

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5333221号
(P5333221)

(45) 発行日 平成25年11月6日(2013.11.6)

(24) 登録日 平成25年8月9日(2013.8.9)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 6 V
HO 1 L 29/06 (2006.01)	HO 1 L 29/06 6 0 1 N
HO 1 L 21/336 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 B
HO 1 L 21/28 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 6 U
HO 1 L 51/05 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 A

請求項の数 8 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-531228 (P2009-531228)	(73) 特許権者	000004237
(86) (22) 出願日	平成20年9月2日(2008.9.2)		日本電気株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/065745		東京都港区芝五丁目7番1号
(87) 国際公開番号	W02009/031525	(74) 代理人	100123788
(87) 国際公開日	平成21年3月12日(2009.3.12)		弁理士 官崎 昭夫
審査請求日	平成23年8月15日(2011.8.15)	(74) 代理人	100106138
(31) 優先権主張番号	特願2007-232603 (P2007-232603)		弁理士 石橋 政幸
(32) 優先日	平成19年9月7日(2007.9.7)	(74) 代理人	100127454
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 緒方 雅昭
		(72) 発明者	遠藤 浩幸
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内
		(72) 発明者	東口 達
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ構造物及び薄膜トランジスタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属薄膜とカーボンナノチューブ薄膜と有機導電性高分子薄膜を含み、該カーボンナノチューブ薄膜と該有機導電性高分子薄膜とが接しているカーボンナノチューブ構造物であって、

前記カーボンナノチューブ構造物は、絶縁性材料上に前記金属薄膜とカーボンナノチューブ薄膜と有機導電性高分子薄膜とが形成されたものであり、

絶縁性材料上に、前記金属薄膜、前記有機導電性高分子薄膜、前記カーボンナノチューブ薄膜の順に積層してなり、

前記有機導電性高分子薄膜及びカーボンナノチューブ薄膜が、有機導電性高分子を含有する第1の塗布液を塗布し、該塗布液に含まれる溶媒若しくは分散媒が完全に除去される前に、カーボンナノチューブを含有する第2の塗布液を塗布して、第1及び第2の塗布液に含まれる溶媒若しくは分散媒を除去して成膜されたものであるカーボンナノチューブ構造物。

【請求項2】

前記有機導電性高分子薄膜が、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン及びポリチオフェンからなる群から選択される少なくとも1種のポリマーを主鎖として含有する有機導電性高分子を含むことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ構造物。

【請求項3】

前記有機導電性高分子薄膜が、分子性ドナー及びイオン性ドナーから選択される1種以

10

20

上のドナー、又は、分子性アクセプター及びイオン性アクセプターから選択される1種以上のアクセプターを、ドーパントとして含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブ構造物。

【請求項4】

互いに離間したソース/ドレイン電極と、チャンネルと、前記ソース/ドレイン電極と離間しかつゲート絶縁膜を介して前記チャンネルに接するゲート電極とを有する薄膜トランジスタにおいて、

前記チャンネルと前記ソース/ドレイン電極とが重なる領域に、前記ソース/ドレイン電極を前記金属薄膜とした請求項1から3のいずれかに記載のカーボンナノチューブ構造物を有する薄膜トランジスタ。

10

【請求項5】

前記チャンネルの材料が、半導体特性を有するカーボンナノチューブを含むことを特徴とする請求項4に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項6】

前記チャンネルの材料が、前記カーボンナノチューブ構造物中のカーボンナノチューブ薄膜を構成する請求項5に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項7】

前記薄膜トランジスタは、可撓性の絶縁性基板上に形成されたものである請求項4から6のいずれかに記載の薄膜トランジスタ。

【請求項8】

前記可撓性の絶縁性基板は、プラスチックフィルムである請求項7に記載の薄膜トランジスタ。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブを含有するカーボンナノチューブ構造物或いはカーボンナノチューブを半導体層として有する薄膜トランジスタに関する。特に、カーボンナノチューブと電極とのあいだの接触抵抗が小さく、また、プラスチック基板などを用いたフレキシブルデバイスにおいて、曲げに対する素子特性のばらつきの小さなTFET (Thin Film Transistor) を得ることが可能な薄膜トランジスタに関する。

30

【背景技術】

【0002】

薄膜トランジスタは、液晶表示装置等の表示用のスイッチング素子として広く用いられている。従来、薄膜トランジスタ(以下、TFETとも呼ぶ)は、アモルファスや多結晶のシリコンを用いて作製されていた。しかし、このようなシリコンを用いたTFETの作製に用いられるCVD装置は、非常に高価であり、TFETを用いた表示装置等の大型化は、製造コストの大幅な増加を伴うという問題点があった。また、アモルファスや多結晶のシリコンを成膜するプロセスは非常に高い温度下で行われるため、基板として使用可能な材料の種類が限られ、軽量の樹脂基板等は使用できないという問題があった。

【0003】

上記問題を解決するために、アモルファスや多結晶のシリコンに代えて有機物あるいはカーボンナノチューブを用いたTFETが提案されている。有機物あるいはカーボンナノチューブでTFETを形成する際に用いる成膜方法として真空蒸着法や塗布法等が知られている。これらの成膜方法によれば、コストアップを抑えつつ素子の大型化が実現可能になり、成膜時に必要となるプロセス温度を比較的低温にすることができる。このため、有機物あるいはカーボンナノチューブを用いたTFETでは、基板に用いる材料の選択時の制限が少ないといった利点を得られ、その実用化が期待される。

40

【0004】

しかしながら、有機材料を用いたTFETは有機材料の有する半導体特性がシリコン系材料に比べて著しく小さいため、実用的なTFET特性を得ることは困難である。

50

【0005】

一方、カーボンナノチューブを用いたTFETは高い性能を有するTFETを製造できる可能性があることから、盛んに研究されている。非特許文献1から5に記載されている報告では、カーボンナノチューブを用いたTFETや、カーボンナノチューブを用いたTFETがシリコン若しくはシリコン以上の性能を発揮することが示されている。

