

Trimethylaluminum(TMA), NH₃ 및 TMA : NH₃ Adduct의 열분해 반응에 대한 *in-situ* FTIR 분광학적 연구

金香淑 · 金成翰 · 黃鎮秀 · 崔重吉[†] · 鄭毅朝*

한국화학연구소 고체화학실

[†]연세대학교 이과대학 화학과

(1993. 6. 29 접수)

In-situ Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study during Thermolysis of Trimethylaluminum and its Adduct

Hyang Sook Kim, Seong Han Kim, Jin Soo Hwang,

Joong Gill Choi[†], and Paul Joe Chong*

Solid State Chemistry Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 9, Daedeogdanji, Taejeon, 305-606, Korea

[†]Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received June 29, 1993)

요 약. TMA와 NH₃와의 기상 열분해 반응을 *in-situ* FTIR 분광법으로 관찰하였다. 사용한 spectroscopic reaction cell은 stainless-steel제로 자체 제작한 hexagonal-port chamber로서 2개의 NaCl window를 평행하게 설치하여 1100°C까지 가열할 수 있으며 또한 이와 같은 높은 온도에서 분광분석이 가능하였다. TMA와 NH₃는 혼합 즉시 반응하여 TMA : NH₃ adduct를 생성하였으며, 500°C에서 그 adduct가 완전분해됨을 FTIR로 확인하였다. TMA와 TMA : NH₃ adduct의 열분해는 주생성물로 CH₄을 방출하였다. 기상의 TMA, NH₃ 및 TMA : NH₃ adduct에 대하여 상온에서 관찰한 IR band들은 문헌값과 대조하여 assign하였다. TMA의 열분해에 대한 kinetic data로부터 이 반응이 1차식으로 일어남을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The thermal decomposition of trimethylaluminum (TMA) with ammonia has been investigated by *in-situ* Fourier transform infrared spectroscopy. The spectroscopic reaction cell, which permits heating internally up to 1100°C, consists of stainless-steel hexagonal-port chamber containing two NaCl windows installed in parallel. In this work, the stoichiometric reaction between TMA and NH₃ is found to be completed immediately after mixing. FTIR spectra observed in the range of temperature 25~1100°C show that TMA and TMA : NH₃ adduct decompose into methane as a predominant product around 500°C. The assignments of the IR bands due to the gaseous TMA, NH₃ and TMA : NH₃ adduct are attempted on the basis of the published data. Furthermore, the decomposition of TMA can be described as a first-order reaction. Kinetic data about the decomposition of TMA and TMA : NH₃ adduct will also be discussed.

서 론

III-V족 질화물계 화합물 반도체인 GaN는 금계 대폭(band-gap) 에너지가 3 eV 이상으로 가시광선 및 자외선 영역에서 발광성을 갖고 있어 차세대 광전 소재로 주목되고 있다. 이러한 소재는 대부분 고온

구조의 단결정 epi막 형태로 개발되고 있다. 따라서 기판과 증착막 사이의 lattice mismatch와 열팽창성의 차이를 어떻게 제어하느냐가 성장질을 향상시키는 데 중요한 관건이 되고 있다. Epi막을 무결함상태로 성장시키기 위한 방법으로는 증착온도의 강하,

로 관찰되었다. 한편 TMA : NH₃ adduct 형성을 직접 증명할 수 있는 Al-N stretching vibration은 far-infrared 영역에서만 관찰할 수 있는 것으로 본 실험의 측정한계 밖이었다. Watari 등²¹에 의하면 TMA : NH₃ adduct의 Al-N stretching은 460~435 cm⁻¹ 영역에서 나타난다고 보고하였다.

또한 CH₄에 의한 진동은 TMA와 비슷하게 3017과 1306 cm⁻¹에서 관찰되었다. 그리고 968과 931 cm⁻¹의 약한 NH₃ band가 보이는데 이는 TMA가 NH₃와 반응하여 adduct를 형성하고 잉여의 NH₃가 남아 있음을 뜻한다.

반응온도를 올림에 따라 C-H band 세기는 감소하는 반면 CH₄ band 세기는 증가하였다. Fig. 5(d)에서 CH₄과 NH₃에 의한 band만을 관찰할 수 있고 Fig. 5(e)에선 NH₃ band는 사라지고 CH₄ band만이 보였다. 이로부터 TMA : NH₃ adduct는 500°C에서 분해되어 주로 CH₄을 생성하고 있음을 확인할 수 있었다. 한편 Fig. 5(b)에서 보인 것처럼 810 cm⁻¹에서 새로운 spectral band가 나타났으며 400~500°C에서 점점 커지는 것으로 미루어 TMA : NH₃ adduct는 trimer같은 또 다른 intermediate를 걸쳐 열분해된다고 추정된다¹⁹.

