

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 2 月 12 日 (12.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/013150 A1

- (51) 国際特許分類: **C07F 17/02**, 15/00 // C23C 16/18 (SAGAE,Takeyuki) [JP/JP]; 〒254-0076 神奈川県 平塚市 新町2番73号 田中貴金属工業株式会社技術開発センター内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009860
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 4 日 (04.08.2003) (74) 代理人: 田中 大輔 (TANAKA,Daisuke); 〒113-0033 東京都 文京区 本郷 1 丁目 15 番 2 号 第 1 三沢ビル Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願2002-227084 2002 年 8 月 5 日 (05.08.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 田中貴金属工業株式会社 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒103-8206 東京都 中央区 日本橋茅場町 2 丁目 6 番 6 号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 寒江 威元
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING BIS(CYCLOPENTADIENYL)RUTHENIUM AND BIS(CYCLOPENTADIENYL)RUTHENIUM PREPARED BY THE METHOD

(54) 発明の名称: ビス (シクロペンタジエニル) ルテニウムの製造方法及び該方法により製造されるビス (シクロペンタジエニル) ルテニウム

(57) Abstract: A method for preparing bis(cyclopentadienyl)ruthenium involving a step of reacting cyclopentadiene, ruthenium chloride and a zinc powder in an alcohol solvent, to synthesize bis(cyclopentadienyl)ruthenium, characterized in that it comprises mixing cyclopentadiene and the zinc powder in the alcohol solvent, and then adding ruthenium chloride in installments while maintaining the temperature of the reaction system at -70 to 20°C; and the method further comprising sublimating the bis(cyclopentadienyl)ruthenium product synthesized in the above synthesis step under a reduced pressure, to prepare a high purity product.

(57) 要約: 本発明は、アルコール溶媒中で、シクロペンタジエンと塩化ルテニウムと亜鉛粉末とを反応させてビス (シクロペンタジエニル) ルテニウムを合成する工程を含むビス (シクロペンタジエニル) ルテニウムの製造方法において、ビス (シクロペンタジエニル) ルテニウムの合成を、アルコール溶媒にシクロペンタジエンと亜鉛粉末とを混合した後に、反応系の温度を-70°C~20°Cに保持しつつ、塩化ルテニウムを分割して添加する工程であることを特徴とするビス (シクロペンタジエニル) ルテニウムの製造方法である。また、合成工程で合成されたビス (シクロペンタジエニル) ルテニウムを減圧雰囲気中で昇華させて精製することにより高純度化を図ることができる。

WO 2004/013150 A1

明細書

ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの製造方法及び該方法により製造されるビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム

発明の属する技術分野

本発明は、各種の有機ルテニウム化合物の原料として適用可能なビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの製造方法に関する。

従来技術

I C、L S I のコンデンサーといった電気・電子部材の電極材料として近年、ルテニウム、白金、イリジウム等の貴金属薄膜又はこれらの貴金属の酸化物薄膜が用いられている。これは、これらの貴金属が薄膜電極としたときに優れた電極特性を有するからであり、特にルテニウム及びルテニウム酸化物については今後の薄膜電極の中心材料になるものと注目されている。

ルテニウム及びルテニウム酸化物薄膜の製造方法としては、スパッタリング法その他、化学気相蒸着法（以下、C V D 法という。）が用いられる。これは、C V D 法によれば、均一な皮膜を製造し易い上に、ステップカバレッジ（段差被覆能）に優れていることからである。

そして、C V D 法で使用する原料としては、金属化合物の中でも融点が低く取り扱い性が容易である有機金属化合物が用いられることが多い。ここで、ルテニウム薄膜製造のためのC V D原料としては、次式で示されるビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム誘導体が知られている。

ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム誘導体は、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム的一方又は双方のシクロペンタジエニル基にアルキル基、アセチル基、カルボニル基等の置換基を導入したものである。このビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム誘導体がC V D原料として有用である理由としては、蒸気圧が高いことに加え、

