研 究

MOCVD 法による Ca-Ti-O および Ca-P-O 系傾斜機能バイオセラミックス膜の合成

佐藤 充孝^{☆1}, 塗 溶^{☆1}, 後藤 孝^{☆1}, 上田 恭介^{☆1}, 成島 尚之^{☆2}^{☆1} 東北大学金研材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.^{☆2} 東北大学工学研究科, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6.

Preparation of Ca-Ti-O/Ca-P-O Functionally Graded Bio-ceramic Film by MOCVD

Mitsutaka Sato^{☆1}, Rong Tu^{☆1}, Takashi Goto^{☆1}, Kyosuke Ueda^{☆1} and Takayuki Narushima^{☆2}^{☆1} Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.^{☆2} School of Engineering, Tohoku University, 6-6 Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan.

Received January 25, 2008

SYNOPSIS

Ca-Ti-O and Ca-P-O films were prepared by MOCVD. The phases, composition and morphology of Ca-Ti-O and Ca-P-O films changed depending on the molar ratio of Ca to Ti ($R_{\text{Ca/Ti}}$) and Ca to P ($R_{\text{Ca/P}}$) precursors, total pressure (P_{tot}) and substrate temperature (T_{sub}). CaTiO_3 films in a single phase were obtained at $T_{\text{sub}}=973$ and 1073 K. CaTiO_3 films prepared at $T_{\text{sub}}=873$ K had a dense and smooth surface. CaTiO_3 films prepared at $T_{\text{sub}}=1073$ K had complicated rough surface with a cauliflower-like texture. α -TCP and HAp films in a single phase were obtained at $T_{\text{sub}}=973$ and 1073 K, and both films had dense microstructure. Apatite formed after 3 days on the CaTiO_3 film, while 14 days on the α -TCP film and 6 hours on the HAp film, respectively. Functionally graded Ca-Ti-O/Ca-P-O films were successfully prepared by MOCVD, and expected to have good bone conductivity and adherence to Ti substrate.

KEY WORDS

metal-organic chemical vapor deposition, CaTiO_3 , α -TCP, HAp, Hanks' solution

1 緒 言

Ti および Ti 合金は高い生体適合性や優れた機械特性を有することから、医療分野において人工歯根や人工骨などのインプラント材料として広く用いられている¹⁾。それらのインプラント材料にハイドロキシアパタイト(HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)やリン酸三カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)などのセラミックス膜をコーティングすることにより、骨伝導能が促進される。そこで、インプラントの生体適合性を高めるために、イオンビームスパッタリング法²⁾、レーザービームスパッタリング法³⁾、磁場中スパッタリング法⁴⁾、ゾルーゲル法⁵⁾、プラズマスプレー法⁶⁾などを用いたCa基セラミックスコーティングが数多く行われている。また、これらの各種成膜プロセスにおいて、基板とセラミックスの密着性の向上は重要な課題であり、これまでサンドブラストによるインプラントの表面粗さの調整⁷⁾、予備酸化による酸化チタンの生成⁸⁾などが試みられてきた。特に、スパッタリング法による CaTiO_3 膜の被覆は、優れた密着性を有することが報告されているが⁹⁾、成膜速度が 10^{-12} ~ 10^{-11} m/sと極めて小さいことや、非晶質膜が得られやすく、高

温での熱処理による結晶化とともに密着性が低下するなどの問題がある。

一方、化学気相析出(CVD)法は、高い成膜速度や優れた組織性御性を有することから、これまで TiO_2 ¹⁰⁾や ZrO_2 ¹¹⁾膜などの合成に広く用いられてきた。しかし、これまでCVD法を用いたCa-Ti-O膜の合成の報告例は無く、Ca-P-O膜の合成の報告例もわずか2報のみである^{12,13)}。

セラミックス膜をTiやTi合金などの金属基板にコーティングをする際に、セラミックスを構成する元素に基材と共通の元素を含ませることで、連続した良好な界面構造が得られ、高い密着性が期待される。また、金属基材と密着性の優れた膜および生体適合性に優れた膜を傾斜構造にすることにより、優れた生体適合性膜を開発することが可能になる。

本研究では、新しい傾斜組成生体材料の開発を目的とし、有機金属錯体原料を用いた化学気相析出(MOCVD)法によりCa-Ti-OおよびCa-P-O膜を合成し、生成相、微細組織、成膜速度に及ぼす成膜条件の影響を調べた。また、擬似体液への浸漬実験を行い、アパタイト形成の様子を調べた。さら

に, それらの結果をもとに, Ca-Ti-O/Ca-P-O 傾斜機能バリオセラミックス膜の合成を行った.