【0006】

カーボンナノチューブをチャンネルの半導体材料として用いる場合、カーボンナノチューブを1本若しくは数本、あるいはカーボンナノチューブを多数本分散させてTFETを製造することになる。カーボンナノチューブを1本若しくは数本用いる場合、一般的にカーボンナノチューブの長さが1 μ m程度若しくはそれ以下のものが用いられることが多い。このため、TFETを作る際に微細加工が必要となり、ソース電極、ドレイン電極間の、いわゆるチャンネル長をサブミクロンスケールで製造する必要がある。これに対して、カーボンナノチューブを多数本用いる場合、カーボンナノチューブのネットワークをチャンネルとして利用するため、チャンネル長を大きくすることが可能となり、簡便に製造することが出来るようになる。多数本のカーボンナノチューブを分散させてTFETを製造する報告例としては非特許文献5などが挙げられる。

10

【0007】

カーボンナノチューブを多数本分散させて薄膜を形成させるためには、カーボンナノチューブの溶液や分散液を用いると容易に薄膜を形成させることが出来る。非特許文献6から9に記載されている報告では、カーボンナノチューブの薄膜を溶液、分散液から形成する方法が示されている。

20

【0008】

半導体層の材料としてカーボンナノチューブを使用し、カーボンナノチューブの薄膜をカーボンナノチューブの分散液を用いた工程で形成する。これにより、素子・デバイスの基板もガラスなどの硬い材料はもちろんのこと、樹脂やプラスチックを適用することで素子全体にフレキシブル性を持たせることが可能となり、フレキシブルTFETへの応用も期待できる。さらに、塗布プロセスを採用することができるため、塗布プロセス、印刷プロセスを適用した製造方法により、素子・デバイスの低コスト化を実現できる可能性を有している。

30

【0009】

ここで、代表的なカーボンナノチューブTFETの断面構造を図1に示す。このTFETは、基板11上に、ゲート電極(層)14及び絶縁体層16をこの順に有し、絶縁体層16上に、所定の間隔をあけて形成されたソース電極12及びドレイン電極13を有している。ソース電極12及びドレイン電極13の一部表面を含み、ソース電極12及びドレイン電極13間に露出する絶縁体層16上には、カーボンナノチューブ層15が形成されている。このような構成を有するTFETでは、カーボンナノチューブ層15がチャンネル領域を成しており、ゲート電極14に印加される電圧でソース電極12とドレイン電極13の間に流れる電流が制御されることによってオン/オフ動作する。

【0010】

【非特許文献1】S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker 著、ネイチャー(NATURE)、393号、49頁、1998年

40

【非特許文献2】R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, P. Avouris 著、アプライド フィジックス レターズ(Appl. Phys. Lett.)、73巻、17号、2447頁、1998年

【非特許文献3】S. J. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, P. Avouris 著、アプライド フィジックス レターズ(Appl. Phys. Lett.)、80巻、20号、3817頁、2002年

【非特許文献4】K. Xiao, Y. Liu, P. Hu, G. Yu, X. Wang, D. Zhu 著、アプライド フィジックス レターズ(Appl. Phys. Lett.)、83巻、1号、150頁、2003年

50

【非特許文献5】S. Kumar, G. B. Blanchet, M. S. Hybertsen, J. Y. Murthy, M. A. Alam著、アプライド フィジックス レターズ (Appl. Phys. Lett.)、89巻、143501頁、2006年

【非特許文献6】N. Saran, K. Parikh, D. Suh, E. Munoz, H. Kolla, S. K. Manohar著、ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、126巻、4462頁、2004年

【非特許文献7】Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, A. G. Rinzler著、サイエンス (SCIENCE)、305号、1273頁、2004年

10

【非特許文献8】M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson, R. H. Baughman著、サイエンス (SCIENCE)、309号、1215頁、2005年

【非特許文献9】Y. Zhou, L. Hu, G. Gruner著、アプライド フィジックス レターズ (Appl. Phys. Lett.)、88巻、123109頁、2006年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

20

前記カーボンナノチューブTF Tを製造しようとする場合、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極とドレイン電極、カーボンナノチューブチャネルの配置は自由に設定することが出来る。ゲート電極、ゲート絶縁膜をはじめに作製するボトムゲート構造や、ゲート電極、ゲート絶縁膜をあとに作製するトップゲート構造のどちらでもよい。また、ソース電極とドレイン電極を作製してからカーボンナノチューブチャネルを作製するボトムコンタクト構造でもカーボンナノチューブチャネルを作製してからソース電極とドレイン電極を作製するトップコンタクト構造のどちらでも良い。しかしながら特にカーボンナノチューブチャネルをカーボンナノチューブの溶液若しくは分散液から作製する場合、先に他の構造を作製してから塗布工程を行うことの出来るボトムゲート、かつボトムコンタクト構造を選択するのが好ましい。これにより、カーボンナノチューブTF Tを簡便に製造することが出来る。

30

【0012】

このとき、カーボンナノチューブ薄膜は、ソース電極あるいはドレイン電極の上に形成することになる。カーボンナノチューブは直径がナノメートルオーダー、長さがマイクロメートルオーダーの非常に細長い形状をしている。このため、ソース電極あるいはドレイン電極の上にカーボンナノチューブ薄膜を形成する場合、電極とカーボンナノチューブを密着させて積層することが非常に困難となる。TF Tや他の電子素子・デバイスの場合、異なる材料・薄膜を接合する場合の接触抵抗が非常に重要であり、2つの材料・薄膜が物理的・機械的にしっかりと接合されていないと接触抵抗が大きくなり、素子性能の低下、不安定の原因となる。また、特に基板にプラスチックのようなフレキシブルな材料を用いた場合、基板を曲げたり戻したりする際に、電極とカーボンナノチューブの接触の度合いが変化し、そのことが素子・デバイスの曲げに対する特性の低下を引き起こす原因となる。

40

【0013】

本発明は、上記に鑑み、電極の上に後からカーボンナノチューブ薄膜を形成するカーボンナノチューブ構造物あるいはカーボンナノチューブを半導体層として有するTF Tに関する。本発明により、カーボンナノチューブと電極とのあいだの接触抵抗が小さく、また、プラスチック基板などを用いたフレキシブルデバイスにおいて、曲げに対する素子特性のばらつきの小さなカーボンナノチューブTF Tを提供する。

