

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/174923 A1

(51) 国際特許分類:

C04B 35/5831 (2006.01) B23B 27/20 (2006.01)
B23B 27/14 (2006.01) C04B 35/645 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/001438

(22) 国際出願日: 2020年1月17日(17.01.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-036263 2019年2月28日(28.02.2019) JP

(71) 出願人: 住友電工ハードメタル株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC HARDMETAL CORP.) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 松川 倫子 (MATSUKAWA, Michiko); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP).

久木野 暁(KUKINO, Satoru); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP). 東 泰助(HIGASHI, Taisuke); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP). 阿部 真知子(ABE, Machiko); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP).

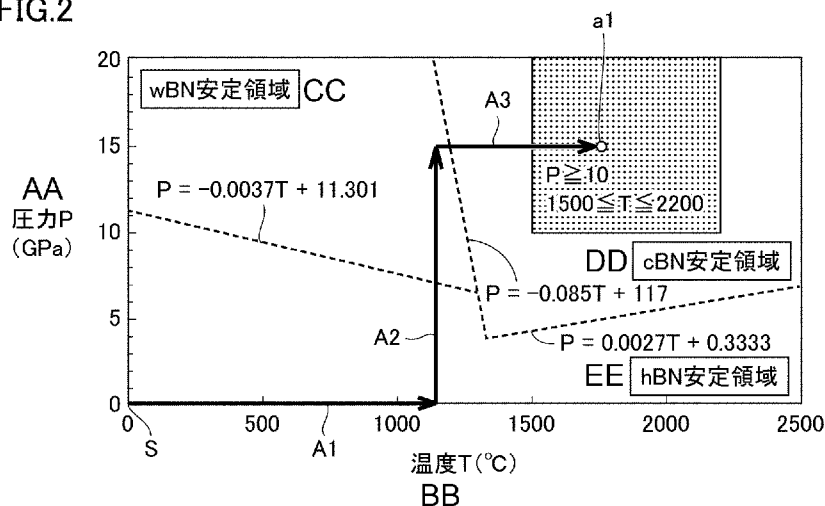
(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: POLYCRYSTALLINE CUBIC BORON NITRIDE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 立方晶窒化硼素多結晶体及びその製造方法

FIG.2



AA Pressure P
BB Temperature T
CC wBN stable region
DD cBN stable region
EE hBN stable region

(57) Abstract: This polycrystalline cubic boron nitride is polycrystalline cubic boron nitride containing at least 96 vol% cubic boron nitride, wherein the dislocation density of the cubic boron nitride is not greater than $8 \times 10^{15}/\text{m}^2$, the polycrystalline cubic boron nitride includes multiple crystal grains, and the median diameter d50 of the equivalent circle diameters of the multiple crystal grains is less than 100 nm.

(57) 要約: 立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素を96体積%以上含む立方晶窒化硼素多結晶体であって、前記立方晶窒化硼素の転位密度は $8 \times 10^{15}/\text{m}^2$ 以下であり、前記立方晶窒化硼素多結晶体は、複数の結晶粒を含み、前記複数の結晶粒の円相当径のメジアン径d50は100nm未満である。

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：立方晶窒化硼素多結晶体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、立方晶窒化硼素多結晶体及びその製造方法に関する。本出願は、2019年2月28日に出願した日本特許出願である特願2019-036263号に基づく優先権を主張する。当該日本特許出願に記載された全ての記載内容は、参照によって本明細書に援用される。

背景技術

[0002] 立方晶窒化硼素（以下、「cBN」とも記す。）はダイヤモンドに次ぐ硬度を有し、熱的安定性及び化学的安定性にも優れるため、加工工具の材料として立方晶窒化硼素焼結体が用いられてきた。

[0003] 立方晶窒化硼素焼結体としては、バインダーを10～40体積%程度含むものが用いられていた。しかし、バインダーは焼結体の強度、熱拡散性を低下させる原因となっていた。

[0004] この問題を解決するために、バインダーを用いずに、六方晶窒化硼素を超高圧高温下で立方晶窒化硼素へ直接変換させると同時に焼結させることにより、バインダーを含まない立方晶窒化硼素焼結体を得る方法が開発されている。

[0005] 特開平11-246271号公報（特許文献1）には、低結晶性の六方晶窒化硼素を超高圧高温下で立方晶窒化硼素焼結体に直接変換させ、かつ焼結させて、立方晶窒化硼素焼結体を得る技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平11-246271号公報

発明の概要

[0007] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、
立方晶窒化硼素を96体積%以上含む立方晶窒化硼素多結晶体であって、

前記立方晶窒化硼素の転位密度は $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以下であり、
前記立方晶窒化硼素多結晶体は、複数の結晶粒を含み、
前記複数の結晶粒の円相当径のメジアン径 d_{50} は 100 nm 未満である、
立方晶窒化硼素多結晶体である。

[0008] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法は、
上記に記載の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法であって、
円相当径のメジアン径 d_{90} が $0.3 \mu\text{m}$ 以下の六方晶窒化硼素粉末を準備する工程と、

前記六方晶窒化硼素粉末を、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力を通過して、 1500°C 以上 2200°C 以下の温度、及び、 10 GPa 以上の圧力まで加熱加圧する工程と、を備え、

前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域は、温度を $T^\circ\text{C}$ 、圧力を P GPa とした時に、下記式 1 及び下記式 2 を同時に満たす領域であり、

$$\text{式 1 : } P \geq -0.0037T + 11.301$$

$$\text{式 2 : } P \leq -0.085T + 117$$

前記加熱加圧する工程において、前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は 900°C 以上である、立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法である。

[0009] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法は、
上記に記載の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法であって、
熱分解窒化硼素を準備する工程と、

前記熱分解窒化硼素を、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力を通過して、最終焼結領域内の温度及び圧力まで加熱加圧する工程と、を備え、

前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域は、温度を $T^\circ\text{C}$ 、圧力を P GPa とした時に、下記式 1 及び下記式 2 を同時に満たす領域であり、

$$\text{式 1 : } P \geq -0.0037T + 11.301$$

$$\text{式 2 : } P \leq -0.085T + 117$$

前記最終焼結領域は、温度を $T^{\circ}\text{C}$ 、圧力を $P\text{ GPa}$ とした時に、下記式3、下記式4及び下記式5を同時に満たす領域であり、

$$\text{式3: } P \geq 12$$

$$\text{式4: } P \geq -0.085T + 151$$

$$\text{式5: } P \leq -0.085T + 202$$

前記加熱加圧する工程において、前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は 900°C 以上である、立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、窒化硼素の圧力－温度相図である。

[図2]図2は、本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の一例を説明するための図である。

[図3]図3は、本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の他の一例を説明するための図である。

[図4]図4は、立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の従来例を説明するための図である。

[図5]図5は、立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の参考例を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0011] [本開示が解決しようとする課題]

近年、特に金型の分野において、精密加工が増加している。立方晶窒化硼素多結晶体を精密加工に用いた場合、刃先の欠損が生じて、工具寿命が短くなる傾向がある。従って、精密加工においても、優れた工具寿命を示すことのできる工具が求められている。

[0012] そこで、本目的は、工具として用いた場合に、特に精密加工においても、長い工具寿命を有することのできる立方晶窒化硼素多結晶体を提供することを目的とする。

[本開示の効果]

本開示によれば、立方晶窒化硼素多結晶体は、工具として用いた場合に、精密加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0013] [本開示の実施形態の説明]

最初に本開示の実施態様を列記して説明する。

[0014] (1) 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素を96体積%以上含む立方晶窒化硼素多結晶体であって、

前記立方晶窒化硼素の転位密度は $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以下であり、

前記立方晶窒化硼素多結晶体は、複数の結晶粒を含み、

前記複数の結晶粒の円相当径のメジアン径 d_{50} は100nm未満である。

。

[0015] 本開示によれば、立方晶窒化硼素多結晶体は、工具として用いた場合に、特に精密加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0016] (2) 前記転位密度は $7 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以下であることが好ましい。これによると、工具の耐欠損性が向上する。

[0017] (3) 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法は、上記の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法であって、

円相当径のメジアン径 d_{90} が $0.3 \mu\text{m}$ 以下の六方晶窒化硼素粉末を準備する工程と、

前記六方晶窒化硼素粉末を、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力を通過して、 1500°C 以上 2200°C 以下の温度、及び、 10GPa 以上の圧力まで加熱加圧する工程と、を備え、

前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域は、 $T^\circ\text{C}$ 、圧力を PGPa とした時に、下記式1及び下記式2を同時に満たす領域であり、

$$\text{式1: } P \geq -0.0037T + 11.301$$

$$\text{式2: } P \leq -0.085T + 117$$

前記加熱加圧する工程において、前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は 900°C 以上である。

[0018] この製造方法で得られた立方晶窒化硼素多結晶体は、工具として用いた場

合に、特に精密加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0019] (4) 前記突入温度は 1200°C 以上であることが好ましい。これによると、得られた立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具の寿命が更に向上する。

[0020] (5) 前記加熱加圧する工程の後に、前記加熱加圧する工程により得られた立方晶窒化硼素多結晶体を、 1500°C 以上 2200°C 以下の温度、及び、 10 GPa 以上の圧力条件下で 10 分以上 30 分以下保持する工程を備えることが好ましい。これによると、得られた立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具の寿命が更に向上する。

[0021] (6) 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法は、上記の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法であって、

熱分解窒化硼素を準備する工程と、

前記熱分解窒化硼素を、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力を通過して、最終焼結領域内の温度及び圧力まで加熱加圧する工程と、を備え、

前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域は、 $T^{\circ}\text{C}$ 、圧力を $P\text{ GPa}$ とした時に、下記式 1 及び下記式 2 を同時に満たす領域であり、

$$\text{式 1 : } P \geq -0.0037T + 11.301$$

$$\text{式 2 : } P \leq -0.085T + 117$$

前記最終焼結領域は、 $T^{\circ}\text{C}$ 、圧力を $P\text{ GPa}$ とした時に、下記式 3、下記式 4 及び下記式 5 を同時に満たす領域であり、

$$\text{式 3 : } P \geq 12$$

$$\text{式 4 : } P \geq -0.085T + 151$$

$$\text{式 5 : } P \leq -0.085T + 202$$

前記加熱加圧する工程において、前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は 900°C 以上である。

