



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.653.3

Научная специальность ВАК – 1.4.6. Электрохимия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13559>

Кинетика катодного осаждения меди из кислого сульфатного раствора в присутствии органических дисульфидов

Е. А. Ильина, О. А. Козадеров[✉], Н. В. Соцкая, А. Д. Головинский, Е. Д. Колбешкина, В. А. Поликарчук

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 электрокристаллизации меди в ходе катодного осаждения из кислого сульфатного раствора в присутствии органических дисульфидов (динатриевых солей 3,3'-дитиодипропан-дисульфокислоты, 4,4'-дитиодибензолдисульфокислоты и 3,3'-дитиоди(4-аминобензол)сульфокислоты). Исследуемые добавки содержат дисульфидную группу (-S-S-), характерную для ускорителей процесса катодного осаждения меди при реализации технологии электрохимического беспустотного заполнения сквозных отверстий (through silicon vias) кремниевых пластин, используемой в микроэлектронике при производстве микросхем.

Экспериментальная часть: Электроосаждение медных покрытий проводили из водных сульфатных растворов в гальваностатическом режиме. С применением сканирующей электронной микроскопии установлено, что в присутствии всех исследованных органических дисульфидов в кислом сульфатном электролите меднения формируются кристаллиты меди с более четкими гранями, чем в растворах без добавок. Наличие в структуре молекулы ускорителя ароматических групп увеличивает размер кристаллитов гальванического осадка меди, а дополнительное введение концевых аминогрупп в структуру дисульфида, напротив, приводит к снижению размера кристаллитов. Последнее можно объяснить бифункциональным характером 3,3'-дитиоди(4-аминобензол)сульфокислоты, способной проявлять как ускоряющий, так и выравнивающий эффект из-за наличия в структуре соответственно дисульфидной группы и аминогруппы. Кинетику катодного осаждения медных покрытий изучали с применением нестационарных электрохимических методов вольтамперо-, хронопотенцио- и хроноамперометрии. В присутствии изученных добавок снижается перенапряжение электроосаждения меди, при этом кинетика процесса не меняется: стадия переноса заряда протекает необратимо, активация центров зародышеобразования является непрерывной, рост новой фазы контролируется диффузией ионов меди из раствора к поверхности катода.

Вывод: Функционализация алифатического дисульфида введением ароматических и аминогрупп не приводит к существенным изменениям параметров гетерогенной нуклеации и роста новой фазы при катодном осаждении меди из кислого сульфатного раствора. При этом скорость электрокристаллизации увеличивается при переходе от алифатического дисульфида (динатриевой соли 3,3'-дитиодипропан-дисульфокислоты) к динатриевой соли 3,3'-дитиоди(4-аминобензол)сульфокислоты, содержащей в своей структуре одновременно ароматические группы и аминогруппы.

Ключевые слова: медь, катодное осаждение, органические дисульфиды, кинетика, вольтамперометрия, хронопотенциометрия, фазообразование

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.

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

© Ильина Е. А., Козадеров О. А., Соцкая Н. В., Головинский А. Д., Колбешкина Е. Д., Поликарчук В. А., 2026



Для цитирования: Ильина Е. А., Козадеров О. А., Соцкая Н. В., Головинский А. Д., Колбешкина Е. Д., Поликарчук В. А. Кинетика катодного осаждения меди из кислого сульфатного раствора в присутствии органических дисульфидов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 57–68. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13559>

For citation: Ilina E. A., Kozaderov O. A., Sotskaya N. V., Golovinsky A. D., Kolbeshkina E. D., Polikarchuk V. A. Kinetics of cathodic deposition of copper from an acid sulfate solution in the presence of organic disulfides. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 57–68. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13559>

1. Введение

Процесс катодного осаждения меди составляет основу TSV-технологии (through silicon vias), используемой в микроэлектронике для формирования электрических контактов (интерпозеров) между различными уровнями полупроводниковых приборов [1–3]. Технология основана на создании сквозных межсоединений в отверстиях кремниевой пластины путем их заполнения металлом, которое должно быть суперконформным. Это означает, что при создании интерпозеров необходимо исключить образование пустот в формирующихся гальванических осадках [4, 5]. Данный процесс не может быть реализован в простых электролитах осаждения меди, содержащих только два основных компонента – сульфат меди и серную кислоту. Дело в том, что такие электролиты обладают низкой рассеивающей способностью, что негативно влияет на качество осаждения в микро-размерных отверстиях с высоким аспектным соотношением «глубина/высота». В связи с этим в состав электролита меднения вводят специальные функциональные добавки, среди которых особую роль играют ускорители [6–10].

Молекулы ускорителей адсорбируются преимущественно в глубине микроотверстий, что обеспечивает суперконформный режим заполнения «снизу вверх». Этому способствует относительно небольшой размер и достаточно высокая диффузионная подвижность молекул ускорителя. Кроме того, немаловажную роль играет состав и их структура; наиболее распространенными являются органические дисульфиды, содержащие дисульфидную (-S-S-) связь, например, бис-(3-сульфопропил)-дисульфид (СПС) [11, 12]. Согласно современным представлениям, на первом этапе механизма ускоряющего действия СПС происходит распад ее молекулы с образованием мономера – 3-меркаптопропансульфоновой кислоты (МПС). Данный этап реализуется либо в объеме раствора [13, 14], либо на поверхности катода [15]. Далее МПС формирует тиолатный комплекс с ионом Cu^+ , образующимся на первой стадии катодного восстановления ионов Cu^{2+} [16]. Последующее восстановление тиолатного комплекса Cu^+ -МПС до меди проте-

кает быстрее по сравнению с процессом сугубо электрохимического превращения Cu^{2+} в отсутствие органического дисульфида в электролите. При этом скорость электроосаждения меди коррелирует с концентрацией тиолатного комплекса [17]. Ускоряющий эффект проявляется в присутствии хлорид-ионов [18, 19], которые способствуют хемосорбции ионов Cu^+ , увеличению их концентрации на поверхности катода, тем самым снижая емкость двойного электрического слоя и уменьшая поляризацию, что в конечном итоге создает благоприятные условия для зародышеобразования и роста новой фазы меди в целом. Кроме того, введение ускорителя может способствовать изменению соотношения вкладов этих стадий в кинетику процесса осаждения, что, в свою очередь, приводит к морфологическим изменениям покрытий за счет формирования кристаллитов иного размера [19].

