

オージェ電子分光分析による合金膜のシリサイド形成初期過程の検討*

武山 真弓** 鈴木 雅英***
野矢 厚** 佐々木 克孝**
(平成4年4月28日受理)

An AES Study on the Initial Processes of Silicide Formation by Alloy Films with Si

Mayumi TAKEYAMA, Masahide SUZUKI,
Atsushi NOYA and Katsutaka SASAKI

Abstract

The process of silicide formation by alloy films contacted with Si has been examined on the basis of results obtained from possible combinations of binary alloy films, such as two near-noble metals, near-noble metal and refractory metal, and two refractory metals. It is found that the phase separation of the alloy films due to the silicide formation is observed in the initial stage of the reaction when the following conditions are satisfied; (i) the alloy film consists of the combination of near-noble metal and refractory metal, which have different reaction process with Si, in the sense that the diffusion species for the reaction of the silicide formation is metal or silicon, and (ii) the alloy doesn't form a stable intermetallic compound.

1. ま え が き

VLSIの薄膜技術の分野では、デバイスの高速化、高信頼化を計るため、安定で低抵抗な電極材料や配線材料としてシリサイドの活用が着目され、数多くの金属によるシリサイド膜が作成・検討されてきた⁽¹⁾。中でも、Si-LSIへの適用を念頭においた場合、特に興味を持たれてきたのは高融点金属や準貴金属によるシリサイドである。その理由は、高融点金属をSiとのコンタクト界面に拡散バリアとして用いることは、熱的に安定なコンタクトを実現する上で非常に有用であるためであり、準貴金属が形成するシリサイドでは低抵抗なオーミックコンタクトを実現できることにある。また、シリサイドの研究が進むにつれ、単一種の金属ばかりでなく2種類以上の金属が関与する積層金属膜のシリサイドや、合金膜によるシリサイドの形成過程も興味を惹くようになった。このような研究動向の中で、主に注目されてきた合金膜のシリサイド形成過程は、単一

** 武山真弓：北見工業大学工学部電子工学科

*** 鈴木雅英：小松電子金属株式会社

** 野矢 厚：北見工業大学工学部電子工学科

** 佐々木克孝：北見工業大学工学部電子工学科

* 1991年電子情報通信学会春季大会にて口頭発表

種の金属によるシリサイドの拡張という観点から、Ni-Ptのような準貴金属どうしの合金や、Mo-Wのような高融点金属どうしの合金、及びNi-Crのような準貴金属と高融点金属との合金に関するものがほとんどである⁽¹⁾。

先に我々は、高融点金属どうしの合金であるTi-W合金膜に着目し、そのシリサイド形成過程を検討した⁽²⁾。その結果、Ti-W合金膜のシリサイド形成温度は単体状態のTi及びWのいずれの場合よりも高く、Siの拡散バリアとして有用であること、またこの合金膜のシリサイド化はTi₅Si₃の形のTiシリサイドの形成をトリガとして始まるものの、基本的にTi-W系3元シリサイド化合物が一挙に形成されることを報告した。一方、Setton等⁽³⁾は、一般的にM_xM'_yの合金膜がシリサイドを形成する初期過程において、即ち、M_xM'_ySi_zの形の3元シリサイド化合物や、M_xSi_y+M'_xSi_yの形のシリサイドの固溶体、またはM_xM'_(1-x)Si_yの形のシリサイドの準固溶体といった所謂複合シリサイドが形成される前段階において、合金を構成する金属材料の組み合わせに対応して、シリサイドの相分離が出現する場合としない場合とがあることを指摘している。事実、先のTi-W合金膜⁽²⁾の場合とは対照的に、Pd-W、Pt-W等の合金膜の場合には、シリサイドが成長する初期過程において、まずSi界面付近に準貴金属のシリサイドのみが形成され、結果的にシリサイドの相分離が生じる事は良く知られている⁽⁴⁻⁶⁾。また、Hung等⁽⁷⁾はNi-Ti合金膜を用いて複合シリサイドの形成機構を調べ、その形成初期過程においてシリサイドの相分離が出現するか否かはシリサイドを形成する際の拡散種に違いがあるかどうかと、合金が固溶体であるかまたは化合物であるかということに依存すると報告している。

