受賞記念講演：平成 18 年度研究功績賞

CVD 法による高機能セラミックス材料の開発

後藤 孝

東北大学金属材料研究所, 〒 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.

Development of Highly-Functional Ceramic Materials by Chemical Vapor Deposition

Takashi Goto

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

Received August 20, 2007

SYNOPSIS

Chemical vapor deposition (CVD) has been commonly employed as a thin film processing, whereas thick films and bulk ceramic materials can be also obtained by modifying and optimizing CVD conditions and apparatus. The development of highly-functional bulk ceramic materials and thick films by CVD has been reviewed in this paper. Monolithic Ti_3SiC_2 bulk material was synthesized by CVD, and was identified as a machinable soft ceramic material. SiC and Si_3N_4 are hardly sinterable materials, thus sintering aids are inevitable to consolidate these powders. However, such aids would yield significant deterioration of their high-temperature performance. Thermal CVD can provide bulk bodies by enhancing deposition rates. CVD SiC bulk body was used to investigate intrinsic nature of SiC , particularly high-temperature oxidation mechanism. By introducing laser in CVD, the deposition rate was tremendously increased several 100 to 1000 times greater than that of conventional CVD. Laser CVD enabled one to realize thermal barrier coating of yttria stabilized zirconia (YSZ). This YSZ coating contained a large amount of nanopores being beneficial for thermal insulation. Plasma enhanced CVD produced characteristic Ru-C film, where Ru nano-particles dispersed in an amorphous C matrix. This film can be a promising catalytic electrode for oxygen sensors and fuel cells.

KEY WORDS

thermal CVD, laser CVD, plasma CVD, functional ceramics, high deposition rate

1 はじめに

セラミックスとは、狭義には、アルミナやジルコニアなど無機化合物の粉体原料を高温で焼結した成型体の総称であるが、近年は製造プロセスによらず、ある程度耐熱性のある無機化合物は広くセラミックスと呼ばれている。通常の焼結によるセラミックスの組織は出発原料粉体の形状を反映した、球状に近い結晶粒から構成されるが、焼結の進行とともに、異方的な粒成長が起こったり、第二相や不純物介在物、気孔などが混在する複雑な組織になることが多い。Fig.1に典型的なセラミックスの微細組織を示す。セラミックスの性能は、その微細組織やナノ構造に大きく依存するが、通常の固相焼結法によって、粒径や微細構造などを精密に制御することは容易ではない。しかし、近年の材料に求められる性能は多岐にわたり、より高機能、多機能な、さらに、苛酷な使用環境

に耐えるセラミックスの開発が必要である。そこで、従来の粉末焼結に限らない組織制御性に優れた製造プロセスの開発

Fig.1 Typical microstructure of ceramic materials.

が求められる。

CVD (Chemical Vapor Deposition) は、金属ハロゲン化物や有機金属化合物を原料として、気相中や基板表面上での化学反応を利用して、粉体や膜状のセラミックスを作製するプロセスである。Fig.2 に CVD で得られる生成物の組織と合成条件(温度、過飽和度)の一般的な関係を示す¹⁾。過飽和度とは、気相中における原料ガスの濃度と熱力学的な平衡ガス濃度との比である。温度が低く過飽和度が高い条件では、粉体状の生成物が得られ、温度の上昇および過飽和度の低下とともに非晶質膜、微結晶膜、柱状多結晶膜、デンドライト、エピタキシャル膜などへ変化する。CVD では合成条件を制御することにより、通常の固相焼結では得られない生成物、第二相、気孔、介在物などを含まない高純度・高密度の生成物、気孔を極端に多量に含む生成物、第二相をナノメートルレベルで精密に制御した生成物など多彩なセラミックスが得られる。本稿では、著者らによるCVDを用いた高機能セラミックス材料の開発の例を紹介する。

2 CVD による高純度・高密度セラミックスの高速合成

CVD での成膜速度は、通常数～数 $10\mu\text{m/h}$ 程度であり、工
具材への耐摩耗コーティングや半導体デバイスなどに広く用

Fig.2 Effects of supersaturation and temperature on the morphology of CVD deposits.

