

平成22年度

宮城県産業技術総合センター研究報告

The Annual Research Report of Industrial Technology Institute, MIYAGI Prefectural Government

No.8(2010)

目次

1. インプリントによるMEMSパッケージング技術の開発	1
2. 乳酸菌の高密度培養法の開発	5

【平成20～22年度 県単研究 インプリントによるMEMSパッケージング技術の開発】

インプリントによるMEMSパッケージング技術の開発

林 正博・阿部 宏之・家口 心・堀 豊・太田 靖・渡邊 洋一*・小松 迅人**・久田 哲弥*

機械電子情報技術部

* 材料開発・分析技術部

** 企画・事業推進部

本研究では、樹脂の薄物成形にインプリント技術を応用するため、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びシクロオレフィンポリマー樹脂のインプリント条件と転写精度の関係を調査した。また、機械加工によるインプリント用モールド作製と、樹脂製MEMSパッケージウェアの成形に取り組み、成形不良のない良好な成形品を得ることができた。さらに、樹脂製パッケージウェアがシリコンデバイスウェアと接合可能であることを示した。

キーワード：MEMS、ウェアレベルパッケージング、インプリント、樹脂成形

1. 緒言

微小電気機械システム(Micro Electro Mechanical Systems:MEMS)は、自動車や家電製品に使われるセンサーや光学デバイスの小型化・高性能化に大きな役割を果たす技術である。

MEMSデバイスの開発が進められる一方で、製造における後工程であるパッケージング(MEMSを外的環境から守るため微小容器内に封止する)には製造コストの7～8割が費やされており、低コスト化の妨げとなっている。低コスト化を可能にするMEMSデバイスのパッケージ方法として、ウェアの状態でのパッケージングを行うウェアレベルパッケージが提案されている。県内企業においても、ガラス基板を用いたウェアレベルパッケージを適用したデバイスの開発が行われているが、さらなる低コスト化が期待されている。

そこで、本研究では、パッケージウェアのコスト低減を実現するため、樹脂を材料とするパッケージウェアのインプリント成形に取り組むこととした。インプリントとは、製品形状を反転させた型(モールド)を軟化した被転写材に押し付け、モールドのパターンを被転写材に転写成形する技術で、パッケージウェアのような薄物の成形に適している。パッケージウェアの開発に先立ち、インプリント条件が成形品形状に及ぼす影響についても調査を行った。

2. インプリント条件と成形品形状の関係

2.1 実験方法

実験に用いた樹脂は表1のとおりで、コストや成形性の

点からポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂を、将来の光学素子への応用展開を考慮しシクロオレフィンポリマー(COP)樹脂を選択した。

表1 使用した樹脂名と銘柄

樹脂名	銘柄
ポリエチレンテレフタレート(PET)	サンデーPET
シクロオレフィンポリマー(COP)	ZEONEX E48R

インプリント条件(成形温度、プレス圧力、プレス保持時間)と成形品形状との関係を把握するため、テスト用モールドを用いた成形を行った。テスト用モールドには市販のシリコン製モールド((株)協同インターナショナル お試しモールド(1)、パターン深さ $5\mu\text{m}$)を使用し、熱ナノインプリント装置(オリジン電気(株)Reprina-T50)を用いてインプリント成形を行った。成形条件はプレス保持時間を300秒に統一し、成形温度とプレス圧力を変化させた。図1はテスト用モールドのパターン配置図である。

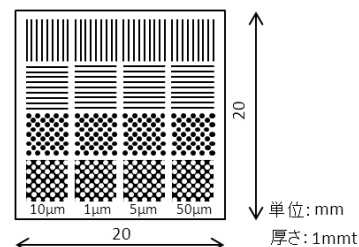


図1 テスト用モールドのパターン配置

2.2 結果

成形品の形状測定にはレーザー顕微鏡(オリンパス

(株) OLS3100)を使用し、幅 $5\mu\text{m}$ 、深さ $5\mu\text{m}$ のL/Sパターンと幅 $50\mu\text{m}$ 、深さ $5\mu\text{m}$ のL/Sパターンについて断面形状を測定した。

図2にPET成形品のL/Sパターンの断面形状測定結果を示す。成形温度及びプレス圧力が低いため、樹脂がモールドの溝に十分充填されず、断面形状がドーム状になっていることがわかる。一方、成形温度とプレス圧力が高い場合は、モールドの溝形状を精度良く転写した結果、図3のように断面形状が矩形となった。

