

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. November 2017 (16.11.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/194269 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C22B 3/00 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/059102

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. April 2017 (18.04.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
16169646.3 13. Mai 2016 (13.05.2016) EP

(71) Anmelder: HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH &
CO. KG [DE/DE]; Heraeusstraße 12-14, 63450 Hanau
(DE).

(72) Erfinder: THIEL, Vasco; Wasserloser Straße 34, 63755
Alzenau (DE). STEMMLER, Marco; Auf der Höhe 21,
63776 Mömbris (DE). VON EIFF, Hermann; Friedberger
Straße 1a, 63453 Neuberg (DE). KRAUSHAAR, Chris-
tian; Leipziger Straße 23, 63517 Rodenbach (DE). RÖ-
DER, Jan; Theodor-Heuss-Straße 12, 63579 Freigericht
(DE). RÖHLICH, Christoph; Doormer Straße 45c, 63456
Hanau (DE).

(74) Anwalt: HERAEUS IP; Heraeus Holding GmbH,
Heraeusstraße 12 - 14, 63450 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): 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, JP, KE, KG, KH, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PARTICULATE RUTHENIUM

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PARTIKULÄREM RUTHENIUM

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing particulate ruthenium having a purity of ≥ 99.99 wt.% and a specific surface area of 0.2 to 0.5 m²/g, comprising the following steps: (1) providing a hydrochloric acid solution produced by absorbing RuO₄ in hydrochloric acid and having a concentration of ruthenium present as a dissolved ruthenium species in the region of 15 to 22 wt.%; (2) providing an aqueous solution with a concentration of ammonium chloride in the region of 200 to 600 g/Litre; (3) forming a reaction mixture by adding the hydrochloric acid solution provided in step (1) to the aqueous solution provided in step (2) in a mole ratio of 1 mole ruthenium : 3 to 6 mole ammonium chloride at a temperature of 55 to 90°C within 0.2 to 5 hours and with the adjustment and maintenance of a pH value in the region of -0.6 to 0; (4) separating a solid material formed during step (3) from the hydrochloric acid reaction mixture; and (5) calcinating the solid material separated in step (4) at an object temperature in the region of 350 to 1000°C.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung partikulären Rutheniums mit einer Reinheit von ≥ 99.99 Gew.-% und einer spezifischen Oberfläche von 0,2 bis 0,5 m²/g, umfassend die Schritte: (1) Bereitstellen einer durch Aufnehmen von RuO₄ in Salzsäure hergestellten salzsauren Lösung mit einem Gehalt von als gelöste Rutheniumspezies vorliegendem Ruthenium im Bereich von 15 bis 22 Gew.-%, (2) Bereitstellen einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt von Ammoniumchlorid im Bereich von 200 bis 600 g/Liter, (3) Bilden einer Reaktionsmischung durch Zudosieren der in Schritt (1) bereitgestellten salzsauren Lösung zur in Schritt (2) bereitgestellten wässrigen Lösung in einem Mol-Verhältnis von 1 Mol Ruthenium : 3 bis 6 Mol Ammoniumchlorid bei einer Temperatur von 55 bis 90 °C innerhalb von 0,2 bis 5 Stunden und unter Einstellung und Einhaltung eines pH-Wertes im Bereich von -0,6 bis 0, (4) Abtrennen von während Schritt (3) gebildetem Feststoff aus der salzsauren Reaktionsmischung, und (5) Kalzinieren des in Schritt (4) abgetrennten Feststoffs bei einer Objekttemperatur im Bereich von 350 bis 1000 °C.



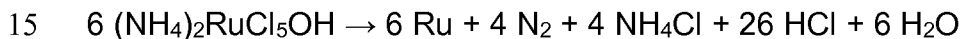
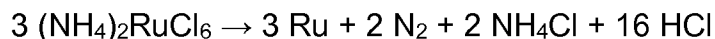
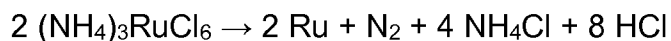
WO 2017/194269 A1

Verfahren zur Herstellung von partikulärem Ruthenium

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von partikulärem Ruthenium.

