

明 細 書

発明の名称：

ルテニウム錯体及びその製造方法並びにルテニウム含有薄膜の作製方法 技術分野

[0001] 本発明は、半導体素子の製造用原料として有用なルテニウム錯体及びその製造方法、並びに、該ルテニウム錯体を用いたルテニウム含有薄膜の作製方法に関する。

背景技術

[0002] ルテニウムは、高い導電性を示すこと、導電性酸化物が形成可能であること、仕事関数が高いこと、エッチング特性にも優れること、銅との格子整合性に優れることなどの特長を持つため、DRAMなどのメモリー電極、ゲート電極、銅配線シード層／密着層などの材料として注目を集めている。次世代の半導体デバイスでは、記憶容量や応答性をさらに向上させる目的のため、高度に細密化され、かつ高度に三次元化されたデザインが採用されている。したがって次世代の半導体装置を構成する材料としてルテニウムを使用するためには、三次元化された基板上に数ナノ～数十ナノメートル程度の厚みのルテニウム含有薄膜を均一に形成する技術の確立が必要とされている。三次元化された基板上に金属薄膜を作製するための技術としては、原子層蒸着法（ALD法）や化学気相蒸着法（CVD法）など、化学反応に基づく気相蒸着法の活用が有力視されている。例えば、この気相蒸着法を用いて次世代のDRAM上部電極として金属ルテニウムが成膜される場合、下地にはキャパシタ絶縁膜として ZrO_2 等の金属酸化物が使用されるため、酸化性ガスを用いる条件で成膜しても差支えない。次世代のDRAM下部電極や銅配線シード層／密着層としてルテニウムが使用される場合、下地にはバリアメタルとして窒化チタンや窒化タンタルなどが採用される見込みである。ルテニウム含有薄膜を作製する際にバリアメタルが酸化されると、バリア性能の劣化、抵抗値の上昇に起因するトランジスタとの導通不良、及び配線間容量の増

加に起因する応答性の低下などの問題が生じる。これらの問題を回避するため、酸素やオゾンなどの酸化性ガスを用いない条件下でもルテニウム含有薄膜の作製を可能とする材料が求められている。

[0003] 非特許文献1及び非特許文献2には、本発明のルテニウム錯体(1a)に類似の構造を持つ化合物として、($\eta^5-2, 4$ -ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル)($\eta^5-1, 2, 3, 4, 5$ -ペンタメチルシクロペンタジエニル)ルテニウム及び($\eta^5-2, 4$ -ジ-*tert*-ブチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル)($\eta^5-1, 2, 3, 4, 5$ -ペンタメチルシクロペンタジエニル)ルテニウムが記載されている。しかし、該文献に記載されているのは $\eta^5-1, 2, 3, 4, 5$ -ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を有する錯体に限定されている。また該文献に記載の合成方法は、クロロ($\eta^5-1, 2, 3, 4, 5$ -ペンタメチルシクロペンタジエニル)ルテニウムとリチウムエノラトとの反応、及びクロロ($\eta^5-1, 2, 3, 4, 5$ -ペンタメチルシクロペンタジエニル)ルテニウムとエノン誘導体と炭酸カリウムとの反応によるものであり、本発明の製造方法とは異なる。さらに該文献にはこれらの錯体をルテニウム含有薄膜を作製するための材料として用いることに関する記述は一切ない。

[0004] カチオン性のルテニウム錯体[(η^5 -シクロペンタジエニル)トリス(ニトリル)ルテニウム]⁺は、種々の本発明のルテニウム錯体をはじめとする種々のルテニウム錯体の合成原料として有用である。非特許文献3には[Ru($\eta^5-C_5H_5$)($\eta^6-C_6H_6$)] [PF₆] をアセトニトリル中で光照射することにより[Ru($\eta^5-C_5H_5$)(MeCN)₃] [PF₆] を製造する方法が記載されている。また非特許文献4にはルテノセンと塩化アルミニウム、アルミニウム、塩化チタン、ナフタレン及びホウフッ化カリウムとを反応させて η^6 -ナフタレン錯体を調製し、さらにアセトニトリルを反応させることにより[Ru($\eta^5-C_5H_5$)(MeCN)₃] [PF₆] を製造する方法が記載されている。

[0005] しかし非特許文献3及び非特許文献4に記載のカチオン性トリス(ニトリ

ル) 錯体の合成方法は、強力な紫外線を照射する設備を必要とする点、高価な原料や大量の反応剤を使用する点などの問題を有しているため、コストメ리트に優れた実用的な製造法とは言い難い。

一置換シクロペンタジエニル配位子を持つカチオン性トリス (ニトリル) ルテニウム錯体として、 $[(\eta^5\text{-メチルシクロペンタジエニル})\text{トリス (アセトニトリル) ルテニウム}]^+$ が非特許文献5に記載されている。また五置換シクロペンタジエニル配位子を持つカチオン性のルテニウム錯体として、 $[(\eta^5\text{-}1, 2, 3, 4, 5\text{-ペンタメチルシクロペンタジエニル})\text{トリス (アセトニトリル) ルテニウム}]^+$ が非特許文献6に記載されている。しかし炭素数2から6のアルキル基を有する一置換シクロペンタジエニル配位子を持つカチオン性トリス (ニトリル) ルテニウム錯体の報告例はない。

[0006] 非特許文献7には、反応ガスとして還元性ガスを用いる条件下で金属ルテニウム薄膜を作製可能な化合物として、トリカルボニル ($\eta^4\text{-}1, 3, 5, 7\text{-シクロオクタテトラエン})$ ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_3$)、トリカルボニル ($\eta^4\text{-メチル-}1, 3, 5, 7\text{-シクロオクタテトラエン})$ ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_7\text{Me})(\text{CO})_3$) 及びトリカルボニル ($\eta^4\text{-エチル-}1, 3, 5, 7\text{-シクロオクタテトラエン})$ ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_7\text{Et})(\text{CO})_3$) が記載されている。しかし、これらの化合物を用いて作製された金属ルテニウム薄膜の抵抗率は、それぞれ93、152及び125 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ と高抵抗率であり、実用的な材料とは言い難い。

[0007] 非特許文献8には、本発明のルテニウム錯体(2)に類似の構造を持つ化合物として、 $(1\text{-}3:5\text{-}6\text{-}\eta^5\text{-シクロオクタジエニル})(\eta^5\text{-}2, 3, 4, 5\text{-テトラメチルピロリル})$ ルテニウム ($\text{Ru}(1\text{-}3:5\text{-}6\text{-}\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})(\eta^5\text{-NC}_4\text{Me}_4)$) が記載されている。しかし、該文献に記載されているのは1-3:5-6- η^5 -シクロオクタジエニル配位子を有する錯体に限定されている。また該文献に記載の合成方法は、ジ- μ -クロロ- ($\eta^4\text{-}1, 5\text{-シクロオクタジエン})$ ルテニウム ($[\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2]_x$) と2, 3, 4, 5-テトラメチルピロリルリチウムとの反

応によるものであり、本発明の製造方法とは異なる。さらに該文献にはこの錯体をルテニウム含有薄膜の作製用材料として用いることに関する記述は一切ない。

[0008] 非特許文献9には、本発明のルテニウム錯体(3)に類似の構造を持つ化合物として、(η^5 -6-*exo*-メチルシクロヘキサジエニル) (η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) ルテニウムが記載されている。しかし、該文献に記載されているのは η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を有する錯体に限定されている。さらに該文献にはこの錯体をルテニウム含有薄膜の作製用材料として用いることに関する記述は一切ない。

先行技術文献

非特許文献

[0009] 非特許文献1: *Organometallics*、第11巻、1686ページ(1992年)。

非特許文献2: *Organometallics*、第21巻、592ページ(2002年)。

非特許文献3: *Organometallics*、第21巻、2544ページ(2002年)。

非特許文献4: *Advanced Synthesis & Catalysis*、第346巻、901ページ(2004年)。

非特許文献5: *Dalton Transactions*、449ページ(2003年)。

非特許文献6: *Inorganic Chemistry*、第25巻、3501ページ(1986年)。

非特許文献7: *Dalton Transactions*、第41巻、1678ページ(2012年)。

非特許文献8: *Organometallics*、第19巻、2853ページ(2000年)。

非特許文献9: Journal of the American Chemical Society、第122巻、2784ページ(2000年)。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

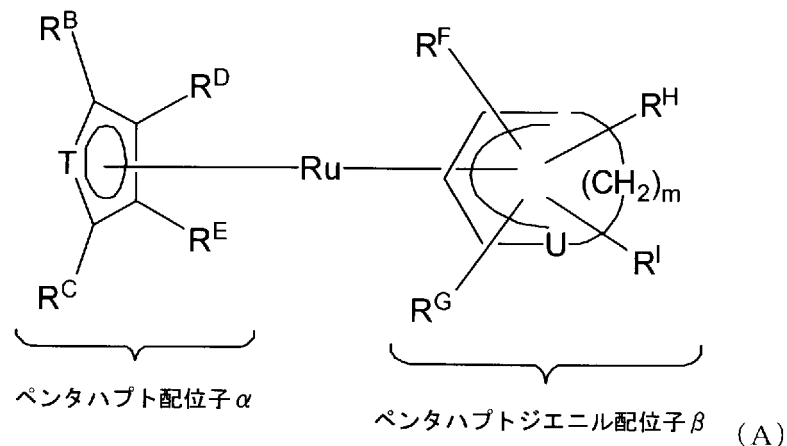
[0010] 本発明は、反応ガスとして酸化性ガスを用いる条件下でも反応ガスとして還元性ガスを用いる条件下でもルテニウム含有薄膜を作製することが出来る作製方法、該作製方法の材料として有用なルテニウム錯体及び該ルテニウム錯体の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のルテニウム錯体が反応ガスとして酸化性ガスを用いる条件下でも反応ガスとして還元性ガスを用いる条件下でもルテニウム含有薄膜を作製するための材料として有用なことを見出し、本発明を完成するに至った。

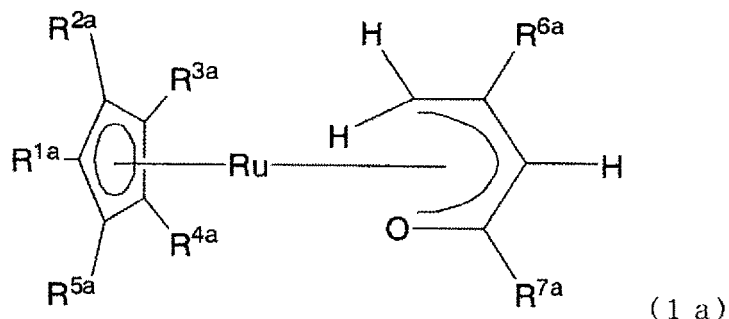
[0012] すなわち本発明は、一般式(A)で示されるルテニウム錯体、より具体的には一般式(1a)、(2)、(3)で示されるルテニウム錯体、該ルテニウム錯体の製造方法、該ルテニウム錯体を用いたルテニウム含有薄膜の作成方法及び該ルテニウム含有薄膜を用いた半導体デバイスに関するものである。

[0013] [化1]



[0014] (式中、 T は CR^A 又は窒素原子を表す。 U は酸素原子又は CH を表す。 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G 、 R^H 及び R^I は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 m は0、1又は3のいずれかの整数を表す。ペンタハプトジエニル配位子 β は、 m が1又は3のとき環状構造を有し、 m が0のとき非環状構造を有する。ただし m が0の時、 T は CR^A であり U は酸素原子であり R^F 及び R^G は炭素数1～6のアルキル基であり R^H 及び R^I は水素原子であるが、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 及び R^E 全てが同時にメチル基の場合を除く。 m が1の時、 T は CR^A であり U は CH であり R^I は炭素数1～6のアルキル基であるが、 R^F 、 R^G 及び R^H 全てが同時に水素原子の時、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 及び R^I 全てが同時にメチル基の場合を除く。 m が3の時、 T は窒素原子であり U は CH であり R^B 及び R^C は炭素数1～6のアルキル基であり R^D 、 R^E 、 R^F 及び R^G は水素原子であり R^H 及び R^I は水素原子又はメチル基である。)

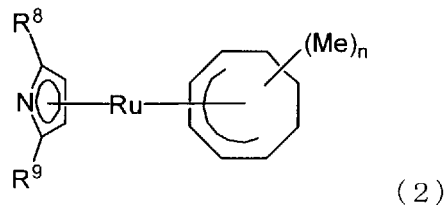
[0015] [化2]



[0016] (式中、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 及び R^{5a} は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。ただし R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 及び R^{5a} 全てが同時にメチル基の場合を除く。 R^{6a} 及び R^{7a} は各々独立に炭素数1～6のアルキル基を表す。)

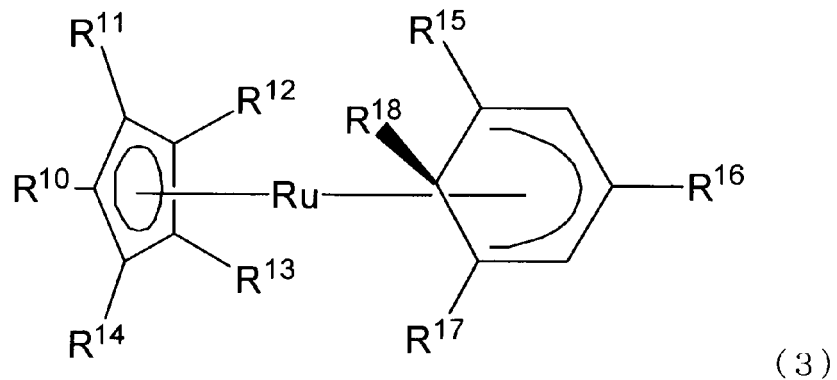
[0017]

[化3]



[0018] (式中、 R^8 及び R^9 は各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を表す。 n は0～2の整数を表す。)

[0019] [化4]

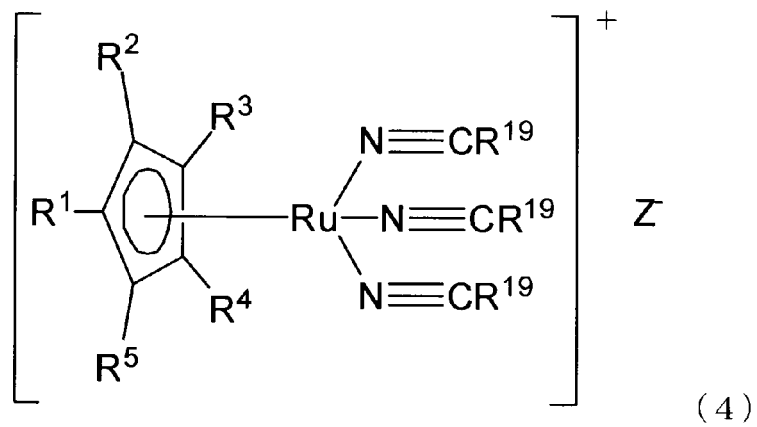


[0020] (式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 R^{18} は炭素数1～6のアルキル基を表す。ただし R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} 全てが同時に水素原子のとき、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{18} 全てが同時にメチル基の場合を除く。)

また、その他の本発明は、一般式(4)

[0021]

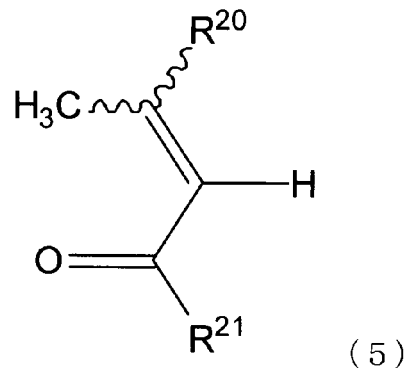
[化5]



[0022] (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 R^{19} は炭素数1～4のアルキル基を表す。 Z^- は対アニオンを表す。)で示されるカチオン性トリス(ニトリル)錯体と、一般式

(5)

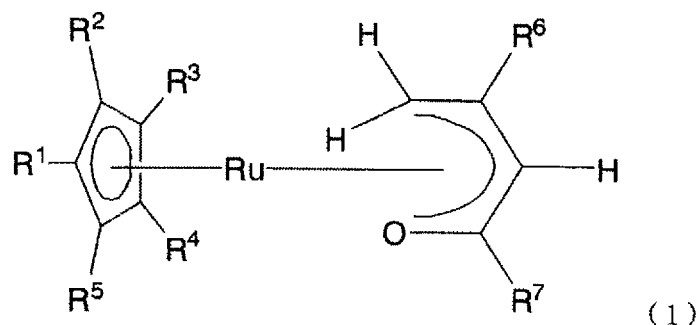
[0023] [化6]



[0024] (式中、 R^{20} 及び R^{21} は各々独立に炭素数1～6のアルキル基を表す。)で示されるエノン誘導体を、塩基の存在下反応させる、一般式(1)

[0025]

[化7]



[0026] (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 R^6 及び R^7 は各々独立に炭素数1～6のアルキル基を表す。)で示されるルテニウム錯体の製造方法に関する。

発明の効果

[0027] 本発明の一般式(A)で示される新規なルテニウム錯体、より具体的には一般式(1a)、(2)及び(3)の各式で示されるルテニウム錯体、並びに、(1)及び(3a)の各式で示されるルテニウム錯体を材料として用いることによって、酸化性ガスを用いる条件下でも還元性ガスを用いる条件下でもルテニウム含有薄膜を作製することが出来る。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]実施例14～37、40～45、55～65、評価例1、2、比較例1～10で用いたCVD装置を示す図である。

[図2]実施例15で得られた膜の原子間力顕微鏡(以下、AFM)像を示す図である。

[図3]実施例27で得られた膜のAFM像を示す図である。

[図4]実施例28で得られた膜のAFM像を示す図である。

[図5]実施例29で得られた膜のAFM像を示す図である。

[図6]実施例31で得られた膜のAFM像を示す図である。

[図7]実施例33で得られた膜のAFM像を示す図である。

[図8]実施例41で得られた膜の原子間力顕微鏡（以下、AFM）像を示す図である。

[図9]評価例1で得られた膜の断面FE-SEM像を示す図である。

[図10]実施例2で得られた膜の断面FE-SEM像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明のルテニウム錯体は一般式（A）で示されるルテニウム錯体であり、その中でも一般式（1a）、（2）、（3）で示されるルテニウム錯体が好ましい。

一般式（1a）で示されるルテニウム錯体は、一般式（1）で示されるルテニウム錯体の下位概念に相当する。一般式（1a）で示されるルテニウム錯体は、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 及び R^{5a} 全てが同時にメチル基の場合を含まない。一方、一般式（1）で示されるルテニウム錯体は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 全てが同時にメチル基の場合を含む。

次に、一般式（1a）中の R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 及び R^{7a} の定義について説明する。 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 及び R^{5a} で表される炭素数1～6のアルキル基としては、直鎖状、分岐状及び環状のいずれでも良く、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、シクロブチルメチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、1-シクロブチルエチル基、2-シクロブチルエチル基などを例示することが出来る。本発明のルテニウム錯体（1a）がCVD材料やALD材料として好適な蒸

気圧及び熱安定性を持つ点で、 R^{1a} が炭素数1～6のアルキル基であり、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 及び R^{5a} が水素原子であることが好ましく、 R^{1a} がメチル基又はエチル基であり、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 及び R^{5a} が水素原子であることが更に好ましい。

R^{6a} 及び R^{7a} で表される炭素数1～6のアルキル基としては、直鎖状、分岐状及び環状のいずれでも良く、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、シクロブチルメチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、1-シクロブチルエチル基、2-シクロブチルエチル基などを例示することが出来る。本発明のルテニウム錯体(1a)がCVD材料やALD材料として好適な蒸気圧及び熱安定性を持つ点で、 R^{6a} 及び R^{7a} はメチル基であることが好ましい。

本発明のルテニウム錯体(1a)の具体例を表1-1～1-6に示した。なお、Me、Et、Pr、*i*Pr、Bu、*i*Bu、*s*Bu、*t*Bu、Pe、*c*Pe及びHxは、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基及びヘキシル基を示す。

[0030]

[表1]

(表 1-1)

(1 a) 化合物番号	R ^{1a}	R ^{2a}	R ^{3a}	R ^{4a}	R ^{5a}	R ^{6a}	R ^{7a}
1 a-1	H	H	H	H	H	Me	Me
1 a-2	Me	H	H	H	H	Me	Me
1 a-3	Et	H	H	H	H	Me	Me
1 a-4	Pr	H	H	H	H	Me	Me
1 a-5	ⁱ Pr	H	H	H	H	Me	Me
1 a-6	Bu	H	H	H	H	Me	Me
1 a-7	ⁱ Bu	H	H	H	H	Me	Me
1 a-8	^s Bu	H	H	H	H	Me	Me
1 a-9	^t Bu	H	H	H	H	Me	Me
1 a-10	Pe	H	H	H	H	Me	Me
1 a-11	^c Pe	H	H	H	H	Me	Me
1 a-12	Hx	H	H	H	H	Me	Me
1 a-13	Me	Me	H	H	H	Me	Me
1 a-14	Me	H	Me	H	H	Me	Me
1 a-15	ⁱ Bu	H	ⁱ Bu	H	H	Me	Me
1 a-16	Me	Me	Me	H	H	Me	Me
1 a-17	Me	Me	H	Me	H	Me	Me
1 a-18	ⁱ Pr	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	Me	Me
1 a-19	Me	Me	Me	Me	H	Me	Me
1 a-20	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Me
1 a-21	Pr	Me	Me	Me	Me	Me	Me
1 a-22	H	H	H	H	H	Me	Et
1 a-23	Me	H	H	H	H	Me	Et
1 a-24	Et	H	H	H	H	Me	Et
1 a-25	Pr	H	H	H	H	Me	Et
1 a-26	ⁱ Pr	H	H	H	H	Me	Et
1 a-27	Bu	H	H	H	H	Me	Et
1 a-28	ⁱ Bu	H	H	H	H	Me	Et
1 a-29	^s Bu	H	H	H	H	Me	Et
1 a-30	^t Bu	H	H	H	H	Me	Et
1 a-31	Pe	H	H	H	H	Me	Et
1 a-32	^c Pe	H	H	H	H	Me	Et
1 a-33	Hx	H	H	H	H	Me	Et
1 a-34	Me	Me	H	H	H	Me	Et
1 a-35	Me	H	Me	H	H	Me	Et
1 a-36	ⁱ Bu	H	ⁱ Bu	H	H	Me	Et
1 a-37	Me	Me	Me	H	H	Me	Et
1 a-38	Me	Me	H	Me	H	Me	Et

[0031]

[表2]

(表1-2)

(1a) 化合物番号	R ^{1a}	R ^{2a}	R ^{3a}	R ^{4a}	R ^{5a}	R ^{6a}	R ^{7a}
1a-39	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	Me	Et
1a-40	Me	Me	Me	Me	H	Me	Et
1a-41	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Et
1a-42	Pr	Me	Me	Me	Me	Me	Et
1a-43	H	H	H	H	H	Et	Me
1a-44	Me	H	H	H	H	Et	Me
1a-45	Et	H	H	H	H	Et	Me
1a-46	Pr	H	H	H	H	Et	Me
1a-47	ⁱ Pr	H	H	H	H	Et	Me
1a-48	Bu	H	H	H	H	Et	Me
1a-49	ⁱ Bu	H	H	H	H	Et	Me
1a-50	^s Bu	H	H	H	H	Et	Me
1a-51	^t Bu	H	H	H	H	Et	Me
1a-52	Pe	H	H	H	H	Et	Me
1a-53	^c Pe	H	H	H	H	Et	Me
1a-54	Hx	H	H	H	H	Et	Me
1a-55	Me	Me	H	H	H	Et	Me
1a-56	Me	H	Me	H	H	Et	Me
1a-57	^t Bu	H	^t Bu	H	H	Et	Me
1a-58	Me	Me	Me	H	H	Et	Me
1a-59	Me	Me	H	Me	H	Et	Me
1a-60	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	Et	Me
1a-61	Me	Me	Me	Me	H	Et	Me
1a-62	Et	Me	Me	Me	Me	Et	Me
1a-63	Pr	Me	Me	Me	Me	Et	Me
1a-64	H	H	H	H	H	Me	ⁱ Pr
1a-65	Me	H	H	H	H	Me	ⁱ Pr
1a-66	Et	H	H	H	H	Me	ⁱ Pr
1a-67	Pr	H	H	H	H	Me	ⁱ Pr
1a-68	ⁱ Pr	H	H	H	H	Me	ⁱ Pr
1a-69	Bu	H	H	H	H	Me	ⁱ Pr
1a-70	ⁱ Bu	H	H	H	H	Me	ⁱ Pr
1a-71	^s Bu	H	H	H	H	Me	ⁱ Pr
1a-72	^t Bu	H	H	H	H	Me	ⁱ Pr
1a-73	Pe	H	H	H	H	Me	ⁱ Pr
1a-74	^c Pe	H	H	H	H	Me	ⁱ Pr
1a-75	Hx	H	H	H	H	Me	ⁱ Pr
1a-76	Me	Me	H	H	H	Me	ⁱ Pr

[0032]

[表3]

(表 1-3)

(1a) 化合物番号	R ^{1a}	R ^{2a}	R ^{3a}	R ^{4a}	R ^{5a}	R ^{6a}	R ^{7a}
1a-77	Me	H	Me	H	H	Me	ⁱ Pr
1a-78	^t Bu	H	^t Bu	H	H	Me	ⁱ Pr
1a-79	Me	Me	Me	H	H	Me	ⁱ Pr
1a-80	Me	Me	H	Me	H	Me	ⁱ Pr
1a-81	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	Me	ⁱ Pr
1a-82	Me	Me	Me	Me	H	Me	ⁱ Pr
1a-83	Et	Me	Me	Me	Me	Me	ⁱ Pr
1a-84	Pr	Me	Me	Me	Me	Me	ⁱ Pr
1a-85	H	H	H	H	H	ⁱ Pr	Me
1a-86	Me	H	H	H	H	ⁱ Pr	Me
1a-87	Et	H	H	H	H	ⁱ Pr	Me
1a-88	Pr	H	H	H	H	ⁱ Pr	Me
1a-89	ⁱ Pr	H	H	H	H	ⁱ Pr	Me
1a-90	Bu	H	H	H	H	ⁱ Pr	Me
1a-91	^t Bu	H	H	H	H	ⁱ Pr	Me
1a-92	^s Bu	H	H	H	H	ⁱ Pr	Me
1a-93	^t Bu	H	H	H	H	ⁱ Pr	Me
1a-94	Pe	H	H	H	H	ⁱ Pr	Me
1a-95	^c Pe	H	H	H	H	ⁱ Pr	Me
1a-96	Hx	H	H	H	H	ⁱ Pr	Me
1a-97	Me	Me	H	H	H	ⁱ Pr	Me
1a-98	Me	H	Me	H	H	ⁱ Pr	Me
1a-99	^t Bu	H	^t Bu	H	H	ⁱ Pr	Me
1a-100	Me	Me	Me	H	H	ⁱ Pr	Me
1a-101	Me	Me	H	Me	H	ⁱ Pr	Me
1a-102	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Me
1a-103	Me	Me	Me	Me	H	ⁱ Pr	Me
1a-104	Et	Me	Me	Me	Me	ⁱ Pr	Me
1a-105	Pr	Me	Me	Me	Me	ⁱ Pr	Me
1a-106	H	H	H	H	H	Me	^t Bu
1a-107	Me	H	H	H	H	Me	^t Bu
1a-108	Et	H	H	H	H	Me	^t Bu
1a-109	Pr	H	H	H	H	Me	^t Bu
1a-110	ⁱ Pr	H	H	H	H	Me	^t Bu
1a-111	Bu	H	H	H	H	Me	^t Bu
1a-112	ⁱ Bu	H	H	H	H	Me	^t Bu
1a-113	^s Bu	H	H	H	H	Me	^t Bu
1a-114	^t Bu	H	H	H	H	Me	^t Bu

[0033]

[表4]

(表1-4)

(1a) 化合物番号	R ^{1a}	R ^{2a}	R ^{3a}	R ^{4a}	R ^{5a}	R ^{6a}	R ^{7a}
1a-115	Pc	H	H	H	H	Me	^t Bu
1a-116	^c Pe	H	H	H	H	Me	^t Bu
1a-117	Hx	H	H	H	H	Me	^t Bu
1a-118	Mc	Me	H	H	H	Mc	^t Bu
1a-119	Me	H	Me	H	H	Me	^t Bu
1a-120	^t Bu	H	^t Bu	H	H	Me	^t Bu
1a-121	Me	Me	Me	H	H	Mc	^t Bu
1a-122	Me	Me	H	Me	H	Me	^t Bu
1a-123	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	Me	^t Bu
1a-124	Mc	Me	Me	Me	H	Mc	^t Bu
1a-125	Et	Mc	Me	Me	Me	Me	^t Bu
1a-126	Pr	Me	Me	Me	Me	Me	^t Bu
1a-127	H	H	H	H	H	^t Bu	Me
1a-128	Me	H	H	H	H	^t Bu	Me
1a-129	Et	H	H	H	H	^t Bu	Mc
1a-130	Pr	H	H	H	H	^t Bu	Me
1a-131	ⁱ Pr	H	H	H	H	^t Bu	Me
1a-132	Bu	H	H	H	H	^t Bu	Me
1a-133	^t Bu	H	H	H	H	^t Bu	Me
1a-134	^s Bu	H	H	H	H	^t Bu	Me
1a-135	^t Bu	H	H	H	H	^t Bu	Me
1a-136	Pe	H	H	H	H	^t Bu	Me
1a-137	^c Pe	H	H	H	H	^t Bu	Me
1a-138	Hx	H	H	H	H	^t Bu	Me
1a-139	Me	Mc	H	H	H	^t Bu	Me
1a-140	Me	H	Me	H	H	^t Bu	Me
1a-141	^t Bu	H	^t Bu	H	H	^t Bu	Me
1a-142	Me	Mc	Me	H	H	^t Bu	Me
1a-143	Me	Me	H	Me	H	^t Bu	Me
1a-144	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	^t Bu	Me
1a-145	Me	Me	Me	Me	H	^t Bu	Me
1a-146	Et	Me	Me	Mc	Me	^t Bu	Me
1a-147	Pr	Me	Me	Me	Mc	^t Bu	Me
1a-148	H	H	H	H	H	Et	Et
1a-149	Mc	H	H	H	H	Et	Et
1a-150	Et	H	H	H	H	Et	Et
1a-151	Pr	H	H	H	H	Et	Et
1a-152	ⁱ Pr	H	H	H	H	Et	Et

[0034]

[表5]

(表 1-5)

(1a) 化合物番号	R ^{1a}	R ^{2a}	R ^{3a}	R ^{4a}	R ^{5a}	R ^{6a}	R ^{7a}
1a-153	Bu	H	H	H	H	Et	Et
1a-154	ⁱ Bu	H	H	H	H	Et	Et
1a-155	^s Bu	H	H	H	H	Et	Et
1a-156	^t Bu	H	H	H	H	Et	Et
1a-157	Pe	H	H	H	H	Et	Et
1a-158	^c Pe	H	H	H	H	Et	Et
1a-159	Hx	H	H	H	H	Et	Et
1a-160	Me	Me	H	H	H	Et	Et
1a-161	Me	H	Me	H	H	Et	Et
1a-162	^t Bu	H	^t Bu	H	H	Et	Et
1a-163	Me	Me	Me	H	H	Et	Et
1a-164	Me	Me	H	Me	H	Et	Et
1a-165	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	Et	Et
1a-166	Me	Me	Me	Me	H	Et	Et
1a-167	Et	Me	Me	Me	Me	Et	Et
1a-168	Pr	Me	Me	Me	Me	Et	Et
1a-169	H	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-170	Me	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-171	Et	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-172	Pr	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-173	ⁱ Pr	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-174	Bu	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-175	ⁱ Bu	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-176	^s Bu	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-177	^t Bu	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-178	Pe	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-179	^c Pe	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-180	Hx	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-181	Me	Me	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-182	Me	H	Me	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-183	^t Bu	H	^t Bu	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-184	Me	Me	Me	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-185	Me	Me	H	Me	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-186	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-187	Me	Me	Me	Me	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-188	Et	Me	Me	Me	Me	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-189	Pr	Me	Me	Me	Me	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1a-190	H	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu

[0035]

[表6]

(表 1-6)

(1a) 化合物番号	R ^{1a}	R ^{2a}	R ^{3a}	R ^{4a}	R ^{5a}	R ^{6a}	R ^{7a}
1a-191	Me	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu
1a-192	Et	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu
1a-193	Pr	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu
1a-194	ⁱ Pr	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu
1a-195	Bu	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu
1a-196	ⁱ Bu	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu
1a-197	^s Bu	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu
1a-198	^t Bu	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu
1a-199	Pe	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu
1a-200	^c Pe	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu
1a-201	Hx	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu
1a-202	Me	Me	H	H	H	^t Bu	^t Bu
1a-203	Me	H	Me	H	H	^t Bu	^t Bu
1a-204	^t Bu	H	^t Bu	H	H	^t Bu	^t Bu
1a-205	Me	Me	Me	H	H	^t Bu	^t Bu
1a-206	Me	Me	H	Me	H	^t Bu	^t Bu
1a-207	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	^t Bu	^t Bu
1a-208	Me	Me	Me	Me	H	^t Bu	^t Bu
1a-209	Et	Me	Me	Me	Me	^t Bu	^t Bu
1a-210	Pr	Me	Me	Me	Me	^t Bu	^t Bu

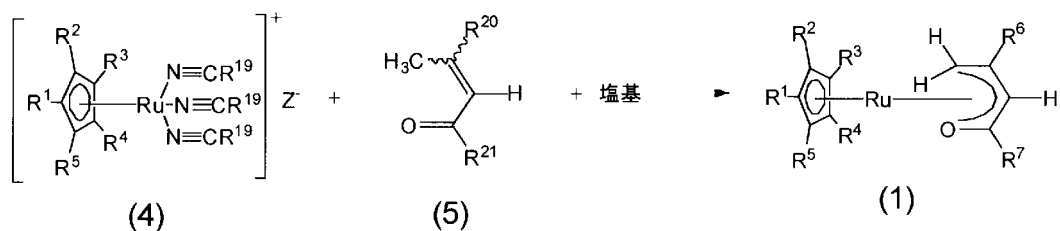
[0036] 表 1-1 ~ 1-6 に挙げた例示の中でも、(η^5 -シクロペンタジエニル)
 (η^5 -2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル) ルテニウム (1a-1)、(η^5 -2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -メチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (1a-2)、(η^5 -2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (1a-3)、(η^5 -2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -プロピルシクロペンタジエニル) ルテニウム (1a-4)、(η^5 -2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル) ルテニウム (1a-5)、(η^5 -2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -ブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (1a-6)、(η^5 -2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (1a-7)、(η^5 -2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -(sec-

ブチル) シクロペンタジエニル) ルテニウム (1 a-8)、 (η^5 -2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -(tert-ブチル) シクロペンタジエニル) ルテニウム (1 a-9)、 (η^5 -2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -ペンチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (1 a-10)、 (η^5 -(シクロペンチル) シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル) ルテニウム (1 a-11) 及び (η^5 -2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -ヘキシルシクロペンタジエニル) ルテニウム (1 a-12) が好ましく、 1 a-2 及び 1 a-3 が更に好ましい。

