# 令和元年度

# 戦略的基盤技術高度化•連携支援事業

# 戦略的基盤技術高度化支援事業

# 「EV/PHV 車向け放熱材料に活用する窒化ホウ素(BN)ナノレベル 分散スラリーの量産技術及び品質検査技術の開発」

# 研究開発成果等報告書

令和2年3月

担当局中部経済産業局

補助事業者 公益財団法人岐阜県産業経済振興センター

# 目 次

第1章 研究開発の概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
1-2 研究体制
1-3 成果概要
1-4 当該研究開発の連絡窓口
第2章 本論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・7
スキーム I:BN ナノ粉末を分散させたスラリーを安定した品質で製造する連続製造プロセスの開
発
【1-1】製造装置の機種選択・装置仕様の選定、ラボレベルの品質の達成
【1-2】連続製造への装置改良
【1-3】分散スラリーの多様応用展開
スキームⅡ:少量多品種生産に対応した小型分散処理装置の開発
【2-1】小型分散機での応用展開
【2-2】小型分散処理装置へ改良
【2-3】分散スラリーの多様応用展開
スキームIII:高濃度でも分散状態を評価できる高濃度分散スラリーの評価技術の開発
【3-1】評価技術の開発
【3-2】評価技術の向上
【3-3】評価技術の製造現場への応用展開
最終章 全体総括・・・・・・・・・・・・・・・・・・19
1. 複数年の研究開発成果
2. 研究開発後の課題・事業化展開
3. 成果発表

# 第1章 研究開発の概要

研究開発の目的は、電気自動車(EV)やプラグインハイブリッド(PHV)自動車等に搭載する電子部品(モーターやバッテリー等)の性能を高めるため、部材の放熱効率を高める技術、特にナノレベルの窒化ホウ素(BN)粉末を高濃度に分散させたスラリーをナノフィーラー(隙間充填剤)として安定品質かつ安価で市場投入することであり、具体的には①連続製造する量産技術を開発、②少量多品種の溶媒や他のナノ素材でも分散する小型分散処理装置を開発、③高濃度環境下での分散性を担保する評価技術を開発することである。平成29年度は、連続製造装置を選定導入しラボレベルで製造したスラリーと同等品質でIPA溶媒での20wt%固形分濃度スラリーを連続5kg/h製造を達成した。平成30年度は、水・エタノール溶媒に着手しラボレベルで製造した同等品質で20wt%固形分濃度スラリー製造技術を開発し、同時に6か月に及ぶび品質に経時変化がないことを確認した。又、他のナノ素材としてカーボンナノチューブ(CNTs)の分散にも着手し、BNナノ粉末と他のナノ素材との複合分散する小型分散処理装置の改良を行った。令和1年は、水・エタノール溶媒を含めラボレベルで製造した同等品質で20wt%固形分濃度スラリーを連続10kg/h製造を達成した。又20wt%固形分濃度スラリーを連続10kg/h製造を達成した。又20wt%固形分濃度スラリーを源液で粒度分布計測する技術開発を確立し1試料当たり10分以下の検査マニュアルを完成させた。

#### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

EV/PHV 車向け電子部材(バッテリーやモーターコンバーター等)では、小型・軽量化のため高い放 熱性が求められており、放熱材料として、ナノフィラーの高充填化がキーテクノロジーとして期待されている。現状フィラーとして利用されているアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、窒化アルミ(AlN)、窒化ホウ素(BN)等の放熱材料は、マイクロレベル粉末を用いており、更なる高性能化、多機能化は既に限界に達している。一方ナノレベルに微細化した粉末は一般的に高結晶質で高放熱特性を持っているが、取扱時における人体への安全性や輸送時のコスト等、ハンドリングの困難さの観点から実用化には至っていない。(株)MARUKAでは、独自に窒化ホウ素(BN)粉末のナノサイズ化に取り組んでおり、平均粒径約50nmのAP17OS(図12参照)という商品化に成功している。そこで、本研究開発では放熱材料の高性能化・多機能化へ向けより安全な高充填ナノフィラーの研究開発のため(株)MARUKAが有するナノサイズの窒化ホウ素(BN)粉末を高濃度分散させたスラリーを開発し、安定品質かつ安価で市場に提供することを目的とする。その為、以下の3つを研究スキームとした。

# スキーム I:BN ナノ粉末を分散させたスラリーを安定した品質で製造する連続製造プロセスの開発

目標:スラリーの生産能力10kg/h程度でIPA、水、エタノール溶媒を用いたBN 固形分濃度20wt%ナノレベル分散スラリー製造

- (1) ラボレベル製造能力=1 kg/h → 新技術の製造能力=1 Okg/h
- (2) ラボレベルのスラリー品質検査=0.5 µm 以下にシャープなピークをもち、粘度が 200Pa・s 以下で、48 時間後も著しい沈降がない → 新技術のスラリー検査=ラボレベル品質+6か月経時変化がない

#### スキームII:少量多品種生産に対応した小型分散処理装置の開発

目標:スラリーの生産能力10kg/h程度で他のナノ素材にも応用が利く小型分散処理装置の開発

- (1) ラボレベル製造能力=1 kg/h → 新技術の製造能力=1 Okg/h
- (2) ラボレベルのスラリー品質検査=0.5 µm 以下にシャープなピークをもち、粘度が 200Pa・s 以下で、48 時間後も著しい沈降がない
- (3) ラボレベルの分散=他のナノ素材の分散不可 → **新技術の分散=他のナノ素材 (カーボンナノチューブ等) としてもでも応用可能であることを実証**