Die Herstellung von Ruthenium durch Kalzinieren von Ammoniumchlororuthenat-Verbindungen ist bekannt, beispielsweise aus EP 2 090 669 A2, EP 2 096 084 A1, EP 2 236 633 A1 und DE 42 06 156 C1. Beispiele für Reaktionsgleichungen, die den

10 Prozess der Rutheniumbildung beschreiben können, sind:



Die Anmelderin hat festgestellt, dass partikuläres Ruthenium mit einer Reinheit von $\geq 99,99$ Gew.-% und einer spezifischen Oberfläche von 0,2 bis 0,5 m²/g besonders geeignet ist zur Herstellung von Ruthenium-Targets, insbesondere nach dem

20 Sparkplasmasintering-Verfahren. Die Anmelderin hat ferner ein Verfahren gefunden mittels dessen derartiges partikuläres Ruthenium hergestellt werden kann.

Die Erfindung betrifft daher sowohl partikuläres Ruthenium mit einer Reinheit von $\geq 99,99$ Gew.-% und einer spezifischen Oberfläche von 0,2 bis 0,5 m²/g, bevorzugt

25 0,22 bis 0,35 m²/g, als auch ein Verfahren zur Herstellung solchen partikulären Rutheniums. Das Verfahren umfasst die Schritte:

- (1) Bereitstellen einer durch Aufnehmen von RuO₄ in Salzsäure hergestellten salzsauren Lösung mit einem Gehalt von als gelöste Rutheniumspezies
- 30 vorliegendem Ruthenium im Bereich von 15 bis 22 Gew.-%,

- (2) Bereitstellen einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt von Ammoniumchlorid im Bereich von 200 bis 600 g/Liter, bevorzugt 200 bis 500 g/Liter, insbesondere 200 bis 400 g/Liter,
- 5 (3) Bilden einer Reaktionsmischung durch Zudosieren der in Schritt (1) bereitgestellten salzsauren Lösung zur in Schritt (2) bereitgestellten wässrigen Lösung in einem Mol-Verhältnis von 1 Mol Ruthenium : 3 bis 6 Mol Ammoniumchlorid, bevorzugt von 1 Mol Ruthenium : 4,5 bis 6 Mol Ammoniumchlorid, bei einer Temperatur von 55 bis 90 °C, bevorzugt 65 bis 85 °C, 10 innerhalb von 0,2 bis 5 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden, insbesondere 1 bis 3 Stunden, und unter Einstellung und Einhaltung eines pH-Wertes im Bereich von -0,6 bis 0,
- (4) Abtrennen von während Schritt (3) gebildetem Feststoff aus der salzsauren 15 Reaktionsmischung, und
- (5) Kalzinieren des in Schritt (4) abgetrennten Feststoffs bei einer Objekttemperatur im Bereich von 350 bis 1000 °C, bevorzugt 450 bis 900 °C.
- 20 Hierin wird der Ausdruck „Spezifische Oberfläche“ verwendet. Die spezifische Oberfläche in m^2/g kann mittels BET-Messung gemäß DIN ISO 9277 : 2014-01 (gemäß Kapitel 6.3.1, statisch-volumetrisches Messverfahren, verwendetes Gas: Stickstoff) bestimmt werden.
- 25 In Schritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine durch Aufnehmen von RuO_4 in Salzsäure hergestellte salzsaure Lösung mit einem Gehalt von als gelöste Rutheniumspezies vorliegendem Ruthenium im Bereich von 15 bis 22 Gew.-% bereitgestellt. Beispiele für in diesem Zusammenhang zu nennende gelöste Rutheniumspezies sind insbesondere Rutheniumchlorid und 30 Hexachlororutheniumsäure. Die Vorgehensweise des Aufnehmens von RuO_4 in Salzsäure ist dem Fachmann beispielsweise aus EP 2 090 669 A2, EP 2 096 084 A1

und EP 2 236 633 A1 bekannt. Zweckmäßigerweise wird 5- bis 12-molare Salzsäure zur Aufnahme des RuO_4 verwendet.

Die in Schritt (1) bereitgestellte salzsaure Lösung kann einen pH-Wert beispielsweise
5 im Bereich von -0,9 bis -0,7 haben.

