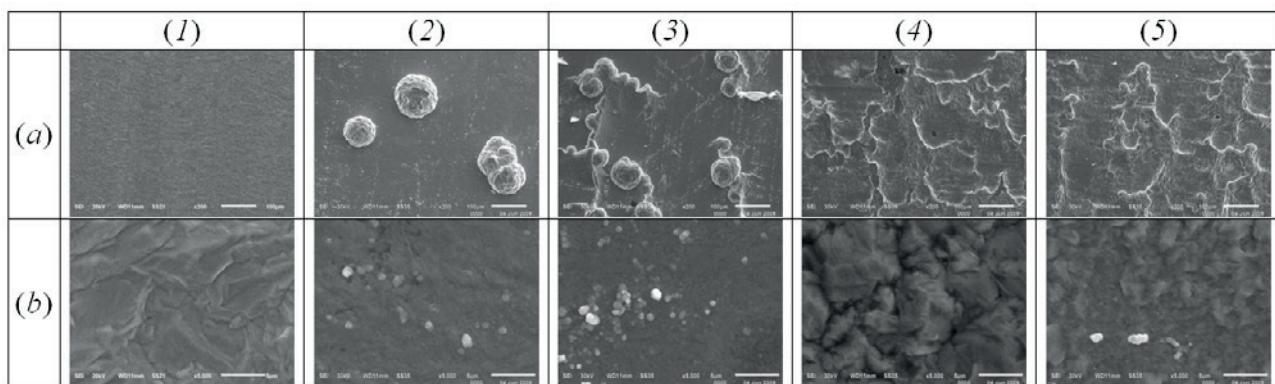


Рис. 4. СЭМ-изображения, полученные при увеличении $\times 200$ (а) и $\times 5000$ (б) поверхности медных покрытий, гальванически осажденных (плотность тока $i = -1.5 \text{ A}/\text{дм}^2$, время осаждения 1000 с) из раствора (1) без добавок (1) и в присутствии N -метилполивинилпироридин-метилсульфата с молекулярной массой 800 (2), 35000 (3), 300000 (4) и 600000 (5) г/моль

однако приводит к локализованному формированию достаточно крупных глобуллярных образований размером до 100 мкм. При увеличении молярной массы полимера до 35000 г/моль уменьшается размер как глобуллярных образований, так и кристаллитов, наблюдается частичное размытие межзеренных границ и снижение количества глобул на поверхности покрытия, структура которого становится слоистой. При последующем возрастании молярной массы добавки до 300000 и 600000 г/моль формирование глобуллярных образований уже не наблюдается, а слоистый характер покрытия при этом становится наиболее выраженным, что отражается в увеличении шероховатости поверхности. Наблюдаемые морфологические изменения, скорее всего, обусловлены выраженной адсорбцией полимера на поверхности медного покрытия, что приводит к локализации осаждения металла и, как следствие, неравномерному глобуллярному и/или слоистому росту его осадка. Следует отметить, что аналогичная неоднородность морфологии при дифференцированном (т. е. в отсутствие подавителя и ускорителя) введении выравнивателей в кислый сульфатный раствор меднения наблюдалась и в работе [14], что подтверждает проявление наибольшего выравнивающего эффекта только в присутствии комплекса добавок всех трех типов.

Очевидно, введение полимера в раствор меднения оказывает сильное влияние на кинетику процесса осаждения, для установления закономерностей которого проанализировали данные нестационарных электрохимических измерений.

Линейный характер зависимости плотности тока в максимуме вольтамперограммы от кор-

ня из скорости сканирования потенциала подтверждает наличие диффузионных ограничений процесса (рис. 5а). Кривые не экстраполируются в начало координат, вероятно, из-за протекания параллельного побочного процесса (скорее всего, выделения водорода). Действительно, выход по току по данным гравиметрических измерений составляет $85 \pm 4 \%$. При этом существенный сдвиг потенциала максимума в отрицательную сторону с ростом скорости сканирования свидетельствует о необратимости стадии переноса заряда (рис. 5б).