# スキームⅢ:高濃度でも分散状態を評価できる高濃度分散スラリーの評価技術の開発

目標:粒度分布計測装置等を用いた高濃度スラリー評価法の確立+データベース構築

従来測定:濃度5%位が限界 → 新測定技術:濃度10%以上での原液での測定を可能

従来測定: ラボレベルの長時間測定 → 新測定技術: 1 試料当たり 10 分以下の検査マニュアル作成

# ● 導入した技術について

本研究開発では、まず分散技術の基礎としてサブリーダーである下田等が発明者である京都大学が保有する強力なせん断力と超音波による分散技術特許「セラミックス微粒子分散液の製造方法」(特許番号:特許第6076459号)を(株)MARUKAに導入した。図1に従来技術と比較した特許技術のBNナノ粉末(AP17OS)0.03wt%BN固形分濃度の粒度分布計測結果と分散のイメージを示す。従来技術であるボールミルの場合、12時間分散処理を行っても平均粒径5~8μm程度であり多数の一次粒子が凝集したものばかりであるが、特許技術の場合僅か15分の短時間で2~数個程度の一次粒子が密着したものになり、分散性の高さが確認できる。

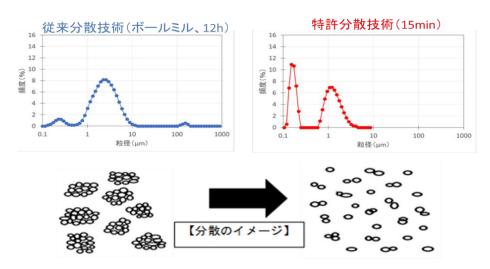


図1 従来分散技術と特許技術の比較

#### 1-2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

#### 1. 履行体制図



# 2. 管理員及び研究員

【事業管理機関】 公益財団法人岐阜県産業経済振興センター

管理員(変更後)

	氏 名	所属•役職	実施内容(番号)
原田	敏明	技術振興部長兼技術支援課長	4
기기미	誠	技術振興部開発支援課長	4
澤畠	英勝	技術振興部開発支援課 主查	4
戸松	薫	技術振興部開発支援課 主任	4
後藤	満	技術振興部開発支援課 管理員	4
杉山	政敏	技術振興部開発支援課 管理員	4
平光	己朗	技術振興部開発支援課 管理員	4
芳岡	康郎	技術振興部開発支援課 管理員	4
内田	昌宏	技術振興部開発支援課 管理員	4
水野	善介	技術振興部開発支援課 管理員	4

# 【間接補助事業者】

# 株式会社MARUKA

	氏	Q	所属•役職	実施内容
	LV,			(研究項目番号)
加藤	博靖		取締役会長	1, 2
				3-2, 3-3
加藤	文宣		代表取締役社長	1, 2
加藤	健二		取締役製造次長	1, 2
原田	信孝		製造部製造1課チームリーダー	1, 2
清水	昌樹		製造部製造1課作業主任	1, 2
Ш⊞	逸彦		製造部製造1課	1, 2
				3-2, 3-3
水野	翔		製造部製造1課補助員	1, 2

# 国立研究開発法人物質•材料研究機構

氏 名	所属•役職	実施内容 (研究項目番号)
下田 一哉	構造材料研究拠点 セラミックス基複合材料グルー	2, 3
吉原 裕美	プ 主任研究員 構造材料研究拠点 セラミックス基複合材料グルー	2, 3
	プの研究業務員	

#### 1-3 成果概要

# スキーム I:BN ナノ粉末を分散させたスラリーを安定した品質で製造する連続製造プロセスの開発

- (1) 連続製造装置の選定・導入を行った。
- (2) 改良を行い分散性の向上を図った。
- (3) IPA 溶媒下 20wt%BN 固形分濃度でスラリー製造を行い、ラボレベル装置と同等品質で生産レベル 10kg/h を達成した。
- (4) 水・エタノール溶媒下 20wt%BN 固形分濃度でスラリー製造を行い、ラボレベル装置と同等品質で生産レベル 10kg/h を達成した。

# スキームⅡ:少量多品種生産に対応した小型分散処理装置の開発

- (1) 小型分散処理装置を選定・導入を行った。
- (2) 改良を行い分散性の向上を図った。
- (3) 他のナノ素材(例えば、カーボンナノチューブ(CNTs))でも分散処理が応用可能であることが分かった。

#### スキームⅢ:高濃度でも分散状態を評価できる高濃度分散スラリーの評価技術の開発

- (1) 20wt%固形分濃度の原液でも粒度分布測定が安定的に測定可能となった。
- (2) 6か月に及ぶ経時変化のデータベースを確立した。
- (3) 連続製造装置(量産機)での製造スラリーが大きな凝集物もなく6か月後の品質を保持することを確認した。
- (4) スラリー評価が1試料当たり10分以下の検査規格値を決定し、検査システム(マニュアル)を作成し、MARUKAでも同等の検査を実習した。