低融点で常温において液体であり薄膜製造工程における取り扱い性に優れているからである。ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム誘導体がこのような特徴を有するのは、その基本物質であるビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムが本来CVD原料として好ましい特性を有しており、所定の置換基を導入することで更に低融点化及び低蒸気圧化を図ることができることによるものである。

このようなことから、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムはそれ自体もCVD原料として有用であるが、今後はそれ以上にビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム誘導体の製造の原料としての価値があるといえる。

ここで、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの製造方法としては、アルコール溶媒中で、塩化ルテニウムとシクロペンタジエンと亜鉛粉末とを反応させてビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを合成し、カラムクロマトグラフィー等で微量の不純物を除去した後、有機溶媒中で再結晶にて精製する工程が知られている（以上の製造方法の詳細は、*Journal Chemical Society, Dalton*, (1980), 1961-1964及び*Journal of Organometallic Chemistry*, 288 (1985), 341-348を参照)。この合成方法において亜鉛を反応系に共存させるのは、亜鉛がビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの合成反応に対し触媒的作用を有するからである。

しかし、この公知の従来法では、製造されるビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの収率（原料となる塩化ルテニウムに対するモル比での比率）が約75%と比較的低いという問題があった。また、上記した再結晶による精製においては、大量の溶媒が必要となり製造コストの上昇させるばかりか、精製過程で溶媒中にロスするルテニウムの回収が困難となる。更に、従来法では精製したルテニウム中に不揮発性不純物が微量ながら混入することがあった。

本発明は以上のような背景の下になされたものであり、高純度のビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを高い収率で製造可能な方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの製造過程において反応時の各原料（溶媒、シクロペンタジエン、亜鉛粉末、塩化ルテニウム）の反応順序及びそれらの配分比から検討を行った。

従来のビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの合成方法においては、アルコール溶媒に塩化ルテニウム、シクロペンタジエン、亜鉛粉末を同時に混合、又は、まずアルコール溶媒に塩化ルテニウムを溶解させ、その後にシクロペンタジエン、亜鉛粉末を混合させている。そして、この合成反応を行う際には各原料を一度に全量混合するのが一般的である。

ここで、この従来の合成工程における各原料の混合比率は、塩化ルテニウム、シクロペンタジエン、亜鉛粉末を1：64：40近傍（モル比）で行うのが通常であった。この従来法における反応比率は、目的とするビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの化学量論組成から大きく外れたものであり、化学量論組成から見ればシクロペンタジエン及び亜鉛粉末の混合量が過大である。このようにシクロペンタジエン、亜鉛粉末の混合比を高くするのは、確実にビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの合成反応を生じさせるためである。即ち、従来の合成方法においては、シクロペンタジエンが反応中に重合してジシクロペンタジエンとなってしまう、反応に寄与するシクロペンタジエンが減少することから、減少する分を考慮する必要があるからである。

本発明者等は、従来法においてビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの収率が低い要因の一つとして、この合成方法における各原料

の混合比が化学量論組成から大きく外れたことによるものと考えた。

ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウムは、常温では固体の物質であり、エタノール等のアルコールに対して不溶である。従って、合成されたビス(シクロペンタジエニル)ルテニウムは、エタノール溶媒中に沈殿物として析出する。但し、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウムはシクロペンタジエンには可溶である。そのため、一部のビス(シクロペンタジエニル)ルテニウムがシクロペンタジエンに溶解し、このシクロペンタジエンはエタノールに溶解する。そこで、従来の製造方法においては、反応後の反応液を濾過し、沈殿するビス(シクロペンタジエニル)ルテニウムを濾別する一方、濾液を加熱濃縮してビス(シクロペンタジエニル)ルテニウムを再結晶化させているのである。