Роль полимера в кинетике электрокристаллизации устанавливали, определяя параметры нуклеации и роста новой фазы при осаждении меди. Кинетика процесса обычно определяется в рамках мгновенной или непрерывной нуклеации [30] в рамках модели 3D-зародышеобразования, предложенной Шарифкером и Хиллом [31]. Однако предварительное сопоставление экспериментальных хроноамперограмм с теоретическими кривыми модели Шарифкера–Хилла показало их существенное расхождение, которое не позволяло ни установить характер нуклеации, ни тем более определить количественные характеристики процесса электрокристаллизации меди. Наиболее вероятными причинами выявленного отклонения являются значительный вклад реакции выделения водорода, а также наличие в электролите меднения веществ, способных к нестационарной адсорбции. В связи с этим для дальнейшего анализа мы использовали расширенную модель зародышеобразования и роста новой фазы [27], которая учитывает, что диффузионно-контролируемое электроосаждение металла происходит совместно с восстановле-

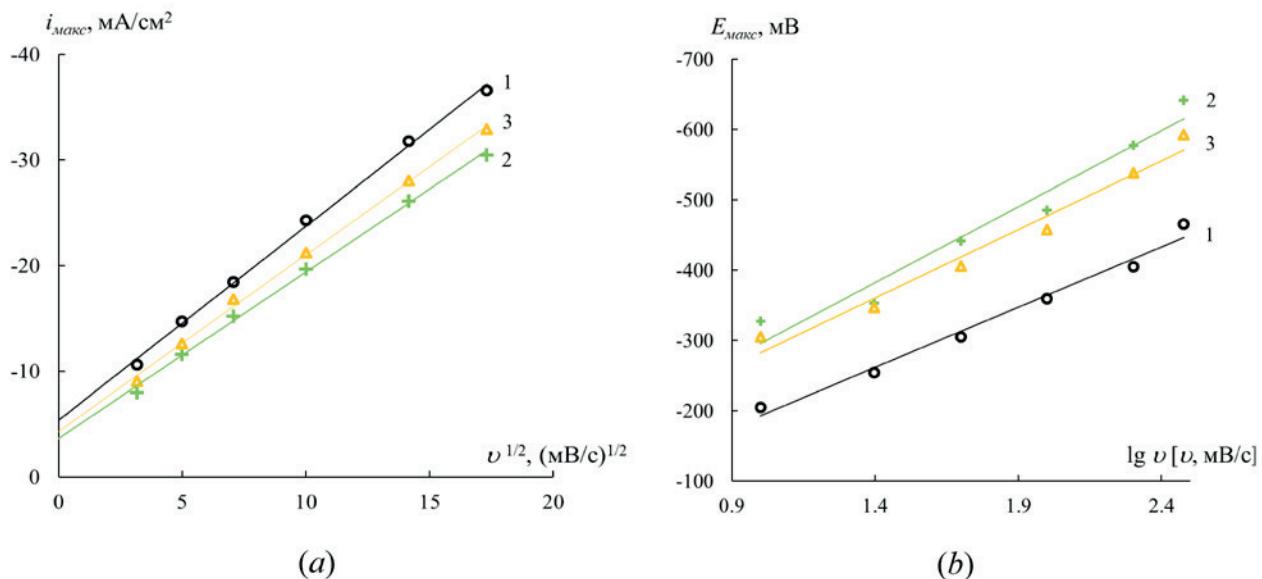


Рис. 5. (а) – Зависимость плотности тока максимума от корня из скорости сканирования потенциала, (б) – зависимость потенциала вольтамперометрического максимума от десятичного логарифма скорости сканирования потенциала, полученные в растворе (2) без добавок (1) и при введении *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата с молярной массой 35000 (2) и 300000 (3) г/моль