【課題を解決するための手段】

50

【0014】

本発明のカーボンナノチューブ構造物は、金属薄膜とカーボンナノチューブ薄膜と有機導電性高分子薄膜を含み、該カーボンナノチューブ薄膜と該有機導電性高分子薄膜とが接しているカーボンナノチューブ構造物であって、前記カーボンナノチューブ構造物は、絶縁性材料上に前記金属薄膜とカーボンナノチューブ薄膜と有機導電性高分子薄膜とが形成されたものであり、絶縁性材料上に、前記金属薄膜、前記有機導電性高分子薄膜、前記カーボンナノチューブ薄膜の順に積層してなり、前記有機導電性高分子薄膜及びカーボンナノチューブ薄膜が、有機導電性高分子を含有する第1の塗布液を塗布し、該塗布液に含まれる溶媒若しくは分散媒が完全に除去される前に、カーボンナノチューブを含有する第2の塗布液を塗布して、第1及び第2の塗布液に含まれる溶媒若しくは分散媒を除去して成膜されたものであることを特徴とする。

10

【0015】

また、本発明の薄膜トランジスタは、互いに離間したソース/ドレイン電極と、チャンネルと、前記ソース/ドレイン電極と離間しかつゲート絶縁膜を介してチャンネルに接するゲート電極とを有する薄膜トランジスタにおいて、前記チャンネルと前記ソース/ドレイン電極とが重なる領域に、前記ソース/ドレイン電極を前記金属薄膜とした前記カーボンナノチューブ構造物を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明のカーボンナノチューブ構造物及びカーボンナノチューブTFETによると、電極とカーボンナノチューブ間の接触抵抗が小さく、曲げ特性が安定なカーボンナノチューブ構造物及びカーボンナノチューブTFETを提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】一般的なTFETの構成を示す断面図である。

【図2】電極表面に理想的に配置されたカーボンナノチューブの状態を示す断面図である。

【図3】電極表面に斜めに配置されたカーボンナノチューブの状態を示す断面図である。

【図4A】本発明のカーボンナノチューブ構造物の構造を示す断面図である。

【図4B】本発明のカーボンナノチューブ構造物の構造を示す断面図である。

30

【図5A】一般的なカーボンナノチューブ構造物を曲げたときの状態を示す断面図である。

【図5B】本発明のカーボンナノチューブ構造物を曲げたときの状態を示す断面図である。

【図6A】本発明のカーボンナノチューブTFETの構造を示す断面図である。

【図6B】本発明のカーボンナノチューブTFETの構造を示す断面図である。

【符号の説明】

【0018】

- 11 基板
- 12 ソース電極
- 13 ドレイン電極
- 14 ゲート電極
- 15 カーボンナノチューブ薄膜
- 16 絶縁体層
- 17 有機導電性高分子薄膜
- 18 カーボンナノチューブ
- 19 金属薄膜

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の構造を有するカ

50

ーボンナノチューブ構造物及びカーボンナノチューブTF Tを用いることによって、接触抵抗を下げる事が実現できることを見出した。さらにフレキシブルTF Tとして曲げに対する性能ばらつきを小さくできることを見出し、本発明に到った。

【0020】

上記目的を達成するために、本発明に係るカーボンナノチューブ構造物は金属薄膜とカーボンナノチューブ薄膜と有機導電性高分子薄膜からなることで、接触抵抗の小さなカーボンナノチューブ構造物を得ることができる。また、チャンネルとソース/ドレイン電極とが重なる領域に、該ソース/ドレイン電極を前記金属薄膜とした前記カーボンナノチューブ構造物を有するカーボンナノチューブTF Tは、曲げに対する特性変化が小さい。電極上にカーボンナノチューブ薄膜を形成する際の接触抵抗の増大は、カーボンナノチューブが細長いために、電極とカーボンナノチューブ薄膜との接触点の制御が困難なために引き起こる。

10

【0021】

図2のように電極の表面上にカーボンナノチューブが平行に接触すれば、電極とカーボンナノチューブとの接触点が多く電極とカーボンナノチューブとの間での電荷のやり取りを容易に行うことが出来る。しかし、図3のように電極の表面上にカーボンナノチューブが斜めに接触する場合、電極とカーボンナノチューブとの接触点はただ一つとなってしまう、電荷の受け渡しが不安定となり、結果として接触抵抗の増大を引き起こす。塗布プロセスでカーボンナノチューブ薄膜の形成を行う場合、電極表面上へのカーボンナノチューブの配列制御まで行うことは容易ではなく、電極表面とカーボンナノチューブの接触点制御が充分出来ていなかった。

20

【0022】

本発明では、図4A、Bのようにカーボンナノチューブ薄膜の上若しくは下に有機導電性高分子薄膜を形成することでカーボンナノチューブが効果的に電荷の受け渡しを行うことが可能となり、接触抵抗を低減させることができる。また、図5Aのように基板が曲がった際に接触点が少なくなる場合にも、柔軟性の大きな有機導電性高分子薄膜を用いることで図5Bのように接触抵抗を増大させることなく安定した素子特性を実現させることが出来る。

【0023】

本発明のカーボンナノチューブ構造物は、金属薄膜、カーボンナノチューブ薄膜、有機導電性高分子薄膜を含み、該カーボンナノチューブ薄膜と該有機導電性高分子薄膜とが接してしていれば、金属電極とカーボンナノチューブ薄膜との間の接触抵抗を下げる事が出来る。積層順序は、金属薄膜、カーボンナノチューブ薄膜、有機導電性高分子薄膜の順に積層していても金属薄膜、有機導電性高分子薄膜、カーボンナノチューブ薄膜の順に積層していてもよい。また、前記金属薄膜、カーボンナノチューブ薄膜、有機導電性高分子薄膜は、絶縁性材料上に形成されたものであってもよい。

30

【0024】

金属薄膜、カーボンナノチューブ薄膜、有機導電性高分子薄膜の順に積層する場合、カーボンナノチューブは図4Bの様に有機導電性高分子薄膜で覆われてしまうため、十分な電荷受け渡し部位を保持することが出来る。また、金属薄膜、有機導電性高分子薄膜、カーボンナノチューブ薄膜の順に積層する場合、有機導電性高分子薄膜は電極表面に比べて空間が多く、細長いカーボンナノチューブは図4Aの様にある程度有機導電性高分子薄膜内にもぐりこむ。このため、こちらの場合でも十分な電荷受け渡し部位を有することが出来る。