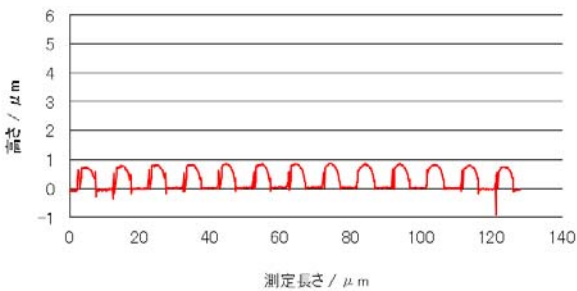


図2 PET樹脂成形品の断面形状測定結果(幅 $5\mu\text{m}$ L/S)
成形条件 成形温度: 75°C プレス圧力: 0.5MPa
プレス保持時間: 300s

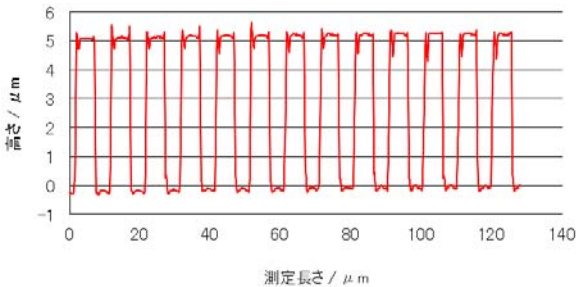


図3 PET樹脂成形品の断面形状測定結果(幅 $5\mu\text{m}$ L/S)
成形条件 成形温度: 90°C プレス圧力: 2MPa
プレス保持時間: 300s

成形品の転写精度の評価のため、成形品に形成されたリブ上面の平面部の幅をリブ幅(図4)として測定し、成形温度、プレス圧力との関係調べた。測定寸法がモールドのパターン幅に近いものほど、精度の良い転写が行われたと見なすことができる。

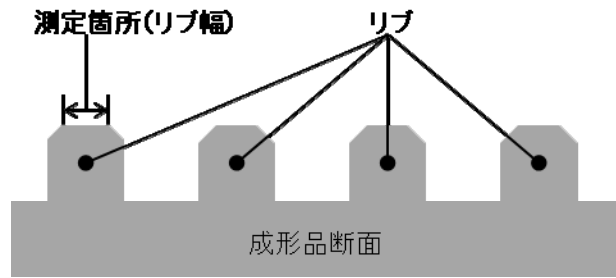


図4 形状測定箇所

PET樹脂とCOP樹脂成形品の成形温度と幅 $5\mu\text{m}$ のL/Sパターンのリブ幅の関係をそれぞれ図5、図6に示す。いずれの樹脂も成形を行った条件の範囲内では、 1.0MPa 以下の低いプレス圧力で成形を行うと溝形状が正しく転写されないことがわかった。PET樹脂の場合、良い転写精度を得るためには、 2.0MPa のプレス圧力で 90°C 以上の成形温度が必要である。また、COP樹脂の場合は、 2.0MPa のプレス圧力と 155°C 以上の成形温度で精度の良い転写成形が可能であることがわかった。

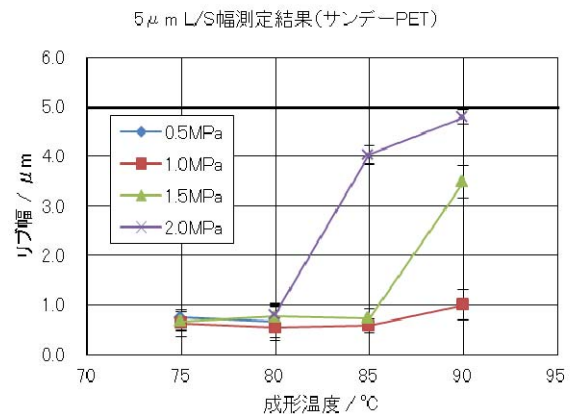


図5 PET樹脂の成形温度とリブ幅の関係($5\mu\text{m}$ L/S)

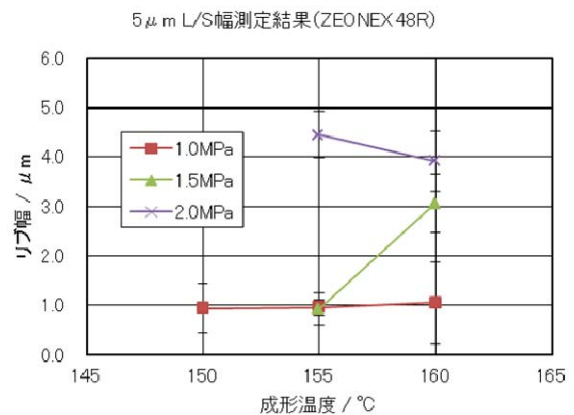


図6 COP樹脂の成形温度とリブ幅の関係($5\mu\text{m}$ L/S)