нием водорода и адсорбцией компонентов раствора. Расширенная модель позволяет описать потенциостатический транзиент тока $i(t)$, полученный в процессе электроосаждения, как сумму трех составляющих:

$$i(t) = i_{\text{Cu}}(t) + i_{\text{H}}(t) + i_{\text{ads}}(t). \quad (1)$$

Здесь плотность тока i_{H} определяет скорость реакции восстановления протона [27] и может быть описана соотношением:

$$i_{\text{H}}(t) = P_1 S(t), \quad (2)$$

в котором коэффициент $P_1 = z_{\text{H}} F k_{\text{H}}$ включает $z_{\text{H}} F$ – заряд, отвечающий восстановлению 1 моль протонов ($z_{\text{H}} = 1, F = 96485$ Кл/моль), k_{H} – константа скорости реакции восстановления протона. Доля поверхности, занятая электроосажденной медью,

$$S(t) = (2c_0 M / \pi \rho)^{1/2} \theta(t) \quad (3)$$

включает c_0 – исходную объемную концентрацию ионов меди (0.05 М), M – молярную массу меди (63.5 г/моль), ρ – плотность медного осадка (8.96 г/см³), а также функцию

$$\theta(t) = \{1 - \exp\{-P_2[t - (1 - \exp(P_3 t)) / P_3]\}\}. \quad (4)$$

Здесь параметры $P_2 = N_0 \pi k D$ и $P_3 = A$ представляют собой соответственно плотность активных центров нуклеации на электродной поверхности (N_0), коэффициент диффузии ионов меди (D) в растворе, константа скорости активации потен-

циальных центров зародышеобразования (A) и константу $k = (8\pi c_0 / \rho)^{1/2}$.

Плотность тока i_{Cu} , определяющая скорость диффузионно-контролируемого процесса восстановления меди, подчиняется соотношению [27]:

$$i_{\text{Cu}}(t) = P_4 t^{-1/2} \theta(t), \quad (5)$$

где $P_4 = 2FD^{1/2}c_0/\pi^{1/2}$.

Наконец, третье слагаемое i_{ads} обусловлено процессом адсорбции, описанным в [27] как экспоненциальный спад тока:

$$i_{\text{ads}}(t) = K_1 \exp(-K_2 t). \quad (6)$$

Таким образом, общая плотность тока будет описываться следующим выражением:

$$i(t) = \left\{ P_1^* + P_4 t^{-1/2} \right\} \times \times \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\} + K_1 \exp(-K_2 t), \quad (7)$$

где $P_1^* = P_1 (2c_0 M / \pi \rho)^{1/2}$.

Для выявления влияния *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата на стадию гетерогенного зародышеобразования при катодном осаждении меди получали кинетические параметры процесса электрокристаллизации путем нелинейного аппроксимационного сопоставления уравнения (7) и опытных хроноамперограмм, зарегистрированных при потенциалах в окрест-

ности вольтамперометрического пика. Экспериментальные хроноамперограммы имеют форму кривой с максимумом (рис. 6), что характерно для процессов нуклеации: резкое увеличение тока в начальный период процесса электроосаждения сменяется уменьшением тока и выходом на постоянное значение. Ток максимума снижается при введении добавок, но повышается с увеличением молярной массы добавки. Их сравнение с токовыми транзиентами, найденными в соответствии с расширенной моделью процесса 3D-нуклеации, показывает, что использование обобщенного уравнения (7) позволило получить полное совпадение экспериментальных и теоретических хроноамперограмм. Кроме того, удалось рассчитать парциальные i, t -кривые для трех параллельных нестационарных процессов (электрокристаллизация, выделение водорода, адсорбция). Ток нуклеации характеризуется формированием максимума в начальный период процесса, высота которого зависит от молярной массы добавки таким же образом, как и высота максимума общей плотности тока: наблюдается повышение тока с увеличением молярной массы добавки. Ток нуклеации в присутствии МПВП-МС с молекулярной массой 300000 и 600000 г/моль выше, чем в растворе без добавок. Ток адсорбции при малых временах процесса яв-