Fig. 6은 NH₃ 대신 NO gas를 사용하여 얻은 FTIR spectra이다. 2.0 torr TMA와 1.0 torr NO를 spectroscopic cell에 넣고 온도를 올리면서 분광분석을 수행하였다. 상온에서 얻은 혼합기체의 spectrum은 순수한 TMG만의 spectrum²²과 유사하였다. Sywe 등²²에 의하면 기체상 TMG는 상온에서 2999와 2917 cm⁻¹의 CH₃ asymmetric stretching, 1210, 1206과 1199 cm⁻¹의 CH₃ symmetric deformation, 771과 725 cm⁻¹의 CH₃ rocking 및 583 cm⁻¹의 Ga-C asymmetric stretching이 관찰된다고 보고하였다.

Fig. 6(a)에서 3001과 2919 cm⁻¹는 CH₃ asymmetric stretching에 기인하고, 1212, 1206과 1199 cm⁻¹의 strong band는 CH₃ symmetric deformation에 해당되며, 772(*vs*)와 723 cm⁻¹(*s*)의 CH₃ rocking 및 582, 577, 571 cm⁻¹의 shoulder를 갖는 585 cm⁻¹(*s*)의 Al-C asymmetric stretching이 관찰된다. 또한 3017과 1306 cm⁻¹에서 여전히 CH₄의 특성 band가 나타난다. Conway 등²²에 의하면 TMA는 NO와 benzene 용액에서 반응하여 (CH₃)₃AlNO 또는 (CH₃)₃

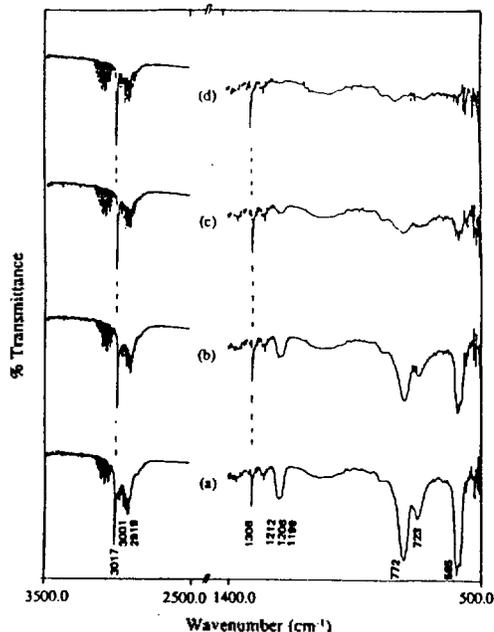


Fig. 6. FTIR spectra of TMA+NO during thermolysis. Temp.: (a) 25°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 1000°C. Initial vapour pressure: 2.0 torr TMA+1.0 torr NO.

Al(NO₂)같은 complex를 형성하며 이를 ¹H-NMR, IR과 Mass spectra로 조사하였고, TMA와 NO의 기상반응에도 적용할 수 있다고 보고하고 있다. Fig. 6(c)로부터 TMA : NO adduct는 TMA : NH₃ adduct보다 상대적으로 높은 온도인 700°C에서 급격하게 분해됨을 알 수 있었다.

운동론적 고찰. 전술한 바와 같이 TMA나 TMA : NH₃ adduct는 둘 다 상온에서도 분해하여 CH₄를 방출하고 온도 상승에 따라 분해속도가 빨라져 500°C 근처에서 완전분해됨을 관찰하였다. 일정농도의 TMA를 등온에서 열분해시키며 분해시간에 따라 특정 IR band의 absorbance를 측정하였다. 실제로 상온에서 2.0 torr의 TMA를 spectroscopic cell에 유입시키고 470°C에서 15분간 열분해시키며 경시변화를 FTIR로 매분 관찰하였다. 이렇게 얻은 대표적인 spectra를 Fig. 7에 보였다. 설정된 분해온도는 TMA 분해를 가속시키면서 band intensity 변화를 충분히 감지할 수 있는 온도로 정하였다. 또 특정 IR band의 intensity는 Beer의 법칙에 따라 일정한 온도, 부피에서 압력(*P*)에 비례한다는 가정하에 이하

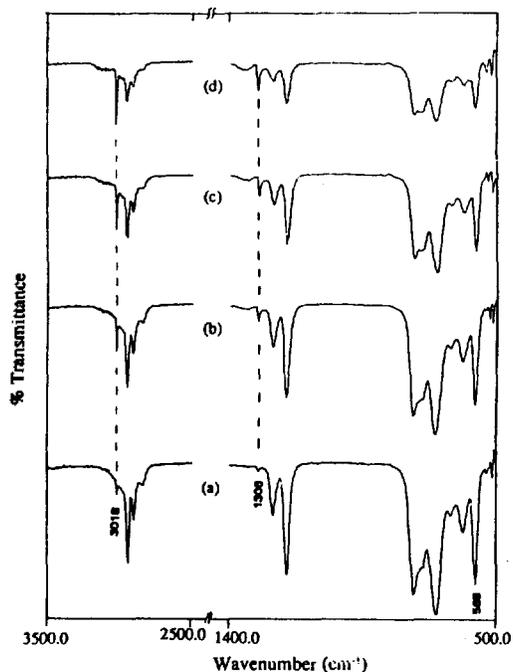


Fig. 7. FTIR spectra during thermolysis of TMA at 470°C as a function of time. Time.: (a) 25 sec. (b) 214 sec. (c) 533 sec. (d) 988 sec. Initial vapour pressure: 2.0 torr TMA.