そこで本論文では、対象をより多くの合金系に拡大することによって、Hung等⁽⁷⁾の主張の有効性を総括的に検討したので以下に報告する。

2. 実験方法

合金膜のシリサイド形成の初期過程を調べるため、Ni-Cr、Ni-Ti及びNi-W合金膜をSi基板上に堆積させた。基板には、6% HF水溶液で表面の自然酸化層を除去したn型(100)Siウェーハを用いた。Ni-Cr合金膜の堆積にあたっては、NiとCrの比率が80:20のニクロム合金を蒸発源として、抵抗加熱蒸着を行った。到達真空度は 5×10^{-8} Torr以下とし、蒸着中の真空度は 5×10^{-7} Torrに保持した。成膜したNi-Cr合金膜の組成はオージェ電子分光分析の結果からNi約60at.%, Cr約40at.%であった。また、Ni-Ti合金膜の成膜は、Ni-Crの場合と同一の装置を用い、Ni及びTiを電子ビーム加熱により同時蒸着することで作成した。この時、成膜したNi-Ti合金膜の組成がNi約50at.%, Ti約50at.%となるようにするため、Ni及びCrの蒸着速度をそれぞれ制御した。他の成膜条件は、Ni-Cr合金の場合と同様である。一方、Ni-W合金膜の作成は、2極rfスパッタ装置を用い、 $1 \sim 2 \times 10^{-6}$ Torr以下まで排気した後、同一真空中でNi-W複合ターゲットを用いてスパッタ法により行った。スパッタ条件は、Arガス圧 1×10^{-1} Torr、Pf 50W、基板温度300°Cとした。成膜したNi-Wの合金組成はAES分析の結果、Ni約40at.%, W約60at.%であった。作成した合金膜の膜厚は、Ni-Cr及びNi-Ti合金膜の場合は約1900Å、Ni-W合金膜では約2000Åとした。

作成したこれらの合金膜は、熱処理温度の増加に伴ってシリサイド形成過程が如何に変化するかを評価するため、 $2 \sim 3 \times 10^{-6}$ Torr以下の真空中で赤外線加熱炉を用い、種々の温度で各々2時間熱処理した。シリサイド形成の変化の様子は、Arイオンのスパッタエッチングを併用してオージェ電子分光(AES)分析を行うことで求められたAESデプス・プロファイルに基づいて評価した。AES分析の条件はEp 5kV、Vmod.4eVとし、Arイオンのスパッタエッチングの条件はAr

ガス圧 5×10^{-5} Torr, 加速電圧 4 kV とした。デプス・プロファイルの評価には, 848eV の Ni, 529eV の Cr 及び 418eV の Ti の LMM 遷移, 179eV の W の NNN 遷移のオージェ・シグナルを用いた。

3. 実験結果

3.1 Ni-Cr 合金膜

最初に, Ni-Cr 合金膜のシリサイド形成過程を調べるための参照データとして, 堆積させたままの状態における Si 上の Ni-Cr 合金膜のデプス・プロファイルを検討した。ここにはその結果を直接図示しないが, この Ni-Cr 合金膜は Ni60at.%, Cr40at.% の組成比を保ったまま, 厚さ方向にほぼ均一な状態で分布しており, 且つ Si との界面は急峻性を保っていることが知られたので, 堆積させたままの状態では Ni 及び Cr は共に未だシリサイドを形成していないことが確認された。

そこで, 次に熱処理温度を増加させることに伴って成長するシリサイド相の変化の様子を検討した。図 1 には, 350°C で熱処理した場合の Ni-Cr 膜のデプス・プロファイルが示されている。この図より, 熱処理温度の増加に伴って, まず最初に合金膜中の Ni 原子が Si 基板方向へ拡散す