いられ、主に薄膜の製造プロセスと考えられてきた。しかし、その成膜速度を大幅に上昇することができれば、バルク体に近い形状のセラミックスを開発することが可能になる。CVD における成膜過程の模式図をFig.3 に示す¹⁾。成膜プロセスは (i)原料ガスの基板表面への拡散、(ii)基板表面での化学反応、(iii) 副生成物の基板表面から気相中への拡散などから成り立っている。Fig.4 に成膜速度と成膜温度(T_{dep})の関係を示す。低 T_{dep} では、(i) から (iii) の中で、基板表面での化学反応が通常最も遅いため、表面での化学反応が律速段階になる。 T_{dep} がある温度以上になると基板表面での化学反応は十分速くなり、原料ガスの基板表面への拡散あるいは反応による副生成物などの主ガス流への拡散が律速段階になる。さらに T_{dep} を上昇すると、気相中での均一核生成による粉体の生成や、熱力学生成自由エネルギーの低下などのため、成膜速度が低下することがある。従って成膜速度を上昇し、CVD でバルク体に近いセラミックスを合成するためには、基板を十分に高温に加熱するとともに、ガスの拡散が容易になるよう強制対流下で

Fig.3 Deposition steps in CVD process.

Fig.4 Effect of temperature on the deposition rate in CVD process.

新鮮な原料ガスを基板付近に効率よく供給する必要がある。しかし、過度に高濃度の原料ガスを高温の基板付近に供給すると、原料ガスが基板に到達する前に、CVD反応炉の炉壁などから熱によって化学反応が進行し、炉壁上や炉壁に近い気相中で成膜や粉体生成が起こる。従って、CVDにおける基板の加熱方式は成膜速度や生成物の組織などに大きな影響を及ぼす。このようなCVDは、一般に熱CVDと呼ばれ、炉壁を通して反応炉全体を加熱するHot-wall方式と、直接通電、高周波加熱、レーザー加熱などにより基板だけを加熱し、炉壁を加熱しないCold-wall方式に大別される。Hot-wall方式では、一度に大量の部材へのコーティングや均一な成膜が可能であるが、通常成膜速度は小さい。一方、Cold-wall方式では、気相中での均一反応や炉壁上での成膜が少ないため、成膜速度を大きくすることができる。

本研究者は、Cold-wall方式のCVD炉を用い、SiCやSi₃N₄を始めとする各種難焼結性バルク状セラミックスをCVDにより合成し、その諸性質を明らかにしてきた^{2,3)}。特に、著者らはCVD SiCの高温における酸化挙動について、多くの研究を行ってきた⁴⁾。SiCは、高温強度、耐熱衝撃抵抗、耐酸化性に優れることから、1970年代以降、自動車用エンジンを始めとするエンジニアリングセラミックスとして活発な研究が行われてきた。通常、SiC成形体はSiC粉体にAl₂O₃、Y₂O₃、あるいはBとCなどの焼結助剤を添加してホットプレスや常圧焼結によって得られている。しかし、それらの焼結体では、ガラス相やシリケート相が粒界などに形成され、高温特性が著しく劣化するのが大きな課題になっていた。

Fig.5に、著者らが用いてきたCold-wall方式のCVD炉の模式図を示す⁵⁾。中央部の黒鉛基板に直接通電して加熱し、二重管ノズルを用いて基板付近に原料ガスを導入した。Fig.6に一例として、SiCl₄、C₃H₈およびH₂ガスを原料としてCVD SiCを合成した際のCVD SiCの合成条件と形態の関係を示す²⁾。CVD SiCの形態は合成条件に大きく依存し、膜状、粒状、島状組織の生成物が得られる。いずれの炉内全圧(P_{tot})でも、合成温度(T_{dep})が1550 K以下では生成物は得られなかった。P_{tot}=

4.0 kPaでは、原料ガス中のC/Siモル比(m_{C/Si})が約0.7以下では板状のCVD SiCが得られたが、より高T_{dep}では粒状、より高m_{C/Si}では島状のCVD SiCが得られた。P_{tot}=0.1 MPaでは、広いm_{C/Si}の領域で板状のCVD SiCが生成した。Fig.7にP_{tot}=4.0 kPaおよび0.1 MPaで生成した板状CVD SiCの典型的な表面組織を示す。低P_{tot}ではピラミッド状のファセットの発達した組織になり、(111)配向が顕著であった。高P_{tot}ではペブル状の組織になり、(110)配向が顕著であった。Fig.8に、P_{tot}=

Fig.6 Effects of deposition temperature and C/Si molar ratio on the morphology of CVD SiC.