しかし、この濾液を濃縮する際、熱により濾液中のシクロペンタジエンが重合してジシクロペンタジエンとなる。そして、シクロペンタジエン中に溶解したビス(シクロペンタジエニル)ルテニウムは、そのままジシクロペンタジエンに溶解するが、ジシクロペンタジエンは沸点が170℃と高く、通常の加熱濃縮では取り除くことが困難である。そのため、濾液を加熱濃縮してもジシクロペンタジエン中に溶解したビス(シクロペンタジエニル)ルテニウムは回収することができずロスが生じることとなる。このロスは、反応系におけるシクロペンタジエンの量が多い程大きくなるものと考えられ、これが従来の合成方法では、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウムの収率低下の要因と考えられる。

本発明者は以上のような考察のもと、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウムの合成段階での収率を確保するためには、シクロペンタジエンと亜鉛の混合量を減らして各原料の混合比をできるだけ化学量論組成に近づけることが必要であると考えた。そして、そのためには、合成過程においてシクロペンタジエンの重合反応を抑制し、シクロペンタジエンの不足を生じさせることなく合成反応を進行させることが必要であるとした。

ここで、シクロペンタジエンの重合反応を抑制する手法としては、反応系の温度を室温以下にすることである。つまり、合成工程において反応系を冷却し低温に維持することである。本発明者等によれば、反応系の温度としては、 $-70^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ とするのが好ましく、 $-60^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ とするのが更に好ましい。

一方、反応系を低温に保持するとしても、反応熱による温度上昇も考慮する必要がある。ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの合成反応は発熱反応であり、従来のように各原料を一度に混合すると、合成反応が一気に進行し急激な発熱が生じるからである。従って、反応系を上記温度に保持しても、反応熱により室温以上となりシクロペンタジエンの重合が生じシクロペンタジエンが不足するおそれがある。

そこで、本発明者等は、かかる反応系温度の急上昇を抑制すべく、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの合成反応はなるべく緩やかに進行させた方が好ましいと考えた。そして、その手法として、各原料の反応順序を変更するのが適当であるとした。つまり、まず、シクロペンタジエンと亜鉛粉末とを混合し、その上で塩化ルテニウムを分割して添加するのである。このようにすることで、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの合成反応は塩化ルテニウムの添加ごとに進行するので、合成反応の制御が可能となり、反応系の過熱を抑制できる。

そして、以上の考察により本発明者等は高収率でビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを合成する方法に想到した。

即ち、本願に係るビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの製造方法は、アルコール溶媒中で、シクロペンタジエンと塩化ルテニウムと亜鉛粉末とを反応させてビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを合成する工程を含むビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの製造方法において、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの合成は、アルコール溶媒にシクロペンタジエンと亜鉛粉末とを混合した後に、塩化ルテニウムを分割して添加する工程であり、反応系の温度を -7

0℃～20℃に保持して反応させることを特徴とするビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの製造方法である。

本発明によれば、塩化ルテニウム、シクロペンタジエン、亜鉛粉末の各原料の混合比率を化学量論組成に近づけても、各原料の過不足を生じさせることなく完全に反応させることができる。反応系を低温に保持することでシクロペンタジエンの重合を抑制し、生成したビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムが重合するシクロペンタジエンへ溶解することを防ぐことができるからである。また、塩化ルテニウムを分割添加することでビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムが急激に進行することを防ぎ、反応系の過熱を防ぐことができるからである。そして、このように各原料を過不足なく反応させることにより、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの収率を向上させることができる。

ここで、本発明では、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの合成のために混合する塩化ルテニウム、シクロペンタジエン、亜鉛粉末の比率（モル比）をより化学量論組成に近づけることが可能となるが、本発明における塩化ルテニウム、シクロペンタジエン、亜鉛粉末の混合比としては、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの収率を確保するために1：3：2～1：10：3とするのが好ましい。