2 実験方法

Ca(dpm)₂, Ti(OiPr)₂(dpm)₂および(C₆H₅O)₃PO有機金属錯体を原料として, 縦型 cold-wall 式 CVD 装置を用い, Ca-Ti-O および Ca-P-O 膜を合成した. それぞれの原料を 523~573 K および 393~453 K に加熱して気化させ, Ar ガスを用いてステンレス製の二重管ノズルにより原料ガスを基板近傍に導入した¹⁴⁾. 原料の加熱温度を変化させて原料モル比 ($R_{Ca/Ti}$ および $R_{Ca/P}$) を制御した. 原料ガスと O₂ ガスを基板直上の混合室内で混合し, 基板付近に導入した. 基板温度 (T_{sub}) を 873~1123 K とした. ガスの総流量 ($FR_{tot} = FR_{Ar} + FR_{O_2} + FR_{source\ vapor}$) を $3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ とし, 反応炉内の全圧 (P_{tot}) を 0.2~1.0 kPa とした. 基板には石英ガラス (10×15×0.5 mm) および CP-Ti (10×10×1 mm) を用いた. 成膜条件を Table 1 に示す. 合成した試料を X 線回折 (XRD) により同定し, 走査電子顕微鏡 (SEM) により微細組織を観察して, 膜厚を測定した. また, Hanks' 溶液中に浸漬し, 6週間までの浸漬実験を行い, Ca-Ti-O および Ca-P-O 膜上への HAp 形成の様子を調べた.

3 結果および考察

3.1 Ca-Ti-O および Ca-P-O 膜の生成相

Fig.1 に石英ガラス基板上に合成した Ca-Ti-O 膜の $P_{tot}=0.8$ kPa における生成相に及ぼす基板温度 (T_{sub}) および原料モル比 ($R_{Ca/Ti}$) の影響を示す. $T_{sub}=873$ K において, $R_{Ca/Ti} < 0.5$ では, CaTiO₃ と CaO の混合相であり, $R_{Ca/Ti} = 0.5 \sim 2$ のときは, Ca₄Ti₃O₁₀ と CaO の混合相, $R_{Ca/Ti} > 2$ では CaO 単相であった. $T_{sub}=973$ K では $R_{Ca/Ti} < 0.8$ でアナターゼ型 TiO₂ の単相であり, $0.8 < R_{Ca/Ti} = 0.8 \sim 1.02$ で CaTiO₃ 単相, $R_{Ca/Ti} = 1.02 \sim 1.5$ では Ca₄Ti₃O₁₀ 単相, $R_{Ca/Ti} > 1.5$ では, Ca₄Ti₃O₁₀ と CaO の混合相であった. また, $T_{sub}=1073$ K では, $R_{Ca/Ti} < 0.6$ でアナターゼ単相, $R_{Ca/Ti} = 0.6 \sim 1.2$ で CaTiO₃ 単相および CaTiO₃ とわずかな Ca₂Ti₂O₆ の混合相, $R_{Ca/Ti} = 1.2 \sim 1.5$ で Ca₄Ti₃O₁₀ 単相, $R_{Ca/Ti} =$

1.5~2.4 で Ca₄Ti₃O₁₀ と CaO の混合相, $R_{Ca/Ti} > 1.5$ で CaO の単相であった. また, 全体的に Ca(OH)₂ のピークが現れたが, 成膜後に CaO が空気中の水蒸気と反応して生成したものと考えられる.

