

フジテレビジョン賞

液体金属を用いた電子素子実装による
高伸縮・高性能な電子デバイス

早稲田大学大学院 基幹理工学研究科 材料科学専攻
博士後期課程3年

佐藤 峻

1. 緒 言

1.1 研究の背景

近年、人の肌に貼り付けて生体情報をセンシングするデバイスなど、曲げ・伸縮変形可能な伸縮電子デバイスの研究が盛んに行われている [1]–[7]。人の肌のように、複雑な曲面や繰り返し伸縮する表面にデバイスを貼り付けて用いるためには、高い伸縮性と高い性能の両立が重要となる。図1(a)に示すように、従来の伸縮電子デバイスの研究を分類すると、有機LED(Light-Emitting Diode)や有機トランジスタなどの伸縮性のある有機材料の電子素子を用いる手法[2],[5],[8]–[10]と(図1(a-i))、無機LEDやMEMS(Micro-Electro-Mechanical Systems)センサなど硬く高性能な無機材料の電子素子を伸縮配線に組み込む手法[1]–[4],[6],[7],[11]–[13]がある(図1(a-ii))。前者から導電率や移動度などの電気的性質を向上させようとするアプローチは現在も多くの研究がなされているが、無機材料の金属や半導体の性能には及ばない。一方で本研究は、後者から伸縮耐性を向上させようとするアプローチを試みる研究である。一般的にデバイスの伸縮時に硬い電子素子と伸縮配線の接合部が破断するため、配線と電子素子を繋ぐ電気的接続材の特性がデバイス全体の伸縮性へ与える影響を研究した。従来の変形能を有さない電子デバイスでは、主にハンダや導電性接着剤が電気的接続材として用いられているが、伸縮電子デバイスに応用した場合、硬いため伸縮耐性を得ることができない。そこで本研究では、液体金属を電気的接続材として用いることを新たに考案し、高伸縮耐性と低接触抵抗を得ることを目指した。

1.2 研究の目的

本研究では、伸縮基板上の金属配線に硬い電子素子を実装する際の電気的接続材として液体金属を用いるという新規なアプローチにより、低接触抵抗を実現する実装方法の要件の調査および液体金属と固体金属間の接触抵抗を評価する計測方法を考案し、高伸縮・高性能な電子デバイスを実現することを目的とする。

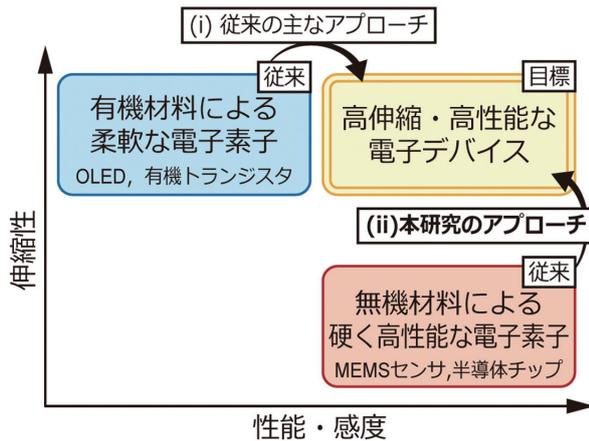
ガリウム系液体金属は、常温で液体のため伸縮性が高く(>500%) [14],[15]、金属材料(Cu: 0.0168 mΩmm) [16]と同程度の高い導電率を有する(ガリウム: 0.297 mΩmm) [17]。そのため従来、高伸縮な導体として注目を集めており、伸縮可能な配線[14],[15]やセンサ[18],[19]、アンテナ[20]–[22]などに用いられてきた。これに対し本研究では、図1(b)に示すように、液体金属を電気的接続材として用いることを提案し、高伸縮耐性と低接触抵抗を得る。伸縮基板上の金属配線と硬く高性能な電子素子間に液体金属が配置され、封止されている。液体金属により電子素子と伸縮配線は機械的に拘束されず電気的のみに接続されるため、素子周辺の剛性差が解消されて、高伸縮耐性が得られる。これにより、硬く高性能な電子素子を用いた、高伸縮・高性能な電子デバイスを実現する。

1.3 研究の課題とその意義

本研究の課題は、図2に示すように、①液体金属の接触抵抗低減の条件の調査および、②液体金属の接触抵抗の高精度計測方法の提案、③液体金属を用いた電子素子実装の伸縮耐性の実証である。

①の課題に関して、ノイズや消費電力低減の観点から、電気的接続材と素子や配線間の低接触抵抗が重要である。しかしながら、液体金属は表面に酸化皮膜を形成しやすく[24]–[30]、

(a) 従来の伸縮電子デバイスの分類



(b) 液体金属を用いた電子素子実装

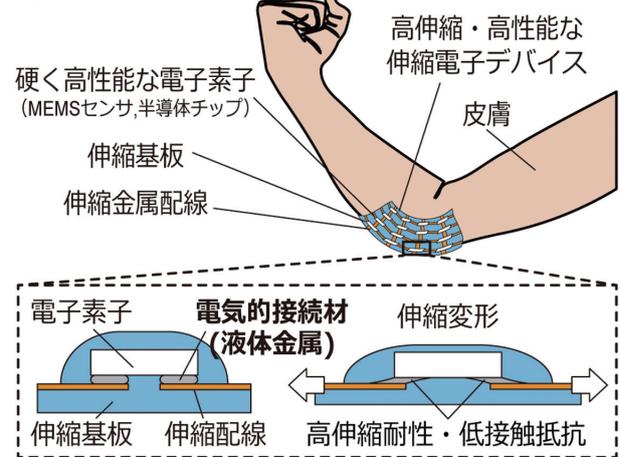


図1 液体金属を用いた電子素子実装による高伸縮・高性能な電子デバイス。(a) 従来の伸縮電子デバイスの分類図。伸縮性の有機材料による電子素子を用いる手法と、硬く高性能な無機材料による電子素子を伸縮配線に組み込む手法に分類され、本研究は後者から伸縮性の向上を試みるアプローチ。(b) 液体金属を用いた電子素子実装の概念図。伸縮配線に硬い電子素子を実装する際の電気的接続材として液体金属を用いる新規なデバイス構成により、高伸縮耐性と低接触抵抗を実現。

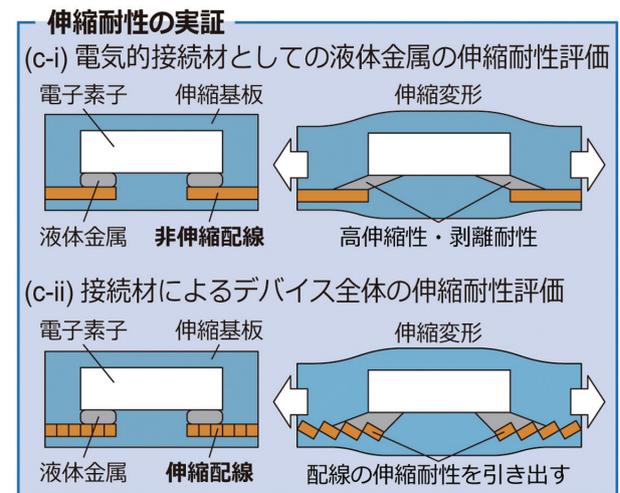
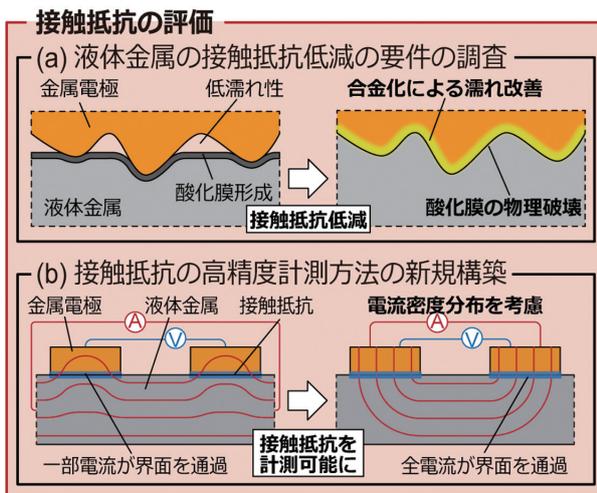