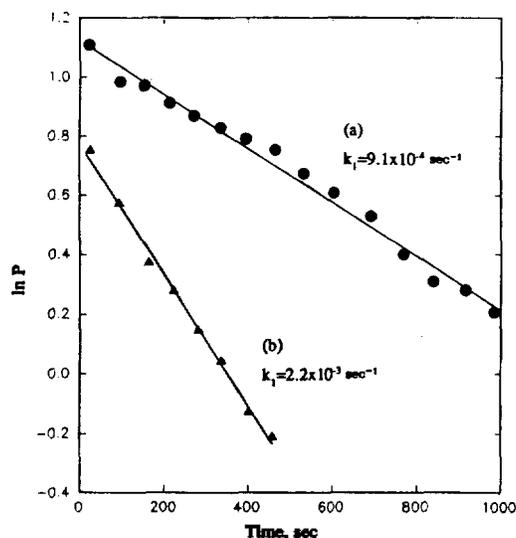


Fig. 8. Plots of $\ln P$ vs. time during thermolysis of 2.0 torr TMA. Temp.: (a) 470°C, (b) 500°C. Assumption: The decrease of IR band intensity (Al-C symmetric stretching: 568 cm^{-1}) with time is related to the change of TMA vapour pressure.

모든 계산에 수행하였다. Fig. 7로부터 시간 경과에 따라 TMA의 C-H와 Al-C band intensity는 점점 감소하고 CH₄ band intensity는 점점 증가함을 알 수 있다. 한편, TMA의 IR absorbance를 압력 term으로 표시하기 위하여 TMA양을 0.7~5.0 torr 범위로 변화시키면서 상온에서 FTIR spectrum을 측정하고 strong peak인 Al-C symmetric stretching인 568 cm^{-1} 을 기준으로 absorbance를 구하여 calibration하였다. 이렇게 도출한 압력 term과 반응 시간을 plot하여 Fig. 8(a)를 얻었다. 모든 data는 $\ln P$ 를 시간에 대해 도시할 때 가장 좋은 직선성을 보이므로 TMA 분해는 1차식으로 추정되었고, 그 기울기로부터 반응속도계수 $k_1 = 9.1 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ 을 구하였다. Fig. 8(b)는 2.0 torr TMA를 500°C에서 열분해시켜 얻은 결과로 $k_1 = 2.2 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ 이었다. 또한 5.0 torr TMA를 480°C와 500°C에서 분해시켜 얻은 반응속도계수는 각각 $6.9 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$, $1.2 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ 이었다. 그리고 온도와 반응속도와의 관계를 나타내는 Arrhenius 식, $k_1 = A \cdot \exp(-E_a/RT)$ 로부터 활성화에너지(E_a)를 구하였다. 초기압력이 2.0 torr

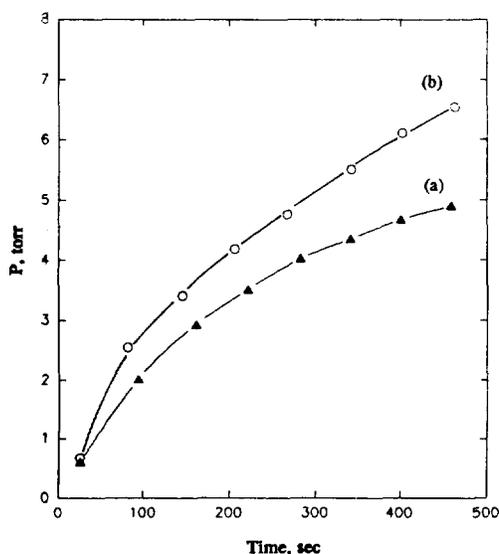


Fig. 9. Plots of P vs. time for the CH₄ production during thermolysis at 500°C. Initial pressure: (a) 2.0 torr TMA. (b) TMA + NH₃ = 0.7 torr. Assumption: The increase of IR band intensity (CH₄ asymmetric stretching: 3018 cm^{-1}) with time is related to the production of CH₄.

TMA일 때 $E_a=29.2$ kcal/mole이었고, 5.0 torr TMA일 때, $E_a=27.5$ kcal/mole로 계산되었다.

Fig. 9는 TMA와 TMA:NH₃ adduct의 열분해로 인한 CH₄ 생성량을 비교한 그림이다. Fig. 9(a)는 2.0 torr TMA를 Fig. 9(b)는 2.0 torr TMA에 NH₃를 첨가하여 adduct의 초기압력이 0.7 torr일 때 500°C에서 시간에 따라 FTIR을 측정한 결과이다. CH₄ peak 중 asymmetric stretching인 3018 cm⁻¹의 band intensity를 calibration curve에 의해 압력을 구한 후 이를 시간에 대해 도시하였다. Fig. 9로부터 TMA:NH₃ adduct가 TMA보다 더 많이 CH₄를 생성함을 볼 수 있다. 이는 NH₃가 TMA의 분해로 생긴 CH₃기에 수소를 공급하여 상대적으로 많이 생성됨을 뜻한다.