Fig.2 に石英ガラス基板上に合成した Ca-P-O 膜の $P_{tot}=0.8$ kPa における生成相に及ぼす基板温度 (T_{sub}) および原料モル比 ($R_{Ca/P}$) の影響を示す. $T_{sub}=873$ K では, すべての範囲において Ca-P-O 膜は得られず, $R_{Ca/P} < 2$ では CaCO₃ と CaO の混合相, $R_{Ca/P} > 2$ では CaO の単相が得られた. これは, 基板表面において, 原料中の C の結合を切るのに十分な熱エネルギーが得られなかったため, CO または CO₂ として炉外へ排出されず膜内に残ったためであると考えられる. $T_{sub}=973$ K, $R_{Ca/P} < 0.3$ では α -TCP の単一相, $R_{Ca/P} = 0.3 \sim 0.5$ では α -TCP と HAp の混合相, $R_{Ca/P} = 0.5 \sim 0.6$ では HAp の単一相, $R_{Ca/P} = 0.6 \sim 2.1$ では HAp と CaO の混合相, $R_{Ca/P} > 2.1$ では CaO の単相がそれ

Fig.1 CVD phase diagram of Ca-Ti-O films.

Fig.2 CVD phase diagram of Ca-P-O films.

Table 1 Deposition condition of Ca-Ti-O and Ca-P-O films.

Precursor Temperature, T_{prec}	
Ca(dpm) ₂	: 323 ~ 573 K
Ti(OiPr) ₂ (dpm) ₂	: 193 ~ 453 K
(C ₆ H ₅ O) ₃ PO	: 493 ~ 533 K
Total gas flow rate, FR_{tot}	: $3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
Carrier Gas	
: Ar	
Ca(dpm) ₂	: $0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
Ti(OiPr) ₂ (dpm) ₂	: $0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
(C ₆ H ₅ O) ₃ PO	: $0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
O ₂ gas flow rate, FR_{O_2}	: $1.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
Total pressure, P_{tot}	: 0.8 kPa
Deposition temperature, T_{dep}	: 873 ~ 1073 K
Deposition time	: 0.3 ~ 0.9 ks
Substrate	: fused quartz glass

ぞれ得られた。また, $T_{\text{sub}}=1073\text{ K}$, $R_{\text{Ca/P}}<0.1$ では P_2O_5 と α -TCP の混合相, $R_{\text{Ca/P}}=0.1\sim0.4$ では α -TCP の単一相, $R_{\text{Ca/P}}=0.4\sim0.8$ では α -TCP と HAp の混合相, $R_{\text{Ca/P}}=0.8\sim1.0$ では HAp の単一相, $R_{\text{Ca/P}}>1.0$ では HAp と CaO の混合相であった。この結果から, 低温領域では CaO-rich に, 高温領域では PO_4 -rich となり, Ca-Ti-O 膜と同様な傾向が認められた。

3.2 Ca-Ti-O および Ca-P-O 膜の微細組織

Fig.3 に石英ガラス基板上に $P_{\text{tot}}=0.8\text{ kPa}$, $T_{\text{sub}}=873$ および 1073 K で作製した CaTiO_3 膜の表面および断面の微細組織を示す。 $T_{\text{sub}}=873\text{ K}$ で合成した膜の表面は, 平滑で微細な粒状の結晶であった。また, 粒径は約 50 nm で, 多くのクラックが観察された。 $T_{\text{sub}}=1073\text{ K}$ で合成した膜の表面は $2\sim3\text{ }\mu\text{m}$ の

Fig.3 Surface and cross-sectional morphology of Ca-Ti-O films. (a), (b) $T_{\text{sub}}=873\text{ K}$, (c), (d) $T_{\text{sub}}=1073\text{ K}$.

Fig.4 Surface and cross-sectional morphology of Ca-P-O films. (a), (b) α -TCP, (c), (d) HAp.

