

# 研究終了報告書

## 「液体金属実装による強靱なストレッチャブル電子デバイスの創製」

研究期間：2021年10月～2024年3月

研究者：佐藤 峻

### 1. 研究のねらい

本研究では、伸縮基板上的の金属配線に伸縮しない電子素子を実装する際の電氣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解明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することで、高伸縮・高性能な電子デバイスを実現した。

近年、曲げ・伸縮変形可能な電子デバイスの研究が盛んに行われており、従来の伸縮電子デバイスの研究を性能と伸縮性について分類すると、有機LED (Light-Emitting Diode)や有機トランジスタなどの材料に伸縮耐性のある有機材料の電子素子を用いる手法と、無機LEDやMEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) センサなど硬く高性能な表面実装素子 (SMD, Surface Mount Device) を伸縮基板に組み込む手法がある。前者から導電率や移動度などの電氣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。デバイスの伸縮時に硬い電子素子周辺が破断するため、配線と電子素子間の電氣的接続材の電氣的・機械的特性が、伸縮電子デバイス全体の伸縮耐性へ与える影響を調査した。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氣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、伸縮耐性を得ることができない。そこで本研究では、液体金属を電氣的接続材として用いることで、高伸縮耐性を得ることを考えた。Ga系液体金属は常温で液体であるため、従来主に導電率や伸縮性が着目されて伸縮配線や伸縮センサに用いられている。一方、提案したように電氣的接続材として用いる場合、表面に酸化皮膜を形成しやすく多くの金属と合金化することから接触抵抗が高く不安定な懸念がある。

そこで本研究では、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を実現するため、液体金属実装の接触抵抗および伸縮耐性の評価を行った。まず、液体金属の接触抵抗低減の条件を調査し、液体金属実装の電氣的性能を評価した。さらなる液体金属の接触抵抗要因の解明や低接触抵抗条件の探索のために、接触抵抗の高精度計測方法を提案した。さらに、電氣的接続材や伸縮金属配線の伸縮耐性評価から、伸縮配線への電子素子実装部の伸縮耐性評価まで行い、デバイス実証を行った。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究では液体金属を用いた電子素子実装を考案し、接触抵抗と伸縮耐性を評価した。接触抵抗に関しては、当初計画どおり「A. 液体金属の接触抵抗低減の条件の調査」を行った(図1(a))。液体金属表面の酸化皮膜の物理的破壊を狙った塗布方法によって接触抵抗が1/10に変化することや、合金化によって接触抵抗が経時的に同じオーダーへ低下して収束することを発見した。計画以上の成果としては、「B. 接触抵抗の高精度計測方法の提案」を行った(図1(b))。液体

金属の接触抵抗が、同じ接触箇所でも計測配置によって異なることから、接触抵抗計測方法の検討に至った。従来方法(TLM)は導電率の低い半導体等を対象物としているため、全電流が対象物と金属電極の界面を通過する。一方、液体金属は導電率が高いため、一部の電流しか界面を通過せず計測できないことを発見した。さらに従来方法を改良し、電流密度分布を考慮して電流印加箇所を変えることで、計測可能にした。

伸縮耐性に関しては、当初計画どおり「C. 液体金属の伸縮耐性評価」を行った(図 1(c))。液体金属が伸びる分伸縮耐性が向上すると考え、非伸縮配線に電子素子を実装し、実装部の伸縮耐性を評価した。その結果、伸縮耐性では接続材の伸縮性と接合力が重要であることを明らかにし、液体金属実装によって実装部の 400%伸縮を実現した。計画以上の成果としては、「D. 液体金属実装による伸縮配線の伸縮耐性評価」を行った(図 1(d))。実装部の高伸縮耐性(>400%)は実現したが、デバイス全体の伸縮性は数十%とまだ低い。そこで実装方法が配線の伸縮性に与える影響を調査した。その結果、液体金属実装により配線端部の剛性差が低減され、従来のハンダ実装より 8 倍以上高い配線伸縮耐性が得られることを明らかにし、200%伸縮可能な LED アレイを実証した。