PET樹脂とCOP樹脂成形品の成形温度と幅50 μ mのL/Sパターンとのリブ幅の関係をそれぞれ図7, 図8に示す。幅50 μ mのL/Sパターンと比較して、より低圧、低温の条件下でも良い転写結果が得られていることがわかる。したがって、ある高さの形状をインプリントによって成形する場合、成形条件を最適化するには成形部の高さだけでなくアスペクト比(幅と高さの比)を考慮する必要がある。

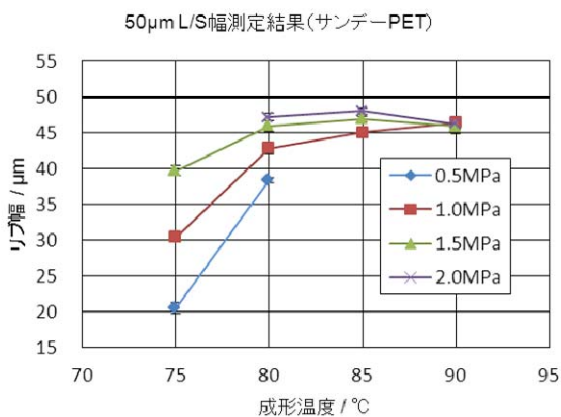


図7 PET樹脂の成形温度とリブ幅の関係(50 μ m L/S)

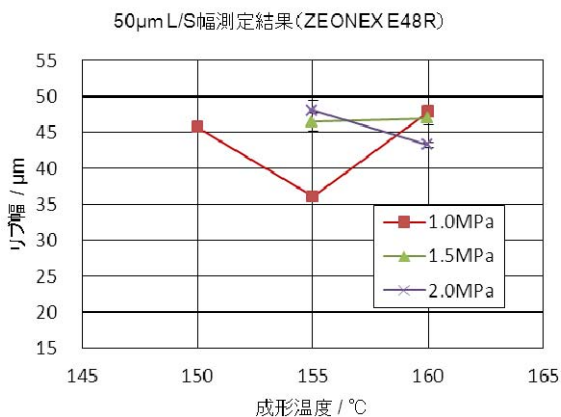


図8 COP樹脂の成形温度とリブ幅の関係(50 μ m L/S)

3. 樹脂製MEMSパッケージウェアの開発

3.1 モールドの作製

図9に1個当たりのMEMSパッケージの寸法を, 図10にモールドパターンを示す。パッケージウェアの寸法は直径100mmとし, 26個のMEMSパッケージを配置した。

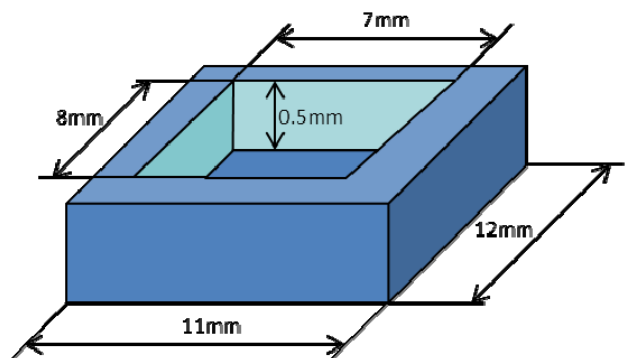


図9 MEMSパッケージ寸法

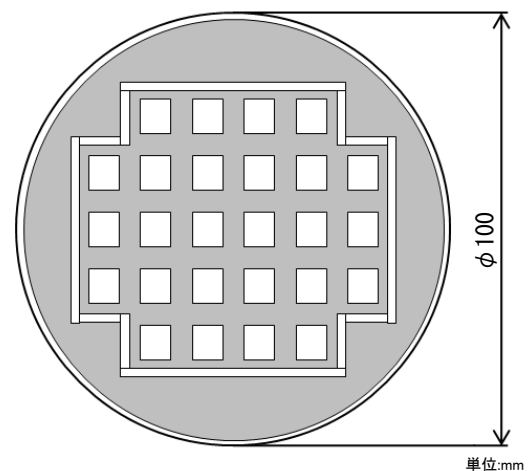


図10 モールドパターン(図のグレーの部分が彫込み部)
彫込み深さ:0.5mm

図11にMEMSパッケージウェアのインプリント成形用に作製したモールドを示す。モールド材料には, 熱伝導率や加工性の良いアルミ合金(A7075)を用い, 高速NCフライス盤(東芝機械(株) F-MACH442)とエンドミルを使用した切削加工を行った。