40

【0025】

有機導電性高分子薄膜は該当する有機導電性高分子を含有する塗布液を塗布し、該塗布液を乾燥除去することによって成膜することが出来る。また、カーボンナノチューブ薄膜は種々の方法で形成することが可能であるが、カーボンナノチューブを含有する塗布液を塗布し、該塗布液を乾燥除去することによって成膜することができる。

【0026】

50

前記塗布液において、有機導電性高分子あるいはカーボンナノチューブを溶解若しくは分散する溶媒としては、水や一般的な有機溶剤を使用することができる。一般的な有機溶剤としてはメタノールなどのアルコール系溶剤、クロロホルムなどのハロゲン系溶剤、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、トルエンなどの芳香族系溶剤などが挙げられる。しかし、有機導電性高分子あるいはカーボンナノチューブの溶液・分散液を形成することが出来ればどんな溶媒を使用してもよく、溶媒の種類に限定されない。

【0027】

有機導電性高分子あるいはカーボンナノチューブの塗布液を塗布する方法もキャスト法、活版印刷法、スクリーン印刷法などの有版印刷法、ディスペンサやインクジェット装置を用いる無版印刷法でも適用可能であり、塗布方法には限定されない。

10

【0028】

カーボンナノチューブ構造物が、金属薄膜、有機導電性高分子を含有する第1の塗布液から成膜された有機導電性高分子薄膜、カーボンナノチューブを含有する第2の塗布液から成膜されたカーボンナノチューブ薄膜の順に積層して形成される場合、有機導電性高分子を含有する第1の塗布液を塗布した後、第1の塗布液が完全に乾燥除去する前にカーボンナノチューブを含有する第2の塗布液を塗布し、第1及び第2の塗布液を乾燥除去することによって成膜することによって、カーボンナノチューブ周囲の有機導電性高分子の被覆率が向上し、特性を安定させることが出来る。

【0029】

有機導電性高分子薄膜を構成する有機導電性高分子材料は、ある程度の導電率を有する高分子材料であれば適用可能であるが、より導電率の大きなポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリチオフェンを主鎖とする高分子材料を使用するのが好ましい。

20

【0030】

また、有機導電性高分子薄膜中に分子性ドナー及びイオン性ドナーから選択される1種以上のドナー、又は、分子性アクセプター及びイオン性アクセプターから選択される1種以上のアクセプターを、ドーパントとして含有することによってより導電性の向上を図ることが出来る。分子性ドナー、イオン性ドナー、分子性アクセプター、イオン性アクセプターとしては、ヨウ素、テトラチアフルバレン、テトラシアノキノジメタン等の分子の他、スルホン酸ナトリウム系化合物のようなイオン性材料を用いることができる。

【0031】

さらに、互いに離間したソース/ドレイン電極と、チャンネルと、前記ソース/ドレイン電極と離間しかつゲート絶縁膜を介して前記チャンネルに接するゲート電極と、を有するTFETにおいて、前記チャンネルと前記ソース/ドレイン電極とが重なる領域に、前記ソース/ドレイン電極を前記金属薄膜とした前記カーボンナノチューブ構造物を有することにより、電気特性の優れたカーボンナノチューブTFETを得ることができる。一般的なカーボンナノチューブTFETの構造は前述のように図1のような構造を有している。本発明のカーボンナノチューブTFETは上述のカーボンナノチューブ構造物を適用することにより、図6A、Bに示すソース/ドレイン電極は、上部又は下部に有機導電性高分子薄膜を積層する構造を有する。ソース/ドレイン電極を前記金属薄膜とした接触抵抗の小さなカーボンナノチューブ構造物を適用することによって、電気特性の優れたカーボンナノチューブTFETを得ることができる。このとき、前記チャンネルの材料は、半導体特性を有するカーボンナノチューブを含むことができる。また、前記チャンネルの材料は、前記カーボンナノチューブ構造物中のカーボンナノチューブ薄膜を構成することができる。

30

40

【0032】

このカーボンナノチューブTFETにおいて、電極部のカーボンナノチューブとチャンネル部のカーボンナノチューブは同一の塗布液から同一工程で形成すると簡便に本発明のカーボンナノチューブTFETを得ることができる。有機導電性高分子薄膜はカーボンナノチューブ薄膜とは別の工程で形成されるため、チャンネル部に有機導電性高分子薄膜を有することなくカーボンナノチューブTFETを得ることができる。

【0033】

50

本発明のカーボンナノチューブTF Tは、前記カーボンナノチューブ構造物部分について、ソース/ドレイン電極、有機導電性高分子薄膜、カーボンナノチューブ薄膜の順に成膜しても、ソース/ドレイン電極、カーボンナノチューブ薄膜、有機導電性高分子薄膜の順に成膜してもよい。これは、上述のカーボンナノチューブ構造物の場合と同様である。また、ソース/ドレイン電極、有機導電性高分子薄膜、カーボンナノチューブ薄膜の順に成膜する場合、有機導電性高分子を含有する第1の塗布液を塗布した後、第1の塗布液が完全に乾燥除去する前にカーボンナノチューブを含有する第2の塗布液を塗布し、第1及び第2の塗布液を乾燥除去することによって成膜することによって、さらに特性を安定させることが出来るのも上述のカーボンナノチューブ構造物の場合と同様である。

【0034】

10

本発明のカーボンナノチューブTF Tの基板としては、可撓性の絶縁性基板を用いることができる。可撓性の絶縁性基板としては、例えば、プラスチックフィルムを用いることができる。基板にプラスチックフィルムを用いる場合にも、カーボンナノチューブ構造物の場合と同様に有機導電性高分子薄膜がカーボンナノチューブを被覆する。このため、曲げに対して安定した特性を保有するカーボンナノチューブTF Tを得ることができる。

【0035】

本発明のカーボンナノチューブTF Tに用いられる有機導電性高分子薄膜の材料はカーボンナノチューブ構造物と同様の材料が適用できる。また、本発明のカーボンナノチューブTF Tは電極とチャネルであるカーボンナノチューブ間の抵抗・電気特性を安定化させることのできる構造であり、その他の構成部位の作製プロセスを限定するものでない。したがって、一般的な薄膜製造方法である、真空蒸着法、スパッタリング法、塗布法などで製造することが可能である。