これらの成果は材料科学分野上位の国際論文誌である ACS Appl. Mater. Interfaces (IF=10.383) 2 件成果<sup>[1],[2]</sup>およびマイクロ工学分野最上位の国際会議である IEEE MEMS (採択率:約 50%) 2 件成果<sup>[5],[6]</sup>をはじめ国際会議 8 件・国内学会 9 件で発表した。これにより、日本機械学会マイクロ・ナノ工学部門若手優秀講演表彰(受賞率 3.6%)成果<sup>[8]</sup>をはじめ 4 件の受賞をし、ナノ工学分野最上位の国際会議である IEEE NEMS 2024 で招待講演を行った<sup>成果[4]</sup>。

(2)詳細

研究テーマ A 「液体金属の接触抵抗低減の条件の調査」(当初計画)

当初計画通り、液体金属を電気的接続材として用いる際に低接触抵抗が得られる要件の調査を行った。基板や素子へダメージレスで液体金属表面の酸化皮膜を破壊することを考え、酸化皮膜の物理的破壊のための液体金属の固体金属電極への塗布方法を検討した。酸化皮膜の形成量が異なる実装方法として、酸化皮膜を十分に形成させた液体金属(L)の上に固体金属(S)を接触

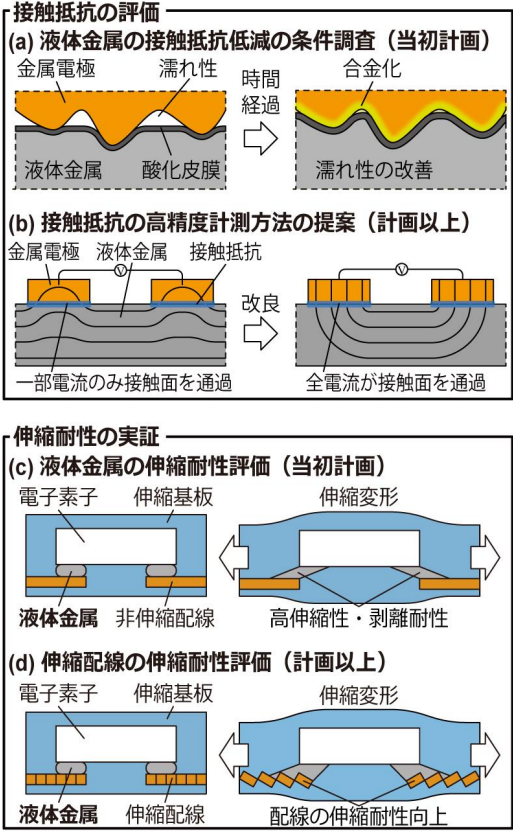


図 1 研究成果の概要。

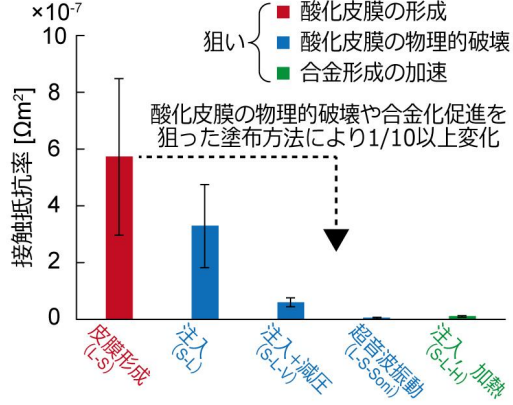


図 2 テーマ A: 液体金属の塗布方法による接触抵抗変化の解明<sup>成果[2]</sup>【当初計画】。

させる L-S method と、酸化皮膜の物理的破壊を狙って固体金属の配置後に液体金属を注入で接触させる S-L method, 注入後に真空引き(V)を行う S-L-V method, 接触後に超音波振動(Soni)を加える L-S-Soni method, 加熱(H)による合金化の促進を狙った S-L-H method である。これらの 5 手法によって液体金属(ガリンスタン)を銅電極に接触させ、接触抵抗を計測した。図 2 に示すように、塗布直後では、皮膜の物理的破壊を狙った S-L, S-L-V, L-S-Soni method や合金化促進を狙った S-L-H method によって、酸化皮膜を十分に形成させた L-S method に比べて接触抵抗が 1/10 以下に低減することを明らかにした。これにより従来の接続材で最も接触抵抗の低いハンダより 1 桁高い程度の接触抵抗を実現した。この結果から、液体金属によってハンダと同程度の接触抵抗が得られることや、接触抵抗低減には酸化皮膜の物理的破壊や合金化促進が有効である可能性を得た。また図 3 に示すように、銅電極表面の経時的な合金化(CuGa<sub>2</sub>)により濡れ性が改善し、接触抵抗が同オーダーへ低下して収束することを明らかにした。この結果から、電極表面の合金被膜や合金化促進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ことが明らかとなった。本成果は国際論文誌 *ACS Appl. Mater. Interface* に筆頭著者として掲載された<sup>成果[2]</sup>。