[0037] 次に本発明のルテニウム錯体 (1 a) の製造方法について説明する。ルテニウム錯体 (1 a) は、下記のルテニウム錯体 (1) の製造方法 1 に従って製造することが出来る。製造方法 1 は、カチオン性トリス (ニトリル) 錯体 (4) と、エノン誘導体 (5) を、塩基の存在下反応させることによりルテニウム錯体 (1) を製造する方法である。

[0038] [化8]

製造方法 1



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び Z^- は前記と同意義を表す。)

[0039] 次に一般式 (1) 中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 の定義について説明する。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 で表される炭素数 1~6 のアルキル基としては、直鎖状、分岐状及び環状のいずれでも良く、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル

基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、シクロブチルメチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、1-シクロブチルエチル基、2-シクロブチルエチル基などを例示することが出来る。収率が良い点で R^1 が炭素数1～6のアルキル基であり R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 が水素原子であることが好ましく、 R^1 がメチル基又はエチル基であって R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 が水素原子であることが更に好ましい。

[0040] R^6 及び R^7 で表される炭素数1～6のアルキル基としては、直鎖状、分岐状及び環状のいずれでも良く、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、シクロブチルメチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、1-シクロブチルエチル基、2-シクロブチルエチル基などを例示することが出来る。収率が良い点で R^6 及び R^7 はメチル基であることが好ましい。

[0041] ルテニウム錯体(1)の具体例としては、表1-1～1-6に示した1a-1～1a-210に加えて、表2に示した化合物を挙げることが出来る。

[0042]

[表7]

(表 2)

(1) 化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
1-211	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me
1-212	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Et
1-213	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Me
1-214	Me	Me	Me	Me	Me	Me	ⁱ Pr
1-215	Me	Me	Me	Me	Me	ⁱ Pr	Me
1-216	Me	Me	Me	Me	Me	Me	^t Bu
1-217	Me	Me	Me	Me	Me	^t Bu	Me
1-218	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Et
1-219	Me	Me	Me	Me	Me	ⁱ Pr	ⁱ Pr
1-220	Me	Me	Me	Me	Me	^t Bu	^t Bu

[0043] 表1-1～1-6及び表2に挙げた例示の中でも、1a-1、1a-2、1a-3、1a-4、1a-5、1a-6、1a-7、1a-8、1a-9、1a-10、1a-11及び、1-12がCVD材料やALD材料として好適な蒸気圧及び熱安定性を持つ点で好ましく、1a-2及び1a-3が更に好ましい。

[0044] カチオン性トリス（ニトリル）錯体（4）におけるR¹⁹で表される炭素数1～4のアルキル基としては、直鎖状、分岐状及び環状のいずれでも良く、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基などを例示することが出来る。ルテニウム錯体（1）の収率が良い点で、R¹⁹がメチル基であることが好ましい。

[0045] カチオン性トリス（ニトリル）錯体（4）のカチオン部分の具体例としては、[トリス（アセトニトリル）（ η^5 -シクロペンタジエニル）ルテニウム（II）]（[Ru（ η^5 -C₅H₅）（MeCN）₃]）、[トリス（アセトニトリル）（ η^5 -メチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（II）]（[Ru（ η^5 -C₅MeH₄）（MeCN）₃]）、[トリス（アセトニトリル）（ η^5 -エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（II）]（[Ru（ η^5 -C₅EtH₄）（MeCN）₃]）、[トリス（アセトニトリル）（ η^5 -プロピルシクロペンタジエニル）ルテニウム（II）]（[Ru（ η^5 -C₅P

$rH_4)(MeCN)_3]$)、[トリス(アセトニトリル) (η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] ($[Ru(\eta^5-C_5^iPrH_4)(MeCN)_3]$)、[トリス(アセトニトリル) (η^5 -ブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] ($[Ru(\eta^5-C_5BuH_4)(MeCN)_3]$)、[トリス(アセトニトリル) (η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] ($[Ru(\eta^5-C_5^iBuH_4)(MeCN)_3]$)、[トリス(アセトニトリル) (η^5 -(s e c-ブチル) シクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] ($[Ru(\eta^5-C_5^sBuH_4)(MeCN)_3]$)、[トリス(アセトニトリル) (η^5 -(t e r t-ブチル) シクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] ($[Ru(\eta^5-C_5^tBuH_4)(MeCN)_3]$)、[トリス(アセトニトリル) (η^5 -ペンチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] ($[Ru(\eta^5-C_5PeH_4)(MeCN)_3]$)、[トリス(アセトニトリル) (η^5 -(シクロペンチル) シクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] ($[Ru(\eta^5-C_5^cPeH_4)(MeCN)_3]$)、[トリス(アセトニトリル) (η^5 -ヘキシルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] ($[Ru(\eta^5-C_5H_xH_4)(MeCN)_3]$)、[トリス(アセトニトリル) (η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] ($[Ru(\eta^5-C_5Me_5)(MeCN)_3]$)、

[0046] [(η^5 -シクロペンタジエニル) トリス(プロピオニトリル) ルテニウム (I I)] ($[Ru(\eta^5-C_5H_5)(EtCN)_3]$)、[(η^5 -メチルシクロペンタジエニル) トリス(プロピオニトリル) ルテニウム (I I)] ($[Ru(\eta^5-C_5MeH_4)(EtCN)_3]$)、[(η^5 -エチルシクロペンタジエニル) トリス(プロピオニトリル) ルテニウム (I I)] ($[Ru(\eta^5-C_5EtH_4)(EtCN)_3]$)、[トリス(プロピオニトリル) (η^5 -プロピルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] ($[Ru(\eta^5-C_5PrH_4)(EtCN)_3]$)、[(η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル) トリス(プロピオニトリル) ルテニウム (I I)] ($[Ru(\eta^5-C_5^iP$

$rH_4)(EtCN)_3]$)、 $[(\eta^5\text{-ブチルシクロペンタジエニル})\text{トリス}$
 $(\text{プロピオニトリル})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[Ru(\eta^5\text{-}C_5BuH_4)($
 $EtCN)_3]$)、 $[(\eta^5\text{-イソブチルシクロペンタジエニル})\text{トリス}$ (プ
 $ロピオニトリル)\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[Ru(\eta^5\text{-}C_5^iBuH_4)(E$
 $tCN)_3]$)、 $[(\eta^5\text{-(sec-ブチル)シクロペンタジエニル})\text{トリ}$
 $ス}(\text{プロピオニトリル})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[Ru(\eta^5\text{-}C_5^sBuH_4)$
 $(EtCN)_3]$)、 $[(\eta^5\text{-(tert-ブチル)シクロペンタジエニル})\text{トリス}$ (プロピオニトリル)
 $\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[Ru(\eta^5\text{-}C_5^tBuH_4)(EtCN)_3]$)、 $[(\eta^5\text{-ペンチルシクロペンタジエニル})\text{トリ}$
 $ス}(\text{プロピオニトリル})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[Ru(\eta^5\text{-}C_5PeH_4)$
 $(EtCN)_3]$)、 $[(\eta^5\text{-(シクロペンチル)シクロペンタジエニル})\text{トリス}$ (プロピオニトリル)
 $\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[Ru(\eta^5\text{-}C_5^cPeH_4)(EtCN)_3]$)、 $[(\eta^5\text{-ヘキシルシクロペンタジエニル})\text{トリ}$
 $ス}(\text{プロピオニトリル})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[Ru(\eta^5\text{-}C_5H_xH_4)$
 $(EtCN)_3]$)、 $[(\eta^5\text{-シクロペンタジエニル})\text{トリス}(\text{ピバロニトリル})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$
 $([Ru(\eta^5\text{-}C_5H_5)(^tBuCN)_3])$)、 $[(\eta^5\text{-メチルシクロペンタジエニル})\text{トリス}(\text{ピバロニトリル})\text{ルテニウ}$
 $\text{ム}(\text{I I})]$ ($[Ru(\eta^5\text{-}C_5MeH_4)(^tBuCN)_3]$)、 $[(\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル})\text{トリス}(\text{ピバロニトリル})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$
 $([Ru(\eta^5\text{-}C_5EtH_4)(^tBuCN)_3])$)、 $[\text{トリス}(\text{ピバロニトリル})(\eta^5\text{-プロピルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[$
 $Ru(\eta^5\text{-}C_5PrH_4)(^tBuCN)_3]$)、 $[(\eta^5\text{-イソプロピルシクロペンタジエニル})\text{トリス}(\text{ピバロニトリル})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[R$
 $u(\eta^5\text{-}C_5^iPrH_4)(^tBuCN)_3]$)、 $[(\eta^5\text{-ブチルシクロペンタジエニル})\text{トリス}(\text{ピバロニトリル})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[Ru(\eta^5$
 $\text{-}C_5BuH_4)(^tBuCN)_3]$)、 $[(\eta^5\text{-イソブチルシクロペンタジエニル})\text{トリス}(\text{ピバロニトリル})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[Ru(\eta^5\text{-}C_5^i$
 $BuH_4)(^tBuCN)_3]$)、 $[(\eta^5\text{-(sec-ブチル)シクロペンタ$

ジエニル) トリス (ピバロニトリル) ルテニウム (I I)] ($[Ru(\eta^5-C_5^sBuH_4)(^tBuCN)_3]$)、 $[(\eta^5-(tert\text{-ブチル})シクロペンタジエニル) トリス (ピバロニトリル) ルテニウム (I I)]$ ($[Ru(\eta^5-C_5^tBuH_4)(^tBuCN)_3]$)、 $[(\eta^5\text{-ペンチルシクロペンタジエニル}) トリス (ピバロニトリル) ルテニウム (I I)]$ ($[Ru(\eta^5-C_5^PeH_4)(^tBuCN)_3]$)、 $[(\eta^5\text{-シクロペンチル}) シクロペンタジエニル) トリス (ピバロニトリル) ルテニウム (I I)]$ ($[Ru(\eta^5-C_5^cPeH_4)(^tBuCN)_3]$)、 $[(\eta^5\text{-ヘキシルシクロペンタジエニル}) トリス (ピバロニトリル) ルテニウム (I I)]$ ($[Ru(\eta^5-C_5^HxH_4)(^tBuCN)_3]$) などを例示することが出来る。

[0047] 一般式 (4) における対アニオン Z^- の例としては、カチオン性金属錯体の対アニオンとして一般的に用いられているものを挙げることが出来る。具体的にはテトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン (SbF_6^-)、テトラフルオロアルミン酸イオン (AlF_4^-) などのフルオロ錯アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン ($CF_3SO_3^-$)、メタンスルホン酸イオン ($MeSO_3^-$)、メチル硫酸イオン ($MeSO_4^-$) などの一価スルホン酸イオン、硝酸イオン (NO_3^-)、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、テトラクロロアルミン酸イオン ($AlCl_4^-$)、ビス (トリフルオロメタンスルホニル) アミドイオン ($(CF_3SO_2)_2N^-$) などの一塩基酸の対アニオン、硫酸イオン (SO_4^{2-})、硫酸水素イオン (HSO_4^-)、リン酸イオン (PO_4^{3-})、リン酸一水素イオン (HPO_4^{2-})、リン酸二水素イオン ($H_2PO_4^-$)、ジメチルリン酸イオン ($(MeO)_2PO_4^-$)、ジエチルリン酸イオン ($(EtO)_2PO_4^-$) などの多塩基酸の対アニオン又はその誘導体などを例示することが出来る。ルテニウム錯体 (1) の収率が良い点で、対アニオン Z^- としては BF_4^- 、 PF_6^- などのフルオロ錯アニオン、 $CF_3SO_3^-$ 、 $MeSO_3^-$ などの一価スルホン酸イオンが好ましい。

[0048] 具体的なカチオン性トリス (ニトリル) 錯体 (4) の更に好ましい例とし

ては、〔トリス（アセトニトリル）（ η^5 -シクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）〕〔テトラフルオロボラト〕（〔Ru（ η^5 -C₅H₅）（MeCN）₃〕〔BF₄〕）、〔トリス（アセトニトリル）（ η^5 -メチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）〕〔テトラフルオロボラト〕（〔Ru（ η^5 -C₅MeH₄）（MeCN）₃〕〔BF₄〕）、〔トリス（アセトニトリル）（ η^5 -エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）〕〔テトラフルオロボラト〕（〔Ru（ η^5 -C₅EtH₄）（MeCN）₃〕〔BF₄〕）、〔トリス（アセトニトリル）（ η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）〕〔テトラフルオロボラト〕（〔Ru（ η^5 -C₅Me₅）（MeCN）₃〕〔BF₄〕）、〔トリス（アセトニトリル）（ η^5 -シクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）〕〔ヘキサフルオロホスファート〕（〔Ru（ η^5 -C₅H₅）（MeCN）₃〕〔PF₆〕）、〔トリス（アセトニトリル）（ η^5 -メチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）〕〔ヘキサフルオロホスファート〕（〔Ru（ η^5 -C₅MeH₄）（MeCN）₃〕〔PF₆〕）、〔トリス（アセトニトリル）（ η^5 -エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）〕〔ヘキサフルオロホスファート〕（〔Ru（ η^5 -C₅EtH₄）（MeCN）₃〕〔PF₆〕）、〔トリス（アセトニトリル）（ η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）〕〔ヘキサフルオロホスファート〕（〔Ru（ η^5 -C₅Me₅）（MeCN）₃〕〔PF₆〕）、〔トリス（アセトニトリル）（ η^5 -シクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）〕〔トリフルオロメタンスルホナト〕（〔Ru（ η^5 -C₅H₅）（MeCN）₃〕〔CF₃SO₃〕）、〔トリス（アセトニトリル）（ η^5 -メチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）〕〔トリフルオロメタンスルホナト〕（〔Ru（ η^5 -C₅MeH₄）（MeCN）₃〕〔CF₃SO₃〕）、〔トリス（アセトニトリル）（ η^5 -エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）〕〔トリフルオロメタンスルホナト〕（〔Ru（ η^5 -C₅EtH₄）（MeCN）₃〕〔CF₃SO₃〕）、〔トリス（アセトニトリル）（ η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）〕〔トリフルオロメタンスルホナト〕（〔Ru（ η^5 -C₅Me₅）（MeCN）₃〕〔CF₃SO₃〕）

ル) ルテニウム (I I)] [トリフルオロメタンスルホナト] ([Ru (η^5 -C₅Me₅) (MeCN)₃] [CF₃SO₃])、[トリス (アセトニトリル) (η^5 -シクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [メタンスルホナト] ([Ru (η^5 -C₅H₅) (MeCN)₃] [MeSO₃])、[トリス (アセトニトリル) (η^5 -メチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [メタンスルホナト] ([Ru (η^5 -C₅MeH₄) (MeCN)₃] [MeSO₃])、[トリス (アセトニトリル) (η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [メタンスルホナト] ([Ru (η^5 -C₅EtH₄) (MeCN)₃] [MeSO₃])、[トリス (アセトニトリル) (η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [メタンスルホナト] ([Ru (η^5 -C₅Me₅) (MeCN)₃] [MeSO₃])などを挙げることが出来る。

[0049] 一般式 (5) における R²⁰ 及び R²¹ で表される炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、直鎖状、分岐状及び環状のいずれでも良く、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、シクロブチルメチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、1-シクロブチルエチル基、2-シクロブチルエチル基などを例示することが出来る。

[0050] エノン誘導体 (5) の具体例としては、4-メチルペンター-3-エン-2-オン (メシチルオキシド)、5-メチルヘキサ-4-エン-3-オン、2-メチルヘプター-2-エン-4-オン、2, 5-ジメチルヘキサ-4-エン-3-オン、2-メチルオクター-2-エン-4-オン、2, 6-ジメチルヘ

プター 2-エン-4-オン、2, 5-ジメチルヘプター 2-エン-4-オン、2, 2, 5-トリメチルヘキサ-4-エン-3-オン、2-メチルノナ-2-エン-4-オン、2, 5, 5-トリメチルヘプター 2-エン-4-オン、2-メチルデカ-2-エン-4-オン、1-シクロヘキシル-3-メチルプター 2-エン-1-オン、4-メチルヘキサ-3-エン-2-オン、4-メチルヘプター 3-エン-2-オン、4, 5-ジメチルヘキサ-3-エン-2-オン、4-メチルオクター 3-エン-2-オン、4, 6-ジメチルヘプター 3-エン-2-オン、4, 5-ジメチルヘプター 3-エン-2-オン、4, 5, 5-トリメチルヘキサ-3-エン-2-オン、4-メチルノナ-3-エン-2-オン、4-メチルデカ-3-エン-2-オン、4-シクロヘキシルペンター 3-エン-2-オン、5-メチルヘプター 4-エン-3-オン、6-メチルノナ-5-エン-4-オン、2, 5, 6-トリメチルヘプター 4-エン-3-オン、2, 2, 5, 6, 6-ペンタメチルヘプター 4-エン-3-オン、3, 3, 6, 7, 7-ペンタメチルノナ-5-エン-4-オンなどを挙げることが出来る。ルテニウム錯体(1)の収率が良い点で、メシチルオキシド又は2, 2, 5, 6, 6-ペンタメチルヘプター 4-エン-3-オンが好ましく、メシチルオキシドが更に好ましい。

[0051] 製造方法1で用いることが出来る塩基としては、無機塩基及び有機塩基を挙げることが出来る。該無機塩基としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムなどの第2族金属炭酸塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウムなどの典型金属水酸化物、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化マグネシウム、水素化カルシウム、水素化アルミニウムなどの典型金属水素化物、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウムなどの典型金属水素化錯化合物、リチウムアミド、ナトリウムアミド、リチウムジアルキルアミドなどのアルカ

リ金属アミドなどを例示することが出来る。また該有機塩基としては、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルイソプロピルアミン、トリブチルアミンなどのアルキルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、1, 4-ジアザビシクロオクタンなどの環状アミン、ピリジンなどを例示することが出来る。ルテニウム錯体(1)の収率が良い点で、塩基としてはアルカリ金属炭酸塩又はアルキルアミンが好ましく、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム又はトリエチルアミンが更に好ましく、炭酸リチウム又はトリエチルアミンが殊更好ましい。

製造方法1は、ルテニウム錯体(1)の収率が良い点で、不活性ガス中で実施するのが好ましい。該不活性ガスとして具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、窒素ガスなどを例示することが出来、アルゴン又は窒素ガスが更に好ましい。

[0052] 製造方法1は、ルテニウム錯体(1)の収率が良い点で有機溶媒中で実施することが好ましい。製造方法1を有機溶媒中で実施する場合、該有機溶媒として具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、石油エーテルなどの脂肪族炭化水素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、シクロペンチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、3-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、エチレングリコールなどのアルコールなどを例示することが出来る。これら有機溶媒のうち一種類を単独で用いることが出来、複数を任意の比率で混合して用いることも出来る。ルテニウム錯体(1)の収率が良い点で、有機溶媒としてはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン、メタノール及びヘキサンが好ましい。

[0053] 次にカチオン性トリス(ニトリル)錯体(4)及びエノン誘導体(5)の入手方法について説明する。カチオン性トリス(ニトリル)錯体(4)の入

手方法としては、後述する本発明の製造方法2のほか、非特許文献3又は非特許文献4などに記載の製造方法を挙げることが出来る。エノン誘導体(5)の入手方法としては、市販の製品を入手するほか、Journal of Organometallic Chemistry, 第402巻, 17ページ(1991年)や日本国特許3649441号公報などに記載の製造方法を挙げることが出来る。

[0054] 次に製造方法1を実施するときのカチオン性トリス(ニトリル)錯体(4)、エノン誘導体(5)及び塩基のモル比に関して説明する。好ましくはカチオン性トリス(ニトリル)錯体(4)1モルに対して等モル以上のエノン誘導体(5)及び塩基を用いることによって、収率良くルテニウム錯体(1)を製造することが出来る。

また製造方法1では、反応温度及び反応時間には特に制限はなく、当業者が金属錯体を製造するときの一般的な条件を用いることが出来る。具体例としては、 -80°C から 120°C の温度範囲から適宜選択した反応温度において、10分間から120時間の範囲から適宜選択した反応時間を選択することによってルテニウム錯体(1)を収率良く製造することが出来る。

製造方法1によって製造したルテニウム錯体(1)は、当業者が金属錯体を精製するときの一般的な精製方法を適宜選択して用いることによって精製することが出来る。具体的な精製方法としては、ろ過、抽出、遠心分離、デカンテーション、蒸留、昇華、結晶化などを挙げることが出来る。

[0055] 次に本発明のカチオン性トリス(ニトリル)錯体(4b)について説明する。一般式(4b)における R^{1b} で表される炭素数2~6のアルキル基としては、直鎖状、分岐状及び環状のいずれでも良く、具体的にはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、シクロブチルメチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、

ル基、4-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、1-シクロブチルエチル基、2-シクロブチルエチル基などを例示することが出来る。CVD材料やALD材料としてとりわけ好適な蒸気圧及び熱安定性を持つルテニウム錯体(1)の合成原料となる点で、 R^{1b} は炭素数2~4のアルキル基であることが好ましく、エチル基であることが更に好ましい。

[0056] 一般式(4b)における R^{19b} で表される炭素数1~4のアルキル基としては、直鎖状、分岐状及び環状のいずれでも良く、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基などを例示することが出来る。ルテニウム錯体(1)の合成原料として用いたときの収率が良い点で、 R^{19b} がメチル基が好ましい。

[0057] カチオン性トリス(ニトリル)錯体(4b)のカチオン部分の具体例としては、[トリス(アセトニトリル)(η^5 -エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(III)] ($[Ru(\eta^5-C_5EtH_4)(MeCN)_3]$)、[トリス(アセトニトリル)(η^5 -プロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム(III)] ($[Ru(\eta^5-C_5PrH_4)(MeCN)_3]$)、[トリス(アセトニトリル)(η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム(III)] ($[Ru(\eta^5-C_5^iPrH_4)(MeCN)_3]$)、[トリス(アセトニトリル)(η^5 -ブチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(III)] ($[Ru(\eta^5-C_5BuH_4)(MeCN)_3]$)、[トリス(アセトニトリル)(η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(III)] ($[Ru(\eta^5-C_5^iBuH_4)(MeCN)_3]$)、[トリス(アセトニトリル)(η^5 -(sec-ブチル)シクロペンタジエニル)ルテニウム(III)] ($[Ru(\eta^5-C_5^sBuH_4)(MeCN)_3]$)、[トリス(アセトニトリル)(η^5 -(tert-ブチル)シクロペンタジエニル)ルテニウム(III)] ($[Ru(\eta^5-C_5^tBuH_4)(MeCN)_3]$)、

[Ru (η^5 -C₅^tBuH₄) (MeCN)₃])、[トリス(アセトニトリル) (η^5 -ペンチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅PeH₄) (MeCN)₃])、[トリス(アセトニトリル) (η^5 -(シクロペンチル) シクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅^cPeH₄) (MeCN)₃])、[トリス(アセトニトリル) (η^5 -ヘキシルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅H_xH₄) (MeCN)₃])、[(η^5 -エチルシクロペンタジエニル) トリス(プロピオニトリル) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅EtH₄) (EtCN)₃])、[トリス(プロピオニトリル) (η^5 -プロピルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅PrH₄) (EtCN)₃])、

[0058] [(η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル) トリス(プロピオニトリル) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅ⁱPrH₄) (EtCN)₃])、[(η^5 -ブチルシクロペンタジエニル) トリス(プロピオニトリル) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅BuH₄) (EtCN)₃])、[(η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル) トリス(プロピオニトリル) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅ⁱBuH₄) (EtCN)₃])、[(η^5 -(sec-ブチル) シクロペンタジエニル) トリス(プロピオニトリル) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅^sBuH₄) (EtCN)₃])、[(η^5 -(tert-ブチル) シクロペンタジエニル) トリス(プロピオニトリル) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅^tBuH₄) (EtCN)₃])、[(η^5 -ペンチルシクロペンタジエニル) トリス(プロピオニトリル) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅PeH₄) (EtCN)₃])、[(η^5 -(シクロペンチル) シクロペンタジエニル) トリス(プロピオニトリル) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅^cPeH₄) (EtCN)₃])、[(η^5 -ヘキシルシクロペンタジエニル) トリス(プロピオニトリル) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅H_xH₄) (EtCN)₃])、[(η^5 -エチルシクロペンタジエニル) トリス(ピバロニトリル) ルテニウム (I I)]

$)] ([Ru(\eta^5-C_5EtH_4)(^tBuCN)_3])$ 、[トリス(ピバロニ
 トリル)(η^5 -プロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム(II)] ($[Ru(\eta^5-C_5PrH_4)(^tBuCN)_3])$ 、[(η^5 -イソプロピルシク
 ロペンタジエニル)トリス(ピバロニトリル)ルテニウム(II)] ($[Ru(\eta^5-C_5^iPrH_4)(^tBuCN)_3])$ 、[(η^5 -ブチルシクロペン
 タジエニル)トリス(ピバロニトリル)ルテニウム(II)] ($[Ru(\eta^5-C_5BuH_4)(^tBuCN)_3])$ 、[(η^5 -イソブチルシクロペンタジエ
 ニル)トリス(ピバロニトリル)ルテニウム(II)] ($[Ru(\eta^5-C_5^iBuH_4)(^tBuCN)_3])$ 、[(η^5 -(sec-ブチル)シクロペンタ
 ジエニル)トリス(ピバロニトリル)ルテニウム(II)] ($[Ru(\eta^5-C_5^sBuH_4)(^tBuCN)_3])$ 、[(η^5 -(tert-ブチル)シクロ
 ペンタジエニル)トリス(ピバロニトリル)ルテニウム(II)] ($[Ru(\eta^5-C_5^tBuH_4)(^tBuCN)_3])$ 、[(η^5 -ペンチルシクロペン
 タジエニル)トリス(ピバロニトリル)ルテニウム(II)] ($[Ru(\eta^5-C_5PeH_4)(^tBuCN)_3])$ 、[(η^5 -(シクロペンチル)シクロペ
 ンタジエニル)トリス(ピバロニトリル)ルテニウム(II)] ($[Ru(\eta^5-C_5^cPeH_4)(^tBuCN)_3])$ 、[(η^5 -ヘキシルシクロペンタ
 ジエニル)トリス(ピバロニトリル)ルテニウム(II)] ($[Ru(\eta^5-C_5H_xH_4)(^tBuCN)_3])$ などを例示することが出来、 $[Ru(\eta^5-C_5EtH_4)(MeCN)_3]$ 、 $[Ru(\eta^5-C_5PrH_4)(MeCN)_3]$ 、 $[Ru(\eta^5-C_5^iPrH_4)(MeCN)_3]$ 、 $[Ru(\eta^5-C_5BuH_4)(MeCN)_3]$ 、 $[Ru(\eta^5-C_5^iBuH_4)(MeCN)_3]$ 、 $[Ru(\eta^5-C_5^sBuH_4)(MeCN)_3]$ 、 $[Ru(\eta^5-C_5^tBuH_4)(MeCN)_3]$ などが好ましく、 $[Ru(\eta^5-C_5EtH_4)(MeCN)_3]$ が殊更好ましい。

[0059] 一般式(4b)における対アニオン Z^{b-} の例としては、カチオン性金属錯
 体の対アニオンとして一般的に用いられているものを挙げる事が出来る。
 具体的にはテトラフルオロホウ酸イオン(BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸

イオン (PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン (SbF_6^-)、テトラフルオロアルミン酸イオン (AlF_4^-) などのフルオロ錯アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン (CF_3SO_3^-)、メタンスルホン酸イオン (MeSO_3^-)、メチル硫酸イオン (MeSO_4^-) などの一価スルホン酸イオン、硝酸イオン (NO_3^-)、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、テトラクロロアルミン酸イオン (AlCl_4^-)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドイオン ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) などの一塩基酸の対アニオン、硫酸イオン (SO_4^{2-})、硫酸水素イオン (HSO_4^-)、リン酸イオン (PO_4^{3-})、リン酸一水素イオン (HPO_4^{2-})、リン酸二水素イオン (H_2PO_4^-)、ジメチルリン酸イオン ($(\text{MeO})_2\text{PO}_4^-$)、ジエチルリン酸イオン ($(\text{EtO})_2\text{PO}_4^-$) などの多塩基酸の対アニオン又はその誘導体などを例示することが出来る。ルテニウム錯体 (1) の収率が良い点で、対アニオン Zb^- としては BF_4^- 、 PF_6^- などのフルオロ錯アニオン、 CF_3SO_3^- 、 MeSO_3^- などの一価スルホン酸イオンが好ましい。

[0060] 更に具体的なカチオン性トリス（ニトリル）錯体（4 b）の好ましい例としては、[トリス（アセトニトリル）（ η^5 -エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）] [テトラフルオロボラト]（[Ru（ η^5 -C₅E t H₄）（MeCN）₃] [BF₄]）、[トリス（アセトニトリル）（ η^5 -エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）] [ヘキサフルオロホスファト]（[Ru（ η^5 -C₅E t H₄）（MeCN）₃] [PF₆]）、[トリス（アセトニトリル）（ η^5 -エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）] [トリフルオロメタンスルホナト]（[Ru（ η^5 -C₅E t H₄）（MeCN）₃] [CF₃SO₃]）、[トリス（アセトニトリル）（ η^5 -プロピルシクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）] [テトラフルオロボラト]（[Ru（ η^5 -C₅P r H₄）（MeCN）₃] [BF₄]）、[トリス（アセトニトリル）（ η^5 -プロピルシクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）] [ヘキサフルオロホスファト]（[Ru（ η^5 -C₅P r H₄）（MeCN）₃] [PF₆]）、[トリス（アセトニトリル）（ η^5 -プロピルシクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）] [ヘキサフルオロホスファト]（[Ru（ η^5 -C₅P r H₄）（MeCN）₃] [PF₆]）

ル) ルテニウム (I I)] [トリフルオロメタンスルホナト] ([Ru (η^5 -C₅P r H₄) (MeCN)₃] [CF₃SO₃])、[トリス (アセトニトリル) (η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [テトラフルオロボラト] ([Ru (η^5 -C₅ⁱP r H₄) (MeCN)₃] [BF₄])、[トリス (アセトニトリル) (η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [ヘキサフルオロホスファト] ([Ru (η^5 -C₅ⁱP r H₄) (MeCN)₃] [PF₆])、[トリス (アセトニトリル) (η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [トリフルオロメタンスルホナト] ([Ru (η^5 -C₅ⁱP r H₄) (MeCN)₃] [CF₃SO₃])、[トリス (アセトニトリル) (η^5 -ブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [テトラフルオロボラト] ([Ru (η^5 -C₅B u H₄) (MeCN)₃] [BF₄])、[トリス (アセトニトリル) (η^5 -ブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [ヘキサフルオロホスファト] ([Ru (η^5 -C₅B u H₄) (MeCN)₃] [PF₆])、[トリス (アセトニトリル) (η^5 -ブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [トリフルオロメタンスルホナト] ([Ru (η^5 -C₅B u H₄) (MeCN)₃] [CF₃SO₃])、[トリス (アセトニトリル) (η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [テトラフルオロボラト] ([Ru (η^5 -C₅ⁱB u H₄) (MeCN)₃] [BF₄])、[トリス (アセトニトリル) (η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [ヘキサフルオロホスファト] ([Ru (η^5 -C₅ⁱB u H₄) (MeCN)₃] [PF₆])、[トリス (アセトニトリル) (η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [トリフルオロメタンスルホナト] ([Ru (η^5 -C₅ⁱB u H₄) (MeCN)₃] [CF₃SO₃])、[トリス (アセトニトリル) (η^5 -(s e c-ブチル) シクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [テトラフルオロボラト] ([Ru (η^5 -C₅^sB u H₄) (MeCN)₃] [BF₄])、[トリス (アセトニトリル) (η^5 -(s e c-ブチル) シクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [ヘキサフ

ルオロホスファト] ($[Ru(\eta^5-C_5^sBuH_4)(MeCN)_3][PF_6]$)、[トリス(アセトニトリル)(η^5 -(*sec*-ブチル)シクロペンタジエニル)ルテニウム(II)] [トリフルオロメタンスルホナト] ($[Ru(\eta^5-C_5^sBuH_4)(MeCN)_3][CF_3SO_3]$)、[トリス(アセトニトリル)(η^5 -(*tert*-ブチル)シクロペンタジエニル)ルテニウム(II)] [テトラフルオロボラト] ($[Ru(\eta^5-C_5^tBuH_4)(MeCN)_3][BF_4]$)、[トリス(アセトニトリル)(η^5 -(*tert*-ブチル)シクロペンタジエニル)ルテニウム(II)] [ヘキサフルオロホスファト] ($[Ru(\eta^5-C_5^tBuH_4)(MeCN)_3][PF_6]$)、[トリス(アセトニトリル)(η^5 -(*tert*-ブチル)シクロペンタジエニル)ルテニウム(II)] [トリフルオロメタンスルホナト] ($[Ru(\eta^5-C_5^tBuH_4)(MeCN)_3][CF_3SO_3]$)などを挙げることが出来、

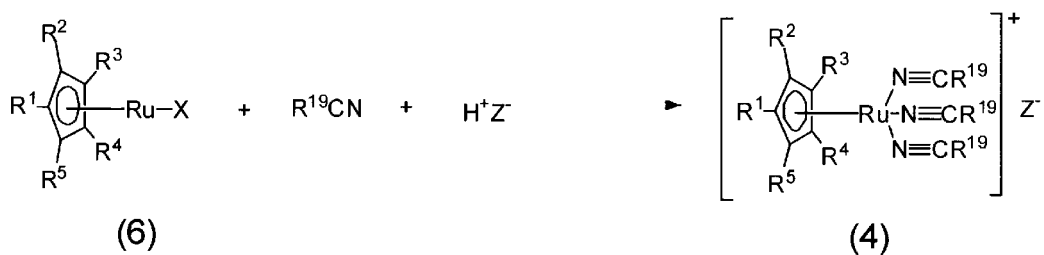
[0061] [トリス(アセトニトリル)(η^5 -エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(II)] [テトラフルオロボラト] ($[Ru(\eta^5-C_5EtH_4)(MeCN)_3][BF_4]$)、[トリス(アセトニトリル)(η^5 -エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(II)] [ヘキサフルオロホスファト] ($[Ru(\eta^5-C_5EtH_4)(MeCN)_3][PF_6]$)、[トリス(アセトニトリル)(η^5 -エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(II)] [トリフルオロメタンスルホナト] ($[Ru(\eta^5-C_5EtH_4)(MeCN)_3][CF_3SO_3]$)などが更に好ましい。

[0062] 次に本発明のカチオン性トリス(ニトリル)錯体(4b)の製造方法について説明する。カチオン性トリス(ニトリル)錯体(4b)は、下記のカチオン性トリス(ニトリル)錯体(4)の製造方法2に従って製造することが出来る。製造方法2は、ルテノセン誘導体(6)とニトリル $R^{19}CN$ とプロトン酸 H^+Z^- とを反応させることによりカチオン性トリス(ニトリル)錯体(4)を製造する方法である。