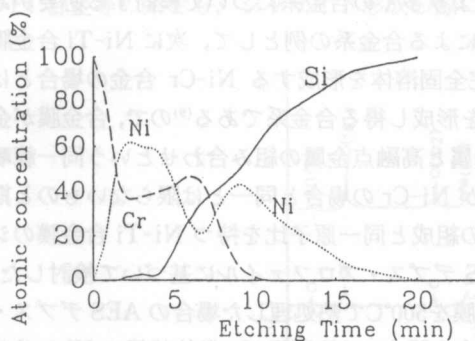


図1 350°C熱処理後の Si 上 Ni-Cr 膜のデプス・プロファイル

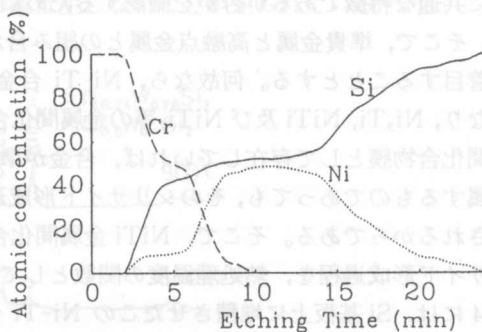


図2 500°C熱処理後の Si 上 Ni-Cr 膜のデプス・プロファイル

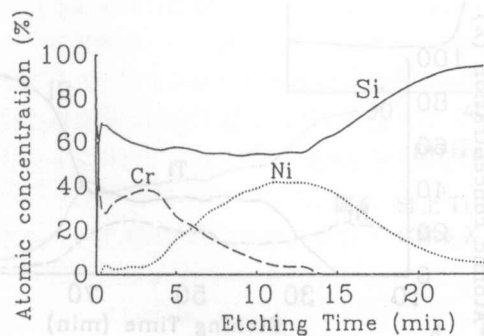


図3 600°C熱処理後の Si 上 Ni-Cr 膜のデプス・プロファイル

ることによって合金膜の組成の均一性が崩れることが判る。即ち、350°Cの熱処理を行うことにより、膜最表面にはNi原子が存在しなくなると同時に、Si界面付近にはNiのシリサイドのみが形成されることが判る。この結果は、 Ni_xCr 合金膜がシリサイドを形成する初期過程において、最初にSi界面に Ni_2Si が形成されるという報告とも定性的に一致する⁽⁸⁾。更に熱処理温度を増加させた場合の結果として、図2には500°Cで熱処理後のデプス・プロファイルが、図3には600°Cで熱処理後のデプス・プロファイルがそれぞれ示されている。図1～3の結果は、Si上のNi-Cr合金膜は熱処理温度の増加に伴いNi-Cr / Niシリサイド / Siの状態から、Cr / Niシリサイド / Siの状態を経て、Crシリサイド / Niシリサイド / Siといった状態へ変化するものであることを示している。即ち、準貴金属と高融点金属の組み合わせであるNi-Cr合金膜のシリサイド形成過程は、この場合と同一範疇の金属どうしの組み合わせであるPd-W, Pt-W等の合金膜⁽⁴⁻⁶⁾の場合と同様に、合金組成の分離やシリサイドの相分離の過程を経て成長するものであることが確認できる。

3.2 Ni-Ti合金膜

前述のように、Ni-Cr合金膜のシリサイド形成の初期過程には、シリサイドの相分離の出現という現象が観察されたが、このような相分離が、準貴金属と高融点金属の組み合わせによる合金膜に共通な特徴であるか否かを確認するためには、より多くの合金系について検討する必要がある。そこで、準貴金属と高融点金属との組み合わせによる合金系の例として、次にNi-Ti合金膜に着目することとする。何故なら、Ni-Ti合金は完全固溶体を形成するNi-Cr合金の場合とは異なり、 Ni_3Ti , $NiTi$ 及び $NiTi_2$ 等の金属間化合物を形成し得る合金系である⁽⁹⁾ので、合金膜が金属間化合物膜として存在していれば、合金が準貴金属と高融点金属の組み合わせという同一範疇に属するものであっても、そのシリサイド形成過程がNi-Crの場合と同一とは限らないものと期待されるからである。そこで、 $NiTi$ 金属間化合物の組成と同一原子比を持つNi-Ti合金膜のシリサイド形成過程を、熱処理温度の関数としてAESデプス・プロファイルに基づいて検討した。図4には、Si基板上に堆積させたこのNi-Ti合金膜を500°Cで熱処理した場合のAESデプス・プロファイルが示されている。この図から、Ni-Ti合金膜中のNi原子が、単体状態のNiシリサイド(Ni_2Si)の形成温度(200°C～250°C)⁽¹⁰⁾よりも、更にまた前述のNi-Cr合金の場合のNiシリサイドの形成温度(350°C)より充分高い温度(500°C)で熱処理してもシリサイドを形成できないため、Ni-Ti合金膜はシリサイドの相分離を示すことなく、500°C程度までの熱処理温度であれ