결 론

고온 분광실험이 가능한 spectroscopic cell을 제작하여 TMA, NH₃, TMA+NO 및 TMA+NH₃의 기상 열분해 반응을 1100°C까지 *in-situ* FTIR로 관찰하였다. TMA는 상온에서 주로 dimer로 존재하며, 가열하면 monomer로 전환됨을 확인하였다. TMA와 NH₃는 각각 500°C와 900°C에서 완전분해됨을 관찰하였다. TMA와 NH₃는 혼합하자마자 응축물(TMA:NH₃)을 형성하며 이러한 adduct는 500°C에서 완전분해되었다. 또한 TMA:NO adduct의 분해는 TMA:NH₃ adduct보다 상대적으로 높은 700°C였고 주생성물은 CH₄이었다. 한편 TMA의 열분해 반응은 1차식으로 추정되었으며, 분해시 주로 CH₄과 미량의 C₂H₆를 생성하였다. TMA:NH₃ adduct의 열분해로 인한 CH₄ 생성은 Al에 붙어있는 CH₃기와 NH₃의 수소와 직접 반응하여 더 촉진되었다.

본 연구는 1993년도 한국화학연구소의 기초연구비(SR 0093-48) 지원으로 수행하였으며 특히 분석실(IR)에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

- H. M. Manasevit, F. M. Erdmann, and W. I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1864 (1971).
- A. Tempel, W. Seifert, U. Walter, C. Nagel, and H. Neels, *Comm. Chem. Dept. Bulg. Acad. Sci.*, **11**, 370 (1978).
- S. Zembutsu and M. Kobayashi, *Thin Solid Films*, **129**, 289 (1985).
- A. Kobayashi, T. Asai, S. Kawai, and P. J. Chong, *MRS Symp. Proc.*, **158**, 91 (1990).
- S. S. Lee, S. M. Park, and P. J. Chong, *J. Mater. Chem.*, **3**(4), 347 (1993).
- H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 353 (1986).
- S. Kvisle and E. Rytter, *Spectrochim. Acta*, **40A** (10), 939 (1984).
- G. A. Atiya, A. S. Grady, D. K. Russell, and T. A. Claxton, *Spectrochim. Acta*, **47A**(3-4), 467 (1991).
- A. J. Barnes, A. M. Uller, and R. Gaufres (Eds.), *Matrix Isolation Spectroscopy*, Reidel, Dordrecht, 1981.
- F. H. Frayer and G. E. Ewing, *J. Chem. Phys.*, **48**, 781 (1968).
- C. H. Henrickson and D. P. Eyman, *Inorg. Chem.*, **6**, 1461 (1967).
- T. Tomita, C. E. Sjogren, P. Klæboe, G. N. Papatheodorou, and E. Rytter, *J. Raman Spectroscopy*, **14**, 415 (1983).
- A. Almenningen, S. Halvorsen, and A. Haaland, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 1937 (1971).
- J. Tanaka and S. R. Smith, *Inorg. Chem.*, **8**, 265 (1969).
- M. F. Lappert, J. B. Pedley, G. J. Sharp, and M. F. Guest, *J. Chem. Soc. Faraday II*, **72**, 539 (1976).
- R. J. O'Brien and G. A. Ozin, *J. Chem. Soc.*, **A**, 1136 (1971).
- A. P. Gray, A. B. Callear, and F. H. C. Edgecombe, *Can. J. Chem.*, **41**, 1502 (1963).
- T. Onishi and T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, **20**, 325 (1964).
- T. Ogawa, K. Hirota, and T. Miyazawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1105 (1965).
- A. Tripathi, D. Mazzaresse, and W. C. Conner, *J. Electron. Mater.*, **18**, 45 (1989).
- F. Watari, S. Shimizu, K. Aida, and E. Takayama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**(6), 1602 (1978).
- B. S. Sywe, J. R. Schlup, and J. H. Edgar, *Chem. Mater.*, **3**(4), 737 (1991).
- A. J. Conway and J. D. Smith, *J. of Org. Chem.*, **149**, 407 (1978).

완충막층의 도입 등이 시도되고 있다. 화합물 반도체 성장기술로는 Metal Organic Chemical Vapour Deposition¹, Molecular Beam Epitaxy², DC-biased Reaction Sputtering 방법³ 및 photon energy를 이용한 Laser Chemical Vapour Deposition(LCVD)^{4,5} 등에 의한 저온성장법도 최근 연구되고 있다.

한편 epi 증착 반응에 대한 이론적 해명은 아직 초기단계에 있으며, 최근 연구에서 gallium nitride (GaN) epi막을 성장시키는데 aluminum nitride (AlN) 완충막을 도입함으로써 고품위 단결정막을 얻는데 성공하고 있다⁶.