# 1-4 当該研究開発の連絡窓口( at を@に変換)

株式会社MARUKA 取締役会長 加藤 博靖

電話; 0573-56-2131 FAX: 0573-56-2132 h-kato at maruka-co.com

# 第2章 本論-(1)

# スキーム I:ナノ素材を分散させたスラリーを安定した品質で製造する連続製造プロセスを開発

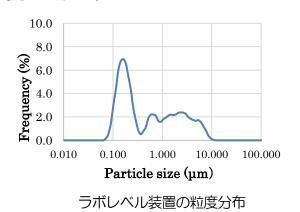
# 【1-1】製造装置の機種選択・装置仕様の選定、ラボレベルの品質の達成

本研究開発のもととなる京都大学の分散特許技術(特許第6076459号)の原理を模擬する連続製造装置(量産機)を選定し(株) MARUKAに導入した(図2参照)。連続製造が可能となるように分散処理後のスラリーをタンクに送入する循環系統を新たに構築した。



図2 導入した連続製造装置(量産機)の外観

目標となるラボレベル品質は、粒度分布が  $0.5\,\mu\mathrm{m}$  以下にシャープなピーク、粘度が  $200\,\mathrm{Pa\cdot s}$  以下、48 時間後も著しい沈降無いことである。まず(株)MARUKA 社製 BN ナノ粉末(AP170S、平均粒径:約50nm、図 12 参照)を用い IPA 溶媒で  $20\mathrm{wt}$ %BN 固形分濃度となるようにスラリーを調整し、連続製造装置で循環系を使わずバッチ処理にて分散させた。連続製造装置の分散処理部の回転数、スラリー供給量等を調査しプロセスを最適化することで図 3 に示すようなラボレベル品質と同等な  $0.5\,\mu\mathrm{m}$  以下にシャープなピークをもち、粘度が  $200\mathrm{Pa\cdot s}$  以下で、48 時間後も著しい沈降がないスラリー開発に成功した。



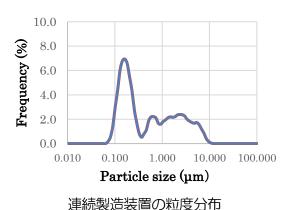
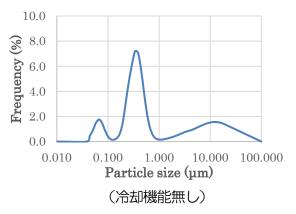


図3 連続製造装置(量産機)で製造したスラリーの粒度分布結果

# 【1-2】連続製造への装置改良

【1-1】ではスラリー品質を目標に達する為、バッチ処理にてスラリーを製造した。本研究開発では、

品質を維持したまま目標である生産レベル 10kg/h に高めるため、連続製造装置の分散処理部における回転数アップを行うとともに新たに循環系統を構築し、回転数アップによるスラリー温度上昇に伴うナノ粉末の再凝集懸念を払拭するため冷却機能の有無の効果を調査した。冷却機能の有無による粒度分布結果を図 4 に示す。粒度分布は全体的に小さい方にシフトし、小さい粒度の物が増加していたことから、冷却機能を付加することにより、分散性の向上が確認できた。またスラリーの温度上昇も大幅に抑えられていた。品質は、【1-1】で達成したラボレベル品質の目標を全て達成していた。また、5 kgバッチによる製造テストの結果、ラボレベル装置と同等品質で、分散に要した時間が30分であったことから、生産レベル10kg/h を達成できる製プロセスを確立した。



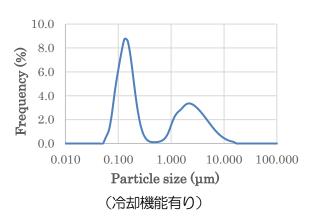


図4 連続製造装置(量産機)における冷却機能の有無による粒度分布結果の違い

冷却機能有りで連続製造装置の循環にて製造したスラリーを図5に示す。開発したBNナノレベル分散スラリーは、流動性があり、濃度ムラや目に見える大きな凝集は見えず、(国研)物質・材料研究機構で実施した高濃度分散スラリー評価において図20に示すように6か月後も製造時の品質をほぼ維持する優れた分散性を示すことを実証した。



図5 開発したBN ナノレベル分散スラリー

# 【1-3】分散スラリーの多様応用展開

連続製造装置を用いて IPA 以外の他溶媒の展開において、まずユーザーからの要望に基づき水およびエ

タノール溶媒でのBN ナノレベル分散スラリーの開発を行った。次に、もっと細かいスラリー品質を要望するユーザーに対処するため分級の効果を検証した。

# (1) 水溶媒スラリーの開発

分散処理部の分散処理部の回転数、スラリー供給量等を調査し、【1-1】のIPA 溶媒で達成したラボレベル品質目標(粒度分布が 0.5 µm 以下にシャープなピーク、粘度が200Pa・s以下 48 時間後も著しい沈降無し)まで到達する最適条件を見出した。開発した水溶媒 BN ナノレベル分散スラリーは、図6 に示すように6回に及ぶ品質検査の結果、固形分濃度、pH、及び粒度分布結果もほぼ同じであり、サンプル提供を行った。ユーザー側から安定的で再現性も良い品質であると評価を頂いている。又、生産性も時間当たりの目標である生産レベル 10kg/h を達成した。

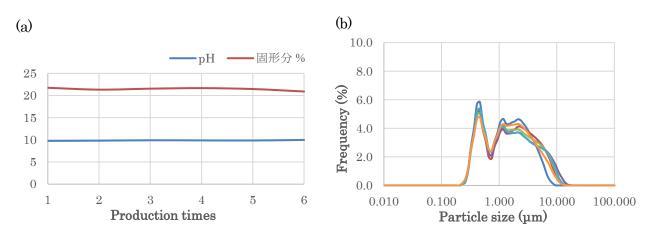
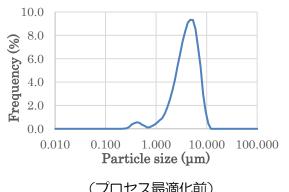
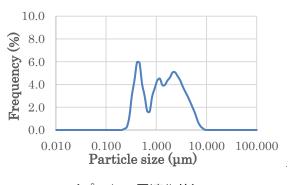