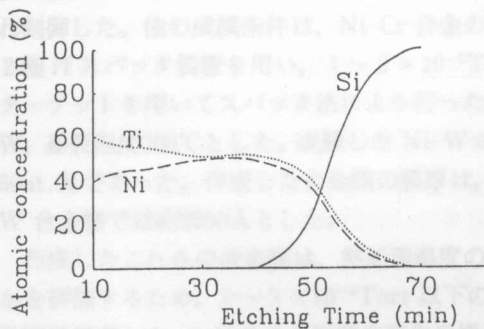


図4 500°C熱処理後のSi上Ni-Ti膜のデプス・プロファイル

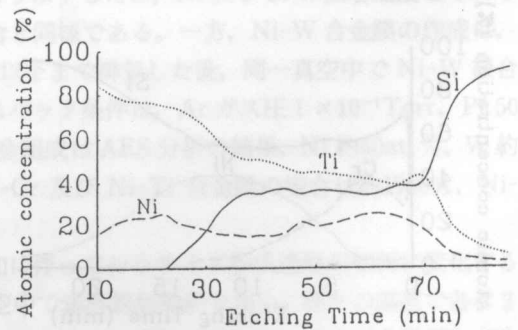


図5 600°C熱処理後のSi上Ni-Ti膜のデプス・プロファイル

ば堆積させたままの組成をそのまま保持していることが判る。また、この Ni-Ti 合金膜を更に高い温度で熱処理すると、図 5 に示された 600°C 熱処理後のデプス・プロファイルから明らかなように、Ni シリサイドと Ti シリサイドの相分離の過程を経ることなく一挙に Ni-Ti 系複合シリサイドが形成されることが判る。従って、合金膜がシリサイドを形成する初期過程において観察されるシリサイドの相分離現象の出現は、準貴金属と高融点金属との組み合わせによる合金膜にとって、必ずしも共通的な特徴とは言えないことになる。

3.3 Ti-W 合金膜

前述したように、合金膜がシリサイドを形成する初期過程においてシリサイドの相分離が出現する現象は、準貴金属と高融点金属との合金系ではしばしば観察される現象であるが、この種の合金膜の全てに当てはまる訳ではない。しかしながら、他の種類の組み合わせによる合金系、即ち高融点金属どうしの合金膜や準貴金属どうしの合金膜の場合には、このような現象は一般的に観察されない。例えば、先に報告した高融点金属どうしの合金である Ti-W 合金膜⁽²⁾では、図 6 に示されている熱処理温度の増加に伴う X 線回折パターンの変化から判るように、850°C 以上の熱処理によって一挙に Ti-W 系 3 元シリサイド化合物が形成され、シリサイドの相分離という過程は出現しないのが普通である。また、準貴金属どうしの組み合わせである Ni-Co, Pd-Pt 及び Ni-Pt 合金等の系でも、シリサイド形成の際に相分離は生じないことが知られている^(3,11)。