본 연구에서는 1000°C 전후에서 GaN epi막을 성장시키고 있는데, laser energy와 AlN 완충막 도입으로 저온 성장에 의한 고품질의 epi막 성장을 시도하였으며 이와 관련하여 반응물의 열분해 과정을 적외선 분광학적 방법으로 조사하였다. 종래에는 분광 측정 cell 전체를 외부에서 가열하였으므로 300°C 이하에서만 관찰 가능하였다. 그러나 본 실험에서는 cell내의 중앙에 설치된 가열기에 의해 열에너지를 공급함으로써, 최고 1100°C까지 비가역적인 열분해 과정을 FTIR에 의하여 *in-situ*로 관찰하였다. 열분해 반응계 유형은 TMA 및 NH₃의 단독분해 이외에 TMA와 NH₃ 및 TMA와 NO간의 혼합기체에 대하여 조사하였다. 한편 비슷한 방법으로 TMA 및 TMA : NH₃ adduct의 분해 반응도 시간의 함수로 조사하였다.

실 험

TMA는 Al source로 사용되었으며, 산소와 수분에 민감하게 반응하기 때문에 이를 방지하고자 고진공 밀폐가능한 IR spectroscopic cell을 자체 제작하여 사용하였다. 사용한 cell의 흐름도를 Fig. 1에 나타냈으며, gas handling system과 spectroscopic cell 두 부분으로 구성되었고 cajon precision pipe fitting으로 연결하였다. Spectroscopic cell은 stainless-steel제 hexagonal-port chamber로서 IR beam에 투명한 2개의 NaCl window를 수직 평행되게 달았다. 또 Ta heater(면적 1.25 cm²)를 cell 중앙에 위치시키고, 여기에 통전시킬 수 있는 Cu-electrode와 thermocouple이 달린 port를 부착시키고 그 반대편에는 gas inlet과 outlet이 달린 port를 연결시켰다.

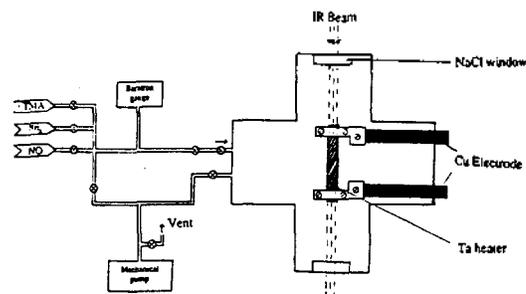


Fig. 1. Experimental scheme for *in-situ* FTIR spectroscopy (Top-view).

내부를 관찰할 수 있는 quartz window 2개를 상하로 부착시켰다. Cu-electrode의 전원 공급은 Variac 및 step-down transformer(10:1)를 연결하여 50°C/min의 승온속도로 조절하였으며, K-type alumel-chromel thermocouple이 부착된 가열기 온도는 temperature reading device(한영전자, Series HY-80S)으로 측정했다. 이렇게 제작된 분광 cell은 부피가 470 cm³로서, 반응기체를 주입시켜 가열기 온도를 최고 1100°C까지 올리면서 FTIR spectra를 *in-situ*로 관찰할 수 있는 장점이 있었다. 반응가스의 주입 유량은 micro-metering valve로 조절하였고, 기체 압력을 Baratron gauge로 측정하였다. TMA는 순도가 99.999%로 STREAM CHEMICALS사 제품을 사용하였다. Ammonia(superconductor-용)와 NO gas(99.95%)는 MATHESON계 고순도 제품을 사용하였다.

TMA와 NH₃와의 기상반응은 상온에서 1100°C까지 heater 온도를 올리면서 spectral change를 100°C 간격으로 관찰하였다. 각 반응기체를 초기압력이 10 torr 미만이 되도록 주입하였고, 운반기체는 사용하지 않았다. 사용된 FTIR spectrometer은 DIGILAB, Model FTS-20/80이었고, 측정가능한 분광영역은 500~4000 cm⁻¹ 범위였다. 먼저 spectroscopic cell 내부에 흡착된 잔류수분을 완전히 제거하고자 turbomolecular pump로 5시간 동안 degassing시켜 최종 압력이 10⁻⁷ torr 정도까지 떨어지게 전처리하였다. 그 후 cell을 FTIR sample compartment에 옮겨놓고 각 온도에서 background spectra를 얻은 후, 반응기체를 적당량 주입하여 열분해한 FTIR spectra를 얻었다. 반응 종료시 cell cleaning은 압력이 10⁻³ torr 정도될 때까지 mechanical pump로 배기시켰다.