[0022] この製造方法で得られた立方晶窒化硼素多結晶体は、工具として用いた場合に、特に精密加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0023] (7) 前記突入温度は 1200°C 以上であることが好ましい。これによる

と、得られた立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具の寿命が更に向上する。

[0024] (8) 前記加熱加圧する工程の後に、前記加熱加圧する工程により得られた立方晶窒化硼素多結晶体を、前記最終焼結領域内の温度及び圧力条件下で10分以上30分以下保持する工程を備える工程を備えることが好ましい。これによると、得られた立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具の寿命が更に向上する。

[0025] [本開示の実施形態の詳細]

本開示の立方晶窒化硼素多結晶体及びその製造方法を、以下に図面を参照しつつ説明する。

[0026] [実施の形態1：立方晶窒化硼素多結晶体]

本開示の一実施の形態に係る立方晶窒化硼素多結晶体について説明する。

[0027] <立方晶窒化硼素多結晶体>

本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素を96体積%以上含む立方晶窒化硼素多結晶体であって、該立方晶窒化硼素の転位密度は $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以下であり、該立方晶窒化硼素多結晶体は、複数の結晶粒を含み、該複数の結晶粒の円相当径のメジアン径 d_{50} は100nm未満である。

[0028] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は焼結体であるが、通常焼結体とはバインダーを含むことを意図する場合が多いため、本開示では「多結晶体」という用語を用いている。

[0029] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、工具として用いた場合、特に精密加工においても、長い工具寿命を有することができる。この理由は明らかではないが、下記の(i)～(iii)の通りと推察される。

[0030] (i) 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素を96体積%以上含み、バインダー、焼結助剤、触媒等の含有量が非常に低減されている。このため、立方晶窒化硼素同士が強固に結合しており、立方晶窒化硼素多結晶体の強度及び熱拡散性が向上している。従って、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、精密加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0031] (ii) 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体において、立方晶窒化硼素の転位密度は $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以下である。該立方晶窒化硼素多結晶体では、多結晶体中の格子欠陥が減少しているため、立方晶窒化硼素多結晶体の靱性が向上している。よって、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、優れた耐欠損性及び耐亀裂伝搬性を有し、精密加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0032] (iii) 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、これに含まれる複数の結晶粒の円相当径のメジアン径 d_{50} が 100 nm 未満である。立方晶窒化硼素多結晶体は、結晶粒の粒径が小さいほど強度が大きくなる。よって、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、精密加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0033] なお、上記では本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、精密加工において長い工具寿命を有することを説明したが、加工方法はこれに限定されない。加工方法としては、ミリング加工、旋削加工等が挙げられる。また、被削材としては、ステンレス工具鋼等が挙げられる。

[0034] <組成>

本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素を 96 体積%以上含む。これにより、立方晶窒化硼素多結晶体は、強度及び熱拡散性が向上し、優れた硬度を有し、熱的安定性及び化学的安定性にも優れる。

[0035] 立方晶窒化硼素多結晶体は、本開示の効果を示す範囲において、立方晶窒化硼素に加えて、六方晶窒化硼素、圧縮型六方晶窒化硼素及びウルツ鉱型窒化硼素のうち、1つ、2つ又は全てを含むことができる。この場合、立方晶窒化硼素多結晶体における、六方晶窒化硼素、圧縮型六方晶窒化硼素及びウルツ鉱型窒化硼素の含有量の合計は 4 体積%以下とすることができる。ここで、「圧縮型六方晶窒化硼素」とは、通常の六方晶窒化硼素と結晶構造が類似し、 c 軸方向の面間隔が通常の六方晶窒化硼素の面間隔 (0.333 nm) よりも小さいものを示す。

[0036] 立方晶窒化硼素多結晶体は、本開示の効果を示す範囲において不可避不純

物を含んでいても構わない。不可避不純物としては、例えば、水素、酸素、炭素、アルカリ金属元素（リチウム（Li）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）等）及びアルカリ土類金属元素（カルシウム（Ca）、マグネシウム（Mg）等）等の金属元素を挙げることができる。立方晶窒化硼素多結晶体が不可避不純物を含む場合は、不可避不純物の含有量は0.1体積%以下であることが好ましい。不可避不純物の含有量は、二次イオン質量分析（SIMS）により測定することができる。

[0037] 立方晶窒化硼素多結晶体は、実質的にバインダー、焼結助剤、触媒等を含まない。これにより、立方晶窒化硼素多結晶体の強度及び熱拡散性が向上している。

[0038] 立方晶窒化硼素多結晶体中の立方晶窒化硼素の含有率は、96体積%以上100体積%以下が好ましく、97体積%以上100体積%以下がより好ましく、98体積%以上100体積%以上以下が更に好ましい。

[0039] 立方晶窒化硼素多結晶体中の六方晶窒化硼素、圧縮型六方晶窒化硼素及びウルツ鉱型窒化硼素の含有率の合計は、0体積%以上4体積%以下が好ましく、0体積%以上3体積%以下がより好ましく、0体積%以上2体積%以下が更に好ましく、0体積%が最も好ましい。すなわち、立方晶窒化硼素多結晶体には、六方晶窒化硼素、圧縮型六方晶窒化硼素及びウルツ鉱型窒化硼素のいずれも含まれないことが最も好ましい。

[0040] 立方晶窒化硼素多結晶体中の六方晶窒化硼素の含有率は0体積%以上4体積%以下が好ましく、0体積%以上3体積%以下がより好ましく、0体積%以上2体積%以下が更に好ましく、0体積%が最も好ましい。すなわち、立方晶窒化硼素多結晶体には、六方晶窒化硼素が含まれないことが最も好ましい。

[0041] 立方晶窒化硼素多結晶体中の圧縮型六方晶窒化硼素の含有率は0体積%以上4体積%以下が好ましく、0体積%以上3体積%以下がより好ましく、0体積%以上2体積%以下が更に好ましく、0体積%が最も好ましい。すなわち、立方晶窒化硼素多結晶体には、圧縮型六方晶窒化硼素が含まれないこと

が最も好ましい。

[0042] 立方晶窒化硼素多結晶体中のウルツ鉱型窒化硼素の含有率は0体積%以上4体積%以下が好ましく、0体積%以上3体積%以下がより好ましく、0体積%以上2体積%以下が更に好ましく、0体積%が最も好ましい。すなわち、立方晶窒化硼素多結晶体には、ウルツ鉱型窒化硼素が含まれないことが最も好ましい。

[0043] 立方晶窒化硼素多結晶体中の立方晶窒化硼素、六方晶窒化硼素、圧縮型六方晶窒化硼素及びウルツ鉱型窒化硼素の含有率（体積%）は、X線回折法により測定することができる。具体的な測定方法は下記の通りである。

[0044] 立方晶窒化硼素多結晶体をダイヤモンド砥石電着ワイヤーで切断し、切断面を観察面とする。

[0045] X線回折装置（R i g a k u社製「M i n i F l e x 6 0 0」（商品名））を用いて立方晶窒化硼素多結晶体の切断面のX線スペクトルを得る。このときのX線回折装置の条件は、下記の通りとする。

[0046] 特性X線： C u - K α （波長1.54 Å）

管電圧： 45 kV

管電流： 40 mA

フィルター： 多層ミラー

光学系： 集中法

X線回折法： $\theta - 2\theta$ 法。

[0047] 得られたX線スペクトルにおいて、下記のピーク強度A、ピーク強度B、ピーク強度C、及び、ピーク強度Dを測定する。

[0048] ピーク強度A：回折角 $2\theta = 28.5^\circ$ 付近のピーク強度から、バックグラウンドを除いた圧縮型六方晶窒化硼素のピーク強度。

[0049] ピーク強度B：回折角 $2\theta = 40.8^\circ$ 付近のピーク強度から、バックグラウンドを除いたウルツ鉱型窒化硼素のピーク強度。

[0050] ピーク強度C：回折角 $2\theta = 43.5^\circ$ 付近のピーク強度から、バックグラウンドを除いた立方晶窒化硼素のピーク強度。

[0051] ピーク強度D：回折角 $2\theta = 26.8^\circ$ 付近のピーク強度から、バックグラウンドを除いた六方晶窒化硼素のピーク強度。

[0052] 圧縮型六方晶窒化硼素の含有率は、ピーク強度A／（ピーク強度A＋ピーク強度B＋ピーク強度C＋ピーク強度D）の値を算出することにより得られる。ウルツ鉱型窒化硼素の含有率は、ピーク強度B／（ピーク強度A＋ピーク強度B＋ピーク強度C＋ピーク強度D）の値を算出することにより得られる。立方晶窒化硼素の含有率は、ピーク強度C／（ピーク強度A＋ピーク強度B＋ピーク強度C＋ピーク強度D）の値を算出することにより得られる。六方晶窒化硼素の含有量は、ピーク強度D／（ピーク強度A＋ピーク強度B＋ピーク強度C＋ピーク強度D）の値を算出することにより得られる。

[0053] 圧縮型六方晶窒化硼素、ウルツ鉱型窒化硼素、立方晶窒化硼素及び六方晶窒化硼素は、全て同程度の電子的な重みを有するため、上記のX線ピーク強度比を立方晶窒化硼素多結晶体中の体積比と見なすことができる。

[0054] <転位密度>

本開示の立方晶窒化硼素多結晶体において、立方晶窒化硼素の転位密度は $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以下である。該立方晶窒化硼素多結晶体では、多結晶体中の格子欠陥が減少しているため、立方晶窒化硼素多結晶体の靱性が向上している。よって、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、優れた耐欠損性及び耐亀裂伝搬性を有し、精密加工においても、長い工具寿命を有することができる。転位密度は、 $7 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以下が好ましく、 $6 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以下が更に好ましい。転位密度の下限は特に限定されないが、製造上の観点から、 $1 \times 10^{15} / \text{m}^2$ とすることができる。すなわち、転位密度は $1 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以上 $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以下が好ましく、 $1 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以上 $7 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以下がより好ましく、 $1 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以上 $6 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以下が更に好ましい。

[0055] 本明細書において、転位密度とは下記の手順により算出される。

立方晶窒化硼素多結晶体からなる試験片を準備する。試験片の大きさは、観察面が $2.0 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm}$ であり、厚みが 1.0 mm である。試験片

の観察面を研磨する。

[0056] 該試験片の観察面について、下記の条件でX線回折測定を行い、立方晶窒化硼素の主要な方位である(111)、(200)、(220)、(311)、(400)、(331)の各方位面からの回折ピークのラインプロファイルを得る。