本発明において分割添加する原料として塩化ルテニウムを選択するのは、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの合成反応を進行させる際には、原料の添加量をわずかでも間違えると急激に反応が進行し、反応系を過熱するおそれがある。この場合、塩化ルテニウムの場合には、亜鉛と異なり溶液状態での添加が可能であり、正確な量の添加が可能だからである。

そして、この塩化ルテニウムとしては、水和物の状態のものを用いてもよく、またその形態も3水和物の他、1～3水和物の混合物でも良い。そして、固体状（粉末状）の塩化ルテニウムを添加しても良いが、塩化ルテニウムをアルコールに溶解させ、この溶液を滴下するこ

とにより、塩化ルテニウムを添加するのが好ましい。即ち、シクロペンタジエンと亜鉛粉末とをアルコール溶媒に混合させるのとは別の工程で、塩化ルテニウムをアルコールに溶解させた塩化ルテニウム－アルコール溶液を製造し、この溶液を反応系に添加するのが好ましい。溶液状態の塩化ルテニウムの方が反応系中の塩化ルテニウム濃度を制御し易く反応速度を一定に保つことができ、これによりビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの生成反応が穏やかになり、副反応を抑制することとなるからである。

また、溶液状態で塩化ルテニウムを分割添加する際には、塩化ルテニウム－アルコール溶液の塩化ルテニウム濃度を $0.1 \sim 4 \text{ mol/L}$ とし、塩化ルテニウム－アルコール溶液の添加速度を $500 \sim 1000 \text{ mL/h}$ として滴下するのが好ましい。本発明者によれば、かかる範囲内に調節することにより、反応系の過熱を防止すると共に、添加した塩化ルテニウムを完全にビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの生成反応に供することができるからである。

尚、その他の原料である亜鉛粉末については、溶媒中に容易に均一懸濁することのできる粒径であるのが好ましく、 200 mesh 程度以下のものが好ましい。尚、溶媒であるアルコールの種類については特に限定されるものではないが、エチルアルコールを使用するのが好ましい。また、本発明が高純度のビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを製造することが目的であることから、亜鉛粉末、シクロペンタジエン共に高純度のものを使用すべきである。

以上説明したビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの合成方法では、合成工程において高収率でビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの製造が可能となるが、このままでは純度に劣ることが多いから精製工程が必要となる。ここで、精製工程は最終的な収率を左右することから重要な工程である。

本発明者等は、従来の再結晶法に基づく精製工程に替えてより効率的な精製方法を検討した。その結果、合成したビス（シクロペンタジ

エニル) ルテニウムを昇華法で精製するのが好ましいとの結論に至った。昇華法による精製とは、合成工程にて製造した固体のビス(シクロペンタジエニル) ルテニウムを加熱し、ビス(シクロペンタジエニル) ルテニウムを気化させてこれを回収するものである。この昇華法は、ビス(シクロペンタジエニル) ルテニウムの蒸気圧が比較的高いことを利用するものであり、昇華法を適用することで不揮発性不純物の混入を回避し高純度のビス(シクロペンタジエニル) ルテニウムを精製することができる。また、この昇華法による精製は、合成工程後反応液から濾過等により固形分を採取し、これを加熱するという比較的単純な工程であり、従来法に比べ少ない工程で精製を行うことができるという利点もある。

そして、この昇華法による精製は、減圧雰囲気で行うのが好ましい。ビス(シクロペンタジエニル) ルテニウムは蒸気圧が比較的高いものの、大気圧下では気化速度が低く、回収に時間がかかる。そこで、減圧下で昇華させることで効率的に精製されたビス(シクロペンタジエニル) ルテニウムを回収することができる。

この精製工程としては、合成工程で得られた反応液をろ過又は濃縮乾燥して固体の反応物を分離し、この固体反応物を加熱する。このときの加熱温度は、100～120℃とするのが好ましい。また、減圧雰囲気にて加熱する場合の圧力は、3～100Paとするのが好ましい。そして、この加熱により気化するビス(シクロペンタジエニル) ルテニウムを回収し冷却することで固体のビス(シクロペンタジエニル) ルテニウムを得ることができる。尚、反応液から分離された固体反応物は昇華前に洗浄しておくのが好ましい。