결과 및 고찰

TMA decomposition. TMA를 상온에서 spectroscopic cell에 초기압 2.3 torr될 때까지 주입하고 25°C에서 1000°C까지 온도를 올리면서 100°C 간격으로 FTIR spectra를 관찰하여 대표적인 결과를 Fig. 2에 보였다. 상온에서 관찰된 IR 흡수띠들에 대한 vibrational mode는 문헌값을 비교하여 Table 1에 수록하였다⁷⁻¹⁰. Fig. 2(a)의 IR band 중 2939와 2907 cm⁻¹의 peak는 각각 Al에 결합되어 있는 CH₃기의 asymmetric과 symmetric stretching vibration에 기인하며, 2854 cm⁻¹의 shoulder band는 CH₃기의 asymmetric deformation의 overtone으로 간주된다. 1254와 1209 cm⁻¹ band는 CH₃기의 symmetric deformation에 의한 것이고, 774 cm⁻¹(s), 651 cm⁻¹(sh), 609 cm⁻¹(m) 및 585 cm⁻¹(s)는 CH₃기의 rocking vibration에 기인한 것으로 해석된다. 한편 TMA 고유의 특성 band는 703과 568 cm⁻¹에서 매우 강하게

보였는데 이는 Al-C symmetric stretching vibration에 의한 것으로 간주된다. 또한 3018과 1306 cm⁻¹ bands는 CH₄의 독특한 진동으로서 각각 asymmetric stretching과 asymmetric deformation에 기인한 것이다¹⁰. 그 확인을 위하여 순수한 CH₄ gas만을 spectroscopic cell에 주입하여 얻은 FTIR spectra 결과와 대조하였다. 이로부터 TMA는 상온에서 분해하여 CH₄를 생성함을 알 수 있었다.

TMA는 상온에서도 CH₃기를 bridge로 하여 dimer 상태로 존재하며, 온도를 상승시키면 거의 모두 monomer로 바뀐다고 알려져 있다¹¹. Al은 electron deficient하므로 Al₂Cl₆ 구조¹²처럼 dimeric TMA, 즉 Al₂(CH₃)₆ 형태로 존재하는데 그 구조¹³를 Fig. 3에 보였다. 그림에서 보듯이 Al-C_{bridge}가 Al-C_{terminal}의 결합길이보다 크므로 가열하면 Al-C_{bridge} bond는 쉽게 깨져 monomeric TMA로 전환된다. 한편 monomeric TMA는 열역학적으로 불안정하기 때문에 극히 제한된 보고가 있는데 gas phase diffraction¹³,

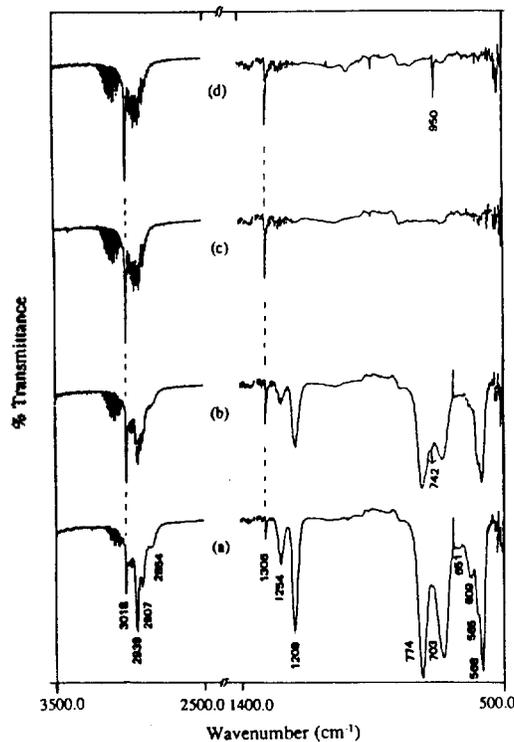


Fig. 2. FTIR spectra of TMA during thermolysis. Temp.: (a) 25°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 800°C. Initial vapour pressure: 2.3 torr TMA.

Table 1. Assignments of IR vibrational frequencies for NH₃, TMA and TMA:NH₃ (All vapours at 25°C)

IR Absorption bands observed, cm ⁻¹			Assignments ^{7-10,20,22}
NH ₃	TMA	TMA:NH ₃	
3334 w			NH ₃ sym str
	2939 vs	2924 w	CH ₃ asym str
	2907 m		CH ₃ sym str
	2854 sh	2825 sh	Overtone (2×CH ₃)
1628 w			NH ₃ asym def
	1254 m (b)		CH ₃ sym def
	1209 vs (t)		CH ₃ sym def
		1198 s	CH ₃ sym def
968 m			NH ₃ sym def
931 m			NH ₃ sym def
	774 vs (b)	735 s	CH ₃ rocking
	703 vs (t)		AlC ₃ sym str
		694 w	AlC ₃ sym str
	651 sh (t)		CH ₃ rocking
	609 m (t)		CH ₃ rocking
	585 s (t)		CH ₃ rocking
	568 vs (t)		AlC ₃ sym str

Abbreviation: asym = asymmetric, sym = symmetric, str = stretching, def = deformation, b = bridge, t = terminal, vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, sh = shoulder.