[0057] (X線回折測定条件)

X線源：放射光

装置条件：検出器NaI（適切なROIにより蛍光をカットする。）

エネルギー：18keV（波長：0.6888Å）

分光結晶：Si（111）

入射スリット：幅5mm×高さ0.5mm

受光スリット：ダブルスリット（幅3mm×高さ0.5mm）

ミラー：白金コート鏡

入射角：2.5mrad

走査方法：2θ-θscan

測定ピーク：立方晶窒化硼素の(111)、(200)、(220)、(311)、(400)、(331)の6本。ただし、集合組織、配向によりプロファイルの取得が困難な場合は、その面指数のピークを除く。

[0058] 測定条件：半値幅中に、測定点が9点以上となるようにする。ピークトップ強度は2000counts以上とする。ピークの裾も解析に使用するため、測定範囲は半値幅の10倍程度とする。

[0059] 上記のX線回折測定により得られるラインプロファイルは、試料の不均一ひずみなどの物理量に起因する真の拡がりと、装置起因の拡がりの両方を含む形状となる。不均一ひずみや結晶子サイズを求めるために、測定されたラインプロファイルから、装置起因の成分を除去し、真のラインプロファイルを得る。真のラインプロファイルは、得られたラインプロファイルおよび装置起因のラインプロファイルを擬Voigt関数によりフィッティングし、装置起因のラインプロファイルを差し引くことにより得る。装置起因の回折線拡が

りを除去するための標準サンプルとしては、 LaB_6 を用いた。また、平行度の高い放射光を用いる場合は、装置起因の回折線拡がりは0とみなすことができる。

[0060] 得られた真のラインプロファイルを修正Williamson-Hall法及び修正Warren-Averbach法を用いて解析することによって転位密度を算出する。修正Williamson-Hall法及び修正Warren-Averbach法は、転位密度を求めるために用いられている公知のラインプロファイル解析法である。

[0061] 修正Williamson-Hall法の式は、下記式 (I) で示される。

[0062] [数1]

【数 1】

$$\Delta K = \frac{0.9}{D} + \left(\frac{\pi M^2 b^2}{2} \right)^{1/2} \rho^{1/2} K C^{1/2} + O(K^2 C) \quad (\text{I})$$

[0063] (上記式 (I) において、 ΔK はラインプロファイルの半値幅、 D は結晶子サイズ、 M は配置パラメータ、 b はバーガースベクトル、 ρ は転位密度、 K は散乱ベクトル、 $O(K^2 C)$ は $K^2 C$ の高次項、 C はコントラストファクターの平均値を示す。)

上記式 (I) における C は、下記式 (II) で表される。

[0064] $C = C_{h00} [1 - q(h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2) / (h^2 + k^2 + l^2)^2]$ (II)。

上記式 (II) において、らせん転位と刃状転位におけるそれぞれのコントラストファクター C_{h00} およびコントラストファクターに関する係数 q は、計算コードANIZCを用い、すべり系が $\langle 110 \rangle \{111\}$ 、弾性スティフネス C_{11} が8.44 GPa、 C_{12} が1.9 GPa、 C_{44} が4.83 GPaとして求める。コントラストファクター C_{h00} は、らせん転位は0.203であり、刃状転位は0.212である。コントラストファクターに関する係数 q は、らせん転位は1.65であり、刃状転位は0.58である。なお、らせん転位比率は0.5、刃状転位比率は0.5に固定する。

[0065] また、転位と不均一ひずみの間にはコントラストファクター C を用いて下

記式 (III) の関係が成り立つ。

$$[0066] \quad \langle \varepsilon(L)^2 \rangle = (\rho C b^2 / 4 \pi) \ln(R_e / L) \quad (III)$$

(上記式 (III) において、 R_e は転位の有効半径を示す。)

上記式 (III) の関係と、Warren-Averbachの式より、下記式 (IV) の様に表すことができ、修正Warren-Averbach法として、転位密度 ρ 及び結晶子サイズを求めることができる。

$$[0067] \quad \ln A(L) = \ln A^s(L) - (\pi L^2 \rho b^2 / 2) \ln(R_e / L) (K^2 C) + O(K^2 C)^2$$

(IV) (上記式 (IV) において、 $A(L)$ はフーリエ級数、 $A^s(L)$ は結晶子サイズに関するフーリエ級数、 L はフーリエ長さを示す。)

修正Williamson-Hall法及び修正Warren-Averbach法の詳細は、“T. Ungar and A. Borbely, “The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis” Appl. Phys. Lett., vol. 69, no. 21, p. 3173, 1996.” 及び “T. Ungar, S. Ott, P. Sanders, A. Borbely, J. Weertman, “Dislocations, grain size and planar faults in nanostructured copper determined by high resolution X-ray diffraction and a new procedure of peak profile analysis” Acta Mater., vol. 46, no. 10, pp. 3693 - 3699, 1998.” に記載されている。

[0068] <結晶粒>

(メジアン径 d_{50})

本開示の立方晶窒化硼素多結晶体に含まれる複数の結晶粒は、円相当径のメジアン径 d_{50} (以下、「メジアン径 d_{50} 」とも記す。) が 100 nm 未満である。立方晶窒化硼素多結晶体は、結晶粒の粒径が小さいほど強度が大きくなる。よって、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、精密加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0069] 結晶粒のメジアン径 d_{50} の下限値は特に限定されないが、製造上の観点から、例えば 10 nm とすることができる。

[0070] (メジアン径 d_{50} の測定方法)

本明細書において、立方晶窒化硼素多結晶体に含まれる複数の結晶粒の円相当径のメジアン径 d_{50} とは、任意に選択された 5 箇所の各測定箇所において、複数の結晶粒のメジアン径 d_{50} をそれぞれ測定し、これらの平均値を算出することにより得られた値を意味する。

[0071] なお、出願人が測定した限りでは、同一の試料においてメジアン径 d_{50} を測定する限り、立方晶窒化硼素多結晶体における測定視野の選択箇所を変更して複数回算出しても、測定結果のばらつきはほとんどなく、任意に測定視野を設定しても恣意的にはならないことが確認された。

[0072] 立方晶窒化硼素多結晶体が工具の一部として用いられている場合は、立方晶窒化硼素多結晶体の部分を、ダイヤモンド砥石電着ワイヤー等で切り出して、切り出した断面を研磨し、当該研磨面において 5 箇所の測定箇所を任意に設定する。

[0073] 各測定箇所における複数の結晶粒の円相当径のメジアン径 d_{50} の測定方法について下記に具体的に説明する。

[0074] 測定箇所が露出するように立方晶窒化硼素多結晶体をダイヤモンド砥石電着ワイヤー等で切断し、切断面を研磨する。当該研磨面上の測定箇所を SEM（日本電子株式会社製「JSM-7500F」（商品名））を用いて観察し、SEM画像を得る。測定視野のサイズは $12\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ とし、観察倍率は 10000 倍とする。

[0075] 5 つの SEM画像のそれぞれについて、測定視野内に観察される結晶粒の粒界を分離した状態で、画像処理ソフト（Win Roof ver.7.4.5）を用いて、各結晶粒の円相当径の分布を算出する。

[0076] メジアン径 d_{50} は、測定視野の全体を分母として算出する。結晶粒の円相当径の分布から、メジアン径 d_{50} を算出する。

[0077] <用途>

本開示の立方晶窒化硼素多結晶体は、切削工具、耐摩工具、研削工具などに用いることが好適である。

[0078] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた切削工具、耐摩工具および研削

工具はそれぞれ、その全体が立方晶窒化硼素多結晶体で構成されていても良いし、その一部（たとえば切削工具の場合、刃先部分）のみが立方晶窒化硼素多結晶体で構成されていても良い。さらに、各工具の表面にコーティング膜が形成されていても良い。

[0079] 切削工具としては、ドリル、エンドミル、ドリル用刃先交換型切削チップ、エンドミル用刃先交換型切削チップ、フライス加工用刃先交換型切削チップ、旋削加工用刃先交換型切削チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップ、切削バイトなどを挙げることができる。

[0080] 耐摩工具としては、ダイス、スクライバー、スクライビングホイール、ドレッサーなどを挙げることができる。研削工具としては、研削砥石などを挙げることができる。

[0081] [実施の形態2：立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法]

本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法を、図1～図5を用いて説明する。図1は、窒化硼素の圧力－温度相図である。図2及び図3は、本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法を説明するための図である。図4は、立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の従来例を説明するための図である。図5は、立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の参考例を説明するための図である。

[0082] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の詳細な説明を行う前に、その理解を助けるため、立方晶窒化硼素多結晶体の圧力－温度相図、並びに、立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の従来例及び参考例について説明する。

[0083] <圧力－温度相図>

図1に示されるように、窒化硼素には、常温常圧の安定相である六方晶窒化硼素、高温高压の安定相である立方晶窒化硼素、及び、六方晶窒化硼素から立方晶窒化硼素への転位の間の準安定相であるウルツ鉱型窒化硼素の3つの相が存在する。

[0084] 各相の境界は一次関数で表すことができる。本明細書において、各相の安定領域内の温度及び圧力は、一次関数を用いて示すことができるものとする

。

[0085] 本明細書において、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力（図 1 において、「wBN 安定領域」と記す。）は、温度を T （℃）、圧力を P （GPa）とした時に、下記式 1 及び下記式 2 を同時に満たす温度及び圧力として定義する。

[0086] 式 1 : $P \geq -0.0037T + 11.301$

式 2 : $P \leq -0.085T + 117$ 。

[0087] 本明細書において、六方晶窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力（図 1 において、「hBN 安定領域」と記す。）は、温度を T （℃）、圧力を P （GPa）とした時に、下記式 A 及び下記式 B を同時に満たす温度及び圧力、又は下記式 C 及び下記式 D を同時に満たす温度及び圧力として定義する。

[0088] 式 A : $P \leq -0.0037T + 11.301$

式 B : $P \leq -0.085T + 117$

式 C : $P \leq 0.0027T + 0.3333$

式 D : $P \geq -0.085T + 117$ 。

[0089] 本明細書において、立方晶窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力（図 1 において、「cBN 安定領域」と記す。）は、温度を T （℃）、圧力を P （GPa）とした時に、下記式 D 及び下記式 E を同時に満たす温度及び圧力として定義する。