Fig.7 Typical surface morphology of CVD SiC plate. (a) facet structure with (111) orientation, (b) pebble structure with (110) orientation.

Fig.5 Schematic diagram of a direct-current heating cold-wall type CVD chamber. (1) water-cooled vacuum chamber; (2), (7) quartz glass window; (3), (4) gas inlets; (5) pressure gauge; (6) water-cooled copper electrode; (8) graphite heater (substrate); (9) graphite socket; (10), (11) gas outlets.

4.0 kPaおよび0.1 MPaのときの成膜速度と T_{dep} の関係を示す。 T_{dep} の上昇とともに成膜速度は上昇し、最大約2 mm/hに達した。高純度・高濃度CVD SiCは、Fig.9に示したように、半導体デバイス作製用のウェハーや各種製造部品として現在広く実用化されている。著者らは、CVD SiCを用い2000 Kに達する超高温における酸化挙動を熱重量法により詳細に調べ、SiCの保護性酸化 (passive 酸化)⁶⁾、活性酸化 (active 酸化)⁷⁾、バブル生成を伴う酸化⁸⁾などの機構を明らかにしてきた。これらの研究は、宇宙開発機構(JAXA)との共同としても行われ、宇宙往還機の大気圏への再突入の際の基礎データとしても重要である。

3 CVDによる柔らかいセラミックス Ti_3SiC_2 の合成

セラミックスはFig.1に示したように、第二相や介在物相を

Fig.8 Effect of deposition temperature on the deposition rates at $P_{\text{tot}} = 4.0 \text{ kPa}$ and 0.1 MPa .

Fig.9 Commercially available monolithic CVD SiC products.

含むため本来の特性を示さないことがある。そのような典型的な例として、 Ti_3SiC_2 がある。 Ti_3SiC_2 に関する研究は、1967年にJeitschkoらによる結晶化学的な報告があったが⁹⁾、著者らは、CVDにより初めて単一相の Ti_3SiC_2 板を合成することに成功し、その機械的性質を明らかにした¹⁰⁾。 Ti-Si-C 系の1200°Cにおける相図をFig.10に示す¹¹⁾。 Ti_3SiC_2 は、Fig.10から予想されるように、 TiC 、 SiC 、 Ti などの粉体や、 Ti 、 Si と C の反応によって合成することができるが、 TiC が熱力学的にも極めて安定であり、生成しやすいことから、通常の反応焼結法では、第二相として TiC が多く混在し、もろく硬い焼結体になってしまう。一方、CVDでは、ある特定の温度、ガス組成で反応を行うことができることから、第二相を含まない高純度で単一相の Ti_3SiC_2 を合成することができる。Fig.11に Ti_3SiC_2 の単位胞 (六方晶, $a = 0.3064 \text{ nm}$, $c = 1.7650 \text{ nm}$) の構造

Fig.10 Ti-Si-C system phase diagram at 1200°C.

Fig.11 Crystal structure of Ti_3SiC_2 unit cell.

を示す¹⁰⁾。SiCとTiCはそれぞれ立方晶の閃亜鉛鉱型および岩塩型構造の結晶であり、高硬度、高強度、高耐熱性などの特長を有するが、 Ti_3SiC_2 はいずれとも異なり、層状構造を有する。著者らは、 TiCl_4 、 SiCl_4 、 CCl_4 および H_2 ガスを原料として、種々の条件で実験を行った結果、Fig.12に示した条件で単一相の Ti_3SiC_2 が生成することを見出した。Fig.13に単一相のCVD Ti_3SiC_2 板の表面組織を示す。 Ti_3SiC_2 の六方晶のc軸方向が基板と平行に細長く伸びた組織を示している。それまで、 Ti_3SiC_2 の特性などは全く報告例がなかったが、著者らは、Fig.14に示したように、ピッカース硬さが100 g荷重で7 GPa程度のステンレス鋼と同等の比較的柔らかいセラミックスであることを初めて報告した。Fig.15に1 kg荷重でのピッカース圧痕周辺の光学顕微鏡写真を示す。圧子を圧入する前は、鏡面研磨した表面であるため、何らの凹凸も見られないが、圧子を圧入後は、ピッカース圧痕の周辺に多数のすべり線がみられ、塑性変形が容易であることが示唆された。