In Schritt (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine wässrige Lösung mit einem Gehalt von Ammoniumchlorid im Bereich von 200 bis 600 g/Liter, bevorzugt 200 bis 500 g/Liter, insbesondere 200 bis 400 g/Liter bereitgestellt. Insbesondere handelt es sich
10 dabei um eine wässrige Lösung von Ammoniumchlorid, speziell eine Lösung von Ammoniumchlorid in Wasser ohne Zusatz oder Anwesenheit weiterer Substanzen in der wässrigen Lösung. Die Herstellung einer solchen wässrigen Lösung birgt für den Fachmann keinerlei Schwierigkeiten, so dass sich eine weitere Erläuterung erübrigt.

15 In Schritt (3) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Reaktionsmischung gebildet, indem die in Schritt (1) bereitgestellte salzsaure Lösung zur in Schritt (2) bereitgestellten wässrigen Lösung in einem Mol-Verhältnis von 1 Mol Ruthenium : 3 bis 6 Mol Ammoniumchlorid, bevorzugt von 1 Mol Ruthenium : 4,5 bis 6 Mol Ammoniumchlorid, bei einer Temperatur von 55 bis 90 °C, bevorzugt 65 bis 85 °C,
20 innerhalb von 0,2 bis 5 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden, insbesondere 1 bis 3 Stunden, und unter Einstellung und Einhaltung eines pH-Wertes der Reaktionsmischung im Bereich von -0,6 bis 0 zudosiert wird.

Die in den Schritten (1) und (2) bereitgestellten Lösungen werden in Schritt (3) zu einer
25 Reaktionsmischung vereinigt, indem die in Schritt (1) bereitgestellte Lösung zur in Schritt (2) bereitgestellten Lösung zudosiert wird und nicht etwa umgekehrt. Während des Zudosierens wird zweckmäßigerweise gerührt.

Das Zudosieren erfolgt in einem Mol-Verhältnis von 1 Mol Ruthenium : 3 bis 6 Mol
30 Ammoniumchlorid, bevorzugt von 1 Mol Ruthenium : 4,5 bis 6 Mol Ammoniumchlorid, d.h. die in den Schritten (1) und (2) bereitgestellten Lösungen werden im Verhältnis

1 Mol Ruthenium : 3 bis 6 Mol Ammoniumchlorid, bevorzugt im Verhältnis 1 Mol Ruthenium : 4,5 bis 6 Mol Ammoniumchlorid zur Reaktionsmischung vereinigt.

5 Während Schritt (3) wird die Temperatur im Bereich von 55 bis 90 °C, bevorzugt 65 bis 85 °C eingestellt und gehalten. Mit anderen Worten, die Temperatur der Reaktionsmischung wird von Beginn bis Ende des Zudosierens der in Schritt (1) bereitgestellten Lösung zur in Schritt (2) bereitgestellten Lösung im Bereich von 55 bis 90 °C, bevorzugt 65 bis 85 °C eingestellt und gehalten.

10 Während Schritt (3) wird ein pH-Wert der Reaktionsmischung im Bereich von -0,6 bis 0 eingestellt und gehalten. Bei Beginn des Zudosierens liegt der pH-Wert der entstehenden Reaktionsmischung üblicherweise oberhalb von 0 und fällt dann schnell mit fortschreitendem Zudosieren der in Schritt (1) bereitgestellten salzsauren Lösung. Der pH-Wert kann aber auch mittels Salzsäure von Anbeginn des Zudosierens auf
15 einen pH-Wert im Bereich von -0,6 bis 0 eingestellt sein. Während des Zudosierens kann die Einstellung und Einhaltung des pH-Wertes im Bereich von -0,6 bis 0 durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Salzsäure geeigneter Konzentration unterstützt werden.

20 Das Zudosieren in Schritt (3) geschieht innerhalb von 0,2 bis 5 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden, insbesondere 1 bis 3 Stunden.

Während Schritt (3) kommt es zur Ausfällung eines Feststoffs aus der salzsauren Reaktionsmischung.

25

Es kann zweckmäßig sein, die nach Beendigung des Zudosierens entstandene Reaktionsmischung anschließend noch nachzurühren, beispielsweise für einen Zeitraum von 30 bis 60 Minuten.

30 In Schritt (4) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der in Schritt (3) gebildete Feststoff aus der salzsauren Reaktionsmischung abgetrennt. Dabei können übliche dem Fachmann bekannte Fest-Flüssig-Trennverfahren eingesetzt werden,

beispielsweise Dekantieren, Abhebern, Abfiltrieren oder geeignete Kombinationen solcher Trennverfahren.