[0090] 式 D : $P \geq -0.085T + 117$

式 E : $P \geq 0.0027T + 0.3333$ 。

[0091] 本実施形態に係る製造方法では、六方晶窒化硼素粉末を、温度 1900°C 以上 2400°C 以下及び圧力 8 GPa 以上まで加熱加圧する。この温度及び圧力は、優れた工具性能を有する立方晶窒化硼素が得られる温度及び圧力である。

[0092] <立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の従来例>

従来、六方晶窒化硼素を、立方晶窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力まで到達させるための加熱加圧経路として、図 4 に示される経路（以下、「図

4の経路」とも記す。)が検討されていた。

[0093] 図4の経路では、開始点Sの温度及び圧力(常温常圧)から、立方晶窒化硼素の安定領域内の温度(以下、「目的温度」とも記す。)及び圧力(以下、「目的圧力」とも記す。)まで加熱加圧する際に、まず、圧力を目的圧力(図4では約10GPa)まで上げ(図4の矢印E1)、その後に、温度を目的温度(図4では約1900℃)まで上げる(図4の矢印E2)。図4の経路は、加熱と加圧がそれぞれ1回ずつ行われるため、加熱加圧操作の制御が単純であり、従来採用されていた。

[0094] しかし、図4の経路は、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度が約351℃と低いため、原子拡散が起こりにくく、六方晶窒化硼素からウルツ鉱型窒化硼素への相転位は、無拡散型相転位が主となる。このため、得られた立方晶窒化硼素多結晶体では、格子欠陥や粗大粒が存在しやすい。よって、この立方晶窒化硼素は、加工時に突発的な欠損が生じやすく、工具寿命が短くなる傾向がある。

[0095] <立方晶窒化硼素多結晶体の参考例>

一方、原子拡散を起こりやすくするために、相転位の温度を上げることも考えられる。例えば、図5の経路では、開始温度及び開始圧力(常温常圧)から、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域を通過しないように、立方晶型窒化硼素の安定領域内の温度(図5では約1500℃)及び圧力(図5では約9GPa)まで加熱加圧し(図5の矢印F1、F2、F3)、その後に、更に、温度を上げる(図5では約2100℃)(図5の矢印F4)。

[0096] 図5の経路では、六方晶窒化硼素は立方晶窒化硼素へ直接相転位されるが、六方晶窒化硼素と立方晶窒化硼素とは結晶構造が大きく異なるため、相転位時に格子欠陥が生じやすい。よって、この立方晶窒化硼素は工具寿命が短くなる傾向がある。更に、六方晶窒化硼素と立方晶窒化硼素とは結晶構造が大きく異なるため、立方晶窒化硼素への変換率が低下する。よって、得られた立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、性能が低下する。

[0097] 上記の通り、従来検討されてきた加熱加圧経路では、格子欠陥の発生を抑

制することが困難であり、優れた工具寿命を有する立方晶窒化硼素多結晶体を製造することができない。本出願人らはこの状況を鑑み、圧力及び温度の経路を鋭意検討した。この結果、本発明者らは、精密加工においても、長い工具寿命を有することができる立方晶窒化硼素多結晶体を得ることができる加熱加圧経路を見いだした。本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法の詳細について、以下に説明する。

[0098] <立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法（１）>

本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法（１）は、実施の形態１の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法である。本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法（１）は、円相当径のメジアン径 d_{90} が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の六方晶窒化硼素粉末を準備する工程（以下、「六方晶窒化硼素粉末準備工程」とも記す。）と、六方晶窒化硼素粉末を、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力を通過して、 1500°C 以上 2200°C 以下の温度、及び、 10 GPa 以上の圧力まで加熱加圧する工程（以下、「加熱加圧工程（１）」とも記す。）とを備える。ここで、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域は、温度を $T^{\circ}\text{C}$ 、圧力を $P\text{ GPa}$ とした時に、下記式１及び下記式２を同時に満たす領域であり、

$$\text{式１： } P \geq -0.0037T + 11.301$$

$$\text{式２： } P \leq -0.085T + 11.7$$

加熱加圧する工程において、前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は 900°C 以上である。

[0099] 上記の製造方法により、実施の形態１の立方晶窒化硼素多結晶体を製造することができる。すなわち、この製造方法により得られる立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素を 96 体積％以上含み、それを構成する立方晶窒化硼素の粒径が微細（すなわち平均粒径が 100 nm 未満）で、かつ、立方晶窒化硼素の転位密度が小さい（すなわち $8 \times 10^{15}/\text{m}^2$ 以下）多結晶体となる。

[0100] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法（１）は、加熱加圧する工程

の後に、加熱加圧する工程により得られた立方晶窒化硼素多結晶体を、1500℃以上2200℃以下の温度、及び、10GPa以上の圧力条件下で10分以上30分以下保持する工程（以下、「最終焼結工程」とも記す。）を備えることができる。

[0101] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法（1）の各工程の詳細について、図2を用いて下記に説明する。なお、図2において、矢印は加熱加圧経路を示す。また、矢印の先端に丸が記載されている場合は、その温度及び圧力で一定時間保持されることを示す。また、図2で示される加熱加圧経路は一例であり、これに限定されるものではない。

[0102] （六方晶窒化硼素粉末準備工程）

立方晶窒化硼素多結晶体の原料として、円相当径のメジアン径 d_{90} （以下、「メジアン径 d_{90} 」とも記す。）が $0.3\mu\text{m}$ 以下の六方晶窒化硼素粉末を準備する。

[0103] 六方晶窒化硼素粉末としては、そのメジアン径 d_{90} （ $0.3\mu\text{m}$ 以下）が、得られる立方晶窒化硼素多結晶体に含まれる結晶粒のメジアン径 d_{50} （100nm未満）よりも少し大きいものを用いる。これは、六方晶窒化硼素から立方晶窒化硼素へと転位する際に、hBN間の結合を切って原子の組み換えを経て再結合するために、原料の粒径よりも立方晶窒化硼素の粒径が小さくなるためである。原料の粒径が小さいほど、本来のhBN間の結合が無い粒界が多くなるため、変換後の立方晶窒化硼素の粒径は小さくなる。逆に原料の粒径が大きいほど、変換後の立方晶窒化硼素の粒径が大きくなる。

[0104] 六方晶窒化硼素粉末のメジアン径 d_{90} は、 $0.3\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.2\mu\text{m}$ 以下が好ましい。六方晶窒化硼素粉末のメジアン径 d_{90} の下限は特に限定されないが、製造上の観点から $0.05\mu\text{m}$ とすることができる。六方晶窒化硼素粉末の円相当径のメジアン径 d_{90} は、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0105] 上記の六方晶窒化硼素粉末は、従来公知の合成法により製造したもの、及び、市販の六方晶窒化硼素粉末のいずれも用いることができる。

[0106] 六方晶窒化硼素粉末は、純度（六方晶窒化硼素の含有率）が98.5%以上が好ましく、99%以上がより好ましく、100%が最も好ましい。

[0107] （加熱加圧工程（1））

次に、上記の六方晶窒化硼素粉末を、例えば、常温常圧（図2のSで示される温度及び圧力）からウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力を通過して、1500℃以上2200℃以下の温度（以下、「到達温度」とも記す。）、及び、10GPa以上の圧力（以下、「到達圧力」とも記す。）まで加熱加圧する（矢印A1、A2及びA3）。加熱加圧工程（1）において、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は900℃以上である。

[0108] 本明細書中、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度とは、加熱加圧工程（1）において、初めてウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内へ到達した時点での温度を意味する。該突入温度は、図2では、矢印A2と $P = -0.0037T + 11.301$ の線との交点における温度（約1150℃）である。

[0109] 加熱加圧工程（1）において、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は900℃以上である。これによると、六方晶窒化硼素粉末は原子拡散が起こりやすい環境で、ウルツ鉱型窒化硼素に変換され、その後、立方晶窒化硼素に変換される。このため、得られた立方晶窒化硼素多結晶体では、格子欠陥が減少し、立方晶窒化硼素多結晶体の強度が向上している。よって、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、精密加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0110] ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は1000℃以上が好ましく、1200℃以上が更に好ましい。突入温度が高いほど原子拡散が起こりやすく、格子欠陥が減少する傾向がある。突入温度の上限は、例えば1250℃とすることができる。ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は、900℃以上1250℃以下が好ましく、1000℃以上1250℃以下がより好ましく、1200℃以上1250℃以下が更に好ましい。

[0111] 加熱加圧工程（1）における到達圧力は10GPa以上である。該到達圧

力の上限は特に限定されないが、例えば、20 GPaとすることができる。

[0112] 加熱加圧工程（1）において、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力での保持時間は、例えば5分以上60分以下とすることができる。

[0113] 加熱加圧工程（1）において、図2の経路では、加熱を行った後に加圧を行い、更に加熱を行っているが、これに限定されない。加熱加圧の方法は、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度を900℃以上とすることができ、到達温度を1500℃以上2200℃以下、到達圧力を10 GPa以上とすることができる経路であればよい。

[0114] 上記の通り、六方晶窒化硼素粉末に加熱加圧工程（1）を行うことにより、立方晶窒化硼素多結晶を得ることができる。

[0115] （最終焼結工程）

上記の加熱加圧工程（1）の後に、加熱加圧工程（1）により得られた立方晶窒化硼素多結晶を、1500℃以上2200℃以下の温度（以下、「最終焼結温度」とも記す。）、及び、10 GPa以上の圧力（以下、「最終焼結圧力」とも記す。）条件下で10分以上30分以下保持する工程を行うことができる。これにより、得られた立方晶窒化硼素多結晶は、立方晶窒化硼素の含有率が大きくなり、更に長い工具寿命を達成することができる。

[0116] 最終焼結温度は1500℃以上2000℃以下が好ましく、1500℃以上1800℃以下がより好ましい。最終焼結圧力は10 GPa以上20 GPa以下が好ましく、10 GPa以上15 GPa以下がより好ましい。最終焼結工程における焼結時間は10分以上30分以下が好ましく、10分以上15分以下がより好ましい。

[0117] ＜立方晶窒化硼素多結晶の製造方法（2）＞

本開示の立方晶窒化硼素多結晶の製造方法（2）は、実施の形態1の立方晶窒化硼素多結晶の製造方法である。本開示の立方晶窒化硼素多結晶の製造方法（2）は、熱分解窒化硼素を準備する工程（以下、「熱分解窒化硼素準備工程」とも記す。）と、熱分解窒化硼素を、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力を通過して、最終焼結領域内の温度及び圧力まで