図2 研究の課題と意義。(a) 課題①では、液体金属の低接触抵抗条件を調査。(b) 課題②では、液体金属の接触抵抗の高精度計測方法を新規に構築。(c) 課題③では、伸縮耐性の実証として、(c-i) 電気的接続材としての液体金属の伸縮耐性評価から、(c-ii) 電気的接続材によるデバイス全体の伸縮性への影響の評価、デバイス実証まで実施。

濡れ性が悪いことから、接触抵抗が高い懸念がある。従来、酸や塩基 [25],[31]–[34]、不活性雰囲気 [35]–[37] を用いた酸化皮膜除去も研究されているが、基板や素子にダメージを与えたり高額な装置を必要とする。また液体金属は多くの金属と合金を形成するため [35],[38]–[48]、接触抵抗が不安定な可能性がある。そこで本研究では、図2(a)に示すように、酸化皮膜の物理的破壊や合金化促進のための塗布方法による接触抵抗への影響を調査し、液体金属の接触抵抗低減のための要件を明らかにする。

②の課題に関して、さらなる接触抵抗要因の解明や低接触抵抗条件の探索のためには、接触抵抗の高精度計測が重要となる。従来、半導体や導電性ペーストなどシート抵抗が高い材料と金属配線間の接触抵抗計測には、接触抵抗計測方法である Transfer Length Method (TLM) [49]-[53]を用いるのが JIS や ISO にも示されている教科書的な手法である。しかしながら、従来の TLM が液体金属と金属配線間といった共にシート抵抗の低い材料間の接触抵抗計測に適用可能かは明らかでない。そこで本研究では、図2(b)に示すように、電流密度分布や電流印加箇所の考慮により計測可能とする新たな計測手法を構築する。

③の課題に関して、実装部の伸縮耐性に関する研究では、従来主に硬い素子周辺の伸縮基板の剛性を高めることで素子周辺の剛性差を緩和しているが[21],[54]-[74]、人間の皮膚のような高ひずみでは緩和面積の増大や剛性の多段階化が必要となり、効果が限定的である。本研究で提案した電氣的接続材としての液体金属は、自身の伸縮性は高いが、表面の酸化皮膜などによる剥離は不明である。また、電氣的接続材がデバイス全体の伸縮耐性へ及ぼす影響は明らかでない。そこで本研究では、図2(c-i)に示すように、電氣的接続材としての液体金属の伸縮耐性の評価を行う。さらに図2(c-ii)に示すように、電氣的接続材が伸縮配線全体の伸縮耐性へ及ぼす影響を評価することで、液体金属実装の伸縮耐性を実証する。

①・②の課題は液体金属実装の接触抵抗の評価、③の課題は液体金属実装の伸縮耐性の評価であり、各課題が電氣的接続材としての液体金属の電氣的・機械的性能の実証であるといえる。本研究では①～③の課題を解決することで、高伸縮・高性能な電子デバイスという新しくかつ産業上要求の高いハードウェアの領域を新規に開拓することを目指す。液体金属実装は、機能部に用いる素子やセンサの種類を選ばない技術であるため、産業上の波及効果も大きいと考えている。また、本研究に基づき液体金属の接触抵抗への理解が深まれば、学術的にも大変意義深いと考えている。

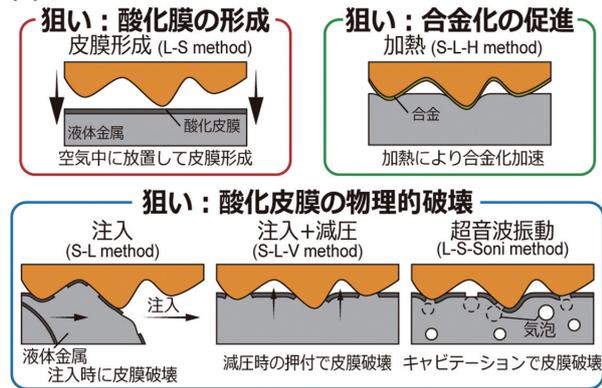
2. 液体金属の接触抵抗低減の条件の調査

2.1 液体金属の塗布方法に対する接触抵抗の評価

液体金属の低接触抵抗の要件を明らかにするため、酸化皮膜の物理的破壊や合金化促進のための様々な塗布方法で比較を行った。特に図3(a)に示す5手法について比較した。酸化皮膜を十分に形成させるために空気中に放置した液体金属(L)に固体金属電極(S)を接触させる L-S method と、酸化皮膜を物理的に破壊するために固体金属電極へ液体金属を注入によって接触させる S-L method、液体金属を固体金属表面の微細な凹凸に押し付けて皮膜を破壊するために注入後に真空引き(V)を行う S-L-V method、キャビテーションによる皮膜破壊のために超音波振動(Soni)を加える L-S-Soni method、合金化の促進を狙って接触後に加熱(H)する S-L-H method である。固体金属には銅電極(Toray)を用い、液体金属にはガリNSTAN(Changsha Rich Nonferrous Metals)を用いた。接触抵抗計測用デバイスでは、銅電極間に液溜めを設け、その中にガリNSTANを配置し接触させた。接触抵抗は、デジタルマルチメータ(34420A, Keysight)を用いて、4端子法により測定した。

まず図3(b)に示すように、塗布方法に対する接触抵抗を比較した。酸化皮膜を十分に形成させた L-S method の接触抵抗率(単位接触面積当たりの接触抵抗)は $5.7 \times 10^{-7} \Omega\text{m}^2$ であった。これに対し、酸化皮膜の物理的破壊を狙った S-L method、S-L-V method、L-S-Soni method や、合金化促進を狙った S-L-H method における接触抵抗率は、それぞれ 3.3×10^{-7}

(a) 液体金属の塗布方法の検討



研究業績[4] T. Sato et al., ACS Appl. Mater. Interfaces (2021). (IF=10.4)
 研究業績[10] T. Sato et al., IEEE TRANSDUCERS 2021 (2021). (採択率=60%)
 研究業績[12] T. Sato et al., IEEE MEMS 2021 (2021). (採択率=50%)

(b) 塗布方法に対する接触抵抗 (day1)

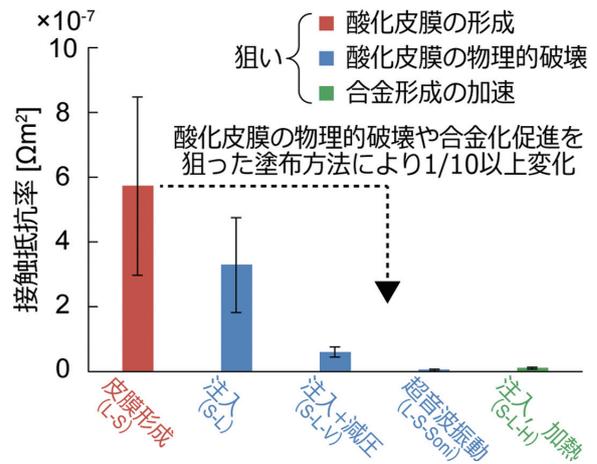
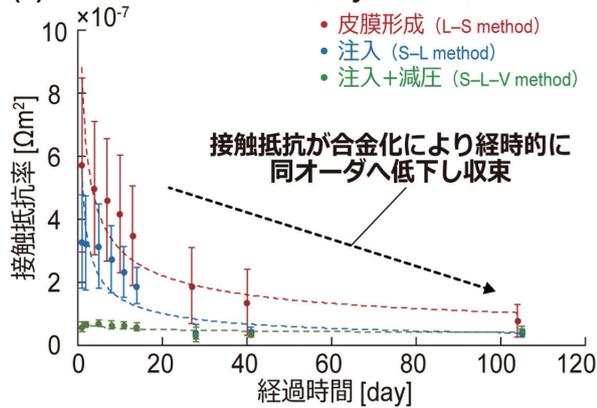
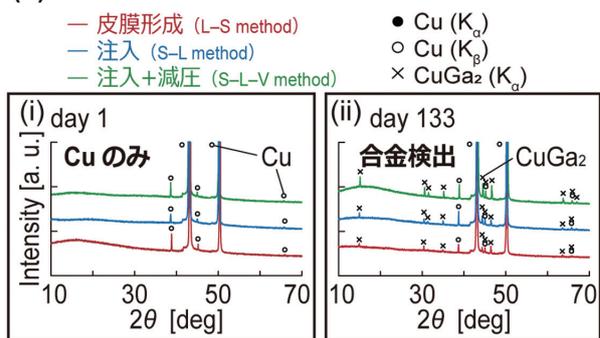