以上説明した合成工程、精製工程を経ることで高品質のビス(シクロペンタジエニル) ルテニウムを効率的に製造することができる。本発明者等によれば、本発明に係るビス(シクロペンタジエニル) ルテニウムの製造方法では、95%以上の高い収率でビス(エチルシクロペンタジエニル) ルテニウムを製造することができる。本発明により製造

されるビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムは、従来法では混入のおそれがあった不揮発性物質等の不純物を含まない高純度の有機ルテニウム化合物である。

尚、本発明により製造されるビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムはその純度からそれ自体がCVD原料としての適性を有するが、各種の置換基を導入することによりCVD原料としてより好ましい化合物を製造することができる。例えば、近年、CVD法によるルテニウム又はルテニウム酸化物薄膜の製造用の原料として注目されているのは、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムである。このビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムは、本発明により製造されるビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムにエチル基を導入することで製造可能となる。

図面の簡単な説明

図1は、本実施形態で使用した昇華装置の構造を概略示す図である。

図2は、本実施形態で製造されたビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムのTG/DTA曲線である。

発明の実施形態

以下に本発明の好適な実施形態を比較例と共に示す。

本実施形態では、シクロペンタジエンとしてエチルシクロペンタジエンを用いて、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを製造した。

セパラブルフラスコ中に、アルコール溶媒としてエチルアルコール1500mLに、シクロペンタジエン528g（8mol）と200meshの亜鉛粉末130g（2mol）とを入れ-60℃に冷却して攪拌混合した。一方、これとは別の工程で塩化ルテニウム3水和物（ $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）262g（1mol）をエチルアルコール500mLに室温で溶解させて塩化ルテニウム溶液を製造した。そして、

エチルシクロペンタジエンと亜鉛粉末との混合溶液を -10°C 以下に保持しつつ攪拌しながら、塩化ルテニウム溶液を 250 mL/h （1滴／1時間）の割合で2時間滴下した。塩化ルテニウム溶液滴下の際には激しい発熱反応が生じることから、溶液滴下の際には溶液温度が -10°C を超えないように注意する。そして、溶液を全て滴下した後溶液温度を 10°C に保持して24時間反応させた。この際の各原料の混合比は、塩化ルテニウム：シクロペンタジエン：亜鉛＝1：8：2である。

反応後、溶液の色が青色から赤褐色に変化したのを確認した後、反応溶液を濾過した。この際、濾紙上には亜鉛粉末及び合成されたビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの大半が分離される。一方、濾液にもわずかながらビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムが溶解していることから、濾液をエバポレータにより 60°C 、 $1.3 \times 10^4\text{ Pa}$ で濃縮し、これを再濾過した。この再濾過したときの濾過物をエタノール 500 mL で洗浄して有機不純物を除去し、更に、水 500 mL で洗浄し無機不純物を除去した。これら濾過物を収集して 25°C 、 $1.3 \times 10^2\text{ Pa}$ で減圧乾燥した。

そして、乾燥した濾過物を減圧下昇華法で精製した。この精製工程は、図1に示すような昇華装置を用いて行った。この昇華装置では、減圧されたフラスコ底部の濾過物（ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム、亜鉛粉末、不揮発性不純物等からなる）をオイルバスにて加熱し、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを昇華させるものである。昇華したビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムは、水冷された傘で冷却されて結晶化するため、傘を取り出して付着したビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを回収する。ここでの、精製の条件は、加熱温度 110°C 、圧力 13.3 Pa とした。このとき製造されたビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムは 220 g であり、収率は 95% であった。