加熱加圧する工程（以下、「加熱加圧工程（２）」とも記す。）とを備える。ここで、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域は、温度を T （℃）、圧力を P （ GPa ）とした時に、下記式１及び下記式２を同時に満たす領域であり、

$$\text{式１： } P \geq -0.0037T + 11.301$$

$$\text{式２： } P \leq -0.085T + 117$$

最終焼結領域は、温度を T （℃）、圧力を P （ GPa ）とした時に、下記式３、下記式４及び下記式５を同時に満たす領域であり、

$$\text{式３： } P \geq 12$$

$$\text{式４： } P \geq -0.085T + 151$$

$$\text{式５： } P \leq -0.085T + 202$$

加熱加圧する工程において、前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は 900°C 以上である。

[0118] なお、上記式２、上記式４及び上記式５は、以下の関係を示している。式２において、圧力が P_1 （ GPa ）の時の温度を T_1 （℃）とする。この場合、式４において、圧力が P_1 （ GPa ）の時の温度は、 $T_1 + 400$ （℃）となる。また、式５において、圧力が P_1 （ GPa ）の時の温度は、 $T_1 + 1000$ （℃）となる。すなわち、圧力を一定に保ったまま昇温した場合、上記式４を満たす温度は、上記式２を満たす温度よりも 400°C 高く、上記式５を満たす温度は、上記式２を満たす温度よりも 1000°C 高い。

[0119] 上記の製造方法により、実施の形態１の立方晶窒化硼素多結晶体を製造することができる。すなわち、この製造方法により得られる立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素を 96 体積％以上含み、それを構成する立方晶窒化硼素の粒径が微細（すなわち平均粒径が 100nm 未満）で、かつ、立方晶窒化硼素の転位密度が小さい（すなわち $8 \times 10^{15}/\text{m}^2$ 以下）多結晶体となる。

[0120] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法（２）は、加熱加圧する工程の後に、加熱加圧する工程により得られた立方晶窒化硼素多結晶体を、最終焼結領域内の温度及び圧力条件下で 10 分以上 30 分以下保持する工程（以

下、「最終焼結工程」とも記す。)を備えることができる。

[0121] 本開示の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法(2)の各工程の詳細について、図3を用いて下記に説明する。なお、図3において、矢印は加熱加圧経路を示す。また、矢印の先端に丸が記載されている場合は、その温度及び圧力で一定時間保持されることを示す。また、図3で示される加熱加圧経路は一例であり、これに限定されるものではない。

[0122] (熱分解窒化硼素準備工程)

立方晶窒化硼素多結晶体の原料として、熱分解窒化硼素を準備する。熱分解窒化硼素は、その粒径が熱分解により非常に細かくなっており、立方晶窒化硼素の転位密度を低くするために最終焼結温度を比較的高く設定しても、微細な結晶粒を維持できると考えられる。熱分解窒化硼素は従来公知の合成法により製造したもの、及び、市販の熱分解窒化硼素のいずれも用いることができる。

[0123] (加熱加圧工程(2))

次に、上記の熱分解窒化硼素を、例えば、常温常圧(図3のSで示される温度及び圧力)からウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力を通過して、最終焼結領域内の温度及び圧力まで加熱加圧する(→B1、B2及びB3)。加熱加圧工程(2)において、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は900℃以上である。図3では、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は、矢印B2と $P = -0.0037T + 11.301$ の線との交点における温度(約1000℃)である。

[0124] 加熱加圧工程(2)において、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は900℃以上である。これによると、六方晶窒化硼素粉末は原子拡散が起りやすい環境で、ウルツ鉱型窒化硼素に変換され、その後、立方晶窒化硼素に変換される。このため、得られた立方晶窒化硼素多結晶体では、格子欠陥が減少し、立方晶窒化硼素多結晶体の強度が向上している。よって、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、精密加工においても、長い工具寿命を有することができる。

[0125] ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は1000℃以上が好ましく、1200℃以上が更に好ましい。突入温度が高いほど原子拡散が起こりやすく、格子欠陥が減少する傾向がある。突入温度の上限は、例えば1250℃とすることができる。ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は、900℃以上1250℃以下が好ましく、1000℃以上1250℃以下がより好ましく、1200℃以上1250℃以下が更に好ましい。

[0126] 加熱加圧工程（2）で到達する温度及び圧力は、上記式2、上記式3及び上記式4を同時に満たす。熱分解窒化硼素を、上記式2、上記式3及び上記式4を同時に満たす最終焼結領域の温度及び圧力まで加熱加圧することにより、得られた立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素の含有率が大きく、かつ、立方晶窒化硼素の転位密度が低く、結晶粒のメジアン径 d_{50} が小さくなり、更に長い工具寿命を達成することができる。

[0127] 加熱加圧工程（2）で到達する圧力は、上記式3（ $P \geq 12$ ）で示される。すなわち、12 GPa以上である。該圧力の上限は特に限定されないが、例えば、20 GPaとすることができる。

[0128] 加熱加圧工程（2）において、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力での保持時間は、例えば5分以上60分以下とすることができる。

[0129] 加熱加圧工程（2）において、図3の経路では、加熱を行った後に加圧を行い、更に加熱を行っているが、これに限定されない。加熱加圧の方法は、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度を900℃以上とすることができ、最終焼結領域内の温度及び圧力まで昇温昇圧することができる経路であればよい。

[0130] 上記の通り、六方晶窒化硼素粉末に加熱加圧工程（2）を行うことにより、立方晶窒化硼素多結晶体を得ることができる。

[0131] （最終焼結工程）

上記の加熱加圧工程（2）の後に、加熱加圧工程（2）により得られた立方晶窒化硼素多結晶体を、最終焼結領域内の温度及び圧力条件下で10分以上30分以下保持する工程を備えることができる。これにより、得られた立

方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素の含有率が大きくなり、更に長い工具寿命を達成することができる。

実施例

[0132] 本実施の形態を実施例によりさらに具体的に説明する。ただし、これらの実施例により本実施の形態が限定されるものではない。

[0133] [実施例 1]

実施例 1 では、上記の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法（1）の製造条件と、得られる立方晶窒化硼素多結晶体の構成（組成、結晶粒のメジアン径、転位密度）と、該立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具で精密加工を行った場合の工具寿命との関係を調べた。

[0134] <立方晶窒化硼素多結晶体の作製>

試料 1 ～試料 11 の立方晶窒化硼素多結晶体を、下記の手順に従って作製した。

[0135] （六方晶窒化硼素粉末準備工程）

六方晶窒化硼素粉末（メジアン径 $d_{90} : 0.3 \mu m$ ）を 6 g 準備した。上記の六方晶窒化硼素粉末を、モリブデン製のカプセルに入れ、超高压高温発生装置に設置した。

[0136] （加熱加圧工程（1）及び最終焼結工程）

[試料 1 ～試料 4、試料 6 ～試料 11]

上記の六方晶窒化硼素粉末を、超高压高温発生装置を用いて、表 1 の「開始点」の「温度」及び「圧力」欄に記載される温度及び圧力から、圧力を維持したまま、「第 1 段階」の「到達温度」欄に記載される温度まで昇温した。

[0137] 続いて、温度を維持したまま、表 1 の「第 2 段階」の「到達圧力」欄に記載される圧力まで昇圧した。

[0138] 続いて、圧力を維持したまま、表 1 の「第 3 段階」の「到達温度」欄に記載される温度まで昇温し、15 分間保持して、立方晶窒化硼素多結晶体を得た。試料 1 ～試料 4、試料 6 ～試料 11 では、「第 3 段階」に記載されてい

る「到達温度」及び「到達圧力」での15分間の高温高压処理が最終焼結工程に該当する。

[0139] 〔試料5〕

上記の六方晶窒化硼素粉末を、超高压高温発生装置を用いて、表1の「開始点」の「温度」及び「圧力」欄に記載される温度及び圧力から、温度を維持したまま、「第1段階」の「到達圧力」欄に記載される圧力まで昇圧した。

[0140] 続いて、圧力を維持したまま、表1の「第2段階」の「到達温度」欄に記載される温度まで昇温し、15分間保持して、立方晶窒化硼素多結晶体を得た。試料5では、「第2段階」に記載されている「到達温度」及び「到達圧力」での15分間の高温高压処理が最終焼結工程に該当する。

[0141] <評価>

（組成の測定）

上記で得られた立方晶窒化硼素多結晶体中の立方晶窒化硼素の含有率を、X線回折法により測定した。X線回折法の具体的な方法は、実施の形態1に示される通りであるため、その説明は繰り返さない。結果を表1の「cBN含有率」欄に示す。

[0142] なお、全ての試料において、立方晶窒化硼素、六方晶窒化硼素、圧縮型六方晶窒化硼素、及び、ウルツ鉱型窒化硼素以外の成分は同定されなかった。

[0143] （転位密度の測定）

上記で得られた立方晶窒化硼素多結晶体中の立方晶窒化硼素の転位密度を、X線回折測定により得られるラインプロファイルを修正Williamson-Hall法及び修正Warren-Averbach法を用いて解析することにより算出した。転位密度の具体的な算出方法は、実施の形態1に示される通りであるため、その説明は繰り返さない。結果を表1の「転位密度」欄に示す。

[0144] （結晶粒のメジアン径 d_{50} の測定）

上記で得られた立方晶窒化硼素多結晶体に含まれる結晶粒について、円相当径のメジアン径 d_{50} を測定した。具体的な方法は、実施の形態1に示さ

れる通りであるため、その説明は繰り返さない。結果を表1の「メジアン径（d50）」欄に示す。

[0145] （切削試験）

上記で得られた立方晶窒化硼素多結晶体を、レーザにより切断して仕上げ加工し、ボールエンドミルを作製した。該ボールエンドミルを用いて、以下の切削条件でELMAX鋼（登録商標）（UDDEHOLM社製、クロムバナジウム－モリブデン系合金鋼）の球面加工を行い、工具性能を評価した。