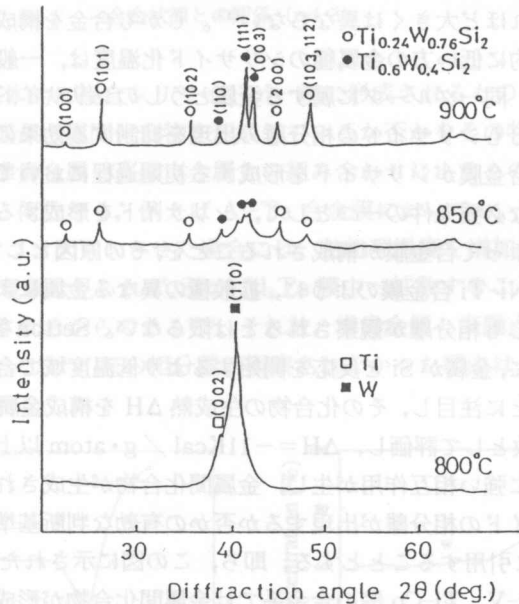


図 6 Si 上 Ti-W 膜の熱処理温度の変化に伴う X 線回折パターン

4. 検 討

前章までの結果から、シリサイド形成の初期過程において、相分離が出現する理由と合金膜が準貴金属と高融点金属の組み合わせによるものであることとの間には、少なくとも何らかの関連

があるものと推察される。このことを理解するためには、シリサイドを形成する際の主たる拡散種が何であるかが一つの有効な判断基準になることは Hung 等の指摘の通りである。Tu 等⁽¹²⁾は、Ni, Pd, Pt……等の準貴金属のシリサイド形成温度は約200°C程度と比較的低温度であり、しかもこれらの金属がシリサイドを形成する際の主たる拡散種は金属イオンであるのに対して、W, Mo, Ta……等の高融点金属のシリサイド形成温度は約600°C前後と比較的高温度であり、しかもその際の主たる拡散種はSi原子であると指摘している。従って、準貴金属と高融点金属からなる合金膜においては、各々の金属がシリサイド化する際の拡散種が異なることになる。それ故、これらの合金膜がシリサイドを形成する初期過程において、Siの拡散が顕著となる温度より低温の状態では準貴金属がSi中へ拡散すれば、Si界面近傍では準貴金属のみがシリサイド化し、更に温度を増加させることによって準貴金属が形成したシリサイドを媒介としてSiが拡散し始め、準貴金属シリサイドの上層に高融点金属のシリサイドが形成されることでシリサイドの相分離が生じ、結果的に層状シリサイド構造が実現されるものと考えられる。また、シリサイドを形成する際の拡散種が同一グループの金属どうしの合金膜であれば、合金を構成する各々の金属のシリサイド形成温度に著しい違いがない限りは、同一方向へのみの拡散が生じるため、それぞれの金属がほぼ同時にシリサイド化し始めることによって3元シリサイド化合物やシリサイドの固溶体または準固溶体といった複合シリサイドが一挙に形成されるものと考えられる。従って、このような場合には、シリサイドの相分離現象は観察されないことになる。更に、一般に準貴金属のグループに属する金属どうし、及び高融点金属のグループに属する金属どうしでは、そのシリサイド形成温度は互いにそれほど大きくは異なる⁽¹³⁾。しかも合金を構成することによって、シリサイド形成温度が相対的に低い方の金属種のシリサイド化温度は、一般に単体状態よりも増加する傾向にある。従って、同一グループに属する金属どうしのシリサイド形成温度の差異は一層小さくなるので、このこともシリサイドの相分離の出現を抑制する効果の一つとして働くものと考えられる。かくして、合金膜がシリサイドを形成する初期過程において、シリサイドの相分離が出現するための基本的な必要条件の一つとして、シリサイドを形成する際の拡散種が異なる金属どうしの組み合わせによって合金膜が構成されることを、その原因として挙げる事ができる。