20

【0036】

以下、図面等を参照し、本発明に係る実施形態の一例を示し、本発明を更に詳細に説明する。図4A、Bは本発明に係る実施形態のカーボンナノチューブ構造物の構成の一例を示す断面図であり、図6A、Bは、本発明に係る実施形態のカーボンナノチューブTF Tの構成の一例を示す断面図である。

【0037】

本発明の実施形態のカーボンナノチューブ構造物は、図4A、Bに示すように、金属薄膜19、有機導電性高分子薄膜17、カーボンナノチューブ18を有する。金属薄膜19とカーボンナノチューブ18がどのような配置になっていても有機導電性高分子薄膜17である程度被覆されるので安定した接触特性を示すことが出来る。

30

【0038】

また、本発明の実施形態のカーボンナノチューブTF Tは図6A、Bに示すように、1対のソース電極12とドレイン電極13を有する。ソース電極12、ドレイン電極13とカーボンナノチューブ薄膜15との接触部位に関し、カーボンナノチューブ薄膜15の上部又は下部に有機導電性高分子薄膜17を有している。上記カーボンナノチューブ構造物と同様に、カーボンナノチューブ薄膜15が有機導電性高分子薄膜17である程度被覆されるため、安定した優れた特性のTF Tが得られる。

【0039】

40

基板11として用いることが可能な材料としては、ガラス、シリコン等の無機材料やアクリル系樹脂のようなプラスチック材料などその上に形成されるTF Tを保持できる材料であれば特に限定はされない。また、基板以外の構成要素によりTF Tの構造を十分に支持し得る場合には、使用しないことも可能である。

【0040】

ソース電極12、ドレイン電極13、ゲート電極14及び金属薄膜19にそれぞれ用いることが可能な材料としては、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NESA)、金、銀、白金、銅、インジウム、アルミニウム、マグネシウム、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム-スカンジウム-リチウム合金、マグネシウム-銀合金等の金属や合金の他、導電性ポリ

50

マーなどの有機材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0041】

カーボンナノチューブ層15はカーボンナノチューブから形成されるが、カーボンナノチューブを含有した混合物を使用することも出来、混合物が半導体特性を示せば特に限定されない。本発明に用いるカーボンナノチューブとしては、単層カーボンナノチューブ(SWNT)、二層カーボンナノチューブ(DWNT)、多層カーボンナノチューブ(MWNT)が挙げられ、特に半導体特性を示すSWNT、DWNTを用いるのが好ましい。しかし、これに限定されるものではない。

【0042】

カーボンナノチューブの長さについては、4nm程度の長さから10 μ m程度の長さまで種々存在し、長さで半導体特性が規定されるものではない。しかし、塗布液の安定性・取り扱いの簡便さから50nmから2 μ m程度の長さのカーボンナノチューブを用いるのが好ましい。

【0043】

カーボンナノチューブの太さについては、0.4nm程度の太さから4nm程度の太さのカーボンナノチューブが存在し、どの太さのカーボンナノチューブを用いても目的とする素子を得ることができる。しかし、カーボンナノチューブの化学的安定性、機械的安定性から0.5nmから2nmの太さのカーボンナノチューブを用いるのが好ましい。

【0044】

ゲート絶縁膜16に用いることが可能な材料としては、二酸化ケイ素膜、窒化珪素膜のような無機化合物のほか、アクリル樹脂、ポリイミドのような有機絶縁性材料を使用することが出来るが、電気絶縁性を有していれば用いることができ、特に限定されない。

【0045】

有機導電性高分子薄膜17に用いることが可能な材料としては、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリチオフェンを主鎖とする高分子材料などが挙げられるが、通常の状態では導電性を有する高分子であれば特に限定されない。有機導電性高分子薄膜17中に用いることの出来る分子性ドナー、イオン性ドナー、分子性アクセプター、イオン性アクセプターとしては、前記と同様に、ヨウ素、テトラチアフルバレン、テトラシアノキノジメタン等の分子の他、スルホン酸ナトリウム系化合物のようなイオン性材料を用いることができる。

【0046】

ソース電極12、ドレイン電極13、ゲート電極14及び金属薄膜19の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタ法、エッチング法、リフトオフ等通常の電極形成プロセスを利用でき、特に限定されない。また、導電性ポリマーのような有機材料や、銀ペーストや金属粒子を含んだ分散液、金属の有機化合物を電極として使用する場、スピンコート法、ディップ法、ディスペンサ法、インクジェット法等の溶液プロセスも利用でき、特に限定されない。

【0047】

カーボンナノチューブ薄膜層15の形成方法としては、スピンコート法、ディップ法、ディスペンサ法、インクジェット法等の溶液プロセスのほかCVDのような直接成長法も利用することができる。

【0048】

ゲート絶縁膜16の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法等のドライプロセスの他、スピンコート法、ディップ法、ディスペンサ法、インクジェット法等の溶液プロセスも利用することができ、特に限定されない。

【0049】

有機導電性高分子薄膜17の形成方法としてはスピンコート法、ディップ法、ディスペンサ法、インクジェット法等の溶液プロセスのほか、CVD法、真空蒸着法なども利用することが出来る。

【0050】

10

20

30

40

50

本発明のカーボンナノチューブ構造物、カーボンナノチューブTFTにおけるカーボンナノチューブ薄膜15の膜厚は、特に制限されることはない。カーボンナノチューブ薄膜は含有するカーボンナノチューブ同士が接触するネットワークが形成されれば単層膜でも用いることができ、この場合カーボンナノチューブ薄膜の膜厚は1 μ m~2 μ m程度である。しかし、厚すぎると素子を通る電流の制御が困難となるので、1 μ mの膜厚が好ましい。

【0051】

有機導電性高分子薄膜17の膜厚は特に限定されないが、コスト、製造プロセスの簡便さから10nmから500nmの範囲が好ましい。

【実施例】

【0052】

以下、実施例をもとに本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

【0053】

[実施例1]

本実施例では、実施形態例で説明した図4Aのカーボンナノチューブ構造物を以下の手順で作製した。まず、ガラス基板上にクロムを真空蒸着法により幅2mmの短冊状に100nmの膜厚で成膜して金属薄膜19とした。次いで、この金属薄膜19の直上に、ヨウ素をドーパントとしたポリチオフェン(アルドリッチ社製)のキシレン溶液を、ディスペンサ装置を用いて100nmの膜厚に成膜し、これを有機導電性高分子薄膜17とした。更に、ポリチオフェン薄膜の溶媒が乾燥し切る前に、カーボンナノチューブ(アルドリッチ社製)のジメチルホルムアミド分散液を用いてカーボンナノチューブ薄膜を製膜しカーボンナノチューブ構造物101を得た。カーボンナノチューブ薄膜はディスペンサ装置を使用し、金属薄膜19の短冊と直行する幅1mm長さ20mmの形状で形成した。