[0063]

[化9]

製造方法2

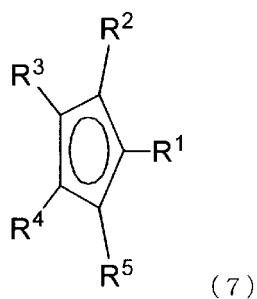


[0064] (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 X 、 R^{19} 及び Z^- は前記と同意義を表す。)

[0065] R^{19} で表される炭素数1～4のアルキル基としては、直鎖状、分岐状及び環状のいずれでも良く、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基などを例示することが出来る。収率が良い点で、 R^{21} がメチル基であることが好ましい。ニトリルとしてさらに具体的にはアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、シクロプロパンカルボニトリル、ペンチロニトリル、イソペンチロニトリル、3-メチルブタンニトリル、2-メチルブタンニトリル、ピバロニトリル、シクロブタンカルボニトリルなどを例示することが出来、収率が良い点でアセトニトリルが好ましい。

[0066] 一般式(6)における X は一般式(7)

[0067] [化10]



[0068] (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は前記と同意義を表す。)で示される η^5 -(無置換又は置換)シクロペンタジエニル配位子、又は η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル配位子を表す。具体的な η^5 -(無置換又は置換)シクロペンタジエニル配位子の例としては、 η^5 -シクロペンタジエニル配位子、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -エチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -プロピルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -ブチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -(sec-ブチル)シクロペンタジエニル配位子、 η^5 -(tert-ブチル)シクロペンタジエニル配位子、 η^5 -ペンチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -(シクロペンチル)シクロペンタジエニル配位子、 η^5 -ヘキシルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -1, 3-ジ(イソプロピル)シクロペンタジエニル配位子、 η^5 -1, 2, 4-トリ(イソプロピル)シクロペンタジエニル配位子、 η^5 -1, 3-ジ(tert-ブチル)シクロペンタジエニル配位子、 η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子などを挙げることが出来る。ルテノセン誘導体(6)が入手しやすい点で、Xとしては η^5 -(無置換又は置換)シクロペンタジエニル配位子であることが好ましく、 η^5 -シクロペンタジエニル配位子、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -エチルシクロペンタジエニル配位子が更に好ましい。

[0069] ルテノセン誘導体(6)として更に具体的には、ビス(η^5 -シクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5H_5)_2Ru$)、ビス(η^5 -メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5MeH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5EtH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -プロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5PrH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5^iPrH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -ブチルシクロペンタジエニル)

ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{BuH}_4)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^i\text{BuH}_4)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 - (sec -ブチル) シクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^s\text{BuH}_4)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 - (tert -ブチル) シクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^t\text{BuH}_4)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 -ペンチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^p\text{eH}_4)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 - (シクロペンチル) シクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^c\text{PeH}_4)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 -ヘキシルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_x\text{H}_4)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 -1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{H}_3)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{H}_3)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 -1, 3-ジ (イソプロピル) シクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^i\text{Pr})_2\text{H}_3)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 -1, 2, 4-トリ (イソプロピル) シクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^i\text{Pr})_3\text{H}_2)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 -1, 3-ジ (tert -ブチル) シクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^t\text{Bu})_2\text{H}_3)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}$)、(η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}$)、(η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$)、(η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -メチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$)、(η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$)、(η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -プロピルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Pr}$

η^5 - $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2$))、(η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^i\text{PrH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$))、(η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -ブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^b\text{uH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$))、(η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^i\text{BuH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$))、(η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -(sec-ブチル)シクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^s\text{BuH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$))、(η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -(tert-ブチル)シクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^t\text{BuH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$))、(η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -ペンチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^p\text{eH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$))、(η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -(シクロペンチル)シクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^c\text{PeH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$))、(η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -ヘキシルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^h\text{xH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$))、(η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^m\text{e}_5)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$))などを例示することが出来、

[0070] ビス(η^5 -シクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$)、
 ビス(η^5 -メチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^m\text{eH}_4)_2\text{Ru}$)、
 ビス(η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^e\text{tH}_4)_2\text{Ru}$)、

$C_5EtH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -プロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5PrH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5^iPrH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -ブチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5BuH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5^iBuH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -(sec-ブチル)シクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5^sBuH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -(tert-ブチル)シクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5^tBuH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -ペンチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5PeH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -(シクロペンチル)シクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5^cPeH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -ヘキシルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5H_xH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5Me_2H_3)_2Ru$)、ビス(η^5 -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5Me_2H_3)_2Ru$)、ビス(η^5 -1, 3-ジ(イソプロピル)シクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5(iPr)_2H_3)_2Ru$)、ビス(η^5 -1, 2, 4-トリ(イソプロピル)シクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5(iPr)_3H_2)_2Ru$)、ビス(η^5 -1, 3-ジ(tert-ブチル)シクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5(tBu)_2H_3)_2Ru$)、ビス(η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5Me_5)_2Ru$)などが好ましく、ビス(η^5 -シクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5H_5)_2Ru$)、ビス(η^5 -メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5MeH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5EtH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -プロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5PrH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5^iPrH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -ブチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5BuH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -イソブチルシクロペ

ンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^i\text{BuH}_4)_2\text{Ru}$)、ビス ($\eta^5\text{-}$ (s e c -ブチル) シクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^s\text{BuH}_4)_2\text{Ru}$)、ビス ($\eta^5\text{-}$ (t e r t -ブチル) シクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^t\text{BuH}_4)_2\text{Ru}$)、ビス ($\eta^5\text{-}$ ペンチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^p\text{PeH}_4)_2\text{Ru}$)、ビス ($\eta^5\text{-}$ (シクロペンチル) シクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^c\text{PeH}_4)_2\text{Ru}$)、ビス ($\eta^5\text{-}$ ヘキシルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^h\text{H}_4)_2\text{Ru}$) などが更に好ましく、ビス ($\eta^5\text{-}$ シクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$)、ビス ($\eta^5\text{-}$ メチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^m\text{MeH}_4)_2\text{Ru}$)、ビス ($\eta^5\text{-}$ エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^e\text{EtH}_4)_2\text{Ru}$) が殊更好ましい。

[0071] 製造方法2の合成原料として用いることが出来るルテノセン誘導体(6)としては、市販のものをそのまま用いることが出来、またOrganic Syntheses, 第41巻, 96ページ(1961年)、日本国特開2003-342286号公報、Organometallics, 第5巻, 2321ページ(1986年)などに記載の公知の方法に従って合成したものをを用いることも出来る。

製造方法2で用いることが出来る H^+Z^- のプロトン酸における Z^- としては、例えばテトラフルオロホウ酸イオン(BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸イオン(PF_6^-)などのフルオロ錯アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン(CF_3SO_3^-)、硫酸イオン(SO_4^{2-})、硫酸水素イオン(HSO_4^-)、などのスルホン酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオンなどのハロゲン化物イオン等が挙げられ、具体的なプロトン酸としては、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸などのフルオロ錯酸；硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのスルホン酸；塩化水素などのハロゲン化水素などを例示することが出来る。該プロトン酸は、ジメチルエーテルやジエチルエーテルなどのエーテルと錯体を形成していても良い。錯体を形成しているプロトン酸の例としては、テトラフルオロホウ酸ジメチルエーテル錯体、テトラフ

ルオロホウ酸ジエチルエーテル錯体、ヘキサフルオロりん酸ジエチルエーテル錯体などを挙げることが出来る。

カチオン性トリス（ニトリル）錯体（４）の収率が良い点で、テトラフルオロホウ酸ジエチルエーテル錯体又はトリフルオロメタンスルホン酸が好ましい。

[0072] また製造方法２で用いるプロトン酸として、フルオロ錯アニオン含有塩と強酸とを反応させることにより、反応系中で生成させたフルオロ錯酸を用いることも出来る。この場合、用いることが出来るフルオロ錯アニオン含有塩の例としては、テトラフルオロホウ酸アンモニウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム、ヘキサフルオロりん酸アンモニウム、ヘキサフルオロりん酸リチウム、ヘキサフルオロりん酸ナトリウム、ヘキサフルオロりん酸カリウムなどを挙げることが出来る。用いることが出来る強酸としては、硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、塩化水素、臭化水素などを例示することが出来る。反応系中で生成させることができるフルオロ錯酸の具体例としては、テトラフルオロホウ酸及びヘキサフルオロりん酸を挙げることが出来る。コストメリットが高く収率が良い点で、テトラフルオロホウ酸アンモニウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム又はヘキサフルオロりん酸アンモニウムのいずれかを硫酸と混ぜて用いるのが好ましい。

[0073] 次に製造方法２で使用するルテノセン誘導体（６）、ニトリル及びプロトン酸のモル比について説明する。カチオン性トリス（ニトリル）錯体（４）の収率が良い点でルテノセン誘導体１モルあたり３モル以上のニトリルを用いるのが好ましい。溶媒量のニトリルを使用するのが収率が良い点で更に好ましく、具体的にはルテノセン誘導体１モルあたり５モル以上１０００モル以下の範囲から適宜選択した量を用いるのが殊更好ましい。またプロトン酸の好ましい使用量はプロトン酸の種類によって異なる。例えばプロトン酸が一塩基酸の場合、収率が良い点でルテノセン誘導体１モルあたり１モル以上のプロトン酸を使用することが好ましく、二塩基酸の場合にはルテノセン誘

導体 1 モルあたり 0.5 モル以上のプロトン酸を使用することが好ましい。プロトン酸としてフルオロ錯アニオン含有塩と強酸との混合物を用いる場合、ルテノセン誘導体 1 モルあたり 1 モル以上のフルオロ錯アニオン含有塩、及び 0.5 モル～2.0 モルの強酸を適宜用いることにより、収率良くカチオン性トリス（ニトリル）錯体（4）を得ることが出来る。

[0074] 製造方法 2 は、カチオン性トリス（ニトリル）錯体（4）の収率が良い点で、不活性ガス中で実施するのが好ましい。該不活性ガスとして具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、窒素ガスなどを例示することが出来、アルゴン又は窒素ガスが更に好ましい。

製造方法 2 は、カチオン性トリス（ニトリル）錯体（4）の収率が良い点で過剰量のニトリルを溶媒として用いる条件下で実施するのが好ましい。また製造方法 2 は有機溶媒中で実施することも出来る。該有機溶媒として具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、石油エーテルなどの脂肪族炭化水素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、シクロペンチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、3-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、エチレングリコールなどのアルコールなどを例示することが出来る。これら有機溶媒のうち一種類を単独で用いることが出来、複数を任意の比率で混合して用いることも出来る。カチオン性トリス（ニトリル）錯体（4）の収率が良い点で、有機溶媒としてはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン、メタノールが好ましい。

[0075] また製造方法 2 では、反応温度及び反応時間には特に制限はなく、当業者が金属錯体を製造するときの一般的な条件を用いることが出来る。具体例としては、-80℃から150℃の温度範囲から適宜選択した反応温度において、10分間から120時間の範囲から適宜選択した反応時間を選択するこ

とによってカチオン性トリス（ニトリル）錯体（４）を収率良く製造することが出来る。

製造方法２によって製造したカチオン性トリス（ニトリル）錯体（４）は、当業者が金属錯体を精製するときの一般的な精製方法を適宜選択して用いることによって精製することが出来る。具体的な精製方法としては、ろ過、抽出、遠心分離、デカンテーション、結晶化などを挙げることが出来る。

[0076] またルテニウム錯体（１）は、製造方法２と製造方法１とを連続して実施することによっても製造することが可能である。この場合、製造方法２によって製造したカチオン性トリス（ニトリル）錯体（４）を、精製することなく製造方法１の製造原料として用いることが出来、また当業者が金属錯体を精製するときの一般的な精製方法を適宜選択して用いることによって精製したカチオン性トリス（ニトリル）錯体（４）を製造方法１の製造原料として用いることも出来る。

なお、本発明のルテニウム錯体（１a）も、製造方法２と製造方法１とを連続して実施することによってルテニウム錯体（１）と同様に製造することが出来る。

[0077] 一般式（２）中の R^8 、 R^9 及び n の定義について説明する。

R^8 及び R^9 で表される炭素数１～６のアルキル基としては、直鎖状、分岐状及び環状のいずれでも良く、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、シクロブチルメチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、1-シクロブチルエチル基、2-シクロブチルエチル基など

を例示することが出来る。本発明のルテニウム錯体（2）がCVD材料やALD材料として好適な蒸気圧及び熱安定性を持つ点で、炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、メチル基であることが更に好ましい。

nは0～2の整数であり、本発明のルテニウム錯体（2）がCVD材料やALD材料として好適な蒸気圧を持つ点で、0であることが好ましい。

[0078] 本発明のルテニウム錯体（2）の具体例を表3及び4に示した。なお、Me、Et、Pr、iPr、Bu、tBu、Pe及びHxは、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基を示す。

[0079]

[表8]

(表 3)

(2) 化合物番号	R ⁸	R ⁹	n
2-1	Me	Me	0
2-2	Me	Et	0
2-3	Et	Et	0
2-4	Et	Pr	0
2-5	Pr	Pr	0
2-6	Pr	Bu	0
2-7	Bu	Bu	0
2-8	Bu	Pe	0
2-9	Pe	Pe	0
2-10	Pe	Hx	0
2-11	Hx	Hx	0
2-12	Me	ⁱ Pr	0
2-13	Me	^t Bu	0
2-14	Et	ⁱ Pr	0
2-15	ⁱ Pr	ⁱ Pr	0
2-16	ⁱ Pr	^t Bu	0
2-17	^t Bu	^t Bu	0
2-18	Me	Me	1
2-19	Me	Et	1
2-20	Et	Et	1
2-21	Et	Pr	1
2-22	Pr	Pr	1
2-23	Pr	Bu	1
2-24	Bu	Bu	1
2-25	Bu	Pe	1
2-26	Pe	Pe	1
2-27	Pe	Hx	1
2-28	Hx	Hx	1
2-29	Me	ⁱ Pr	1
2-30	Me	^t Bu	1
2-31	Et	ⁱ Pr	1
2-32	ⁱ Pr	ⁱ Pr	1
2-33	ⁱ Pr	^t Bu	1
2-34	^t Bu	^t Bu	1
2-35	Me	Me	2
2-36	Me	Et	2
2-37	Et	Et	2

[0080]

[表9]

(表4)

(2) 化合物番号	R ⁸	R ⁹	n
2-38	Et	Pr	2
2-39	Pr	Pr	2
2-40	Pr	Bu	2
2-41	Bu	Bu	2
2-42	Bu	Pe	2
2-43	Pe	Pe	2
2-44	Pe	Hx	2
2-45	Hx	Hx	2
2-46	Me	ⁱ Pr	2
2-47	Me	^t Bu	2
2-48	Et	ⁱ Pr	2
2-49	ⁱ Pr	ⁱ Pr	2
2-50	ⁱ Pr	^t Bu	2
2-51	^t Bu	^t Bu	2

[0081] 表3及び表4に挙げた例示の中でも、CVD材料やALD材料として好適な蒸気圧及び熱安定性を持つ点で、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル)(η^5 -2, 5-ジメチルピロリル)ルテニウム(2-1)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル)(η^5 -2-エチル-5-メチルピロリル)ルテニウム(2-2)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル)(η^5 -2, 5-ジエチルピロリル)ルテニウム(2-3)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル)(η^5 -2-エチル-5-プロピルピロリル)ルテニウム(2-4)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル)(η^5 -2, 5-ジプロピルピロリル)ルテニウム(2-5)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル)(η^5 -2-ブチル-5-プロピルピロリル)ルテニウム(2-6)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル)(η^5 -2, 5-ジブチルピロリル)ルテニウム(2-7)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル)(η^5 -2-ブチル-5-ペンチルピロリル)ルテニウム(2-8)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル)(η^5 -2, 5-ジペンチルピロリル)ルテニウム(2-9)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル)(η^5 -2-ヘキシル-5-ペンチルピロリル)ルテニウム(2-10)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエ

ニル) (η^5-2 , 5-ジヘキシルピロリル) ルテニウム (2-11)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 -メチル-5-イソプロピルピロリル) ルテニウム (2-12)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 -tert-ブチル-5-メチル) ルテニウム (2-13)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 -エチル-5-イソプロピルピロリル) ルテニウム (2-14)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 , 5-ジ(イソプロピル)ピロリル) ルテニウム (2-15)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 -tert-ブチル-5-イソプロピルピロリル) ルテニウム (2-16)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 , 5-ジ(tert-ブチル)ピロリル) ルテニウム (2-17) が好ましく、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 , 5-ジメチルピロリル) ルテニウム (2-1)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 -エチル-5-メチルピロリル) ルテニウム (2-2)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 , 5-ジエチルピロリル) ルテニウム (2-3)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 -エチル-5-プロピルピロリル) ルテニウム (2-4)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 , 5-ジプロピルピロリル) ルテニウム (2-5)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 -ブチル-5-プロピルピロリル) ルテニウム (2-6)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 , 5-ジブチルピロリル) ルテニウム (2-7)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 -メチル-5-イソプロピルピロリル) ルテニウム (2-12)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 -tert-ブチル-5-メチル) ルテニウム (2-13)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 -エチル-5-イソプロピルピロリル) ルテニウム (2-14)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 , 5-ジ(イソプロピル)ピロリル) ルテニウム (2-15)、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5-2 -tert-ブチル-5-イソプロピルピロリル) ルテニウム (2-16)、

(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5 -2, 5-ジ(tert-ブチル)ピロリル)ルテニウム(2-17)が更に好ましく、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル) (η^5 -2, 5-ジメチルピロリル)ルテニウム(2-1)が殊更好ましい。

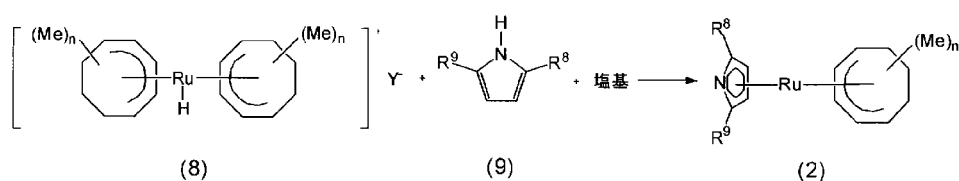
[0082] 次に、本発明のルテニウム錯体（２）の製造方法について説明する。

本発明のルテニウム錯体（２）は、以下の製造方法３、又は製造方法５により製造することができる。

製造方法３は、カチオン性ビス（シクロオクタジエニル）錯体（８）と、置換ピロール（９）を、塩基の存在下反応させることにより本発明のルテニウム錯体（２）を製造する方法である。

製造方法 3

[0083] [化11]

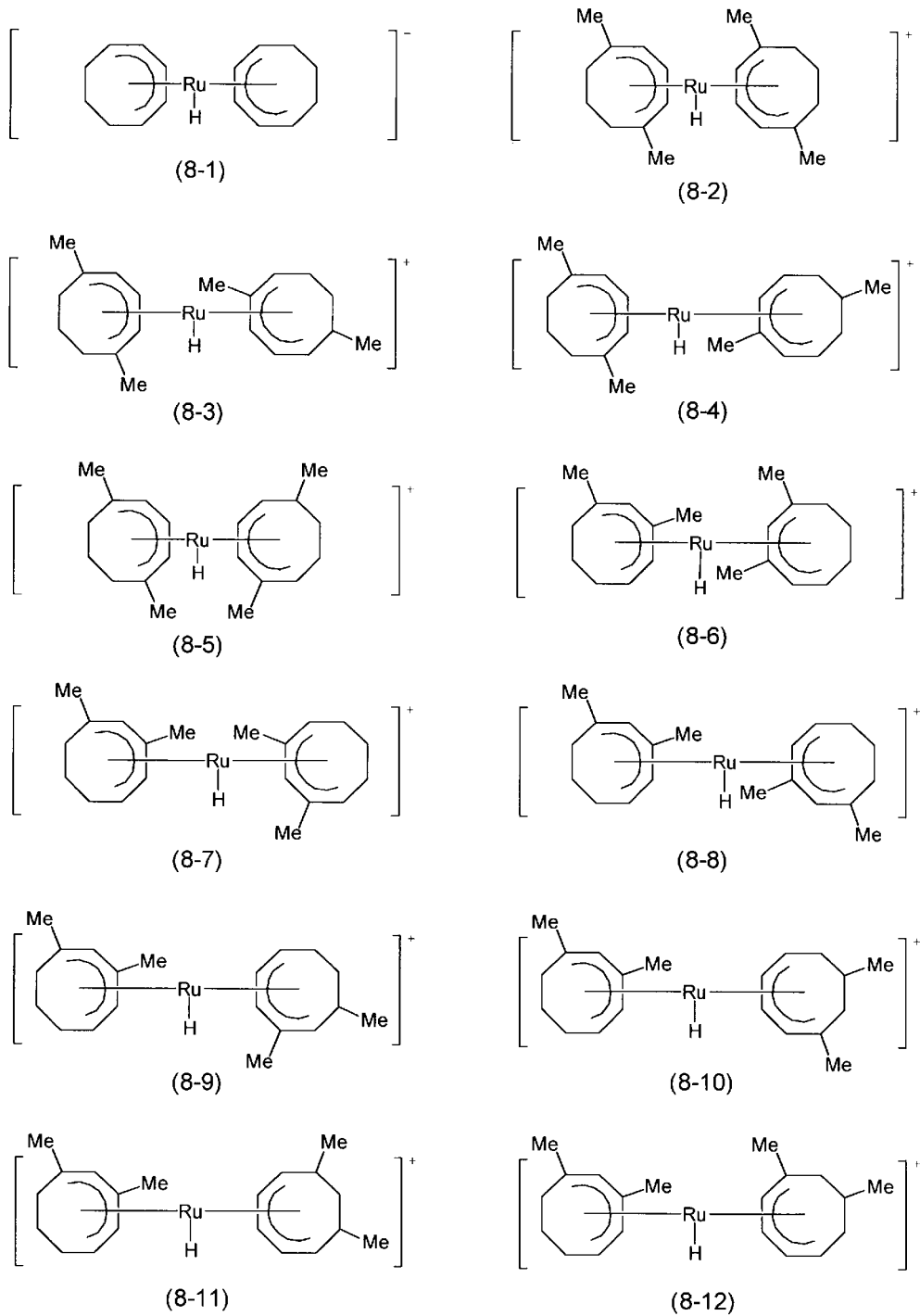


[0084] (式中、R⁸及びR⁹は各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を表す。Y⁻は対アニオンを表す。nは0～2の整数を表す。)

[0085] カチオン性ビス（シクロオクタジエニル）錯体（８）のカチオン部分の具体例を以下の（８－１）～（８－１２）に示した。

[0086]

[化12]



[0087] (8-1) ~ (8-12) に挙げた例示の中でも、CVD材料やALD材料として好適な蒸気圧を持つ点で、[ビス(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル)(ヒドリド)ルテニウム(IV)] ($[RuH(\eta^5-C_8H_{11})_2]^+$) (

8-1) が好ましい。

[0088] 一般式 (8) における対アニオン Y^- の例としては、カチオン性金属錯体の対アニオンとして一般的に用いられているものを挙げることが出来る。具体的にはテトラフルオロボウ酸イオン (BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン (SbF_6^-)、テトラフルオロアルミン酸イオン (AlF_4^-) などのフルオロ錯アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン ($CF_3SO_3^-$)、メタンスルホン酸イオン ($MeSO_3^-$)、メチル硫酸イオン ($MeSO_4^-$) などの一価スルホン酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオンなどのハロゲン化物イオン、硝酸イオン (NO_3^-)、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、テトラクロロアルミン酸イオン ($AlCl_4^-$)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドイオン ($(CF_3SO_2)_2N^-$) などの一塩基酸の対アニオン、硫酸イオン (SO_4^{2-})、硫酸水素イオン (HSO_4^-)、リン酸イオン (PO_4^{3-})、リン酸一水素イオン (HPO_4^{2-})、リン酸二水素イオン ($H_2PO_4^-$)、ジメチルリン酸イオン ($(MeO)_2PO_4^-$)、ジエチルリン酸イオン ($(EtO)_2PO_4^-$) などの多塩基酸の対アニオン又はその誘導体などを例示することが出来る。ルテニウム錯体 (2) の収率が良い点で、対アニオン Y^- としては BF_4^- 、 PF_6^- などのフルオロ錯アニオン、 $CF_3SO_3^-$ 、 $MeSO_3^-$ などの一価スルホン酸イオンが好ましく、 BF_4^- が更に好ましい。

[0089] カチオン性ビス(シクロオクタジエニル)錯体 (8) の好ましい具体例としては、[ビス(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル)(ヒドリド)ルテニウム(IV)] [テトラフルオロボラト] ($[RuH(\eta^5-C_8H_{11})_2][BF_4]$)、[(ビス(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル)(ヒドリド)ルテニウム(IV))] [ヘキサフルオロホスファト] ($[RuH(\eta^5-C_8H_{11})_2][PF_6]$)、[(ビス(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル)(ヒドリド)ルテニウム(IV))] [トリフルオロメタンスルホナト] ($[RuH(\eta^5-C_8H_{11})_2][CF_3SO_3]$)、[(ビス(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル)(ヒドリド)ルテニウム(IV))] [メタンスル

ホナト] ($[RuH(\eta^5-C_8H_{11})_2][MeSO_3]$)などを挙げることが出来る。ルテニウム錯体(2)の収率が良い点で、[ビス(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル)(ヒドリド)ルテニウム(IV)][テトラフルオロボラト] ($[RuH(\eta^5-C_8H_{11})_2][BF_4]$)等が好ましい。

[0090] 置換ピロール(9)の具体例としては、2,5-ジメチルピロール、2-エチル-5-メチルピロール、2,5-ジエチルピロール、2-エチル-5-プロピルピロール、2,5-ジプロピルピロール、2-ブチル-5-プロピルピロール、2,5-ジブチルピロール、2-ブチル-5-ペンチルピロール、2,5-ジペンチルピロール、2-ヘキシル-5-ペンチルピロール、2,5-ジヘキシルピロール、2-メチル-5-イソプロピルピロール、2-tert-ブチル-5-メチルピロール、2-エチル-5-イソプロピルピロール、2,5-ジ(イソプロピル)ピロール、2-tert-ブチル-5-イソプロピルピロール、2,5-ジ(tert-ブチル)ピロールなどを挙げることが出来る。ルテニウム錯体(2)がCVD材料やALD材料として好適な蒸気圧を持つ点で、2,5-ジメチルピロール、2-エチル-5-メチルピロール、2,5-ジエチルピロール、2-エチル-5-プロピルピロール、2,5-ジプロピルピロール、2-ブチル-5-プロピルピロール、2,5-ジブチルピロール、2-メチル-5-イソプロピルピロール、2-tert-ブチル-5-メチルピロール、2-エチル-5-イソプロピルピロール、2,5-ジ(イソプロピル)ピロール、2-tert-ブチル-5-イソプロピルピロール、2,5-ジ(tert-ブチル)ピロールが好ましく、2,5-ジメチルピロールが更に好ましい。

[0091] 製造方法3で用いることが出来る塩基としては、無機塩基及び有機塩基を挙げることが出来る。該無機塩基としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムなどの第2族金属炭酸塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水

酸化カルシウム、水酸化ストロンチウムなどの典型金属水酸化物、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化マグネシウム、水素化カルシウム、水素化アルミニウムなどの典型金属水素化物、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウムなどの典型金属水素化錯化合物、リチウムアミド、ナトリウムアミド、リチウムジアルキルアミドなどのアルカリ金属アミドなどを例示することが出来る。また該有機塩基としては、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルイソプロピルアミン、トリブチルアミンなどの第2級又は第3級アミン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、1, 4-ジアザビシクロオクタンなどの環状脂肪族アミン、ピリジンなどの芳香族アミンを例示することが出来る。ルテニウム錯体(2)の収率が良い点で、塩基としては第2級又は第3級アミン、ピリジンが好ましく、第2級又は第3級アミンが更に好ましく、トリエチルアミンが殊更好ましい。

[0092] 製造方法3は、ルテニウム錯体(2)の収率が良い点で、不活性ガス中で実施するのが好ましい。該不活性ガスとして具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、窒素ガスなどを例示することが出来、アルゴン又は窒素ガスが更に好ましい。

製造方法3は、ルテニウム錯体(2)の収率が良い点で有機溶媒中で実施することが好ましい。製造方法3を有機溶媒中で実施する場合、該有機溶媒として具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、石油エーテルなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジブロモメタン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタンなどのハロゲン系脂肪族炭化水素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、シクロペンチルエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、3-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール

、*tert*-ブタノール、エチレングリコールなどのアルコールなどを例示することが出来る。これら有機溶媒のうち一種類を単独で用いることが出来る、複数を任意の比率で混合して用いることも出来る。ルテニウム錯体（2）の収率が良い点で、有機溶媒としてはクロロホルム、ジクロロメタン、シクロペンチルメチルエーテル、メチル-*tert*-ブチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン、メタノール及びヘキサンが好ましく、クロロホルム、ジクロロメタン、シクロペンチルメチルエーテル、メチル-*tert*-ブチルエーテル、ジエチルエーテル及びテトラヒドロフランが更に好ましい。

[0093] 置換ピロール（9）の入手方法としては、市販の製品を入手するほか、*Journal of the American Chemical Society*, 第77巻, 3340ページ（1955年）や*Organic Letters*, 第15巻, 1436ページ（2013）などに記載の製造方法を挙げることが出来る。

[0094] 次に製造方法3を実施するときのカチオン性ビス（シクロオクタジエニル）錯体（8）、置換ピロール（9）及び塩基のモル比に関して説明する。好ましくはカチオン性ビス（シクロオクタジエニル）錯体（8）1モルに対して1モル以上の置換ピロール（9）及び塩基を用いることによって、収率良くルテニウム錯体（2）を製造することが出来る。

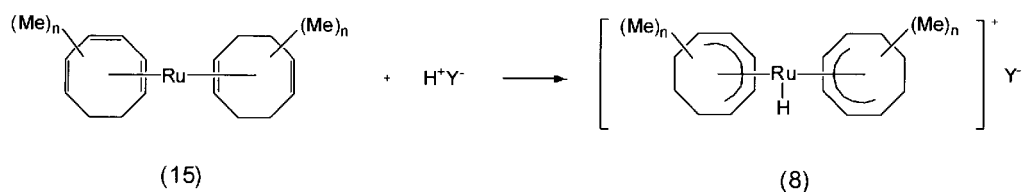
また製造方法3では、反応温度及び反応時間には特に制限はなく、当業者が金属錯体を製造するときの一般的な条件を用いることが出来る。具体例としては、 -80°C から 120°C の温度範囲から適宜選択した反応温度において、10分間から120時間の範囲から適宜選択した反応時間を選択することによってルテニウム錯体（2）を収率良く製造することが出来る。製造方法3によって製造したルテニウム錯体（2）は、当業者が金属錯体を精製するときの一般的な精製方法を適宜選択して用いることによって精製することが出来る。具体的な精製方法としては、ろ過、抽出、遠心分離、デカンテーション、蒸留、昇華、結晶化、カラムクロマトグラフィーなどを挙げるこ

が出来る。

製造方法3の原料であるカチオン性ビス（シクロオクタジエニル）錯体（8）は、Organometallics, 第10巻, 455ページ（1991年）に記載の製造方法4に従って製造することが出来る。製造方法4は、（シクロオクタジエン）（シクロオクタトリエン）錯体（15）とプロトン酸 H^+Y^- とを反応させることによりカチオン性ビス（シクロオクタジエニル）錯体（8）を製造する方法である。

[0095] 製造方法4

[0096] [化13]



[0097] （式中、 n は0～2の整数を表す。 Y^- は対アニオンを表す。）

[0098] （シクロオクタジエン）（シクロオクタトリエン）錯体（15）は、Journal of Organometallic Chemistry, 第272巻, 179ページ（1984年）に記載の方法に従って製造することが出来る。具体的には、亜鉛存在下、塩化ルテニウムとシクロオクタジエンとを反応させることにより、（シクロオクタジエン）（シクロオクタトリエン）錯体（15）を製造する方法である。

[0099] シクロオクタジエンの具体例としては、1, 5-シクロオクタジエン、1-メチル-1, 5-シクロオクタジエン、1, 2-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエン、1, 4-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエン、1, 5-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエン、2, 4-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエン、1, 6-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエン、3, 7-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエンなどを挙げることが出来る。入手しやすい点で、1, 5-シクロオクタジエン、1, 5-ジメチル-1, 5-

ーシクロオクタジエンが好ましく、1, 5-シクロオクタジエンが更に好ましい。

[0100] シクロオクタジエンの入手方法としては、市販の製品を入手するほか、Journal of the American Chemical Society, 第116巻, 2889ページ(1994年)やHeterocycles, 第77巻, 927ページ(2009年)や日本国特開平11-209314号公報などに記載の方法を挙げることが出来る。

(シクロオクタジエン) (シクロオクタトリエン) 錯体(15)の好ましい具体例としては、($\eta^4-1, 5$ -シクロオクタジエン) ($\eta^6-1, 3, 5$ -シクロオクタトリエン) ルテニウム ($Ru(\eta^4-C_8H_{12})(\eta^6-C_8H_{10})$) を挙げることが出来る。

[0101] 製造方法4で用いることが出来るプロトン酸の対アニオン Y^- の例としては、カチオン性金属錯体の対アニオンとして一般的に用いられているものを挙げることが出来る。具体的にはテトラフルオロホウ酸イオン(BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸イオン(PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン(SbF_6^-)、テトラフルオロアルミン酸イオン(AlF_4^-)などのフルオロ錯アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン($CF_3SO_3^-$)、メタンスルホン酸イオン($MeSO_3^-$)、メチル硫酸イオン($MeSO_4^-$)などの一価スルホン酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオンなどのハロゲン化物イオン、硝酸イオン(NO_3^-)、過塩素酸イオン(ClO_4^-)、テトラクロロアルミン酸イオン($AlCl_4^-$)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドイオン($(CF_3SO_2)_2N^-$)などの一塩基酸の対アニオン、硫酸イオン(SO_4^{2-})、硫酸水素イオン(HSO_4^-)、リン酸イオン(PO_4^{3-})、リン酸一水素イオン(HPO_4^{2-})、リン酸二水素イオン($H_2PO_4^-$)、ジメチルリン酸イオン($(MeO)_2PO_4^-$)、ジエチルリン酸イオン($(EtO)_2PO_4^-$)などの多塩基酸の対アニオン又はその誘導体などを例示することが出来る。カチオン性ビス(シクロオクタジエニル)錯体(8)の収率が良い点で、対アニオン Y^- としては BF_4^- 、 PF_6^- などのフルオロ錯アニオ