Наряду с ускорителями, важным компонентом TSV-электролита являются выравниватели, в качестве которых наиболее часто используются азотсодержащие ароматические соединения, в том числе гетероциклические [20, 21]. Входящие в их состав функциональные N-содержащие группы, в том числе аминогруппы, способствуют адсорбции молекул выравнивателя на поверхности меди [22]. Как следствие, адсорбция выравнивателя наиболее выражена, прежде всего, в областях с высокой плотностью катодного тока, что препятствует нежелательному осаждению меди в верхней части TSV-отверстия, но почти не влияет на электроосаждение в областях с низкой плотностью тока (в глубине TSV-отверстия).

Одновременное действие ускорителя и выравнивателя обеспечивает суперконформное заполнение TSV-структур медью. При этом как подбор наиболее подходящего режима осаждения в присутствии обеих добавок, так и выбор их оптимальных концентраций является сложной задачей [23, 24]. Поэтому актуальной проблемой TSV-технологии является поиск единой бифункциональной добавки, которая совмещала бы свойства ускорителя и выравнивателя. Очевидно, что использование такой универсальной добавки позволит упростить процесс оптимизации режима меднения и снизить стоимость элект-

тролита осаждения. Кроме того, будет способствовать повышению его экологичности за счет уменьшения общего числа органических компонентов. Одним из подходов к решению задачи по поиску такой универсальной добавки является оценка возможности и условий использования уже известных коммерческих органических добавок в качестве единственного дополнительного компонента электролита меднения, обеспечивающего суперконформное заполнение [25–27]. Кроме того, перспективной представляется модификация молекулы ускорителя путем введения в нее функциональных групп, характерных для молекул выравнивателя. Обнаружено [28], что введение азота в молекулу МПС способствует проявлению такими соединениями, как 3-S-тиурионийпропансульфонат и 3-(бензотиазолил-2-меркапто)-пропилсульфонат, наряду с ускоряющим, еще и выравнивающим действием. В работе [29] показана возможность реализации суперконформного осаждения с применением единственной добавки 3-(1-пиридинию)-1-пропансульфонат, двойственное действие которой (выравнивающее в верхней части и ускоряющее в нижней части TSV-отверстия) объясняется в рамках модельных представлений о двойственной природе молекулы из-за наличия азотсодержащего гетероцикла и сульфоновой группы.

При функционализации ускоряющей добавки должны быть соблюдены общие требования к молекуле ускорителя: наличие концевой сульфонатной группы $-SO_3^-$ является обязательным, так как способствует ускорению осаждения меди, в то время как добавки, содержащие концевые группы $-COOH$, $-OH$ и $-CH_3$, не влияют на скорость процесса [21]. Кроме того, введение дополнительных групп в молекулу ускорителя не должно приводить к изменению кинетики и параметров электрокристаллизации [19]. Таким образом, наряду с оценкой общего влияния функционализированных молекул ускорителей на скорость и поляризацию процесса электрохимического меднения является целесообразным исследование кинетики зародышеобразования и роста новой фазы в их присутствии. Действительно, по результатам потенциостатического исследования данного процесса можно оценить влияние различных добавок на основные параметры фазообразования: плотности центров нуклеации, константы скорости и механизма их активации [30, 31]. При этом необходимо учитывать, что процесс катодного осаждения меди может быть осложнен адсорбцией компо-

нентов раствора на поверхности электрода, а также протеканием побочной реакции выделения водорода [32], поскольку pH раствора осаждения меди достаточно низкий. Полученные данные о кинетике формирования медного покрытия, а также о закономерностях и параметрах электрокристаллизации позволят сделать обоснованный вывод и могут быть положены в основу дальнейших исследований возможности использования универсальных добавок, совмещающих свойства ускорителя и выравнивателя, для целенаправленного регулирования процесса заполнения TSV-структур путем варьирования структуры молекул ускорителей.

В данной работе изучается влияние функционализации молекулы бис-(3-сульфопропил)-дисульфида, используемого в качестве ускорителя в TSV-технологии, путем введения в структуру его молекулы электронодонорных ароматических групп и аминогрупп, на кинетику процесса электрохимического осаждения меди на этапе электрокристаллизации.

Цель работы – установление кинетических закономерностей и оценка основных параметров гетерогенной нуклеации и роста новой фазы при электроокристаллизации меди в ходе катодного осаждения из кислого сульфатного раствора в присутствии органических дисульфидов различной структуры и состава.

Задачи работы:

Выявить роль структуры органических дисульфидов в нестационарном электрохимическом осаждении меди из сульфатного раствора.

Определить влияние структуры органических дисульфидов на морфологию электроосажденных медных покрытий.

Установить параметры гетерогенной нуклеации при электроосаждении меди в присутствии исследуемых органических дисульфидов и оценить влияние введения ароматических групп, а также концевых аминогрупп в их структуру на кинетику электрокристаллизации меди.

2. Экспериментальная часть

Электроосаждение медных покрытий проводили из водных растворов следующего состава: (1) – 156 г/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 10 г/л H_2SO_4 + 50 мг/л Cl^- (pH 1.3); (2) – 12.5 г/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 0.8 г/л H_2SO_4 + 50 мг/л Cl^- (pH 2.1) при комнатной температуре ($\sim 20^\circ C$) 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. Толщина покрытий, определенная гравиметрическим методом, в среднем составляет 5.571 ± 0.003 мкм.

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 зачищали на наждачной бумаге с зернистостью P2500, 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 секунд, 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 стандартного водородного электрода. Плотность тока i рассчитана на единицу видимой (геометрической) площади электрода, которая составляет 0.045 см². Хронопотенциограммы осаждения меди регистрировали при плотности тока $i = -1.5$ А/дм² в течение 1000 с. Катодные потенциодинамические кривые регистрировали, изменяя электродный потенциал во времени t от бестокового значения до $E = -1000$ мВ 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 (-200 мВ, -300 мВ). Выход по току определяли гравиметрическим методом. Морфологию покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии на установке JSM-6380LV JEOL.

