

Оглавление

	Стр.
Глава 1. Методы формирования структур и моделирования	2
1.1 Методы формирования трехмерных микро- и наноструктур	2
1.1.1 Наноимпринтная литография	2
1.1.2 Двухфотонная лазерная литография	3
1.1.3 Интерференционная литография	5
1.1.4 Полутоновая литография	5
1.1.5 Сканирующая зондовая литография	7
1.1.6 Методы на основе цепной деполимеризации резиста	8
1.2 Термостимулированная электронно-лучевая литография	10
1.2.1 Цепная термическая деполимеризация полимеров	10
1.2.2 Развитие метода термостимулированной электронно-лучевой литографии	13
Список литературы	15

Глава 1. Методы формирования структур и моделирования

1.1 Методы формирования трехмерных микро- и наноструктур

Немного про бинарную литографию. Но к настоящему времени появилось множество областей, в которых возникла необходимость формирования трехмерных структур (МЭМС и НЭМС, микро- и нанофлюида, нанофотоника ...). В этом разделе будет приведено описание этих методов, их особенностей, преимуществ и недостатков.

1.1.1 Наноимпринтная литография

Наноимпринтная литография (НИЛ) – технология, предназначенная для переноса изображения наноструктуры или электронной схемы на полимерный материал путем прямого воздействия на него специальным штампом [1; 2]. Существуют два основных метода НИЛ – термическая и ультрафиолетовая (УФ). В термической НИЛ штамп вдавливается в полимер, нагретый до температур выше температуры стеклования, затем происходит его охлаждение и извлечение штампа. В ультрафиолетовой НИЛ штамп из материала, прозрачного в УФ области спектра, погружается в жидкий полимер, который отверждается под действием УФ излучения, после чего происходит извлечение штампа. Штамп обычно изготавливается из металла или кремния (для термической НИЛ) и полимеров или кварца (для УФ НИЛ) с помощью электронно-лучевой литографии. Учитывая прямой контакт штампа с основным материалом, а также масштаб печати 1:1, к штампу предъявляются повышенные требования по плоскопараллельности и бездефектности. Перед проведением процесса НИЛ штамп покрывается специальным антиадгезионным покрытием, что позволяет избежать прилипания полимера к штампу при его отделении. Также после печати неизбежно остаётся тонкий остаточный слой полимера, который удаляют с помощью плазменного травления.

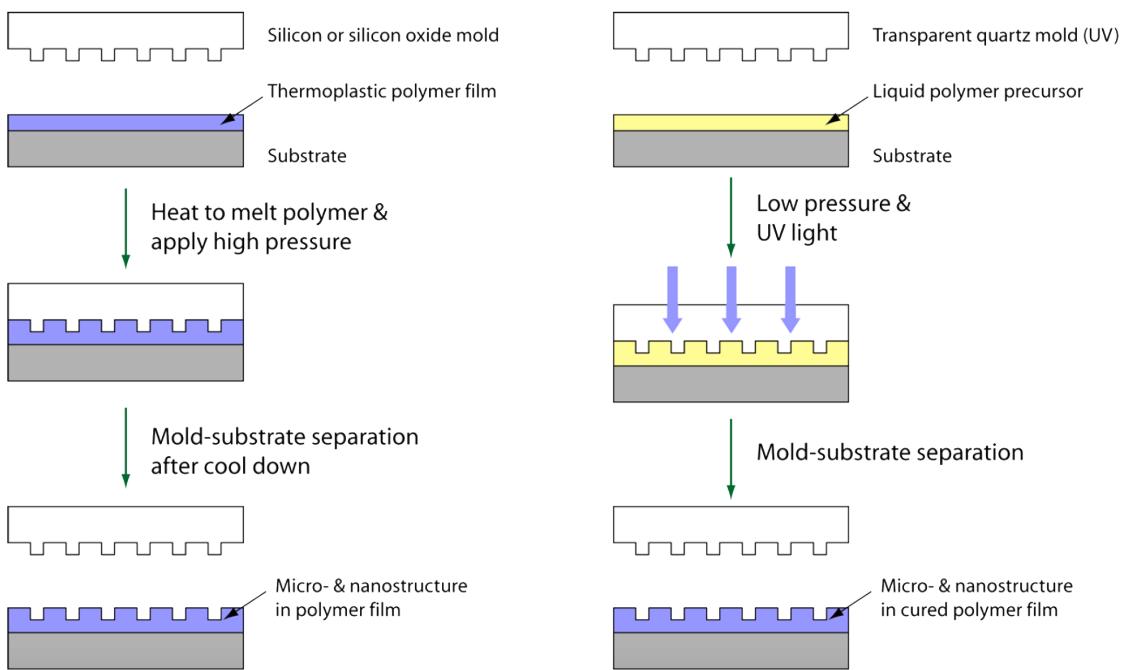


Рисунок 1.1 — Схематическое изображение процессов термической и УФ НИЛ.

Преимуществами НИЛ являются простота процесса (при наличии штампа), высокая производительность и возможность достижения высокого разрешения (менее 100 нм). К недостаткам этого метода относятся трудоемкость и дороговизна процесса изготовления штампа надлежащего качества, необходимость частого его обслуживания (удаления остатков основного материала), а также сложность совмещения штампа с низлежащим слоем. Несмотря на то, что технология НИЛ изначально создавалась как альтернатива фотонной и электронно-лучевой литографии, она может применяться для получения трехмерных микро- и наноструктур, таких как фотонные кристаллы [3], микроканалы [4] и др. [5; 6]

1.1.2 Двухфотонная лазерная литография

Двухфотонная лазерная литография (ДЛЛ) — технология создания микро- и наноструктур, основанная на двухфотонном поглощении внутри фокального объема лазерного излучения [7; 8]. Фотовозбуждение компонент литографической смол приводящее к ее отверждению, происходит лишь