**研究テーマ B 「接触抵抗の高精度計測方法の提案」(計画以上)**

テーマ A の実施中に、図 4(a)に示すように、液体金属の接触抵抗が同じ接触箇所でも計測配置によって異なることを発見し、接触抵抗計測方法の検討を行った。液体金属の接触抵抗計測方法として、電流密度分布を考慮した Transfer Length Method(TLM)による接触抵抗計測を提案した。従来の接触抵抗計測に主に用いられる TLM では、対象物に接触させた電極間の抵抗は接触抵抗と対象物の体積抵抗の合成抵抗である。異なる電極間隔で抵抗計測を行い、電極間隔と抵抗値の関係を直線近似した Y 切片から接触抵抗を求める。従来 TLM はシート抵抗の高い半導体等を主な対象物としているため、対象物に対して金属電極のシート抵抗が無視できると仮定され、外側電極に

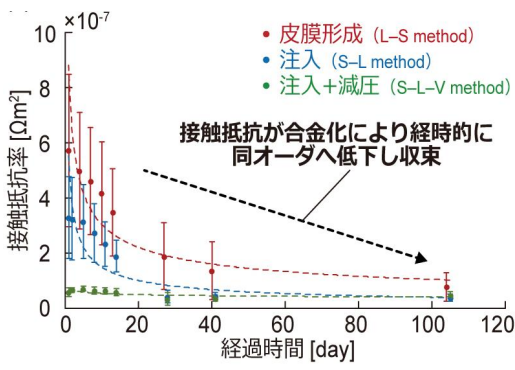


図 3 テーマ A: 合金化による接触抵抗の経時変化の解明<sup>成果[2]</sup>【当初計画】。

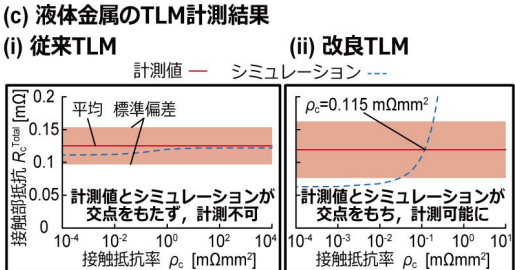
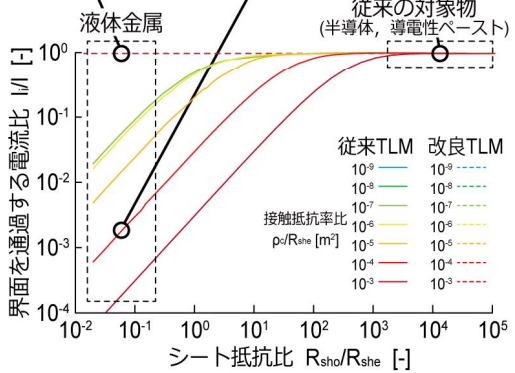
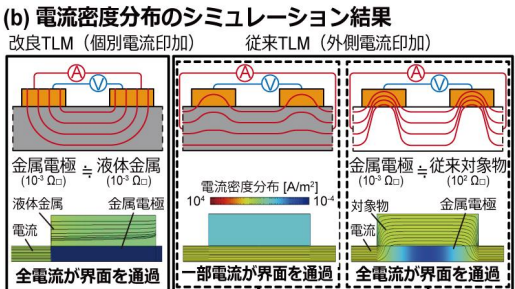
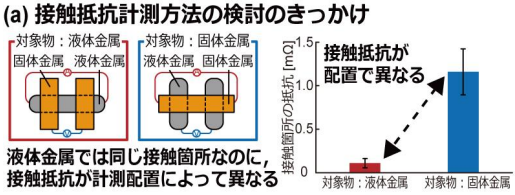