В качестве добавок использовали следующие органические дисульфиды в изомольной концентрации 0.14 ммоль/л: динатриевую соль 3,3'-дитиодипропандисульфо-кислоты (СПС), динатриевую соль 4,4'-дитиодибензолдисульфо-кислоты (ДТБС), динатриевую соль 3,3'-дитиоди(4-аминобензолсульфо)-кислоты (АФДС) (рис. 1). Молекула ДТБС содержит аро-

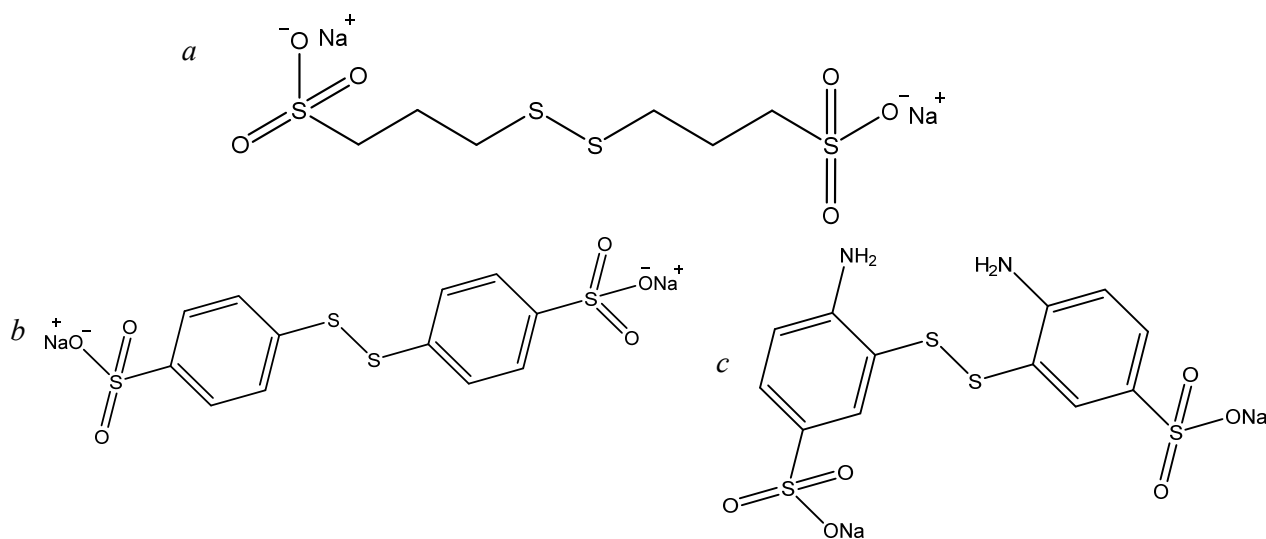


Рис. 1. Молекулярная структура исследованных органических дисульфидов: (а) – СПС, (б) – ДТБС, (с) – АФДС

матические группы, а в молекуле АФДС дополнительно введены аминогруппы.

3. Результаты и обсуждение

На катодных хронопотенциограммах (рис. 2), полученных в исследуемых электролитах, регистрируется смещение электродного потенциала в отрицательную сторону относительно бестокового значения (325 ± 4 мВ по шкале стандартного водородного электрода). При этом видно, что при гальваностатическом осаждении меди введение всех исследованных органических дисульфидов – как алифатического СПС, так и ароматических ДТБС и АФДС – такое смещение потенциала выражено в меньшей степени по сравнению с раствором, не содержащим добавок. Это свидетельствует об уменьшении электродной поляризации процесса осаждения, т. е. об ускорении катодного выделения меди из сульфатного электролита в присутствии СПС, ДТБС или АФДС. При введении в структуру молекулы дисульфи-

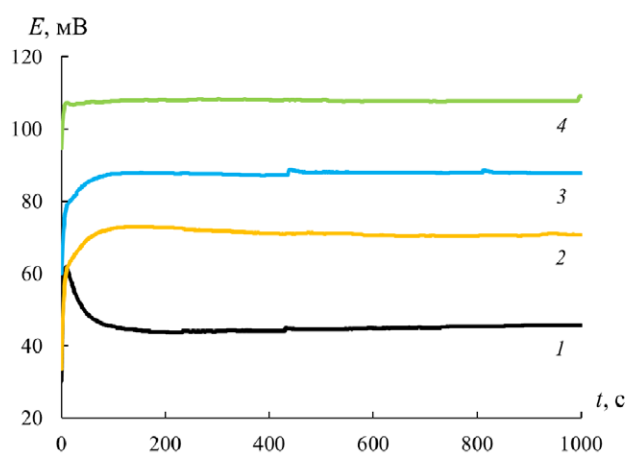


Рис. 2. Хронопотенциограммы осаждения меди из раствора (1) при $i = -1.5$ А/дм² в отсутствие добавок (1) и при введении СПС (2), ДТБС (3) и АФДС (4)

да ароматических групп потенциал осаждения сдвигается примерно на 15 мВ в положительную сторону относительно раствора, содержащего алифатическую цепь (СПС). Наличие концевых аминогрупп в структуре дисульфида (АФДС), в свою очередь, приводит к еще большему облагораживанию потенциала осаждения (~35 мВ). Действительно, наибольшее смещение потенциала в положительную сторону относительно раствора без добавок наблюдается при добавлении АФДС, наименьшее – при добавлении СПС.

СЭМ-изображения поверхности медных покрытий, полученных из растворов различного состава, представлены на рис. 3. Поверхность покрытия, полученного из электролита без добавок, характеризуется крупнозернистой структурой с частичным размытием межзеренных границ. Влияние органических дисульфидов проявляется в формировании кристаллитов с более четкими гранями. Введение добавки ДТБС не оказывает существенного влияния на размеры кристаллитов, использование добавки СПС приводит к уменьшению, а АФДС – к существенному уменьшению размеров кристаллитов. Таким образом, введение в структуру молекулы ускорителя ароматических групп (ДТБС) увеличивает размер кристаллитов по сравнению с раствором, содержащим алифатическую цепь (СПС). Напротив, дополнительная функционализация ароматического дисульфида путем введения в его структуру концевых аминогрупп (АФДС) приводит к значительному измельчению кристаллитов. Это может быть обусловлено тем, что присутствие азота в молекуле АФДС способствует проявлению наряду с ускоряющим, также и выравнивающим действия добавки, что согласуется с данными работ [28, 29].