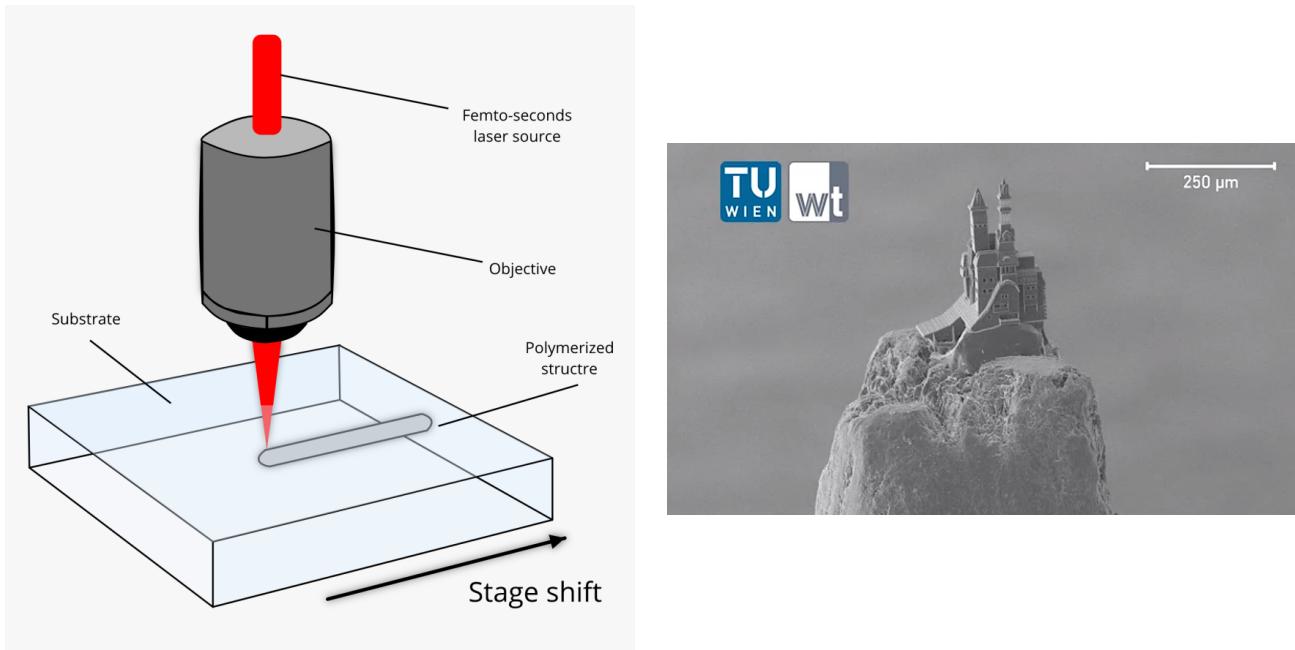


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение процесса ДЛЛ и пример структуры.

в окрестности перетяжки сфокусированного лазерного излучения благодаря нелинейному характеру поглощения. Процесс отверждения имеет пороговый характер, что позволяет регулировать размер отверждаемого объёма, изменяя дозу или плотность энергии поглощённого лазерного излучения. Последующее погружение смолы в растворитель приводит к удалению тех участков, которые не были подвергнуты воздействию излучения. В качестве источника излучения в ДЛЛ обычно используется фемтосекундный лазер, работающий в инфракрасном диапазоне, в качестве литографической смолы – вещество, содержащее реакционно-способные олигомеры и фотоинициатор. При точной фокусировке ДЛЛ способна обеспечить разрешение менее 1 мкм. Поскольку в ДЛЛ положение центров отверждения может задаваться произвольно, эта технология нашла применение для формирования трехмерных во многих областях – микрофлюидике [9; 10], биологии и медицины [11; 12], оптике и нанофотонике [13; 14], и др. При этом, силу своей природы, данная технология обладает низкой производительностью, что является ее главным недостатком.

1.1.3 Интерференционная литография

Интерференционная литография (ИЛ) – метод формирования периодической структуры в резисте, основанный на экспонировании резиста пространственно упорядоченным стоячим электромагнитным полем, возникающим при интерференции двух и более когерентных монохроматических или квазимонохроматических пучков излучения [15]. Когерентность интерферирующих пучков обычно обеспечивается путем разделения исходного когерентного пучка на соответствующее число пучков с помощью различных интерференционных схем. При наноструктурировании ИЛ применяется для получения метаматериалов [16], нанофотонных и наноплазмонных устройств [17], биомедицинских объектов [18], изделий на основе выращиваемыхnanoэлементов и самоорганизующихся структур [19] и др. В оптическом и УФ-диапазонах используются зеркальные схемы (Френеля, Ллойда и др.), схемы на преломляющей оптике (бипризма Френеля, билинза Бийе) или комбинированные зеркально-линзовые схемы. В этих диапазонах в качестве источника исходного пучка с высокой степенью монохроматичности и когерентности используются мощные лазеры, позволяющие получить разрешение до 100 нм. Вопрос обеспечения высокого разрешения ИЛ решается путем перехода в область рентгеновского излучения [20]. К недостаткам метода можно отнести не самую высокую производительность и возможность получения исключительно периодических структур.

1.1.4 Полутоновая литография

Полутоновая литография (ПЛ) – общее название для методов, позволяющих получить сложный трехмерный рельеф в резисте в литографическом процессе с одной стадией экспонирования [21]. В их основе лежит пространственная модуляция дозы при экспонировании, приводящая к локальному увеличению или уменьшению скорости растворения резиста при проявлении. Таким образом, конечный рельеф имеет ступенчатую форму и состоит