図 4 テーマ B: 接触抵抗の高精度計測方法の提案<sup>成果[1],[6],[7]</sup>【計画以上】。

印加した電流は2次元的に流れ、全て接触界面を通過するとされていた。しかしながら、液体金属のシート抵抗は金属電極と同程度であるため、この仮定が問題となる懸念がある。そこで本研究では、計測電極毎への電流印加を提案し、有限要素法による電流密度分布解析を行い計測値と比較した。その結果、図4に示すように、従来 TLM では印加電流は2次元的に流れ、半導体等の高シート抵抗の対象物では全電流が接触界面を通過するため計測可能であるが、液体金属等の低シート抵抗の対象物では全電流の 1/10 以下しか界面を通過せず計測できないことを発見した。これに対し、改良 TLM では、電流は3次元的に流れ、シート抵抗比によらず全電流が界面を通過するため、液体金属の接触抵抗も計測可能であった。なお、改良 TLM は接続数の倍増や電流密度分布の3次元化により計測が複雑であるため、高シート抵抗の対象物は簡便さの観点から従来 TLM で計測し、液体金属等の低シート抵抗の対象物は改良 TLM で計測すべきであることが明らかとなった。本成果は国際論文誌 *ACS Appl. Mater. Interfaces* および国際会議 *IEEE MEMS 2023* で筆頭著者として発表した<sup>成果[1],[6]</sup>。

**研究テーマ C 「液体金属の電気的接続材としての伸縮耐性評価」 (当初計画)**

当初計画では、液体金属が伸びる分伸縮耐性が向上すると考え、液体金属の電気的接続材としての伸縮耐性を評価した。伸縮能を有さない銅配線間にガリNSTANおよびハンダ、柔軟導電性接着剤を用いてチップ抵抗を実装してシリコーンゴムで封止したサンプルを用いて引張試験を行った。その結果、図5に示すように、柔軟導電性接着剤で実装した電子素子はハンダ実装より低いひずみで素子と配線が剥離したことから、伸縮耐性では接続材の伸縮性だけでなく、接続材と素子や配線間の接合力が重要であることが明らかとなった。さらに液体金属実装では伸縮時に剥離は生じず、液体金属が高伸縮性と高接合力を有することが明らかとなり、ハンダや導電性接着剤の12倍以上の伸縮耐性(400%)を実現した。本成果は国際論文誌 *ACS Appl. Mater. Interfaces* に筆頭著者として掲載された<sup>成果[2]</sup>。

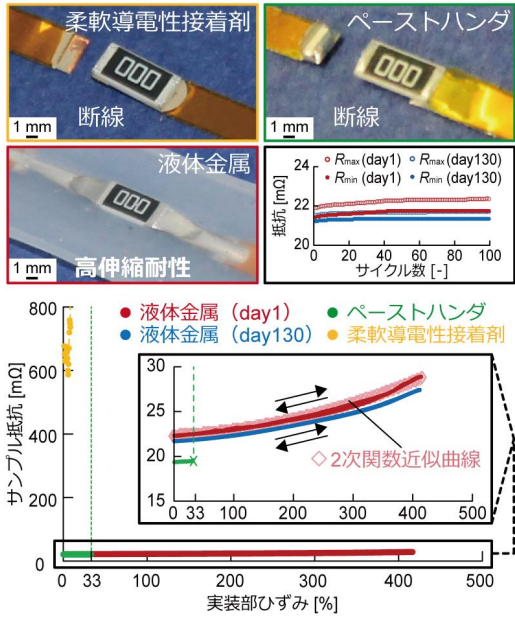
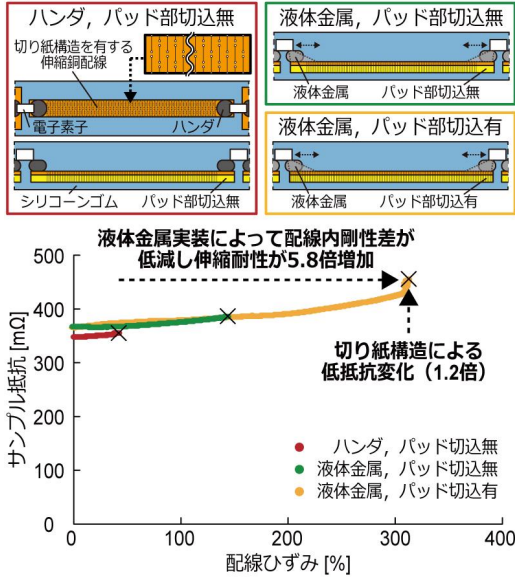