ン、 CF_3SO_3^- 、 MeSO_3^- などの一価スルホン酸イオンが好ましく、 BF_4^- が更に好ましい。

[0102] 具体的なプロトン酸としては、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸などのフルオロ錯酸；硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのスルホン酸；塩化水素などのハロゲン化水素などを例示することが出来る。該プロトン酸は、ジメチルエーテルやジエチルエーテルなどのエーテルと錯体を形成していても良い。錯体を形成しているプロトン酸の例としては、テトラフルオロホウ酸ジメチルエーテル錯体、テトラフルオロホウ酸ジエチルエーテル錯体、ヘキサフルオロリン酸ジエチルエーテル錯体などを挙げることが出来る。カチオン性ビス（シクロオクタジエニル）錯体（8）の収率が良い点で、テトラフルオロホウ酸ジエチルエーテル錯体等が好ましい。

[0103] また製造方法4で用いるプロトン酸として、フルオロ錯アニオン含有塩と強酸とを反応させることにより、反応系中で生成させたフルオロ錯酸を用いることも出来る。この場合、用いることが出来るフルオロ錯アニオン含有塩の例としては、テトラフルオロホウ酸アンモニウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム、ヘキサフルオロリン酸アンモニウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム、ヘキサフルオロリン酸カリウムなどを挙げることが出来る。用いることが出来る強酸としては、硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、塩化水素、臭化水素などを例示することが出来る。反応系中で生成させることが出来るフルオロ錯酸の具体例としては、テトラフルオロホウ酸及びヘキサフルオロリン酸を挙げることが出来る。コストメリットが高く収率が良い点で、テトラフルオロホウ酸アンモニウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム又はヘキサフルオロリン酸アンモニウムのいずれかを硫酸と混ぜて用いるのが好ましい。

[0104] さらに製造方法4で用いるプロトン酸として三フッ化ホウ素と強酸とを反応させることにより、反応系中で生成させたフルオロ錯酸を用いることも出来る。この場合、用いることが出来る強酸としては、硫酸、メタンスルホン

酸、トリフルオロメタンスルホン酸、塩化水素、臭化水素などを例示することが出来る。

[0105] 次に製造方法4で使用する(シクロオクタジエン)(シクロオクタトリエン)錯体(15)とプロトン酸のモル比について説明する。プロトン酸の好ましい使用量はプロトン酸の種類によって異なる。例えばプロトン酸が一塩基酸の場合、収率が良い点で(シクロオクタジエン)(シクロオクタトリエン)錯体(15)1モルあたり1モル以上のプロトン酸を使用することが好ましく、二塩基酸の場合には(シクロオクタジエン)(シクロオクタトリエン)錯体(15)1モルあたり0.5モル以上のプロトン酸を使用することが好ましい。プロトン酸としてフルオロ錯アニオン含有塩と強酸との混合物を用いる場合、(シクロオクタジエン)(シクロオクタトリエン)錯体(15)1モルあたり1モル以上のフルオロ錯アニオン含有塩、及び0.5~2.0モルの強酸を適宜用いることにより、収率良くカチオン性ビス(シクロオクタジエニル)錯体(8)を得ることが出来る。

[0106] 製造方法4は、カチオン性ビス(シクロオクタジエニル)錯体(8)の収率が良い点で、不活性ガス中で実施するのが好ましい。該不活性ガスとして具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、窒素ガスなどを例示することが出来、アルゴン又は窒素ガスが更に好ましい。

製造方法4は、カチオン性ビス(シクロオクタジエニル)錯体(8)の収率が良い点で有機溶媒中で実施することが好ましい。製造方法4を有機溶媒中で実施する場合、該有機溶媒として具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、石油エーテルなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジブromメタン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタンなどのハロゲン系脂肪族炭化水素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、シクロペンチルエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン

などのエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、3-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、エチレングリコールなどのアルコールなどを例示することが出来る。これら有機溶媒のうち一種類を単独で用いることが出来、複数を任意の比率で混合して用いることも出来る。カチオン性ビス（シクロオクタジエニル）錯体（8）の収率が良い点で、有機溶媒としてはクロロホルム、ジクロロメタン、シクロペンチルメチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、ジエチルエーテル及びテトラヒドロフラン等が好ましい。また製造方法4では、反応温度及び反応時間には特に制限はなく、当業者が金属錯体を製造するときの一般的な条件を用いることが出来る。具体例としては、-80℃から150℃の温度範囲から適宜選択した反応温度において、10分間から120時間の範囲から適宜選択した反応時間を選択することによってカチオン性ビス（シクロオクタジエニル）錯体（8）を収率良く製造することが出来る。

[0107] 製造方法4によって製造したカチオン性ビス（シクロオクタジエニル）錯体（8）は、当業者が金属錯体を精製するときの一般的な精製方法を適宜選択して用いることによって精製することが出来る。具体的な精製方法としては、ろ過、抽出、遠心分離、デカンテーション、結晶化などを挙げることが出来る。

またルテニウム錯体（2）は、製造方法4と製造方法3とを連続して実施する製造方法5によっても製造することが可能である。この場合、製造方法4によって製造したカチオン性ビス（シクロオクタジエニル）錯体（8）を、精製することなく製造方法3の製造原料として用いることが出来、また当業者が金属錯体を精製するときの一般的な精製方法を適宜選択して用いることによって精製したカチオン性ビス（シクロオクタジエニル）錯体（8）を製造方法3の製造原料として用いることも出来る。該精製方法の例としては、ろ過、抽出、遠心分離、デカンテーション、結晶化などを挙げることが出来る。

[0108] 次に、一般式(3)中の R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} の定義について説明する。

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} で表される炭素数1～6のアルキル基としては、直鎖状、分岐状及び環状のいずれでも良く、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、シクロブチルメチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、1-シクロブチルエチル基、2-シクロブチルエチル基などを例示することが出来る。本発明のルテニウム錯体(3)がCVD材料やALD材料として好適な蒸気圧及び熱安定性を持つ点で、 R^{10} が炭素数1～6のアルキル基であり、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} が水素原子であることが好ましく、 R^{10} がメチル基又はエチル基であることが更に好ましく、 R^{10} がエチル基であることが殊更好ましい。

[0109] R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} で表される炭素数1～6のアルキル基としては、直鎖状、分岐状及び環状のいずれでも良く、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、シクロブチルメチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル

基、シクロペンチルメチル基、1-シクロブチルエチル基、2-シクロブチルエチル基などを例示することが出来る。本発明のルテニウム錯体(3)がCVD材料やALD材料として好適な蒸気圧及び熱安定性を持つ点で、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} はメチル基であることが好ましい。

[0110] 本発明のルテニウム錯体(3)の具体例を表5-1~5-10に示した。

なお、Me、Et、Pr、iPr、Bu、iBu、sBu、tBu、Pe、 $\circ$ Pe及びHxは、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基及びヘキシル基を示す。

[0111]

[表10]

(表5-1)

(3) 化合物番号	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸
3-1	H	H	H	H	H	H	H	H	Me
3-2	Me	H	H	H	H	H	H	H	Me
3-3	Et	H	H	H	H	H	H	H	Me
3-4	Pr	H	H	H	H	H	H	H	Me
3-5	ⁱ Pr	H	H	H	H	H	H	H	Me
3-6	Bu	H	H	H	H	H	H	H	Me
3-7	ⁱ Bu	H	H	H	H	H	H	H	Me
3-8	^s Bu	H	H	H	H	H	H	H	Me
3-9	^t Bu	H	H	H	H	H	H	H	Me
3-10	Pe	H	H	H	H	H	H	H	Me
3-11	^c Pe	H	H	H	H	H	H	H	Me
3-12	Hx	H	H	H	H	H	H	H	Me
3-13	Me	Me	H	H	H	H	H	H	Me
3-14	Me	H	Me	H	H	H	H	H	Me
3-15	^t Bu	H	^t Bu	H	H	H	H	H	Me
3-16	Me	Me	Me	H	H	H	H	H	Me
3-17	Me	Me	H	Me	H	H	H	H	Me
3-18	ⁱ Pr	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	H	H	H	Me
3-19	Me	Me	Me	Me	H	H	H	H	Me
3-20	Et	Me	Me	Me	Me	H	H	H	Me
3-21	Pr	Me	Me	Me	Me	H	H	H	Me
3-22	H	H	H	H	H	H	H	H	Bu
3-23	Me	H	H	H	H	H	H	H	Bu
3-24	Et	H	H	H	H	H	H	H	Bu
3-25	Pr	H	H	H	H	H	H	H	Bu
3-26	ⁱ Pr	H	H	H	H	H	H	H	Bu
3-27	Bu	H	H	H	H	H	H	H	Bu
3-28	ⁱ Bu	H	H	H	H	H	H	H	Bu
3-29	^s Bu	H	H	H	H	H	H	H	Bu
3-30	^t Bu	H	H	H	H	H	H	H	Bu
3-31	Pe	H	H	H	H	H	H	H	Bu
3-32	^c Pe	H	H	H	H	H	H	H	Bu
3-33	Hx	H	H	H	H	H	H	H	Bu
3-34	Me	Me	H	H	H	H	H	H	Bu
3-35	Me	H	Me	H	H	H	H	H	Bu
3-36	^t Bu	H	^t Bu	H	H	H	H	H	Bu
3-37	Me	Me	Me	H	H	H	H	H	Bu
3-38	Me	Me	H	Me	H	H	H	H	Bu

[0112]

[表11]

(表5-2)

(3) 化合物番号	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸
3-39	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	H	H	Bu
3-40	Me	Me	Me	Me	H	H	H	H	Bu
3-41	Me	Me	Me	Me	Me	H	H	H	Bu
3-42	Et	Me	Me	Me	Me	H	H	H	Bu
3-43	Pr	Me	Me	Me	Me	H	H	H	Bu
3-44	H	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me
3-45	Me	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me
3-46	Et	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me
3-47	Pr	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me
3-48	ⁱ Pr	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me
3-49	Bu	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me
3-50	ⁱ Bu	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me
3-51	^s Bu	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me
3-52	^t Bu	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me
3-53	Pe	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me
3-54	^c Pe	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me
3-55	Hx	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me
3-56	Me	Me	H	H	H	Me	Me	Me	Me
3-57	Me	H	Me	H	H	Me	Me	Me	Me
3-58	^t Bu	H	^t Bu	H	H	Me	Me	Me	Me
3-59	Me	Me	Me	H	H	Me	Me	Me	Me
3-60	Me	Me	H	Me	H	Me	Me	Me	Me
3-61	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	Me	Me	Me	Me
3-62	Me	Me	Me	Me	H	Me	Me	Me	Me
3-63	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me
3-64	Pr	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me
3-65	H	H	H	H	H	Me	Me	Me	Bu
3-66	Me	H	H	H	H	Me	Me	Me	Bu
3-67	Et	H	H	H	H	Me	Me	Me	Bu
3-68	Pr	H	H	H	H	Me	Me	Me	Bu
3-69	ⁱ Pr	H	H	H	H	Me	Me	Me	Bu
3-70	Bu	H	H	H	H	Me	Me	Me	Bu
3-71	ⁱ Bu	H	H	H	H	Me	Me	Me	Bu
3-72	^s Bu	H	H	H	H	Me	Me	Me	Bu
3-73	^t Bu	H	H	H	H	Me	Me	Me	Bu
3-74	Pe	H	H	H	H	Me	Me	Me	Bu
3-75	^c Pe	H	H	H	H	Me	Me	Me	Bu
3-76	Hx	H	H	H	H	Me	Me	Me	Bu

[0113]

[表12]

(表5-3)

(3) 化合物番号	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸
3-77	Me	Me	H	H	H	Me	Me	Me	Bu
3-78	Me	H	Me	H	H	Me	Me	Me	Bu
3-79	^t Bu	H	^t Bu	H	H	Me	Me	Me	Bu
3-80	Me	Me	Me	H	H	Me	Me	Me	Bu
3-81	Me	Me	H	Me	H	Me	Me	Me	Bu
3-82	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	Me	Me	Me	Bu
3-83	Me	Me	Me	Me	H	Me	Me	Me	Bu
3-84	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Bu
3-85	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Bu
3-86	Pr	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Bu
3-87	H	H	H	H	H	Et	Et	Et	Me
3-88	Me	H	H	H	H	Et	Et	Et	Me
3-89	Et	H	II	H	H	Et	Et	Et	Me
3-90	Pr	H	H	H	H	Et	Et	Et	Me
3-91	ⁱ Pr	H	H	II	H	Et	Et	Et	Me
3-92	Bu	H	H	H	II	Et	Et	Et	Me
3-93	^t Bu	H	II	H	H	Et	Et	Et	Me
3-94	^s Bu	II	H	H	H	Et	Et	Et	Me
3-95	^t Bu	H	II	H	II	Et	Et	Et	Me
3-96	Pe	H	H	H	H	Et	Et	Et	Me
3-97	^c Pe	H	H	H	II	Et	Et	Et	Me
3-98	Hx	H	II	H	H	Et	Et	Et	Me
3-99	Me	Me	H	H	H	Et	Et	Et	Me
3-100	Me	II	Me	II	H	Et	Et	Et	Me
3-101	^t Bu	H	^t Bu	H	H	Et	Et	Et	Me
3-102	Me	Me	Me	H	II	Et	Et	Et	Me
3-103	Me	Me	II	Me	H	Et	Et	Et	Me
3-104	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	Et	Et	Et	Me
3-105	Me	Me	Me	Me	II	Et	Et	Et	Me
3-106	Et	Me	Me	Me	Me	Et	Et	Et	Me
3-107	Pr	Me	Me	Me	Me	Et	Et	Et	Me
3-108	H	H	H	H	II	Et	Et	Et	Bu
3-109	Me	H	II	H	H	Et	Et	Et	Bu
3-110	Et	H	H	II	H	Et	Et	Et	Bu
3-111	Pr	II	H	H	II	Et	Et	Et	Bu
3-112	ⁱ Pr	H	H	H	H	Et	Et	Et	Bu
3-113	Bu	H	H	H	H	Et	Et	Et	Bu
3-114	^t Bu	H	H	H	H	Et	Et	Et	Bu

[0114]

[表13]

(表5-4)

(3) 化合物番号	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸
3-115	^s Bu	H	H	H	H	Et	Et	Et	Bu
3-116	^t Bu	H	H	H	H	Et	Et	Et	Bu
3-117	Pe	H	H	H	H	Et	Et	Et	Bu
3-118	^c Pe	H	H	H	H	Et	Et	Et	Bu
3-119	Hx	H	H	H	H	Et	Et	Et	Bu
3-120	Me	Me	H	H	H	Et	Et	Et	Bu
3-121	Me	H	Me	H	H	Et	Et	Et	Bu
3-122	^t Bu	H	^t Bu	H	H	Et	Et	Et	Bu
3-123	Me	Me	Me	H	H	Et	Et	Et	Bu
3-124	Me	Me	H	Me	H	Et	Et	Et	Bu
3-125	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	Et	Et	Et	Bu
3-126	Me	Me	Me	Me	H	Et	Et	Et	Bu
3-127	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Et	Et	Bu
3-128	Et	Me	Me	Me	Me	Et	Et	Et	Bu
3-129	Pr	Me	Me	Me	Me	Et	Et	Et	Bu
3-130	H	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-131	Me	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-132	Et	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-133	Pr	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-134	ⁱ Pr	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-135	Bu	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-136	^t Bu	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-137	^s Bu	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-138	^t Bu	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-139	Pe	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-140	^c Pe	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-141	Hx	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-142	Me	Me	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-143	Me	H	Me	H	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-144	^t Bu	H	^t Bu	H	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-145	Me	Me	Me	H	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-146	Me	Me	H	Me	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-147	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	Pr	Pr	Pr	Me
3-148	Me	Me	Me	Me	H	Pr	Pr	Pr	Me
3-149	Et	Me	Me	Me	Me	Pr	Pr	Pr	Me
3-150	Pr	Me	Me	Me	Me	Pr	Pr	Pr	Me
3-151	H	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Bu
3-152	Me	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Bu

[0115]

[表14]

(表5-5)

(3) 化合物番号	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸
3-153	Et	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Bu
3-154	Pr	H	II	II	H	Pr	Pr	Pr	Bu
3-155	¹ Pr	II	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Bu
3-156	Bu	H	II	H	H	Pr	Pr	Pr	Bu
3-157	¹ Bu	H	H	II	H	Pr	Pr	Pr	Bu
3-158	^s Bu	H	H	H	II	Pr	Pr	Pr	Bu
3-159	¹ Bu	H	II	II	H	Pr	Pr	Pr	Bu
3-160	Pe	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Bu
3-161	^c Pe	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Bu
3-162	Hx	H	H	H	H	Pr	Pr	Pr	Bu
3-163	Me	Me	II	II	H	Pr	Pr	Pr	Bu
3-164	Me	II	Me	H	H	Pr	Pr	Pr	Bu
3-165	¹ Bu	H	¹ Bu	H	H	Pr	Pr	Pr	Bu
3-166	Mc	Me	Me	II	H	Pr	Pr	Pr	Bu
3-167	Me	Me	H	Me	II	Pr	Pr	Pr	Bu
3-168	¹ Pr	II	¹ Pr	H	¹ Pr	Pr	Pr	Pr	Bu
3-169	Me	Me	Me	Me	H	Pr	Pr	Pr	Bu
3-170	Mc	Mc	Me	Me	Mc	Pr	Pr	Pr	Bu
3-171	Et	Me	Me	Me	Me	Pr	Pr	Pr	Bu
3-172	Pr	Me	Me	Me	Me	Pr	Pr	Pr	Bu
3-173	H	II	H	H	H	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Mc
3-174	Me	H	H	H	H	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Me
3-175	Et	H	II	H	H	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Me
3-176	Pr	H	H	H	II	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Mc
3-177	¹ Pr	II	H	H	H	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Me
3-178	Bu	H	H	H	H	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Me
3-179	¹ Bu	H	H	H	II	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Me
3-180	^s Bu	H	II	H	H	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Mc
3-181	¹ Bu	H	II	H	H	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Me
3-182	Pe	II	H	II	H	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Me
3-183	^c Pe	H	H	H	H	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Me
3-184	Hx	H	H	H	H	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Me
3-185	Me	Me	H	H	II	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Me
3-186	Me	II	Me	H	H	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Me
3-187	¹ Bu	H	¹ Bu	H	H	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Me
3-188	Mc	Mc	Me	II	H	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Me
3-189	Me	Me	H	Me	II	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Me
3-190	¹ Pr	H	¹ Pr	II	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	¹ Pr	Mc

[0116]

[表15]

(表 5-6)

(3) 化合物番号	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸
3-191	Me	Me	Me	Me	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Me
3-192	Et	Me	Me	Me	Me	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Me
3-193	Pr	Me	Me	Me	Me	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Me
3-194	II	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-195	Me	H	II	II	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-196	Et	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-197	Pr	II	H	H	II	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-198	ⁱ Pr	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-199	Bu	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-200	ⁱ Bu	H	H	II	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-201	^s Bu	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-202	^t Bu	H	II	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-203	Pe	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-204	^c Pe	H	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-205	Hx	H	II	II	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-206	Me	Me	H	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-207	Me	H	Me	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-208	^t Bu	II	^t Bu	II	II	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-209	Me	Me	Me	H	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-210	Me	Me	II	Me	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-211	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-212	Me	Me	Me	Me	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-213	Me	Me	Me	Me	Me	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-214	Et	Me	Me	Me	Me	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-215	Pr	Me	Me	Me	Me	ⁱ Pr	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Bu
3-216	H	H	H	H	II	Bu	Bu	Bu	Me
3-217	Me	H	H	H	H	Bu	Bu	Bu	Me
3-218	Et	H	II	H	H	Bu	Bu	Bu	Me
3-219	Pr	H	H	H	H	Bu	Bu	Bu	Me
3-220	ⁱ Pr	H	H	H	H	Bu	Bu	Bu	Me
3-221	Bu	H	H	H	H	Bu	Bu	Bu	Me
3-222	ⁱ Bu	H	H	H	H	Bu	Bu	Bu	Me
3-223	^s Bu	H	H	H	II	Bu	Bu	Bu	Me
3-224	^t Bu	H	H	H	H	Bu	Bu	Bu	Me
3-225	Pe	H	H	H	H	Bu	Bu	Bu	Me
3-226	^c Pe	II	H	H	II	Bu	Bu	Bu	Me
3-227	Hx	H	H	H	H	Bu	Bu	Bu	Me
3-228	Me	Me	II	II	H	Bu	Bu	Bu	Me

[0117]

[表16]

(表 5-7)

(3) 化合物番号	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸
3-229	Me	H	Me	H	H	Bu	Bu	Bu	Me
3-230	^t Bu	H	^t Bu	H	H	Bu	Bu	Bu	Me
3-231	Me	Me	Me	H	H	Bu	Bu	Bu	Me
3-232	Me	Me	H	Me	H	Bu	Bu	Bu	Me
3-233	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	Bu	Bu	Bu	Me
3-234	Me	Me	Me	Me	H	Bu	Bu	Bu	Me
3-235	Et	Me	Me	Me	Me	Bu	Bu	Bu	Me
3-236	Pr	Me	Me	Me	Me	Bu	Bu	Bu	Me
3-237	H	H	H	H	H	Bu	Bu	Bu	Bu
3-238	Me	H	H	H	H	Bu	Bu	Bu	Bu
3-239	Et	H	H	H	II	Bu	Bu	Bu	Bu
3-240	Pr	H	H	H	H	Bu	Bu	Bu	Bu
3-241	ⁱ Pr	II	H	H	H	Bu	Bu	Bu	Bu
3-242	Bu	H	H	II	H	Bu	Bu	Bu	Bu
3-243	^t Bu	II	H	H	H	Bu	Bu	Bu	Bu
3-244	^s Bu	H	H	H	H	Bu	Bu	Bu	Bu
3-245	^t Bu	H	II	H	H	Bu	Bu	Bu	Bu
3-246	Pe	II	H	H	H	Bu	Bu	Bu	Bu
3-247	^c Pe	H	II	H	H	Bu	Bu	Bu	Bu
3-248	Hx	H	II	H	H	Bu	Bu	Bu	Bu
3-249	Me	Me	II	H	H	Bu	Bu	Bu	Bu
3-250	Me	H	Me	H	H	Bu	Bu	Bu	Bu
3-251	^t Bu	H	^t Bu	H	II	Bu	Bu	Bu	Bu
3-252	Me	Me	Me	II	H	Bu	Bu	Bu	Bu
3-253	Me	Me	H	Me	H	Bu	Bu	Bu	Bu
3-254	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	II	ⁱ Pr	Bu	Bu	Bu	Bu
3-255	Me	Me	Me	Me	H	Bu	Bu	Bu	Bu
3-256	Me	Me	Me	Me	Me	Bu	Bu	Bu	Bu
3-257	Et	Me	Me	Me	Me	Bu	Bu	Bu	Bu
3-258	Pr	Me	Me	Me	Me	Bu	Bu	Bu	Bu
3-259	H	H	H	H	II	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-260	Me	H	H	II	II	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-261	Et	II	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-262	Pr	H	H	II	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-263	ⁱ Pr	H	H	H	II	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-264	Bu	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-265	^t Bu	H	II	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-266	^s Bu	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me

[0118]

[表17]

(表5-8)

(3) 化合物番号	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸
3-267	^t Bu	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-268	Pe	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-269	^c Pe	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-270	Hx	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-271	Me	Me	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-272	Me	H	Me	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-273	^t Bu	H	^t Bu	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-274	Me	Me	Me	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-275	Me	Me	H	Me	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-276	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-277	Me	Me	Me	Me	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-278	Et	Me	Me	Me	Me	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-279	Pr	Me	Me	Me	Me	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Me
3-280	H	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-281	Me	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-282	Et	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-283	Pr	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-284	ⁱ Pr	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-285	Bu	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-286	^t Bu	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-287	^c Bu	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-288	^t Bu	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-289	Pe	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-290	^c Pe	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-291	Hx	H	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-292	Me	Me	H	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-293	Me	H	Me	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-294	^t Bu	H	^t Bu	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-295	Me	Me	Me	H	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-296	Me	Me	H	Me	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-297	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-298	Me	Me	Me	Me	H	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-299	Me	Me	Me	Me	Me	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-300	Et	Me	Me	Me	Me	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-301	Pr	Me	Me	Me	Me	^t Bu	^t Bu	^t Bu	Bu
3-302	H	H	H	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-303	Me	H	H	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-304	Et	H	H	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me

[0119]

[表18]

(表5-9)

(3) 化合物番号	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸
3-305	Pr	H	H	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-306	ⁱ Pr	II	H	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-307	Bu	H	H	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-308	ⁱ Bu	H	H	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-309	^s Bu	H	II	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-310	^t Bu	H	II	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-311	Pe	H	H	II	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-312	^c Pe	H	H	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-313	Hx	H	H	II	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-314	Me	Me	H	H	II	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-315	Me	H	Me	II	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-316	^t Bu	II	^t Bu	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-317	Me	Me	Me	H	II	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-318	Me	Me	H	Me	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-319	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-320	Me	Me	Me	Me	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-321	Me	Me	Me	Me	Me	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-322	Et	Me	Me	Me	Me	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-323	Pr	Me	Me	Me	Me	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Me
3-324	H	H	H	H	II	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-325	Me	H	H	H	II	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-326	Et	H	II	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-328	Pr	H	H	H	II	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-329	ⁱ Pr	H	H	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-330	Bu	H	H	H	II	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-331	ⁱ Bu	II	H	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-332	^s Bu	H	II	H	II	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-333	^t Bu	II	H	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-334	Pe	II	H	H	II	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-335	^c Pe	II	H	H	II	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-336	Hx	H	II	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-337	Me	Me	II	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-338	Me	H	Me	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-339	^t Bu	H	^t Bu	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-340	Me	Me	Me	H	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-341	Me	Me	H	Me	H	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-342	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	H	ⁱ Pr	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-343	Me	Me	Me	Me	II	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu

[0120] [表19]

(表5-10)

(3) 化合物番号	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸
3-344	Me	Me	Me	Me	Me	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-345	Et	Me	Me	Me	Me	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu
3-346	Pr	Me	Me	Me	Me	Me	^t Bu	ⁱ Pr	Bu

[0121] 表5-1～表5-10に挙げた例示の中でも、CVD材料やALD材料として好適な蒸気圧及び熱安定性を持つ点で、(η^5 -シクロペンタジエニル)(η^5 -6-*ex o*-メチルシクロヘキサジエニル)ルテニウム(3-1)、

(η^5 -メチルシクロペンタジエニル) (η^5 -6-exo-メチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム (3-2)、(η^5 -エチルシクロペンタジエニル) (η^5 -6-exo-メチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム (3-3)、(η^5 -プロピルシクロペンタジエニル) (η^5 -6-exo-メチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム (3-4)、(η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル) (η^5 -6-exo-メチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム (3-5)、(η^5 -ブチルシクロペンタジエニル) (η^5 -6-exo-メチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム (3-6)、(η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル) (η^5 -6-exo-メチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム (3-7)、(η^5 -sec-ブチルシクロペンタジエニル) (η^5 -6-exo-メチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム (3-8)、(η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル) (η^5 -6-exo-メチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム (3-9)、(η^5 -ペンチルシクロペンタジエニル) (η^5 -6-exo-メチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム (3-10)、(η^5 -シクロペンチルシクロペンタジエニル) (η^5 -6-exo-メチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム (3-11)、(η^5 -ヘキシルシクロペンタジエニル) (η^5 -6-exo-メチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム (3-12)、(η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -1, 3, 5, 6-exo-テトラメチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム (3-44)、(η^5 -メチルシクロペンタジエニル) (η^5 -1, 3, 5, 6-exo-テトラメチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム (3-45)、(η^5 -エチルシクロペンタジエニル) (η^5 -1, 3, 5, 6-exo-テトラメチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム (3-46)、(η^5 -プロピルシクロペンタジエニル) (η^5 -1, 3, 5, 6-exo-テトラメチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム (3-47)、(η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル) (η^5 -1, 3, 5, 6-exo-テトラメチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム (3-48)、(η^5 -ブチルシクロペンタジエニル) (η^5 -1, 3, 5, 6-exo-テトラメチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム

ム（３－４９）、（ η^5 －イソブチルシクロペンタジエニル）（ η^5 －１，３，５，６－ｅｘｏ－テトラメチルシクロヘキサジエニル）ルテニウム（３－５０）、（ η^5 －ｓｅｃ－ブチルシクロペンタジエニル）（ η^5 －１，３，５，６－ｅｘｏ－テトラメチルシクロヘキサジエニル）ルテニウム（３－５１）、（ η^5 －ｔｅｒｔ－ブチルシクロペンタジエニル）（ η^5 －１，３，５，６－ｅｘｏ－テトラメチルシクロヘキサジエニル）ルテニウム（３－５２）、（ η^5 －ペンチルシクロペンタジエニル）（ η^5 －１，３，５，６－ｅｘｏ－テトラメチルシクロヘキサジエニル）ルテニウム（３－５３）、（ η^5 －シクロペンチルシクロペンタジエニル）（ η^5 －１，３，５，６－ｅｘｏ－テトラメチルシクロヘキサジエニル）ルテニウム（３－５４）及び（ η^5 －ヘキシルシクロペンタジエニル）（ η^5 －１，３，５，６－ｅｘｏ－テトラメチルシクロヘキサジエニル）ルテニウム（３－５５）が好ましく、（ η^5 －エチルシクロペンタジエニル）（ η^5 －６－ｅｘｏ－メチルシクロヘキサジエニル）ルテニウム（３－３）、（ η^5 －エチルシクロペンタジエニル）（ η^5 －１，３，５，６－ｅｘｏ－テトラメチルシクロヘキサジエニル）ルテニウム（３－４６）が更に好ましい。

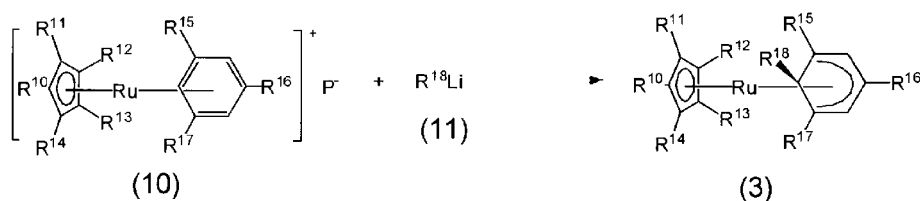
[0122] 次に本発明のルテニウム錯体（３）の製造方法について説明する。

本発明のルテニウム錯体（３）は、以下の製造方法６、製造方法８により製造することができる。

製造方法６は、カチオン性アレーン錯体（１０）と、アルキルリチウム（１１）とを反応させることによりルテニウム錯体（３）を製造する方法である。

[0123] 製造方法６

[0124] [化14]



[0125] (式中、 $R^{10} \sim R^{18}$ は一般式(3)の $R^{10} \sim R^{18}$ と同意義を表す。 P^- は対アニオンを表す。)

カチオン性アレーン錯体(10)のカチオン部分の具体例としては、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-シクロペンタジエニル})\text{ルテニウム(II)}]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$)、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-メチルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム(II)}]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$)、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム(II)}]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$)、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-プロピルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム(II)}]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{PrH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$)、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-イソプロピルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム(II)}]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^i\text{PrH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$)、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-ブチルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム(II)}]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{BuH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$)、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-イソブチルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム(II)}]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^i\text{BuH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$)、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-sec-ブチルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム(II)}]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^s\text{BuH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$)、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-tert-ブチルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム(II)}]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^t\text{BuH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$)、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-ペンチルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム(II)}]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{PeH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$)、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-シクロペンチルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム(II)}]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^c\text{PeH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$)、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-ヘキシルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム(II)}]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_x\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$)、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム(II)}]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$)、

[0126] [(η^5 -シクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅H₅) (η^6 -C₆Me₃H₃)])、 [(η^5 -メチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅MeH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)])、 [(η^5 -エチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅EtH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)])、 [(η^5 -プロピルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅PrH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)])、 [(η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅ⁱPrH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)])、 [(η^5 -ブチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅BuH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)])、 [(η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅ⁱBuH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)])、 [(η^5 -sec-ブチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅^sBuH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)])、 [(η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅^tBuH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)])、 [(η^5 -ペンチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅PeH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)])、 [(η^5 -シクロペンチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅^cPeH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)])、 [(η^5 -ヘキシルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅H_xH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)])、 [(η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメ

チルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅Me₅) (η^6 -C₆Me₃H₃)])、 [(η^5 -シクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリエチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅H₅) (η^6 -C₆Et₃H₃)])、 [(η^5 -メチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリエチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅MeH₄) (η^6 -C₆Et₃H₃)])、 [(η^5 -エチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリエチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅EtH₄) (η^6 -C₆Et₃H₃)])、 [(η^5 -プロピルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリエチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅PrH₄) (η^6 -C₆Et₃H₃)])、 [(η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリエチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅ⁱPrH₄) (η^6 -C₆Et₃H₃)])、

[0127] [(η^5 -ブチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリエチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅BuH₄) (η^6 -C₆Et₃H₃)])、 [(η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリエチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅ⁱBuH₄) (η^6 -C₆Et₃H₃)])、 [(η^5 -sec-ブチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリエチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅^sBuH₄) (η^6 -C₆Et₃H₃)])、 [(η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリエチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅^tBuH₄) (η^6 -C₆Et₃H₃)])、 [(η^5 -ペンチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリエチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅PeH₄) (η^6 -C₆Et₃H₃)])、 [(η^5 -シクロペンチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリエチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅^cPeH₄) (η^6 -C₆Et₃H₃)])、 [(η^5 -ヘキシルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリエチルベンゼン) ルテニウム (I I)

[illegible]

$C_5^oPeH_4$) ($\eta^6-C_6Pr_3H_3$)])、 [(η^5 -ヘキシルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリプロピルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5H_xH_4$) ($\eta^6-C_6Pr_3H_3$)])、 [($\eta^5-1, 2, 3, 4, 5$ -ペンタメチルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリプロピルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5Me_5$) ($\eta^6-C_6Pr_3H_3$)])、 [(η^5 -シクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリ (イソプロピル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5H_5$) ($\eta^6-C_6(iPr)_3H_3$)])、 [(η^5 -メチルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリ (イソプロピル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5MeH_4$) ($\eta^6-C_6(iPr)_3H_3$)])、 [(η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリ (イソプロピル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5EtH_4$) ($\eta^6-C_6(iPr)_3H_3$)])、 [(η^5 -プロピルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリ (イソプロピル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5PrH_4$) ($\eta^6-C_6(iPr)_3H_3$)])、 [(η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリ (イソプロピル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5iPrH_4$) ($\eta^6-C_6(iPr)_3H_3$)])、 [(η^5 -ブチルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリ (イソプロピル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5BuH_4$) ($\eta^6-C_6(iPr)_3H_3$)])、 [(η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリ (イソプロピル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5iBuH_4$) ($\eta^6-C_6(iPr)_3H_3$)])、 [(η^5 -sec-ブチルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリ (イソプロピル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5^sBuH_4$) ($\eta^6-C_6(iPr)_3H_3$)])、 [(η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリ (イソプロピル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5^tBuH_4$) ($\eta^6-C_6(iPr)_3H_3$)])、 [(η^5 -ペンチルシクロペンタジエニル) (η^6-