しかし同時に、前述のNi-Ti合金膜のように、拡散種の異なる金属によって構成される合金膜の場合であっても、必ずしも相分離が観察されるとは限らない。Setton 等⁽⁹⁾は、金属2層膜や合金膜を熱処理した際に、金属がSiと反応を開始するより低温度域で合金系が金属間化合物膜を形成する場合があることに注目し、その化合物の生成熱 ΔH を構成金属の仕事関数の差 $\Delta\phi$ 及び電子密度の差 Δn の関数として評価し、 $\Delta H = -11 \text{Kcal} / \text{g} \cdot \text{atom}$ 以上の領域に存在する合金では、各々の金属元素間に強い相互作用が生じ、金属間化合物が生成され得ることを報告している。このことは、シリサイドの相分離が出現するか否かの有効な判断基準になると思われるのでSetton等⁽⁹⁾の結果を図7に引用することとする。即ち、この図に示された放物線の上の領域に存在するTi-Ni, Pd-V, Ir-V, Ti-Co等の合金系では金属間化合物が形成されることになるわけである。

もし、合金膜が強固な金属間化合物膜を形成していれば、その合金膜が拡散種の異なった金属どうしの組み合わせであったとしても、シリサイドを形成する際に相分離が生じる必要条件として最初に準貴金属がSi中へ拡散するには、金属間化合物の結合を切断するための余分なエネルギーを必要とするので、このようなSi中への拡散は容易に生じないものと思われる。従って、金属間化合物の分解が生じるより低温度でSi原子が基板から合金膜中へ拡散すれば、結果的に高融点金属どうしの合金膜の場合のシリサイド形成と同じ機構に従うことになるため、シリサイドの相

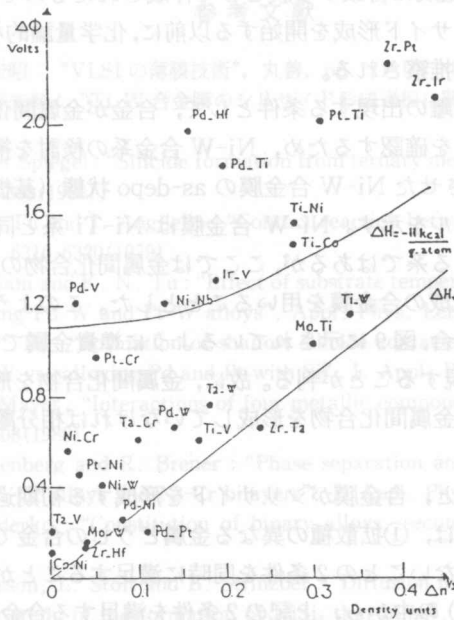


図7 Miedema の理論に基づく合金の生成熱と合金状態との関係 (ref. 3)

分離を生じることなく、基本的に複合シリサイドが一挙に形成されるものと考えられることができる。このような視点は、合金膜が金属間化合物を形成しているか否かをその判断基準として必要とするものであり、合金膜が準貴金属と高融点金属との組み合わせによるものであることを必ずしも必要とするものではない。何故なら、例えば Al-Ta 合金膜においても、化学量論的な Al₃Ta 金属間化合物膜を直接 Si とコンタクトさせた場合には、熱処理温度を増加させても Al 原子のみが Si 中へ拡散するといった現象は見られず、Si が Al₃Ta 膜中へ拡散することによって Al-Ta-Si 系の複合シリサイドが形成されるからである⁽¹⁴⁾。それ故、準貴金属と高融点金属の組み合わせである Ni-Ti 合金膜においてシリサイドの相分離が観察されなかった理由は、もともとこの合金膜が