Сравнительный анализ катодных поляризационных кривых (рис. 4) показывает, что форма вольтамперограмм не меняется при введении изученных добавок в сульфатный раствор

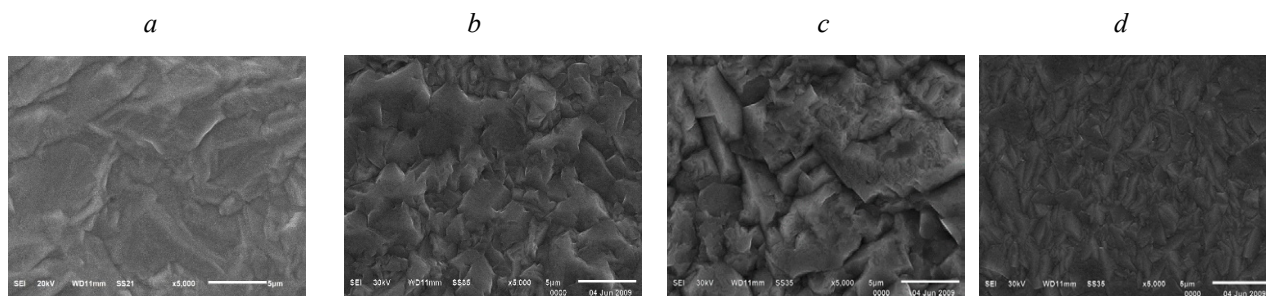


Рис. 3. СЭМ-изображения, полученные при увеличении $\times 5000$ поверхности медных покрытий, гальваностатически осажденных (плотность тока $i = -1.5$ А/дм², время осаждения 1000 с) из раствора (1) без добавок (a) и в присутствии органических добавок СПС (b), ДТБС (c) и АФДС (d)

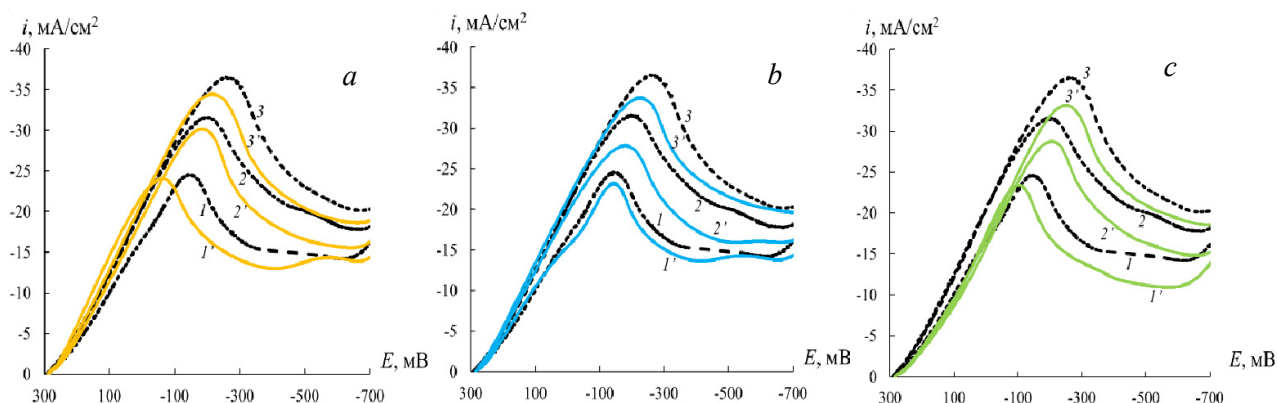


Рис. 4. Катодные вольтамперограммы, полученные в растворе (2) при $\nu = 100$ (1,1'), 200 (2,2'), 300 (3,3') мВ/с в отсутствие добавок (1,2,3) и при введении органических добавок (1',2',3'): СПС (а), ДТБС (б) и АФДС (с)

меднения. При этом плотность тока вольтамперометрического максимума i_{\max} снижается при введении изучаемых дисульфидов по сравнению с раствором без добавок. Потенциал пика E_{\max} незначительно сдвигается в положительную область, за исключением раствора, содержащего добавку АФДС. Наибольший сдвиг в положительную область наблюдается при использовании добавки СПС, построенной на основе алифатической структуры. Кроме того, в отличие от ДТБС и АФДС, в случае СПС наблюдается ускорение процесса при $E > E_{\max}$ (рис. 4). Совокупность этих данных подтверждает сугубо ускоряющее действие СПС. Наличие в структуре молекулы ароматических групп (ДТБС) приводит к незначительному снижению плотности тока вольтамперометрического максимума i_{\max} и сдвигу потенциала максимума E_{\max} в отрицательную область по сравнению с раствором, содержащим алифатическую цепь (СПС). Дополнительное введение концевых аминогрупп в структуру дисульфида (АФДС) приводит к уже более заметному сдвигу потенциал максимума E_{\max} в отрицательную область.

Таким образом, по наблюдаемым изменениям вольтамперометрического отклика затруднительно однозначно судить об ускоряющем или ингибирующем действии исследуемых добавок на процесс осаждения меди. Это можно объяснить тем, что соотношение вкладов ускоряющего и выравнивающего действия функционализированных добавок ДТБС и АФДС сложным образом меняется в ходе снятия поляризационной кривой в потенциодинамических условиях, а при $E < E_{\max}$ наибольшее влияние на кинетику процесса оказывает стадия нестационарного массопереноса, которая, видимо, слабо чувствительна к наличию органических добавок в растворе. Наличие диф-

фузионных ограничений процесса подтверждает линейный характер зависимости плотности тока в максимуме вольтамперограммы i_{\max} от корня из скорости сканирования потенциала $\nu^{1/2}$ (рис. 5а). Кривые $i_{\max} - \nu^{1/2}$ для всех добавок близки и не экстраполируются в начало координат, вероятно, из-за протекания параллельного побочного процесса (например, 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 органических дисульфидов в кинетике электрокристаллизации устанавливали, определяя параметры нуклеации и роста новой фазы при осаждении меди. Кинетика процесса обычно определяется в предположении мгновенной или непрерывной активации центров нуклеации [33] в рамках модели 3D-зародышеобразования, предложенной Шарифкером и Хиллсом [34]. Однако предварительное сопоставление экспериментальных хроноамперограмм с теоретическими кривыми модели Шарифкера-Хиллса 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 растворе веществ, способных к адсорбции. В связи с этим для дальнейшего анализа мы использовали расширенную модель зародышеобразования и роста новой фазы [32], которая учитывает, что диффузионно-контролируемое электрооса-