- 1, 3, 5-トリ (イソプロピル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅PeH₄) (η^6 -C₆(iPr)₃H₃)])、 [(η^5 -シクロペンチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリ (イソプロピル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅^cPeH₄) (η^6 -C₆(iPr)₃H₃)])、 [(η^5 -ヘキシルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリ (イソプロピル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅H_xH₄) (η^6 -C₆(iPr)₃H₃)])、
- [0129] [(η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリ (イソプロピル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅Me₅) (η^6 -C₆(iPr)₃H₃)])、 [(η^5 -シクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリブチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅H₅) (η^6 -C₆Bu₃H₃)])、 [(η^5 -メチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリブチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅MeH₄) (η^6 -C₆Bu₃H₃)])、 [(η^5 -エチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリブチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅EtH₄) (η^6 -C₆Bu₃H₃)])、 [(η^5 -プロピルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリブチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅PrH₄) (η^6 -C₆Bu₃H₃)])、 [(η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリブチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅iPrH₄) (η^6 -C₆Bu₃H₃)])、 [(η^5 -ブチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリブチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅BuH₄) (η^6 -C₆Bu₃H₃)])、 [(η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリブチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅iBuH₄) (η^6 -C₆Bu₃H₃)])、 [(η^5 -sec-ブチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリブチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru (η^5 -C₅^sBuH₄) (η^6 -C₆Bu₃H₃)])、 [(η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエ

ニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリブチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5^tBuH_4$) ($\eta^6-C_6Bu_3H_3$)])、 [(η^5 -ペンチルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリブチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5^PeH_4$) ($\eta^6-C_6Bu_3H_3$)])、 [(η^5 -シクロペンチルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリブチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5^cPeH_4$) ($\eta^6-C_6Bu_3H_3$)])、 [(η^5 -ヘキシルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリブチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5^HxH_4$) ($\eta^6-C_6Bu_3H_3$)])、 [($\eta^5-1, 2, 3, 4, 5$ -ペンタメチルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリブチルベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5^Me_5$) ($\eta^6-C_6Bu_3H_3$)])、 [($\eta^6-1, 3, 5$ -トリ (tert-ブチル) ベンゼン) (η^5 -シクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5^H_5$) ($\eta^6-C_6(tBu)_3H_3$)])、 [(η^5 -メチルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリ (tert-ブチル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5^MeH_4$) ($\eta^6-C_6(tBu)_3H_3$)])、 [(η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリ (tert-ブチル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5^EtH_4$) ($\eta^6-C_6(tBu)_3H_3$)])、 [(η^5 -プロピルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリ (tert-ブチル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5^PrH_4$) ($\eta^6-C_6(tBu)_3H_3$)])、

[0130] [(η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリ (tert-ブチル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5^iPrH_4$) ($\eta^6-C_6(tBu)_3H_3$)])、 [(η^5 -ブチルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリ (tert-ブチル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5^BuH_4$) ($\eta^6-C_6(tBu)_3H_3$)])、 [(η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル) ($\eta^6-1, 3, 5$ -トリ (tert-ブチル) ベンゼン) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5-C_5^iB$

$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$) ($\eta^6\text{-C}_6(\text{tBu})_3\text{H}_3$)])、[($\eta^5\text{-sec-ブチルシクロペンタジエニル}$) ($\eta^6\text{-1, 3, 5-トリ tert-ブチルベンゼン}$) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5\text{-C}_5^s\text{BuH}_4$) ($\eta^6\text{-C}_6(\text{tBu})_3\text{H}_3$)])、[($\eta^5\text{-tert-ブチルシクロペンタジエニル}$) ($\eta^6\text{-1, 3, 5-トリ tert-ブチルベンゼン}$) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5\text{-C}_5^t\text{BuH}_4$) ($\eta^6\text{-C}_6(\text{tBu})_3\text{H}_3$)])、[($\eta^5\text{-ペンチルシクロペンタジエニル}$) ($\eta^6\text{-1, 3, 5-トリ tert-ブチルベンゼン}$) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5\text{-C}_5^p\text{eH}_4$) ($\eta^6\text{-C}_6(\text{tBu})_3\text{H}_3$)])、[($\eta^5\text{-シクロペンチルシクロペンタジエニル}$) ($\eta^6\text{-1, 3, 5-トリ tert-ブチルベンゼン}$) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5\text{-C}_5^c\text{PeH}_4$) ($\eta^6\text{-C}_6(\text{tBu})_3\text{H}_3$)])、[($\eta^5\text{-ヘキシルシクロペンタジエニル}$) ($\eta^6\text{-1, 3, 5-トリ tert-ブチルベンゼン}$) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5\text{-C}_5^h\text{xH}_4$) ($\eta^6\text{-C}_6(\text{tBu})_3\text{H}_3$)])、[($\eta^5\text{-1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル}$) ($\eta^6\text{-1, 3, 5-トリ tert-ブチルベンゼン}$) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) ($\eta^6\text{-C}_6(\text{tBu})_3\text{H}_3$)]) など为例示することが出来る。

[0131] ルテニウム錯体 (3) がCVD材料やALD材料として好適な蒸気圧を持つ点で、[($\eta^6\text{-ベンゼン}$) ($\eta^5\text{-シクロペンタジエニル}$) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)])、[($\eta^6\text{-ベンゼン}$) ($\eta^5\text{-メチルシクロペンタジエニル}$) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4$) ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)])、[($\eta^6\text{-ベンゼン}$) ($\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル}$) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4$) ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)])、[($\eta^6\text{-ベンゼン}$) ($\eta^5\text{-プロピルシクロペンタジエニル}$) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5\text{-C}_5\text{PrH}_4$) ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)])、[($\eta^6\text{-ベンゼン}$) ($\eta^5\text{-イソプロピルシクロペンタジエニル}$) ルテニウム (I I)] ([Ru ($\eta^5\text{-C}_5^i\text{PrH}_4$) ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)])、[($\eta^6\text{-ベンゼン}$) ($\eta^5\text{-ブチルシクロペンタジエニル}$) ルテニウム (

$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{BuH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ 、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-イソブチルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^i\text{BuH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$)、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-sec-ブチルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^s\text{BuH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$)、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-tert-ブチルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^t\text{BuH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$)、 $[(\eta^5\text{-シクロペンタジエニル})(\eta^6\text{-1, 3, 5-トリメチルベンゼン})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_3\text{H}_3)]$)、 $[(\eta^5\text{-メチルシクロペンタジエニル})(\eta^6\text{-1, 3, 5-トリメチルベンゼン})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_3\text{H}_3)]$)、 $[(\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル})(\eta^6\text{-1, 3, 5-トリメチルベンゼン})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_3\text{H}_3)]$)、 $[(\eta^5\text{-プロピルシクロペンタジエニル})(\eta^6\text{-1, 3, 5-トリメチルベンゼン})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{PrH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_3\text{H}_3)]$)、 $[(\eta^5\text{-イソプロピルシクロペンタジエニル})(\eta^6\text{-1, 3, 5-トリメチルベンゼン})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^i\text{PrH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_3\text{H}_3)]$)、 $[(\eta^5\text{-ブチルシクロペンタジエニル})(\eta^6\text{-1, 3, 5-トリメチルベンゼン})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{BuH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_3\text{H}_3)]$)、 $[(\eta^5\text{-イソブチルシクロペンタジエニル})(\eta^6\text{-1, 3, 5-トリメチルベンゼン})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^i\text{BuH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_3\text{H}_3)]$)、 $[(\eta^5\text{-sec-ブチルシクロペンタジエニル})(\eta^6\text{-1, 3, 5-トリメチルベンゼン})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^s\text{BuH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_3\text{H}_3)]$)、 $[(\eta^5\text{-tert-ブチルシクロペンタジエニル})(\eta^6\text{-1, 3, 5-トリメチルベンゼン})\text{ルテニウム}(\text{I I})]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^t\text{BuH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_3\text{H}_3)]$) 等が好ましい。

[0132] 一般式(10)における対アニオン P^- の例としては、カチオン性金属錯体

の対アニオンとして一般的に用いられているものを挙げることが出来る。具体的にはテトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン (SbF_6^-)、テトラフルオロアルミン酸イオン (AlF_4^-) などのフルオロ錯アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン (CF_3SO_3^-)、メタンスルホン酸イオン (MeSO_3^-)、メチル硫酸イオン (MeSO_4^-) などの一価スルホン酸イオン、硝酸イオン (NO_3^-)、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、テトラクロロアルミン酸イオン (AlCl_4^-)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドイオン ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) などの一塩基酸の対アニオン、硫酸イオン (SO_4^{2-})、硫酸水素イオン (HSO_4^-)、リン酸イオン (PO_4^{3-})、リン酸一水素イオン (HPO_4^{2-})、リン酸二水素イオン (H_2PO_4^-)、ジメチルリン酸イオン ($(\text{MeO})_2\text{PO}_4^-$)、ジエチルリン酸イオン ($(\text{EtO})_2\text{PO}_4^-$) などの多塩基酸の対アニオン又はその誘導体などを例示することが出来る。ルテニウム錯体 (3) の収率が良い点で、対アニオン P^- としては BF_4^- 、 PF_6^- などのフルオロ錯アニオン、 CF_3SO_3^- 、 MeSO_3^- などの一価スルホン酸イオンが好ましい。

- [0133] カチオン性アレーン錯体 (10) の好ましい具体例としては、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-シクロペンタジエニル})\text{ルテニウム}(\text{I})][\text{テトラフルオロボラト}][\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{BF}_4])$ 、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-メチルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム}(\text{I})][\text{テトラフルオロボラト}][\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{BF}_4])$ 、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム}(\text{I})][\text{テトラフルオロボラト}][\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{BF}_4])$ 、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム}(\text{I})][\text{テトラフルオロボラト}][\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{BF}_4])$ 、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-シクロペンタジエニル})\text{ルテニウム}(\text{I})][\text{ヘキサフルオロホスファト}][\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-$

C_6H_6)] [PF_6])、 [(η^6 -ベンゼン) (η^5 -メチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [ヘキサフルオロホスファート] ([Ru (η^5 - C_5MeH_4) (η^6 - C_6H_6)] [PF_6])、 [(η^6 -ベンゼン) (η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [ヘキサフルオロホスファート] ([Ru (η^5 - C_5EtH_4) (η^6 - C_6H_6)] [PF_6])、 [(η^6 -ベンゼン) (η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [ヘキサフルオロホスファート] ([Ru (η^5 - C_5Me_5) (η^6 - C_6H_6)] [PF_6])、 [(η^6 -ベンゼン) (η^5 -シクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [トリフルオロメタンスルホナト] ([Ru (η^5 - C_5H_5) (η^6 - C_6H_6)] [CF_3SO_3])、 [(η^6 -ベンゼン) (η^5 -メチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [トリフルオロメタンスルホナト] ([Ru (η^5 - C_5MeH_4) (η^6 - C_6H_6)] [CF_3SO_3])、 [(η^6 -ベンゼン) (η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [トリフルオロメタンスルホナト] ([Ru (η^5 - C_5EtH_4) (η^6 - C_6H_6)] [CF_3SO_3])、 [(η^6 -ベンゼン) (η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [トリフルオロメタンスルホナト] ([Ru (η^5 - C_5Me_5) (η^6 - C_6H_6)] [CF_3SO_3])、 [(η^6 -ベンゼン) (η^5 -シクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [メタンスルホナト] ([Ru (η^5 - C_5H_5) (η^6 - C_6H_6)] [$MeSO_3$])、 [(η^6 -ベンゼン) (η^5 -メチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [メタンスルホナト] ([Ru (η^5 - C_5MeH_4) (η^6 - C_6H_6)] [$MeSO_3$])、 [(η^6 -ベンゼン) (η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [メタンスルホナト] ([Ru (η^5 - C_5EtH_4) (η^6 - C_6H_6)] [$MeSO_3$])、 [(η^6 -ベンゼン) (η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [メタンスルホナト] ([Ru (η^5 - C_5Me_5) (η^6 - C_6H_6)] [$MeSO_3$])、 [(η^5 -シクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベン

ゼン) ルテニウム (I I)] [テトラフルオロボラト] ([Ru (η^5 -C₅H₅) (η^6 -C₆Me₃H₃)] [BF₄]) 、

- [0134] [(η^5 -メチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] [テトラフルオロボラト] ([Ru (η^5 -C₅MeH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)] [BF₄]) 、 [(η^5 -エチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] [テトラフルオロボラト] ([Ru (η^5 -C₅EtH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)] [BF₄]) 、 [(η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] [テトラフルオロボラト] ([Ru (η^5 -C₅Me₅) (η^6 -C₆Me₃H₃)] [BF₄]) 、 [(η^5 -シクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] [ヘキサフルオロホスファト] ([Ru (η^5 -C₅H₅) (η^6 -C₆Me₃H₃)] [PF₆]) 、 [(η^5 -メチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] [ヘキサフルオロホスファト] ([Ru (η^5 -C₅MeH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)] [PF₆]) 、 [(η^5 -エチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] [ヘキサフルオロホスファト] ([Ru (η^5 -C₅EtH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)] [PF₆]) 、 [(η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] [ヘキサフルオロホスファト] ([Ru (η^5 -C₅Me₅) (η^6 -C₆Me₃H₃)] [PF₆]) 、 [(η^5 -シクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] [トリフルオロメタンスルホナト] ([Ru (η^5 -C₅H₅) (η^6 -C₆Me₃H₃)] [CF₃SO₃]) 、 [(η^5 -メチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] [トリフルオロメタンスルホナト] ([Ru (η^5 -C₅MeH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)] [CF₃SO₃]) 、 [(η^5 -エチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベ

ンゼン) ルテニウム (I I)] [トリフルオロメタンスルホナト] ([Ru (η⁵-C₅EtH₄) (η⁶-C₆Me₃H₃)] [CF₃SO₃])、[(η⁵-1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) (η⁶-1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] [トリフルオロメタンスルホナト] ([Ru (η⁵-C₅Me₅) (η⁶-C₆Me₃H₃)] [CF₃SO₃])、[(η⁵-シクロペンタジエニル) (η⁶-1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] [メタンスルホナト] ([Ru (η⁵-C₅H₅) (η⁶-C₆Me₃H₃)] [MeSO₃])、[(η⁵-メチルシクロペンタジエニル) (η⁶-1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] [メタンスルホナト] ([Ru (η⁵-C₅MeH₄) (η⁶-C₆Me₃H₃)] [MeSO₃])、[(η⁵-エチルシクロペンタジエニル) (η⁶-1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] [メタンスルホナト] ([Ru (η⁵-C₅EtH₄) (η⁶-C₆Me₃H₃)] [MeSO₃])、[(η⁵-1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) (η⁶-1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] [メタンスルホナト] ([Ru (η⁵-C₅Me₅) (η⁶-C₆Me₃H₃)] [MeSO₃]) など を挙げる事が出来る。

- [0135] ルテニウム錯体 (3) の収率が良い点で、[(η⁶-ベンゼン) (η⁵-シクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [テトラフルオロボラト] ([Ru (η⁵-C₅H₅) (η⁶-C₆H₆)] [BF₄])、[(η⁶-ベンゼン) (η⁵-メチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [テトラフルオロボラト] ([Ru (η⁵-C₅MeH₄) (η⁶-C₆H₆)] [BF₄])、[(η⁶-ベンゼン) (η⁵-エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I I)] [テトラフルオロボラト] ([Ru (η⁵-C₅EtH₄) (η⁶-C₆H₆)] [BF₄])、[(η⁵-シクロペンタジエニル) (η⁶-1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] [テトラフルオロボラト] ([Ru (η⁵-C₅H₅) (η⁶-C₆Me₃H₃)] [BF₄])、[(η⁵-メチルシクロペンタジエニル) (η⁶-1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニ

ウム (I I)] [テトラフルオロボラト] ([Ru (η^5 -C₅MeH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)] [BF₄])、 [(η^5 -エチルシクロペンタジエニル) (η^6 -1, 3, 5-トリメチルベンゼン) ルテニウム (I I)] [テトラフルオロボラト] ([Ru (η^5 -C₅EtH₄) (η^6 -C₆Me₃H₃)] [BF₄]) 等が好ましい。

[0136] アルキルリチウム (I I) の具体例としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、ブチルリチウム、イソブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ペンチルリチウム、tert-ペンチルリチウム、シクロペンチルリチウム、ヘキシルリチウム、シクロヘキシルリチウムなどを挙げることが出来る。ルテニウム錯体 (3) がCVD材料やALD材料として好適な蒸気圧を持つ点でメチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、ブチルリチウム、イソブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム等が好ましい。

[0137] 製造方法6は、ルテニウム錯体 (3) の収率が良い点で、不活性ガス中で実施するのが好ましい。該不活性ガスとして具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、窒素ガスなどを例示することが出来、アルゴン又は窒素ガスが更に好ましい。

製造方法6は、ルテニウム錯体 (3) の収率が良い点で有機溶媒中で実施することが好ましい。製造方法6を有機溶媒中で実施する場合、該有機溶媒として具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、石油エーテルなどの脂肪族炭化水素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、シクロペンチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテルなどを例示することが出来る。これら有機溶媒のうち一種類を単独で用いることが出来、複数を任意の比率で混合して用いることも出来る。ルテニウム錯体 (3) の収率が良い点で、有機溶媒としてはエーテルが好ましく、ジ

エチルエーテル及びテトラヒドロフランが更に好ましい。

アルキルリチウム（１１）の入手方法としては、市販の製品を入手するほか、Journal of the American Chemical Society, 第１０８巻, ７０１６ページ（１９８６年）などに記載の製造方法を挙げることが出来る。

[0138] 次に製造方法６を実施するときのカチオン性アレーン錯体（１０）とアルキルリチウム（１１）のモル比に関して説明する。好ましくはカチオン性アレーン錯体（１０）１モルに対して１モル以上のアルキルリチウム（１１）を用いることによって、収率良くルテニウム錯体（３）を製造することが出来る。

また製造方法６では、反応温度及び反応時間には特に制限はなく、当業者が金属錯体を製造するときの一般的な条件を用いることが出来る。具体例としては、－８０℃から１２０℃の温度範囲から適宜選択した反応温度において、１０分間から１２０時間の範囲から適宜選択した反応時間を選択することによってルテニウム錯体（３）を収率良く製造することが出来る。

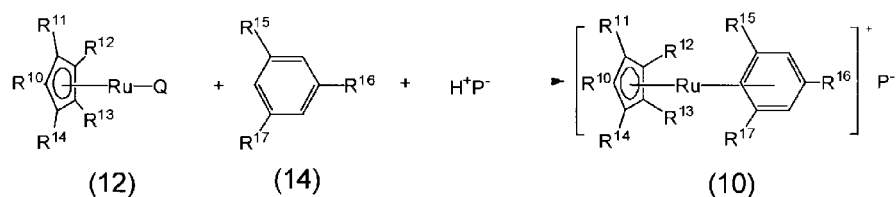
製造方法６によって製造したルテニウム錯体（３）は、当業者が金属錯体を精製するときの一般的な精製方法を適宜選択して用いることによって精製することが出来る。具体的な精製方法としては、ろ過、抽出、遠心分離、デカンテーション、蒸留、昇華、結晶化、カラムクロマトグラフィーなどを挙げることが出来る。

[0139] 製造方法６の原料であるカチオン性アレーン錯体（１０）は、非特許文献３やAngewandte Chemie International Edition, 第４６巻, ４９７６ページ、Supporting Information（２００７年）、Journal of the American Chemical Society, 第１１１巻, １６９８ページ（１９８９年）に記載の方法や、下記の製造方法７に従って製造することが出来る。反応剤の使用量が少なく、カチオン性アレーン錯体（１０）の収率が良好な点で、製造方法７に従って製造するのが好ましい。製造方法

7は、ルテノセン誘導体(12)とベンゼン誘導体(14)とプロトン酸 H^+P^- とを反応させることによりカチオン性アレーン錯体(10)を製造する方法である。

[0140] 製造方法7

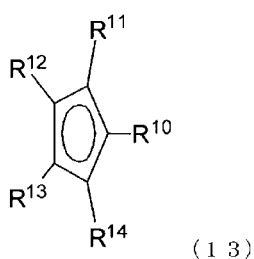
[0141] [化15]



[0142] (式中、 $R^{10} \sim R^{17}$ は一般式(3)の $R^{10} \sim R^{17}$ と同意義を表す。 P^- は対アニオンを表す。)

一般式(12)におけるQは、 $\eta^5-2,4$ -ジメチル- $2,4$ -ペンタジエニル配位子、又は一般式(13)

[0143] [化16]



[0144] (式中、 $R^{10} \sim R^{14}$ は一般式(3)の $R^{10} \sim R^{14}$ と同意義を表す。)で示される η^5 - (無置換又は置換)シクロペンタジエニル配位子を表す。

[0145] 具体的な η^5 - (無置換又は置換)シクロペンタジエニル配位子(13)の例としては、 η^5 -シクロペンタジエニル配位子、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -エチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -プロピルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -ブチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -sec-ブチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -ペンチルシクロペン

タジエニル配位子、 η^5 -シクロペンチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -ヘキシルシクロペンタジエニル配位子、 $\eta^5-1, 2$ -ジメチルシクロペンタジエニル配位子、 $\eta^5-1, 3$ -ジメチルシクロペンタジエニル配位子、 $\eta^5-1, 3$ -ジ(イソプロピル)シクロペンタジエニル配位子、 $\eta^5-1, 2, 4$ -トリ(イソプロピル)シクロペンタジエニル配位子、 $\eta^5-1, 3$ -ジ(t e r t -ブチル)シクロペンタジエニル配位子、 $\eta^5-1, 2, 3, 4, 5$ -ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子などを挙げることが出来る。

[0146] ルテノセン誘導体(12)が入手しやすい点で、Qとしては $\eta^5-2, 4$ -ジメチル- $2, 4$ -ペンタジエニル配位子、 η^5 -シクロペンタジエニル配位子、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -エチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -プロピルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -ブチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル配位子、 η^5 -s e c -ブチルシクロペンタジエニル配位子又は η^5 -t e r t -ブチルシクロペンタジエニル配位子であることが好ましく、 η^5 -シクロペンタジエニル配位子、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル配位子又は η^5 -エチルシクロペンタジエニル配位子が更に好ましい。

[0147] ルテノセン誘導体(12)として具体的には、ビス(η^5 -シクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5H_5)_2Ru$)、ビス(η^5 -メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5MeH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5EtH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -プロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5PrH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5^iPrH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -ブチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5BuH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5^iBuH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -s e c -ブチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5-C_5^sBuH_4)_2Ru$)、ビス(η^5 -t e r t -ブチルシクロペンタジエニル)ルテニウム($(\eta^5$

$-\text{C}_5^t\text{BuH}_4)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 -ペンチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5-\text{C}_5^{\text{Pe}}\text{H}_4)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 -シクロペンチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5-\text{C}_5^{\text{cPe}}\text{H}_4)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 -ヘキシルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5-\text{C}_5^{\text{Hx}}\text{H}_4)_2\text{Ru}$)、
 ビス (η^5 -1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5-\text{C}_5^{\text{Me}_2}\text{H}_3)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5-\text{C}_5^{\text{Me}_2}\text{H}_3)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 -1, 3-ジ (イソプロピル) シクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5-\text{C}_5^{(\text{iPr})}_2\text{H}_3)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 -1, 2, 4-トリ (イソプロピル) シクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5-\text{C}_5^{(\text{iPr})}_3\text{H}_2)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 -1, 3-ジ (tert-ブチル) シクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5-\text{C}_5^{(\text{tBu})}_2\text{H}_3)_2\text{Ru}$)、ビス (η^5 -1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5-\text{C}_5^{\text{Me}_5})_2\text{Ru}$)、

[0148] (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\eta^5-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$)、(η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -メチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5-\text{C}_5^{\text{Me}}\text{H}_4)(\eta^5-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$)、(η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5-\text{C}_5^{\text{Et}}\text{H}_4)(\eta^5-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$)、(η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -プロピルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5-\text{C}_5^{\text{Pr}}\text{H}_4)(\eta^5-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$)、(η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5-\text{C}_5^{\text{iPr}}\text{H}_4)(\eta^5-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$)、(η^5 -ブチルシクロペンタジエニル) (η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5-\text{C}_5^{\text{Bu}}\text{H}_4)(\eta^5-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$)、(η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-

ペンタジエニル) (η^5 -イソブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($Ru(\eta^5-C_5^iBuH_4)(\eta^5-CH_2C(Me)CHC(Me)CH_2)$)、
 (η^5 -sec-ブチルシクロペンタジエニル) (η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) ルテニウム ($Ru(\eta^5-C_5^sBuH_4)(\eta^5-CH_2C(Me)CHC(Me)CH_2)$)、
 (η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル) (η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) ルテニウム ($Ru(\eta^5-C_5^tBuH_4)(\eta^5-CH_2C(Me)CHC(Me)CH_2)$)、
 (η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -ペンチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($Ru(\eta^5-C_5^PeH_4)(\eta^5-CH_2C(Me)CHC(Me)CH_2)$)、
 (η^5 -シクロペンチルシクロペンタジエニル) (η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) ルテニウム ($Ru(\eta^5-C_5^cPeH_4)(\eta^5-CH_2C(Me)CHC(Me)CH_2)$)、
 (η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -ヘキシルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($Ru(\eta^5-C_5^HxH_4)(\eta^5-CH_2C(Me)CHC(Me)CH_2)$)、
 (η^5 -1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル) (η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) ルテニウム ($Ru(\eta^5-C_5^Me_2H_3)(\eta^5-CH_2C(Me)CHC(Me)CH_2)$)、
 (η^5 -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) (η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) ルテニウム ($Ru(\eta^5-C_5^Me_2H_3)(\eta^5-CH_2C(Me)CHC(Me)CH_2)$)、
 (η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -1, 3-ジ(イソプロピル)シクロペンタジエニル) ルテニウム ($Ru(\eta^5-C_5^iPr)_2H_3)(\eta^5-CH_2C(Me)CHC(Me)CH_2)$)、
 (η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -1, 2, 4-トリ(イソプロピル)シクロペンタジエニル) ルテニウム ($Ru(\eta^5-C_5^iPr)_3H_2)(\eta^5-CH_2C(Me)CHC(Me)CH_2)$)、
 (η^5 -1, 3-ジ(tert-ブチル)シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) ルテニウム ($Ru(\eta^5-C_5^tBu)_2H_3)(\eta^5-CH_2C(Me)C$

HC (Me) CH₂))、(η⁵-2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η⁵-1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (Ru (η⁵-C₅Me₅) (η⁵-CH₂C (Me) CHC (Me) CH₂)))などを例示することが出来、

[0149] ビス (η⁵-シクロペンタジエニル) ルテニウム ((η⁵-C₅H₅)₂Ru)、
 ビス (η⁵-メチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ((η⁵-C₅MeH₄)₂Ru)、
 ビス (η⁵-エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ((η⁵-C₅EtH₄)₂Ru)、
 ビス (η⁵-プロピルシクロペンタジエニル) ルテニウム ((η⁵-C₅PrH₄)₂Ru)、
 ビス (η⁵-イソプロピルシクロペンタジエニル) ルテニウム ((η⁵-C₅ⁱPrH₄)₂Ru)、
 ビス (η⁵-ブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ((η⁵-C₅BuH₄)₂Ru)、
 ビス (η⁵-イソブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ((η⁵-C₅ⁱBuH₄)₂Ru)、
 ビス (η⁵-sec-ブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ((η⁵-C₅^sBuH₄)₂Ru)、
 ビス (η⁵-tert-ブチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ((η⁵-C₅^tBuH₄)₂Ru)、
 (η⁵-シクロペンタジエニル) (η⁵-2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) ルテニウム (Ru (η⁵-C₅H₅) (η⁵-CH₂C (Me) CHC (Me) CH₂)))、
 (η⁵-2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η⁵-メチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (Ru (η⁵-C₅MeH₄) (η⁵-CH₂C (Me) CHC (Me) CH₂)))、
 (η⁵-2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η⁵-エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (Ru (η⁵-C₅EtH₄) (η⁵-CH₂C (Me) CHC (Me) CH₂)))、
 (η⁵-2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η⁵-プロピルシクロペンタジエニル) ルテニウム (Ru (η⁵-C₅PrH₄) (η⁵-CH₂C (Me) CHC (Me) CH₂)))、
 (η⁵-2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル) (η⁵-イソプロピルシクロペンタジエニル) ルテニウム (Ru (η⁵-C₅ⁱPrH₄) (η⁵-CH₂C (Me) CHC (Me) CH₂)))、
 (η⁵-ブチルシクロペンタジエニル) (η⁵-2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジ

エニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{BuH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C(Me)CHC(Me)CH}_2)$)、($\eta^5\text{-2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル}$) ($\eta^5\text{-イソブチルシクロペンタジエニル}$) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^i\text{BuH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C(Me)CHC(Me)CH}_2)$)、($\eta^5\text{-sec-ブチルシクロペンタジエニル}$) ($\eta^5\text{-2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル}$) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^s\text{BuH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C(Me)CHC(Me)CH}_2)$)、($\eta^5\text{-tert-ブチルシクロペンタジエニル}$) ($\eta^5\text{-2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル}$) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5^t\text{BuH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C(Me)CHC(Me)CH}_2)$) など
が好ましく、

[0150] ビス($\eta^5\text{-シクロペンタジエニル}$) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$)、
ビス($\eta^5\text{-メチルシクロペンタジエニル}$) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4)_2\text{Ru}$)、
ビス($\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル}$) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)_2\text{Ru}$)、
ビス($\eta^5\text{-プロピルシクロペンタジエニル}$) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{PrH}_4)_2\text{Ru}$)、
ビス($\eta^5\text{-イソプロピルシクロペンタジエニル}$) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^i\text{PrH}_4)_2\text{Ru}$)、
ビス($\eta^5\text{-ブチルシクロペンタジエニル}$) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{BuH}_4)_2\text{Ru}$)、
ビス($\eta^5\text{-イソブチルシクロペンタジエニル}$) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^i\text{BuH}_4)_2\text{Ru}$)、
ビス($\eta^5\text{-sec-ブチルシクロペンタジエニル}$) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^s\text{BuH}_4)_2\text{Ru}$)、
ビス($\eta^5\text{-tert-ブチルシクロペンタジエニル}$) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5^t\text{BuH}_4)_2\text{Ru}$) などが更に好ましく、
ビス($\eta^5\text{-シクロペンタジエニル}$) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$)、
ビス($\eta^5\text{-メチルシクロペンタジエニル}$) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4)_2\text{Ru}$)
又はビス($\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル}$) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)_2\text{Ru}$) が殊更好ましい。

[0151] ベンゼン誘導体(14)の具体例としては、ベンゼン、1, 3, 5-トリ
メチルベンゼン、1, 3, 5-トリエチルベンゼン、1, 3, 5-トリプロ
ピルベンゼン、1, 3, 5-トリ(イソプロピル)ベンゼン、1, 3, 5-

ブチルベンゼン、1, 3, 5-トリ（イソブチル）ベンゼン、1, 3, 5-トリ（sec-ブチル）ベンゼン、1, 3, 5-トリ（tert-ブチル）ベンゼンなどを挙げることが出来る。カチオン性アレーン錯体（10）の収率が良い点で、ベンゼン又は1, 3, 5-トリメチルベンゼンが好ましい。

[0152] 製造方法7で用いることが出来るプロトン酸の対アニオン P^- としては、例えばテトラフルオロホウ酸イオン（ BF_4^- ）、ヘキサフルオロリン酸イオン（ PF_6^- ）などのフルオロ錯アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン（ $CF_3SO_3^-$ ）、硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）、硫酸水素イオン（ HSO_4^- ）、などのスルホン酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオンなどのハロゲン化物イオン等が挙げられる。

具体的なプロトン酸としては、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸などのフルオロ錯酸；硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのスルホン酸；塩化水素などのハロゲン化水素などを例示することが出来る。該プロトン酸は、ジメチルエーテルやジエチルエーテルなどのエーテルと錯体を形成していても良い。錯体を形成しているプロトン酸の例としては、テトラフルオロホウ酸ジメチルエーテル錯体、テトラフルオロホウ酸ジエチルエーテル錯体、ヘキサフルオロリン酸ジエチルエーテル錯体などを挙げることが出来る。カチオン性アレーン錯体（10）の収率が良い点で、テトラフルオロホウ酸ジエチルエーテル錯体、テトラフルオロホウ酸又はトリフルオロメタンスルホン酸が好ましい。

[0153] また製造方法7で用いるプロトン酸として、フルオロ錯アニオン含有塩と強酸とを反応させることにより、反応系中で生成させたフルオロ錯酸を用いることも出来る。この場合、用いることが出来るフルオロ錯アニオン含有塩の例としては、テトラフルオロホウ酸アンモニウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム、ヘキサフルオロリン酸アンモニウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム、ヘキサフルオロリン酸カリウムなどを挙げることが出来る。用いることが出来る強酸としては、硫酸、メタンスルホ

ン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、塩化水素、臭化水素などを例示することが出来る。反応系中で生成させることが出来るフルオロ錯酸の具体例としては、テトラフルオロホウ酸及びヘキサフルオロリン酸を挙げることが出来る。コストメリットが高く収率が良い点で、テトラフルオロホウ酸アンモニウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム又はヘキサフルオロリン酸アンモニウムのいずれかを硫酸と混ぜて用いるのが好ましい。

[0154] さらに製造方法7で用いるプロトン酸として三フッ化ホウ素と強酸とを反応させることにより、反応系中で生成させたフルオロ錯酸を用いることも出来る。この場合、用いることが出来る強酸としては、硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、塩化水素、臭化水素などを例示することが出来る。

次にルテノセン誘導体(12)及びベンゼン誘導体(14)の入手方法について説明する。ルテノセン誘導体(12)の入手方法としては、市販の製品を入手するほか、またOrganic Syntheses, 第41巻, 96ページ(1961年)、Organometallics, 第8巻, 298ページ(1989年)、日本国特開2003-342286号公報などに記載の方法を挙げることが出来る。ベンゼン誘導体(14)の入手方法としては、市販の製品を入手するほか、Tetrahedron, 第68巻, 6535ページ(2012年)などに記載の方法を挙げることが出来る。

[0155] 次に製造方法7で使用するルテノセン誘導体(12)、ベンゼン誘導体(14)及びプロトン酸のモル比について説明する。カチオン性アレーン錯体(10)の収率が良い点でルテノセン誘導体1モルあたり1モル以上のベンゼン誘導体を用いるのが好ましい。またプロトン酸の好ましい使用量はプロトン酸の種類によって異なる。例えばプロトン酸が一塩基酸の場合、収率が良い点でルテノセン誘導体1モルあたり1モル以上のプロトン酸を使用することが好ましく、二塩基酸の場合にはルテノセン誘導体1モルあたり0.5モル以上のプロトン酸を使用することが好ましい。プロトン酸としてフルオロ錯アニオン含有塩と強酸との混合物を用いる場合、ルテノセン誘導体1モ

