



2022年1月25日

報道関係者各位

慶應義塾大学

レーザーを使ってグラフェン量子ドット構造を描くように生成 ー環境に優しいオプトエレクトロニクスデバイスの新しい作製技術ー

慶應義塾大学大学院理工学研究科の林秀一郎（博士2年）、常光兼人（修士2年）、寺川光洋准教授は、レーザーパルスを通明高分子材料に集光照射することで、蛍光性を示すグラフェン量子ドット（Graphene Quantum Dots: GQDs）（※1）が生成されることを明らかにしました。

量子ドットは量子閉じ込め効果（※2）により蛍光を示すナノサイズの粒子であり、発光ダイオード、バイオマーカー、偽造防止タグ、等、様々な用途への利用が期待されています。中でもGQDsは環境に優しく、持続可能社会に適合する粒子として近年注目を集めています。今回、集光した超短パルスレーザーを高分子材料に照射して走査することで、レーザービームの軌跡に沿って描くようにGQDsを生成できることを明らかにしました。本手法は多光子相互作用（※3）によるものであり、材料表面だけでなく材料の内部にも三次元的に蛍光性GQDsをパターンニングすることも可能です。今後、光学デバイスやフレキシブル・エレクトロニクス・デバイスへの応用が期待できます。

本研究成果は、2021年12月28日（現地時間）に『Nano Letters』に掲載されました。

1. 本研究のポイント

- ・伸張性の高分子材料にレーザーを照射することで蛍光性のグラフェン量子ドット構造を描画
- ・レーザーパラメータを変化させることで、目視では一様な黒色の炭化構造であっても、その一部のみグラフェン量子ドットを生成することが可能
- ・三次元加工が可能であるため、材料内部にグラフェン量子ドット構造を作製可能

2. 研究背景

量子ドットは量子閉じ込め効果により蛍光を示すナノサイズの粒子であり、発光ダイオード、バイオマーカー、電子ディスプレイ、偽造防止タグ、等、様々な用途への利用が期待されています。一方、広く知られている無機量子ドットは高価かつ毒性を示す可能性があり、近年ではその代替材料として環境に優しいグラフェン量子ドット（GQDs）が注目を集めています。一般にGQDsはグラファイトのような黒鉛質炭素を分解することで生成されますが、多量の生成が可能であるものの、生成には複数の工程が必要です。また、デバイスとして用いる際には生成したGQDsを任意の場所に細密に配置する技術も必要であり、これまでに基盤表面に二次元的に配置する技術の開発が進められてきました。

これまでに本研究グループは、2010年半ばから研究報告例が急増しているレーザーを用いた高分子材料の炭化と黒鉛化（レーザー誘起グラフェン, Laser-induced graphene: LIG）の技術に超短パルスレーザーを導入し、従来は高導電性のLIG生成が難しいとされてきた伸張性のポリジメチルシロキサン（PDMS）を前駆体として導電性構造が作製できることを示しました[Ref.1,2]。さらに、植物



由来のセルロースナノファイバーを前駆体として最高水準の導電性が得られることを実証し、再生可能資源をオプトエレクトロニクスデバイスに使用できる可能性を示しました[Ref.3]。

3. 研究内容・成果

本研究では、本研究グループが開発を進めている超短パルスレーザーによる LIG (Ultrashort pulsed LIG, UP-LIG) を展開し、透明高分子材料である PDMS の表面へ集光した超短パルスレーザーを照射して走査することで、レーザービームの軌跡に沿って描くように蛍光性 GQDs を生成できることを明らかにしました (図 1)。透過型電子顕微鏡を用いて生成物の観察を行った結果、ナノスケールの黒鉛質炭素結晶が観察され、蛍光特性を示す黒色構造は GQDs により構成されていることを確認しました。GQDs の生成は構造作製時に用いるレーザーパラメータに依存するため、レーザーパラメータを変化させることで黒色構造の蛍光強度を調整することが可能です。このため、可視的には黒色ですが紫外光を照射して励起した際には GQDs 生成場所のみ蛍光を示す QR コードを作製することも可能であり、偽造防止コード作製の概念実証を示しました。更に、本手法は多光子相互作用を活用したものであり、材料表面だけでなく材料の内部にも三次元的に蛍光性 GQDs をパターンニングすることも可能です。本研究では GQDs の三次元的なパターンニングを世界で初めて実証しました。

(図 2)