図11 MEMSパッケージウェア用モールド

3.2 樹脂製パッケージウェハの作製

使用した樹脂は表1のPET樹脂, COP樹脂の2種類である。パッケージウェハの成形には熱ナノインプリント装置を用い, 成形温度, プレス圧力, プレス保持時間を最適化して成形不良の無い成形品を得る条件を見出した。それぞれの樹脂における最適な成形条件を表2に, インプリントによって作製したPET樹脂製パッケージウェハを図12に示す。成形不良のないパッケージウェハを得るためには, シリコン製モールドによる成形と比較して, より高い成形温度と長いプレス保持時間が必要であった。これは, パッケージウェハのパターン深さが0.5mmと深く, 樹脂の流動性をより高める必要があることと, モールドの寸法が熱ナノインプリント装置のヒーターブロックよりも大きいことから, モールドと樹脂全体を加熱するのに長い時間を要したためと考えられる。

表2 最適成形条件

被転写材	成形温度	プレス圧力	プレス保持時間
PET樹脂	100°C	1.9MPa	600sec
COP樹脂	170°C	1.9MPa	1200sec

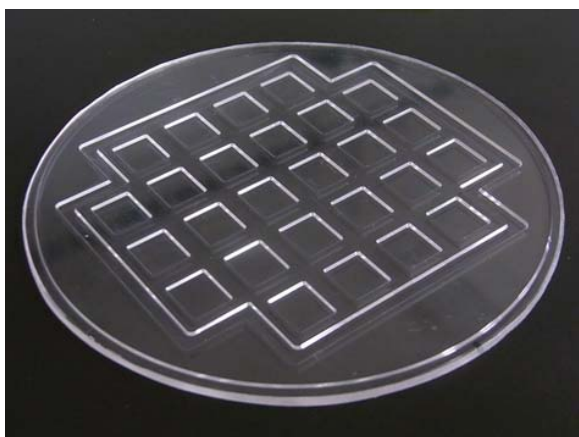


図12 PET樹脂製パッケージウェハ

3.3 樹脂製パッケージウェハとシリコンウェハの接合

ウェハレベルパッケージングを行う上で, デバイスウェハとパッケージウェハとの接合方法が課題となる。本研究では, 各種接合方法, 接着剤について検討を行い, 常温で接合可能な紫外線硬化性樹脂を接着剤として採用した。接着剤には日東電工(株)のNT-01UVを使用し, パッケージウェハの接合面に塗布した後, シリコンウェハと貼り合わせ, 紫外線照射を行った。紫外線照射には両面マスクアライナー(ユニオン光学(株)PEM-800)の高圧水銀ランプを使用した。

COP樹脂製パッケージウェハとシリコンウェハの接合品を図13に示す。パッケージウェハとシリコンウェハは良好に密着し, 樹脂製パッケージウェハを用いたMEMSデバイス開発の可能性を示すことができた。今後, 樹脂を用いたパッケージの実用化を進めるためには, 接合強度や気密封止性能の評価も必要である。



図13 COP樹脂製パッケージウェハとシリコンウェハの接合品

4. 結言

市販のPET樹脂とCOP樹脂について, インプリントによる成形実験を行い, 成形条件と転写精度の関係を明らかにした。

樹脂製MEMSパッケージウェハの開発においては, PET樹脂及びCOP樹脂を素材として用いたパッケージウェハをインプリントにより作製し, 成形不良のない良好な成形品を得ることができた。さらに, 成形した樹脂製パッケージウェハとシリコンウェハを接合し, 樹脂製パッケージウェハを用いたMEMSデバイス開発の可能性を示した。

乳酸菌発酵物の有機酸分析とマロラクティック発酵による美味しさの付与

石川 潤一・伊藤 淑恵・羽生 幸弘・庄子 真樹・菊地 一郎*・中村 茂雄
食品バイオ技術部 *(株)スマレコーポレーション

乳酸菌は発酵により乳酸を産生するのみならず、酢酸等の他の有機酸を副生成物として産生する。本研究では高速液体クロマトグラフィ(HPLC)を用いてポストカラム法により、乳酸菌発酵物の有機酸組成を観察するとともに、乳酸菌が行うマロラクティック発酵を観察し、乳酸発酵によりもたらされる発酵食品の美味しさについて考察した。

キーワード：乳酸菌、有機酸、HPLC、マロラクティック発酵、美味しさ

1. 緒言

乳酸菌は発酵食品において乳酸発酵により乳酸を生成し、酸味を与えると同時に、pH低下作用により腐敗を防止する等、重要な働きを行っている。食品における酸味は食品五基本味を構成する一つであり、その大小が食品の味を大きく左右する。また、乳酸や酢酸等の有機酸組成の違いにより、食品の酸味・風味に大きい影響を与えることが知られている。