ルあたり 1 モル以上のフルオロ錯アニオン含有塩、及び 0.5 モル～2.0 モルの強酸を適宜用いることにより、収率良くカチオン性アレーン錯体（10）を得ることが出来る。

[0156] 製造方法 7 は、カチオン性アレーン錯体（10）の収率が良い点で、不活性ガス中で実施するのが好ましい。該不活性ガスとして具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、窒素ガスなどを例示することが出来、アルゴン又は窒素ガスが更に好ましい。

製造方法 7 は、カチオン性アレーン錯体（10）の収率が良い点で有機溶媒中で実施することが好ましい。製造方法 7 を有機溶媒中で実施する場合、該有機溶媒として具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、石油エーテルなどの脂肪族炭化水素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、シクロペンチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、3-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、エチレングリコールなどのアルコール、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、シクロプロパンカルボニトリル、ペンチロニトリル、イソペンチロニトリル、3-メチルブタンニトリル、2-メチルブタンニトリル、ピバロニトリル、シクロブタンカルボニトリルなどのニトリルなどを例示することが出来る。これら有機溶媒のうち一種類を単独で用いることが出来、複数を任意の比率で混合して用いることも出来る。カチオン性アレーン錯体（10）の収率が良い点で、有機溶媒としてはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン、メタノール及びアセトニトリルが好ましい。

[0157] また製造方法 7 では、反応温度及び反応時間には特に制限はなく、当業者が金属錯体を製造するときの一般的な条件を用いることが出来る。具体例としては、-80℃から150℃の温度範囲から適宜選択した反応温度におい

て、１０分間から１２０時間の範囲から適宜選択した反応時間を選択することによってカチオン性アレーン錯体（１０）を収率良く製造することが出来る。

製造方法７によって製造したカチオン性アレーン錯体（１０）は、当業者が金属錯体を精製するときの一般的な精製方法を適宜選択して用いることによって精製することが出来る。具体的な精製方法としては、ろ過、抽出、遠心分離、デカンテーション、結晶化などを挙げることが出来る。

[0158] またルテニウム錯体（３）は、製造方法７と製造方法６とを連続して実施する製造方法８によっても製造することが可能である。この場合、製造方法７によって製造したカチオン性アレーン錯体（１０）を、精製することなく製造方法６の製造原料として用いることが出来、また当業者が金属錯体を精製するときの一般的な精製方法を適宜選択して用いることによって精製したカチオン性アレーン錯体（１０）を製造方法６の製造原料として用いることも出来る。該精製方法の例としては、ろ過、抽出、遠心分離、デカンテーション、結晶化などを挙げることが出来る。

[0159] 次に、ルテニウム錯体（１）、（２）、（３ a）を材料として用いることを特徴とする、ルテニウム含有薄膜の作製方法について詳細に説明する。

本発明のルテニウム含有薄膜を作製する方法としては、一般式（１）、（２）、（３ a）で示されるルテニウム錯体を気化させ、基板上で分解する方法であり、気化させ基板上に分解する方法としては当業者が金属含有薄膜を作製するのに用いる通常の技術手段を挙げることが出来る。具体的には、ＣＶＤ法、ＡＬＤ法など化学反応に基づく気相蒸着法、並びにディップコート法、スピコート法又はインクジェット法などの溶液法などを例示することが出来る。本明細書中では、化学反応に基づく気相蒸着法とは熱ＣＶＤ法、プラズマＣＶＤ法、光ＣＶＤ法などのＣＶＤ法や、ＡＬＤ法など当業者が通常用いる技術手段を含む。化学反応に基づく気相蒸着法によってルテニウム含有薄膜を作製する場合、三次元化された構造を持つ基板の表面にも均一に薄膜を形成しやすい点で、化学気相蒸着法が好ましく、ＣＶＤ法又はＡＬＤ

法が更に好ましい。CVD法は成膜速度が良好な点で更に好ましく、またALD法は段差被覆性が良好な点で更に好ましい。例えばCVD法又はALD法によりルチニウム含有薄膜を作製する場合、ルチニウム錯体(1)、(2)、(3a)を気化させて反応チャンバーに供給し、反応チャンバー内に備え付けた基板上でルチニウム錯体(1)を分解することにより、該基板上にルチニウム含有薄膜を作製することが出来る。ルチニウム錯体(1)、(2)、(3a)を分解する方法としては、当業者が金属含有薄膜を作製するのに用いる通常の技術手段を挙げることが出来る。具体的にはルチニウム錯体(1)、(2)、(3a)と反応ガスとを反応させる方法や、ルチニウム錯体(1)、(2)、(3a)に熱、フラッシュ、光などを作用させる方法などを用いて用いることが出来る。これらの分解方法を適宜選択して用いることにより、ルチニウム含有薄膜を作製することが出来る。複数の分解方法を組み合わせ、(1)、(2)、(3a)の供給方法としては、例えばバブリング、液体気化供給システムなどが挙げられ、特に限定されるものではない。

[0160] CVD法又はALD法によりルチニウム含有薄膜を作製する際のキャリアガス及び希釈ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンなどの希ガス又は窒素ガスが好ましく、経済的な理由から窒素ガス、ヘリウム、ネオン、アルゴンが特に好ましい。キャリアガス及び希釈ガスの流量は反応チャンバーの容量などに応じて適宜調節される。例えば反応チャンバーの容量が1~10Lの場合、キャリアガスの流量は特に制限は無く、経済的な理由から1~1000sccmが好ましい。なお、sccmとは気体の流量を表す単位であり、1sccmは理想気体に換算すると2.68mmol/hの速度で気体が移動していることを表す。

[0161] CVD法又はALD法によりルチニウム含有薄膜を作製する際の反応ガスとしては、例えばアゾモニア、水素、モノシラン、ヒドラジンなどの還元性ガス、酸素、オゾン、水蒸気、過酸化水素、笑気ガス、塩化水素、硝酸ガス、ギ酸、酢酸などの酸化性ガスを挙げることが出来る。成膜装置の仕様によ

る制約が少なく、取扱いが容易である点でアンモニア、水素、酸素、オゾン、水蒸気が好ましい。反応ガスとして酸化性ガスを用いずに還元性ガスを用いる条件下でルテニウム含有薄膜を作製する場合は、ルテニウム含有薄膜の成膜速度が良好な点でアンモニアが好ましい。反応ガスの流量は材料の反応性と反応チャンバーの容量に応じて適宜調節される。例えば反応チャンバーの容量が1～10Lの場合、反応ガスの流量は特に制限は無く、経済的な理由から1～10000 s c c mが好ましい。

[0162] CVD法又はALD法によりルテニウム含有薄膜を作製する際の基板温度は、熱、プラズマ、光などの使用の有無、反応ガスの種類などにより適宜選択される。例えば光やプラズマを併用することなく反応ガスとしてアンモニアを用いる場合には、基板温度に特に制限は無く、経済的な理由から200℃～1000℃が好ましい。成膜速度が良好な点で300℃～750℃が好ましく、350℃～700℃が殊更好ましい。また、光やプラズマ、オゾン、過酸化水素などを適宜使用することで200℃以下の温度域でルテニウム含有薄膜を作製することが出来る。

[0163] 本発明の作製方法により得られるルテニウム含有薄膜としては、例えばルテニウム錯体を単独で用いた場合は、金属ルテニウム薄膜、酸化ルテニウム薄膜、窒化ルテニウム薄膜、酸窒化ルテニウム薄膜などが得られ、また他の金属材料と組み合わせて用いた場合は、ルテニウム含有複合薄膜が得られる。例えば、ストロンチウム材料と組み合わせて用いれば SrRuO_3 薄膜が得られる。ストロンチウム材料としては、例えば、ビス（ジピバロイルメタナト）ストロンチウム、ジエトキシストロンチウム、ビス（1，1，1，5，5，5-ヘキサフルオロ-2，4-ペンタンジオナト）ストロンチウムなどが挙げられる。また、CVD法又はALD法によりルテニウム含有複合薄膜を作製する場合において、ルテニウム錯体（1）、（2）、（3a）と他の金属材料とを反応チャンバー内に別々に供給しても、混合してから供給しても良い。

[0164] なお、ルテニウム錯体（1a）もルテニウム錯体（1）と同様にルテニウ

ム含有薄膜とすることができる。

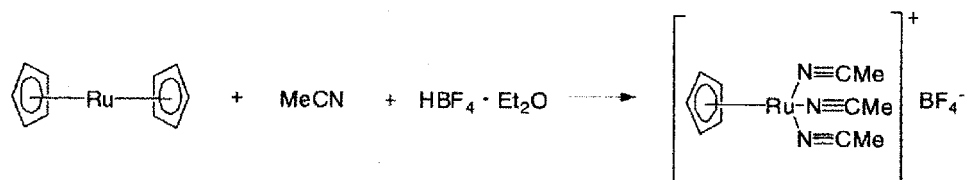
本発明のルテニウム含有薄膜を構成部材として用いることで、記憶容量や応答性を向上させた高性能な半導体デバイスを製造することが出来る。半導体デバイスとしてはDRAM、FeRAM、ReRAMなどの半導体記憶装置や電界効果トランジスタなどを例示することが出来る。これらの構成部材としてはキャパシタ電極、ゲート電極、銅配線ライナーなどを例示することが出来る。

実施例

[0165] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、Me、Et、Bu及び^tBuは、それぞれメチル基、エチル基、ブチル基及びtert-ブチル基を示す。¹H及び¹³C NMRスペクトルは、Varian社製VXR-500S NMR Spectrometerを用いて測定した。

[0166] 実施例 1

[0167] [化17]



[0168] アルゴン雰囲気下で、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)ルテニウム((η⁵-C₅H₅)₂Ru) 3.15 g (13.6 mmol)とアセトニトリル30 mLを混合することにより調製した懸濁液に、0℃下でテトラフルオロホウ酸ジエチルエーテル錯体2.35 g (14.5 mmol)を加えた。この混合物を室温で20時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去した。残った固体をジクロロメタンとジエチルエーテルの混合物(ジクロロメタン:ジエチルエーテル=1:13(vol%))で洗浄することにより、[トリス(アセトニトリル)(η⁵-シクロペンタジエニル)ルテニウム(II)] [テトラフルオロボラト] ([Ru(η⁵-C₅H₅)(MeCN)₃] [BF₄])を黄

色固体として得た (4.30 g, 収率 84%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ)

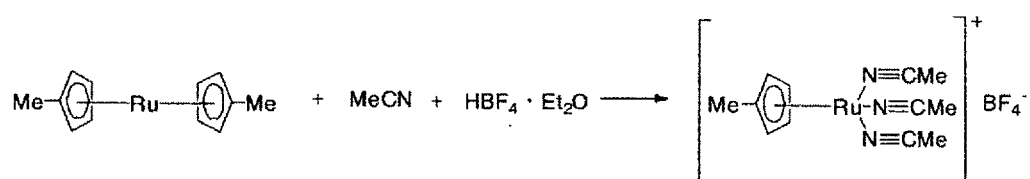
4.21 (s, 5H), 2.43 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , δ)

125.5, 68.8, 4.05.

[0169] 実施例 2

[0170] [化18]



[0171] アルゴン雰囲気下で、ビス (η^5 -メチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4)_2\text{Ru}$) 6.52 g (25.1 mmol) とアセトニトリル 50 mL を混合することにより調製した溶液に、0℃下でテトラフルオロホウ酸ジエチルエーテル錯体 4.28 g (26.4 mmol) を加えた。この混合物を室温で 20 時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去した。残った固体をジクロロメタンとジエチルエーテルの混合物 (ジクロロメタン : ジエチルエーテル = 1 : 10 (vol%)) で洗浄することにより、[トリス (アセトニトリル) (η^5 -メチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I)] [テトラフルオロボラト] ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4)(\text{MeCN})_3][\text{BF}_4]$) を黄褐色固体として得た (8.61 g, 収率 88%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ)

4.13–4.16 (brs, 2H), 3.88–3.91 (brs, 2H), 2.42 (s, 9H), 1.70 (s, 3H).

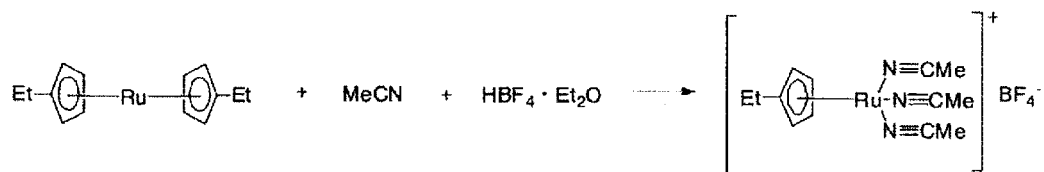
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , δ)

124.9, 92.2, 70.6, 63.5, 12.9, 4.0.

[0172] 実施例 3

[0173]

[化19]



[0174] アルゴン雰囲気下で、ビス (η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)_2\text{Ru}$) 4.31 g (15.0 mmol) とアセトニトリル 40 mL を混合することにより調製した溶液に、0℃下でテトラフルオロホウ酸ジエチルエーテル錯体 2.55 g (15.7 mmol) を加えた。この混合物を室温で20時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去した。残った固体をジクロロメタンとジエチルエーテルの混合物 (ジクロロメタン : ジエチルエーテル = 1 : 10 (vol%)) で洗浄することにより、[トリス (アセトニトリル) (η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I)] [テトラフルオロボラト] ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\text{MeCN})_3][\text{BF}_4]$) を黄褐色固体として得た (5.93 g, 収率98%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ)

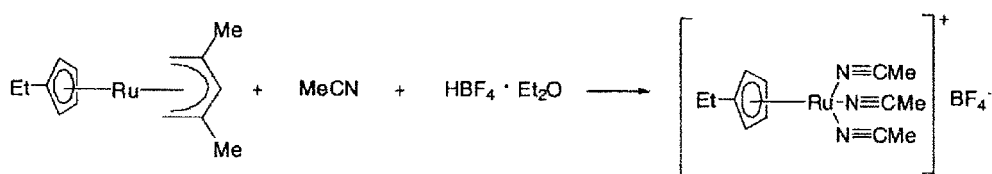
4.10–4.15 (m, 2H), 3.89–3.94 (m, 2H), 2.40 (s, 9H), 2.03 (q, $J=7.0\text{ Hz}$, 2H), 1.07 (t, $J=7.0\text{ Hz}$, 3H) .

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , δ)

124.9, 96.7, 70.0, 63.4, 20.3, 13.6, 3.7

[0175] 実施例4

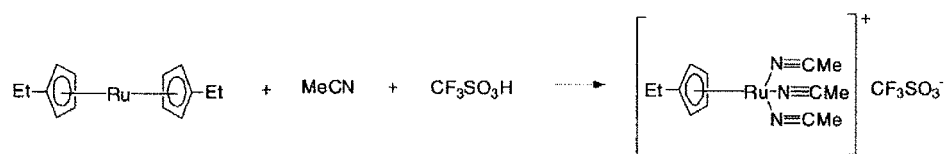
[0176] [化20]



[0177] アルゴン雰囲気下で、 $(\eta^5-2, 4\text{-ジメチル}-2, 4\text{-ペンタジエニル})$ $(\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル})$ ルテニウム $(Ru(\eta^5-C_5EtH_4)(\eta^5-CH_2C(Me)CHC(Me)CH_2))$ 10.2 g (35.2 mmol) とアセトニトリル 40 mL を混合することにより調製した溶液に、0℃下でテトラフルオロホウ酸ジエチルエーテル錯体 5.98 g (36.9 mmol) を加えた。この混合物を室温で 20 時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去した。残った固体をジクロロメタンとジエチルエーテルの混合物 (ジクロロメタン : ジエチルエーテル = 1 : 10 (vol%)) で洗浄することにより、[トリス (アセトニトリル) $(\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル})$ ルテニウム (I)] [テトラフルオロボラト] ($[Ru(\eta^5-C_5EtH_4)(MeCN)_3][BF_4]$) を黄褐色固体として得た (14.1 g, 収率 99%)。このようにして得た $[Ru(\eta^5-C_5EtH_4)(MeCN)_3][BF_4]$ の 1H 及び ^{13}C -NMR スペクトルを測定したところ、これらのスペクトルは実施例 3 で得たもののスペクトルと一致した。

[0178] 実施例 5

[0179] [化 21]



[0180] アルゴン雰囲気下で、ビス $(\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル})$ ルテニウム $(\eta^5-C_5EtH_4)_2Ru$ 1.10 g (3.81 mmol) をアセトニトリル 5 mL に溶かすことにより調製した溶液に、0℃下でトリフルオロメタンスルホン酸 603 mg (4.02 mmol) を加えた。この混合物を室温で 20 時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去した。残った固体をジエチルエーテルで洗浄することにより、[トリス (アセトニトリル) $(\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル})$ ルテニウム (I)] [トリフルオロメタンスルホナト] ($[Ru(\eta^5-C_5EtH_4)(MeCN)_3][CF_3SO_3]$) を

黄褐色固体として得た (1.61 g, 収率90%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ)

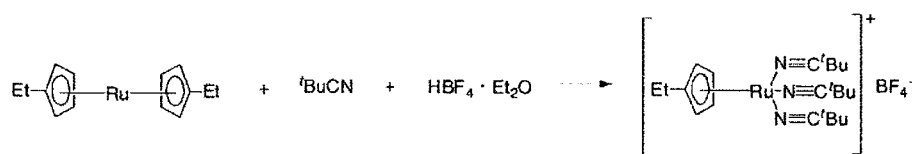
4.13–4.15 (m, 2H), 3.93–3.95 (m, 2H), 2.41 (s, 9H), 2.03 (q, $J=7.0\text{ Hz}$, 2H), 1.07 (t, $J=7.0\text{ Hz}$, 3H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , δ)

124.9, 120.8 (q, $J_{\text{C-F}}=318\text{ Hz}$), 96.9, 70.2, 63.6, 20.4, 13.7, 4.04。

[0181] 実施例6

[0182] [化22]



[0183] アルゴン雰囲気下で、ビス (η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)_2\text{Ru}$) 1.53 g (5.32 mmol) をピバロニトリル 10 mL に溶かすことにより調製した溶液に、0℃下でテトラフルオロホウ酸ジエチルエーテル錯体 903 mg (5.58 mmol) を加えた。この混合物を室温で20時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去した。残った固体をテトラヒドロフランとヘキサンの混合溶媒 (テトラヒドロフラン : ヘキサン = 1 : 10) で洗浄することにより、[トリス (ピバロニトリル) (η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (I)] [テトラフルオロボラト] ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)({}^t\text{BuCN})_3][\text{BF}_4]$) を赤褐色油状物として得た (2.46 g, 収率87%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ)

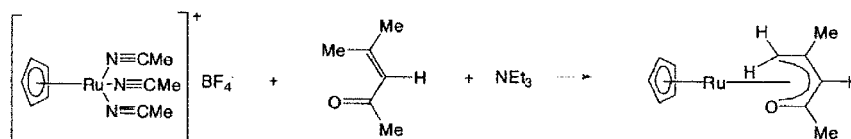
4.16–4.18 (m, 2H), 3.94–3.96 (m, 2H), 2.05 (q, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H), 1.45 (s, 27H), 1.10 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 3H)。

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ)

133.5, 97.8, 71.2, 63.7, 30.2, 28.3, 20.3, 13.6.

[0184] 実施例 7

[0185] [化23]



[0186] アルゴン雰囲気下で、 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{MeCN})_3][\text{BF}_4] 4.30\text{ g}$ (11.4 mmol) とヘキサン 50 mL を混合することにより調製した懸濁液に、メシチルオキシド 13.0 g (132 mmol) 及びトリエチルアミン 4.22 g (41.7 mmol) を加えた。この混合物を室温で 20 分間攪拌した後、さらに 50℃ で 10 時間攪拌した。反応混合物をろ過した後、ろ液から溶媒を減圧留去した。残った黄色固体を昇華 (加熱温度 110℃ / 背圧 10 Pa) することにより、 $(\eta^5\text{-シクロペンタジエニル})(\eta^5\text{-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル})$ ルテニウム ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})]$) を黄色固体として得た (1.27 g, 収率 42%)。

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ)

5.55 (s, 1H), 4.65 (s, 5H), 3.93 (s, 1H), 2.28 (s, 3H), 1.72 (s, 3H), 1.48 (s, 1H).

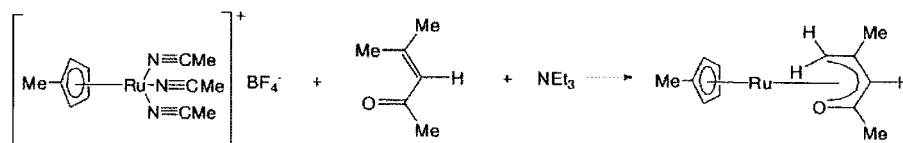
^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ)

134.4, 101.1, 84.0, 75.6, 51.9, 26.9, 24.3.

[0187] 実施例 8

[0188]

[化24]



[0189] アルゴン雰囲気下で、 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4)(\text{MeCN})_3][\text{BF}_4]$ 8.61 g (22.1 mmol) をメシチルオキシド 69.0 g (700 mmol) に溶かし、室温で24時間攪拌した。次いで、 0°C 下でトリエチルアミン 8.95 g (88.4 mmol) を加えた後、 50°C で8時間攪拌した。溶媒を減圧下で留去した後、残渣にヘキサン 60 mL を加えて室温で激しく攪拌した。生成した懸濁液をろ過した後、ろ液から溶媒を減圧留去した。残った固体を昇華（加熱温度 135°C / 背圧 10 Pa）することにより、 $(\eta^5\text{-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル})(\eta^5\text{-メチルシクロペンタジエニル})$ ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})$) を橙色固体として得た (3.73 g, 収率 61%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ)

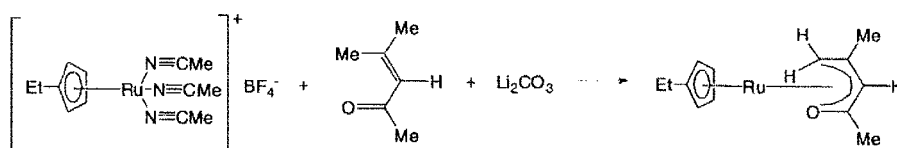
5.43 (s, 1H), 4.56–4.61 (m, 2H), 4.49–4.52 (m, 2H), 3.79 (s, 1H), 2.25 (s, 3H), 1.80 (s, 3H), 1.72 (s, 3H), 1.55 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , δ)

134.2, 101.4, 92.3, 84.3, 76.2, 76.1, 75.8, 74.6, 52.5, 26.6, 24.2, 13.5.

[0190] 実施例 9

[0191] [化25]



[0192] アルゴン雰囲気下で、 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\text{MeCN})_3][\text{BF}_4]$ 1.49 g (3.68 mmol) をメシチルオキシド 13.0 g (132 mmol) に溶かした後、炭酸リチウム 1.36 g (18.4 mmol) を加え 50°C で 8 時間攪拌した。溶媒を減圧下で留去した後、残渣にヘキサン 60 mL を加えて室温で激しく攪拌した。生成した懸濁液をろ過した後、ろ液から溶媒を減圧留去した。残った液体を減圧蒸留（留出温度 88°C / 背圧 5 Pa）することにより、 $(\eta^5\text{-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル})(\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル})$ ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})$) を橙色液体として得た (0.93 g, 収率 86%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ)

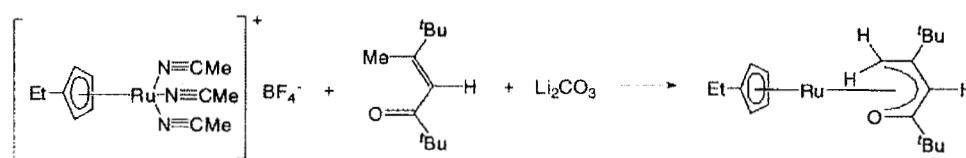
5.44 (s, 1H), 4.59–4.63 (m, 1H), 4.51–4.55 (m, 1H), 4.48–4.51 (m, 1H), 4.37–4.40 (m, 1H), 3.80 (s, 1H), 2.24 (s, 3H), 2.13 (q, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H), 1.70 (s, 3H), 1.53 (s, 1H), 1.12 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 3H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , δ)

134.2, 101.1, 100.3, 84.2, 75.7, 74.5, 74.4, 73.9, 52.3, 26.7, 24.1, 21.2, 14.8。

[0193] 実施例 10

[0194] [化26]



[0195] アルゴン雰囲気下で、 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\text{MeCN})_3][\text{BF}_4]$ 2.84 g (7.03 mmol) をテトラヒドロフラン 20 mL に溶かす

ことにより調製した溶液に、炭酸リチウム 2.60 g (35.2 mmol) 及び 2, 2, 5, 6, 6-ペンタメチルヘプター-4-エン-3-オン 11.0 g (60.6 mmol) を加えた。この混合物を室温で 20 分間攪拌した後、さらに 50℃ で 17 時間攪拌した。溶媒を減圧下で留去した後、残渣にヘキサン 150 mL を加えて室温で激しく攪拌した。生成した懸濁液をろ過した後、ろ液から溶媒を減圧留去することにより、(η^5 -2, 4-ジ-tert-ブチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル) (η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($Ru(\eta^5-C_5EtH_4)(\eta^5-CH_2C(tertBu)CHC(tertBu)O)$) を橙色液体として得た (1.41 g, 収率 53%)。

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ)

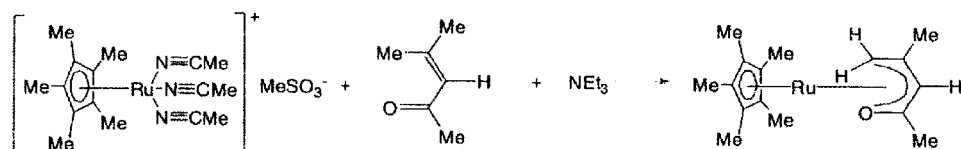
5.68 (s, 1H), 4.74–4.78 (brs, 1H), 4.70–4.74 (brs, 1H), 4.36–4.40 (m, 1H), 4.07–4.10 (m, 1H), 4.01 (s, 1H), 2.34 (q, $J=7.5$ Hz, 2H), 1.40 (s, 1H), 1.26 (s, 9H), 1.23 (t, $J=7.5$ Hz, 3H), 1.03 (s, 9H)。

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, δ)

147.3, 116.0, 103.6, 76.5, 74.3, 72.5, 72.4, 71.4, 46.9, 37.4, 36.0, 31.0, 29.6, 21.9, 15.2。

[0196] 実施例 11

[0197] [化27]



[0198] アルゴン雰囲気下で、 $[Ru(\eta^5-C_5Me_5)(MeCN)_3][MeS$

O₃] 2.69 g (5.91 mmol) とヘキサン30 mLを混合することにより調製した懸濁液に、メシチルオキシド5.81 g (59.2 mmol) 及びトリエチルアミン1.82 g (18.0 mmol)を加えた。この混合物を室温で20分間攪拌した後、さらに50℃で23時間攪拌した。溶媒を減圧下で留去した後、残渣にヘキサン150 mLを加えて室温で激しく攪拌した。生成した懸濁液をろ過した後、ろ液から溶媒を減圧留去した。残った黄色固体をカラムクロマトグラフィー（アルミナ、テトラヒドロフラン）を用いて精製することにより、(η^5 -2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル) (η^5 -1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (Ru (η^5 -C₅Me₅) (η^5 -CH₂C(Me)CHC(Me)O)) を黄色固体として得た (1.97 g, 収率100%)。

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, δ)

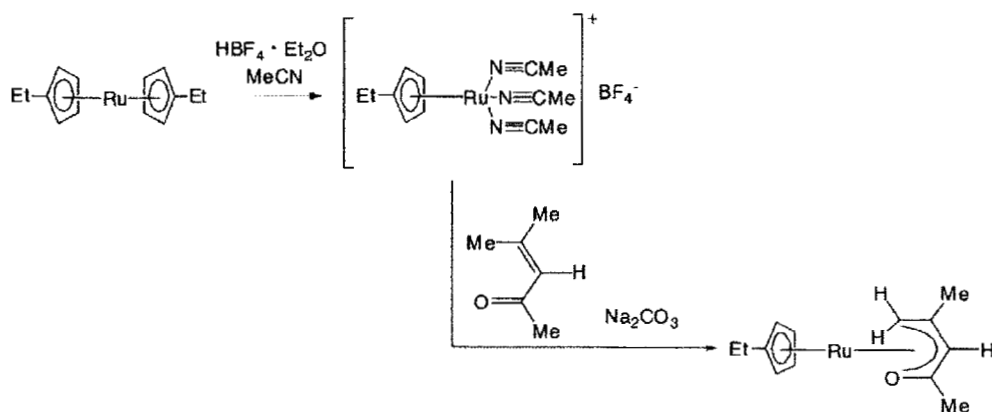
4.88 (s, 1H), 3.17 (s, 1H), 2.04 (s, 3H), 1.75 (s, 15H), 1.64 (s, 1H), 1.61 (s, 3H).

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, δ)

133.2, 101.7, 87.5, 84.6, 55.0, 25.2, 23.2, 10.7.

[0199] 実施例12

[0200] [化28]



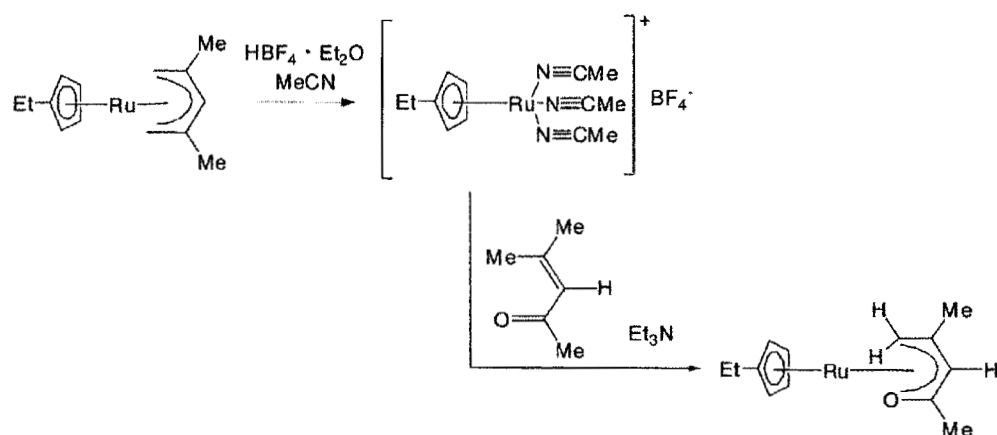
[0201] アルゴン雰囲気下で、ビス (η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ルテニウ

ム ($(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)_2\text{Ru}$) 2.88 g (10.0 mmol) をアセトニトリル 30 mL に溶かし、0℃下でテトラフルオロホウ酸ジエチルエーテル錯体 1.70 g (10.5 mmol) を加えた後、室温で8時間撹拌した。この時点での反応混合物を一部サンプリングして $^1\text{H-NMR}$ を用いて分析したところ、 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\text{MeCN})_3][\text{BF}_4]$ が生成していることが確認された。該反応混合物から溶媒を減圧下で留去した後、残った固体をアセトン 30 mL に溶かし、室温でメシチルオキシド 9.84 g (100 mmol) を加え室温で8時間撹拌した。次いで、炭酸ナトリウム 5.31 g (50.1 mmol) を加えた後、50℃で8時間撹拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で留去した後、ヘキサン 60 mL を加えて室温で激しく撹拌した。生成した懸濁液をろ過した後、ろ液から溶媒を減圧留去した。残った液体を減圧蒸留 (留出温度 88℃/背圧 5 Pa) することにより、 $(\eta^5\text{-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル})(\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル})$ ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})$) を橙色液体として得た (2.06 g, 収率 70%)。このようにして得た $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})$ の ^1H 及び $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを測定したところ、これらのスペクトルは実施例 9 で得たもののスペクトルと一致した。

[0202] 実施例 13

[0203]

[化29]



[0204] アルゴン雰囲気下で、 $(\eta^5\text{-}2, 4\text{-ジメチル-}2, 4\text{-ペンタジエニル})$ $(\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル})$ ルテニウム $(\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2))$ 3.25 g (11.2 mmol) をアセトニトリル 20 mL に溶かし、0℃下でテトラフルオロホウ酸ジエチルエーテル錯体 2.00 g (12.4 mmol) を加えた後、室温で8時間攪拌した。この時点での反応混合物を一部サンプリングして ^1H -NMRを用いて分析したところ、 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\text{MeCN})_3][\text{BF}_4]$ が生成していることが確認された。該反応混合物から溶媒を減圧下で留去した後、得られた残渣をジクロロメタン 20 mL に溶かし、室温でメシチルオキシド 11.0 g (112 mmol) を加え室温で8時間攪拌した。次いで、0℃下でトリエチルアミン 1.25 g (12.4 mmol) を加えた後、室温で8時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で留去した後、ヘキサン 60 mL を加えて室温で激しく攪拌した。生成した懸濁液をろ過した後、ろ液から溶媒を減圧留去した。残った液体を減圧蒸留（留出温度 88℃／背圧 5 Pa）することにより、 $(\eta^5\text{-}2, 4\text{-ジメチル-}1\text{-オキサ-}2, 4\text{-ペンタジエニル})$ $(\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル})$ ルテニウム $([\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}))$ を橙色液体として得た (1.90 g, 収率 58%)。このようにして

得たRu ($\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4$) ($\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}$) の¹H及び¹³C-NMRスペクトルを測定したところ、これらのスペクトルは実施例9で得たもののスペクトルと一致した。

[0205] 反応ガスとしてアンモニアを用いたルテニウム含有薄膜の作製例（実施例14～17、比較例1、2）

ルテニウム錯体（1）、又は($\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4$)₂Ruを材料に用いてルテニウム含有薄膜を熱CVD法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図1に示した。成膜条件は表6に示す通りであり、その他の条件は以下の通りである。

材料容器内全圧：13.3 kPa、キャリアガス流量：30 sccm、材料供給速度：0.012 sccm、アンモニア流量：100 sccm、希釈ガス流量：70 sccm、基板：SiO₂/Si、成膜時間：1時間。キャリアガス及び希釈ガスとしてアルゴンを用いた。なお、反応チャンバーへの材料供給速度は、（キャリアガス流量×材料の蒸気圧÷材料容器内全圧）の計算式に基づいて求めることが出来る。

[0206] 実施例14～17のいずれの場合においても、作製した薄膜を蛍光X線分析で確認したところルテニウムに基づく特性X線が検出された。蛍光X線分析は理学電機社製3370Eを用いた。測定条件はX線源：Rh、出力：50 kV 50 mA、測定径：10 mmとした。検出されたX線の強度から算出した膜厚を表6に示した。作製したルテニウム含有薄膜の電気特性を四探針法で測定し、得られた抵抗率を表6に示した。四探針法は三菱油化社製LORESTA HP MCP-T410を用いた。

[0207] 実施例15の条件で作製した膜（ただし、成膜時間は2.5時間とした。）に含まれる不純物について、二次イオン質量分析法により定量した。二次イオン質量分析法はPHI社製ADEPT1010を用いた。測定条件は一次イオン種：Cs⁺、一次イオン加速電圧：2 kV、二次イオン極性：Positive、電荷補償：E-gunとした。

C：0.13 atm%，N：0.08 atm%，O：0.13 atm%。

実施例 15 の条件で作製した膜の表面平滑性を A F M により評価したところ、膜の算術平均粗さ (R a) は 2. 1 n m 、二乗平均平方根粗さ (R m s) は 2. 7 n m であった (図 2) 。 A F M は B r u k e r ・ A X S 社製 N a n o S c o p e I I I a を用いた。測定条件はタッピングモードとした。

比較例 1、2 で作製した薄膜を蛍光 X 線分析で確認したところルテニウムに基づく特性 X 線が検出された。検出された X 線の強度から算出した膜厚を表 6 に示した。作製したルテニウム含有薄膜の電気特性を四探針法で評価したところ、絶縁膜であった。

[0208] [表20]

(表 6)

	A	B	C	D	E	F
実施例 14	1 a - 3 (実施例 9)	64	5.3	500	33	15
実施例 15	1 a - 3 (実施例 9)	64	5.3	450	29	15
実施例 16	1 a - 2 (実施例 8)	65	5.3	500	43	14
実施例 17	1 a - 2 (実施例 8)	65	5.3	450	17	38
比較例 1	$(\eta^5-C_5EtH_4)_2Ru$	62	5.3	500	47	測定不可
比較例 2	$(\eta^5-C_5EtH_4)_2Ru$	62	5.3	450	55	測定不可

A : 材料, B : 材料容器温度 [°C], C : 材料の蒸気圧 [Pa], D : 基板温度 [°C], E : 膜厚 [nm], F : 抵抗率 [$\mu\Omega \cdot cm$].