この実施形態で製造されたビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム

について、TG/DTA（熱質量／示差熱分析）で行ったところ、図2のような結果を得た。この分析結果から、本実施形態で製造されたビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムは、純度99.99%であり不揮発性不純物が混入していないことが確認された。

比較例：本実施形態で製造したビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの純度を確認すべく、従来法によりビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを製造した。

窒素置換したフラスコ中に、エチルアルコール2500 mLに塩化ルテニウム119.6 g（0.457 mol）を溶解させた後、この溶液にシクロペンタジエン1158 g（17.55 mol）と亜鉛粉末163 g（2.49 mol）を一度に添加した。そして、この混合溶液を室温で1時間攪拌、反応させた。反応液の沈殿物を濾過し、熱トルエンを濾紙に通過させた。次に、濾液をロータリーエバポレータで減圧下で500 mLまで濃縮し、濃縮物をヘキサンと酢酸エチルを溶媒としてアルミナカラムに通過させてビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを分離した。分離した液はロータリーエバポレータで濃縮し、濃縮物を25℃、 1.3×10^2 Paで真空乾燥してビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを得た。このとき製造されたビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムは84.36 gであり、収率は73.5であった。

この製造されたビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを分析したところ、94.5%と低い純度であることが確認された。

産業上の利用可能性

以上説明したように本発明によれば、高純度のビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを従来よりも高い収率で製造可能となる。本発明により製造されるビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムは、それ自体がCVD原料として使用することもできるが、ビス（エチルシ

クロペンタジエニル) ルテニウム等のCVD原料としてより好適な有機ルテニウム化合物を製造するための原料として使用することができる。

請求の範囲

1. アルコール溶媒中で、シクロペンタジエンと塩化ルテニウムと亜鉛粉末とを反応させてビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを合成する工程を含むビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの製造方法において、

ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの合成は、アルコール溶媒にシクロペンタジエンと亜鉛粉末とを混合した後に、塩化ルテニウムを分割して添加する工程であり、