【0054】

カーボンナノチューブ構造物101とは別に、有機導電性高分子薄膜17を設けない以外は上記と同様にカーボンナノチューブ構造物を作製し、カーボンナノチューブ構造物201を得た。

【0055】

金属薄膜であるクロム短冊の端部とカーボンナノチューブ短冊の端部にプローブをあて、クロム短冊とカーボンナノチューブ短冊の交点を流れる電流を測定した。カーボンナノチューブ構造物201の流れる電流を1としたとき、カーボンナノチューブ構造物101の流れる電流を前記201の電流値との比として評価したところ、カーボンナノチューブ構造物101の電流は38であり、流れる電流値の向上が見られた。結果を表1に示す。

【0056】

[実施例2~5]

有機導電性高分子薄膜材料として表1に示した化合物を用いた以外は実施例1と全く同様にカーボンナノチューブ構造物を作製し、カーボンナノチューブ構造物102~105を得た。作製したカーボンナノチューブ構造物102~105について、実施例1と同様にカーボンナノチューブ構造物201との比を評価したところ、それぞれ表1に示す結果となり電流値の向上が見られた。なお、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレンには、ポリアニリン(アルドリッチ社製)、ポリピロール(アルドリッチ社製)、ポリアセチレン(H. Shirakawaら著、ジャーナル オブ ケミカル ソサイエティ ケミカルコミュニケーションズ(J. Chem. Soc. Chem. Commun.)、578頁、1977年に記載の方法で合成)を用いた。

【0057】

10

20

30

40

【表 1】

実施例	有機導電性高分子薄膜材料 ／ドーパント	カーボンナノチューブ 構造物	201との 電流値の比
1	ポリチオフェン／ヨウ素	101	38
2	ポリアニリン ／パラトルエンスルホン酸ナトリウム	102	24
3	ポリピロール／ヨウ素	103	18
4	ポリピロール ／パラトルエンスルホン酸ナトリウム	104	30
5	ポリアセチレン ／パラトルエンスルホン酸ナトリウム	105	11

10

【0058】

[実施例 6]

本実施例では、実施形態例で説明した図 4 B のカーボンナノチューブ構造物を以下の手順で作製した。まず、プラスチック基板であるポリエチレンナフタレート基板上に金を真空蒸着法により幅 2 mm の短冊状に 100 nm の膜厚で成膜して金属薄膜 19 とした。次いで、カーボンナノチューブ（アルドリッチ社製）のジメチルホルムアミド分散液を用いてカーボンナノチューブ薄膜を製膜した。カーボンナノチューブ薄膜はディスペンサ装置を使用し、金属薄膜 19 の短冊と直行する幅 1 mm 長さ 20 mm の形状で形成した。更にこの金属薄膜 19 とカーボンナノチューブの交点の直上に、ヨウ素をドーパントとしたポリチオフェン（アルドリッチ社製）のキシレン溶液を、ディスペンサ装置を用いて 100 nm の膜厚に成膜し、カーボンナノチューブ構造物 106 を得た。

20

【0059】

カーボンナノチューブ構造物 106 とは別に、有機導電性高分子薄膜 17 を設けない以外は上記と同様にカーボンナノチューブ構造物を作製し、カーボンナノチューブ構造物 202 を得た。

【0060】

金属薄膜である金短冊の端部とカーボンナノチューブ短冊の端部にプローブをあて、金短冊とカーボンナノチューブ短冊の交点を流れる電流を測定した。カーボンナノチューブ構造物 202 の流れる電流を 1 としたとき、カーボンナノチューブ構造物 106 の流れる電流を 202 の電流値との比として評価したところ、カーボンナノチューブ構造物 106 の電流は 84 であり、流れる電流値の向上が見られた。

30

【0061】

[実施例 7 ~ 10]

有機導電性高分子薄膜材料として表 2 に示した化合物を用いた以外は実施例 6 と全く同様にカーボンナノチューブ構造物を作製し、カーボンナノチューブ構造物 107 ~ 110 を得た。作製したカーボンナノチューブ構造物 107 ~ 110 について、実施例 6 と同様にカーボンナノチューブ構造物 202 との比を評価したところ、それぞれ表 2 に示す結果となり電流値の向上が見られた。なお、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレンには、ポリアニリン（アルドリッチ社製）、ポリピロール（アルドリッチ社製）、ポリアセチレン（H. Shirakawa 著、ジャーナル オブ ケミカル ソサイエティ ケミカルコミュニケーションズ（J. Chem. Soc. Chem. Commun.）、578 頁、1977 年に記載の方法で合成）を用いた。

40

【0062】

【表 2】

実施例	有機導電性高分子薄膜材料 ／ドーパント	カーボンナノチューブ 構造物	202との 電流値の比
6	ポリチオフェン／ヨウ素	106	84
7	ポリアニリン ／パラトルエンスルホン酸ナトリウム	107	102
8	ポリピロール／ヨウ素	108	56
9	ポリピロール ／パラトルエンスルホン酸ナトリウム	109	78
10	ポリアセチレン ／パラトルエンスルホン酸ナトリウム	110	64

10

【0063】

[比較例 1]

カーボンナノチューブ構造物 202 を直径 2 cm の円柱に巻きつけ、巻きつける前の電流値と巻きつけた後の電流値を測定したところ、巻きつけた後の電流値は巻きつける前の電流値の 0.75 であった。

【0064】

[実施例 11]

カーボンナノチューブ構造物 106 を比較例 1 と同様の試験を実施したところ、円柱に巻きつけた後の電流値は巻きつける前の電流値の 0.97 であり、比較例 1 よりも変化量が小さかった。

20

【0065】

[実施例 12]