図 6 開発した水溶媒 BN ナノレベルスラリー:(a) 固形分濃度+pH 値、(b) 粒度分布結果

# (2) エタノール溶媒スラリーの開発

当初エタノール溶媒での開発では、BNとの濡れ性が IPA よりも劣るため循環配管内でスラリーが詰る 現象が発生し、事前に濡れ性を改善する工程を加えることで分散処理が可能となった。しかし、濡れ性が 劣るため分散性が IPA よりも乏しく、更なる分散処理部の回転数を上げる必要があったが同時に溶媒で あるエタノールの沸点(約78°C)が IPA(約83°C)や水(約100°C)よりも低いことからスラリー 温度が激しく上昇し溶媒が揮発しスラリー内での凝集を誘発する恐れがあったことから、分散処理中のスラリー温度を下げる冷却機能を更に増強することで【1-1】の IPA 溶媒で達成したラボレベル品質目標(粒度分布が  $0.5\,\mu$ m 以下にシャープなピーク、粘度が200Pa・s以下 48 時間後も著しい沈降 無し)まで到達する最適条件を見出した。又、生産性も時間当たりの目標である生産レベル 10kg/h を達成した。図7には、開発したエタノール溶媒 BNナノレベルスラリーの粒度分布を示す。





(プロセス最適化前)

(プロセス最適化後)

図 7 開発したエタノール溶媒 BN ナノレベルスラリーの粒度分布

# (3) スラリー分級の効果

より細かな品質のスラリーを要望するユーザーの対処のため、水溶媒を用いて分級効果を検証した結果 を図8に示す。連続製造装置で簡易的に分散処理したスラリー(分級前)を用いて、分級処理を行うこと で 0.1 と  $1\mu m$ の付近のシャープなピークを有するより細かな分散スラリーの開発に成功し、サンプル 提供の結果ユーザーから高評価を頂いた。

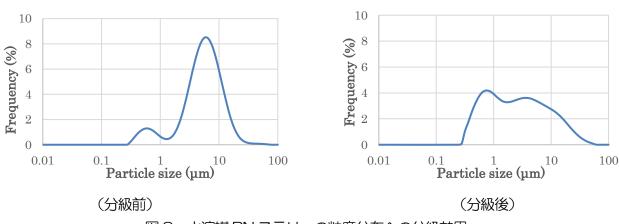


図8 水溶媒BNスラリーの粒度分布への分級効果

# スキームⅡ:少量多品種生産に対応した小型分散処理装置の開発

#### 【2-1】小型分散機での応用展開

少量多品種に対応しうるため小型で本研究開発での分散処理の原理に沿った機種として、図 9 に示す 小型分散処理装置(ラボ機)を選定し、(株) MARUKA に導入した。小型分散処理装置も連続製造装置 同様連続製造が可能となるよう分散処理後のスラリーをタンクに送入する循環系統を構築した。次に、 【1-1】同様(株) MARUKA 社製 BN ナノ粉末 (AP170S) を用い IPA 溶媒で 20wt%BN 固形分 濃度となるようにスラリーを調整し、小型分散処理装置で循環系を使わずバッチ処理にて分散させた。小 型分散処理装置の分散処理部の回転数、スラリー供給量等を調査しプロセスを最適化することで図 10 に 示すようなラボレベル品質と同等な 0.5 μm 以下にシャープなピークをもち、粘度が 200Pa•s 以下で、 48 時間後も著しい沈降がないスラリー開発に成功した。



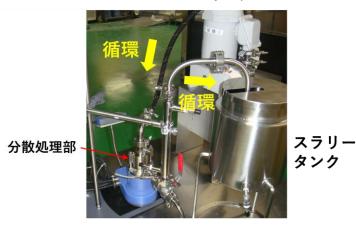


図9 導入した小型分散機装置(ラボ機)の外観

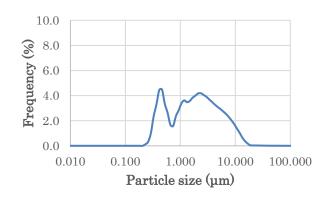
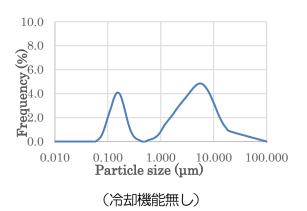


図 10 小型分散処理装置(ラボ機)で製造したスラリーの粒度分布結果

# 【2-2】小型分散処理装置へ改良

# (1) 小型分散処理装置へ改良

小型分散処理装置では、分散処理部が小型になるため分散処理に用いるプロセス条件が連続製造装置よりも大幅に高くなる(分散処理部の回転数アップ)。その為【1-2】で達成したラボレベル品質や生産性の目標を達成するためには、【1-2】で行った冷却機能等の改良を小型分散処理装置にも取り入れた。冷却機能の有無による粒度分布結果を図 11 に示す。粒度分布は 0.5 μm 以下の小さい方のピークがシャープになり、1 μm 以上の大きい方のピークは著しく減少していたことから、冷却機能を付加することにより、分散性の向上が確認できた。またスラリーの温度上昇も冷却機能有りで約 20℃低下させることに成功した。品質は、【1-1】で達成したラボレベル品質の目標を全て達成し、4 kgで約 22 分で分散できる製造条件、つまり【1-1】レベルと同等の 5kg/h の生産性を満たす製造プロセスを確立した。