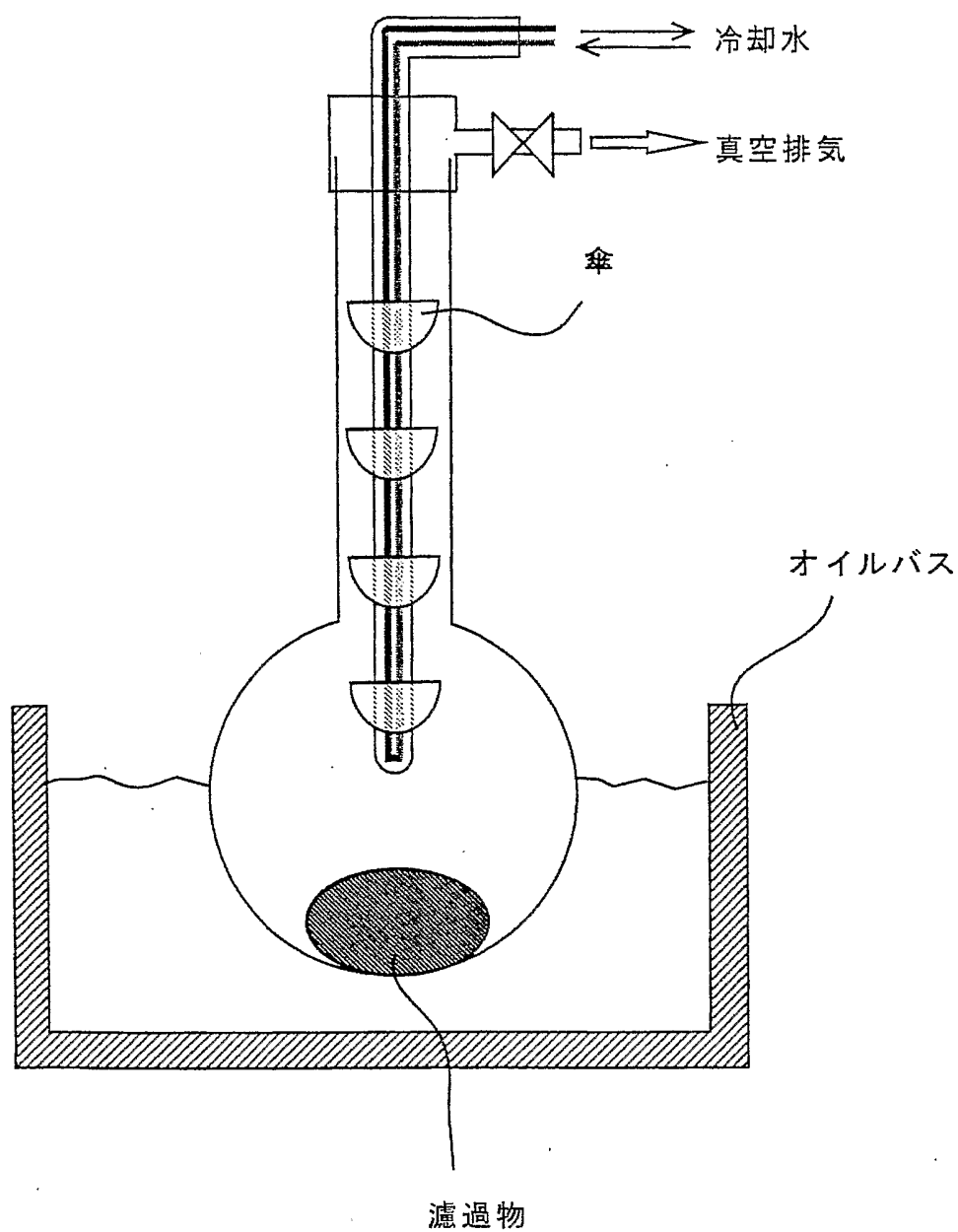
反応系の温度を -70°C ～ 20°C に保持して反応させることを特徴とするビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの製造方法。

2. シクロペンタジエンと塩化ルテニウムと亜鉛粉末との混合比はモル比で3 : 1 : 2～10 : 1 : 3とする請求項1記載のビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの製造方法。

3. 塩化ルテニウム－アルコール溶液を滴下することにより、塩化ルテニウムを分割添加する請求項1又は請求項2記載のビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの製造方法。

4. 合成工程で合成されたビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを減圧雰囲気昇華させる精製工程を含む請求項1～請求項3記載のビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムの製造方法。

5. 請求項1～請求項4記載の方法により製造されるビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム。



(ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム+亜鉛)