[0146] （切削条件）

被削材：ELMAX鋼（登録商標）（UDDEHOLM社製、クロムバナジウム－モリブデン系合金鋼）

工具形状：ボールエンドミル、R0.6mm－1枚刃

回転数：38000rpm

送り：1000mm/min

切込み深さ（ap）：0.005mm

切削幅（ae）：0.005mm

オイルミストあり

φ12半球形状に加工

なお、上記の切削条件は、精密加工に該当する。

[0147] （工具性能評価）

被削材を上記の切削条件で切削し、被削材の加工面の面粗さRaが0.2μmを超えるまでのφ12半球形状の加工穴数を測定した。加工穴数が大きいほど、耐欠損性に優れ、工具寿命が長いことを示している。加工面の面粗さRaの具体的な測定方法は下記の通りである。

[0148] まず、加工して得られた半球形状を上面から観察する。この時、半球形状は円形として観察される。該円形の中心から、半径方向に沿って、半径の1/3の長さ離れた位置を含むように、0.530mm×0.0706mmの測定視野を設定する。

[0149] 上記の測定視野を走査型白色干渉計（Z y g o社製の「New V i e w」（登録商標））を用いて測定し、表面形状データを取り込み、ピックフィード方向に0.05mmの範囲でのR aを計算させた。

[0150] 結果を表1の「加工穴数」欄に示す。

[0151] [表1]

Table 1

試料 No.	開始点		加熱加圧工程及び最終焼結工程								立方晶窒化硼素多結晶体				評価
			第 1 段階		第 2 段階		第 3 段階		wBN		cBN 含有率 (体積%)	メジアン径 (d50) (nm)	転位 密度 ($\times 10^{15}/\text{m}^2$)		
	温度	圧力	到達 温度 (°C)	到達 圧力 (GPa)	到達 温度 (°C)	到達 圧力 (GPa)	到達 温度 (°C)	到達 圧力 (GPa)	安定領域 突入温度 (°C)	加工穴数					
	(°C)	(GPa)										(個)			
1	25	0	1210	0	1210	14	1750	14	1210	98.1	80	6.7	28		
2	25	0	1100	0	1100	14	1750	14	1100	98.2	78	7.1	24		
3	25	0	950	0	950	14	1750	14	950	97.5	81	7.8	23		
4	25	0	850	0	850	14	1750	14	850	97.6	80	8.2	11		
5	25	0	25	14	1750	14	—	—	25	97.5	80	9.4	3		
6	25	0	1000	0	1000	14	1450	14	1000	95.5	70	7.6	9		
7	25	0	1000	0	1000	14	1550	14	1000	96.2	73	7.7	24		
8	25	0	1000	0	1000	14	1950	14	1000	96.9	96	7.7	25		
9	25	0	1000	0	1000	14	2050	14	1000	98.0	99	7.7	17		
10	25	0	950	0	950	11	1750	11	950	96.3	80	7.8	18		
11	25	0	950	0	950	9	1750	9	950	95.7	78	7.7	8		

[0152] <考察>

[試料 1 ～試料 3、試料 7、試料 8、試料 9、試料 10]

試料 1 ～試料 3、試料 7、試料 8、試料 9、試料 10 の製造方法は、いずれも実施例に該当する。試料 1 ～試料 3、試料 7、試料 8、試料 9、試料 10 の立方晶窒化硼素多結晶体は、いずれも立方晶窒化硼素を 96 体積%以上含み、立方晶窒化硼素の転位密度が $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以下であり、結晶粒のメジアン径 d_{50} が 100 nm 未満であり、実施例に該当する。試料 1 ～試料 3、試料 7、試料 8、試料 9、試料 10 の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、加工穴数が多く、精密加工においても、工具の欠損が生じにくく、長い工具寿命を有することが確認された。

[0153] [試料 4、試料 5]

試料 4 及び試料 5 の製造方法は、いずれもウルツ鋇型窒化硼素の安定領域内への突入温度が 900℃ 未満であり、比較例に該当する。試料 4 及び試料 5 の立方晶窒化硼素多結晶体は、いずれも立方晶窒化硼素の転位密度が $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ を超えており、比較例に該当する。試料 4 及び試料 5 の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、加工穴数が少なく、工具寿命が短かった。これは、試料 4 及び試料 5 の立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素の転位密度が大きく、靱性が低下し、工具の欠損が生じ易く、その結果、被削材の加工面の面粗さが悪化したためと考えられる。立方晶窒化硼素の転位密度が大きい理由は、試料 4 及び試料 5 の製造方法では、ウルツ鋇型窒化硼素の安定領域内への突入温度が 900℃ 未満であり、格子欠陥が生じ易いためと考えられる。

[0154] 試料 4 と試料 5 の加工穴数を比較すると、試料 5 の方が少なかった。これは、試料 5 の製造方法では、加熱及び加圧をそれぞれ 1 回のみ行い、かつ、ウルツ鋇型窒化硼素の安定領域内への突入温度が試料 4 よりも低いため、試料 4 の製造方法よりも格子欠陥が生じ易く、結果として立方晶窒化硼素の転位密度が大きくなり、より靱性が低下し、工具の欠損が生じ易く、その結果、被削材の加工面の面粗さが悪化したためと考えられる。

[0155] [試料 6]

試料 6 の製造方法は、加熱加圧工程の到達温度（第 3 段階の到達温度）が 1 5 0 0℃未満であり、比較例に該当する。試料 6 の立方晶窒化硼素は、立方晶窒化硼素の含有率が 9 6 体積%未満であり、比較例に該当する。試料 6 の立方晶窒化硼素多結晶を用いた工具は、加工穴数が少なく、工具寿命が短かった。これは、試料 6 の立方晶窒化硼素多結晶は、立方晶窒化硼素の含有率が小さく、強度及び熱拡散性が低下したため、工具の欠損が生じ易く、その結果、被削材の加工面の面粗さが悪化したためと考えられる。立方晶窒化硼素の含有率が低い理由は、加熱加圧工程の到達温度が 1 5 0 0℃未満であるため、立方晶窒化硼素への変換率が低くなったためと考えられる。

[0156] [試料 1 1]

試料 1 1 の製造方法は、加熱加圧工程の到達圧力（第 3 段階の到達圧力）が 1 0 G P a 未満であり、比較例に該当する。試料 1 1 の立方晶窒化硼素は、立方晶窒化硼素の含有率が 9 6 体積%未満であり、比較例に該当する。試料 1 1 の立方晶窒化硼素多結晶を用いた工具は、加工穴数が少なく、工具寿命が短かった。これは、試料 1 1 の立方晶窒化硼素多結晶は、立方晶窒化硼素の含有率が小さく、強度及び熱拡散性が低下したため、工具の欠損が生じ易く、その結果、被削材の加工面の面粗さが悪化したためと考えられる。立方晶窒化硼素の含有率が小さい理由は、加熱加圧工程の到達圧力が 1 0 G P a 未満であるため、立方晶窒化硼素への変換率が低くなったためと考えられる。

[0157] [実施例 2]

実施例 2 では、上記の立方晶窒化硼素多結晶の製造方法（2）の製造条件と、得られる立方晶窒化硼素多結晶の構成（組成、結晶粒のメジアン径、転位密度）と、該立方晶窒化硼素多結晶を用いた工具で精密加工を行った場合の工具寿命との関係を調べた。

[0158] <立方晶窒化硼素多結晶の作製>

試料 1 2 ～試料 1 5 の立方晶窒化硼素多結晶を、下記の手順に従って作

製した。

[0159] (熱分解窒化硼素準備工程)

熱分解窒化硼素を 6 g 準備した。熱分解窒化硼素を、モリブデン製のカプセルに入れ、超高圧高温発生装置に設置した。

[0160] (加熱加圧工程及び最終焼結工程)

[試料 1 2 ～ 試料 1 5]

上記の熱分解窒化硼素を、超高圧高温発生装置を用いて、表 1 の「開始点」の「温度」及び「圧力」欄に記載される温度及び圧力から、圧力を維持したまま、「第 1 段階」の「到達温度」欄に記載される温度まで昇温した。

[0161] 続いて、温度を維持したまま、表 1 の「第 2 段階」の「到達圧力」欄に記載される圧力まで昇圧した。

[0162] 続いて、圧力を維持したまま、表 1 の「第 3 段階」の「到達温度」欄に記載される温度まで昇温し、15 分間保持して、立方晶窒化硼素多結晶体を得た。試料 1 2 ～ 試料 1 5 では、「第 3 段階」に記載されている「到達温度」及び「到達圧力」での 15 分間の高温高圧処理は最終焼結工程に該当する。

[0163] <評価>

(組成、転位密度、及び、結晶粒のメジアン径 d_{50} の測定)

得られた立方晶窒化硼素多結晶体について、立方晶窒化硼素の含有率、立方晶窒化硼素の転位密度、及び、結晶粒のメジアン径 d_{50} を測定した。具体的な測定方法は、実施の形態 1 に示される通りであるため、その説明は繰り返さない。結果を表 2 の「cBN 含有率」、「転位密度」、「メジアン径 (d_{50})」の欄に示す。

[0164] (切削試験)

上記で得られた立方晶窒化硼素多結晶体を、レーザにより切断して仕上げ加工し、ボールエンドミルを作製した。該ボールエンドミルを用いて、以下の切削条件で E L M A X 鋼 (登録商標) (U D D E H O L M 社製、クロムバナジウムモリブデン系合金鋼) の球面加工を行い、工具性能を評価した。

[0165] (切削条件)

被削材：ELMAX鋼（登録商標）（UDDEHOLM社製、クロム－バナジウム－モリブデン系合金鋼）

工具形状：ボールエンドミル、R0.5mm－1枚刃

回転数：42000rpm

送り：1000mm/min

切込み深さ（ap）：0.005mm

切削幅（ae）：0.005mm

オイルミストあり

φ8半球形状に加工

なお、上記の切削条件は、精密加工に該当する。

[0166] (工具性能評価)

被削材を上記の切削条件で切削し、被削材の加工面の面粗さRaが0.15μmを超えるまでのφ8半球形状の加工穴数を測定した。加工穴数が大きいほど、耐欠損性に優れ、工具寿命が長いことを示している。加工面の面粗さRaの具体的な測定方法は実施例1に記載の方法と同一であるため、その説明は繰り返さない。

[0167] 結果を表2の「加工穴数」欄に示す。

[0168]

[表2]