乳酸菌はその発酵形式によりホモ発酵型、ヘテロ発酵型に分けられ、ホモ発酵型では1分子のグルコースから2分子の乳酸を、ヘテロ発酵型では1分子のグルコースから1分子の乳酸と1分子のエタノールと1分子の二酸化炭素を生成する。どちらの発酵形式も乳酸以外の有機酸は産生されないが、乳酸菌の一部にはペントースを代謝して乳酸のほかに酢酸、蟻酸等の有機酸を産生する株も存在する。

本研究では乳酸菌が発酵物中で産生する有機酸の組成をHPLCで定性することにより、乳酸発酵により生成される有機酸組成を明らかにすることで、乳酸発酵が食品に与える味・フレーバーについて考察した。

2. 材料と方法

2.1 使用乳酸菌

表1に試験で使用した乳酸菌の一覧を示した。JCM1134は*Lactobacillus casei*のType strainであり、(独)理研バイオリソースセンターより購入した。MBR39株は市販の発酵野菜ドレッシングから分離した*Lactobacillus plantarum*種の乳酸菌である。各々の乳酸菌は実験前に至適温度でMRS液体培地(Difco製)を用いて予備培養を行い、十分な増殖を確認後、サンプルに添加した。

表1 使用乳酸菌

株名	属種	至適温度
JCM1134	<i>Lactobacillus casei</i>	37°C
MBR39	<i>Lactobacillus plantarum</i>	30°C

2.2 乳酸菌発酵物の作製

2.2.1 すりおろし野菜原料の発酵

ニンジン、トマト、タマネギの可食部をすりおろしたものを野菜原料とし、それぞれ、有機酸分析に供した。また、すりおろした野菜原料を混ぜ合わせ、JCM1134、および、MBR39をおよそ 6.0×10^6 CFU/gの濃度で添加し、至適温度で24時間発酵させたものを有機酸分析に供した。

2.2.2 すりおろし調味野菜の発酵

ニンジン、トマト、タマネギの可食部をすりおろして、食用酢、香辛料、植物油等で調味したものを調味野菜とし、MBR39を添加して各条件により発酵させたものを乳酸菌発酵物とした。MBR39を 6.0×10^6 CFU/gの濃度で添加したものを、対照として添加していないものをそれぞれ10°Cで35日間熟成させ、0日、3日、7日、14日、21日、28日、35日に各発酵物から採取し、有機酸分析、酸度測定、菌数測定に供した。

2.3 有機酸分析

乳酸菌発酵物1 gを $14,000 \times g$ で、10分遠心分離して上清を採取し、排除限界10,000 M.W.の限外濾過膜で濾過し、蒸留水で2倍希釈したものをHPLC (HITACHI製)を用い、ポストカラム法により測定した。システム構成は図1の通りであり、また、測定条件は表2の通りである。

表 2 HPLC 測定条件

サンプル	乳酸菌発酵物 (限外濾過後, 2倍希釈)
注入量	10 μ l
カラム	Unison UK-C18(インタクト製) 4.6 mm I.D. \times 250 mm L.
移動相	3 mM 過塩素酸水溶液
移動相流量	0.5 ml/min
反応液	0.1 mM BTB + 30 mM リン酸二ナトリウム水溶液
反応液流量	0.6 ml/min
カラム温度	30 $^{\circ}$ C
検出器(波長)	UV-VIS (440 nm)

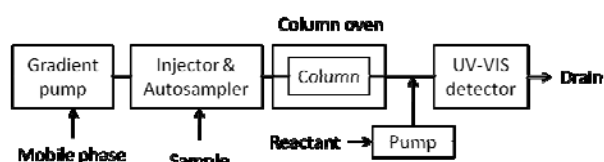


図 1 HPLC システム構成

2.4 酸度測定

乳酸菌発酵物を正確に4.0 g採取し、希釈水を用いて正確に10倍希釈後、攪拌しながら15分間程度放置し、濾紙を用いて固形成分を除去し、ホールピペットを用いて濾液から正確に10 mlを3回採取し、滴定用0.01 mol/l 水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液(和光純薬製)を用いて滴定して酸度を求めた。滴定指示薬にはフェノールフタレインを用い、pHが8.3付近の薄ピンクに呈色したところを中和点とした。3回測定後、滴定に要したNaOH水溶液の容量(ml)の平均値を酸度とした。