粒子が凝集したカリフラワー状の組織であった。また, 断面は良く発達した柱状晶であり, 成膜の初期段階には微細な結晶粒が生成し, その上に柱状晶が成長した傾斜構造となった。この傾斜構造により, 緻密な膜よりも密着性が高くなったと考えられる (Fig.3 (d))。 $T_{\text{sub}}=873\text{ K}$ で合成した膜に生じたクラックは, CaTiO_3 膜と石英ガラス基板の熱膨張係数の差 ($\alpha_{\text{CaTiO}_3}=12.2\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{石英}}=0.5\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$) によるものと考えられる。一方, $T_{\text{sub}}=1073\text{ K}$ で合成した膜は, 柱状晶間の微細な空隙によって, 膜と基板の熱膨張係数の差によって生じる熱応力が緩和され, また, 基板界面の微細結晶粒の密着性が優れているためクラックが発生しなかったと考えられる。

Fig.4 に石英ガラス基板上に $P_{\text{tot}}=0.8\text{ kPa}$, $T_{\text{sub}}=1073\text{ K}$ で合成した α -TCP および HAp 膜の表面および断面微細組織を示す。 α -TCP および HAp 膜の表面は, いずれも粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ の粒状の結晶であった。また, α -TCP 膜は細長い形状をした粒状の結晶であった。いずれの膜も, 断面は緻密な構造を有した。

3.3 Ca-Ti-O および Ca-P-O 膜の成膜速度

Fig.5 に $P_{\text{tot}}=0.8\text{ kPa}$ で石英ガラス基板上に合成した Ca-Ti-O および Ca-P-O 膜の成膜速度と T_{sub} の関係を示す。 Ca-Ti-O および Ca-P-O 膜いずれも, 成膜速度は $T_{\text{sub}}=873\sim1073\text{ K}$ までは T_{sub} の上昇に伴い増大し, それぞれ 1.11×10^{-8} および $6.0\times10^{-9}\text{ m/s}$ の極大値が得られた。 $T_{\text{sub}}>1073\text{ K}$ では, 成膜速度はほぼ一定の値となった。また, 低温域での活性化エネルギーは, Ca-Ti-O 膜は 70 kJ mol^{-1} , Ca-P-O 膜は 80 kJ mol^{-1} であった。一般的に CVD 法では, 活性化エネルギーの値が数 kJ mol^{-1} の場合, 気相中での物質輸送 (拡散) 律速, 数 10 kJ mol^{-1} 以上では, 基板表面での化学反応律速であることが知られている¹⁵⁾。本研究で求められた活性化エネルギー値は何らかの化学反応が成膜の律速段階であることを示唆している。

Fig.5 Effect of T_{sub} on R_{dep} of Ca-Ti-O and Ca-P-O films prepared at $P_{\text{tot}}=0.8\text{ kPa}$.

3.4 Hanks' 溶液への浸漬によるアパタイト形成

Fig.6にCP-Ti基板上に $T_{\text{sub}}=873\text{ K}$ で CaTiO_3 膜を被覆した試料を, Hanks' 溶液中に浸漬前後の表面SEM像を示す. 浸漬前の膜は緻密な膜が得られており, 表面はなめらかな構造をしていた(Fig.6(a)). また, 浸漬後4週間まで大きな変化がなかったが, 6週間浸漬した試料では網目状のアパタイトで覆われた(Fig.6(b)).

Fig.7にCP-Ti基板上に $T_{\text{sub}}=1073\text{ K}$ で CaTiO_3 膜を被覆した試料を, Hanks' 溶液中に浸漬前後の表面SEM像を示す. 浸漬前の膜は柱状晶の膜が得られ, 表面はカリフラワー状の集合組織であった(Fig.7(a)). 3日間の浸漬で表面はアパタイトで

Fig.6 Surface morphology of CaTiO_3 coatings prepared at $T_{\text{sub}}=873\text{ K}$ before and after immersion in a Hanks' solution. (a) before immersion, (b) 7 d, (c) 4 W, (d) 6 W.

Fig.7 Surface morphology of CaTiO_3 coatings prepared at $T_{\text{sub}}=1073\text{ K}$ before and after immersion in a Hanks' solution. (a) before immersion, (b) 1 d, (c) 3 d, (d) 5 d.

覆われ(Fig.7(c)), 浸漬期間が延びるとともに, 網目状組織のアパタイトの成長が顕著になった(Fig.7(d)).