Fig.16にScience Citation Index (SCI)に登録されている Ti_3SiC_2 の研究論文の年代による推移を示す。著者らによるCVD Ti_3SiC_2 単一相の合成以降、しばらく大きな研究の進展はなかったが、1996年にBarsoumらによって、通常の実焼結

Fig.12 Effects of deposition temperature and Si source gas ratio ($\text{SiCl}_4/(\text{SiCl}_4+\text{TiCl}_4)$) on the crystal phases of CVD deposits.

Fig.13 Surface morphology of CVD Ti_3SiC_2 plate.

法でも単一相に近い Ti_3SiC_2 が作製でき、特異な機械的性質が確認されたことから¹²⁾、2000年以降は特に数多くの論文が発表されている。 Ti_3SiC_2 は、そのTiサイトがV, Cr, Nb, Mo, Hf, Zrなど遷移金属により、SiサイトがGe, Sn, Pb, P, AsなどのIIIb, Nb元素により、CサイトがNにより置換できる一連の $\text{M}_{\text{N}+1}\text{AX}_\text{N}$ 相の一つであることが知られるようになり、これらの物質群が種々の興味深い性質を有することから、この分野の研究は現在大きく発展しつつある。

4 レーザー CVD による多量のナノポアを含む 酸化物膜の合成

セラミックス中の空隙は、Fig.1に示したように、代表的な欠陥の一つであり、強度を始め諸性質の低下をもたらすことから、空隙のない真密度に近いセラミックスの作製を目的とした研究が数多く行われてきた。一方、ガスタービンブレード

Fig.14 Effect of indenter load on the Vickers microhardness of CVD Ti_3SiC_2 plate.

Fig.15 Surface appearance of Vickers indentation and surrounding area at a load of 1 kg.

ド用の熱遮蔽コーティング(TBC)ではナノメートルサイズの空隙(ナノポア)を多量に含む断熱性の高いセラミックスが求められる。一般には、高強度で高靱性の Y_2O_3 部分安定化 ZrO_2 (YSZ)が、溶射法あるいは電子ビーム物理蒸着(EBPVD)法によりコーティングされてきた。Fig.17に、典型的なEBPVDによるYSZのTBCの断面組織と結晶粒内のナノポアを示す¹³⁾。

Fig.16 Chronological record of published papers on Ti_3SiC_2 in SCI registered journals.

Fig.17 Cross-sectional microstructure of EBPVD YSZ coating. (a) columnar microstructure, (b) nanopores in the columnar grains.

基材は一般的にNi基の超合金であり、YSZコーティングとの熱膨張差による熱応力が発生するが、柱状晶間のわずかなすき間やナノポアは熱応力の緩和に効果的である。また、多量のナノポアによって熱伝導度はバルクYSZの1/3～1/4に減少することが報告されている。

これまでCVDによるYSZコーティングの研究例は幾つか報告されているが^{14,15)}、成膜速度が最大でも $50\mu m/h$ 程度で、やや低いことや、タービンブレードのような複雑形状の基材を均一に加熱することが困難であることなどのため、CVDはTBCのプロセスとしては実用化されていなかった。著者らは、レーザーを励起源とするCVD(LCVD)を提案し、従来の熱CVDの100～1000倍の高速成膜を達成した¹⁶⁾。Fig.18に本LCVDの機構の模式図を示す。有機金属化合物の蒸気と酸素ガスを二重管ノズルを用いて基板付近に導入し、それらの原料ガス中をレーザー光を通すことによってプラズマが発生して、化学反応が活性化される。また、基板表面にレーザーを照射することによって成膜反応が促進され、成膜速度が著しく向上する。Fig.19にLCVDにより作製したYSZコーティングの一例を示す。複雑形状のタービンブレードの表面にほぼ均一に約 $300\mu m$ の厚さでYSZ膜がコーティングされている。Fig.20にLCVDにより合成したYSZ膜の断面のTEM像を示す。柱状晶構造を有し、結晶粒内には多量のナノポアが

Fig.18 Schematic diagram of the present LCVD.