Table 2

試料 No.	開始点		加熱加圧工程及び最終焼結工程								立方晶窒化硼素多結晶体				評価
			第 1 段階		第 2 段階		第 3 段階		wBN		cBN 含有率 (体積%)	メジアン径 (d50) (nm)	転位 密度 ($\times 10^{15}/\text{m}^2$)		
	温度	圧力	到達 温度	到達 圧力	到達 温度	到達 圧力	到達 温度	到達 圧力	安定領域 突入温度	安定領域 突入温度					
	(°C)	(GPa)	(°C)	(GPa)	(°C)	(GPa)	(°C)	(GPa)	(°C)	(°C)					
	12	25	0	1000	0	1000	16	1550	16	1000				1000	
13	25	0	1000	0	1000	16	1650	16	1000	1000	96.5	68	6.0	32	
14	25	0	1000	0	1000	16	2150	16	1000	1000	97.1	92	5.8	33	
15	25	0	1000	0	1000	16	2250	16	1000	1000	97.5	114	5.8	21	

[0169] <考察>

[試料13、試料14]

試料13及び試料14の製造方法は、いずれも実施例に該当する。試料13及び試料14の立方晶窒化硼素多結晶体は、いずれも立方晶窒化硼素を9

6体積%以上含み、立方晶窒化硼素の転位密度が $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以下であり、結晶粒のメジアン径 d_{50} が 100 nm 未満であり、実施例に該当する。試料13及び試料14の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、加工穴数が多く、精密加工においても、工具の欠損が生じにくく、長い工具寿命を有することが確認された。

[0170] [試料12]

試料12の製造方法は、加熱加圧工程の到達温度及び到達圧力（第3段階における到達温度及び到達圧力）が上記式4の条件を満たさず、比較例に該当する。試料12の立方晶窒化硼素は、立方晶窒化硼素の含有率が96体積%未満であり、比較例に該当する。試料12の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、加工穴数が少なく、工具寿命が短かった。これは、試料12の立方晶窒化硼素多結晶体は、立方晶窒化硼素の含有率が小さく、強度及び熱拡散性が低下したため、工具の欠損が生じ易く、その結果、被削材の加工面の面粗さが悪化したためと考えられる。立方晶窒化硼素の含有率が小さい理由は、加熱加圧工程の到達温度及び到達圧力が上記式4の条件を満たさず、最終焼結温度が低いため、立方晶窒化硼素への変換率が低くなったためと考えられる。

[0171] [試料15]

試料15の製造方法は、加熱加圧工程の到達温度及び到達圧力（第3段階における到達温度及び到達圧力）が上記式5の条件を満たさず、比較例に該当する。試料15の立方晶窒化硼素は、結晶粒のメジアン径 d_{50} が 100 nm 以上であり、比較例に該当する。試料12の立方晶窒化硼素多結晶体を用いた工具は、加工穴数が少なく、工具寿命が短かった。これは、試料12の立方晶窒化硼素多結晶体は、結晶粒のメジアン径 d_{50} が 100 nm 以上であり、強度がやや低下し、耐欠損性が低下し、その結果、被削材の加工面の面粗さが悪化したためと考えられる。結晶粒のメジアン径 d_{50} が大きい理由は、加熱加圧工程の到達温度及び到達圧力が上記式5の条件を満たさず、最終焼結温度が高いため、粒成長が進んだためと考えられる。

[0172] 以上のように本開示の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の各実施の形態および実施例の構成を適宜組み合わせたり、様々に変形することも当初から予定している。

[0173] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって、制限的なものではないと考えられるべきである。本開示の範囲は上記した実施の形態および実施例ではなく請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味、および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

請求の範囲

- [請求項1] 立方晶窒化硼素を96体積%以上含む立方晶窒化硼素多結晶体であって、
前記立方晶窒化硼素の転位密度は $8 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以下であり、
前記立方晶窒化硼素多結晶体は、複数の結晶粒を含み、
前記複数の結晶粒の円相当径のメジアン径 d_{50} は100nm未満である、立方晶窒化硼素多結晶体。
- [請求項2] 前記転位密度は $7 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 以下である、請求項1に記載の立方晶窒化硼素多結晶体。
- [請求項3] 請求項1又は請求項2に記載の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法であって、
円相当径のメジアン径 d_{90} が $0.3 \mu\text{m}$ 以下の六方晶窒化硼素粉末を準備する工程と、
前記六方晶窒化硼素粉末を、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力を通過して、 1500°C 以上 2200°C 以下の温度、及び、 10GPa 以上の圧力まで加熱加圧する工程と、を備え、
前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域は、温度を $T^\circ\text{C}$ 、圧力を Pa とした時に、下記式1及び下記式2を同時に満たす領域であり、
式1： $P \geq -0.0037T + 11.301$
式2： $P \leq -0.085T + 117$
前記加熱加圧する工程において、前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は 900°C 以上である、立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法。
- [請求項4] 前記突入温度は 1200°C 以上である、請求項3に記載の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法。
- [請求項5] 前記加熱加圧する工程の後に、前記加熱加圧する工程により得られた立方晶窒化硼素多結晶体を、 1500°C 以上 2200°C 以下の温度、及び、 10GPa 以上の圧力条件下で10分以上30分以下保持す

る工程を備える、請求項3又は請求項4に記載の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法。

[請求項6] 請求項1又は請求項2に記載の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法であって、

熱分解窒化硼素を準備する工程と、

前記熱分解窒化硼素を、ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域内の温度及び圧力を通過して、最終焼結領域内の温度及び圧力まで加熱加圧する工程と、を備え、

前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域は、温度を $T^{\circ}\text{C}$ 、圧力を PGPa とした時に、下記式1及び下記式2を同時に満たす領域であり、

$$\text{式1: } P \geq -0.0037T + 11.301$$

$$\text{式2: } P \leq -0.085T + 117$$

前記最終焼結領域は、温度を $T^{\circ}\text{C}$ 、圧力を PGPa とした時に、下記式3、下記式4及び下記式5を同時に満たす領域であり、

$$\text{式3: } P \geq 12$$

$$\text{式4: } P \geq -0.085T + 151$$

$$\text{式5: } P \leq -0.085T + 202$$

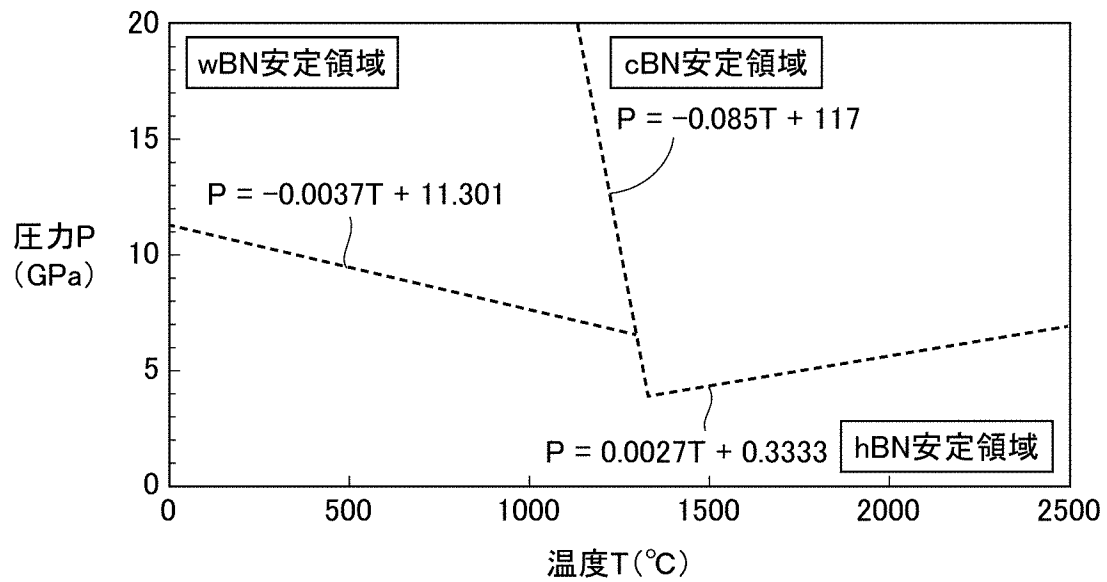
前記加熱加圧する工程において、前記ウルツ鉱型窒化硼素の安定領域への突入温度は 900°C 以上である、立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法。

[請求項7] 前記突入温度は 1200°C 以上である、請求項6に記載の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法。

[請求項8] 前記加熱加圧する工程の後に、前記加熱加圧する工程により得られた立方晶窒化硼素多結晶体を、前記最終焼結領域内の温度及び圧力条件下で10分以上30分以下保持する工程を備える、請求項6又は請求項7に記載の立方晶窒化硼素多結晶体の製造方法。

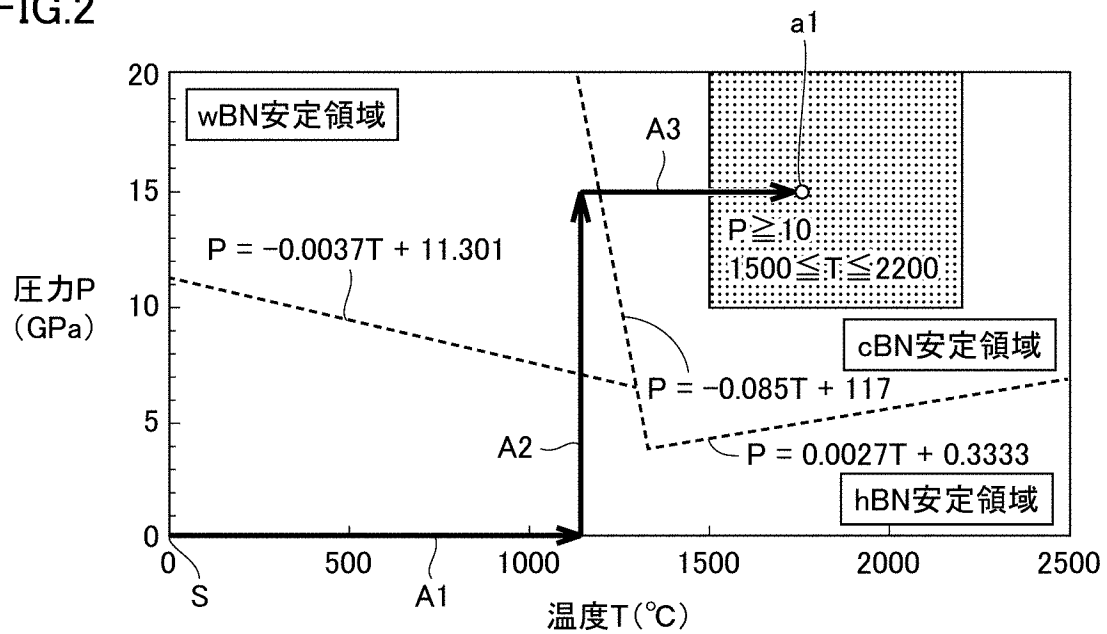
[図1]