[0209] 反応ガスとして酸素を用いたルテニウム含有薄膜の作製例 (実施例 18 ~ 26、比較例 3、4)

ルテニウム錯体 (1)、又は $(\eta^5-C_5EtH_4)_2Ru$ を材料に用いてルテニウム含有薄膜を熱 C V D 法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図 1 に示した。成膜条件は表 7 に示す通りであり、その他の条件は以下の通りである。

材料容器内全圧 : 13.3 kPa、キャリアガス流量 : 30 sccm、材料供給速度 : 0.012 sccm、酸素流量 : 0.16 sccm、希釈ガス流量 : 169 sccm、基板 : SiO₂/Si、成膜時間 : 1 時間。キャリアガス及び希釈ガスとしてアルゴンを用いた。実施例 18 ~ 26 のいずれの場合においても、作製した薄膜を蛍光 X 線分析で確認したところルテニウムに

基づく特性X線が検出された。検出されたX線の強度から算出した膜厚を表7に示した。作製したルテニウム含有薄膜の電気特性を四探針法で測定し、得られた抵抗率を表7に示した。

比較例3、4で作製した薄膜を蛍光X線分析で確認したところ、比較例3で作製した薄膜はルテニウムに基づく特性X線が検出され、比較例4で作製した薄膜はルテニウムに基づく特性X線は検出されなかった。検出されたX線の強度から算出した膜厚を表7に示した。作製したルテニウム含有薄膜の電気特性を四探針法で測定し、得られた抵抗率を表7に示した。

[0210] [表21]

(表7)

	A	B	C	D	E	F
実施例18	1a-3 (実施例9)	64	5.3	400	18	14
実施例19	1a-3 (実施例9)	64	5.3	300	17	321
実施例20	1a-3 (実施例9)	64	5.3	250	15	324
実施例21	1a-3 (実施例9)	64	5.3	225	7	568
実施例22	1a-2 (実施例8)	65	5.3	400	28	10
実施例23	1a-2 (実施例8)	65	5.3	300	27	17
実施例24	1a-2 (実施例8)	65	5.3	250	23	31
実施例25	1a-2 (実施例8)	65	5.3	225	19	59
実施例26	1a-2 (実施例8)	65	5.3	200	6	296
比較例3	$(\eta^5-C_5EtH_4)_2Ru$	62	5.3	400	26	測定不可
比較例4	$(\eta^5-C_5EtH_4)_2Ru$	62	5.3	250	0	測定不可

A: 材料, B: 材料容器温度 [°C], C: 材料の蒸気圧 [Pa], D: 基板温度 [°C], E: 膜厚 [nm], F: 抵抗率 [$\mu\Omega \cdot cm$].

[0211] 実施例27

実施例9で得られたルテニウム錯体(1)を材料に用いてルテニウム含有薄膜を熱CVD法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図1に示した。成膜条件は以下の通りである。

材料容器温度: 64°C、材料の蒸気圧: 5.3 Pa、材料容器内全圧: 3.3 kPa、基板温度: 350°C、キャリアガス流量: 30 sccm、材料供給速度: 0.048 sccm、アンモニア流量: 30 sccm、基板: SiO₂/Si、成膜時間: 5時間。キャリアガスとしてアルゴンを用い、希釈ガスは用いなかった。

作製した薄膜を蛍光X線分析で確認したところルテニウムに基づく特性X線が検出された。検出されたX線の強度から算出したところ、14 nmであった。得られた膜の表面平滑性をAFMにより評価したところ、膜のRaは0.5 nm、Rmsは0.6 nmであった（図3）。

[0212] 比較例5

$(\eta^5-C_5EtH_4)_2Ru$ を材料に用いてルテニウム含有薄膜を熱CVD法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図1に示した。成膜条件は以下の通りである。

材料容器温度：62℃、材料の蒸気圧：5.3 Pa、材料容器内全圧：3.3 kPa、基板温度：350℃、キャリアガス流量：30 sccm、材料供給速度：0.048 sccm、アンモニア流量：30 sccm、基板：SiO₂/Si、成膜時間：5時間。キャリアガスとしてアルゴンを用い、希釈ガスは用いなかった。

作製した薄膜を蛍光X線分析で確認したところルテニウムに基づく特性X線は検出されなかった。

[0213] 実施例28

実施例9で得られたルテニウム錯体（1）を材料に用いてルテニウム含有薄膜を熱CVD法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図1に示した。成膜条件は以下の通りである。

材料容器温度：100℃、材料の蒸気圧：69 Pa、材料容器内全圧：6.7 kPa、基板温度：300℃、キャリアガス流量：20 sccm、材料供給速度：0.21 sccm、アンモニア流量：20 sccm、基板：Ta/N/Ti/Si、成膜時間：6時間。キャリアガスとしてアルゴンを用い、希釈ガスは用いなかった。

作製した薄膜を蛍光X線分析で確認したところルテニウムに基づく特性X線が検出された。検出されたX線の強度から算出したところ、8 nmであった。得られた膜の表面平滑性をAFMにより評価したところ、膜のRaは1.1 nm、Rmsは1.4 nmであった（図4）。

[0214] 比較例 6

$(\eta^5-C_5EtH_4)_2Ru$ を材料に用いてルテニウム含有薄膜を熱CVD法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図1に示した。成膜条件は以下の通りである。

材料容器温度：88℃、材料の蒸気圧：69 Pa、材料容器内全圧：6.7 kPa、基板温度：300℃、キャリアガス流量：20 sccm、材料供給速度：0.21 sccm、アンモニア流量：20 sccm、基板：TaN／Ti／Si、成膜時間：6時間。キャリアガスとしてアルゴンを用い、希釈ガスは用いなかった。

作製した薄膜を蛍光X線分析で確認したところルテニウムに基づく特性X線が検出されなかった。

[0215] 実施例 29～33

実施例9で得られたルテニウム錯体(1)を材料に用いてルテニウム含有薄膜を熱CVD法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図1に示した。成膜条件は表8に示す通りであり、その他の条件は以下の通りである。

材料容器内全圧：6.7 kPa、キャリアガス流量：30 sccm、材料供給速度：0.024 sccm、アンモニア流量：50 sccm、希釈ガス流量：20 sccm、基板：SiO₂／Si、成膜時間：2時間（ただし、実施例29、30は1時間）。キャリアガス及び希釈ガスとしてアルゴンを用いた。

[0216] 実施例29～33のいずれの場合においても、作製した薄膜を蛍光X線分析で確認したところルテニウムに基づく特性X線が検出された。検出されたX線の強度から算出した膜厚を表8に示した。作製したルテニウム含有薄膜の電気特性を四探針法で測定し、得られた抵抗率を表8に示した。

実施例29の条件で作製した膜の表面平滑性をAFMにより評価したところ、膜のRaは3.6 nm、Rmsは4.5 nmであった（図5）。さらに、実施例29の条件で作製した膜に含まれる不純物について、二次イオン質

量分析法により定量した。

C : 0.13 atm%, N : 0.01 atm%, O : 0.13 atm%.

実施例31の条件で作製した膜の表面平滑性をAFMにより評価したところ、Raは0.9 nm、Rmsは1.2 nmであった（図6）。さらに、実施例31の条件で作製した膜に含まれる不純物について、二次イオン質量分析法により定量した。

C : 0.67 atm%, N : 0.07 atm%, O : 0.07 atm%.

実施例33の条件で作製した膜の表面平滑性をAFMにより評価したところ、膜のRaは0.4 nm、Rmsは0.5 nmであった（図7）。

[0217] [表22]

（表8）

	A	B	C	D	E	F
実施例29	1a-3（実施例9）	64	5.3	500	53	12
実施例30	1a-3（実施例9）	64	5.3	450	55	11
実施例31	1a-3（実施例9）	64	5.3	400	25	18
実施例32	1a-3（実施例9）	64	5.3	375	12	68
実施例33	1a-3（実施例9）	64	5.3	350	4	453

A : 材料, B : 材料容器温度 [°C], C : 材料の蒸気圧 [Pa], D : 基板温度 [°C], E : 膜厚 [nm], F : 抵抗率 [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$].

[0218] 実施例34～37

実施例9で得られたルテニウム錯体（1）を材料に用いてルテニウム含有薄膜を熱CVD法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図1に示した。成膜条件は表9に示す通りであり、その他の条件は以下の通りである。

材料容器内全圧：6.7 kPa、キャリアガス流量：30 sccm、材料供給速度：0.024 sccm、水素流量：2 sccm、希釈ガス流量：68 sccm、基板：SiO₂/Si、成膜時間：1時間。キャリアガス及び希釈ガスとしてアルゴンを用いた。

実施例34～37のいずれの場合においても、作製した薄膜を蛍光X線分析で確認したところルテニウムに基づく特性X線が検出された。検出された

X線の強度から算出した膜厚を表9に示した。作製したルテニウム含有薄膜の電気特性を四探針法で測定し、得られた抵抗率を表9に示した。

[0219] [表23]

(表9)

	A	B	C	D	E	F
実施例34	1a-3 (実施例9)	64	5.3	500	20	313
実施例35	1a-3 (実施例9)	64	5.3	450	18	509
実施例36	1a-3 (実施例9)	64	5.3	400	13	1112
実施例37	1a-3 (実施例9)	64	5.3	375	3	633

A: 材料, B: 材料容器温度 [°C], C: 材料の蒸気圧 [Pa], D: 基板温度 [°C], E: 膜厚 [nm], F: 抵抗率 [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$].

[0220] 以上の実施例から以下のことが理解出来る。即ち、実施例14～17、27～37により、ルテニウム錯体(1)は、酸化性ガスを用いなくてもルテニウム含有薄膜を作製可能な材料であることが分かる。また、ルテニウム錯体(1)を材料として用いることで、酸化性ガスを用いなくても不純物の少ない金属ルテニウム膜が作製可能であることが分かる。さらに、ルテニウム錯体(1)を材料として用いて作製したルテニウム含有薄膜は、良好な電気伝導特性を有していることが分かる。実施例15、27、28より、ルテニウム錯体(1)を材料として用いることで、酸化性ガスを用いなくても表面平滑性に優れた金属ルテニウム膜が作製可能であることが分かる。

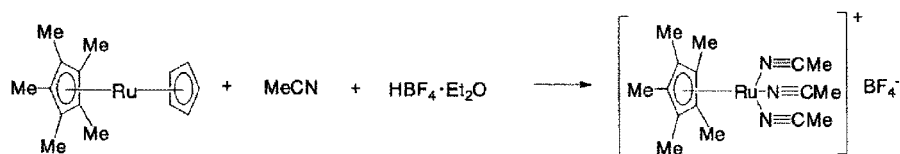
実施例18～26により、ルテニウム錯体(1)は、酸化性ガスを用いてもルテニウム含有薄膜を作製可能であることが分かる。さらに比較例4との比較から、ルテニウム錯体(1)は低温でルテニウム含有薄膜を作製可能な材料であることが分かる。したがって、ルテニウム錯体(1)は薄膜形成用材料として適用範囲が広い有用な材料である。

実施例27と比較例5の比較、及び実施例28と比較例6の比較より、ルテニウム錯体(1)は酸化性ガスを用いなくても350℃以下の低温で表面平滑性に優れた膜を作製可能であることが分かる。

[0221] 実施例38

[0222]

[化30]



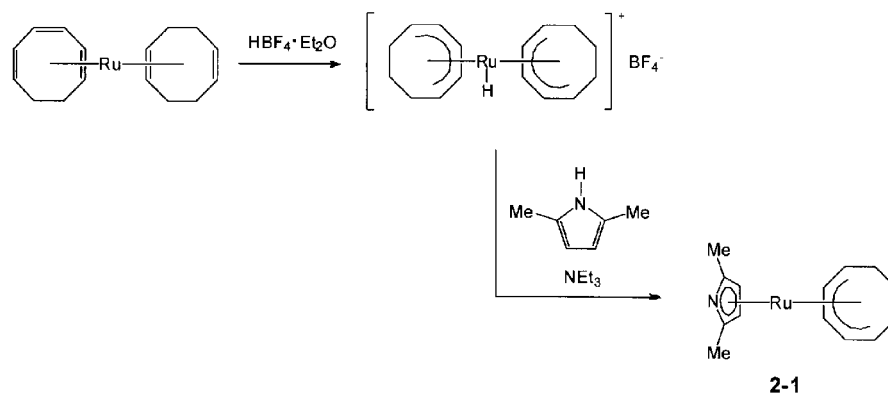
[0223] アルゴン雰囲気下で、Organometallics, 第5巻, 2321 ページ (1986年) に記載の方法によって合成した ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) Ru 4.49 g (14.9 mmol) と、アセトニトリル 60 mL を混合することにより調製した懸濁液に、0℃下でテトラフルオロホウ酸ジエチルエーテル錯体 3.21 g (19.8 mmol) を加えた。この混合物を室温で 21 時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去した。残った固体をジクロロメタンとジエチルエーテルの混合物 (ジクロロメタン: ジエチルエーテル = 1 : 13 (vol%)) で洗浄することにより、[トリス (アセトニトリル) ($\eta^5\text{-1, 2, 3, 4, 5}$ -ペンタメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (II)] [テトラフルオロボラト] ([Ru ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) (MeCN)₃] [BF₄]) を黄色固体として得た (6.62 g, 収率 99%)。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ)

2.30–2.46 (br, 9H), 1.58 (s, 15H).

[0224] 実施例 39

[0225] [化31]



[0226] アルゴン雰囲気下で、Journal of Organometallic Chemistry, 第272巻, 179ページ(1984年)に記載の方法に従って合成した($\eta^4-1, 5$ -シクロオクタジエン)($\eta^6-1, 3, 5$ -シクロオクタトリエン)ルテニウム($\text{Ru}(\eta^4-\text{C}_8\text{H}_{12})(\eta^6-\text{C}_8\text{H}_{10})$) 11.8 g (37.6 mmol) とジクロロメタン 120 mL を混合することにより調製した溶液に、 -78°C 下でテトラフルオロホウ酸ジエチルエーテル錯体 6.39 g (39.5 mmol) を加えた後、 25°C で1時間攪拌した。この時点での反応混合物を一部サンプリングして $^1\text{H-NMR}$ を用いて分析したところ、 $[\text{RuH}(\eta^5-\text{C}_8\text{H}_{11})_2][\text{BF}_4]$ が生成していることが確認された。 25°C で2, 5-ジメチルピロール 5.36 g (56.4 mmol) を加え、20時間攪拌した後、 25°C でトリエチルアミン 15.2 g (150.3 mmol) を加えた。この混合物を22時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去した。残った液体を減圧蒸留(留出温度 99°C / 背圧 15 Pa) することにより、(1-5- η^5 -シクロオクタジエニル)($\eta^5-2, 5$ -ジメチルピロリル)ルテニウム($\text{Ru}(\eta^5-\text{C}_8\text{H}_{11})(\eta^5-\text{NC}_4\text{Me}_2\text{H}_2)$) を黄褐色液体として得た(7.5 g, 収率 66%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ)

5.76 (t, $J=6.0\text{ Hz}$, 1H), 5.09 (s, 2H), 4.00–4.10 (m, 2H), 3.43–3.55 (m, 2H), 2.02 (s, 6H), 1.69–1.76 (m, 2H), 1.25–1.36 (m, 2H), 1.03–1.12 (m, 1H), -0.21 – -0.097 (m, 1H) .

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , δ)

114.8, 102.1, 82.1, 75.3, 46.5, 29.3, 20.7, 15.1.

[0227] 実施例 40、41、比較例 7、8 (反応ガスとしてアンモニアを用いたルテニウム含有薄膜の作製例)

ルテニウム錯体（２）又は $Ru(\eta^5-C_5EtH_4)_2$ を材料に用いてルテニウム含有薄膜を熱ＣＶＤ法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図１に示した。成膜条件は表１０に示す通りであり、その他の条件は以下の通りである。

材料容器内全圧：１３．３ｋＰａ、キャリアガス流量：３０ｓｃｃｍ、材料供給速度：０．０１２ｓｃｃｍ、アンモニア流量：１００ｓｃｃｍ、希釈ガス流量：７０ｓｃｃｍ、基板： SiO_2/Si 、成膜時間：１時間。キャリアガス及び希釈ガスとしてアルゴンを用いた。なお、反応チャンバーへの材料供給速度は、（キャリアガス流量×材料の蒸気圧÷材料容器内全圧）の計算式に基づいて求めることが出来る。

実施例４０、４１のいずれの場合においても、作製した薄膜を蛍光Ｘ線分析で確認したところルテニウムに基づく特性Ｘ線が検出された。蛍光Ｘ線分析は理学電機社製３３７０Ｅを用いた。測定条件はＸ線源：Ｒｈ、出力：５０ｋＶ ５０ｍＡ、測定径：１０ｍｍとした。検出されたＸ線の強度から算出した膜厚を表１０に示した。作製したルテニウム含有薄膜の電気特性を四探針法で測定し、得られた抵抗率を表１０に示した。四探針法は三菱油化社製ＬＯＲＥＳＴＡ ＨＰ ＭＣＰ－Ｔ４１０を用いた。

[0228] 実施例４１の条件で作製した薄膜（ただし、成膜時間は１．５時間とした。）に含まれる不純物について、二次イオン質量分析法により定量した。二次イオン質量分析法はＰＨＩ社製ＡＤＥＰＴ１０１０を用いた。測定条件は一次イオン種： Cs^+ 、一次イオン加速電圧：２ｋＶ、二次イオン極性：Positive、電荷補償：E-gunとした。

C：０．１３atm%，N：０．２７atm%，O：０．５３atm%。

実施例４１で得られた薄膜の表面平滑性をＡＦＭにより評価したところ、膜の算術平均粗さ（Ra）は２．０nm、二乗平均平方根粗さ（Rms）は２．７nmであった（図８）。ＡＦＭはＢｒｕｋｅｒ・ＡＸＳ社製Nano Scope ⅢⅢaを用いた。測定条件はタッピングモードとした。

比較例７、８で作製した薄膜を蛍光Ｘ線分析で確認したところルテニウム

に基づく特性X線が検出された。検出されたX線の強度から算出した膜厚を表10に示した。作製したルテニウム含有薄膜の電気特性を四探針法で評価したところ、絶縁膜であった。

[0229] [表24]

(表10)

	A	B	C	D	E	F
実施例40	2-1 (実施例39)	83	5.3	500	49	46
実施例41	2-1 (実施例39)	83	5.3	450	39	22
比較例7	$\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)_2$	62	5.3	500	47	10 ⁶ 以上
比較例8	$\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)_2$	62	5.3	450	55	10 ⁶ 以上

A: 材料, B: 材料容器温度 [°C], C: 材料の蒸気圧 [Pa], D: 基板温度 [°C], E: 膜厚 [nm], F: 抵抗率 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$].

[0230] 実施例42～45、比較例9、10（反応ガスとして酸素を用いたルテニウム含有薄膜の作製例）

ルテニウム錯体(2)又は $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)_2$ を材料に用いてルテニウム含有薄膜を熱CVD法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図1に示した。成膜条件は表11に示す通りであり、その他の条件は以下の通りである。

材料容器内全圧: 13.3 kPa、キャリアガス流量: 30 sccm、材料供給速度: 0.012 sccm、酸素流量: 0.16 sccm、希釈ガス流量: 169 sccm、基板: SiO_2/Si 、成膜時間: 1時間。キャリアガス及び希釈ガスとしてアルゴンを用いた。実施例42～45のいずれの場合においても、作製した薄膜を蛍光X線分析で確認したところルテニウムに基づく特性X線が検出された。検出されたX線の強度から算出した膜厚を表11に示した。作製したルテニウム含有薄膜の電気特性を四探針法で測定し、得られた抵抗率を表11に示した。

比較例9、10で作製した薄膜を蛍光X線分析で確認したところ、比較例9で作製した薄膜はルテニウムに基づく特性X線が検出され、比較例10で作製した薄膜はルテニウムに基づく特性X線は検出されなかった。検出されたX線の強度から算出した膜厚を表11に示した。作製したルテニウム含有

薄膜の電気特性を四探針法で測定し、得られた抵抗率を表 1 1 に示した。

[0231] [表25]

(表 1 1)

	A	B	C	D	E	F
実施例 4 2	2-1 (実施例 3 9)	8 3	5. 3	4 0 0	2 7	1 3
実施例 4 3	2-1 (実施例 3 9)	8 3	5. 3	3 0 0	2 7	1 7
実施例 4 4	2-1 (実施例 3 9)	8 3	5. 3	2 5 0	2 4	5 6
実施例 4 5	2-1 (実施例 3 9)	8 3	5. 3	2 2 5	2 5	9 1
比較例 9	$\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)_2$	6 2	5. 3	4 0 0	2 6	1 0 ⁶ 以上
比較例 1 0	$\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)_2$	6 2	5. 3	2 5 0	0	測定不可

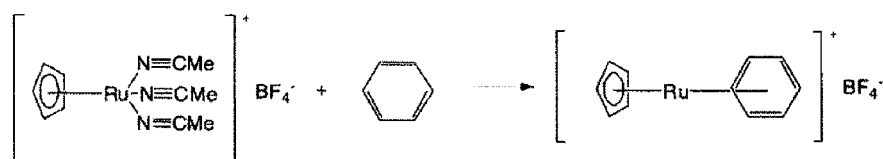
A : 材料, B : 材料容器温度 [°C], C : 材料の蒸気圧 [Pa], D : 基板温度 [°C], E : 膜厚 [nm], F : 抵抗率 [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$].

[0232] 以上の実施例から以下のことが理解出来る。即ち、実施例 4 0、4 1 により、ルテニウム錯体 (2) は、酸化性ガスを用いなくともルテニウム含有薄膜を作製可能な材料であることが分かる。また、ルテニウム錯体 (2) を材料として用いて作製したルテニウム含有薄膜は、良好な電気伝導特性を有していることが分かる。さらに実施例 4 1 より、ルテニウム錯体 (2) を材料として用いることで、酸化性ガスを用いなくとも不純物の少ない金属ルテニウム薄膜が作製可能であることが分かる。さらに実施例 4 1 より、ルテニウム錯体 (2) を材料として用いることで、酸化性ガスを用いなくとも表面平滑性に優れた金属ルテニウム薄膜が作製可能であることが分かる。

実施例 4 2 ~ 4 5 により、ルテニウム錯体 (2) は、酸化性ガスを用いてもルテニウム含有薄膜を作製可能であることが分かる。さらに比較例 9、1 0 との比較から、ルテニウム錯体 (2) は低温でルテニウム含有薄膜を作製可能な材料であり、薄膜形成用材料として適用範囲が広い有用な材料であることが分かる。

参考例 1

[0233] [化32]



[0234] アルゴン雰囲気下で、[トリス（アセトニトリル）（ η^5 -シクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）][テトラフルオロボラト]（ $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{MeCN})_3][\text{BF}_4]$ ）5.98 g（15.9 mmol）とテトラヒドロフラン40 mLを混合することにより調製した溶液に、ベンゼン1.84 g（23.6 mmol）を加えた。この混合物を室温で20時間攪拌した後、 -78°C に冷却し、生成した固体をろ過することにより、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-シクロペンタジエニル})\text{ルテニウム（I I）}][\text{テトラフルオロボラト}]$ （ $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{BF}_4]$ ）を黄色固体として得た（3.27 g，収率62%）。

$^1\text{H-NMR}$ （500 MHz， CDCl_3 ， δ ）

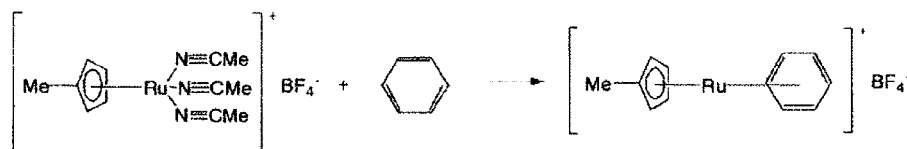
6.21（s，6H），5.46（s，5H）。

$^{13}\text{C-NMR}$ （125 MHz， CDCl_3 ， δ ）

86.1，80.8。

[0235] 参考例2

[0236] [化33]



[0237] アルゴン雰囲気下で、[トリス（アセトニトリル）（ η^5 -メチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（I I）][テトラフルオロボラト]（ $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4)(\text{MeCN})_3][\text{BF}_4]$ ）9.01 g（23.1 mmol）とテトラヒドロフラン40 mLを混合することにより調製した溶液に、ベンゼン2.19 g（28.1 mmol）を加えた。この混合物を室温で20時間攪拌した後、 -78°C に冷却し、生成した固体をろ過することにより、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-メチルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム（I I）}][\text{テトラフルオロボラト}]$ （ $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{BF}_4]$ ）を茶色固体として得た（4.94 g，収率62%）。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 , δ)

6.15 (s, 6H), 5.40–5.43 (m, 2H), 5.30–5.33 (m, 2H), 2.08 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz, CDCl_3 , δ)

100.2, 86.4, 81.9, 80.2, 13.9.

[0238] 実施例46

[0239] [化34]



[0240] アルゴン雰囲気下で、参考例1で得た $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)] [\text{BF}_4]$ 3.27g (9.88mmol) をテトラヒドロフラン30mLに溶かすことにより調製した溶液に、 -78°C 下でメチルリチウムのジエチルエーテル溶液9.8mL (1.11mol/L, 10.9mmol) を加えた。この混合物を室温で20時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去した。残った固体にヘキサン125mLを加えて室温で激しく攪拌した。生成した懸濁液をろ過した後、ろ液から溶媒を減圧留去した。残った固体をカラムクロマトグラフィー (アルミナ、ヘキサン) を用いて精製することにより、 $(\eta^5\text{-シクロペンタジエニル})(\eta^5\text{-6-}e\text{xo-メチルシクロヘキサジエニル})$ ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Me})$) を黄色固体として得た (850mg, 収率33%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 , δ)

5.64–5.72 (m, 1H), 4.73 (s, 5H), 4.28–4.38 (m, 2H), 2.83–2.92 (m, 2H), 2.28 (sext, $J=6.4\text{Hz}$, 1H), 0.21 (d, $J=6.5\text{Hz}$, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz, CDCl_3 , δ)

79.5, 76.1, 74.9, 34.7, 32.5, 28.5.

[0241] 実施例47

[0242] [化35]



[0243] アルゴン雰囲気下で、参考例2で得た $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)] [\text{BF}_4]$ 4.94 g (14.3 mmol) をテトラヒドロフラン 40 mL に溶かすことにより調製した溶液に、 -78°C 下でメチルリチウムのジエチルエーテル溶液 14 mL (1.10 mol/L, 15.4 mmol) を加えた。この混合物を室温で21時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去した。残った固体にヘキサン 300 mL を加えて室温で激しく攪拌した。生成した懸濁液をろ過した後、ろ液から溶媒を減圧留去した。残った液体をカラムクロマトグラフィー（アルミナ、ヘキサン）を用いて精製することにより、 $(\eta^5\text{-6-exo-methylcyclohexadiene})(\eta^5\text{-methylcyclopentadiene})$ ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4)(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Me})$) を黄色液体として得た (860 mg, 収率 22%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ)

5.59–5.62 (m, 1H), 4.74–4.77 (m, 2H), 4.51–4.54 (m, 2H), 4.24–4.29 (m, 2H), 2.71–2.76 (m, 2H), 2.30 (sext, $J=6.4\text{ Hz}$, 1H), 1.94 (s, 3H), 0.21 (d, $J=6.5\text{ Hz}$, 3H)。

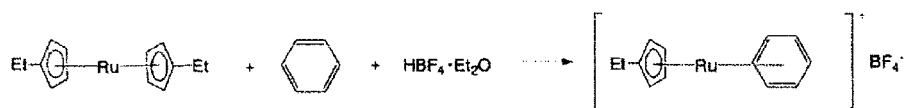
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , δ)

92.0, 79.5, 76.7, 76.5, 74.2, 34.8, 33.8, 28.4, 14.6。

[0244] 実施例 48

[0245]

[化36]



[0246] アルゴン雰囲気下で、アルドリッチ社製ビス(η⁵-エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム((η⁵-C₅EtH₄)₂Ru) 835 mg (2.91 mmol)とアセトニトリル7 mLを混合することにより調製した溶液に、ベンゼン2.63 g (33.7 mmol)を加えた。この溶液に、0℃下でテトラフルオロホウ酸ジエチルエーテル錯体516 mg (3.19 mmol)を加えた。この混合物を室温で20分間攪拌した後、さらに80℃で8時間攪拌した。該反応混合物から溶媒を減圧下で留去した後、残った固体をテトラヒドロフランとヘキサンの混合物(テトラヒドロフラン:ヘキサン=1:3)で洗浄することにより、[(η⁶-ベンゼン)(η⁵-エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(II)] [テトラフルオロボラト] ([Ru(η⁵-C₅EtH₄)(η⁶-C₆H₆)] [BF₄])を黄褐色固体として得た(1.02 g, 収率98%)。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ)

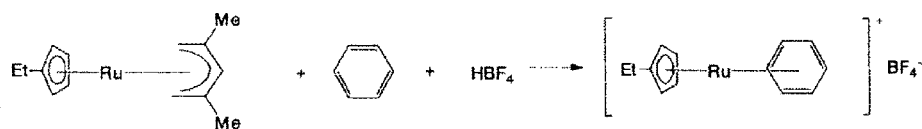
6.15 (s, 6H), 5.36–5.40 (m, 2H), 5.30–5.34 (m, 2H), 2.33 (q, J=7.5 Hz, 2H), 1.09 (t, J=7.5 Hz, 3H)。

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, δ)

106.9, 86.2, 80.3, 80.0, 21.0, 14.5。

[0247] 実施例49

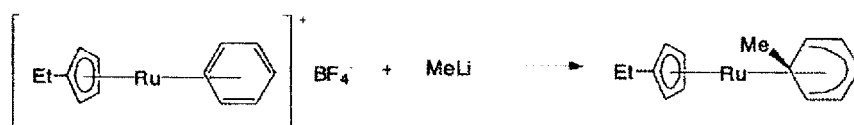
[0248] [化37]



[0249] アルゴン雰囲気下で、日本国特開 2003-342286 号公報に記載の方法に従って合成した (η^5 -2,4-ジメチル-2,4-ペンタジエニル) (η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$) 20.2 g (69.6 mmol) とテトラヒドロフラン 80 mL を混合することにより調製した溶液に、ベンゼン 7.5 g (96.0 mmol) を加えた。この溶液に、 -78°C 下でテトラフルオロホウ酸水溶液 15 mL (42%, 99.0 mmol) を加えた。この混合物を室温で 20 時間攪拌した後、 -78°C に冷却し、生成した固体をろ過することにより、 $[(\eta^6\text{-ベンゼン})(\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル})\text{ルテニウム}(\text{I})][\text{テトラフルオロボラート}]$ ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{BF}_4]$) を白色固体として得た (19.4 g, 収率 78%)。得られた $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{BF}_4]$ の ^1H 及び ^{13}C -NMR スペクトルを測定したところ、これらのスペクトルは実施例 48 で得たもののスペクトルと同じであった。

[0250] 実施例 50

[0251] [化38]



[0252] アルゴン雰囲気下で、実施例 49 で得た $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{BF}_4]$ 16.4 g (45.7 mmol) をテトラヒドロフラン 140 mL に溶かすことにより調製した溶液に、 -78°C 下でメチルリチウムのジエチルエーテル溶液 47 mL (1.10 mol/L, 51.7 mmol) を加えた。この混合物を室温で 20 時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去した。残った固体にヘキサン 200 mL を加えて室温で激しく攪拌した。生成した懸濁液をろ過した後、ろ液から溶媒を減圧留去した。残った液体

をカラムクロマトグラフィー（アルミナ、ヘキサン）を用いて精製した後、減圧蒸留（留出温度80℃／背圧1.5Pa）することにより、(η^5 -エチルシクロペンタジエニル) (η^5 -6-エトキシメチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Me})$) を黄色液体として得た (5.33g, 収率41%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 , δ)

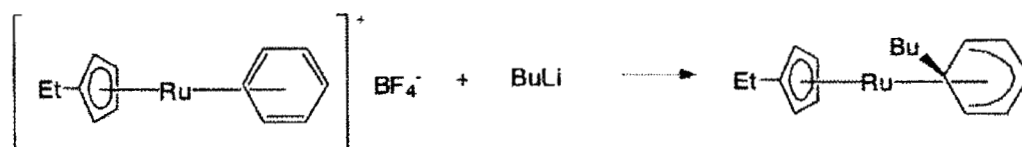
5.60–5.65 (m, 1H), 4.70–4.73 (m, 2H), 4.55–4.58 (m, 2H), 4.26–4.31 (m, 2H), 2.74–2.79 (m, 2H), 2.30 (sext, $J=6.5\text{Hz}$, 1H), 2.25 (q, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 1.09 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H), 0.20 (d, $J=6.5\text{Hz}$, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz, CDCl_3 , δ)

99.8, 79.4, 76.6, 74.8, 73.9, 34.8, 33.4, 28.4, 22.0, 15.0.