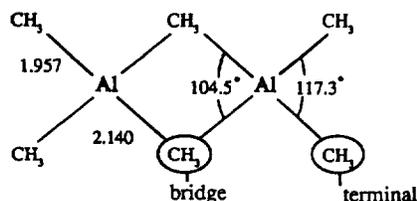


Fig. 3. Bond length (Å) and angles (degree) of dimeric TMA structure¹³.

mass spectroscopy¹⁴, photoelectron spectroscopy¹⁵ 또는 gas phase Raman spectroscopy¹⁶ 등의 방법으로 연구되어져 있다. 종래의 연구에서는 monomeric TMA의 spectral vibration은 D_{3h} symmetry로 밝혀져 있다¹⁶. 한편 dimeric TMA에 관한 IR과 Raman spectra는 방대한 연구자료가 있으나^{17,18}, AlC_3 skeletal stretching과 methyl rocking mode가 서로 중첩되어 복잡하기 때문에 assignment하기가 어렵다. Ogawa 등¹⁹은 vibrational mode analysis에 의하여 C_{2h} symmetry로 dimeric TMA의 vibrational band들을 설명하고 있다. 이를 참조로 1254 cm^{-1} band는 bridge methyl기의 symmetric deformation에 의한 것이고 1209 cm^{-1} band는 terminal methyl기의 그것에 의한 것으로 해석되며, 이외의 진동 peak에 대해서는 Table 1에 bridge와 terminal을 각각 b와 t로 표시하였다.

Table 2에 Kvisle 등⁷에 의한 dimeric TMA와 monomeric TMA의 IR 흡수띠와 그 assignment를 나타내었다. Fig. 2(a)의 IR band들은 거의 모두 dimeric peak와 일치하고 있는데 이로부터 TMA는 상온에서 dimer로 존재함을 확인할 수 있었다. Fig. 2(b)에서는 742 cm^{-1} 의 새로운 band가 관찰되는데 이는 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 범위의 온도에서도 관찰되었다. TMA가 온도상승시 monomer로 분해됨을 시사하는 것으로 monomeric TMA의 CH_3 기의 bending에 해당된다. 한편 500°C 에서 얻은 Fig. 2(c) spectra로부터 C-H와 Al-C band들은 거의 소멸되는 반면 3018 과 1306 cm^{-1} 의 날카로운 CH_4 band들은 증가함을 알 수 있었다. CH_4 의 vibrational-rotational structure가 보이며 $3000\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ 의 C-H stretching vibration은 복잡하게 나타나는데 이는 TMA의 분해로 CH_4 뿐만 아니라 C_2H_6 등도 생기기 때문이다. 한편 온도를 800°C 로 상승시키면 950 cm^{-1} 에서 새로운

Table 2. Assignments of IR vibrational frequencies for dimeric and monomeric TMA⁷

Dimeric TMA C_{2h} symmetry vapour, 298 K	Monomeric TMA D_{3h} symmetry vapour, 40 K	Assignment ⁷
—	2971 s	CH_3 asym str
2944 s	2948 s	CH_3 asym str
2904 m	2905 m	CH_3 sym str
2845 w	2830 w	Overtone ($2\times CH_3$)
1430 vw	1430 vw	CH_3 asym def
1255 m (b)	—	CH_3 sym def
1208 s (t)	1196 s	CH_3 sym def
774 s (b)	742 s	CH_3 rocking
650 vw (t)	643 w	CH_3 rocking
609 m (t)	—	CH_3 rocking
—	689 s	AlC_3 asym str
700 vs (t)	—	AlC_3 sym str
567 s (t)	—	AlC_3 sym str
480 m (b)	—	AlC_3 sym str
368 s (b)	—	AlC_3 sym str

Abbreviation: asym=asymmetric, sym=symmetric, str=stretching, def=deformation, b=bridge, t=terminal, vs=very strong, s=strong, m=medium, w=weak, sh=shoulder.

band가 생기기 시작하는데 이는 C_2H_4 의 고유 진동수로 asymmetric deformation에 해당된다. 같은 방법으로 상온에서 C_2H_6 의 FTIR을 측정하였을 때 $2994(m)$, $2954(s)$, $1486(s)$ 및 $820\text{ cm}^{-1}(s)$ 에서 흡수 band가 보이다가 600°C 이상으로 온도를 상승시키면 950 cm^{-1} band가 생기는데 이것으로 C_2H_6 이 고온에서 elimination 반응이 일어나 C_2H_4 이 됨을 확인할 수 있었다.

NH_3 decomposition. 상온에서 3.0 torr NH_3 을 spectroscopic cell에 넣고 100°C 간격으로 측정된 FTIR 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 25°C 의 spectra에서 3334 cm^{-1} 의 weak band는 NH_3 symmetric stretching이고 1628 cm^{-1} 의 weak band는 NH_3 asymmetric deformation, 968 과 931 cm^{-1} 의 medium band는 NH_3 symmetric deformation으로 assign되었다²⁰. NH_3 의 vibrational-rotational로 인한 fine structure가 비교적 잘 보였다. 이런 N-H band intensity는 800°C 까지 점점 작아지다가 900°C 에서 급격히 사라졌다. 따라서 NH_3 은 900°C 근처에서 완전 분해되고 있는 것을 확인하였다.