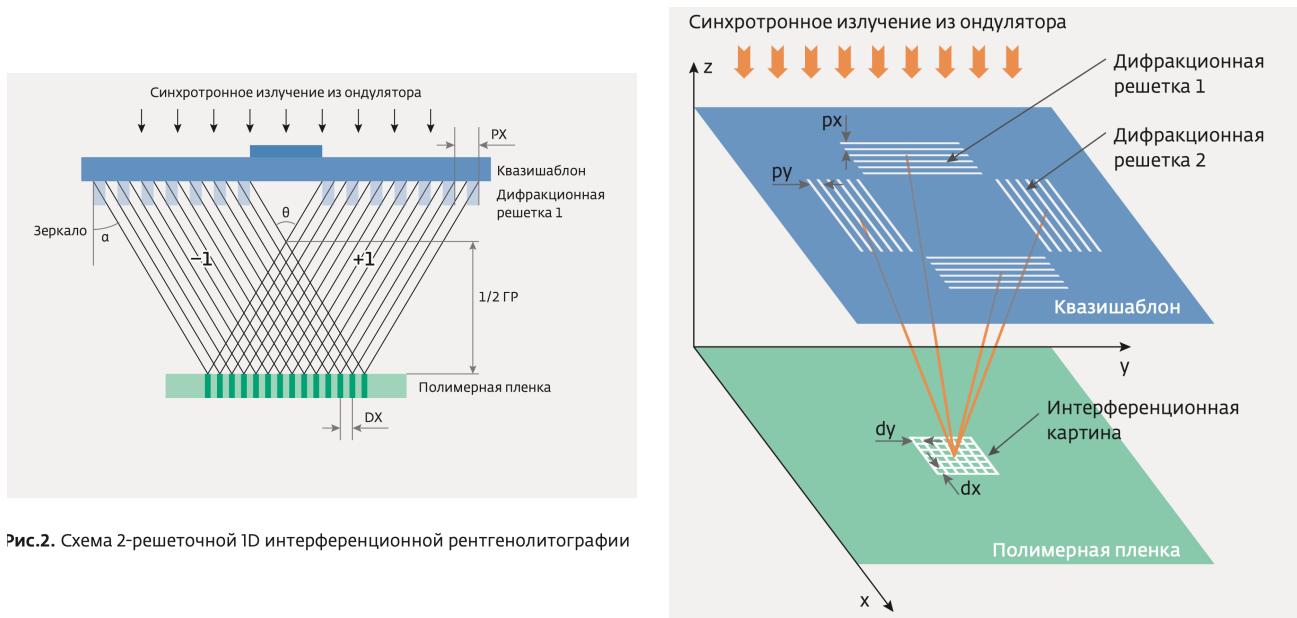


Рисунок 1.3 — Схематическое изображение процесса ИЛ.

из участков резиста, растворенных в различной степени. Сглаживание границы между участками, проэкспонированных с различными дозами, может быть в дальнейшем достигнуто за счет оплавления образца при температурах вблизи его температуры стеклования. При этом существующие методы моделирования эволюции поверхности полимеров при их оплавлении позволяют использовать этот процесс как дополнительный этап структурирования [22]. Таким образом, полутоновая литография с последующим оплавлением образца является гибкой технологией микро- и наноструктурирования, использующейся в оптике и нанофотонике [23], микрофлюидике [24], формировании микроэлектромеханических систем [25] и других областях. Существует как электронно-лучевая, так и фото-ПЛ, однако, фото-ПЛ имеет некоторые ограничения, связанные с оплавлением резиста. Так, например, вязкость широко распространенного негативного фоторезиста SU-8 при экспонировании увеличивается, что усложняет процесс контролируемого оплавления [26]. К недостаткам метода можно отнести его сложность и производительность, еще более низкую, чем при электронно-лучевой и фотолитографии за счет дополнительной стадии оплавления образца.

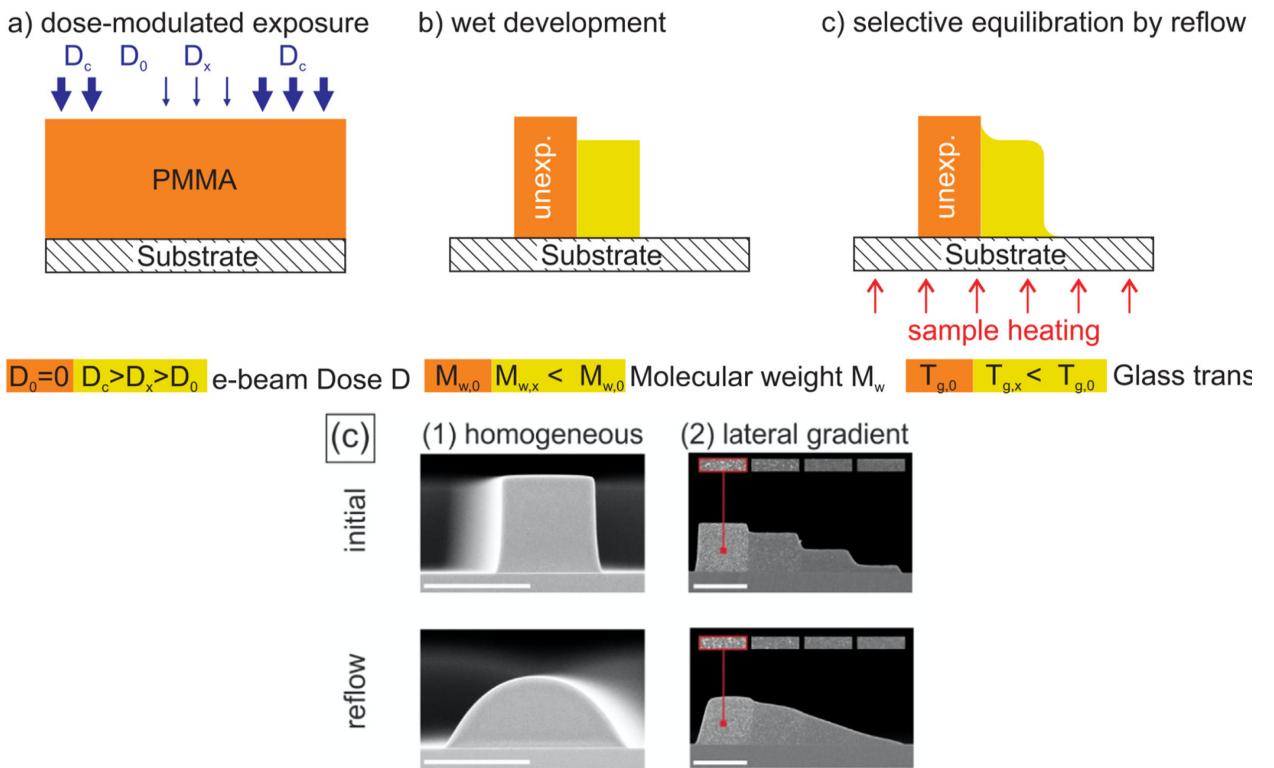


Рисунок 1.4 — Схематическое изображение процесса ПЛ и примеры структур.