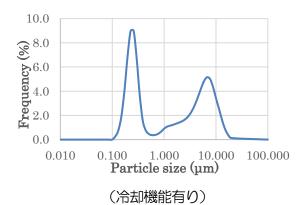


図 11 小型分散処理装置(ラボ機)における冷却機能の有無による粒度分布結果の違い

# 【2-3】分散スラリーの多様応用展開

本研究開発で行った分散処理装置並びにプロセスの最適化から、BN ナノ粉末以外のナノ素材(例えば、カーボンナノチューブ(CNTs)) でも分散処理が応用可能であることを検証するため、図 12 に示すようにANP社製カーボンナノチューブ(CNTs)と MARUKA 社製 BN ナノ粉末(AP-170S)のナノ複合化の分散処理を行った。用いたナノ素材の走査型電子顕微鏡写真を図11に示す。CNTsは直径5-10nm程度で、長さは5μm以下であった。

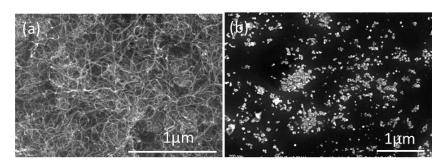


図 12 用いたナノ素材: (a)カーボンナノチューブ(CNTs)、(b)BNナノ粉末

図 13 は、小型分散処理装置を用いて製造した 5wt%CNTs 単独スラリー及び 5wt%BN/CNTs 混合(95CNTs/5BN)スラリーの粘度測定結果を示す。参考として、IPA を溶媒とし BN ナノ粉末を用いた BN 固形分濃度の違いによるスラリー粘度測定結果も載せた。CNTs 単独スラリーは、同固形分濃度条件では、BN ナノ粉末を用いたスラリーよりも高粘度であり、分散処理を行うことが困難であり、5wt%程度まで下げることで可能となることが分かった。また、BN ナノ粉末を添加することで若干粘度は低減することができ、十分な分散性を達成可能であることが分かった。5wt%CNTs 単独スラリーでは電気伝導率が約 125S/m であったが、5wt%BN/CNTs 混合(95CNTs/5BN)スラリーでは約 50 S/m であり、BN の極微量添加で電気的特性を大きく変化させることが可能であることが分かった。製造後 48 時間の粘度試験においては、5wt%CNTs 単独スラリー及び 5wt%BN/CNTs 混合(95CNTs/5BN)スラリーともほとんど変化がなく、優れた分散性を維持しており、他のナノ素材でも本研究開発した分散処理装置やプロセスは効果的であることが分かった。

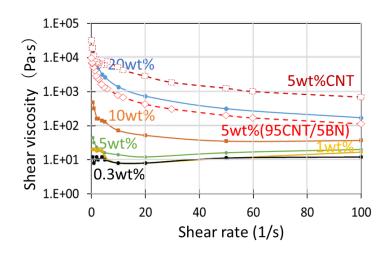


図 13 5wt%CNTs 単独スラリー及び 5wt%BN/CNTs 混合(95CNTs/5BN) スラリーの粘度測定結果

# スキームⅢ:高濃度でも分散状態を評価できる高濃度分散スラリーの評価技術の開発

# 【3-1】評価技術の開発

# (1) データベースの構築

MARUKA 社製 BN ナノ粉末(AP170S)を用いてラボレベル装置での分散処理を施した IPA 溶媒中 0.03-20wt%までの BN 固形分濃度でのスラリーの(a)密度、(b)透過性、(c)粘度に関するデータベースを図 14 に示す。特に、密度に関しては、理論的な複合測として以下の理論式(Eqth)を図の橙色の線として加えた。

# $D=(1-f)D_{IPA}+fD_{BN}$

ここで、f は BN ナノ粒子濃度、 $D_{PA}$  は溶媒のイソプロパノールの理論密度(O.768g/cm³)、 $D_{BN}$  は溶質の BN ナノ粒子の理論密度(2.1g/cm³)である。

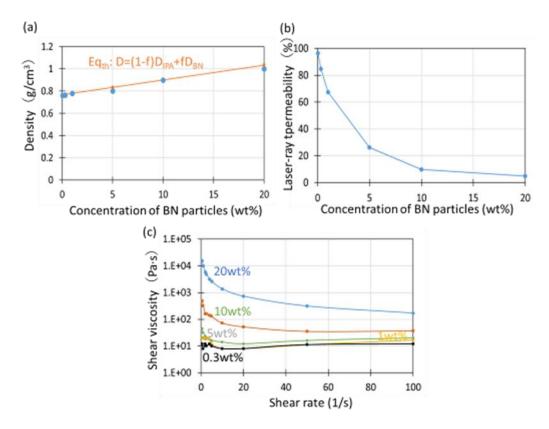


図 14 BN 固形分濃度に対するスラリーの諸特性: (a) 密度、(b) 透過性、(c) 粘度

BN 固形分濃度と密度の関係から理論的な複合測にほぼ合致していたことから、製造過程における溶媒の蒸発を無視できるレベルに低減させていることが分かる。BN 固形分濃度とレーザー光透過性の関係から 10wt%以上では透過性が非常に乏しくレーザー回折型の粒度分布装置では測定困難になることが予想される。粘度とせん断速度の関係から BN 固形分濃度が 1wt%未満ではニュートン粘性に近い挙動を示し、1wt%以上ではチクソトロピー挙動を示すことが明らかになった。0.3wt%と 20wt%の固形分濃度の粘度及びレーザー光透過性の 48 時間経過後の経時変化では、0.3wt%で製造時に粘度約66Pa・s、光透過度約85%、20%濃度で製造時に粘度約170Pa・s、光透過度5%未満であること、48 時間後粘度及び光透過度はどの条件でもほぼ変化しないことを確認した。