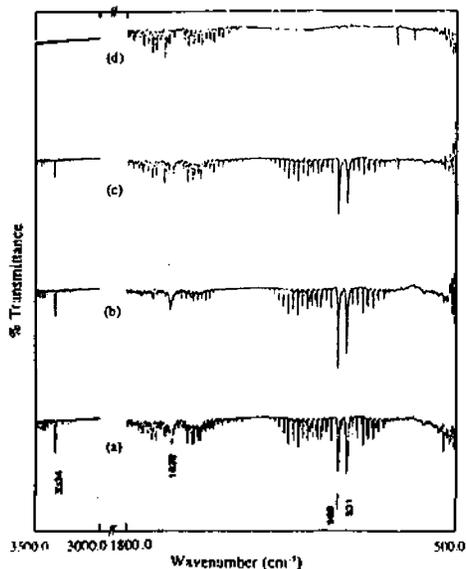


Fig. 4. FTIR spectra of NH₃ during thermolysis. Temp.: (a) 25°C, (b) 400°C, (c) 800°C, (d) 900°C. Initial vapour pressure: 3.0 torr NH₃.

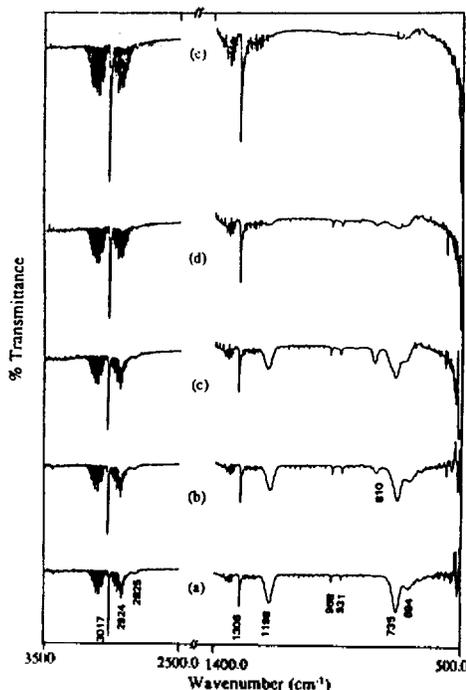


Fig. 5. FTIR spectra of TMA+NH₃ in excess of NH₃ during thermolysis. Temp.: (a) 25°C, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 800°C. Total vapour pressure (TMA + NH₃): 1.0 torr.

2분자 혼합기체 반응. TMA와 NH₃간의 2분자 기상열분해 반응을 상술한 *in-situ* FTIR법으로 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 두 기체반응물은 혼합되자마자 응축물이 생겨 압력이 떨어지기 때문에, 우선 spectroscopic cell에 TMA를 주입한 후 전체압력이 최소가 될 때까지 NH₃ gas를 주입하였다. Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이 순수한 TMA의 고유한 진동 band들은 전혀 없었다. 관찰된 band들은 문헌치와 비교하여 Table 1에 assignment하였다. Ogawa¹⁹에 의하면 TMA(Lewis acid로 작용)와 NH₃(Lewis base로 작용)는 Lewis acid-base reaction에 의하여 TMA : NH₃ adduct를 형성하며, 이 adduct는 열분해되어 주로 CH₄를 발생하며, 낮은 온도(350 K)에서 dimethylaluminum-amide trimer, ((CH₃)₂AlNH₂)₃로 됨을 X-ray crystallography에 의해 보고된 바 있다.

상온에서 (TMA + NH₃)의 spectra와 TMA만의 spectra(Fig. 2(a))를 비교하면 상당한 차이가 있었다. 첫째, 2800~3100 cm⁻¹ 범위의 C-H stretching vibration 모양이 달라졌다. TMA만은 3개의 뚜렷한 band로 나타나나, TMA : NH₃ adduct의 C-H stretching vibration는 3017 cm⁻¹에서 CH₄의 fine struc-

ture와 겹쳐서 매우 복잡하게 나타났다. 또 shoulder로 보이던 2854 cm⁻¹의 CH₃기 overtone은 2825 cm⁻¹로 shift되었다. 둘째, TMA의 1254 cm⁻¹(bridge CH₃)와 1209 cm⁻¹(terminal CH₃) band는 1198 cm⁻¹로 shift된 strong singlet으로 나타났다. 이는 dimeric TMA가 NH₃와 반응하여 TMA : NH₃ adduct를 형성하면 monomer와 같은 거동을 보이게 되기 때문으로 해석된다. Kvisle 등⁷은 matrix isolation 방법으로 반응성이 높은 monomeric TMA를 안정화시켜 IR data를 얻었는데, 그 결과를 Table 2에 인용하였다. 1196 cm⁻¹의 CH₃ symmetric deformation 값과 비교하여 TMA : NH₃ adduct 형성시 TMA가 monomer로 반응함을 확인할 수 있었다. 셋째, 774 cm⁻¹의 bridge CH₃ rocking은 735 cm⁻¹로 크게 shift되어 나타나며, 651, 609, 585 cm⁻¹의 terminal CH₃ rocking은 사라졌다. 넷째, 703, 568 cm⁻¹에서 매우 강하게 나타나던 AlC₃ symmetric stretching은 694 cm⁻¹으로 shift되어 medium singlet으