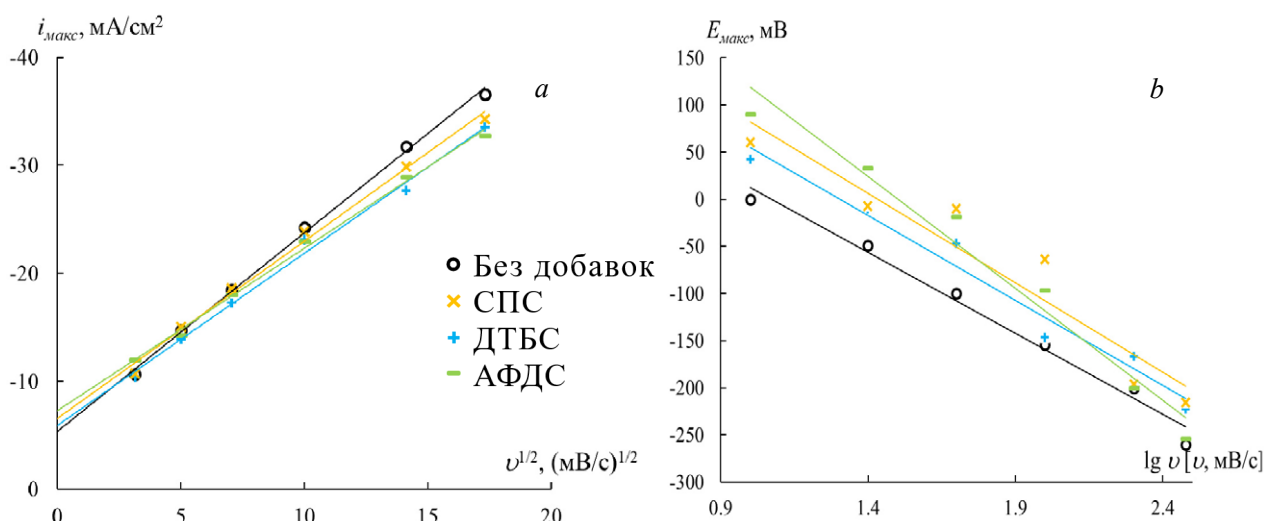


Рис. 5. (а) – Зависимость плотности тока вольтамперометрического максимума от корня из скорости сканирования потенциала, (b) – зависимость потенциала вольтамперометрического максимума от десятичного логарифма скорости сканирования потенциала, полученные в растворе (2) без добавок и при введении органических добавок СПС, ДТБС и АФДС

ждение металла происходит совместно с восстановлением водорода и адсорбцией компонентов раствора. Расширенная модель позволяет описать потенциостатический транзистент 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 [32] 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), скорость зародышеобразования (A) и константу $k = (8\pi c_0 / \rho)^{1/2}$.

Плотность тока i_{Cu} , определяющая скорость диффузионно-контролируемого процесса восстановления меди, определяется следующим образом [32]:

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

где $P_4 = 2FD^{1/2}c_0/\pi^{1/2}$.

Наконец, третье слагаемое i_{ads} обусловлено процессом адсорбции, описанным в [32] 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:

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

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

Для выявления влияния органических дисульфидов на стадию гетерогенного зародышеобразования при катодном осаждении меди получали кинетические параметры процесса электрокристаллизации путем аппроксимационного анализа уравнения (7) и опытных хроноамперограмм, зарегистрированных при потенциалах в окрестности вольтамперометрического пика: -200 и -300 мВ. 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. Их сравнение с токовыми транзидентами, 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 процессов (электрокристаллизация, выде-

ление водорода, адсорбция). Как и следовало ожидать, скорость адсорбции выше в растворах, содержащих добавки, чем в их отсутствие. Ток, обусловленный реакцией выделения водорода, возрастает и выходит на постоянное значение, которое несущественно зависит от присутствия добавок.

Ток нуклеации характеризуется формированием максимума в начальный период процесса, высота которого зависит от потенциала осаждения и присутствия добавок в электролите (рис. 7).