# (2) 高濃度粒度分布分析装置の評価限界測定

図 15 には通常の循環セルを用いた場合、0.03~20wt%まで BN 固形分濃度を増加させると、レーザー光透過率の著しい低下から 1wt%以上の測定が困難であることが分かった。高濃度セルを用いた場合、10wt%BN 固形分濃度まで測定は可能であったが、20wt%BN 固形分濃度ではレーザー光透過率の著しい低下から測定は困難であった。

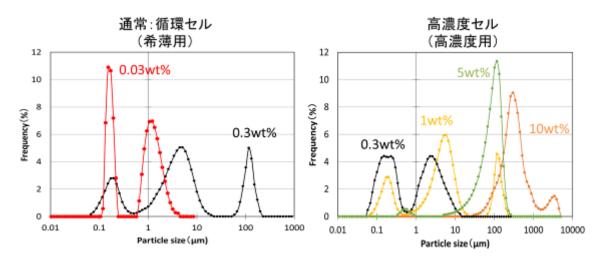


図 15 循環セル及び高濃度セルによる BN 固形分濃度の粒度分布測定

図 16 には 0.03~20wt%まで BN 固形分濃度を変化させた場合の、デジタル顕微鏡を用いた凝集物観察を行った結果を示す。凝集物は、BN 固形分濃度を増加させるほど大きなっており、10wt%以上ではデジタル顕微鏡で観察するには困難であることが分かった。

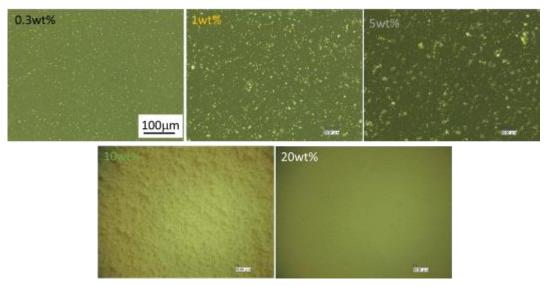


図 16 デジタル顕微鏡による BN 固形分濃度によるスラリー内部の凝集物観察

# (3) 分散性への経時変化への影響

図 17 にラボレベル装置分散処理した IPA を溶媒とし 20wt%BN 固形分濃度の分散処理力の違い (強力、中力) と分散処理時間の違い (短時間、15分) による粒度分布計測結果 (製造後 1wt%に希釈)を示す。小さい方の 0.1 μm 程度のピークはどの条件でも存在したが、大きい方のピークは分散処理力及び時間によって大きな方にシフトしていた。

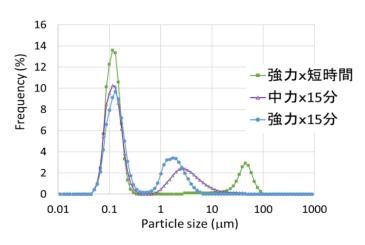


図 17 分散処理力と分散処理時間の違いによる粒度分布計測結果への影響

図 18 には、分散処理力と分散処理時間の違いによる粒度分布計測の 6 か月に及ぶ経時変化の影響を示す。強力な分散処理力で 15 分分散処理を行うと、6 か月経過後でも製造時とほぼ変化なく、優れた分散性を維持することが分かった。又、中力で分散処理を行うと 1 か月後から大きい方のピークがなだらかに大きい側にシフトしていくことが分かった。更に、強力な分散処理力でも短時間の分散処理時間の場合、時間経過とともに小さい方のピークが減少していき、大きい方のピークが増大しさらにより大きなサイズへと変化し粒子が凝集していっていることが示唆される。

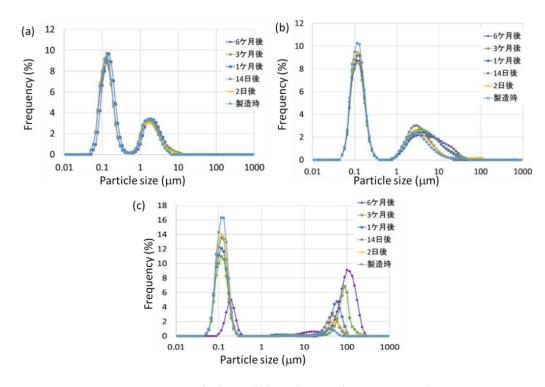


図 18 スラリー製造時の分散処理条件の違いによる経時変化: (a)強力+15分、(b)中力+15分、(c)強力+短時間

図 19 には、(株) MARUKA 社の連続製造装置(量産機)で製造した 20wt%BN 固形分濃度のスラリーの外観、1wt%希釈後の連続製造装置(量産機)とラボレベル装置(ホモジナイザー)を用いたスラリーの粒度分布計測結果の比較、及びデジタル顕微鏡でのスラリー内部組織の比較を示す。連続製造装置(量産機)で製造した 20wt%BN 固形分濃度の BN スラリーは、ラボ機とほぼ同等の分散性を示し、大きな凝集物もなく優れた分散性を示すことが分かった。