ляется преобладающим, но быстро снижается до нуля. Ток адсорбции выше в растворе без добавок, чем в их присутствии. Кроме того, в растворах, содержащих МПВП-МС, происходит более плавное снижение тока, связанного с процессом адсорбции. Ток, обусловленный реакцией выделения водорода, возрастает и выходит на постоянное значение, которое несущественно зависит от присутствия и молярной массы добавки. С помощью расширенной модели электрокристаллизации также удалось определить значения кинетических параметров электроосаждения на стадии нуклеации и роста новой фазы, в том числе в присутствии МПВП-МС различной молекулярной массы (рис. 7).

Анализ показывает, что *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфат оказывает заметное влияние на параметры нуклеации меди, которое зависит от электродного потенциала и молярной массы полимера. Независимо от потенциала осаждения плотность центров зародышебразования заметно уменьшается (рис. 7а) при введении МПВП-МС в раствор электролита, что можно объяснить сильной адсорбцией кватернизованных производных поливинилпиридина на поверхности меди. Таким образом, выявленное методами хронопотенцио- и вольтамперометрии ингибирующее действие *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата на процесс нуклеации меди подтверждено.

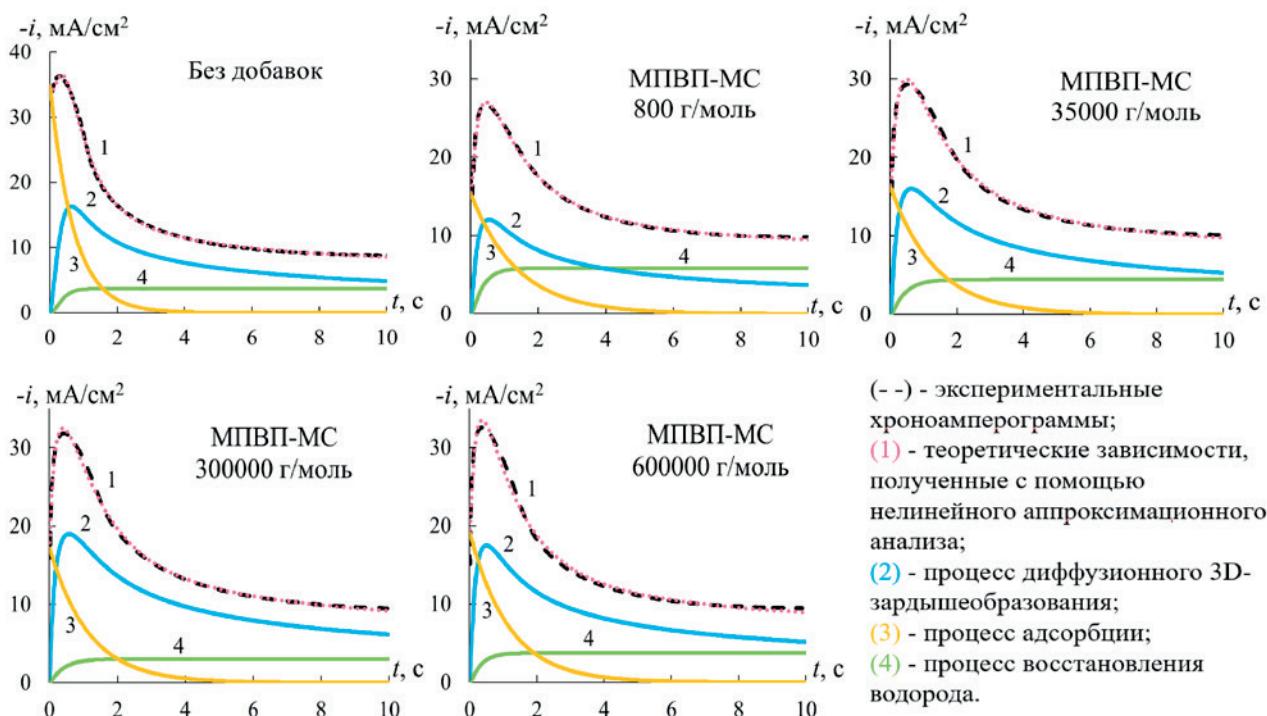


Рис. 6. Экспериментальные и теоретически рассчитанные хроноамперограммы, полученные при электроосаждении меди при потенциале -500 мВ

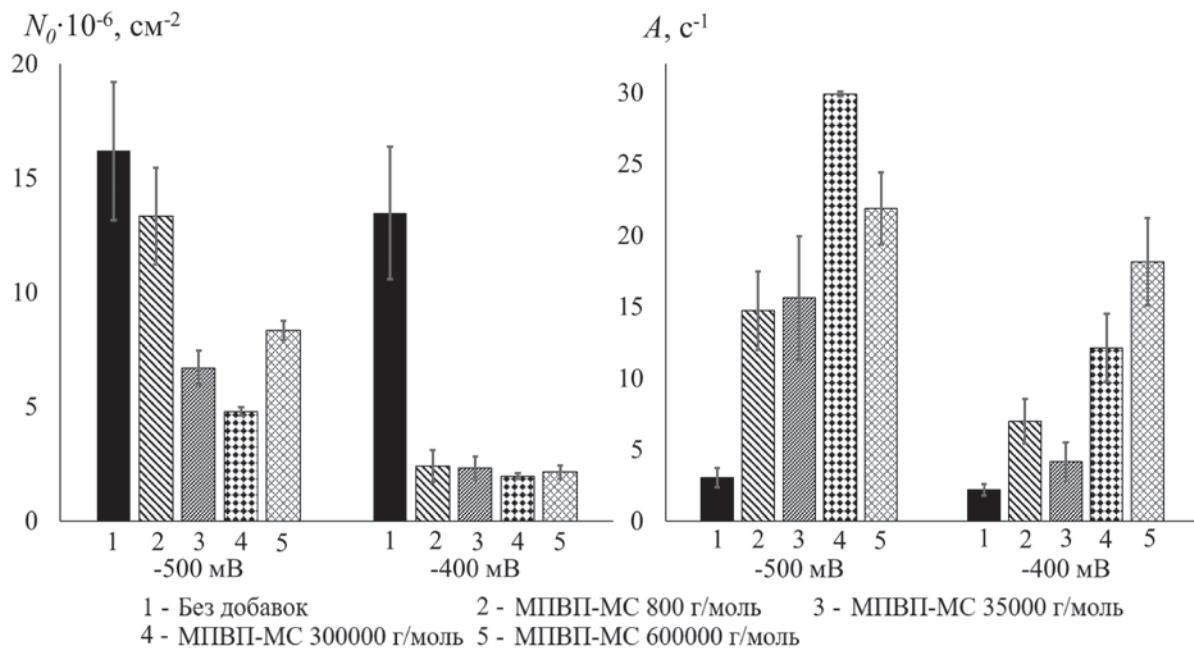


Рис. 7. Кинетические параметры нуклеации: (a) – плотность центров зародышеобразования (N_0), (b) – константа скорости активации потенциальных центров зародышеобразования (A)

винилпиридин-метилсульфата объясняется существенным (до 5–6 раз) снижением концентрации активных центров зародышеобразования меди в присутствии органической добавки.