2.5 乳酸菌数測定

乳酸菌数は発酵物1 gを正確に採取し、定法に従い、希釈水により段階希釈した後、GYP白亜寒天培地とともに混釈し、37 $^{\circ}$ Cで48時間培養して、コロニーを数えることにより測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 乳酸菌発酵物の有機酸組成

図2に14種類の有機酸標準品のHPLCクロマトグラムを示した。本報の条件では酒石酸と蟻酸、2-ケトグルタル酸と酢酸、ピログルタミン酸とくえん酸の分離が困難

であったが、乳酸等の主要なピークが明瞭に判断可能であることと、ピーク時間とピーク幅から他の有機酸の類推には問題がないと判断した。

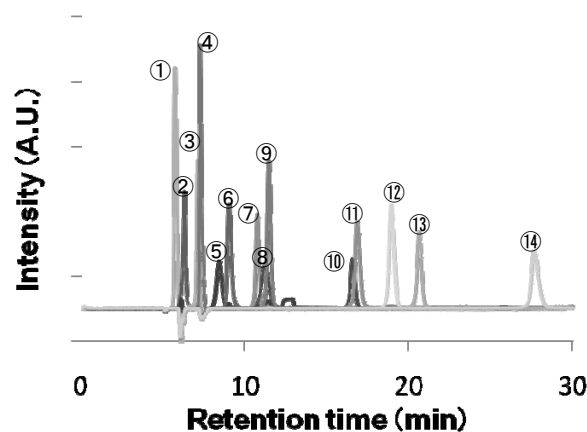


図 2 有機酸 14 標準品のクロマトグラム

①りん酸, ②グルコン酸, ③酒石酸, ④蟻酸, ⑤ピログルタミン酸, ⑥りんご酸, ⑦乳酸, ⑧2-ケトグルタル酸, ⑨酢酸, ⑩ピログルタミン酸, ⑪くえん酸, ⑫こはく酸, ⑬フマル酸, ⑭プロピオン酸

図3にすりおろし野菜原料(トマト, ニンジン, タマネギ)それぞれのHPLCクロマトグラムを示した。原料由来の有機酸はりんご酸とくえん酸が主であることが明らかとなった。ゆえに、乳酸菌発酵物には、調味料として添加している食酢由来の酢酸, 乳酸発酵由来の乳酸, 原料由来のりんご酸, くえん酸が含まれることが示唆される。

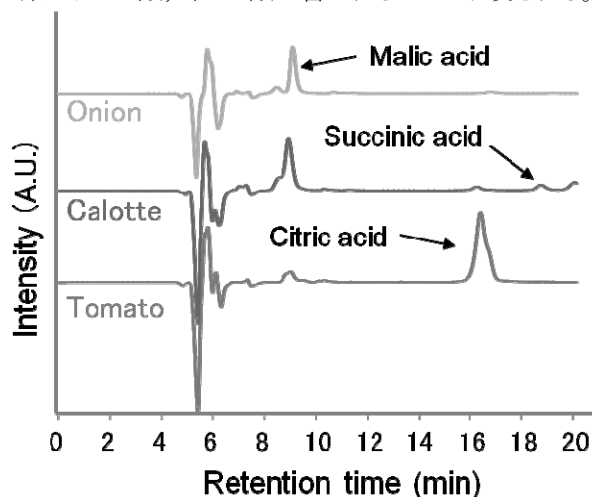


図 3 野菜原料の有機酸クロマトグラム

図4に、すりおろし野菜原料を乳酸菌で発酵させ、HPLCクロマトグラムを測定した結果を示した。乳酸菌で

発酵させる前の原料にはりんご酸とくえん酸のピーク以外には出現していないが、乳酸菌で発酵させたサンプルは酢酸および乳酸のピークが出現し、特に乳酸発酵が進んだことが示唆された。また、原料と発酵物を比較すると、原料中のりんご酸の消失が確認された。JCM1134とMBR39のクロマトグラムについて、それぞれ、乳酸ピーク面積 (I_{lac}) と酢酸ピークの面積 (I_{ac}) の比 (I_{lac}/I_{ac}) を解析すると、JCM1134の I_{lac}/I_{ac} は1.73、MBR39の I_{lac}/I_{ac} は21.8となり、MBR39の I_{lac}/I_{ac} が明らかに大きい。光学系検出器を用いた今回のクロマトグラムでは、系中の有機酸濃度とピークの面積は Lambert-Beer の法則に従うことから、MBR39が産生する乳酸/酢酸比は、JCM1134の乳酸/酢酸比よりも大きいと言える。酢酸は揮発性の酸であり、官能的には酸臭として認識されるが¹⁾、乳酸は不揮発性であるため、ほぼ無臭である。つまり、MBR39のように乳酸の産生比が多い乳酸菌は、発酵食品に対して酸臭をあまり与えずに乳酸発酵に寄与できると言える。実用を考えて、以降の試験ではMBR39を用いて発酵の様子を観察した。