図5 テーマC: 電気的接続材の伸縮耐性評価 成果[2]【当初計画】。

**(a) 配線ひずみvsサンプル抵抗**



**(b) 配線ひずみvs平均応力 (c) 繰り返し引張試験**

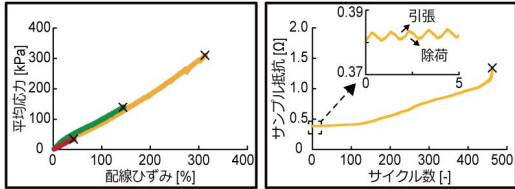


図6 テーマD: 実装手法による伸縮配線の伸縮耐性評価 成果[5],[8]【計画以上】。

研究テーマD「液体金属実装による伸縮配線の伸縮耐性評価」(計画以上)

テーマ C では実装部の高伸縮耐性を実現したが、デバイス全体の伸縮性で見るとまだ低い。そこで伸縮能を有する金属配線を用いて、素子実装手法が配線の伸縮耐性へ与える影響を調査した。従来研究では伸縮配線の材料や構造が着目されているが、配線の端部構造による配線の伸縮耐性への影響は明らかではない。そこで切り紙構造を有する伸縮銅配線上に異なる接続材で電子素子を実装して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。配線パッド部への切り紙構造の付与についても検討した。その結果、液体金属を用いて素子実装を行い、さらに配線パッド部まで切り紙構造を設けることで、配線端部の剛性差が低減されて応力集中が緩和し、配線の伸縮耐性を大幅に引き出せることを明らかにした。ハンダ実装より 5.8 倍高い 300%配線ひずみを実現した。また 300%伸縮時の抵抗変化は 1.2 倍であり、伸縮構造を有する伸縮金属配線の強みである伸縮時の低抵抗変化が実証された。

最後に、液体金属を用いて切り紙構造を有する伸縮銅配線上にチップ抵抗およびチップ LED をアレイ状に実装した伸縮電子デバイスを作製し、伸縮耐性を評価した。人間の皮膚が最大 70%伸縮であるのに対し、伸縮チップ抵抗アレイは 200%伸縮でも 1.1 倍以下の低抵抗変化を示し、伸縮チップ LED アレイは 150%伸縮でも引張から除荷まで安定して点灯した。これらの結果から、液体金属実装により高い伸縮性と電氣的信頼性を得られることが明らかとなり、高伸縮・高性能な電子デバイスが実証された。本成果は国際会議 *IEEE MEMS 2024* で筆頭著者として発表し、若手優秀講演表彰された<sup>成果[5],[8]</sup>。

ACT-X 内外の研究者や産業界との連携

ACT-X で得たネットワークを活用して、ACT-X 内外の優れた研究者との共同研究を実施し、自身の研究範囲を拡大するとともに知見を獲得した。図 8 に示すように、折り紙工学を専門とする東大館教授らとの共同研究を行い、折り紙構造を有する伸縮金属配線の製作手法として、自己折り畳み法を提案した<sup>成果[3]</sup>。

3. 今後の展開

**液体金属実装および関連技術の発展(5年後):** 液体金属による自己修復可能なデバイスの開発に取り組む。液体金属は一度断線しても接触させると再導通する自己修復能を有するため、宇宙や地中、構造物中など修理や保守が困難な環境でも使用可能な電子デバイスを実現可能であると考えている。さらにスポーツや医療応用のため、薄膜基板による皮膚貼付時のツツパリ感や違和感の低減に取り組む。高分子薄膜基板を用いたセンサデバイスは、生体組織への密着や自己接着性など優れた性質を有するが、基板剛性が低く破断しやすい。そこで液体金属実装により、