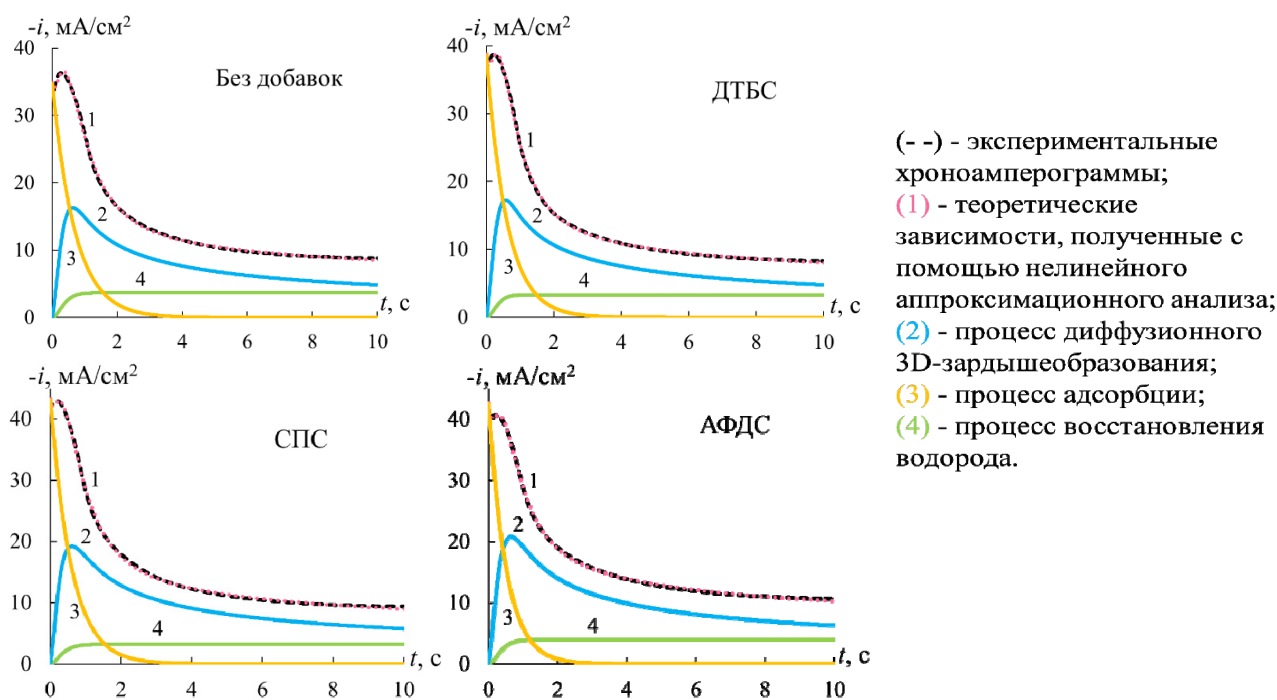


Рис. 6. Экспериментальные и теоретически рассчитанные хроноамперограммы, полученные при электроосаждении меди при потенциале -300 мВ

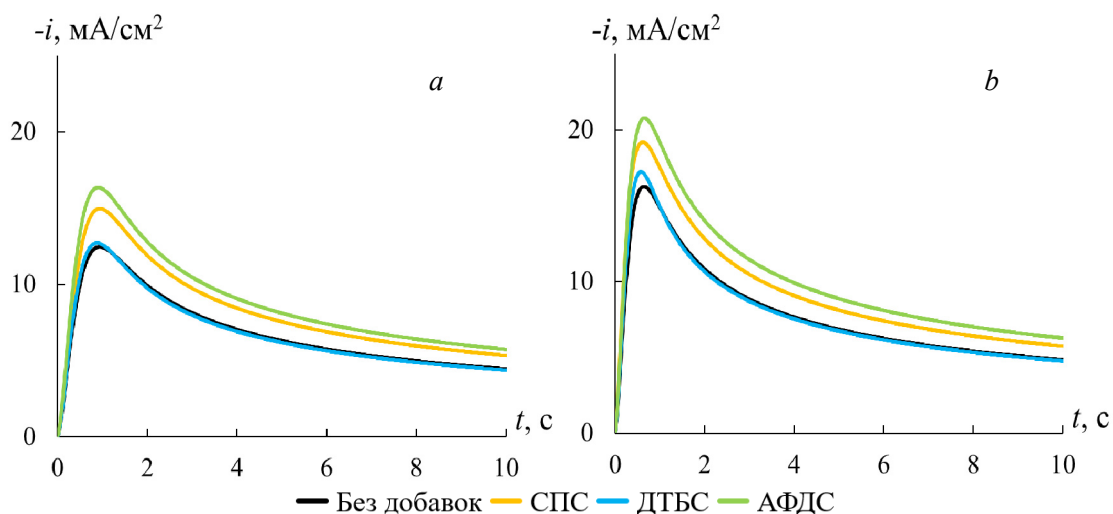


Рис. 7. Парциальные кривые электрокристаллизации меди при катодном потенциале -200 мВ (a) и -300 мВ (b)

С ростом катодного потенциала скорость электрокристаллизации увеличивается, как и при введении всех исследованных органических дисульфидов в раствор. При этом ДТБС дает минимальный ускоряющий эффект (4–5 %), в то время как СПС и АФДС увеличивают ток нуклеации на 17–22 % и 24–34 % соответственно.

С помощью расширенной модели электрокристаллизации также удалось определить значения кинетических параметров электроосаждения на стадии нуклеации и роста новой фазы, в том числе в присутствии органических дисульфидов (рис. 8). Анализ показывает, что переход от алифатического (СПС) к функционализированным (ДТБС, АФДС) органическим дисульфидам несистематично и в небольшой степени влияет как на плотность центров зародышеобразования, так и на константу скорости активации потенциальных центров нуклеации, которые в среднем составляют $N_0 = (1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-2}$ и $A = (2.8 \pm 0.6) \text{ см}^{-1}$ соответственно. Известно, что в зависимости от значения параметра A процесс активации может быть классифицирован как мгновенный, если $At \gg 1$, иначе – как непрерывный [34]. Оценка величины At к моменту достижения максимума на парциальной кривой нуклеации ($t \approx 1 \text{ с}$) приводит как в случае раствора без добавки, так и с добавками к значению $At \approx 3$, которое позволяет считать активацию центров зародышеобразования непрерывной.

Таким образом, несмотря на введение ароматических групп и/или аминогрупп в структуру дисульфидов ДТБС и АФДС, кинетика и параметры электрокристаллизации существенно не изменяются, что является обязательным условием [19] при выборе универсальной органической добавки, проявляющей ускоряющее и выравнивающее действие в зависимости от распределения тока внутри TSV-структуры. При этом результаты нестационарных электрохимических исследований и сканирующей электронной микроскопии позволяют считать добавку АФДС, характеризующуюся наличием как ароматических групп, так и аминогрупп в своей структуре, наиболее перспективной в качестве бифункциональной добавки в отношении катодного осаждения меди, поскольку для данного соединения наблюдается наиболее выраженный эффект ускорения скорости электрокристаллизации (рис. 7), с одной стороны, и заметное морфологическое сглаживание поверхности, – с другой (рис. 3), при сохранении закономерностей кинетики и параметров электрокристаллизации меди.