1.1.5 Сканирующая зондовая литография

Сканирующая зондовая литография (СЗЛ) включает в себя семейство технологий формирования структур с наноразмерным разрешением. Каждая из технологий основана на применении специального сканирующего зонда для воздействия на поверхность образца, приводящего к локальным изменениям поверхности. В зависимости от природы воздействия зонда на поверхность можно выделить следующие основные виды СЗЛ:

- механическая, в которой изменение поверхности образца происходит в результате механического воздействия зонда [27];
- термохимическая, в которой воздействие нагретого зонда на образец приводит к термической активации различных химических реакций в нем [28];
- СЗЛ с приложением напряжения, при которой высокая напряженность электростатического поля в области зонда приводит к разло-

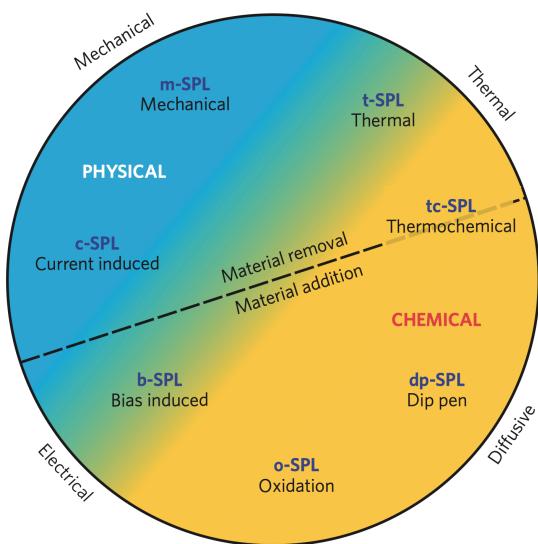


Рисунок 1.5 — Диаграмма, отображающая различные реализации метода СЗЛ.

жению молекул жидкости [29] или газа [30], окружающего образец, и локальному отложению материала на образце;

- окислительная СЗЛ, основанная на модификации поверхности путем ее локального окисления [31];
- перьевая СЗЛ, в которой сканирующий зонд используется для нанесения на поверхность образца органических, полимерных или коллоидных наночернил [32; 33]

Поскольку сканирующий зонд воздействует только на поверхность образца, этот метод может быть использован только для послойного формирования рельефа (в отличие от, например, ДЛЛ). Однако, высокое разрешение этой технологии и возможность ее реализации с использованием различных материалов обеспечили ей широкое применение. При этом, как и ДЛЛ, производительность сканирующей зондовой литографии крайне низка.

1.1.6 Методы на основе цепной деполимеризации резиста

Процесс цепной деполимеризации полимерных молекул [34], обратный процессу полимеризации, может быть использован для формирования рельефа в полимерном резисте. Цепная реакция деполимеризации резиста стано-

вится возможна при повышенных температуре (выше температуры стеклования резиста), и для инициирования этого процесса требуется нарушение целостности главной цепи полимерной молекулы, приводящее к радикализации концов молекулы в месте разрыва [35]. В процессе цепной деполимеризации резиста от полимерной молекулы последовательно отделяется большое число мономеров (по разным данным от нескольких сотен до нескольких тысяч [36–38]), который вследствие диффузии покидает область, в которой находилась молекула. Это приводит к образованию свободного пространства в резисте, что и позволяет использовать этот процесс для микро- и наноструктурирования.

Существуют два устоявшихся подхода в области формирования трехмерного рельефа в резисте на основе процесса цепной деполимеризации. В каждом из них нагревание резиста происходит локально, что ограничивает область деполимеризации резиста. Первый подход по своей сути является термической сканирующей зондовой литографией, в который для разрушения целостности полимерных молекул используется нагретый зонд [39]. Разрывы молекул в этом случае происходят случайно за счет повышенной температуры резиста. Во втором подходе используется сфокусированный лазерный луч, который вызывает локальный нагрев резиста и разрушение в главной цепи его молекул [40].

Однако, существует еще один подход, основанный на нагреве всего образца, что позволяет реакции цепной деполимеризации протекать в любой его области, при условии возникновения активного центра деполимеризации. На нем основан метод термостимулированной электронно-лучевой литографии, в котором резист при температуре выше его температуры стеклования экспонируется электронным лучом [41]. Отличительными особенностями этого метода является высокая производительность и возможность формирования двух- и трехмерных профилей в резисте с высоким разрешением по вертикали. Описанию состояния этого метода на текущий момент будет посвящена вторая часть этой главы.

1.2 Термостимулированная электронно-лучевая литография

Как было отмечено, в существующих методах микро- и нано-структурирования, основанных на термической деполимеризации резиста, нагревание резиста носит локальный характер – как по времени, так и в пространстве. В отличие от них в методе термостимулированной электронно-лучевой литографии резист остается полностью прогретым на протяжении всего процесса экспонирования. За счет этого метод обеспечивает производительность, в десятки раз превышающую таковую в классической электронно-лучевой литографии. Помимо этого, глобальный характер нагрева резиста приводит к тому, что важным фактором, определяющим форму профиля в резисте, становятся процессы оплавления резиста. Здесь наблюдается определенное сходство с вышеописанным методом полутоновой литографии, которая часто включает в себя стадию оплавления резиста для сглаживания границ различных участков. Однако, в методе термостимулированной электронно-лучевой литографии оплавление не является отдельной стадией, а происходит одновременно со всеми остальными процессами, такими как электронно-стимулированная деполимеризация резиста и диффузия мономера. Именно одновременное протекание всех процессов, определяющий форму линии в данном методе, делает его сложным для теоретического исследования. До настоящего времени метод исследовался в большей степени экспериментально, и далее будут подробно описаны шаги, предшествовавшие настоящей работе.