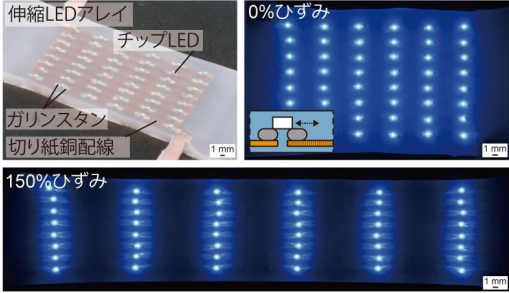


図 7 テーマ D: 液体金属実装による高伸縮 LED アレイの実証<sup>成果[5],[8]</sup>【計画以上】。

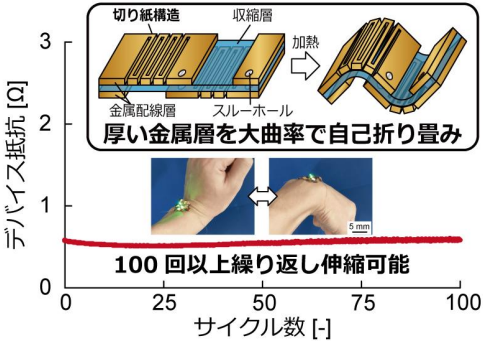


図 8 折り紙構造を有する伸縮金属配線の製作手法の開発<sup>成果[3]</sup>【計画以上】。

強靱薄膜デバイスを実現する。

**液体金属実装による伸縮電子デバイスの社会実装(10~20 年後):** 液体金属実装による電子デバイスの強靱化によって、リアル空間とサイバー空間を繋ぐ革新的ハードウェアが実現可能となり、強靱社会の実現に大きく貢献できる。リアル空間へ働きかけるデバイスとしては、コミュニケーション型ロボット表面の電子回路皮膚や、ソフトロボット内部の電子回路、熱配管など自由曲面に貼付可能な熱電発電シートなどにも応用可能だと考えている。またリアル空間からデータを収集するデバイスとしては、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などに応用可能だと考えている。変形しない電子デバイスでも、実装部の耐熱膨張性や耐振動性を向上可能であるなど、応用先は非常に広い。

#### 4. 自己評価

##### 研究目的の達成状況

ACT-X では液体金属を用いた電子素子実装による強靱な伸縮電子デバイスを提案し、接触抵抗と伸縮耐性を評価することを目標とした。当初計画の目標を達成するとともに、研究遂行中に発見した新たな課題を解決することで計画以上の成果を上げた。

**接触抵抗の評価:** 当初計画どおり、液体金属の接触抵抗低減条件の調査を行い、酸化皮膜の物理的破壊を狙った塗布方法によって接触抵抗が 1/10 に変化することや、合金化によって接触抵抗が経時的に同じオーダへ低下することを発見した。さらに計画以上の成果として、接触抵抗の高精度計測方法の提案を行った。液体金属の接触抵抗が、同じ接触箇所でも計測配置によって異なったことから、接触抵抗計測方法の検討に至った。従来方法(TLM)は導電率の低い半導体等を対象物としているため、導電率の高い液体金属では一部の電流しか界面を通過せず計測できないことを発見した。さらに従来方法を改良し、電流密度分布を考慮して電流印加箇所を変えることで、計測可能にした。

**伸縮耐性の評価:** 当初計画どおり、液体金属が伸びる分伸縮耐性が向上すると考え、実装部の伸縮耐性を評価した。その結果、伸縮耐性では接続材の伸縮性と接合力が重要であることが明らかになり、液体金属実装によって実装部の 400%伸縮を実現した。さらに計画以上の成果としては、液体金属実装による伸縮配線の伸縮耐性評価を行った。実装部の高伸縮耐性(>400%)は実現したが、デバイス全体の伸縮性は数十%とまだ低い。そこで実装方法が配線の伸縮性に与える影響を調査した。その結果、液体金属実装により配線端部の剛性差が低減され、従来のハンダ実装より 8 倍以上高い配線伸縮耐性が得られることを明らかにし、200%伸縮可能な LED アレイを実証した。

##### 研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

ACT-X の研究は、研究担当者である早稲田大学基幹理工学研究科 大学院生の佐藤峻が、研究実施責任者である早稲田大学理工学術院 岩瀬英治教授(指導教員)の下、単独で実施した。研究費は実験装置および RA 経費を中心に計画通り執行した。購入した抵抗計・スイッチメインフレームにより低抵抗の高精度計測および同時多点自動計測が可能となり、液体金属の接触抵抗低減要因の探索や接触抵抗計測方法の検討が可能となった。また、3D ディスペンサの購入により液体金属の高精度パターンニングが可能となり、液体金属実装デバイスの試作に大きく寄与した。

購入した自動電動ステージおよび引張試験機は伸縮電子デバイスの変形耐性評価に大きく寄与した。さらに、2023年度の増額措置により、購入先変更により金額が増加した液体金属材料の購入および国際論文誌のオープンアクセス化をすることができた。

### 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果

**科学技術への波及効果:** 液体金属の接触抵抗の評価に関する研究成果は、材料系上位の国際論文誌である *ACS Appl. Mater. Interfaces* (IF=10.383) に2件掲載されるとともに、マイクロ工学分野最上位の国際会議である *IEEE MEMS* (採択率: 約 50%) に2件採択されるなど、学术界で高く評価されている。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・界面科学分野へ大きく貢献できると考えている。