図3 液体金属の塗布方法に対する接触抵抗の計測結果。(a) 酸化皮膜の物理的破壊および合金化促進のための塗布方法の概念図。(b) 様々な塗布方法による接触抵抗の比較。液体金属表面の酸化皮膜の物理的破壊や合金化促進を狙った塗布方法によって接触抵抗が1/10~1/100に変化することを明らかにした。図3は参考文献[75]に掲載された図をもとに作成 研究業績[4],[10]-[12],[18],[19]。

(a) 接触抵抗の経時変化 (day1 ~ 103)



(b) 銅電極表面の元素分析



研究業績[4] T. Sato et al., ACS Appl. Mater. Interfaces (2021). (IF=10.4)
 研究業績[10] T. Sato et al., IEEE TRANSDUCERS 2021 (2021). (採択率=60%)
 研究業績[12] T. Sato et al., IEEE MEMS 2021 (2021). (採択率=50%)

図4 液体金属の接触抵抗の経時変化と合金化の寄与。(a) 接触抵抗の経時変化の計測結果。接触抵抗が塗布方法によらず経時的に同じオーダーへ低下し収束することを発見。(b) 液体金属と接触していた金属電極表面の元素分析結果。経時的な合金形成を確認し、合金化による接触抵抗の経時変化を明らかにした。図4は参考文献[75]に掲載された図をもとに作成 研究業績[4],[10]-[12],[18],[19]。

Ωm^2 、 $0.59 \times 10^{-7} \Omega\text{m}^2$ 、 $0.03 \times 10^{-7} \Omega\text{m}^2$ 、 $0.09 \times 10^{-7} \Omega\text{m}^2$ となった。この結果から、酸化皮膜の物理的破壊や合金化の促進を狙った塗布方法によって、接触抵抗が1/10~1/100に変化することが明らかとなった。得られた接触抵抗率は、従来の電氣的接続材で最も接触抵抗が低いハンダと同程度から1桁高い程度であり、液体金属が電氣的接続材として高い電氣的性能を有することが示唆された。これらの結果から、液体金属の接触抵抗低減には酸化皮膜の物理的破壊が有効である可能性を得た。

2.2 接触抵抗の経時変化と合金化の影響の評価

次に接触抵抗の経時変化を評価した。図4(a)に示すように、塗布103日後のL-S method およびS-L method、S-L-V methodにおける接触抵抗率は、それぞれ $0.79 \times 10^{-7} \Omega\text{m}^2$ 、 $0.39 \times 10^{-7} \Omega\text{m}^2$ 、 $0.48 \times 10^{-7} \Omega\text{m}^2$ であった。この結果から、時間経過によって接触抵抗が塗布方法によらず同じオーダーへ低下し収束することが明らかとなった。さらに、X線回折法(XRD; SmartLab, Rigaku) およびエネルギー分散X線分光法(EDS; JED-2300F, JEOL)により、液体金属と接触していた銅電極表面の元素分析を行った。図4(b-i)に示すように、塗布直後の電極表面には合金が存在しなかったのに対して、図4(b-ii)に示すように、130日後にはいずれの塗布方法においても、電極表面に液体金属と銅電極の合金である CuGa_2 が検出された。この結果から、合金化による接触抵抗の経時変化が明らかとなった。さらに、加熱(S-L-H method)により塗布直後から $10^{-9} \Omega\text{m}^2$ オーダーの低接触抵抗が得られたことから、加熱による合金化促進や電極表面の合金メッキなど、合金化を活用することで接触抵抗が低減可能であるという示唆が得られた。

3. 液体金属の接触抵抗の高精度計測方法の提案

3.1 接触抵抗計測における電流密度分布解析

次に、図5に示すように、液体金属の接触抵抗計測方法を検討した。教科書的な接触抵抗計測方法であるTLMでは、従来主に半導体や導電性ペーストなどシート抵抗の高い材料を対象物としており、ISOやJISでは、金属電極のシート抵抗は対象物と比べて無視できると仮定されている。この場合、外側電極へ印加された電流はすべて対象物と金属電極の界面を通過し、電流密度分布は2次元となる(図5(b))。一方で、液体金属のシート抵抗は金属電極と同程度であるため、印加電流の一部しか界面を通過せず、電流密度分布が3次元になるなど、計測できない懸念がある(図5(a))。そこで本研究では、電流密度分布や電流印加箇所を調査した(図5(c))。

まず、有限要素解析ソフト(COMSOL Multiphysics 6.2, COMSOL)を用いて、対象物に金属電極が接触したモデルを作成し、異なる電流印加箇所に対して、界面の接触抵抗率および対象物の導電率を振って、電流密度分布を調査した。図5(d)に、従来のTLMモデル(外側電極へ電流印加)の電流密度分布を示す。半導体や導電性ペーストのように対象物のシート抵抗が高い場合は、全印加電流が接触界面を通過するのに対し(図5(b))、液体金属のように対象物のシート抵抗が低い場合は、印加電流の一部しか接触界面を通過しなかった(図5(a))。いずれの場合も電流密度分布は2次元であった。この結果から、対象物のシート抵抗が高い場合は従来TLMで計測して問題ないが、対象物のシート抵抗が低い場合は計測精度が低下するため、従来TLMで計測すべきでないことが示された。一方、図5(e)に、改良したTLMモデル(計測電極毎への電流印加)の電流密度分布を示す。シート抵抗によらず、全印加電流が界面を通過し、電流密度分布は3次元となった(図5(c))。以上より、計測電極毎への電流印加および、3次元での電流密度分布解析によって、低シート抵抗の液体金属が計測可能となることが示された。