Fig.19 Appearance of LCVD YSZ coated gas turbine blade.

存在した。Fig.21に、LCVDにより合成したYSZコーティングの高温での熱的安定性を示す。Fig.21 (a)～(c)には1473～1873 Kで360 ks保持したときの表面組織の変化、Fig.21 (d)～(f)には断面組織の変化を示す。1473 Kでは表面、断面ともほとんど変化が見られないが、1673 Kでは角がやや丸みを帯びるものの、ファセット状の表面と柱状晶の断面を保っていた。1873 Kでは、結晶粒界の焼結、拡散が進行して元の形状が失われた。このような形態の変化に従って、結晶粒内では正方晶から単斜晶YSZへの変態が進行し、ナノポアも減少した。LCVDによるYSZコーティングは1673 K程度の熱処理では大きな形態や特性の変化はなく、EBPVDによるYSZコーティングより熱的に安定である。原料ガスの供給量やレーザー強度など合成条件を最適化することにより、YSZ膜を最大660 $\mu\text{m}/\text{h}$ の成膜速度で合成することができた¹⁷⁾。この値は、通常の熱CVDの10倍以上であり、実用化されているEBPVDにおける値とほぼ匹敵する。著者らは、LCVDを用い、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 など幾つかの酸化物膜を合成し、数100～25000 $\mu\text{m}/\text{h}$ の成膜速度に達した。これらの成膜速度は従来の通常の熱CVDの100～1000倍である¹⁸⁾。

Fig.20 Cross-sectional microstructure of LCVD YSZ coating. (a) columnar microstructure, (b) nanopores in the columnar grains..

レーザーは、強力なエネルギー源として溶接、表面処理、レーザーアブレーションなど多くの材料プロセスに応用されてきたが、特にLCVDは低温成膜技術として数多くの研究が行われてきた。従来のLCVDは、一般にレーザーを熱エネルギー源として用いる熱LCVD (Pyrolytic LCVD) と光分解反応の励起源として用いる光LCVD (Photolytic LCVD)に大別される¹⁹⁾。熱LCVDでは、レーザーを収光させることにより局所的に加熱し、成膜できることから、半導体デバイスの直接パ

Fig.21 Change of surface morphology after heat-treatments, (a) 1473 K, 360 ks, (b) 1673 K, 360 ks, (c) 1873 K, 360 ks.

Fig.21 Change of cross-sectional morphology after heat-treatments, (d) 1473 K, 360 ks, (e) 1673 K, 360 ks, (f) 1873 K, 360 ks.

ターニングなどに用いられてきた。一方、光LCVDでは、原料ガスがレーザー光の光エネルギーによって分解や化学反応が進行することから、基板をほとんど加熱しなくても成膜することができ、各種半導体デバイスの作製方法として広く用いられてきた。従来の熱LCVDでは、SiやCを始めとする多くの材料を極めて限られた面積で高速で作製できることが知

Fig.22 Relationship between thickness deposition rate and laser density in LCVD.

Fig.23 Relationship between volume deposition rate and laser density in LCVD.