4. Заключение

Введение в кислый сульфатный раствор органических дисульфидов (динатриевых солей 3,3'-дитиодипропандисульфокислоты, 4,4'-дитиодибензолдисульфокислоты и 3,3'-дитиоди(4-аминобензолсульфо)кислоты) приводит к сни-

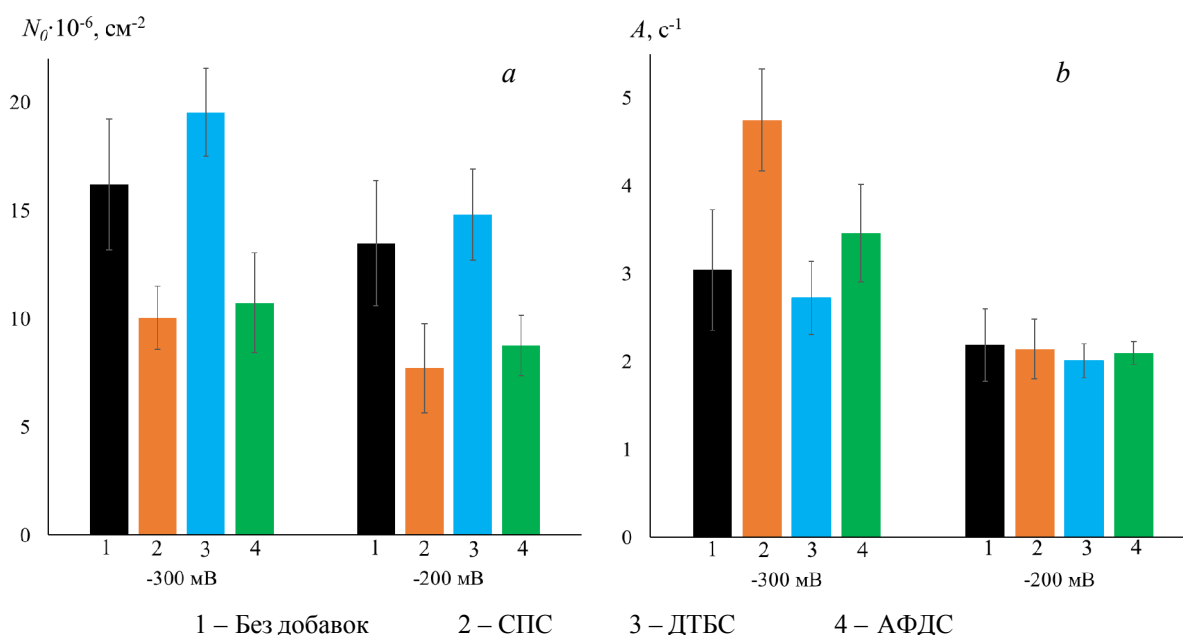


Рис. 8. Кинетические параметры нуклеации: *a* – плотность центров зародышеобразования (N_0), *b* – константа скорости активации потенциальных центров зародышеобразования (A)

жению катодной поляризации процесса катодного выделения меди при гальваностатической осадке, что подтверждает ускоряющее действие данных добавок. Функционализация молекулы алифатического дисульфида (СПС) путем включения в структуру ароматических групп облагораживает потенциал осаждения примерно на 15 мВ, в то время как дополнительное введение аминогрупп в структуру дисульфида приводит к еще большему (около 35 мВ) сдвигу потенциала осаждения в положительную сторону.

Методом сканирующей электронной микроскопии выявлено, что в присутствии исследованных добавок органических дисульфидов на поверхности медного покрытия формируются кристаллиты с более выраженными гранями. При этом если введение соли 4,4'-дитиодибензолдисульфокислоты не оказывает существенного влияния на размеры кристаллитов, то использование 3,3'-дитиоди(4-аминобензолсульфо)кислоты ведет к их существенному уменьшению. Согласно литературным данным, данный эффект можно объяснить присутствием в молекуле ускорителя АФДС аминогрупп, ответственных за выравнивающее действие. Двойственный характер функционализированных добавок в отношении процесса осаждения меди косвенно подтверждают и результаты потенциодинамических измерений, анализ критериальных параметров которых позволил установить, что стадия переноса заряда при осаждении меди является необратимой, а процесс осложнен нестационарной диффузией ионов осаждаемого металла к поверхности катода.

Роль органических дисульфидов в кинетике электрокристаллизации установлена с учетом двойнослойных и адсорбционных процессов, характерных для начального периода осаждения, а также побочной реакции выделения водорода, вклад которой подтверждается значением выхода по току 85 ± 4 %. Найдено, что парциальная скорость электрокристаллизации увеличивается при введении всех исследованных органических дисульфидов в раствор (ДТБС на 4–5 %, СПС на 17–22 %, АФДС на 24–34 %), что подтверждает их ускоряющее действие. Однако кинетика 3D-нуклеации при осаждении меди в присутствии исследованных добавок остается неизменной и отвечает механизму непрерывной активации центров зародышеобразования. При функционализации молекул органических дисульфидов плотность центров зародышеобразования и константа скорости активации потен-

циальных центров нуклеации меняются незначительно и несистематично, в среднем составляя $(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-2}$ и $2.8 \pm 0.6 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

Заявленный вклад авторов

Ильина Е. А. – проведение электрохимических исследований, написание текста. Козаде-ров О. А. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, редактирование текста, итоговые выводы. Соцкая Н. В. – проведение исследования, редактирование текста. Головинский А. Д. – проведение электрохимических исследований. Колбешкина Е. Д. – проведение электрохимических исследований. Поликарчук В. П. – проведение 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

1. Lau J. Overview and outlook of through-silicon via (TSV) and 3D integrations. *Microelectronics International*. 2011;28(2): 8–22. <https://doi.org/10.1108/13565361111127304>
2. Morrow P. R., Park C. M., Ramanathan S., Kobrinsky M. J., Harmes M. Three-dimensional wafer stacking via Cu-Cu bonding integrated with 65-nm strained-Si/low-k CMOS technology. *IEEE Electron Device Letters*. 2006;27(5): 335–337. <https://doi.org/10.1109/led.2006.873424>
3. 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>
4. Josell D., Moffat T. Superconformal copper deposition in through silicon vias by suppression-breakdown. *Journal of the Electrochemical Society*. 2018;165(2): 23–30. <https://doi.org/10.1149/2.0061802jes>
5. Burkett S. L., Jordan M. B., Schmitt R. P., Menk L. A., Hollowell A. E. Tutorial on forming through-silicon vias. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2020;38(3): 31202. <https://doi.org/10.1116/6.0000026>
6. Гаврилов С. А. Белов А. Н. *Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники: учеб. пособие*, 2-е изд. М: РИОР: ИНФРА-М; 2019. 240 с. Режим доступа: <https://library.atu.edu.kz/flgl/48784.pdf>
7. 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: 250. <https://doi.org/10.1149/1.1649235>
8. Chan P.-F., Chiu Y.-D., Dow W.-P., Krug K., Lee Y.-L., Yau S. Use of 3,3-thiobis(1-propanesulfonate) to accelerate

microvia filling by copper electroplating. *Journal of the Electrochemical Society*. 2013;160(12): 3271–3277. <https://doi.org/10.1149/2.047312jes>