В свою очередь, константа скорости активации потенциальных центров зародышеобразования (A) увеличивается при введении МПВП-МС в раствор (рис. 7б) и в целом тем выше, чем больше молярная масса добавки. Известно, что в зависимости от значения параметра A процесс активации потенциальных центров зародышеобразования может быть классифицирован как мгновенный (при $A t \gg 1$) или непрерывный (при $A t \ll 1$) [31]. Оценка величины $A t$ к моменту достижения максимума на парциальной кривой нуклеации ($t \approx 1$ с) приводит в случае раствора без добавки к значению $A t \approx 3$, которое не позволяет отнести изучаемый процесс к одному из предельных случаев мгновенной или непрерывной нуклеации. В присутствии МПВП-МС с молярной массой 800, 35000, 300000, 600000 г/моль $A t$ принимает значение соответственно ≈ 15 , ≈ 16 , ≈ 30 , ≈ 22 . Согласно полученным значениям процесс активации центров зародышеобразования в присутствии МПВП-МС в растворе осаждения является мгновенным. Вероятно, введение квaternionизированных производных поливинилпиродина в кислый сульфатный раствор меднения благодаря его адсорбции на поверхности электрода способствует более однородному распре-

делению потенциала вдоль поверхности и переходу активации потенциальных центров зародышеобразования в мгновенный режим.

Таким образом, анализ кинетических параметров нуклеации/роста новой фазы меди показывает, что влияние N-метилполивинилпиродина-метилсульфата является комплексным, зависит от потенциала и молярной массы полимера. Варьируя значения этих параметров, можно регулировать морфологическое состояние и шероховатость поверхности медного покрытия, а также его структуру. Это особенно важно при выборе состава электролита для микроэлектроники, в котором исследуемая добавка могла бы выполнять универсальную роль подавителя и выравнивателя: поиск таких электролитов является актуальной задачей TSV-технологии [32].

4. Заключение

Введение N-метилполивинилпиродина-метилсульфата в кислый сульфатный раствор меднения оказывает заметное ингибирующее действие на процесс электроосаждения меди при относительно невысоких перенапряжениях, причем данный эффект тем выше, чем меньше молярная масса полимера. Потенциодинамическое осаждение в присутствии исследуемой полимерной добавки при больших катодных перенапряжениях характеризуется более высокими значениями тока по сравнению с электролитом

без добавки. Как следствие, *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфат в зависимости от молекулярной массы позволяет получать медные покрытия варьируемой морфологии. Электроосаждение меди в присутствии *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата является диффузионно-контролируемым процессом и включает стадию необратимого переноса заряда. В рамках расширенной модели процессов гетерогенного зародышеобразования и роста новой фазы, осложненных восстановлением водорода и адсорбией компонентов раствора, установлено, что процесс активации центров зародышеобразования в присутствии *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата является мгновенным, а введение полимера в электролит меднения заметно уменьшает плотность центров зародышеобразования, что объясняет его ингибирующее действие в отношении электроосаждения меди в целом.