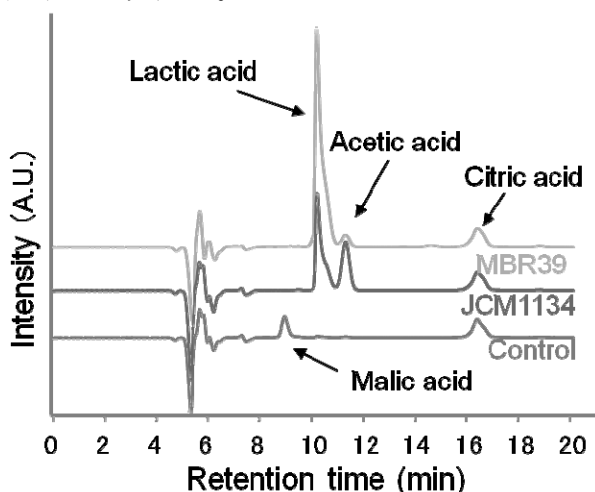


図4 すりおろし野菜原料発酵物の有機酸クロマトグラム

3.2 乳酸菌発酵物の酸度変化と菌数変化

図5に乳酸菌発酵物の保存期間(10 °C, 35日間)における酸度の変化を示した。酸度はMBR39添加後7日間で上昇傾向にあったが、14日目から、MBR39を添加したサンプルは未添加のサンプルと比較して低い値を示し、その傾向は試験期間中継続した。図6に乳酸菌数の変化を示した。乳酸菌数はMBR39を添加したサンプルでは7日目までは微減し、14日目以降はわずかに増殖する傾向が示された。

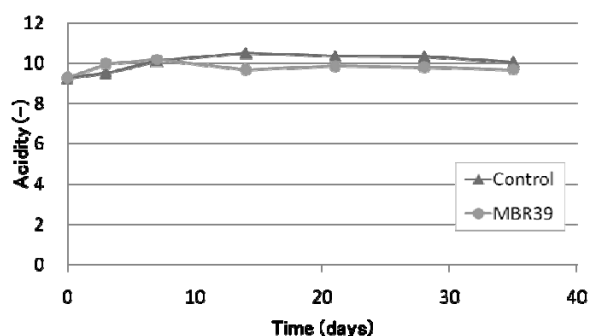


図5 乳酸菌発酵物の酸度変化

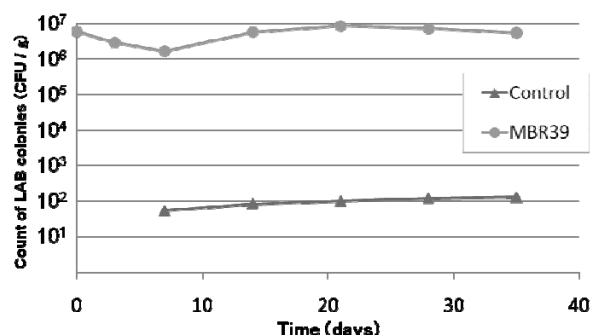


図6 乳酸菌発酵物の乳酸菌数変化

MBR39を添加したサンプルで、乳酸菌数が一定以上存在し、発酵が進んでいるにもかかわらず、酸度が減少した理由を考察するため、発酵物の有機酸分析を行った。図7に発酵物の有機酸クロマトグラムの経時変化を示した。乳酸菌未添加のサンプルは35日目までりんご酸、酢酸、くえん酸のピークに大きな変化はなく、また、乳酸のピーク出現も確認できなかった。これは、素材由来の乳酸菌を含む、系中の微生物群の活動が穏やかであることを示唆している。MBR39を添加したサンプルは7日目にりんご酸ピークの減少が確認でき、14日目にはりんご酸のピークは消失し、乳酸のピークが出現した。これは添加したMBR39が活動し乳酸が産生されたことと、りんご酸が乳酸菌によって消費された可能性を示唆している。