9. Wang F., Zhou K., Zhang Q., ... Feng W. Effect of molecular weight and concentration of polyethylene glycol on through-silicon via filling by copper. *Microelectronic Engineering*. 2019;215: 111003. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2019.111003>

10. Aleshina V. Kh., Grigoryan N. S., Asnis N. A., Abrashov A. A., Fadeeva V. A., Chudnova T.A. Effect of organic additives on copper electrodeposition in the manufacture of printed boards. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2023;12(1): 126–144. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-1-7>

11. 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: 155. <https://doi.org/10.1149/1.3117562>

12. Sun Q., Cao H., Ling H., Li M. Analysis of accelerator consumption in TSV copper electroplating. In: *Proceedings - 2013 14th International Conference on Electronic Packaging Technology*. 2013: 818–821. <https://doi.org/10.1109/ICEPT.2013.6756589>

13. Chrzanowska A., Mroccka R., Florek M. Effect of interaction between dodecyltrimethylammonium chloride (DTAC) and bis(3-sulphopropyl) disulphide (SPS) on the morphology of electrodeposited copper. *Electrochimica Acta*. 2013;106: 49–62. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.061>

14. Wang F., Le Y. Bis-(3-sulfopropyl) disulfide acceleration of copper electrodeposition via molecular dynamics and quantum chemical calculations. *International Journal of Electrochemical Science*. 2020;15(6): 4931–4943. <https://doi.org/10.20964/2020.06.11>

15. Arnold M., Emnet C., Fluegel A., ... Broekmann P. Alternative pathway of SPS action: impact on electrochemistry and additive action. *ECS Meeting Abstracts*. 2010;2(34): 2036–2036. <https://doi.org/10.1149/MA2010-02/34/2036>

16. Garcia-Cardona E., Wong E. H., Barkey D. P. NMR spectral studies of interactions between the accelerants SPS and MPS and copper chlorides. *Journal of the Electrochemical Society*. 2011;158(3): 143–148. <https://doi.org/10.1149/1.3529937>

17. Schmitt K. G., Schmidt R., Gaida J., Gewirth A. A. Chain length variation to probe the mechanism of accelerator additives in copper electrodeposition. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019;21(30):16838–16847. <https://doi.org/10.1039/c9cp00839j>

18. Pasquale M. A., Gassa L. M., Arvia A. J. Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives. *Electrochimica Acta*. 2008;53(20): 5891–5904. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.073>

19. Guo L., Li S., He Z., ... Yang G. Electroplated copper additives for advanced packaging: a review. *ACS Omega*. 2024;9(19): 20637–20647. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01707>

20. Jin S., Kim S.-M. Jo Y., Lee W. Y., Lee S.-Y., Lee M.-H. Unraveling adsorption behaviors of levelers for bottom-up copper filling in through-silicon-via. *Electronic Materials Letters*. 2022;18(1): 583–591. <https://doi.org/10.1007/s13391-022-00364-6>

21. Dow W.-P., Li C.-C., Su Y.-C., ... Hsu S. Microvia filling by copper electroplating using diazine black as a leveler. *Electrochimica Acta*. 2009;54(2): 5894–5901. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.053>

22. 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 Safranin T as a comparison. *Electrochimica Acta*. 2013;92: 356–364. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.064>

23. Wu H., Wang Y., Li Z., Zhu W. Investigations of the electrochemical performance and filling effects of additives on electroplating process of TSV. *Scientific Reports*. 2020;10(1): 9204. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66191-7>

24. Sun J.-J., Kondo K., Okamura T. Oh S., ... Takahashi K. High-aspect-ratio copper via filling used for three-dimensional chip stacking. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003;150(6). <https://doi.org/10.1149/1.1572154>

25. Tang J., Zhang Y., Zhang X., Guo J. D., Shang J. K. Copper bottom-up filling for through silicon via (TSV) using single JGB additive. *ECS Electrochemistry Letters*. 2015;4(9): 28–30. <https://doi.org/10.1149/2.0101509eel>

26. Wang F., Le Y. Experiment and simulation of single inhibitor SH110 for void-free TSV copper filling. *Scientific Reports*. 2021;11(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-91318-9>

27. Wang C., Zhang J., Yang P., Zhang B., An M. Through-hole copper electroplating using nitrotetrazolium blue chloride as a leveler. *Journal of the Electrochemical Society*. 2013;160(3): 85–88. <https://doi.org/10.1149/2.035303jes>

28. Chen T.-C., Tsai Y.-L., Hsu C.-F., Dow W.-P., Hashimoto Y. Effects of brighteners in a copper plating bath on throwing power and thermal reliability of plated through holes. *Electrochimica Acta*. 2016;212: 572–582. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.007>

29. Le Y., Fu-liang W. Void free TSV copper filling using single additive 3-(1-pyridinio)-1-propanesulfonate (PPS). In: *2020 3rd International Conference on Advanced Electronic Materials, Computers and Software Engineering (AEMCSE)*. 2020: 636–640. <https://doi.org/10.1109/AEMCSE50948.2020.00139>

30. Kozaderov O., Sotskaya N., Yudenkova L., Buylov N., Ilina E. Electrocrystallization and morphology of copper coatings in the presence of organic additives. *Coatings*. 2023;13(11): 1896. <https://doi.org/10.3390/coatings13111896>

31. 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-метилполивинилпиридин-метилсульфата. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 368–379. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13013>

32. 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)

33. 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>

34. 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)

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

Головинский Андрей Денисович, студент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0001-1352-3738>
golovinskiiandrei773@gmail.com

Колбешкина Елизавета Денисовна, студент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0004-3941-0047>
elsvtkolb@gmail.com

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

Поступила в редакцию 24.11.2025; одобрена после рецензирования 12.01.2026; принята к публикации 15.01.2026; опубликована онлайн 01.04.2026.