1.2.1 Цепная термическая деполимеризация полимеров

В первых работах по изучению термической деполимеризации проводилось облучение виниловых полимеров ультрафиолетом при температурах выше их температуры стеклования ($120\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$) [36; 42–46]. Анализ молекуллярно-массового распределения облученных полимеров, получаемого методом гель-проникающей хроматографии, и продуктов распада позволил сделать вывод о цепном характере реакции деполимеризации полимера и получить

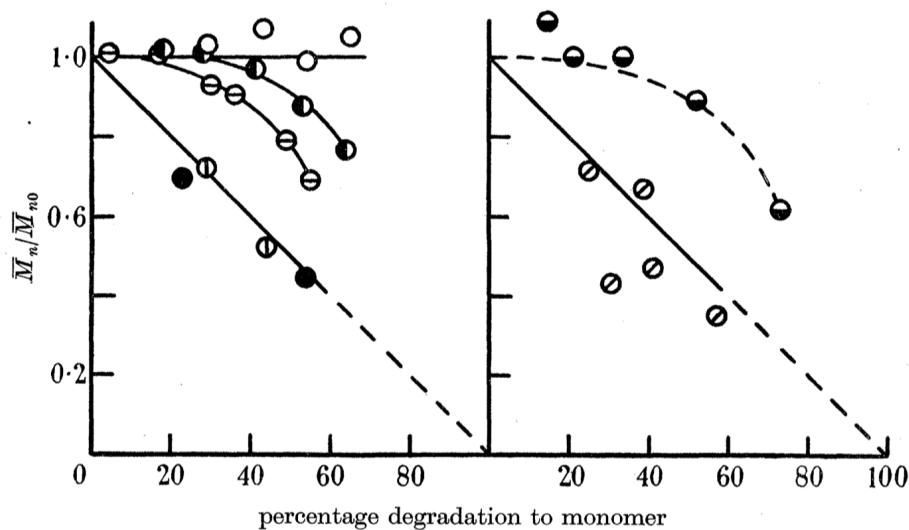


FIGURE 4. Molecular weight changes during thermal degradation (Grassie & Melville 1949) and during photo-degradation of polymethylmethacrylates. Values of \bar{M}_{n0} : thermal degradation, ● 725000, ○ 650000, ⊖ 179000, ● 94000, ○ 44300; photo-degradation, ○ 770000, ● 125000.

Рисунок 1.6 —

оценку длины цепи деполимеризации. Были установлены процессы, протекающие при термической деполимеризации полимеров – образование активного центра деполимеризации (инициирование кинетической цепи деполимеризации), его распространение вдоль молекулы (рост кинетической цепи) и возможный перенос на другую молекулу, а также исчезновение активного центра деполимеризации за счет различных эффектов. Были предложены кинетические уравнения, связывающие данные процессы с результатами эксперимента, что позволило оценить значения констант данных процессов.

На рисунке 1.6 приведены зависимости отношения среднечисловой молекулярной массы облученного полимера (M_n) к исходной среднечисловой молекулярной массе (M_{n0}) от степени деградации полимера. Как видно, для образцов высоким значением M_{n0} отношение M_n/M_{n0} уменьшается практически линейно, в то время как для образцов с более низким значением M_{n0} данное отношение на начальных этапах деградации практически не изменяется. Для обоснования этого явления было выдвинуто предположение о том, что реакция деполимеризации носит цепной характер. Длина цепи деполимеризации при этом такова, что длинные молекулы распадаются не до конца, что приводит к изменению M_n . В то же время относительно короткие (относительно длины цепи деполимеризации) молекулы распадаются полностью, что исключает их вклад в M_n .

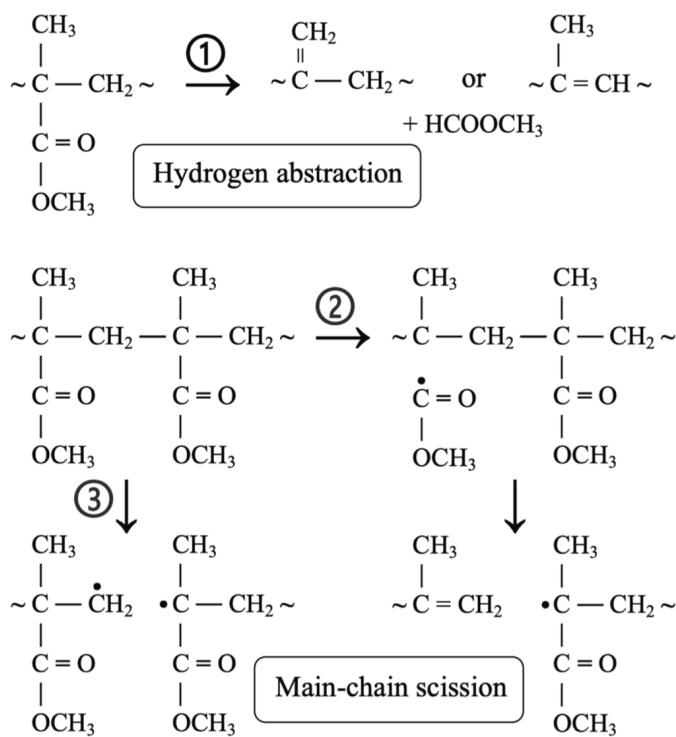


Figure 1. Schematic diagrams of possible pathways of PMMA degradation under the high energy radiation [3]. Not all the possible intermediate radicals are shown.

Рисунок 1.7 —

Последующие исследования на основе Фурье-спектроскопии позволили более детально описать процесс термической деполимеризации. Так, например, анализ интенсивности отдельных полос спектра, соответствующим различным связям в полимерной молекуле, позволил определить основные механизмы деполимеризации [47] (см. рисунок 1.7). В дальнейшем, наиболее полная картина процессов термической деполимеризации была сформирована уже за счет применения методов молекулярной динамики [48].

Важной характерной особенностью процесса термической деполимеризации является тот факт, что энергия активации процесса термического образования активного центра деполимеризации больше энергии активации процесса его распространения вдоль полимерной молекулы [36; 49]. Это означает, что существует область температур, в которой цепная реакция деполимеризации может протекать только при условии, что активный центр деполимеризации был образован по механизму, отличному от термического. Таким механизмом может являться локальное воздействие внешнего излучения.

Table 1
Atom types in PMMA monomer [14].