3.2 接触抵抗の高精度計測の実証

次に図6に示すように、従来TLMおよび改良TLMにより液体金属(ガリンスタン)と金

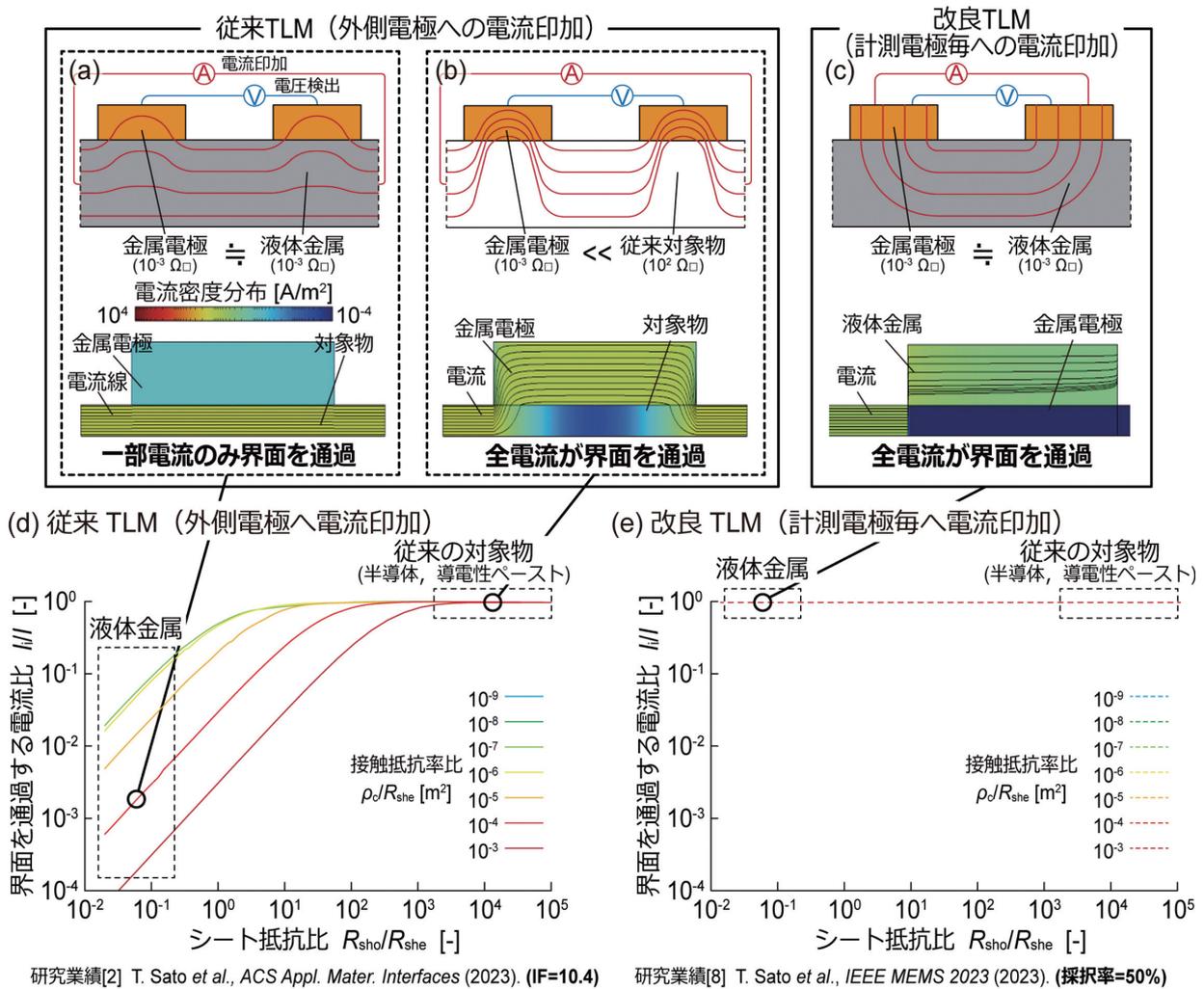
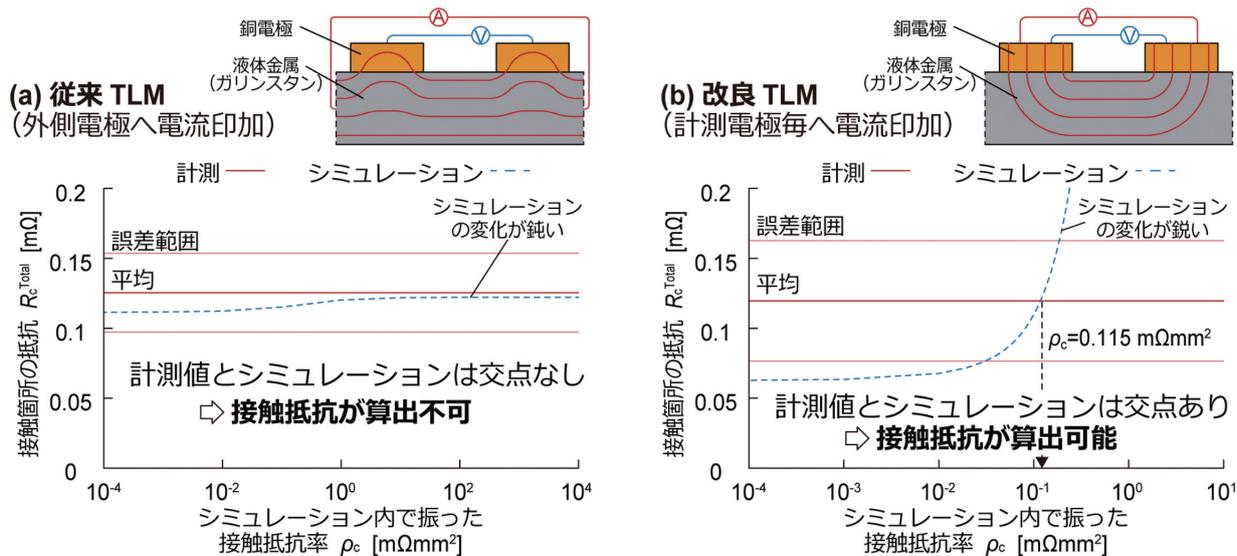


図5 接触抵抗計測における電流密度分布の解析結果。(a),(b),(d) 従来 TLM における解析結果。半導体や導電性ペースト等の高シート抵抗の対象物では全印加電流が接触界面を通過し計測可能であるが、液体金属等の低シート抵抗の対象物では印加電流の一部が界面を通過し計測不可であることが示唆。(b),(e) 改良 TLM における解析結果。シート抵抗によらず全印加電流が界面を通過し計測可能であることが示唆。図5は参考文献 [76] に掲載された図をもとに作成 研究業績 [2],[8],[9],[16],[17]。

属(銅)電極間の接触抵抗を計測した。抵抗計測には、抵抗計(RM3545, Hioki)を用いた。図6(a)に示すように、従来 TLM では、計測値から求めた接触個所の抵抗に対し、有限要素解析内で接触抵抗率を振った時の抵抗変化が鈍く、交点を持たず、接触抵抗は算出不可であった。これは印加電流の0.0%~10%しか接触界面を通過しないためである。一方、図6(b)に示すように、改良 TLM では、計測値に対して解析値が鋭く変化して交点を持ち、接触抵抗率が0.115 mΩmm²(最小:0.030 mΩmm²、最大:0.185 mΩmm²)と算出された。これは改良 TLM ではシート抵抗や接触抵抗によらず、全印加電流が界面を流れるためである。以上より、提案した改良 TLM によって液体金属等の低シート抵抗の対象物の接触抵抗計測が可能となることが明らかとなった。



研究業績[2] T. Sato et al., ACS Appl. Mater. Interfaces (2023). (IF=10.4) 研究業績[8] T. Sato et al., IEEE MEMS 2023 (2023). (採択率=50%)

図6 液体金属の接触抵抗計測結果。(a) 従来 TLM による計測結果と解析値の比較。計測値に対して解析値の変化が鈍く、交点を持たず、接触抵抗が算出不可。(b) 改良 TLM による計測結果と解析値の比較。計測値に対して解析値が鋭く変化して交点を持ち、接触抵抗率が $0.115 \text{ m}\Omega\text{mm}^2$ と算出可能。図6は参考文献[76]に掲載された図をもとに作成研究業績[2],[8],[9],[16],[17]。

4. 液体金属を用いた電子素子実装の伸縮耐性の実証

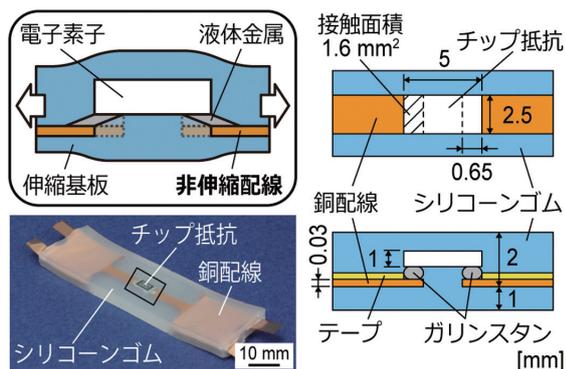
4.1 電気的接続材としての液体金属の伸縮耐性の評価

まず、配線の伸縮耐性を無視して電気的接続材の伸縮耐性評価を行った。図7(a)に示すように、伸縮能を有さない金属(銅)配線間に液体金属(ガリウム)およびハンダ(SMX-H05A, Sunhayato)、柔軟導電性接着剤(CN-7120, Kaken Tec.)を用いてチップ抵抗(RK73ZW2HTTE, KOA)を実装し、シリコーンゴム(Ecoflex 00-30, Smooth-On)で封止したサンプルを作製した。サンプルを引張試験機(FSA-0.5K2, IMADA)を用いて伸縮させながら、デジタルマルチメータを用いて抵抗値を計測した。図7(c)に実装部ひずみに対するサンプル抵抗を示す。柔軟導電性接着剤はハンダより伸縮性が高いにも関わらず、柔軟導電性接着剤を用いて実装したサンプルは、ハンダ実装の破断ひずみ(33%)より低いひずみ(7.3%)で素子と配線の接合部が剥離した(図7(b-i),(b-ii))。このことから、電気的接続材の伸縮耐性では接続材の伸縮性だけでなく、接合力が重要であることが示された。さらに液体金属実装は、伸縮時に剥離は生じず、高伸縮性と高接合力を有することが明らかとなった(図7(b-iii))。液体金属実装により、実装1日後から130日後まで、ハンダや導電性接着剤の12倍以上の伸縮耐性(>400%ひずみ)を実現した。また図7(d)に示すように、液体金属実装では、100回の繰り返し伸縮後も電気的接続を維持しており、高い繰り返し伸縮耐性も示された。以上より、電気的接続材としての液体金属の高伸縮耐性が実証された。