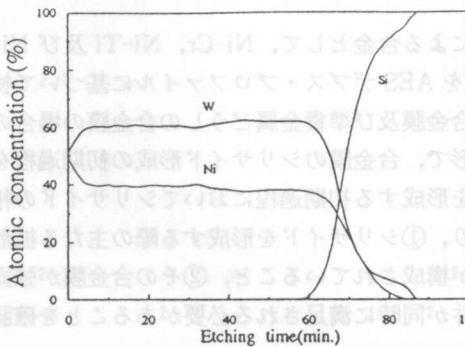


図8 as-depo 状態の Si 上 Ni-W 膜のデプス・プロファイル

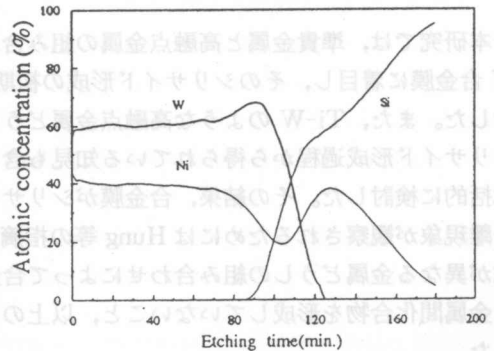


図9 600°C熱処理後の Si 上 Ni-W 膜のデプス・プロファイル

NiTiの金属間化合物の原子組成に合致する膜として作成されたものであるので、熱処理温度の増加に伴ってこの合金膜がシリサイド形成を開始する以前に、化学量論的なNiTiの金属間化合物として再結晶化しているためと推察される。

そこで、シリサイドの相分離の出現する条件として、合金が金属間化合物を形成していないことが必要となるが、このことを確認するため、Ni-W合金系の検討を補足することとする。図8及び図9にSi基板上に堆積させたNi-W合金膜のas-depo状態(基板温度300°C)及び600°C熱処理後のデプス・プロファイルを示す。Ni-W合金膜はNi-Ti系と同様にNi₄Wという金属間化合物を形成することができる系ではあるが、ここでは金属間化合物の組成から大きくずれたNi約40at.%, W約60at.%の組成の合金膜を用いることとした。このように金属間化合物の組成と合致しない組成の合金膜の場合、図9に示されているように準貴金属であるNiがSi中に拡散し、Niシリサイドの相分離が出現することが判る。故に、金属間化合物を形成し得るような合金の組み合わせであっても、強固な金属間化合物を形成していなければ相分離現象が出現することになる。

これまでの議論を要約すると、合金膜がシリサイドを形成する初期過程においてシリサイドの相分離現象が出現するためには、①拡散種の異なる金属どうしの合金であること、②その合金が強固な金属間化合物を形成しないことの2条件を同時に満足することが必要となる。Setton等⁽³⁾が集約した $\Delta\phi-\Delta n$ 図(図7)の中から、上記の2条件を満足する合金膜を抽出すると、Ni-Cr, Ni-W, Pt-Cr, Pd-Wの合金膜を挙げることができる。これらの合金膜は、いずれの場合にも相分離の出現が観察される系であるので^(3,4,6)、上記2条件は一般的な有効性を持つと考えられる。更に一般的な言い方をすれば、Siと2種の金属M, M'が共存した系において、3者の間での可能な反応、即ちM-Si, M'-Si及びM-M'間の反応の組み合わせを考えたとき、その中のどの反応がより起こり易く、系の自由エネルギーを低下させ得るかを考察することによって、M-M'-Si系のシリサイド形成の成長過程が、ある程度まで予測可能になると言えよう。勿論、前述の2条件は、考えられる全ての合金系を網羅的に検討した上での帰結ではない。その意味では、部分的な検討からの定性的な帰結にすぎない。しかしながら、部分的、定性的な判断基準であるにしても、従来必ずしも明確でなかったシリサイドの相分離の出現理由に、ある程度一般性のある判断基準を持ち込むことができたという意味で、前述の2条件の設定は意義のあるものであり、Hung等⁽⁷⁾の主張点はNi-Ti合金系だけに留まらず一般的な有効性を有することが確認できる。

5. む す び

本研究では、準貴金属と高融点金属の組み合わせによる合金として、Ni-Cr, Ni-Ti及びNi-W合金膜に着目し、そのシリサイド形成の初期過程をAESデプス・プロファイルに基づいて検討した。また、Ti-Wのような高融点金属どうしの合金膜及び準貴金属どうしの合金膜の場合のシリサイド形成過程から得られている知見も含める形で、合金膜のシリサイド形成の初期過程を総括的に検討した。その結果、合金膜がシリサイドを形成する初期過程においてシリサイドの相分離現象が観察されるためにはHung等の指摘の通り、①シリサイドを形成する際の主たる拡散種が異なる金属どうしの組み合わせによって合金膜が構成されていること、②その合金膜が強固な金属間化合物を形成していないこと、以上の2条件が同時に満足される必要があることを確認した。