図 1

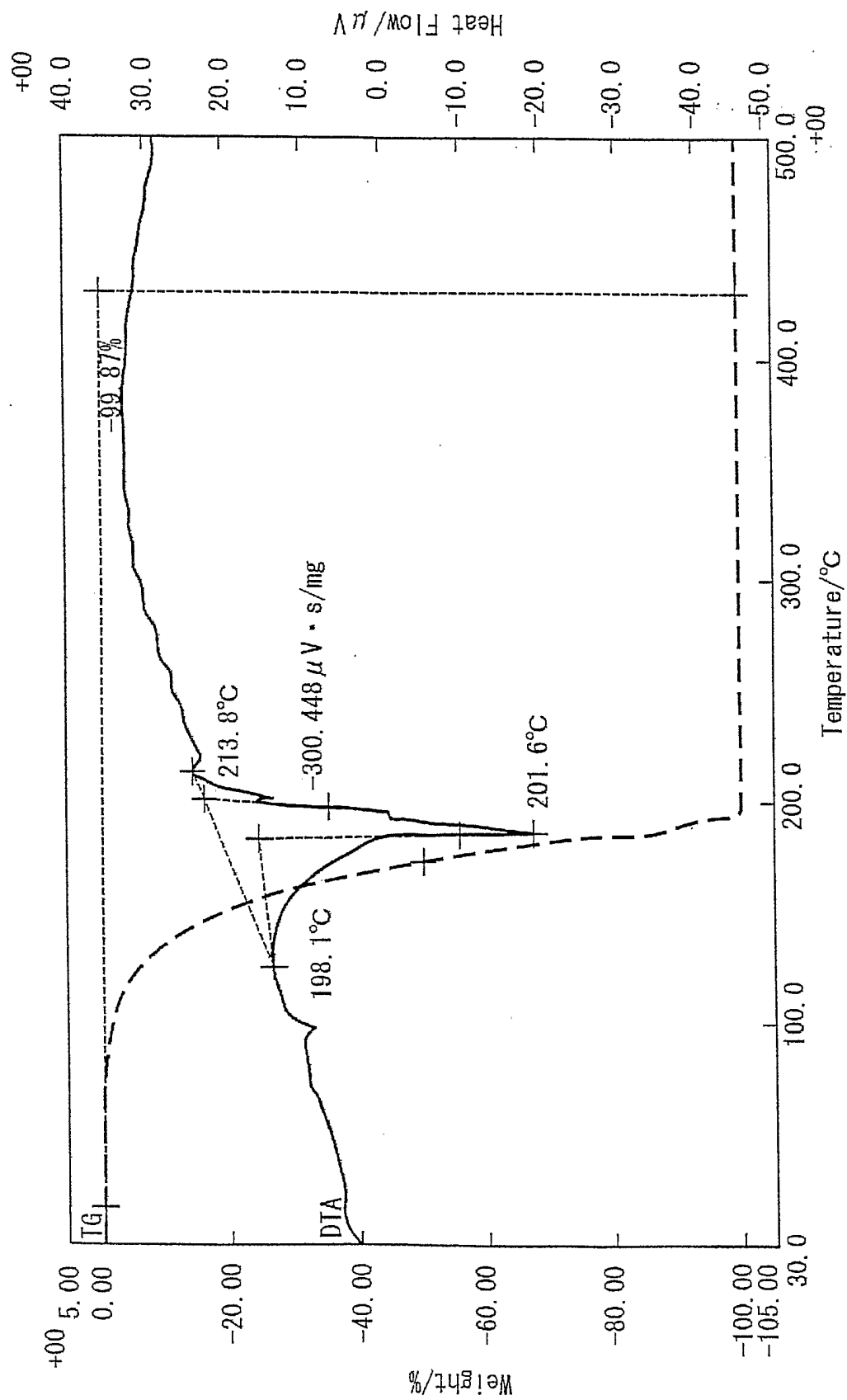


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07F17/02, C07F15/00//C23C16/18

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)
Int.Cl⁷ C07F17/02, C07F15/00, C23C16/18

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)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 6002036 A (Kabushiki Kaisha Kojundokagaku Kenkyusho), 14 December, 1999 (14.12.99), Column 3, lines 55 to 63; column 4, lines 17 to 27 & JP 11-035589 A	1-3, 5 4
Y	US 5641871 A (BASF AG.), 24 June, 1997 (24.06.97), Column 4, lines 27 to 29 & JP 07-188272 A & EP 652224 A1	4

☐ 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 document 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
27 October, 2003 (27.10.03)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07F17/02, C07F15/00 // C23C16/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07F17/02, C07F15/00, C23C16/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 6002036 A (Kabushikikaisha Kojundokagaku Kenkyusho) 1999.12.14, column 3, line 55-63; column 4 line 17-27 & JP 11-035589 A	1-3, 5 4
Y	US 5641871 A (BASF Aktiengesellschaft) 1997 06.24, column4 , line 27-29 & JP 07-188272 A & EP 652224 A1	4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 10. 03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴 吹 智 子

4H

8413

電話番号 03-3581-1101 内線 3443