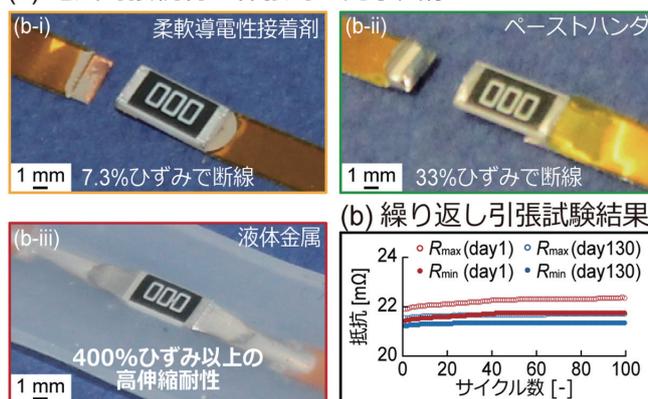
4.2 電気的接続材としての液体金属によるデバイス全体の伸縮耐性への影響の評価

さらに、電気的接続材が配線全体の伸縮耐性へ及ぼす影響を評価した。図8(a)に示すよ

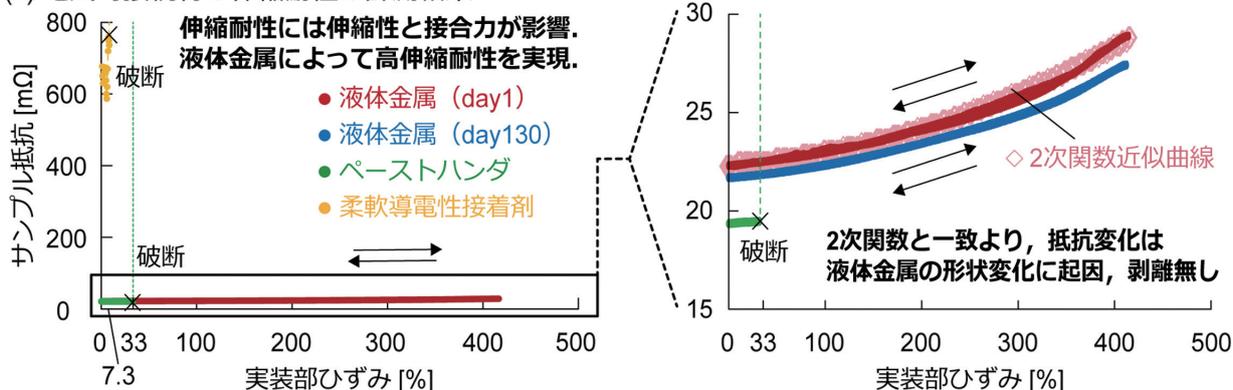
(a) 電氣的接続材の伸縮耐性評価用サンプル



(b) 電氣的接続材の伸張時の光学画像



(c) 電氣的接続材の伸縮耐性の計測結果



研究業績[4] T. Sato et al., ACS Appl. Mater. Interfaces (2021). (IF=10.4)
研究業績[12] T. Sato et al., IEEE MEMS 2021 (2021). (採択率=50%)

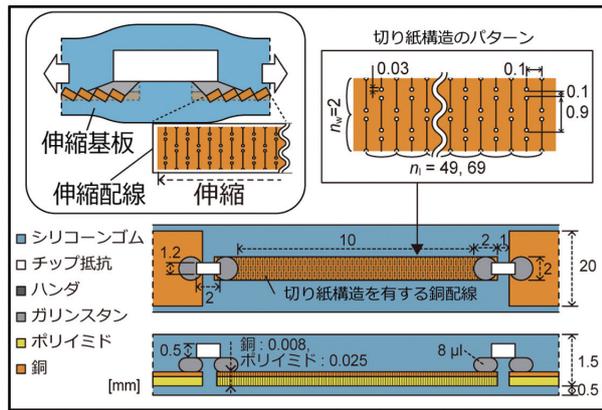
研究業績[10] T. Sato et al., IEEE TRANSDUCERS 2021 (2021). (採択率=60%)

図7 電氣的接続材の伸縮耐性計測結果。(a) 電気接続材のみが伸縮する引張試験用サンプルの概念図。(b) 伸縮時の実装部の光学画像。(c) 実装部ひずみに対する抵抗変化。電氣的接続材の伸縮耐性には接続材の伸縮性と接合力が重要であり、液体金属が電氣的接続材として高伸縮耐性を有することを実証。図7は参考文献[75]に掲載された図をもとに作成

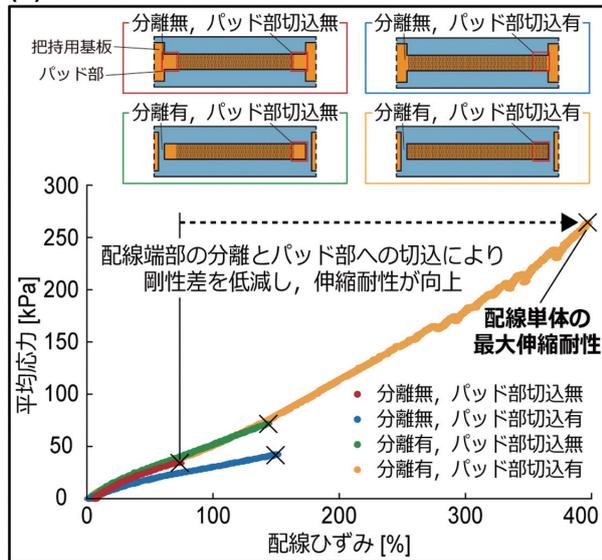
うに、伸縮金属配線に電子素子を実装し、デバイスの伸縮耐性を計測した。まず、配線単体の伸縮耐性を調査した。伸縮構造として切り紙構造を有する伸縮金属(銅)配線をシリコンゴムで封止したサンプルを作製し、引張試験を行った。端部構造が配線の伸縮耐性へ与える影響を調べるため、図8(b)に示すように、「配線と把持用基板の分離」および「配線パッド部への切り紙構造の有無」について比較した。配線端部を把持用基板に接続しパッド部に切り紙構造を設けない場合の配線部の破断ひずみは74%であった。これに対し、配線端部を把持用基板から分離し、パッド部まで切り紙構造を設けた場合の配線部の破断ひずみは389%であった。この結果から、同じ構造の伸縮配線でも、端部構造によって剛性差が解消し、破断ひずみが5.2倍増加することが明らかとなり、最大伸縮耐性389%を得た。

次に、図8(c-i), (c-ii)に示すように、電氣的接続材が配線の伸縮耐性に与える影響を評価した。切り紙構造を有する伸縮金属(銅)配線上にハンダおよび液体金属(ガリンスタン)を用いてチップ抵抗を実装し、シリコンゴムで封止したサンプルを作製し、引張試験を行った。ハンダ実装では、配線単体の0.1倍の配線ひずみ(53%)で破断した。このことから、配線の伸縮耐性が高くても、硬い電氣的接続材を用いると剛性差が生じて、伸縮耐性が低下するこ