Заявленный вклад авторов

Ильина Е. А. – проведение электрохимических исследований, написание текста. Козадеров О. А. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, редактирование текста, итоговые выводы. Соцкая Н. В. – проведение исследования, редактирование текста. Вандышев Д. Ю. – проведение органического синтеза, написание текста. Поликарчук В. П. – проведение органического синтеза. Шихалиев Х. С. – концепция органического синтеза.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Wang F., Zeng P., Wang Y., Ren X., Xiao H., Zhu, W. High-speed and high-quality TSV filling with the direct ultrasonic agitation for copper electrodeposition. *Microelectronic Engineering*. 2017;180: 30–34. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2017.05.052>
- Beica R., Siblerud P., Erickson D. Advanced TSV copper electrodeposition for 3D interconnect applications. *IMAPS Proceedings 2010(DPC)*: 774–802. <https://doi.org/10.4071/2010DPC-tp13>
- Chen X., Chen Z., Xiao L.,... Zhang Z. Fabrication and electrical characterization of high aspect ratio through-silicon vias with polyimide liner for 3D integration. *Micromachines*. 2022;13(7): 1147. <https://doi.org/10.3390/mi13071147>
- Shen W.-W., Chen K.-N. Three-dimensional integrated circuit (3D IC) key technology: through-silicon via (TSV). *Nanoscale Research Letters*. 2017;12(1): 56. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1831-4>
- Kondo K., Matsumoto T., Watanabe K. Role of additives for copper damascene electrodeposition: experimental study on inhibition and acceleration effects. *Journal of The Electrochemical Society*. 2004;151: C250. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1649235>
- Xiao H., He H., Ren X., Zeng P., Wang F. Numerical modeling and experimental verification of copper electrodeposition for through silicon via (TSV) with additives. *Microelectronic Engineering*. 2016;170: 54–58. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.12.030>
- Tsai T.-H., Huang J.-H. Electrochemical investigations for copper electrodeposition of through-silicon via. *Microelectronic Engineering*. 2011;88: 195–199. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2010.10.018>
- Jin Y., Sun M., Mu D., Ren X., Wang Q., Wen L. Investigation of PEG adsorption on copper in Cu²⁺-free solution by SERS and AFM. *Electrochimica Acta*. 2012;78: 459–465. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.039>
- Kelly J., West A. Copper deposition in the presence of polyethylene glycol I. Quartz crystal microbalance study. *Journal of The Electrochemical Society*. 1998;145: 3472–3476. <https://doi.org/10.1149/1.1838829>
- Dow W.-P., Chiu Y.-D., Yen M.-Y. Microvia filling by Cu electroplating over a Au seed layer modified by a disulfide. *Journal of The Electrochemical Society*. 2009;156: D155. <https://doi.org/10.1149/1.3078407>
- Sun Q., Cao H., Ling H., Li M. Analysis of accelerator consumption in TSV copper electroplating. *Proceedings - 2013 14th International Conference on Electronic Packaging Technology*. 2013: 818–821. <https://doi.org/10.1109/ICEPT.2013.6756589>
- Meng Y., Zhou M., Huang W., Min Y., Shen X., Xu Q. Benzyl-containing quaternary ammonium salt as a new leveler for microvia copper electroplating. *Electrochimica Acta*. 2022;429: 141013. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141013>
- Moffat T., Wheeler D., Kim S.-K., Josell D. Curvature enhanced adsorbate coverage mechanism for bottom-up superfilling and bump control in damascene processing. *Electrochimica Acta*. 2007;53: 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.025>
- Jung M.-W., Kim K.-T., Koo Y.-S., Lee J.-H. The effects of levelers on electrodeposition of copper in TSV filling. *Journal of the Microelectronics and Packaging Society*. 2012;19. <https://doi.org/10.6117/kmps.2012.19.2.055>
- Kelly J., Tian Chunyan, West A. Leveling and microstructural effects of additives for copper electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*. 1999;146: 2540–2545. <https://doi.org/10.1149/1.1391968>
- Wang C., Zhang J., Yang P., An M. Electrochemical behaviors of Janus Green B in through-hole copper electroplating: An insight by experiment and density functional theory calculation using Safranine T as a comparison. *Electrochimica Acta*. 2013;92: 356–364. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.064>
- Li J., Xu J., Wang X., Wei X., Lv J., Wang L. Novel 2,5-bis(6-(trimethylammonium)hexyl)-3,6-diaryl-1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole pigments as levelers for efficient electroplating applications. *Dyes and Pigments*, 2020;186: 109064. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.109064>

Е. А. Ильина и др. Кинетика электрокристаллизации меди из кислого сульфатного раствора в присутствии...