Fig.8にCP-Ti基板上に $T_{\text{sub}}=1073\text{ K}$ で $\alpha\text{-TCP}$ 膜を被覆した試料を, Hanks' 溶液中に浸漬前後の表面SEM像を示す. 浸漬前の膜は緻密な膜が得られており, 表面はなめらかな構造をしていた(Fig.8(a)). 1日の浸漬で, 試料表面にアパタイトが形成し(Fig.8(b)), 浸漬期間の増加とともに成長した. また, 浸漬14日後には, 表面全体がアパタイトで覆われた(Fig.8(d)).

Fig.9にCP-Ti基板上に $T_{\text{sub}}=1073\text{ K}$ でHAp膜を被覆した試料を, Hanks' 溶液中に浸漬前後の表面SEM像を示す. 浸漬前

Fig.8 Surface morphology of $\alpha\text{-TCP}$ coatings prepared at $T_{\text{sub}}=1073\text{ K}$ before and after immersion in a Hanks' solution. (a) before immersion, (b) 1 d, (c) 1 W, (d) 2 W.

Fig.9 Surface morphology of HAp coatings prepared at $T_{\text{sub}}=873\text{ K}$ before and after immersion in a Hanks' solution. (a) before immersion, (b) 1 h, (c) 6 h, (d) 12 h.

Fig.10 Schematic diagram of functionally graded film.

Fig.11 XRD patterns of Ca-Ti-O/Ca-P-O functionally graded film.

の膜は α -TCP膜と同様に、緻密な膜が得られており、表面はなめらかな構造をしていた (Fig.9 (a)). 1時間の浸漬で、試料表面にアパタイトが形成され (Fig.9 (b)), 浸漬期間の増加とともに成長した。また、浸漬6時間後には (Fig.9 (d)), すでに表面全体がアパタイトで覆われた。析出したアパタイトは針状の構造であったが、12時間浸漬することにより、構造がネットワーク構造へと変化した (Fig.9 (d)).

3.5 Ca-Ti-O/Ca-P-O 傾斜機能バイオセラミックス膜の合成

これまでの実験結果から、HAp膜をコーティングすることにより、擬似体液中におけるアパタイト形成が飛躍的に促進されることが明らかとなった。一方、Ca-P-O膜はいずれも緻密な構造であるため、成膜前後の加熱および冷却により、熱膨張係数の差による熱応力の影響を受け、膜中に欠陥導入され基板との密着性が低下すると考えられる。しかし、 CaTiO_3 膜は $T_{\text{sub}}=1073\text{ K}$ で合成を行うことにより柱状晶の膜が得られるため、成膜時の熱応力が緩和され高い密着性を持つ膜を得ることが可能である。そこで、Fig.10に示すようなCa-Ti-O/Ca-P-O傾斜膜をコーティングすることで、基板との高い密着性を持ち、さらに骨伝導能の高いコーティング膜が得られると考えられる。

Fig.11にCa-Ti-O/Ca-P-O傾斜機能バイオセラミックス膜のX線回折図形を示す。石英ガラス基板およびCP-Ti基板の

Fig.12 Surface and cross-sectional morphology of Ca-Ti-O/Ca-P-O functionally graded film.

ずれにおいても、 CaTiO_3 、 α -TCPおよびHApの回折ピークが検出された。

Fig.12にCa-Ti-O/Ca-P-O傾斜機能バイオセラミックス膜の表面および断面の微細組織を示す。Ca-Ti-O/Ca-P-O傾斜膜の表面は粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ の粒状の結晶であった。基板近傍では柱状晶の CaTiO_3 が生成し、その上では緻密な構造の α -TCPおよびHApの混合相膜が生成し、傾斜構造を示した。