In Schritt (5) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der in Schritt (4) abgetrennte Feststoff bei einer Objekttemperatur (Temperatur des zu kalzinierenden Materials) von 350 bis 1000 °C, insbesondere 450 bis 900 °C kalziniert, beispielsweise für eine Zeitdauer von mindestens 1,5 Stunden, insbesondere 1,5 bis 7 Stunden.

Das Kalzinieren kann an der Luft, unter Inertgasatmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff und/oder Argon, oder in reduzierender Atmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff/Wasserstoff im Volumenverhältnis 90 : 10 bis 95 : 5 erfolgen.

Zweckmäßigerweise werden die gasförmigen Zersetzungsprodukte des Kalzinierungsprozesses mittels eines Gasstromes (Strom aus besagter Luft, Inertgas oder reduzierendem Gasgemisch) aus dem Kalzinierungssofen abgeführt.

Das metallische Ruthenium bleibt zurück in partikulärer Form mit einer spezifischen Oberfläche von 0,2 bis 0,5 m²/g, bevorzugt 0,22 bis 0,35 m²/g.

Die Reinheit des erhaltenen Rutheniums kann $\geq 99,99$ Gew.-% betragen; insbesondere ist dies üblicherweise der Fall, wenn die Kalzinierung unter Ausschluss von Luftzutritt, d.h. unter Inertgasatmosphäre oder in reduzierender Atmosphäre erfolgt ist.

Insbesondere falls das Kalzinieren gemäß Schritt (5) an der Luft stattgefunden hat, d.h. unter Zutritt von Luftsauerstoff, aber auch anderenfalls kann es zweckmäßig sein, einen Schritt (6) in Form einer üblichen dem Fachmann bekannten Reduktionsbehandlung des erhaltenen partikulären Rutheniums durchzuführen. Beispielsweise kann der Reinheitsgrad damit auf $\geq 99,99$ Gew.-% gebracht werden. Geeignet als Reduktionsbehandlung ist beispielsweise eine Behandlung mit Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen im Bereich von beispielsweise 120 bis 900 °C. Der optionale Schritt (6) hat üblicherweise keinen Einfluss auf die spezifische Oberfläche des nach Abschluss von Schritt (5) erhaltenen partikulären Rutheniums.

Der mittlere Partikeldurchmesser d50 des nach Abschluss von Schritt (5) oder (6) erhaltenen partikulären Rutheniums, genauer gesagt, der mittlere Partikeldurchmesser d50 der Primärteilchen des partikulären Rutheniums, kann im Bereich von
5 beispielsweise 5 bis 50 µm liegen. Der d50-Wert kann mittels Laserdiffraktometrie, beispielsweise mit einem Lasergranulometer (z.B. CILAS 920 der Firma Quantachrome, Odelzhausen, Deutschland) bestimmt werden.

Beispiele

10

Das die Schritte (1) bis (5) umfassende erfindungsgemäße Verfahren wurde im Labor mehrfach unter Variation verschiedener Parameter durchgeführt. Außerdem wurden Vergleichsversuche außerhalb des erfindungsgemäßen Rahmens durchgeführt.

15 Ausgehend von dem gemäß Beispiel 1 der EP 2 236 633 A1 hergestellten Material wurde Schritt (1) des Verfahrens gemäß dem in den Abschnitten [18] – [27] der EP 2 096 084 A1 offenbarten Beispiel durchgeführt. Variiert wurde der Rutheniumgehalt.

20 In Schritt (2) wurden wässrige Ammoniumchlorid-Lösungen verschiedener Konzentration hergestellt.

In Schritt (3) wurde jeweils mit einem 1 : 5,4-Molverhältnis von Ruthenium : Ammoniumchlorid gearbeitet bei einer Ansatzgröße von 150 bis 400 mL. Variiert
25 wurden pH-Wert und Temperatur der Reaktionsmischung sowie Zugabedauer der in Schritt (1) bereitgestellten Lösung.

In Schritt (5) wurde 2 Stunden bei 800° C Objekttemperatur unter Stickstoffstrom kalziniert.