18. Yaqiang L., Ren P., Zhang Yu.,... An M. Investigation of novel leveling Rhodamine B on copper superconformal electrodeposition of microvias by theoretical and experimental studies. *Applied Surface Science*. 2022;615: 156266. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156266>
19. Willey M. J., West A. C. SPS adsorption and desorption during copper electrodeposition and its impact on PEG adsorption. *Journal of The Electrochemical Society*. 2007;154(3):D156–D162. <https://doi.org/10.1149/1.2431320>
20. Zhou J., Reid J. D. Impact of leveling molecular weight and concentration on Damascene copper electroplating. *ECS Transactions*. 2007;2(6): 77–92. <https://doi.org/10.1149/1.2408866>
21. Jin S. H., Yoon Y., Jo Y., ... Lee M. H.. The effects of polyvinylpyrrolidone molecular weight on defect-free filling of through-glass vias (TGVs). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021;96: 376–381. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.01.046>
22. Hatch J. J., Willey M. J., Gewirth A. A. Influence of aromatic functionality on quaternary ammonium leveling for Cu plating. *Journal of The Electrochemical Society*. 2011;158(6):D323–D329. <https://doi.org/10.1149/1.3575636>
23. Yuan B., Chen X., Zhao Y., Zhou W., Li X., Wang L. Unveiling the potential and mechanisms of 3,3'-bicarbazole-based quaternary ammonium salts as leveling. *Electrochimica Acta*. 2023;471: 143345. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143345>
24. Li X., Yin X., Li J., ... Wang L. Synthesis of coplanar quaternary ammonium salts with excellent electrochemical properties based on an anthraquinone skeleton and their application in copper plating. *Electrochimica Acta*. 2022;437: 141541. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141541>
25. Jo Y. E., Yu D. Y., Cho S. K. Revealing the inhibition effect of quaternary ammonium cations on Cu electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2020;50: 245–253. <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01381-4>
26. Zou P., Li X., Chen X., Zhou W., Du K., Wang L. Synthesis and mechanism of quaternary ammonium salts based on porphyrin as high-performance copper levelers. *Tetrahedron*. 2024;159: 134011. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2024.134011>
27. Garfias Garcia E., Romero-Romo M., María T., Ramírez-Silva, Palomar-Pardavé M. Overpotential nucleation and growth of copper onto polycrystalline and single crystal gold electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*. 2012;7(4): 3102–3114. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)13938-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)13938-1)
28. Sainsbury F. *Stirling engine arrangement*. Pat. US 3 682 939 A. Опубл. 08.08.1972.
29. Ляпков А. В. *Физико-химические методы исследования полимеров*: учеб. пособие [Электрон. ресурс] 2022. 152 с. Режим доступа: <https://www.researchgate.net/profile/Alex-Lyapkov/publication/360862354/Fiziko-himicheskie-metody-issledovaniya-polimerov/links/628f641055273755ebb77b52/Fiziko-himicheskie-metody-issledovaniya-polimerov.pdf>
30. Zhang Q., Yu X., Hua Y., Xue W. The effect of quaternary ammonium-based ionic liquids on copper electrodeposition from acidic sulfate electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2015;45: 79–86. <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0774-z>
31. Scharifker B., Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta*. 1983;28(7): 879–889. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9)
32. Wang F., Tian Y., Zhou K., ... Yao W. Using a triblock copolymer as a single additive in high aspect ratio through silicon via (TSV) copper filling. *Microelectronic Engineering*. 2021;244–246: 111554. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2021.111554>

Информация об авторах

Ильина Евгения Алексеевна, м. н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0004-4825-5894>
zhenya.ali@yandex.ru

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, вед. н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>
ok@chem.vsu.ru

Соцкая Надежда Васильевна, к. х. н., доцент, доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4088-1546>
nvs@chem.vsu.ru

Вандышев Дмитрий Юрьевич, к. х. н., доцент, доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8606-458X>
francy_2007@mail.ru

Поликарчук Владимир Андреевич, к. х. н., м. н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0001-7339-5803>
polikarchyk@mail.ru

Шихалиев Хидмет Сафарович, д. х. н., профессор, гл. н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

<https://orcid.org/0000-0002-6576-0305>
shikh1961@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.05.2025; одобрена после рецензирования 16.06.2025; принята к публикации 16.07.2025; опубликована онлайн 25.09.2025.