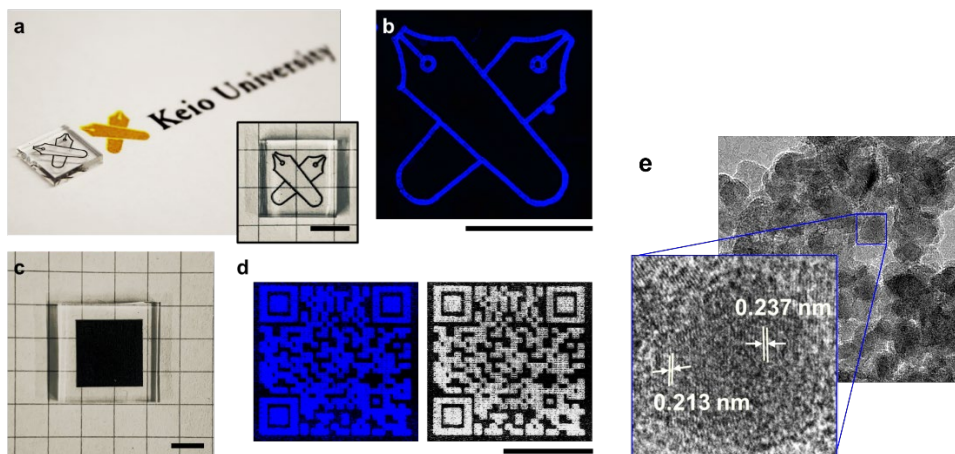


図 1 GQDs のレーザー直接描画。(a,c) 光学写真、(b,d) 蛍光顕微鏡像 (励起波長 360 nm) (スケールバーは 5 mm)、(e) GQDs の電子顕微鏡画像

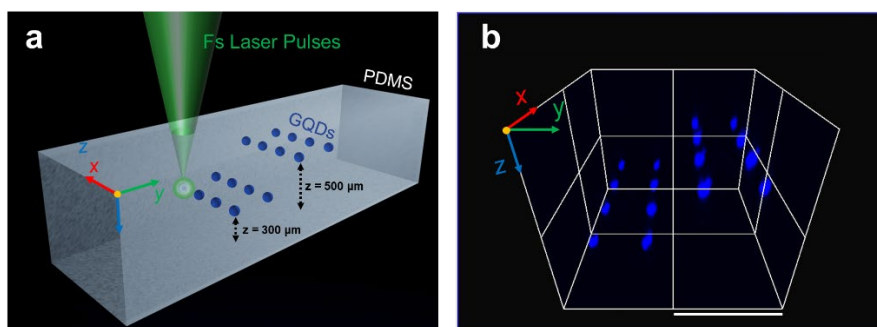


図 2 透明材料内部における GQDs の生成。(a) レーザー照射 (イラスト)、(b) 多光子顕微鏡を用いて取得した三次元蛍光画像。(スケールバーは 250 μm)

4. 今後の展開

今回の研究で、伸張性のある透明高分子材料の表面および内部に蛍光を示す GQDs が直接描画可能であることを実験実証しました。GQDs 生成とパターンニングを同時に行うことが可能となり、オプトエレクトロニクスデバイスへの応用が期待されます。また、レーザーパルス照射による GQDs の生成過程が明らかになれば、生成 GQDs の粒径ならびに官能基の種類を変えることで蛍光波長を変化できると考えています。

<参考文献>

1. S. Hayashi, F. Morosawa, M. Terakawa, “Synthesis of silicon carbide nanocrystals and multilayer graphitic carbon by femtosecond laser irradiation of polydimethylsiloxane,” *Nanoscale Advances* 2, 1886 (2020).
2. S. Hayashi, F. Morosawa, M. Terakawa, “Laser direct writing of highly crystalline graphene on PDMS for fingertip-sized piezoelectric sensors,” *Advanced Engineering Materials*, 23, 2100457 (2021).
3. F. Morosawa, S. Hayashi, M. Terakawa, “Femtosecond-laser-induced graphitization of transparent cellulose nanofiber films,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 9, 2955 (2021).

<原論文情報>

研究論文名: “Laser direct writing of graphene quantum dots inside a transparent polymer”

(透明高分子材料内部へのグラフェン量子ドットのレーザー直接描画)

著者名: Shuichiro Hayashi, Kaneto Tsunemitsu, Mitsuhiro Terakawa

掲載誌: *Nano Letters*

DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c04295

<用語説明>

※1 グラフェン量子ドット (Graphene Quantum Dots : GQDs)

GQDs とは黒鉛質炭素のナノ粒子であり、量子閉じ込め効果により蛍光特性を示します。

※2 量子閉じ込め効果

物質をナノメートルサイズまで小さくすると電子が限られた状態でしか存在できなくなるため、バルクとは異なった性質を示す効果。

※3 多光子相互作用

同時に複数の光子が物質と相互作用すること。



※ご取材の際には、事前に下記までご一報くださいますようお願い申し上げます。

※本リリースは文部科学記者会、科学記者会、各社科学部等に送信させていただいております。

・研究内容についてのお問い合わせ先

慶應義塾大学 理工学部 電気情報工学科 准教授 寺川 光洋 (てらかわ みつひろ)

TEL : 045-566-1737 FAX : 045-566-1529 E-mail : terakawa@elec.keio.ac.jp

・本リリースの配信元

慶應義塾広報室 (澤野)

TEL : 03-5427-1541 FAX : 03-5441-7640

Email : m-pr@adst.keio.ac.jp <https://www.keio.ac.jp/>