Atom type	Description
H	Hydrogen atom
Cg	Generic sp ³ carbon
C	sp ³ carbon bonded to 4 heavy atoms
C1	sp ³ carbon bonded to 1 hydrogen and 3 heavy atoms
C2	sp ³ carbon bonded to 2 hydrogen and 2 heavy atoms
C3	sp ³ carbon bonded to 3 hydrogen and 1 heavy atoms
C=	Non-aromatic doubly bonded carbon
CC=	sp ³ carbon atom adjacent to C=
C'	Carbon in C=O group
CC'	sp ³ carbon atom adjacent to C'
O	sp ³ oxygen
O'	Oxygen in C=O group

Table 2
Bond dissociation energies (BDE) in PMMA monomer ($C_5H_2O_8$) [14].

Bond	BDE, kJ/mol	Number of electrons
H-C3	418	12
H-C2	406	4
O'-C'	815	8
O-C3	364	4
C'-Cg	383	2
C-C2	354	4
C-C3	356	2
O-C'	420	4

Рисунок 1.8 —

1.2.2 Развитие метода термостимулированной электронно-лучевой литографии

Несмотря на то, что цепная реакция деполимеризации полимеров активно изучалась с середины прошлого века, первое упоминание о ее возможном применении в микро- и наноструктурировании встречается в работе 1997 года, посвященной ионностимулированной термической деполимеризации полиметилметакрилата (ПММА) [50]. В последующих работах того же автора была изложена подробная модель выхода мономера из слоя полимера (ПММА) при ионностимулированной термической деполимеризации [51;

[52](#)], однако, к идее микролитографии на основе данного метода он уже не возвращается.

Список литературы

1. *Chou S. Y. Nanoimprint lithography // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures.* — 1996. — т. 14, № 6. — с. 4129.
2. *Guo L. J. Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements // Advanced Materials.* — 2007. — т. 19, № 4. — с. 495—513.
3. *Nanoimprint lithography: an enabling technology for nanophotonics / Y. Yao [и др.] // Applied Physics A: Materials Science and Processing.* — 2015. — т. 121, № 2. — с. 327—333.
4. *Guo L. J., Cheng X., Chou C. F. Fabrication of Size-Controllable Nanofluidic Channels by Nanoimprinting and Its Application for DNA Stretching // Nano Letters.* — 2004. — т. 4, № 1. — с. 69—73.
5. *Konijn M., Alkaisi M. M., Blaikie R. J. Nanoimprint lithography of sub-100 nm 3D structures // Microelectronic Engineering.* — 2005. — т. 78/79, № 1—4. — с. 653—658.
6. *High Quality 3D Photonics using Nano Imprint Lithography of Fast Sol-gel Materials / O. Bar-On [и др.] // Scientific Reports.* — 2018. — т. 8, № 1. — с. 1—7.
7. *Three-Dimensional μ -Printing: An Enabling Technology / J. K. Hohmann [и др.] // Advanced Optical Materials.* — 2015. — т. 3, № 11. — с. 1488—1507.
8. *Finer features for functional microdevices / S. Kawata [и др.] // Nature.* — 2001. — т. 412, № 6848. — с. 697—698.
9. *3D printed microfluidic devices: enablers and barriers / S. Waheed [и др.] // Lab on a Chip.* — 2016. — т. 16, № 11. — с. 1993—2013.
10. *Dittrich P. S., Schwille P. Spatial Two-Photon Fluorescence Cross-Correlation Spectroscopy for Controlling Molecular Transport in Microfluidic Structures // Analytical Chemistry.* — 2002. — т. 74, № 17. — с. 4472—4479.

11. Biomimicry at the nanoscale: current research and perspectives of two-photon polymerization / A. Marino [и др.] // Nanoscale. — 2015. — т. 7, № 7. — с. 2841—2850.
12. Two-Photon Polymerization of Sub-micrometric Patterned Surfaces: Investigation of Cell-Substrate Interactions and Improved Differentiation of Neuron-like Cells / A. Marino [и др.] // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2013. — т. 5, № 24. — с. 13012—13021 ; — PMID: 24309089.
13. 3D-printed eagle eye: Compound microlens system for foveated imaging / S. Thiele [и др.] // Science Advances. — 2017. — т. 3, № 2.
14. Three-Dimensional Nanostructures for Photonics / G. von Freymann [и др.] // Advanced Functional Materials. — 2010. — т. 20, № 7. — с. 1038—1052.
15. Lu C., Lipson R. H. Interference lithography: A powerful tool for fabricating periodic structures // Laser and Photonics Reviews. — 2010. — т. 4, № 4. — с. 568—580.
16. Large-area magnetic metamaterials via compact interference lithography / N. Feth [и др.] // Optics Express. — 2007. — т. 15, № 2. — с. 501.
17. Fabrication of three-dimensional polymer photonic crystal structures using single diffraction element interference lithography / I. Divlansky [и др.] // Applied Physics Letters. — 2003. — т. 82, № 11. — с. 1667—1669.
18. Holographic lithography for biomedical applications / E. Stankevicius [и др.] // Laser Sources and Applications. — 2012. — т. 8433. — с. 843312.
19. A path to ultranarrow patterns using self-assembled lithography / Y. S. Jung [и др.] // Nano Letters. — 2010. — т. 10, № 3. — с. 1000—1005.
20. Arrays of nanoscale magnetic dots: Fabrication by x-ray interference lithography and characterization / L. J. Heyderman [и др.] // Applied Physics Letters. — 2004. — т. 85, № 21. — с. 4989—4991.
21. Grayscale lithography—automated mask generation for complex three-dimensional topography / J. Loomis [и др.] // Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS. — 2016. — т. 15, № 1. — с. 013511.