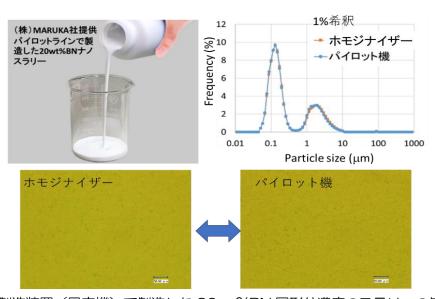


図 19 連続製造装置(量産機)で製造した 20wt%BN 固形分濃度のスラリーの外観、1wt%希 釈後の連続製造装置(量産機)とラボレベル装置(ホモジナイザー)を用いたスラリーの粒度分布計測 結果の比較、及びデジタル顕微鏡でのスラリー内部組織

図 20 には、連続製造装置(量産機)で製造した 20wt%BN 固形分濃度の BN スラリーは、ラボレベル装置の分散処理したスラリー同様、6 ケ月後もほぼ大きな凝集体を形成せず優れた分散性を維持していることを確認した。

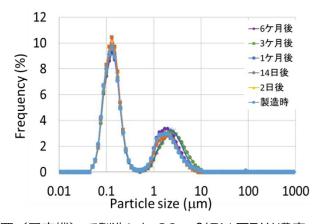


図 20 連続製造装置(量産機)で製造した 20wt%BN 固形分濃度のスラリーの経時変化

# 【3-2】評価技術の向上

図 21 に R1 改良セルを用い 20wt%BN 固形分濃度のスラリーの粒度分布計測結果を示す。比較検討の為、既存セル及び H3O 改良セルでの 20wt%BN 固形分濃度のスラリーから 1wt%希釈した粒度分布計測結果も示す。これまで測定不可能であった 20wt%BN 固形分濃度での測定が H3O 改良セルでレーザー透過性を改善することで可能となった。又、R1 改良セルでは、透過性の測定可能領域だけでなく測定結果のバラツキがなく安定した測定が可能となった。製造した 20wt%BN 固形分濃度のナノスラリーは 0.1 μm 程度にピークがある単分散の優れた分散性であることが明らかになった。

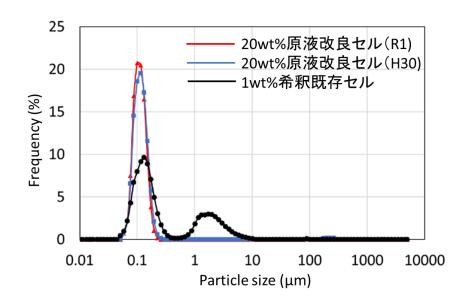


図 21 セルの違いによる 20wt%BN 固形分濃度スラリーの粒度分布計測結果の違い

# 【3-3】評価技術の製造現場への応用展開

粒度分布測定をはじめとしたスラリー評価の時間が1試料当たり10分以下となるよう短時間測定を可能とする検査システム(マニュアル)を(国研)物質・材料研究機構でのラボレベルで作成し(株)MARUKAで実習した。

# 最終章 全体総括

#### 1. 複数年の研究開発成果

EV/PHV 車向け電子部材(バッテリーやモーターコンバーター等)では、小型・軽量化のため高い 放熱材料が求められておりナノフィラーの高充填化がキーテクノロジーとして期待されている。本研究 開発では、高充填ナノフィラーとして(株)MARUKA が有するナノサイズの窒化ホウ素(BN)粉末 を高濃度分散させたスラリーを開発し、安定品質かつ安価で市場に提供することを目的とし3つのスキームを実施した。全体の成果は以下の通りである。

- (1) 導入した特許技術の原理を模擬する連続製造装置(量産機)を選定・導入し、BN ナノ粉末をIPA・水・エタノール溶媒下 20wt%BN 固形分濃度でスラリー製造を行い、目標としたラボレベル品質(粒度分布が 0.5 µm 以下にシャープなピーク、粘度が200Pa・s以下 48 時間後も著しい沈降無し)と同等で生産レベル1 0kg/h を達成するプロセス開発に成功した。
- (2) 開発した BN ナノレベル分散スラリーは、流動性があり、濃度ムラや目に見える大きな凝集は見えず、6 か月後に及ぶ経時変化のデータベースを構築し、製造時の品質をほぼ維持する優れた分散性を示すことを実証した。
- (3) 少量多品種生産に対応した小型分散処理装置を開発することで、BN ナノ粉末以外のナノ素材 (例えば、カーボンナノチューブ(CNTs)) でも分散処理が応用可能であることを検証した。
- (4) 20wt%BN 固形分濃度のスラリー原液での粒度分布測定が安定的に測定可能とし1 試料当たり 10 分以下の検査マニュアルを完成させた。