られている。Fig.22に、これまで報告されている熱LCVDでの生成速度(線生成速度: 単位時間あたりの厚さあるいは長さの増加量)とレーザー密度の関係をまとめて示す^{20,21)}。従来の熱LCVDでは、通常、レーザー光を収光して極めて狭い領域を加熱し、収光した領域へ原料ガスを供給する。本研究の $10^2 \sim 10^5$ 倍もの高速の生成速度が報告されているが、それらは、一次元的なドットや二次元のワイヤー、ウィスカー、ナノチューブなどの生成に関するものである。いずれも収光しているため、レーザー密度は本研究の $10^2 \sim 10^5$ 倍高い。Fig.23にそれらの研究で、線生成速度と面積を掛けた値(体積生成速度)とレーザー密度の関係に変換して示す。本研究の体積生成速度の値は、これまでの報告の中ではほぼ最大であり、比較的低いレーザー密度でも大きな体積生成速度が達成されることがわかる。このような高速成膜が可能な原因は、前述したプラズマの発生による反応の促進や、基板表面のレーザー照射による活性化などが考えられるが、現在、CO₂レーザー、Nd:YAGレーザー、半導体レーザーなどの種々のレーザー源を用いて多くの材料を合成し、本LCVDでの生成機構を研究中である。

Fig.24 Schematic diagram of the plasma enhanced CVD apparatus.

5 プラズマ CVD によるナノ構造制御第二相分散高機能セラミックスの合成

プラズマ中では、多量の高エネルギーの荷電粒子(イオン, 電子)が存在することから、プラズマ中でCVD反応を行うことにより、基板を高温に加熱しなくとも成膜ができる。そこで、プラズマCVDは、半導体デバイスの製造など低温成膜技術として広く用いられてきた。一方、著者らは、Ru(dpm)₃やIr(dpm)₄(dpm: dipivaloylmethanato)などの貴金属有機金属化合物を原料としたプラズマCVDにより、Ruなどの貴金属ナノ粒子が第二相として非晶質炭素のマトリックス中に均一に分散した膜を合成し、高触媒活性な電極材料として有望であることを報告した。

Fig.24に著者らが製作したプラズマCVD装置の概略図を示す。2.45 GHzのマイクロ波を矩形導波管を通してステンレス製のCVD炉内に導入した。ArガスでRu(dpm)₃などの原料ガスをCVD炉内に搬送し、プラズマ中でCVD反応を行うと、Fig.25に示した数100 nmの粒子の集合体からなる膜状の生成物が得られた。基板に密着し、種々の固体電解質の電極として使用する程度の強度は十分有している。Fig.26にこれらの膜の高分解能TEM像を示す。非晶質炭素のマトリックス中に第二相として、2~3 nmのRu粒子が均一に分散していた。この膜は、YSZ固体電解質の酸素イオン用可逆電極として優れた特性を有し、この電極を用いた酸素濃度セルは200°Cでも酸素分圧の変化を検知することができた²²⁾。

Fig.25 Cross-section of PECVD Ru-C nanocomposite film.

Fig.26 Nanostructure of PECVD Ru-C nanocomposite film.

6 ま と め

新物質あるいは新材料の探索は、材料研究の興味深いテーマであり、著者らは、新しい材料合成プロセスを創出することにより新材料を創製することを試みている。CVDはこれまで主に薄膜製造プロセスとして広く用いられてきたが、原料ガスの導入方法、基板の加熱方法、原料の種類などを精査することにより、固相焼結などでは得られない高純度・高密度で欠陥や不純物を含まないセラミックスを合成することができる。また、レーザーやプラズマなどの励起エネルギーで化学反応を励起することにより、特異な構造のセラミックスを創製できる。特に近年は、CVDに使用できるCVD原料の種類が飛躍的に増大していることから、多彩な材料合成ができるようになってきている。さらに、強磁場や超音波印加下でのCVDなども試みられている。これら多様な励起エネルギー源と原料ガスを組み合わせることによって、今後CVDにより、ますます多くの高機能セラミックス材料が開発されることが期待される。

謝 辞

本稿で紹介したレーザーCVDに関する研究は、NEDOナノコーティングプロジェクトの援助により行われた。ガスタービンブレードは、(株)IHIにより提供された。プラズマCVDによるRu-Cナノコンポジット膜に関する研究は、フルヤ金属、Lonmin PLCおよびJST革新技術開発研究の援助により行われた。