4 結 言

$\text{Ca}(\text{dpm})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{dpm})_2$ および $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ 有機金属錯体を原料とし、MOCVD法により石英ガラスおよびTi基板上にCa-Ti-OおよびCa-P-O膜を合成した。 $T_{\text{sub}}=973\sim 1073\text{ K}$ 、 $P_{\text{tot}}=0.8\text{ kPa}$ において、 CaTiO_3 、 α -TCPおよびHApの単相膜がそれぞれ得られた。膜の表面組織は、 CaTiO_3 膜は T_{sub} の上昇とともに粒状結晶からカリフラワー状の集合組織へと変化した。 α -TCPおよびHAp膜はいずれも粒状の結晶であった。Ca-Ti-OおよびCa-P-O膜の成膜速度は、 $T_{\text{sub}}=1073\text{ K}$ において 1.11×10^{-8} および $6.0\times 10^{-9}\text{ m/s}$ の極大値を示した。 CaTiO_3 膜上へのアパタイト形成は、表面形態に依存して変化し、 $T_{\text{sub}}=1073\text{ K}$ で被覆した試料では、3日後に表面全体がアパタイトで覆われた。一方、 α -TCP膜は14日間、HAp膜は6時間後にそれぞれ表面全体がアパタイトで覆われた。MOCVD法を用いることにより基板との高い密着性を持ち、高い骨伝導能が期待されるCa-Ti-O/Ca-P-O傾斜機能バイオセラミックス膜が合成された。

謝 辞

本研究の一部は、日本学術振興会の科学研究費基盤研究(B)(1836-03100005)、特別研究員奨励費、Asian CORE programおよび特別教育研究経費「生体-バイオマテリアル高機能インタフェース科学推進事業」の援助により行われた。

文 献

- 1) A.Yamamoto, R.Honma and M.Sumita: "Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells", J. Biomed. Mater. Res., **39**(1998)331-340.
- 2) C.X.Wang, Z.Q.Chen, L.M.Guan, M.Wang, Z.Y.Liu and

- P.L.Wang: "Fabrication and characterization of graded calcium phosphate coatings produced by ion beam sputtering/mixing deposition", Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sec. B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **179**(2001)364-372.
- 3) J.L.Arias, M.B.Mayor, J.Pou, Y.Leng, B.Leon and M.Perez-Amor: "Micro- and nano-testing of calcium phosphate coatings produced by pulsed laser deposition", Biomaterials, **24**(2003) 3403-3408.
 - 4) G.Bikilius, V.Burokas, A.Martuien and E.Matulionis: "Effects of magnetic fields on the phosphating process", Surf. Coat. Techn., **172**(2003)139-143.
 - 5) H.Ming-Fa, P.Li-Hsiang and C.Tsung-Shune: "Hydroxyapatite coating on Ti6Al4V alloy using a sol-gel derived precursor", Mater. Chem. Phys., **74**(2002)245-250.
 - 6) L.-G.Yu, K.A.Khor, H.Li and P.Cheang: "Effect of spark plasma sintering on the microstructure and in vitro behavior of plasma sprayed HA coatings", Biomaterials, **24**(2003)2695-2705.
 - 7) C.H.Han, C.B.Johanson, A.Wennerberg and T.Albrektsson: "Quantitative and qualitative investigations of surface enlarged titanium and titanium alloy implants", Clin. Oral. Impt. Res., **9**(1998)1-10.
 - 8) A.Montenero, G.Gnappi, F.Ferrari and M.cesari: "Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium substrate", J. Mater. Sci., **35**(2000)2791-2797.
 - 9) Y.Fujishiro, N.Sato, S.Uchida and T.Sato: "Coating of CaTiO₃ on titanium substrates by hydrothermal reactions using calcium-ethylene diamine tetra acetic acid chelate", J. Mater. Sci.: Mater. Med., **9**(1998)363-367.
 - 10) R.Tu and T.Goto: "Preparation of Rutile and Anatase TiO₂ Films by MOCVD", Materials Science Forum, **475-479**(2005) 1219-1222.
 - 11) T.Kimura and T.Goto: "Rapid Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia Films by Laser Chemical Vapor Deposition", Mater. Trans., **44**(2003)421-424.
 - 12) G.C.Allen, E.Ciliberto, I.Fragala and G.Spotto: "Surface and bulk study of calcium phosphate bioceramics obtained by Metal Organic Chemical Vapor Deposition", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **116**(1996)457
 - 13) J.A.Darr, Z.X.Guo, V.Raman, M.Bououdina and I.U.Rehman: "Metal organic chemical vapour deposition (MOCVD) of bone mineral like carbonated hydroxyapatite coatings", Chem. Commun., **6**(2004)696.
 - 14) 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.
 - 15) C.E.Morosanu, Thin Films by Chemical Vapor Deposition, (ELSEVIER, 1990), p.101.