# 2. 研究開発後の課題・事業化展開

本研究開発でナノレベルの窒化ホウ素 (BN) 粉末を高濃度分散させたスラリーを量産する (連続製造) システムを構築し、供給量を確保しつつ低コストで市場に供給できる体制は整えた。ターゲットとした EV/PHV 向け放熱部材市場に対しては、放熱を目途とする部品製造メーカーに対して、サポインでの研 究開発期間を通してサンプル提供とユーザー評価を繰り返しながら、ナノレベル分散スラリー採用の内定 を頂いた。放熱部材市場は将来的に大きく成長すると予測しており、需要に応じた量産体制を維持しつつ、 今後はその時々のニーズに合わせた品質改良(オーダーメード)を、質と量両面で適宜処するかが今後の 課題だと考えている。 事業化においては、当初の目的である EV/PHV 向け放熱部材市場への販売を基軸 とし、ナノレベル分散スラリーの安定供給を主題においた製造販売を強化する事から事業化を進める。具 体的にはユーザーでの製造試作による量産体制前の最終確認を一定期間(1~2 年程度) 継続して行い、 問題点の抽出し本格的な生産体制へ移行する計画としている。販売量は初年度以降、年間 1400 kg~ 126000 kgを見込んでいる。 同時に現在採用の可能性が高いと考える IC 市場での採用に向けた PR 活 動に注力する。この市場でも放熱特性を向上させる課題があり、ナノレベル分散スラリーによる高密度充 填に期待を寄せており、積極的に採用の検討をしていただいている。 販売量は 2 年目以降 1200 kg~ 24000 kgを見込む。この他の市場として潤滑、離型、塗料などの市場向けにナノレベル分散スラリーの 効果を期待いただいているユーザーがあり、細かく丁寧な対応を行い拡販を行う。 販売量は 3 年目以降 に 2400 kg~26000 kgを見込む。

#### 3. 成果発表

学会等における研究発表や様々な展示会出展による開発技術のPR活動を行いながら、放熱部材向けの 高充填ナノフィラーとしてのBNナノレベルスラリーへの認知度を向上させたとともに、(株)MARUKA 社ホームページを更新し多数のお問い合わせや展示会来店者に対し無償サンプルの要望に応え、継続した ユーザーからのニーズ抽出を重ねた。終了後は採用が決定しているユーザーに対して積極的に販売を行い 事業化の早期目標達成に尽力するとともに、更に展示会出展や学会発表等を継続してPR活動と情報収集 に取り組み、新たなユーザーや市場のニーズをしっかりキャッチして販売量を計画通り進展させて行く。

#### 【学会発表実績】

①平成30年9月6日(木)(公社)日本セラミックス協会年会(於:名古屋工業大学)において口頭発表を行った。

テーマ:「BNナノ粒子を用いた高濃度スラリーの粒度分布測定による分散評価」

発表者:(国研)物質·材料研究機構:下田一哉、吉原裕美、(株)MARUKA:加藤博靖

②令和元年10月28日(月) The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (於:

沖縄コンベンションセンター)においてポスター発表を行った

テーマ:「Technical enhancement on large scale production of high quality BN "nano"-slurry」発表者:(株) MARUKA:山田逸彦、(国研) 物質・材料研究機構:下田一哉、吉原裕美、(株) MARUKA:加藤博靖

#### 【展示会出展実績】

第1回目:2018 (平成30年) 2月14日-16日

nanotech 展 2018 於東京ビッグサイト 来店者:83名

第2回目:2018 (平成30年) 12月5日-7日

高機能セラミック展 於幕張メッセ 来店者:113名

第3回目:2019(平成31年)1月30日-2月1日

nanotech 展 2019 於東京ビッグサイト 来店者:95名

第4回目:2019(令和元年) 5月22日—24日

高機能セラミック展 於インデックス大阪 来店者:149名

第5回目: 2019 (令和元年) 10月17日—18日

新技術・新工法展示商談会 in トヨタ自動車 於トヨタ自動車サプライヤーセンター 来店者:29 名

第6回目:2019(令和元年)12月4日—6日

高機能セラミック展 於幕張メッセ 来店者:110名

#### 【連携会議実績】

本プロジェクトを遂行するに当たり連携会議を開催し、プロジェクトの進行状況の報告と問題点を明確に

# し確実な遂行を行った。

第 1回目:2017(平成29年)10月16日 於 SOHO プラザ 参加者:5名 第 2回目: 2017 (平成29年) 11月27日 於京都大学東京オフィス 参加者:5名 第 3回目:2018(平成30年) 1月31日 於 SOHO プラザ 参加者:5名 第 4回目:2018(平成30年) 2月27日 於物質•材料研究機構 参加者:5名 第 5回目:2018(平成30年) 5月23日 於 SOHO プラザ 参加者:5名 第 6回目:2018(平成30年) 7月31日 於(株)MARUKA 参加者:5名 第 7回目:2018(平成30年) 於物質•材料研究機構 参加者:4名 9月13日 第 8回目: 2018 (平成30年) 12月19日 於 SOHO プラザ 参加者:6名 第 9回目:2019(令和元年) 5月28日 於 SOHO プラザ 参加者:5名 第10回目:2019(令和元年) 7月19日 於(株)MARUKA 参加者:10名 第11回目:2019(令和元年) 9月18日 於物質•材料研究機構 参加者:5名 第12回目:2020(令和2年) 1月17日 於SOHOプラザ 参加者:5名

#### 【研究開発委員会】

本プロジェクトを遂行するに当たり技術技術開発委員会を開催し、アドバイザーを始め有識者の参加する 技術開発委員会を開催して、本プロジェクトの実績を報告すると共に取り組む方向性、問題点などについ て専門的なアドバイスを受け確実な遂行を行った。

第1回目:2018(平成30年)12月21日

恵那市 於(株)MARUKA 参加者:12名

第2回目:2018(平成30年)11月20日

恵那市 於(株) MARUKA 参加者: 16名

第3回目:2019(令和元年) 11月7日

恵那市 於(株)MARUKA 参加者:15名