文 献

- 1) T.Goto: "Chemical Processing", 5th Series of Experimental Chemistry 23, Inorganic Compounds, Chem. Soc. Jpn., Maruzen, (2005)4-7.
- 2) T.Hirai, K.Niihara and T.Goto: "Preparation of silicon carbide by chemical vapor deposition", J. Ceram. Soc. Jpn., **91**(1983) 502-509.
- 3) T.Hirai, K.Niihara and T.Goto: "Rapid chemical vapor-deposition of Si_3N_4 ", J. Mater. Sci., **12**(1977)631-632.
- 4) T.Narushima, T.Goto, T.Hirai and Y.Iguchi: "High-temperature oxidation of silicon carbide and silicon nitride", Mater. Trans., JIM, **38**(1997)821-835.
- 5) K.Niihara and T.Hirai: "Chemical vapour-deposited silicon nitride, Part 1. Preparation and some properties", J. Mater. Sci., **11**(1976)593-603.
- 6) H.Narushima, T.Goto and T.Hirai: "High-temperature passive oxidation of chemically vapor deposited silicon carbide", J. Amer. Ceram. Soc., **72**(1989)1386-1390.
- 7) T.Narushima, T.Goto, Y.Iguchi and T.Hirai: "High temperature active oxidation of chemically vapor-deposited silicon carbide in an Ar- O_2 atmosphere", J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991)2583-2586.
- 8) T.Narushima, T.Goto, Y.Yokoyama, M.Takeuchi, Y.Iguchi and T.Hirai: "Active-to-passive transition and bubble formation for high-temperature oxidation of chemically vapor-deposited silicon carbide in CO- CO_2 atmosphere", J. Am. Ceram. Soc., **77**(1994)1079-1082.
- 9) W.Jeitschko and H.Nowotny: "Crystal structure of Ti_3SiC_2 a new type of complex carbide", Monatshefte fur Chemie, **98** (1967)329-337.
- 10) T.Goto and T.Hirai: "Chemically vapor-deposited Ti_3SiC_2 ", Mater. Res. Bull., **22**(1987)1195-1201.
- 11) S.Sambasivan and W.T.Petuskey: "Phase relationship in the Ti-Si-C system at high pressures", J. Mater. Res., **7**(1992) 1473-1479.
- 12) M.W.Barsoum and T.El-Raghy: "Synthesis and characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 ", J. Am. Ceram. Soc., **79**(1996)1953-1956.
- 13) D.R.Clarke and C.G.Levi: "Materials design for the next generation thermal barrier coatings", Annu. Rev. Mater. Res., **33**(2003)383-417.
- 14) G.Wahl, W.Nemetz, M.Giannozzi, S.Rushworth, D.Baxter, N.Archer, F.Cernuschi and N.Boyle: "Chemical vapor deposition of TBG: An alternative process for gas turbine components", Trans. Am. Soc. Mech. Eng., **123**(2001)520-524.
- 15) R.Tu, T.Kimura and T.Goto: "Rapid synthesis of yttria-partially-stabilized zirconia films by metal-organic chemical vapor deposition", Mater. Trans., **43**(2002)2354-2356.
- 16) T.Goto: "High-speed deposition of zirconia films by laser-induced plasma CVD", Solid State Ionics, **172**(2004)225-229.
- 17) T.Goto, T.Kimura and R.Tu: "High speed deposition of nanopore dispersed zirconia by CVD and improvement of thermal barrier performance", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **51**(2004)821-828.
- 18) T.Kimura and T.Goto: "Rapid synthesis of yttria-stabilized zirconia films by laser chemical vapor deposition", Mater. Trans., **44**(2003)421-424.
- 19) D.Bauerle: "Laser-CVD of microstructures", Laser Processing and Chemistry, Springer, (2000)337-360.
- 20) C.Duty, D.Jean and W.J.Lackey: "Laser chemical vapour deposition: materials, modelling, and process control", Inter. Mater. Rev., **46**(2001)271-287.
- 21) T.Goto and T.Kimura: "High-speed oxide coating by laser chemical vapor deposition and their nano-structure", Thin Solid Films, **515**(2006)46-52.
- 22) M.Sakata, T.Kimura and T.Goto: "Microstructures and electrical properties of Ru-C nano-composite films by PECVD", Mater. Trans., **48**(2007)58-63.