本実施例では、実施形態例で説明した図 6 A のカーボンナノチューブ T F T を以下の手順で作製した。まず、ガラス基板 11 上にクロムを真空蒸着法により 10 nm、金を真空蒸着法により 90 nm 製膜しゲート電極 14 とした。ゲート電極 14 の上に、二酸化ケイ素膜をスパッタリング法によって 200 nm の膜厚に成膜し、これを絶縁体層 16 とした。絶縁体層 16 の上にクロムを真空蒸着法により 10 nm、金を真空蒸着法により 90 nm 製膜しソース電極 12、ドレイン電極 13 を形成した。ソース電極 12、ドレイン電極 13 はメタルシャドウマスクを使って製膜し、2 電極間は 300 μm の間隔になるように配置した。ソース電極 12 及びドレイン電極 13 の直上に、ヨウ素をドーパントとしたポリチオフェン（アルドリッチ社製）のキシレン溶液を、ディスペンサ装置を用いて 100 nm の膜厚に成膜し、これを有機導電性高分子薄膜 17 とした。更に、ポリチオフェン薄膜の溶媒が乾燥し切る前に、カーボンナノチューブ（アルドリッチ社製）のジメチルホルムアミド分散液を用いてカーボンナノチューブ薄膜 15 を製膜しカーボンナノチューブ T F T 301 を得た。カーボンナノチューブ薄膜 15 はディスペンサ装置を使用し、ソース・ドレイン電極の上、及び間にチャネル幅 2 mm になるように形成した。

30

【0066】

カーボンナノチューブ T F T 301 とは別に有機導電性高分子薄膜 17 を設けない以外は上記と同様にカーボンナノチューブ T F T を作製し、カーボンナノチューブ T F T 401 を得た。

40

【0067】

ソース・ドレイン間の電圧に 10 V 印加し、ゲート電圧に -2 V 印加した際のソース・ドレイン間の電流値を測定した。カーボンナノチューブ T F T 401 の電流値を 1 としたとき、カーボンナノチューブ T F T 301 の電流値を 401 の電流値との比として評価したところ、カーボンナノチューブ T F T 301 の電流は 52 であり、素子特性の向上が見られた。

50

【 0 0 6 8 】

[実施例 1 3 ~ 1 6]

有機導電性高分子薄膜材料として表 3 に示した化合物を用いた以外は実施例 1 2 と全く同様にカーボンナノチューブ T F T を作製し、カーボンナノチューブ T F T 3 0 2 ~ 3 0 5 を得た。作製したカーボンナノチューブ T F T 3 0 2 ~ 3 0 5 について、実施例 1 2 と同様にカーボンナノチューブ T F T 4 0 1 との比を評価したところ、それぞれ表 3 に示す結果となり素子特性の向上が見られた。なお、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレンには、ポリアニリン（アルドリッチ社製）、ポリピロール（アルドリッチ社製）、ポリアセチレン（H. Shirakawa 著、ジャーナル オブ ケミカル ソサイエティ ケミカルコミュニケーションズ（J. Chem. Soc. Chem. Commun. ）、5 7 8 頁、1 9 7 7 年に記載の方法で合成）を用いた。

10

【 0 0 6 9 】

【表 3】

実施例	有機導電性高分子薄膜材料 ／ドーパント	カーボンナノチューブ 構造物	401との 電流値の比
12	ポリチオフェン／ヨウ素	301	52
13	ポリアニリン ／パラトルエンスルホン酸ナトリウム	302	36
14	ポリピロール／ヨウ素	303	41
15	ポリピロール ／パラトルエンスルホン酸ナトリウム	304	26
16	ポリアセチレン ／パラトルエンスルホン酸ナトリウム	305	34

20

【 0 0 7 0 】

[実施例 1 7]

本実施例では、実施形態例で説明した図 6 B のカーボンナノチューブ T F T を以下の手順で作製した。まず、プラスチック材料であるポリエチレンナフタレート基板 1 1 上に金を真空蒸着法により 1 0 0 n m 製膜しゲート電極 1 4 とした。ゲート電極 1 4 の上に、二酸化ケイ素膜をスパッタリング法によって 2 0 0 n m の膜厚に成膜し、これを絶縁体層 1 6 とした。絶縁体層 1 6 の上にクロムを真空蒸着法により 1 0 n m、金を真空蒸着法により 9 0 n m 製膜しソース電極 1 2、ドレイン電極 1 3 を形成した。ソース電極 1 2、ドレイン電極 1 3 はメタルシャドウマスクを使って製膜し、2 電極間は 3 0 0 μ m の間隔になるように配置した。続いて、カーボンナノチューブ（アルドリッチ社製）のジメチルホルムアミド分散液を用いてカーボンナノチューブ薄膜 1 5 を製膜しカーボンナノチューブチャンネルを形成した。カーボンナノチューブ薄膜 1 5 はディスペンサ装置を使用し、ソース・ドレイン電極の上及び間にチャンネル幅 2 m m になるように形成した。さらに、カーボンナノチューブチャンネルとソース・ドレイン電極との交点の直上にヨウ素をドーパントとしたポリチオフェン（アルドリッチ社製）のキシレン溶液をディスペンサ装置を用いて有機導電性高分子薄膜 1 7 を 1 0 0 n m の膜厚に成膜した。これにより、カーボンナノチューブ T F T 3 0 6 を得た。

30

40

【 0 0 7 1 】

カーボンナノチューブ T F T 3 0 6 とは別に有機導電性高分子薄膜 1 7 を設けない以外は上記と同様にカーボンナノチューブ T F T を作製し、カーボンナノチューブ T F T 4 0 2 を得た。

【 0 0 7 2 】

ソース・ドレイン間の電圧に 1 0 V 印加し、ゲート電圧に - 2 V 印加した際のソース・ドレイン間の電流値を測定した。カーボンナノチューブ T F T 4 0 2 の電流値を 1 とした

50

とき、カーボンナノチューブTF T 3 0 6の電流値を4 0 2の電流値との比として評価したところ、カーボンナノチューブTF T 3 0 6の電流は1 8 9であり、素子特性の向上が見られた。

【 0 0 7 3 】

[実施例 1 8 ~ 2 1]