30

Erhalten wurde jeweils partikuläres Ruthenium mit einer Reinheit von $\geq 99,99$ Gew.-% und einem mittleren Partikeldurchmesser d50 im Bereich von 15 bis 45 µm.

Nachfolgende Tabelle zeigt die in den verschiedenen Beispielen (1-18 erfindungsgemäß, 19-21 Vergleich) angewendeten Parameter sowie die für das jeweils erhaltene partikuläre Ruthenium mit der vorerwähnten Methode ermittelte spezifische Oberfläche.

5

Beispiel	Ru-Gehalt (Gew.-%)	NH ₄ Cl-Gehalt (g/L)	pH	T (°C)	Zugabedauer (h)	BET (m ² /g)
1	15	200	-0,6	55	0,2	0,41
2	22	600	0	55	3	0,27
3	15	200	-0,6	90	3	0,27
4	15	600	-0,6	90	0,2	0,40
5	22	200	0	55	0,2	0,44
6	22	200	-0,6	55	3	0,43
7	22	600	-0,6	55	0,2	0,33
8	15	200	0	55	3	0,30
9	15	200	0	90	0,2	0,32
10	22	600	0	90	0,2	0,43
11	22	200	-0,6	90	0,2	0,43
12	15	600	-0,6	55	3	0,23
13	18,5	400	-0,2	72,5	1,6	0,33
14	15	600	0	55	0,2	0,23
15	22	200	0	90	3	0,27
16	22	600	-0,6	90	3	0,44
17	18,5	400	-0,2	72,5	1,6	0,28
18	15	600	0	90	3	0,28
19 (Vgl.)	25	190	-0,6	50	0,2	0,61
20 (Vgl.)	12	180	0	90	3	0,18
21 (Vgl.)	15	600	0,3	55	4	0,16

Patentansprüche

5 1. Verfahren zur Herstellung partikulären Rutheniums mit einer Reinheit von $\geq 99,99$ Gew.-% und einer spezifischen Oberfläche von 0,2 bis 0,5 m²/g, umfassend die Schritte:

(1) Bereitstellen einer durch Aufnehmen von RuO₄ in Salzsäure hergestellten
10 salzsauren Lösung mit einem Gehalt von als gelöste Rutheniumspezies vorliegendem Ruthenium im Bereich von 15 bis 22 Gew.-%,

(2) Bereitstellen einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt von Ammoniumchlorid im Bereich von 200 bis 600 g/Liter,

15 (3) Bilden einer Reaktionsmischung durch Zudosieren der in Schritt (1) bereitgestellten salzsauren Lösung zur in Schritt (2) bereitgestellten wässrigen Lösung in einem Mol-Verhältnis von 1 Mol Ruthenium : 3 bis 6 Mol Ammoniumchlorid bei einer Temperatur von 55 bis 90 °C innerhalb von 0,2 bis 5 Stunden und unter Einstellung und Einhaltung
20 eines pH-Wertes im Bereich von -0,6 bis 0,

(4) Abtrennen von während Schritt (3) gebildetem Feststoff aus der salzsauren Reaktionsmischung, und

25 (5) Kalzinieren des in Schritt (4) abgetrennten Feststoffs bei einer Objekttemperatur im Bereich von 350 bis 1000 °C.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die in Schritt (1) bereitgestellte salzsaure Lösung einen pH-Wert im Bereich von -0,9 bis -0,7 hat.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei der in Schritt (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitgestellten wässrigen Lösung um eine wässrige Lösung von Ammoniumchlorid handelt.
- 5 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Temperatur in Schritt (3) 65 bis 85 °C beträgt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zudosierdauer in Schritt (3) 1 bis 5 Stunden beträgt.
- 10 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Mol-Verhältnis 1 Mol Ruthenium : 4,5 bis 6 Mol Ammoniumchlorid beträgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Kalzinieren
15 bei einer Objekttemperatur von 450 bis 900 °C erfolgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zeitdauer des Kalzinierens 1,5 bis 7 Stunden beträgt.
- 20 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Kalzinieren an der Luft, unter Inertgasatmosphäre oder in reduzierender Atmosphäre stattfindet.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend einen Schritt (6), in dem das erhaltene partikuläre Ruthenium einer Reduktionsbehandlung
25 unterworfen wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Reduktionsbehandlung in einer Behandlung mit Wasserstoff bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 900 °C besteht.
- 30 12. Partikuläres Ruthenium mit einer Reinheit von $\geq 99,99$ Gew.-% und einer spezifischen Oberfläche von 0,2 bis 0,5 m²/g.