FIG.1



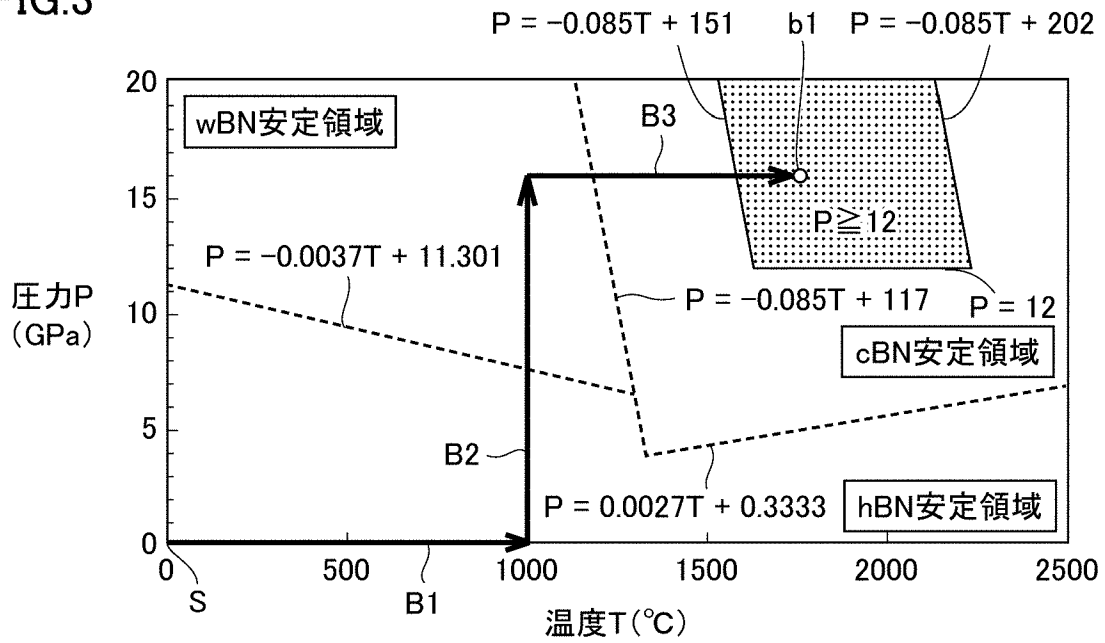
[図2]

FIG.2



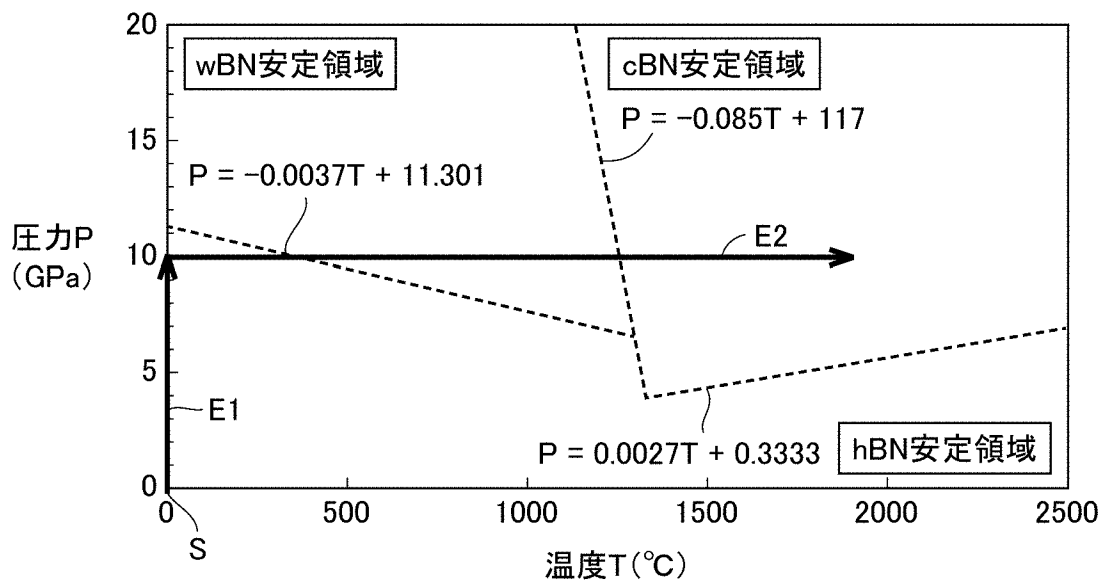
[図3]

FIG.3



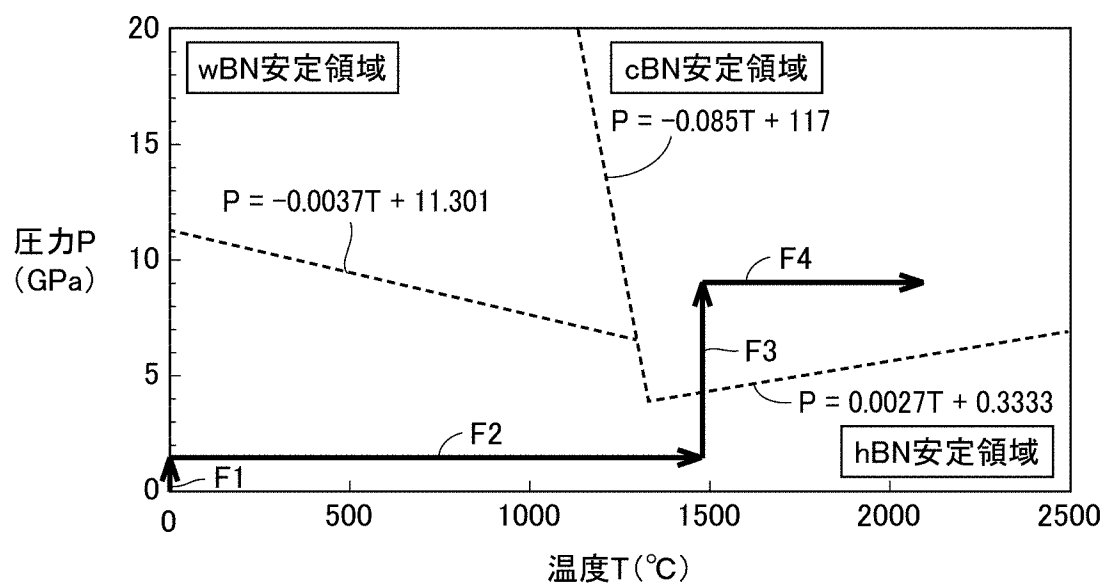
[図4]

FIG.4



[図5]

FIG.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/001438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/5831(2006.01)i; B23B 27/14(2006.01)i; B23B 27/20(2006.01)i; C04B 35/645(2006.01)i

FI: C04B35/5831; C04B35/645; B23B27/14 B; B23B27/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/5831; B23B27/14; B23B27/20; C04B35/645

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-246271 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 14.09.1999 (1999-09-14) claims	1-8
A	JP 2016-145131 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 12.08.2016 (2016-08-12) claims	1-8
A	JP 2015-202980 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 16.11.2015 (2015-11-16) claims	1-8
A	WO 2018/066261 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 12.04.2018 (2018-04-12) claims	1-8
A	JP 58-2269 A (BELORUSS TEKH POLITEKHN INST) 07.01.1983 (1983-01-07) claims	1-8
A	JP 62-197357 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 01.09.1987 (1987-09-01) claims	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 March 2020 (06.03.2020)

Date of mailing of the international search report
24 March 2020 (24.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/001438

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 11-246271 A	14 Sep. 1999	(Family: none)	
JP 2016-145131 A	12 Aug. 2016	US 2018/0029942 A1 claims EP 3257829 A1	
JP 2015-202980 A	16 Nov. 2015	(Family: none)	
WO 2018/066261 A1	12 Apr. 2018	US 2019/0248652 A1 claims EP 3333141 A1	
JP 58-2269 A	07 Jan. 1983	(Family: none)	
JP 62-197357 A	01 Sep. 1987	US 4673414 A claims EP 230926 A2	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 35/5831(2006.01)i; B23B 27/14(2006.01)i; B23B 27/20(2006.01)i; C04B 35/645(2006.01)i FI: C04B35/5831; C04B35/645; B23B27/14 B; B23B27/20														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C04B35/5831; B23B27/14; B23B27/20; C04B35/645														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamII)														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	JP 11-246271 A（住友電気工業株式会社）14.09.1999（1999 - 09 - 14） 特許請求の範囲	1-8												
A	JP 2016-145131 A（住友電気工業株式会社）12.08.2016（2016 - 08 - 12） 特許請求の範囲	1-8												
A	JP 2015-202980 A（住友電気工業株式会社）16.11.2015（2015 - 11 - 16） 特許請求の範囲	1-8												
A	WO 2018/066261 A1（住友電気工業株式会社）12.04.2018（2018 - 04 - 12） 請求の範囲	1-8												
A	JP 58-2269 A（ペロルススキー・ポリテクニチエスキー・インステイテユト） 07.01.1983（1983 - 01 - 07） 特許請求の範囲	1-8												
A	JP 62-197357 A（ゼネラル・エレクトリック・カンパニー）01.09.1987（1987 - 09 - 01） 特許請求の範囲	1-8												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 06.03.2020	国際調査報告の発送日 24.03.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 西垣 歩美 4T 1190 電話番号 03-3581-1101 内線 3416													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/001438

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	11-246271	A	14.09.1999	(ファミリーなし)	
JP	2016-145131	A	12.08.2016	US 2018/0029942	A1
				Claims	
				EP 3257829	A1
JP	2015-202980	A	16.11.2015	(ファミリーなし)	
WO	2018/066261	A1	12.04.2018	US 2019/0248652	A1
				Claims	
				EP 3333141	A1
JP	58-2269	A	07.01.1983	(ファミリーなし)	
JP	62-197357	A	01.09.1987	US 4673414	A
				Claims	
				EP 230926	A2