有機導電性高分子薄膜材料として表 4 に示した化合物を用いた以外は実施例 1 7 と全く同様にカーボンナノチューブTF T を作製し、カーボンナノチューブTF T 3 0 7 ~ 3 1 0 を得た。作製したカーボンナノチューブTF T 3 0 7 ~ 3 1 0 について、実施例 1 7 と同様にカーボンナノチューブTF T 4 0 2 との比を評価したところ、それぞれ表 4 に示す結果となり電流値の向上が見られた。なお、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレンには、ポリアニリン（アルドリッチ社製）、ポリピロール（アルドリッチ社製）、ポリアセチレン（H. Shirakawaら著、ジャーナル オブ ケミカル ソサイエティ ケミカルコミュニケーションズ（J. Chem. Soc. Chem. Commun.）、5 7 8 頁、1 9 7 7 年に記載の方法で合成）を用いた。

【 0 0 7 4 】

【表 4】

実施例	有機導電性高分子薄膜材料 ／ドーパント	カーボンナノチューブ 構造物	402との 電流値の比
17	ポリチオフェン／ヨウ素	306	189
18	ポリアニリン ／パラトルエンスルホン酸ナトリウム	307	215
19	ポリピロール／ヨウ素	308	97
20	ポリピロール ／パラトルエンスルホン酸ナトリウム	309	143
21	ポリアセチレン ／パラトルエンスルホン酸ナトリウム	310	78

【 0 0 7 5 】

[比較例 2]

カーボンナノチューブTF T 4 0 2 を直径 2 c m の円柱に巻きつけ、まきつける前の電流値とまきつけた後でソース・ドレイン間の電圧に 1 0 V 印加し、ゲート電圧に - 2 V 印加した際のソース・ドレイン間の電流値を測定した。巻きつけた後の電流値は巻きつける前の電流値の 0 . 4 2 であった。

【 0 0 7 6 】

[実施例 2 2]

カーボンナノチューブTF T 3 0 6 を比較例 2 と同様の試験を実施したところ、円柱に巻きつけた後の電流値は巻きつける前の電流値の 0 . 8 8 であり、比較例 2 よりも変化量が小さかった。

【 0 0 7 7 】

以上、本発明をその好適な実施形態例に基づいて説明したが、本発明に係る薄膜トランジスタは、上記実施形態例の構成にのみ限定されるものではない。

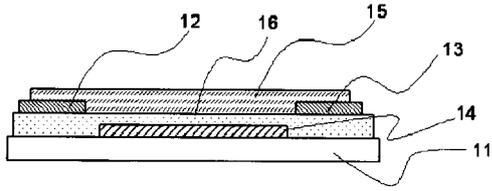
【 0 0 7 8 】

この出願は、2 0 0 7 年 9 月 7 日に出願された日本出願特願 2 0 0 7 - 2 3 2 6 0 3 を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

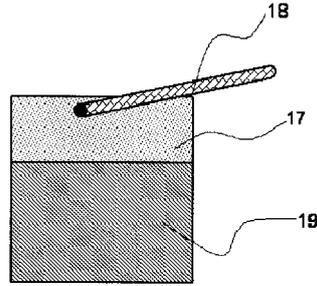
【 0 0 7 9 】

以上、実施形態（及び実施例）を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態（及び実施例）に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明のスコープ内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

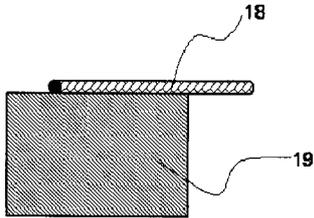
【図 1】



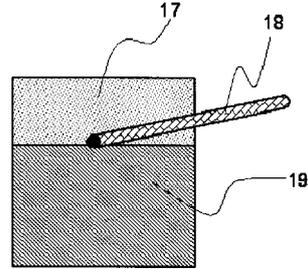
【図 4 A】



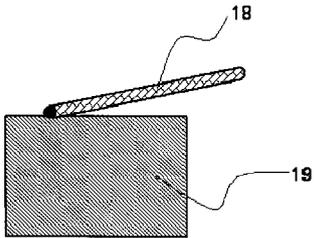
【図 2】



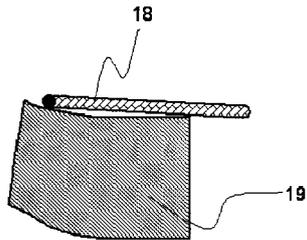
【図 4 B】



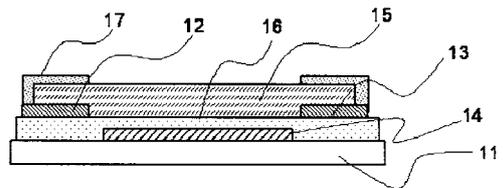
【図 3】



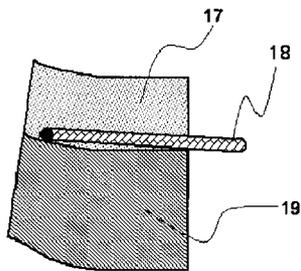
【図 5 A】



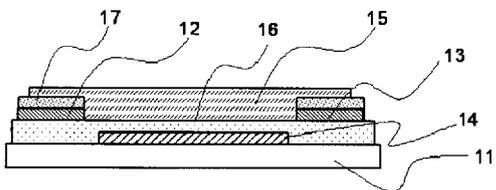
【図 6 B】



【図 5 B】



【図 6 A】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>H 0 1 L 51/30 (2006.01)</i>		H 0 1 L 29/78	6 2 6 C	
<i>H 0 1 L 51/40 (2006.01)</i>		H 0 1 L 29/78	6 1 6 K	
		H 0 1 L 21/28	3 0 1 B	
		H 0 1 L 21/28	3 0 1 Z	
		H 0 1 L 29/28	1 0 0 A	
		H 0 1 L 29/28	2 5 0 E	
		H 0 1 L 29/28	3 7 0	

(72)発明者 沼田 秀昭
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

審査官 大橋 達也

(56)参考文献 特開2006-303507(JP,A)
国際公開第2005/122233(WO,A1)
特表2004-527131(JP,A)
国際公開第2006/120414(WO,A1)
国際公開第2007/097165(WO,A1)
国際公開第2007/094361(WO,A1)
国際公開第2006/025353(WO,A1)
特開2006-351613(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 2 9 / 7 8 6
H 0 1 L 2 1 / 2 8
H 0 1 L 2 1 / 3 3 6
H 0 1 L 2 9 / 0 6
H 0 1 L 5 1 / 0 5
H 0 1 L 5 1 / 3 0
H 0 1 L 5 1 / 4 0