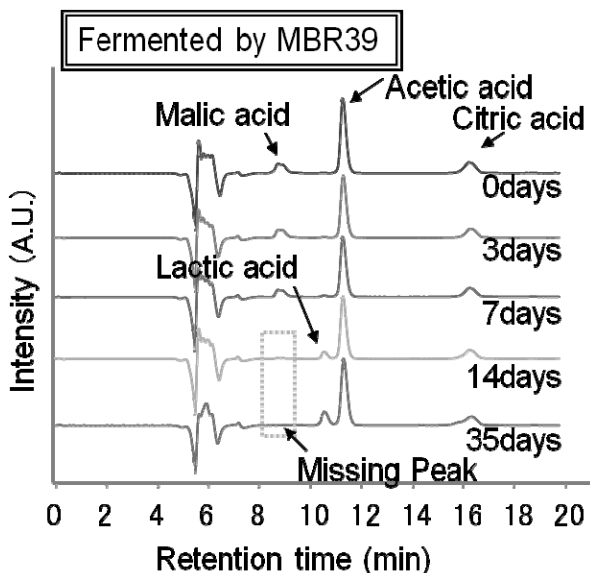
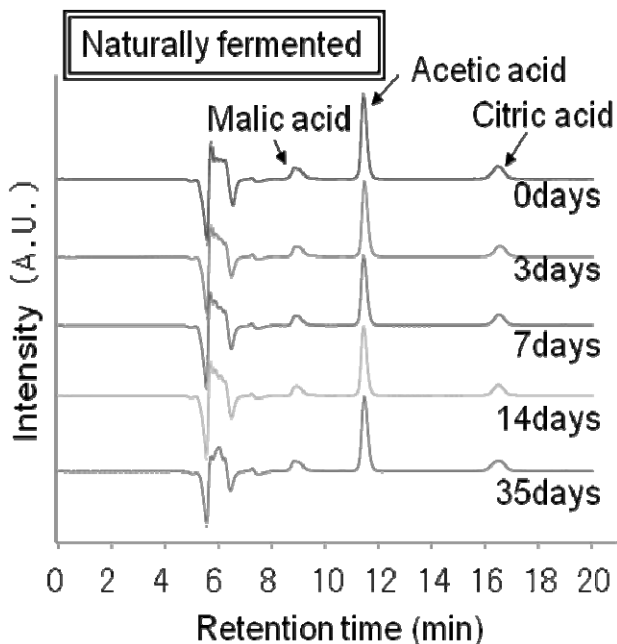


図7 乳酸菌発酵物の有機酸クロマトグラム経時変化（上：自然発酵，下：MBR39発酵）

乳酸菌がりんご酸を消費して乳酸に変換する発酵を行うことがあり、これをマロラクティック発酵 (Malo-Lactic Fermentation; MLF) という²⁾。MLFは主としてワイン中で、乳酸菌がりんご酸酵素により、りんご酸を乳酸と炭酸ガスに変換する反応を指し、ワイン以外でMLFが報告されている例は少ない。MLFの反応経路を図8に示した。この反応では、二塩基酸のりんご酸が、炭酸ガスと一塩基酸の乳酸に変換され、酸度が減少する。本結果でも同様に、MBR39添加によりMLFが生じ、りんご酸が乳酸に変換され、酸度が低下したものと考えられる。

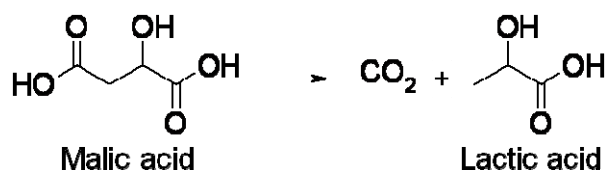


図8 マロラクティック発酵

官能的に酸味の強いりんご酸が比較的酸味の穏やかな乳酸に変換されることで、全体としてまろやかな風味となることが報告されている³⁾。データには示さないが、実際に、MBR39で発酵させた乳酸菌発酵物の試食試験では「調味しただけのものと比較してまろやかである」という感想が多かった。この結果は、MLFにより、りんご酸が消費されていることを官能的側面から支持していると言える。

4. 結言

- ・ MBR39はJCM1134と比較して乳酸の産生割合が大きい
- ・ すりおろし調味野菜に MBR39を添加して発酵させると、未添加のものと比較して酸度が減少する
- ・ MBR39はりんご酸存在下でマロラクティック発酵により、りんご酸を乳酸に変換し、まろやかな風味を与える

参考文献

- 1) Stoddart, D. M. 1980. The Ecology of Vertebrate Olfaction. Chapman and Hall, London, U.K.
- 2) 乳酸菌研究集談会・編：乳酸菌の科学と技術，p100-103 (1996)
- 3) 独立行政法人酒類総合研究所・編：新・酒の商品知識，p133-134 (2010)

平成22年度

宮城県産業技術総合センター研究報告 No.8(2010)

平成23年8月発行

発行所

宮城県産業技術総合センター

〒981-3206

宮城県仙台市泉区明通2丁目2番地

TEL 022-(377)-8700

FAX 022-(377)-8712