**社会・経済への波及効果:** 液体金属実装によって伸縮電子デバイスだけでなく、伸縮能を有さない電子デバイスにおいても強靱化が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。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 6件

[1] **T. Sato**, K. Yamagishi, M. Hashimoto, 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, pp. 18247–18254, 2021. (査読有, IF=10.383)  
[DOI: 10.1021/acscami.1c00431]

液体金属による電子素子実装を提案し、実証した。液体金属は高伸縮性を有するが、表面に酸化被膜を形成しやすく接触抵抗が高い懸念がある。本研究では、液体金属実装の経時安定性と伸縮耐性を評価した(図 2,3)。接触抵抗が塗布方法による酸化皮膜抑制で1桁以上変化することや、合金化により経時的に同オーダーへ低下することを発見し、低接触抵抗( $10^{-8} \Omega \text{m}^2$ )を実現した。液体金属実装によりハンダや導電性接着剤の12倍以上の高伸縮耐性を実現した(図 5)。

[2] **T. Sato**, 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, pp. 43219–44598, 2023. (査読有, IF=10.383) [DOI: 10.1021/acscami.3c05070]

液体金属の接触抵抗の高精度計測方法を検討した。従来の接触抵抗測定に用いられる Transfer Length Method (TLM) は、半導体の接触抵抗を主としており、「金属電極のシート抵抗は対象物(半導体)のシート抵抗より無視できるほど小さい」と仮定されている。本研究では、対象物が液体金属の場合は上記の仮定が成り立たず、接触抵抗が計測できないことを発見した。さらに従来の TLM を改良し、液体金属の接触抵抗の高精度計測方法の提案まで行った(図 4)。

[3] A. Eda, H. Yasuga, **T. Sato**, Y. Sato, K. Suto, T. Tachi, E. Iwase, “Large curvature self-folding method of a thick metal layer for hinged origami/kirigami stretchable electronic devices,” *Micromachines*, vol. 13, 907 (9pp), 2022. (査読有, IF=3.523)

[DOI: 10.3390/mi13060907]

折り紙構造を有する伸縮金属配線の製作手法を提案した。折り紙構造では、非伸縮基板を用いつつ構造全体として伸縮性を得るが、全折り畳み部を手折りするのは非現実的である。本研究では、熱収縮層による自己折り畳み法を開発した(図 8)。金属基板は曲げ剛性が高く自己折り畳みが困難であり、折り畳みを繰り返すと破断する。本研究では、折り紙構造のヒンジ部に切り込みを設けて曲げ剛性を低減し、大曲率での自己折り畳みや繰り返し折り畳みを実現した。

## (2)特許出願

研究期間全出願件数:0 件

## (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

### 国際会議

- [4] T. Sato, “Highly-stretchable and high-performance electronic devices by electronic component mounting using liquid metal,” *Proceedings of the 19th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (IEEE NEMS 2024)*, Kyoto, Japan, May 2024. (招待講演, 口頭)
- [5] T. Sato and E. Iwase, “Electronic component mounting with liquid metal for highly stretchable electronic devices,” *Proceedings of the 37th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (IEEE MEMS 2024)*, 0129, Texas, USA, Jan. 2024. (ポスター・査読有, 採択率: 約 50%)
- [6] T. Sato and E. Iwase, “Highly accurate measurement of contact resistance between galinstan and copper using transfer length method,” *Proceedings of the 36th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (IEEE MEMS 2023)*, pp. 339–342, Munich, Germany, Jan. 2023. (ポスター・査読有, 採択率: 約 50%)
- [7] T. Sato and E. Iwase, “Study on measurement method of contact resistance between galinstan and copper electrodes,” *Proceedings of the 10th Asia-Pacific Conference of Transducers and Micro-Nano Technology 2022 (APCOT 2022)*, online, May–Jun. 2022. (口頭・査読有, 採択率不明)

### 受賞

- [8] 佐藤峻, 日本機械学会 第 14 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム 若手優秀講演表彰, Nov. 2023. (受賞率: 3.6%)

他, 国際会議 4 件, 国内学会 9 件, 受賞 3 件, ACT-X から派生した研究費獲得 7 件 1,605 万円(ACT-X 加速フェーズ含).