13. Partikuläres Ruthenium nach Anspruch 12 mit einem mittleren Partikeldurchmesser d50 im Bereich von 5 bis 50 μm .

14. Partikuläres Ruthenium nach Anspruch 12 oder 13, erhältlich nach einem
5 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

15. Verwendung von partikulärem Ruthenium nach einem der Ansprüche 12 bis 14 oder hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von Ruthenium-Targets.

10

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Herstellung der Ruthenium-Targets nach dem Sparkplasmasintering-Verfahren erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/059102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C22B3/00 C23C14/34
ADD.

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)
C22B C23C

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

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

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000 178721 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 27 June 2000 (2000-06-27) the whole document	12-16
A	EP 1 950 178 A2 (NIPPON MINING CO [JP]) 30 July 2008 (2008-07-30) the whole document	1-16
A	EP 2 236 633 A1 (HERAEUS GMBH W C [DE]) 6 October 2010 (2010-10-06) cited in the application the whole document	1-16
A	US 6 036 741 A (SHINDO YUICHIRO [JP] ET AL) 14 March 2000 (2000-03-14) the whole document	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"T" 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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 July 2017

Date of mailing of the international search report

18/07/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Juhart, Matjaz

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/059102

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2000178721	A	27-06-2000	NONE
EP 1950178	A2	30-07-2008	AT 479631 T 15-09-2010 CA 2619259 A1 29-07-2008 EP 1950178 A2 30-07-2008 JP 4455654 B2 21-04-2010 JP 2009161418 A 23-07-2009 TW 200932682 A 01-08-2009 US 2008199386 A1 21-08-2008
EP 2236633	A1	06-10-2010	DE 102008006796 A1 27-08-2009 EP 2090669 A2 19-08-2009 EP 2236633 A1 06-10-2010 EP 2348137 A1 27-07-2011 JP 5376437 B2 25-12-2013 JP 2009179880 A 13-08-2009 TW 200944597 A 01-11-2009 US 2009191107 A1 30-07-2009 US 2011165041 A1 07-07-2011 ZA 200900657 B 30-12-2009
US 6036741	A	14-03-2000	JP 4058777 B2 12-03-2008 JP H1150163 A 23-02-1999 TW 406058 B 21-09-2000 US 6036741 A 14-03-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C22B3/00 C23C14/34
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C22B C23C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2000 178721 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 27. Juni 2000 (2000-06-27) das ganze Dokument	12-16
A	EP 1 950 178 A2 (NIPPON MINING CO [JP]) 30. Juli 2008 (2008-07-30) das ganze Dokument	1-16
A	EP 2 236 633 A1 (HERAEUS GMBH W C [DE]) 6. Oktober 2010 (2010-10-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-16
A	US 6 036 741 A (SHINDO YUICHIRO [JP] ET AL) 14. März 2000 (2000-03-14) das ganze Dokument	1-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Juli 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/07/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Juhart, Matjaz

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/059102

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 2000178721	A	27-06-2000	KEINE		

EP 1950178	A2	30-07-2008	AT	479631 T	15-09-2010
			CA	2619259 A1	29-07-2008
			EP	1950178 A2	30-07-2008
			JP	4455654 B2	21-04-2010
			JP	2009161418 A	23-07-2009
			TW	200932682 A	01-08-2009
			US	2008199386 A1	21-08-2008

EP 2236633	A1	06-10-2010	DE	102008006796 A1	27-08-2009
			EP	2090669 A2	19-08-2009
			EP	2236633 A1	06-10-2010
			EP	2348137 A1	27-07-2011
			JP	5376437 B2	25-12-2013
			JP	2009179880 A	13-08-2009
			TW	200944597 A	01-11-2009
			US	2009191107 A1	30-07-2009
			US	2011165041 A1	07-07-2011
			ZA	200900657 B	30-12-2009

US 6036741	A	14-03-2000	JP	4058777 B2	12-03-2008
			JP	H1150163 A	23-02-1999
			TW	406058 B	21-09-2000
			US	6036741 A	14-03-2000