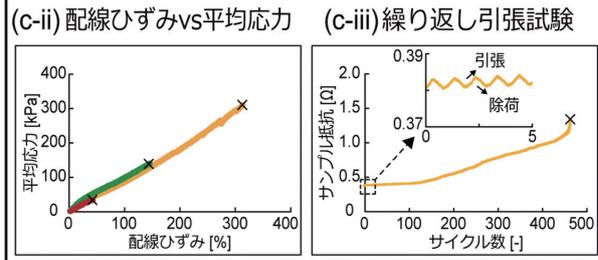
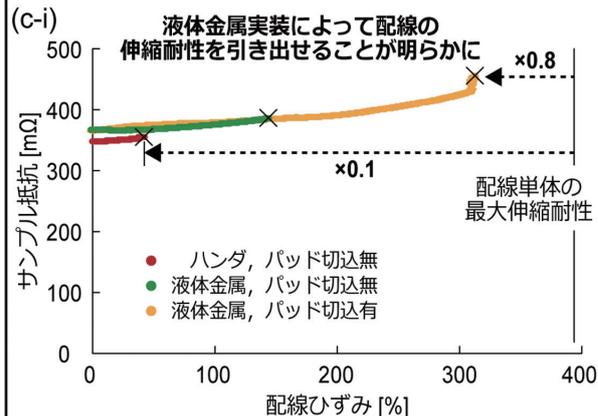
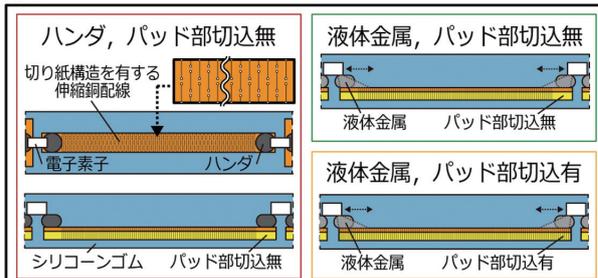
(a) 伸縮配線に素子実装した引張試験用サンプル



(b) 配線単体の伸縮耐性評価



(c) 接続材による配線の伸縮耐性への影響の評価



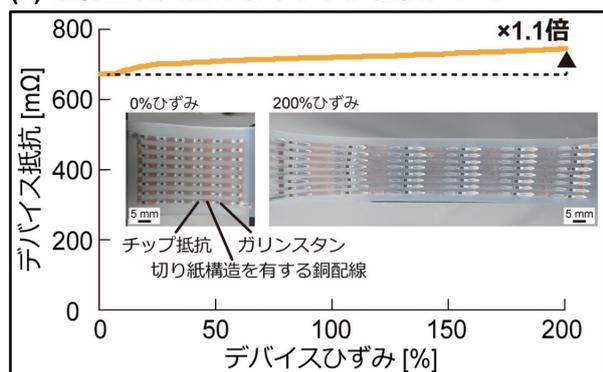
研究業績[7] T. Sato et al., IEEE MEMS 2024 (2024). (採択率: 約50%)
 研究業績[24] 日本機械学会 若手優秀講演表彰. (受賞率3.6%)

図8 電気的接続材に対するデバイス全体の伸縮耐性の計測結果。(a) 伸縮配線に素子実装した引張試験用サンプルの概念図。(b) 配線単体の伸縮耐性の計測結果。端部構造によって配線全体の伸縮耐性が変化することを明らかにし、最大伸縮耐性390% ひずみを得た。(c) 電気的接続材に対する配線の伸縮耐性の計測結果。ハンダ実装では配線単体の伸縮耐性の0.1倍で破断するのに対して、液体金属実装では配線単体の0.8倍まで配線の伸縮耐性を引き出せることを明らかにした。図8は参考文献[77]に掲載された図をもとに作成

とが明らかとなった。これに対し、液体金属実装しつつ配線パッド部まで切り紙構造を設けると、剛性差が低減されて、配線単体の0.8倍の配線ひずみ(304%)で破断した。このことから、液体金属実装は、液体金属が電気的接続材として伸縮するだけでなく、配線の伸縮耐性を引き出すことを得意とすることが明らかとなった。また30%伸縮時の抵抗変化は1.2倍以下であり、切り紙構造の特徴である低抵抗変化が、高ひずみ領域でも実現された。さらに図8(c-iii)に示すように、100%ひずみで繰り返し伸縮させても463回目まで電気的接続が維持され、繰り返し伸縮耐性も実証された。

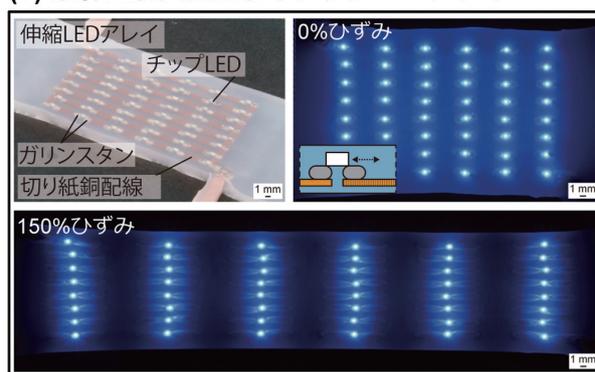
最後に液体金属を用いてチップ抵抗やチップLED(OSB50805C1C, OptoSupply)を実装した伸縮アレイデバイスを作製した。図9(a)に示すようにチップ抵抗アレイは200%ひずみで

(a) 液体金属実装によるチップ抵抗アレイ



研究業績[7] T. Sato et al., IEEE MEMS 2024 (2024). (採択率: 約50%)

(b) 液体金属実装によるチップLEDアレイ



研究業績[24] 日本機械学会 若手優秀講演表彰. (受賞率3.6%)

図9 液体金属実装による伸縮電子デバイスの実証。(a) チップ抵抗アレイおよび (b) チップLEDアレイの伸縮耐性の計測結果。デバイスを150%～200%ひずみで伸縮させた時にも、抵抗変化は最大1.1倍であり、安定して点灯を維持。このことから、液体金属実装による高伸縮・高性能な電子デバイスを実現。図9は参考文献[77]に掲載された図をもとに作成^{研究業績[7],[14],[24]}。

も1.1倍以下の低抵抗変を実現し、図9(b)に示すようにチップLEDアレイは150%ひずみでも安定して点灯した。これにより、人間の皮膚の伸縮量(<70%)を上回る150%以上の伸縮性を達成し、液体金属実装による高伸縮・高性能な電子デバイスを実現した。

5. まとめと今後の展望

5.1 研究のまとめ

本研究は、液体金属を金属配線と硬い電子素子間の電氣的接続材として用いるという新たな着目の課題に対して、接触抵抗の新規な計測手法の構築による現象解明から、高い伸縮性と高い性能を兼ね備えた電子デバイスの構成法の提案まで行った。接触抵抗の評価では、液体金属と金属電極間の接触抵抗の低減には、液体金属表面の酸化膜の物理的破壊や合金化が有効であることを示した。さらに、従来半導体と金属配線間などの接触抵抗計測に用いられるTLMが、液体金属と金属配線間といった共に導電率の高い材料間の接触抵抗計測には適用できないことを示し、電流密度分布や電流印加箇所の考慮により計測可能とする新たな計測手法を構築した。伸縮耐性の評価では、単に液体金属が伸びるという利点だけでなく、液体金属を電氣的接続材として用いることで伸縮配線の電氣的・機械的性能を引き出せることを明らかにした。このように、従来伸縮配線やセンサとして注目を集めていた液体金属が、「電氣的接続材」という異なる用途において電氣的・機械的に大きな利点を有することを示し、高伸縮かつ高性能な電子デバイスを実現した。

5.2 今後の展望

本研究は、科学技術および社会・経済へ大きな波及効果をもたらすことが期待される。科学技術に関しては、液体金属の接触抵抗評価に関する研究成果は、申請者が筆頭著者として材料科学上位の学術論文誌 *ACS Appl. Mater. Interfaces* (IF=10.4) に2件掲載され、マイクロ工学最上位の国際会議 *IEEE MEMS* で2件発表するなど、学术界で高く評価されている。特に、

申請者は学生であるにも関わらず、本研究が JST ACT-X(採択率31%, 1,600万円)に採択され、本成果について国際会議 (*IEEE NEMS 2024*) での招待講演を依頼されたのは、高い評価の証左である。今後、本研究に基づき液体金属の接触抵抗への理解が深まれば、材料科学・界面科学分野の発展に大きく貢献できると考えている。

また社会・経済に関しては、液体金属実装によって伸縮電子デバイスだけでなく、伸縮性を有さない電子デバイスも強靱化可能であることから、デバイス応用の観点でも本研究は高く評価されており、社会経済へ大きく貢献することが期待される。具体的には、スポーツ選手の体の動きを計測する生体モニタリングデバイスや、水着に埋め込み表面のせん断力を計測するセンサシートへの応用の他、変形しない車載電子デバイスの耐熱膨張性や耐振動性の向上など、応用先は非常に広いと考えている。