参考文献

- 1) 伊藤隆司, 石川元, 中村宏昭: "VLSIの薄膜技術", 丸善, pp.171-192 (昭61).
- 2) 鈴木雅英, 佐々木克孝, 野矢厚: "Ti-W 合金膜のシリサイド形成過程に関する一検討", 信学論 J74-C-II, No.7, pp.615-616 (平3).
- 3) M. Setton and J. Van der Spiegel: "Silicide formation from ternary metal-metal-silicon systems", Thin Solid Films, 156, pp.351-363(1988).
- 4) J. O. Olowolafe, K. N. Tu and J. Angilello: "Contact reaction between Si and Pd-W alloy films", J. Appl. Phys., 50, 10, pp. 6316-6320(1979).
- 5) M. Eizenberg, G. Ottaviani and K. N. Tu: "Effect of substrate temperature on the formation of shallow silicide contacts on Si using Pd-W and Pt-W alloys", Appl. Phys. Lett., 37, 1, pp.87-89(1980).
- 6) M. Eizenberg and K. N. Tu: "Formation of shallow silicide contacts of high Schottky barrier on Si; Alloy in Pd and Pt with W vs. alloying Pd and Pt with Si", J. Appl. Phys., 53, 3, pp.1577-1585(1982).
- 7) L. S. Hung and J. W. Mayer: "Interactions of four metallic compounds with Si substrates", J. Appl. Phys., 60, 1, pp.1002-1008(1986).
- 8) A. Appelbaum, M. Eizenberg and R. Brenner: "Phase separation and layer sequence reversal during silicide formation with Ni-Cr alloys and Ni-Cr bilayers", J. Appl. Phys., 55, 4, pp.914-919(1984).
- 9) M. Hansen and K. Anderko: "Constitution of binary alloys, second ed.", McGraw-Hill, pp.1049-1053(1985).
- 10) F. d'Heurle, S. Petersson, L. Stolt and B. Strinzber: "Diffusion in intermetallic compound with the CaF_2 structure; A maker study of the formation of NiSi_2 thin films", J. Appl. Phys., 53, 8, pp.5678-5681(1982).
- 11) M. Setton and J. Van der Spiegel: "A review of some aspects of ternary metal-metal-Si and metal-B-Si systems", J. Appl. Phys., 69, 15, pp.994-999(1991).
- 12) K. N. Tu, W. N. Hammer and J. O. Olowolafe: "Shallow silicide contact", J. Appl. Phys., 51, 3, pp.1663-1668(1980).
- 13) 大泊巖, 須黒恭一: "金属シリサイドの形成技術と評価", 真空, 27, 12, pp.411-428 (昭54-12).
- 14) A. Noya, K. Sasaki and T. Umezawa: "Interaction of Al_3Ta intermetallic compound film with Si", Jpn. J. Appl. Phys., 27, 12, pp.L2262-L2264(1988).

1. INTRODUCTION

Recent progress of the techniques for characterizing solid surfaces has visualized surface in detail and revealed divers degree of coordinative-unsaturation. The hetero of surface ions of metal oxides and supported metals may reasonably induce multi-pathways caused by the variety of adsorbed species. The specific species (designated on the surface will selectively control the reaction pathway according to the "aging conditions"^{1,2}. The complexity of the reaction routes progressed in heterogeneous has brought about a complexity of the mode of steady state rate kinetics and response curves obtained and thereby a difficulty of the discrimination of multi-reaction pathways. The regulation of reaction routes is, however, available to raise reaction yield and selectivity in important products.

Very recently, Ablesbeche et al.³ have demonstrated the hydrodenitrogenation (HDN) of pyridine to be a multi-reaction pathways depending on the temperature of treatment (T_t) of

* The paper was presented at the National Meeting of the Chemical Engineers of Japan in 1991.

** Chemical Engineering, Engineering.

*** N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow, CIS.

**** Department of Inorganic Chemistry.