22. Kirchner R., Schift H. Mobility based 3D simulation of selective , viscoelastic polymer reflow using surface evolver Mobility based 3D simulation of selective , viscoelastic polymer reflow. — 2014.
23. Development of a deep silicon phase fresnel lens using gray-scale lithography and deep reactive ion etching / B. Morgan [и др.] // Journal of Microelectromechanical Systems. — 2004. — т. 13, № 1. — с. 113–120.
24. Nock V., Blaikie R. J. Fabrication of optical grayscale masks for tapered microfluidic devices // Microelectronic Engineering. — 2008. — т. 85, № 5/6. — с. 1077–1082.
25. Maskless direct write grayscale lithography for MEMS applications / C. McKenna [и др.] // Biennial University/Government/Industry Microelectronics Symposium - Proceedings. — 2010.
26. Kirchner R., Schift H. Thermal reflow of polymers for innovative and smart 3D structures: A review // Materials Science in Semiconductor Processing. — 2019. — т. 92, March. — с. 58–72.
27. Plow and ridge nanofabrication / W. Shim [и др.] // Small. — 2013. — т. 9, № 18. — с. 3058–3062.
28. High-speed, sub-15 nm feature size thermochemical nanolithography / R. Szoszkiewicz [и др.] // Nano Letters. — 2007. — т. 7, № 4. — с. 1064–1069.
29. High-field scanning probe lithography in hexadecane: Transitioning from field induced oxidation to solvent decomposition through surface modification / I. Suez [и др.] // Advanced Materials. — 2007. — т. 19, № 21. — с. 3570–3573.
30. Nanopatterning of carbonaceous structures by field-induced carbon dioxide splitting with a force microscope / R. Garcia [и др.] // Applied Physics Letters. — 2010. — т. 96, № 14. — с. 1–4.
31. Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air / J. A. Dagata [и др.] // Applied Physics Letters. — 1990. — т. 56, № 20. — с. 2001–2003.

32. Applications of dip-pen nanolithography // Nature Nanotechnology. — 2007. — т. 2, № 3. — с. 145—155.
33. Controlling the number of proteins with dip-pen nanolithography / E. Bellido [и др.] // Advanced Materials. — 2010. — т. 22, № 3. — с. 352—355.
34. Simha R., Wall L. A., Blatz P. J. Depolymerization as a chain reaction // Journal of Polymer Science. — 1950. — т. 5, № 5. — с. 615—632.
35. Cowley P. R. E. J., Melville H. W. The photo-degradation of polymethylmethacrylate II. Evaluation of absolute rate constants for a depolymerization reaction // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. — 1952. — т. 211, № 1106. — с. 320—334.
36. Cowley P. R. E. J., Melville H. W. The photo-degradation of polymethylmethacrylate I. The mechanism of degradation // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. — 1952. — т. 210, № 1103. — с. 461—481.
37. Mita I., Obata K., Horie K. Photoinitiated Thermal Degradation of Polymers II. Poly(methyl methacrylate) // Polymer Journal. — 1990. — т. 22, № 5. — с. 397—410.
38. Inaba A., Kashiwagi T., Brown J. E. Effects of initial molecular weight on thermal degradation of poly(methyl methacrylate): Part 1-Model 1 // Polymer Degradation and Stability. — 1988. — т. 21, № 1. — с. 1—20.
39. Probe-Based 3-D Nanolithography Using Self-Amplified Depolymerization Polymers / A. W. Knoll [и др.] // Advanced Materials. — 2010. — т. 22, № 31. — с. 3361—3365.
40. Li K., Oprysko M. M. Laser writing on a novel bilayer resist structure // Applied Physics Letters. — 1985. — т. 46, № 10. — с. 997—999.
41. Formation of micro- and nanostructures with well-rounded profile by new e-beam lithography principle / M. Bruk [и др.] // Microelectronic Engineering. — 2016. — т. 155. — с. 92—96.

42. The photo-degradation of polymethylmethacrylate II. Evaluation of absolute rate constants for a depolymerization reaction // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. — 1952. — т. 211, № 1106. — с. 320—334.
43. Grassie N., Melville H. W. The thermal degradation of polyvinyl compounds. I. A new type of molecular still // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. — 1949. — т. 199, № 1056. — с. 1—13.
44. Grassie N., Melville H. W. The thermal degradation of polyvinyl compounds. II. The degradation of benzoyl peroxide catalyzed polymethyl methacrylates. — 1949.
45. Grassie N., Melville H. W. The thermal degradation of polyvinyl compounds - III. The effect of inhibitors and end groups on the degradation of polymethyl methacrylate // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. — 1949. — т. 199, № 1056. — с. 24—39.
46. Grassie N., Melville H. W. The thermal degradation of polyvinyl compounds IV. The thermal degradation of the methyl methacrylate copolymers with glycol dimethacrylate and acrylonitrile // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. — 1949. — т. 199, № 1056. — с. 39—55.
47. Bermudez V. M. Low-energy electron-beam effects on poly(methyl methacrylate) resist films // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. — 1999. — т. 17, № 6. — с. 2512.
48. A reactive molecular dynamics model of thermal decomposition in polymers: I. Poly(methyl methacrylate) / S. I. Stoliarov [и др.] // Polymer. — 2003. — т. 44, № 3. — с. 883—894.
49. A new model for the kinetic analysis of thermal degradation of polymers driven by random scission / P. E. Sánchez-Jiménez [и др.] // Polymer Degradation and Stability. — 2010. — т. 95, № 5. — с. 733—739.

50. *Fragalà M. E., Compagnini G., Puglisi O.* Ion beam enhanced thermal depolymerization of poly(methyl methacrylate) // Journal of Materials Research. — 1999. — т. 14, № 1. — с. 228—231.
51. Ion beam assisted unzipping of PMMA / М. Fragalà [и др.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 1998. — т. 141, № 1—4. — с. 169—173.
52. Modeling of low-temperature depolymerization of poly (methyl methacrylate) promoted by ion beam / A. Raudino [и др.] // The Journal of Chemical Physics. — 1999. — июль. — т. 111, № 4. — с. 1721—1731.
53. *Aktary M., Stepanova M., Dew S. K.* Simulation of the spatial distribution and molecular weight of polymethylmethacrylate fragments in electron beam lithography exposures // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. — 2006. — т. 24, № 2. — с. 768.
54. Simulation of electron beam lithography of nanostructures / М. Stepanova [и др.] // Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. — 2010. — т. 28, № 6. — с. C6C48—C6C57.
55. *Glezos N., Raptis I.* A fast electron beam lithography simulator based on the Boltzmann transport equation // IEEE Transactions on Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems. — 1996. — т. 15, № 1. — с. 92—102.
56. *Bethe H. A., Rose M. E., Smith L. P.* The Multiple Scattering of Electrons // Proceedings of the American Philosophical Society. — 1938. — т. 78, № 4. — с. 573—585.
57. *Lewis H. W.* Multiple Scattering in an Infinite Medium // Physical Review. — 1950. — т. 78, № 5. — с. 526—529.
58. *Glezos N., Raptis I.* A fast electron beam lithography simulator based on the Boltzmann transport equation // IEEE Transactions on Computer-