6. 謝 辞

この研究を行うにあたり、お世話になりました皆様に深くお礼申し上げます。特に、早稲田大学の岩瀬英治教授には、これまでに数えきれないほどのご指導をいただきました。心より感謝申し上げます。また本研究の一部は、申請者が代表者として、JST 戦略的創造研究推進事業 ACT-X(JPMJAX21K6)および JSPS 科研費(JP22J13665)の支援を受けています。

参考文献

- [1] Y. Liu, M. Pharr, and G. A. Salvatore, “Lab-on-Skin: A review of flexible and stretchable electronics for wearable health monitoring,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 10, pp. 9614–9635, 2017.
- [2] S. Bauer, S. B. -Gogonea, I. Graz, M. Kaltenbrunner, C. Keplinger, and R. Schwödianer, “25th anniversary article: A soft future: From robots and sensor skin to energy harvesters,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 149–162, 2014.
- [3] Y. Zang *et al.*, “25th anniversary article: The evolution of electronic skin (E-Skin): A brief history, design considerations, and recent progress,” *Adv. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 5997–6038, 2010.
- [4] J. H. Ahn and J. H. Je, “Stretchable electronics: Materials, architectures and integrations,” *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 45, no. 10, 2012.
- [5] T. Sekitani and T. Someya, “Stretchable, large-area organic electronics,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 20, pp. 2228–2246, 2010.
- [6] J. A. Rogers, T. Someya, and Y. Huang, “Materials and mechanics for stretchable electronics,” *Science*, vol. 327, no. 5973, pp. 1603–1607, 2010.
- [7] D.-H. Kim, J. Xiao, J. Song, Y. Huang, and J. A. Rogers, “Stretchable, curvilinear electronics based on inorganic materials,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 19, pp. 2108–2124, 2010.
- [8] T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, and T. Someya, “Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability,” *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 12, pp. 1015–1022, 2010.
- [9] M. Kaltenbrunner *et al.*, “Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility,” *Nat. Commun.*, vol. 3, 770, 2012.
- [10] T. Sekitani *et al.*, “Stretchable active-matrix organic light-emitting diode display using printable

- elastic conductors,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 6, pp. 494–499, 2009.
- [11] S. Xu *et al.*, “Soft microfluidic assemblies of sensors, circuits, and radios for the skin,” *Science*, vol. 344, no. 6179, pp. 70–74, 2014.
- [12] J. Byun *et al.*, “Electronic skins for soft, compact, reversible assembly of wirelessly activated fully soft robots,” *Sci Robot*, vol. 3, no. 18, 2018.
- [13] H. Cho, Y. Lee, B. Lee, J. Byun, S. Chung, and Y. Hong, “Stretchable strain-tolerant soft printed circuit board: a systematic approach for the design rules of stretchable interconnects,” *J. Soc. Inf. Disp.*, vol. 21, no. 1, pp. 41–47, 2020.
- [14] G. Li, X. Wu, and D.-W. Lee, “Selectively plated stretchable liquid metal wires for transparent electronics,” *Sens. Actuators B: Chem.*, vol. 221, no. 31, pp. 1114–1119, 2015.
- [15] S. Zhu *et al.*, “Ultrastretchable fibers with metallic conductivity using a liquid metal alloy core,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 18, pp. 2308–2314, 2013.
- [16] R. A. Matula, “Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 8, no. 4, pp. 1147–1298, 1979.
- [17] S. Liu, S. N. Reed, M. J. Higgins, M. S. Titus, and R. Kramer-Bottiglio, “Oxide rupture-induced conductivity in liquid metal nanoparticles by laser and thermal sintering,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 38, pp. 17615–17629, 2019.
- [18] C. B. Cooper *et al.*, “Stretchable capacitive sensors of torsion, strain, and touch using double helix liquid metal fibers,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 20, 1605630, 2017.
- [19] Y. Gao *et al.*, “Wearable microfluidic diaphragm pressure sensor for health and tactile touch monitoring,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 39, p. 1701985, 2017.
- [20] J. H. So, J. Thelen, A. Qusba, G. J. Hayes, G. Lazzi, and M. D. Dickey, “Reversibly deformable and mechanically tunable fluidic antennas,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 22, pp. 3632–3637, 2009.
- [21] M. Kubo *et al.*, “Stretchable microfluidic radiofrequency antennas,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 25, pp. 2749–2752, 2010.
- [22] K. Yamagishi, W. Zhou, T. Ching, S. Y. Huang, and M. Hashimoto, “Ultra-deformable and tissue-adhesive liquid metal antennas with high wireless powering efficiency,” *Adv. Mater.*, vol. 33, no. 26, 2008062, 2021.
- [23] T. Sato, T. Koshi, and E. Iwase, “Resistance change mechanism of electronic component mounting through contact pressure using elastic adhesive,” *Micromachines*, vol. 10, no. 6, 396, 2019.
- [24] T. Daeneke *et al.*, “Liquid metals: fundamentals and applications in chemistry,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 11, pp. 4073–4111, 2018.
- [25] G. Li, M. Parmar, D. Kim, J. B. Lee, and D. W. Lee, “PDMS based coplanar microfluidic channels for the surface reduction of oxidized Galinstan,” *Lab Chip*, vol. 14, no. 1, pp. 200–209, 2014.
- [26] M. D. Dickey, “Emerging applications of liquid metals featuring surface oxides,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 21, pp. 18369–18379, 2014.
- [27] D. Kim, D.-W. Lee, W. Choi, and J.-B. Lee, “A super-lyophobic 3-D PDMS channel as a novel microfluidic platform to manipulate oxidized galinstan,” *J. Microelectromech. Syst.*, vol. 22, no.

- 6, pp. 1267–1275, 2013.
- [28] R. K. Kramer, J. W. Boley, H. A. Stone, J. C. Weaver, and R. J. Wood, “Effect of microtextured surface topography on the wetting behavior of eutectic gallium-indium alloys,” *Langmuir*, vol. 30, no. 2, pp. 533–539, 2014.
- [29] G. Li, M. Parmar, and D.-W. Lee, “An oxidized liquid metal-based microfluidic platform for tunable electronic device applications,” *Lab Chip*, vol. 15, no. 3, pp. 766–775, 2015.
- [30] S. S. Kadlaskar, J. H. Yoo, Abhijeet, J. B. Lee, and W. Choi, “Cost-effective surface modification for Galinstan® lyophobicity,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 492, pp. 33–40, 2017.
- [31] K. B. Ozutemiz, J. Wissman, O. B. Ozdoganlar, and C. Majidi, “EGaIn–metal interfacing for liquid metal circuitry and microelectronics integration,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 10, p. 1701596, 2018.
- [32] D. Kim *et al.*, “Recovery of nonwetting characteristics by surface modification of gallium-based liquid metal droplets using hydrochloric acid vapor,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 1, pp. 179–185, 2013.
- [33] J. Jeon, J.-B. Lee, S. K. Chung, and D. Kim, “Magnetic liquid metal marble: Characterization of lyophobicity and magnetic manipulation for switching applications,” *J. Microelectromech. Syst.*, vol. 25, no. 6, pp. 1050–1057, 2016.
- [34] H. Gui *et al.*, “Spraying printing of liquid metal electronics on various clothes to compose wearable functional device,” *Sci. China Tech. Sci.*, vol. 60, no. 2, pp. 306–316, 2017.
- [35] T. Liu, P. Sen, and C.-J. Kim, “Characterization of nontoxic liquid-metal alloy Galinstan for applications in microdevices,” *J. Microelectromech. Syst.*, vol. 21, no. 2, pp. 443–450, 2012.
- [36] E. Davis and S. Ndao, “On the wetting states of low melting point metal galinstan® on silicon microstructured surfaces,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 20, no. 3, 1700829, 2018.
- [37] B. Kim *et al.*, “Interfacing liquid metals with stretchable metal conductors,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 15, pp. 7920–7926, 2015.
- [38] A. I. Ancharov, T. F. Grigoryeva, A. P. Barinova, and V. V. Boldyrev, “Interaction between copper and gallium,” *Russ. Metall. (Met.)*, vol. 2008, no. 6, pp. 475–479, 2008.
- [39] N. Zhang, P. Shen, Y. Cao, R. F. Guo, and Q. C. Jiang, “Electrically induced spreading of EGaIn on Cu substrate in an alkali solution under wetting and non-wetting conditions,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 490, no. April, pp. 598–603, 2019.
- [40] S. Liu *et al.*, “Properties of CuGa₂ formed between liquid ga and cu substrates at room temperature,” *J. Electron. Mater.*, vol. 49, no. 1, pp. 128–139, 2020.
- [41] C. A. Nijhuis, W. F. Reus, and G. M. Whitesides, “Mechanism of rectification in tunneling junctions based on molecules with asymmetric potential drops,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 51, pp. 18386–18401, 2010.
- [42] T. V. Kulikova, V. A. Bykov, K. Y. Shunyaev, and A. B. Shubin, “Thermal properties of CuGa₂ phase in inert atmosphere,” *Diffus. Defect Data Pt. A*, vol. 326–328, no. April 2016, pp. 227–232, 2012.
- [43] S. K. Lin, C. L. Cho, and H. M. Chang, “Interfacial reactions in Cu/Ga and Cu/Ga/Cu couples,” *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no. 1, pp. 204–211, 2014.
- [44] J. Tang, X. Zhao, J. Li, R. Guo, Y. Zhou, and J. Liu, “Gallium-based liquid metal amalgams:

- transitional-state metallic mixtures (TransM²ixes) with enhanced and tunable electrical, thermal, and mechanical properties,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 41, pp. 35977–35987, 2017.
- [45] J. Tang, X. Zhao, J. Li, Y. Zhou, and J. Liu, “Liquid metal phagocytosis: Intermetallic wetting induced particle internalization,” *Adv. Sci. Lett.*, vol. 4, no. 5, 2017.
- [46] J. L. Ma, H. X. Dong, and Z. Z. He, “Electrochemically enabled manipulation of gallium-based liquid metals within porous copper,” *Mater. Horiz.*, vol. 5, no. 4, pp. 675–682, 2018.
- [47] Y. Cui *et al.*, “Metallic bond-enabled wetting behavior at the liquid Ga/CuGa₂ interfaces,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 11, pp. 9203–9210, 2018.
- [48] M. I. Ralphs *et al.*, “In situ alloying of thermally conductive polymer composites by combining liquid and solid metal microadditives,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 2, pp. 2083–2092, 2018.
- [49] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization: Schroder/semiconductor material and device characterization*, third edition, 3rd ed. Chichester, England: Wiley-Blackwell, 2006.
- [50] P. Zhang, Y. Y. Lau, and R. M. Gilgenbach, “Analysis of current crowding in thin film contacts from exact field solution,” *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 48, no. 47, 475501, 2015.
- [51] H. Murrmann and D. Widmann, “Current crowding on metal contacts to planar devices,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 16, no. 12, pp. 1022–1024, 1969.
- [52] H. H. Berger, “Models for contacts to planar devices,” *Solid State Electron.*, vol. 15, no. 2, pp. 145–158, 1972.
- [53] D. Peyrou, F. Pennec, H. Achkar, P. Pons, and R. Plana, “Effect of contact force between rough surfaces on real contact area and electrical contact resistance,” *MEMSWAVE Workshop 2007*, 2007.
- [54] P. Wang *et al.*, “Stretchable and self-adhesive humidity-sensing patch for multiplexed non-contact sensing,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 15, no. 32, pp. 38562–38571, 2023.
- [55] J. Byun, E. Oh, B. Lee, S. Kim, S. Lee, and Y. Hong, “A single droplet-printed double-side universal soft electronic platform for highly integrated stretchable hybrid electronics,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 36, 1701912, 2017.
- [56] Y. Kim *et al.*, “A modulus-engineered multi-layer polymer film with mechanical robustness for the application to highly deformable substrate platform in stretchable electronics,” *Chem. Eng. J.*, vol. 431, 134074, 2022.
- [57] H. Luan *et al.*, “Design and fabrication of heterogeneous, deformable substrates for the mechanically guided 3d assembly,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 3, pp. 3482–3492, 2019.
- [58] H. Li, Z. Wang, S. Lu, Y. Ma, and X. Feng, “Elastomers with microislands as strain isolating substrates for stretchable electronics,” *Adv. Mater. Technol.*, vol. 4, no. 2, 1800365, 2019.
- [59] M. Cai, W. Hong, S. Nie, C. Wang, and J. Song, “Stretchable electronic skin patch with strain isolation for the simultaneous measurements of surface electromyography and temperature,” *Flex. Print. Electron.*, vol. 7, no. 3, 035002, 2022.
- [60] Z. Wang *et al.*, “Stable epidermal electronic device with strain isolation induced by in situ Joule heating,” *Microsyst. Nanoeng.*, vol. 7, 56, 2021.

- [61] Y. Liu *et al.*, “Strain-isolation bridge structure to improve stretchability of highly sensitive strain sensors,” *Adv. Mater. Technol.*, vol. 4, no. 9, 1900309, 2019.
- [62] D. P. J. Cotton, A. Popel, I. M. Graz, and S. P. Lacour, “Photopatterning the mechanical properties of polydimethylsiloxane films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 5, 054905, 2011.
- [63] A. Romeo, Q. Liu, Z. Suo, and S. P. Lacour, “Elastomeric substrates with embedded stiff platforms for stretchable electronics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 13, 131904, 2013.
- [64] M. Graz, D. P. J. Cotton, A. Robinson, and S. P. Lacour, “Silicone substrate with in situ strain relief for stretchable thin-film transistors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 12, 124101, 2011.
- [65] S. P. Lacour, S. Wagner, R. J. Narayan, T. Li, and Z. Suo, “Stiff subcircuit islands of diamondlike carbon for stretchable electronics,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 1, 014913, 2006.
- [66] R. Lin, Y. Li, X. Mao, W. Zhou, and R. Liu, “Hybrid 3D printing all-in-one heterogenous rigidity assemblies for soft electronics,” *Adv. Mater. Technol.*, vol. 4, no. 12, 1900614, 2019.
- [67] C. W. Park *et al.*, “Locally-tailored structure of an elastomeric substrate for stretchable circuits,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 2, 025013, 2015.
- [68] N. Rodeheaver *et al.*, “Strain-isolating materials and interfacial physics for soft wearable bioelectronics and wireless, motion artifact-controlled health monitoring,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 36, 2104070, 2021.
- [69] L. Zhu, Y. Wang, D. Mei, W. Ding, C. Jiang, and Y. Lu, “Fully elastomeric fingerprint-shaped electronic skin based on tunable patterned graphene/silver nanocomposites,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 28, pp. 31725–31737 2020.
- [70] Zhao *et al.*, “A structured design for highly stretchable electronic skin,” *Adv. Mater. Technol.*, vol. 4, no. 10, 900492, 2019.
- [71] H. Li, Y. Ma, and Y. Huang, “Material innovation and mechanics design for substrates and encapsulation of flexible electronics: a review,” *Mater. Horiz.*, vol. 8, no. 2, pp. 383–400, 2021.
- [72] Yun, K. Cho, and S. Kim, “Nanoparticle-based flexible inverters with a vertical structure,” *Thin Solid Films*, vol. 539, pp. 256–259, 2013.
- [73] H. Cheng *et al.*, “An analytical model of strain isolation for stretchable and flexible electronics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 6, 061902, 2011.
- [74] C. H. Lee *et al.*, “Soft core/shell packages for stretchable electronics,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 24, pp. 3698–3704, 2015.
- [75] T. Sato, K. Yamagishi, M. Hashimoto, and E. Iwase, “Method to reduce the contact resistivity between galinstan and a copper electrode for electrical connection in flexible devices,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 15, pp. 18247–18254, 2021.
- [76] T. Sato and E. Iwase, “High-accuracy contact resistance measurement method for liquid metal by considering current-density distribution in transfer length method measurement,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 15, no. 37, pp. 44404–44412, 2023.
- [77] T. Sato and E. Iwase, “Electronic component mounting with liquid metal for highly stretchable electronic devices,” *Proceedings of the IEEE 37th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (IEEE MEMS)*, pp. 356–359, 2024.