- Aided Design of Integrated Circuits and Systems. — 1996. — т. 15, № 1. — с. 92—102.
59. A Monte Carlo approach to the direct simulation of electron penetration in solids / R. Shimizu [и др.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 1976. — т. 9, № 1. — с. 101—113.
 60. Comprehensive model of electron energy deposition / G. Han [и др.] // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. — 2002. — т. 20, № 6. — с. 2666.
 61. Kuhr J.-C., Fitting H.-J. Monte-Carlo Simulation of Low Energy Electron Scattering in Solids // physica status solidi (a). — 1999. — т. 172, № 2. — с. 433—450.
 62. Dapor M. Transport of Energetic Electrons in Solids. т. 257. — Cham : Springer International Publishing, 2014. — (Springer Tracts in Modern Physics).
 63. Calculations of Mott scattering cross section / Z. Czyżewski [и др.] // Journal of Applied Physics. — 1990. — т. 68, № 7. — с. 3066—3072.
 64. Dapor M., Ciappa M., Fichtner W. Monte Carlo modeling in the low-energy domain of the secondary electron emission of polymethylmethacrylate for critical-dimension scanning electron microscopy // Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS. — 2010. — т. 9, № 2. — с. 023001.
 65. Bethe H. Theory of the Passage of Fast Corpuscular Rays Through Matter. — 1930.
 66. Rao-Sahib T. S., Wittry D. B. X-ray continuum from thick elemental targets for 10–50-keV electrons // Journal of Applied Physics. — 1974. — т. 45, № 11. — с. 5060—5068.
 67. Joy D. C. A model for calculating secondary and backscattered electron yields // Journal of Microscopy. — 1987. — т. 147, № 1. — с. 51—64.
 68. Shimizu R., Ze-Jun D. Monte Carlo modelling of electron-solid interactions // Reports on Progress in Physics. — 1992. — т. 55, № 4. — с. 487—531.

69. *Ritchie R. H.* Interaction of Charged Particles with a Degenerate Fermi-Dirac Electron Gas. — 1959.
70. *Dapor M.* Energy loss of fast electrons impinging upon polymethylmethacrylate // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2015. — т. 352. — с. 190—194.
71. *Palik E. D.* Handbook of Optical Constants of Solids / под ред. Е. Д. Палик. — USA : Academic Press, 1998.
72. *Henke B., Gullikson E., Davis J.* X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50\text{-}30,000 \text{ eV}$, $Z = 1\text{-}92$ // Atomic Data and Nuclear Data Tables. — 1993. — т. 54, № 2. — с. 181—342.
73. *Biggs F., Lighthill R.* Analytical approximations for x-ray cross sections III : тех. отч. / Sandia National Labs., Albuquerque, NM (USA). — 1988.
74. *Ashley J.* Simple model for electron inelastic mean free paths: Application to condensed organic materials // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. — 1982. — т. 28, № 2. — с. 177—194.
75. *Ritchie R. H., Howie A.* Electron excitation and the optical potential in electron microscopy // Philosophical Magazine. — 1977. — т. 36, № 2. — с. 463—481.
76. *Mermin N. D.* Lindhard Dielectric Function in the Relaxation-Time Approximation // Physical Review B. — 1970. — т. 1, № 5. — с. 2362—2363.
77. Stopping power of electron gas and equipartition rule / J. Lindhard, A. Winther [и др.]. — Munksgaard, 1964.
78. *Vera P. de, Abril I., Garcia-Molina R.* Inelastic scattering of electron and light ion beams in organic polymers // Journal of Applied Physics. — 2011. — т. 109, № 9. — с. 094901.
79. *Greeneich J. S.* Impact of electron scattering on linewidth control in electron-beam lithography // Journal of Vacuum Science and Technology. — 1979. — т. 16, № 6. — с. 1749—1753.

80. Charlesby A., Moore N. Comparison of gamma and ultra-violet radiation effects in polymethyl methacrylate at higher temperatures // The International Journal of Applied Radiation and Isotopes. — 1964. — т. 15, № 12. — с. 703—708.
81. Boyd R. H. Theoretical Depolymerization Kinetics in Polymers Having an Initial “Most Probable” Molecular Weight Distribution // The Journal of Chemical Physics. — 1959. — т. 31, № 2. — с. 321—328.
82. Gridnev A. A., Ittel S. D. Catalytic Chain Transfer in Free-Radical Polymerizations // Chemical Reviews. — 2001. — т. 101, № 12. — с. 3611—3660.
83. Boyd R. H., Lin T.-P. Theoretical Depolymerization Kinetics. III. The Effect of Molecular-Weight Distribution in Degrading Polymers Undergoing Random-Sission Initiation // The Journal of Chemical Physics. — 1966. — т. 45, № 3. — с. 778—781.
84. Kotliar A. M. Evaluation of molecular weight averages resulting from random chain scission process for wide distributions as in polyolefins // Journal of Polymer Science Part A: General Papers. — 1964. — т. 2, № 3. — с. 1057—1067.
85. Turgman-Cohen S., Genzer J. Computer Simulation of Controlled Radical Polymerization: Effect of Chain Confinement Due to Initiator Grafting Density and Solvent Quality in “Grafting From” Method // Macromolecules. — 2010. — т. 43, № 22. — с. 9567—9577.
86. Leveder T., Landis S., Davoust L. Reflow dynamics of thin patterned viscous films // Applied Physics Letters. — 2008. — т. 92, № 1. — с. 90—93.
87. Reflow of supported sub-100 nm polymer films as a characterization process for NanoImprint lithography / Т. Leveder [и др.] // Microelectronic Engineering. — 2011. — т. 88, № 8. — с. 1867—1870.