[0253] 実施例51

[0254] [化39]



[0255] アルゴン雰囲気下で、実施例49で得た [$\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$] [BF_4] 6.16g (17.2mmol) をテトラヒドロフラン50mLに溶かすことにより調製した溶液に、−78℃下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液7.0mL (2.69mol/L, 18.8mmol) を加えた。この混合物を室温で20時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去した。残った固体にヘキサン125mLを加えて室温で激しく攪拌した。生成した懸濁液をろ過した後、ろ液から溶媒を減圧留去した。残った液体をカラムクロマトグラフィー（アルミナ、ヘキサン）を用いて精製した後、減圧

蒸留（留出温度 112℃／背圧 37 Pa）することにより、（ η^5 -エチルシクロペンタジエニル）（ η^5 -6-エチルシクロヘキサジエニル）ルテニウム（Ru（ η^5 -C₅EtH₄）（ η^5 -C₆H₆Bu））を黄色液体として得た（3.66 g，収率 65%）。

¹H-NMR（500 MHz，CDCl₃， δ ）

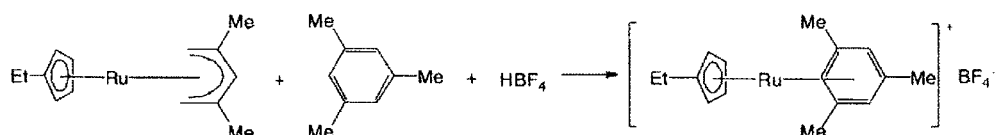
5.57–5.68（m，1H），4.72（br s，2H），4.57（br s，2H），4.24–4.37（m，2H），2.73–2.83（m，2H），2.25（q，J=7.5 Hz，2H），2.14–2.21（m，1H），1.04–1.16（m，5H），0.92–1.01（m，2H），0.78（t，J=7.5 Hz，3H），0.45–0.54（m，2H）。

¹³C-NMR（125 MHz，CDCl₃， δ ）

99.8，79.6，76.7，74.9，73.9，42.3，40.1，32.2，26.3，22.7，22.0，15.0，14.3。

[0256] 実施例 52

[0257] [化40]



[0258] アルゴン雰囲気下で、日本国特開 2003-342286 号公報に記載の方法に従って合成した（ η^5 -2,4-ジメチル-2,4-ペンタジエニル）（ η^5 -エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（Ru（ η^5 -C₅EtH₄）（ η^5 -CH₂C（Me）CHC（Me）CH₂））1.01 g（3.50 mmol）とテトラヒドロフラン 10 mL を混合することにより調製した溶液に、1,3,5-トリメチルベンゼン 515 mg（4.28 mmol）を加えた。この溶液に、-78℃下でテトラフルオロボロ酸水溶液 0.6 mL（42%，3.96 mmol）を加えた。この混合物を室温で 3 日間攪拌した。

後、 -78°C に冷却し、生成した固体をろ過することにより、 $[(\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル})(\eta^6\text{-1, 3, 5-トリメチルベンゼン})\text{ルテニウム(II)}][\text{テトラフルオロボラト}][\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_3\text{H}_3)][\text{BF}_4]$ を白色固体として得た(717mg, 収率51%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 , δ)

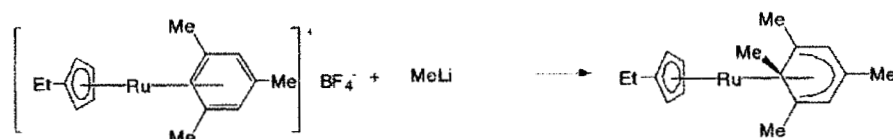
6.00 (s, 3H), 5.11–5.20 (m, 4H), 2.31 (s, 9H), 2.23 (q, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H), 1.12 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 3H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz, CDCl_3 , δ)

104.8, 101.1, 87.5, 80.9, 80.4, 20.5, 20.0, 14.7。

[0259] 実施例53

[0260] [化41]



[0261] アルゴン雰囲気下で、実施例52で得た $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_3\text{H}_3)][\text{BF}_4]$ 717mg (1.79mmol)をテトラヒドロフラン10mLに溶かすことにより調製した溶液に、 -78°C 下でメチルリチウムのジエチルエーテル溶液1.8mL (1.10mol/L, 1.98mmol)を加えた。この混合物を室温で16時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去した。残った固体にテトラヒドロフラン20mLを加えて室温で激しく攪拌した。生成した懸濁液をろ過した後、ろ液から溶媒を減圧留去した。残った液体をカラムクロマトグラフィー(アルミナ、テトラヒドロフラン)を用いて精製した後、減圧蒸留(留出温度 97°C /背圧29Pa)することにより、 $(\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル})(\eta^5\text{-1, 3, 5, 6})$

— e x o — テトラメチルシクロヘキサジエニル) ルテニウム ($Ru(\eta^5-C_5EtH_4)(\eta^5-C_6H_3Me_4)$) を黄色液体として得た (382 mg, 収率 65%)。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ)

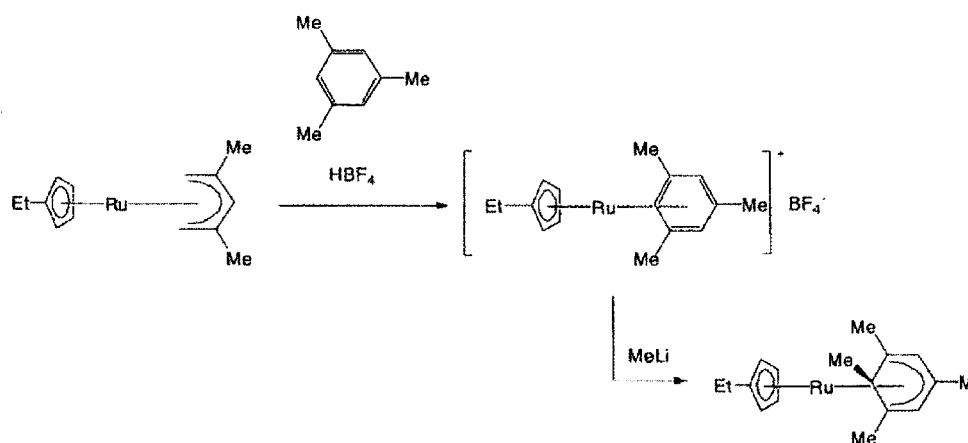
4. 38–4. 41 (m, 2H), 4. 36–4. 38 (m, 2H), 4. 13 (s, 2H), 2. 34 (q, J=6. 5 Hz, 1H), 2. 22 (s, 3H), 2. 17 (q, J=7. 5 Hz, 2H), 1. 48 (s, 6H), 1. 09 (t, J=7. 5 Hz, 3H), 0. 25 (d, J=6. 5 Hz, 3H).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , δ)

98.6, 90.3, 78.4, 76.6, 76.0, 46.9, 43.7,
24.1, 21.2, 21.1, 21.0, 15.1.

[0262] 实施例 54

[0263] [化42]



[0264] アルゴン雰囲気下で、日本国開2003-342286号公報に記載の方法に従って合成した ($\eta^5-2,4$ -ジメチル-2,4-ペンタジエニル) (η^5 -エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$) 38.7g (134mmol) をテトラヒドロフラン200mLに溶かすことにより調製した溶液に、

1, 3, 5-トリメチルベンゼン 20.0 g (166 mmol) を加えた。この溶液に、 -78°C でテトラフルオロホウ酸水溶液 25 mL (42%, 165 mmol) を加えた後、室温で3日間攪拌した。この時点での反応混合物を一部サンプリングして ^1H -NMRを用いて分析したところ、 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_3\text{H}_3)] [\text{BF}_4]$ が生成していることが確認された。該反応混合物から溶媒を減圧下で留去した後、残渣をヘキサン 100 mL で洗浄した。テトラヒドロフラン 150 mL に溶かし、 -78°C でメチルリチウムのジエチルエーテル溶液 90 mL (1.10 mol/L, 99.0 mmol) を加えた後、室温で20時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で留去した後、ヘキサン 250 mL を加えて室温で激しく攪拌した。生成した懸濁液をろ過した後、ろ液から溶媒を減圧留去した。残った液体をカラムクロマトグラフィー（アルミナ、ヘキサン）を用いて精製した後、減圧蒸留（留出温度 97°C / 背圧 29 Pa）することにより、 $(\eta^5\text{-エチルシクロペンタジエニル})(\eta^5\text{-1, 3, 5, 6-エクス-テトラメチルシクロヘキサジエニル})$ ルテニウム ($\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)$) を黄色液体として得た (20.0 g, 収率 61%)。得られた $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{EtH}_4)(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)$ の ^1H 及び ^{13}C -NMRスペクトルを測定したところ、これらのスペクトルは実施例 53 で得たもののスペクトルと同じであった。

[0265] 反応ガスとしてアンモニアを用いたルテニウム含有薄膜の作製例（実施例 55～57）

本発明のルテニウム錯体 (3a) を材料に用いてルテニウム含有薄膜を熱 CVD 法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図 1 に示した。成膜条件は表 12 に示す通りであり、その他の条件は以下の通りである。

材料容器内全圧：13.3 kPa、キャリアガス流量：30 sccm、材料供給速度：0.012 sccm、アンモニア流量：100 sccm、希釈ガス流量：70 sccm、基板： SiO_2/Si 、成膜時間：1 時間。キャリ

アガス及び希釈ガスとしてアルゴンを用いた。なお、反応チャンバーへの材料供給速度は、 $(\text{キャリアガス流量} \times \text{材料の蒸気圧} \div \text{材料容器内全圧})$ の計算式に基づいて求めることが出来る。

実施例 5 5 ～ 5 7 のいずれの場合においても、作製した薄膜を蛍光 X 線分析で確認したところルテニウムに基づく特性 X 線が検出された。検出された X 線の強度から算出した膜厚を表 1 2 に示した。

[0266] [表26]

(表 1 2)

	A	B	C	D	E
実施例 5 5	3 - 3 (実施例 5 0)	6 8	5 . 3	5 0 0	8
実施例 5 6	3 - 3 (実施例 5 0)	6 8	5 . 3	4 5 0	3
実施例 5 7	3 - 4 6 (実施例 5 4)	6 7	5 . 3	5 0 0	2

A : 材料, B : 材料容器温度 [°C], C : 材料の蒸気圧 [Pa], D : 基板温度 [°C], E : 膜厚 [nm].

[0267] 反応ガスとして酸素を用いたルテニウム含有薄膜の作製例（実施例 5 8 ～ 6 5）

ルテニウム錯体（3 a）を材料に用いてルテニウム含有薄膜を熱 C V D 法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図 1 に示した。成膜条件は表 1 3 に示す通りであり、その他の条件は以下の通りである。

材料容器内全圧：1 3 . 3 k P a、キャリアガス流量：3 0 s c c m、材料供給速度：0 . 0 1 2 s c c m、酸素流量：0 . 1 6 s c c m、希釈ガス流量：1 6 9 s c c m、基板：S i O₂/S i、成膜時間：1 時間。キャリアガス及び希釈ガスとしてアルゴンを用いた。実施例 1 3 ～ 2 0 のいずれの場合においても、作製した薄膜を蛍光 X 線分析で確認したところルテニウムに基づく特性 X 線が検出された。検出された X 線の強度から算出した膜厚を表 1 3 に示した。

[0268]

[表27]

(表 13)

	A	B	C	D	E
実施例 58	3-3 (実施例 50)	68	5.3	400	3
実施例 59	3-3 (実施例 50)	68	5.3	300	2
実施例 60	3-3 (実施例 50)	68	5.3	250	37
実施例 61	3-3 (実施例 50)	68	5.3	225	19
実施例 62	3-46 (実施例 54)	67	5.3	400	1
実施例 63	3 46 (実施例 54)	67	5.3	300	46
実施例 64	3 46 (実施例 54)	67	5.3	250	32
実施例 65	3 46 (実施例 54)	67	5.3	225	7

A : 材料, B : 材料容器温度 [°C], C : 材料の蒸気圧 [Pa], D : 基板温度 [°C], E : 膜厚 [nm].

[0269] 以上の実施例から以下のことが理解出来る。即ち、実施例 55～57 により、ルテニウム錯体 (3a) は、酸化性ガスを用いなくてもルテニウム含有薄膜を作製可能な材料であることが分かる。また、実施例 58～65 により、ルテニウム錯体 (3a) は、酸化性ガスを用いてもルテニウム含有薄膜を作製可能であることが分かる。

[0270] 評価例 1

実施例 9 で得られたルテニウム錯体 (1) を用いてルテニウム含有薄膜を熱 CVD 法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図 1 に示した。成膜条件は以下の通りである。

材料容器温度 : 64 °C、材料の蒸気圧 : 5.3 Pa、材料容器内全圧 : 6.7 kPa、基板温度 : 400 °C、キャリアガス流量 : 30 sccm、材料供給速度 : 0.024 sccm、アンモニア流量 : 100 sccm、希釈ガス流量 : 70 sccm、ホール基板 : SiO₂/Si (ホール径 400 nm、ホール深さ 1000 nm)、成膜時間 : 5 時間。キャリアガスとしてアルゴンを用いた。

作製した薄膜を蛍光 X 線分析で確認したところルテニウムに基づく特性 X 線が検出された。検出された X 線の強度から算出したところ、8 nm であった。作製したルテニウム含有薄膜の電気特性を四探針法で測定したところ、

123 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。膜の断面をFE-SEM（電界放射型電子顕微鏡）により観察したところ、ホール開口部とホール底部の膜厚は同等であった（図9）。FE-SEMは日本電子製JSM-7600Fを用いた。測定条件は加速電圧：5 kV、観察倍率：100,000倍、試料前処理：試料切断→樹脂包埋→断面イオンミリング加工とした。

[0271] 評価例2

実施例9で得られたルテニウム錯体（1）を用いてルテニウム含有薄膜を熱CVD法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図1に示した。成膜条件は以下の通りである。

材料容器温度：64℃、材料の蒸気圧：5.3 Pa、材料容器内全圧：6.7 kPa、基板温度：400℃、キャリアガス流量：30 sccm、材料供給速度：0.024 sccm、アンモニア流量：50 sccm、希釈ガス流量：20 sccm、ホール基板：SiO₂/Si（ホール径400 nm、ホール深さ800 nm）、成膜時間：5時間。キャリアガスとしてアルゴンを用いた。

作製した薄膜を蛍光X線分析で確認したところルテニウムに基づく特性X線が検出された。検出されたX線の強度から算出したところ、7 nmであった。作製したルテニウム含有薄膜の電気特性を四探針法で測定したところ、712 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。膜の断面をFE-SEMにより観察したところ、ホール開口部とホール底部の膜厚は同等であった（図10）。評価例1、2より、本発明のルテニウム錯体は酸化性ガスを用いなくても400℃以下の低温で段差に対して均一な膜を作製可能であることが分かる。

[0272] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2012年12月7日付で出願された日本国特許出願（特願2012-268396）、2013年6月26日付で出願された日本国特許出願（特願2013-133480）及び2013年7月29日付で

出願された日本国特許出願（特願２０１３－１５６２９４）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0273] 本発明の新規なルテニウム錯体は、ルテニウム含有薄膜の作製に有用である。

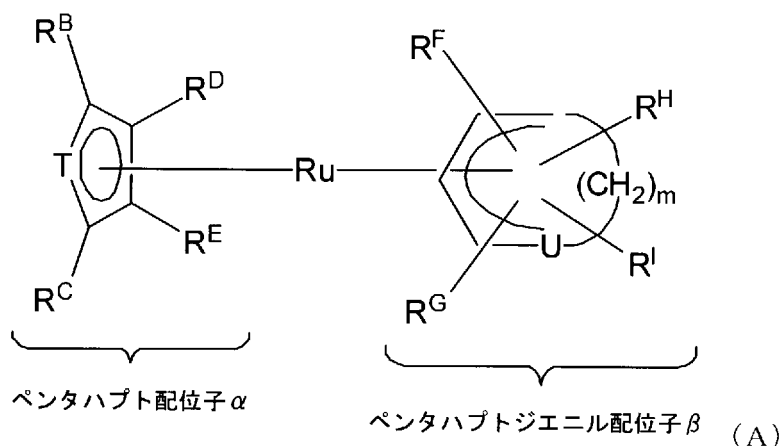
符号の説明

- [0274]
- １ 材料容器
 - ２ 恒温槽
 - ３ 反応チャンバー
 - ４ 基板
 - ５ 反応ガス
 - ６ 希釈ガス
 - ７ キャリアガス
 - ８ マスフローコントローラー
 - ９ マスフローコントローラー
 - １０ マスフローコントローラー
 - １１ 油回転式ポンプ
 - １２ 排気

請求の範囲

[請求項1] 一般式 (A)

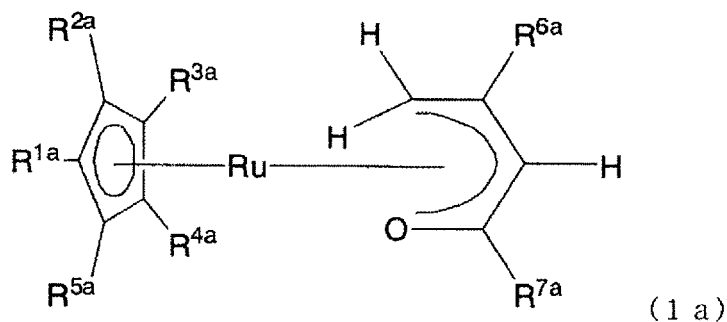
[化1]



(式中、TはC R^A又は窒素原子を表す。Uは酸素原子又はCHを表す。R^A、R^B、R^C、R^D、R^E、R^F、R^G、R^H及びR^Iは各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。mは0、1又は3のいずれかの整数を表す。ペンタハプトジェニル配位子 β は、mが1又は3のとき環状構造を有し、mが0のとき非環状構造を有する。ただしmが0の時、TはC R^AでありUは酸素原子でありR^F及びR^Gは炭素数1～6のアルキル基でありR^H及びR^Iは水素原子であるが、R^A、R^B、R^C、R^D及びR^E全てが同時にメチル基の場合を除く。mが1の時、TはC R^AでありUはCHでありR^Iは炭素数1～6のアルキル基であるが、R^F、R^G及びR^H全てが同時に水素原子の時、R^A、R^B、R^C、R^D、R^E及びR^I全てが同時にメチル基の場合を除く。mが3の時、Tは窒素原子でありUはCHでありR^B及びR^Cは炭素数1～6のアルキル基でありR^D、R^E、R^F及びR^Gは水素原子でありR^H及びR^Iは水素原子又はメチル基である。)で示されるルテニウム錯体。

[請求項2] 一般式 (1 a)

[化2]



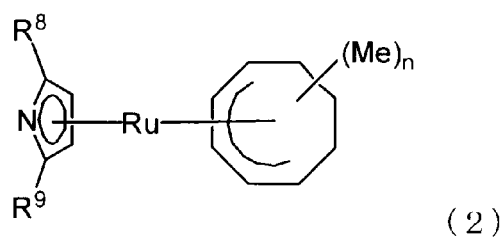
(式中、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 及び R^{5a} は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。ただし R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 及び R^{5a} 全てが同時にメチル基の場合を除く。 R^{6a} 及び R^{7a} は各々独立に炭素数1～6のアルキル基を表す。)で示される請求項1に記載のルテニウム錯体。

[請求項3] R^{1a} が炭素数1～6のアルキル基であり、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 及び R^{5a} が水素原子であり、 R^{6a} 及び R^{7a} がメチル基である請求項2に記載のルテニウム錯体。

[請求項4] R^{1a} がメチル基又はエチル基であり、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 及び R^{5a} が水素原子であり、 R^{6a} 及び R^{7a} がメチル基である請求項2又は3に記載のルテニウム錯体。

[請求項5] 一般式(2)

[化3]



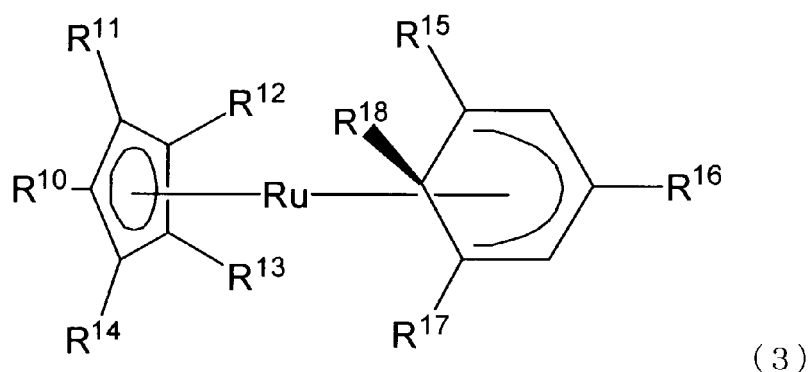
(式中、 R^8 及び R^9 は各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を表す。 n は0～2の整数を表す。)で示される請求項1に記載のルテニウム錯体。

[請求項6] n が0である請求項5に記載のルテニウム錯体。

[請求項7] R^8 及び R^9 がメチル基である請求項5又は6に記載のルテニウム錯体。

[請求項8] 一般式(3)

[化4]



(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 R^{18} は炭素数1～6のアルキル基を表す。ただし R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} 全てが同時に水素原子のとき、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{18} 全てが同時にメチル基の場合を除く。)で示される請求項1に記載のルテニウム錯体。

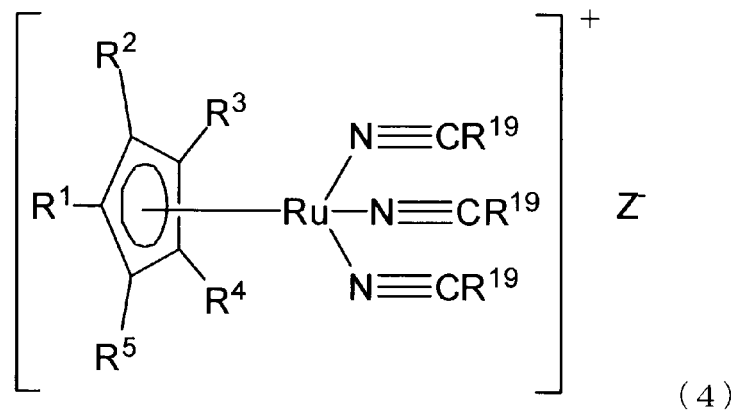
[請求項9] R^{10} が炭素数1～6のアルキル基であり、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} が水素原子であり、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} 全てが同時に水素原子又はメチル基であり、 R^{18} がメチル基である請求項8に記載のルテニウム錯体。

[請求項10] R^{10} がエチル基であり、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} が水素原子であり、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} 全てが同時に水素原子又はメチル基であ

り、 R^{18} がメチル基である請求項8又は9に記載のルテニウム錯体。
。

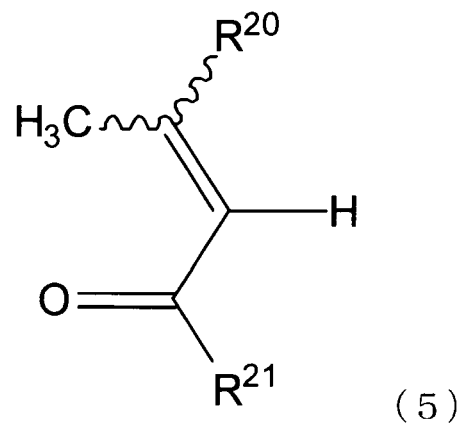
[請求項11] 一般式(4)

[化5]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 R^{19} は炭素数1～4のアルキル基を表す。 Z^- は対アニオンを表す。)で示されるカチオン性トリス(ニトリル)錯体と、一般式(5)

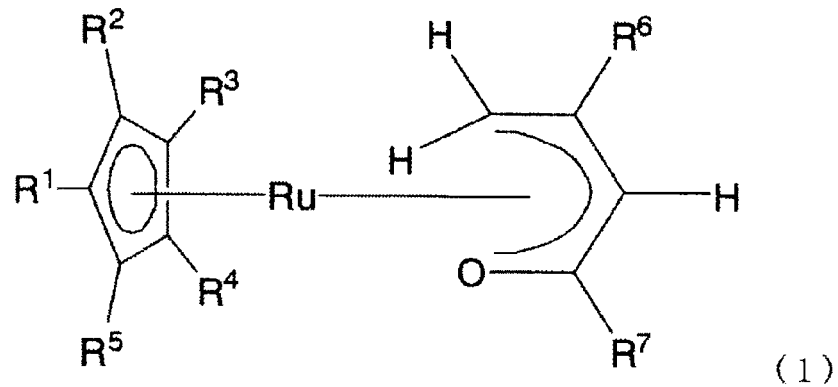
[化6]



(式中、 R^{20} 及び R^{21} は各々独立に炭素数1～6のアルキル基を表

す。)で示されるエノン誘導体を、塩基の存在下反応させる、一般式
(1)

[化7]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 R^6 及び R^7 は各々独立に炭素数1～6のアルキル基を表す。)で示されるルテニウム錯体の製造方法。

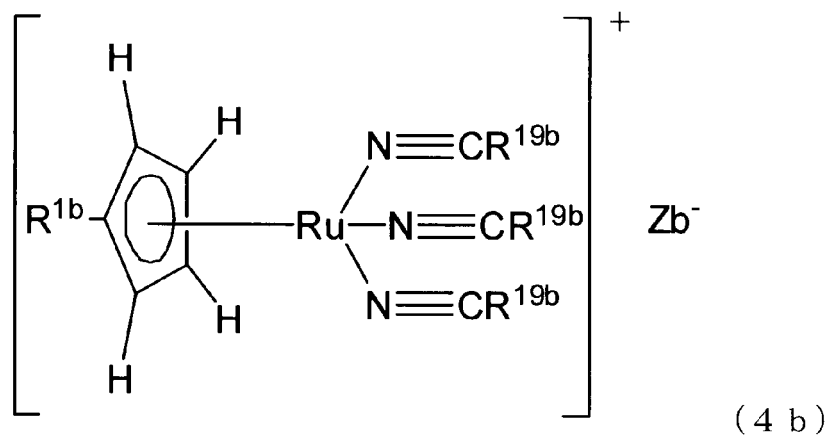
[請求項12] R^1 が炭素数1～6のアルキル基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 が水素原子であり、 R^6 及び R^7 がメチル基である請求項11に記載のルテニウム錯体の製造方法。

[請求項13] R^1 がメチル基又はエチル基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 が水素原子であり、 R^6 及び R^7 がメチル基である請求項11又は12に記載のルテニウム錯体の製造方法。

[請求項14] 塩基がアルカリ金属炭酸塩又はアルキルアミンである請求項11～13のいずれかに記載のルテニウム錯体の製造方法。

[請求項15] 一般式(4b)

[化8]



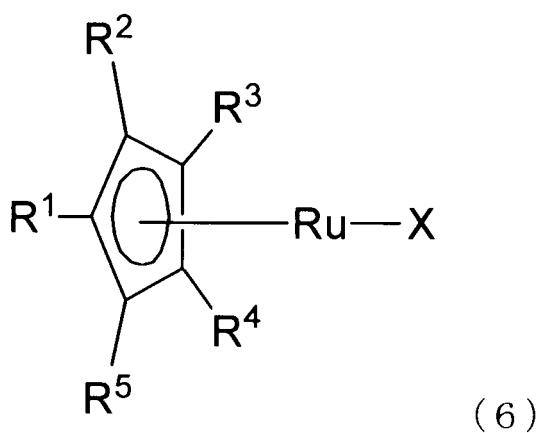
(式中、 R^{1b} は炭素数2～6のアルキル基を表す。 R^{19b} は炭素数1～4のアルキル基を表す。 Zb^- は対アニオンを表す。)で示されるカチオン性トリス(ニトリル)錯体。

[請求項16] R^{19b} がメチル基である、請求項15に記載のカチオン性トリス(ニトリル)錯体。

[請求項17] R^{1b} がエチル基であり、 R^{19b} がメチル基である、請求項15又は16に記載のカチオン性トリス(ニトリル)錯体。

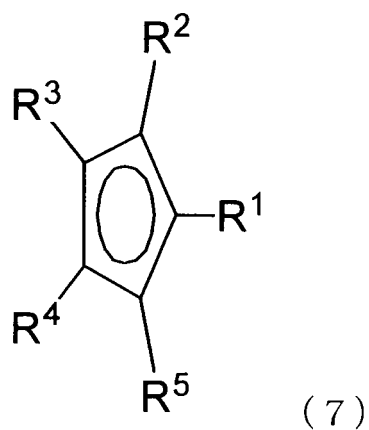
[請求項18] 一般式(6)

[化9]



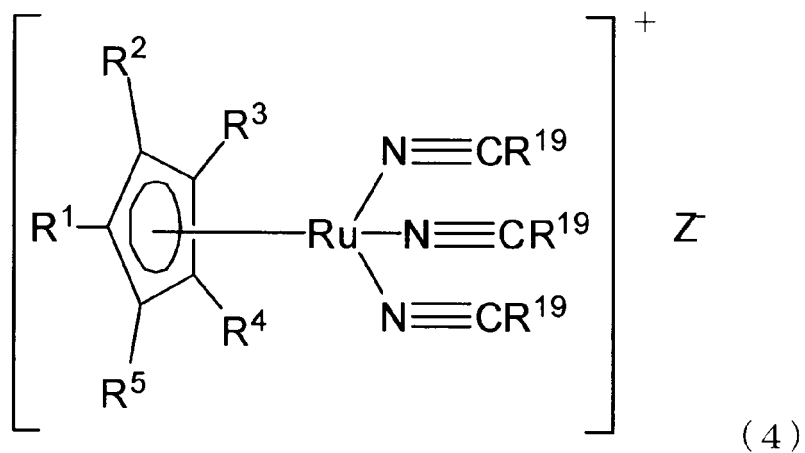
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 X は、一般式(7)

[化10]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は前記と同意義を表す。)で示される η^5 - (無置換又は置換) シクロペンタジエニル配位子、又は η^5 -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタジエニル配位子を表す。)で示されるルテノセン誘導体と、
 一般式 $R^{19}CN$ (R^{19} は炭素数1~4のアルキル基を表す。)で示されるニトリルと、
 一般式 H^+Z^- (式中、 Z^- は対アニオンを表す。)で示されるプロトン酸と、
 を反応させる、一般式(4)

[化11]

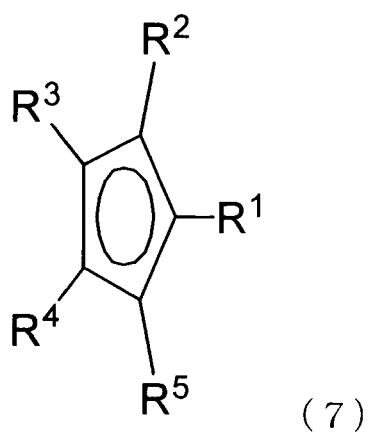


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^{19} 及び Z^- は前記と同意義を表す。)で示されるカチオン性トリス(ニトリル)錯体の製造方法。

[請求項19]

Xが一般式(7)

[化12]

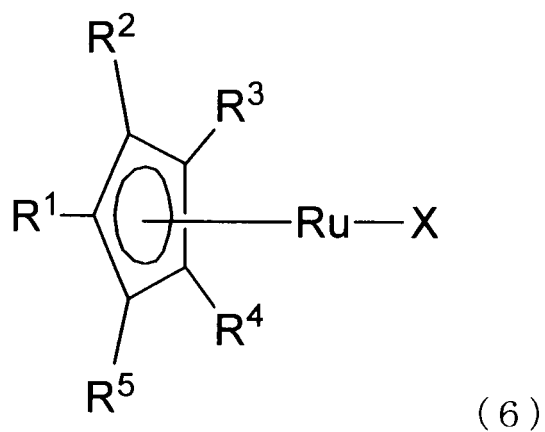


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。)で示される η^5 -(無置換又は置換)シクロペンタジエニル配位子である請求項18に記載のカチオン性トリス(ニトリル)錯体の製造方法。

[請求項20] R^{19} がメチル基である請求項18又は19に記載のカチオン性トリス（ニトリル）錯体の製造方法。

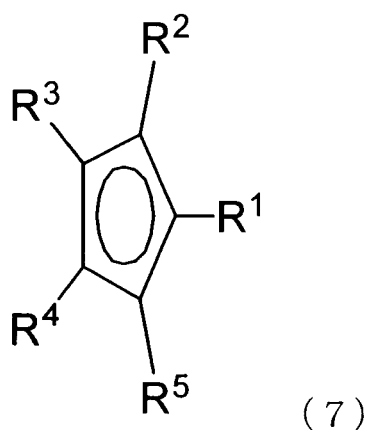
[請求項21] 一般式（6）

[化13]



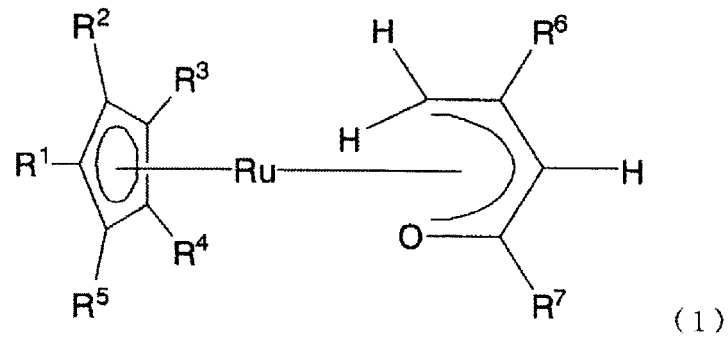
（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 X は、一般式（7）

[化14]



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は前記と同意義を表す。）で示される η^5 -（無置換又は置換）シクロペンタジエニル配位子、又は η^5 -2,4-ジメチル-2,4-ペンタジエニル配位子を表す。）

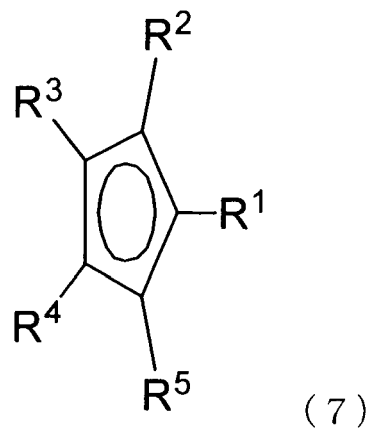
[化17]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は前記と同意義を表す。)で示されるルテニウム錯体の製造方法。

[請求項22] Xが一般式(7)

[化18]

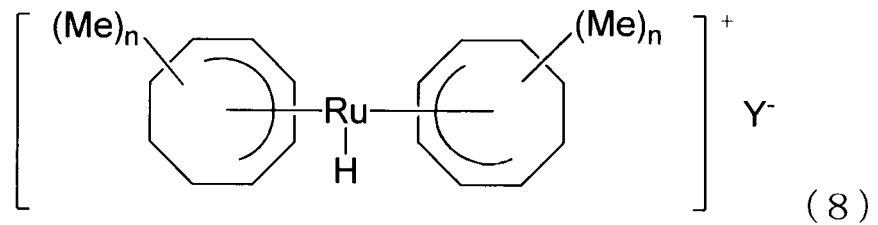


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。)で示される η^5 - (無置換又は置換)シクロペンタジエニル配位子である請求項21に記載のルテニウム錯体の製造方法。

[請求項23] R^{19} がメチル基である請求項21又は22に記載のルテニウム錯体の製造方法。

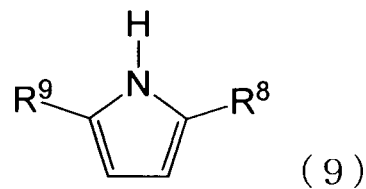
[請求項24] 一般式(8)

[化19]



(式中、 n は0～2の整数を表す。 Y^- は対アニオンを表す。)で示されるカチオン性ビス(シクロオクタジエニル)錯体と、一般式(9)

[化20]

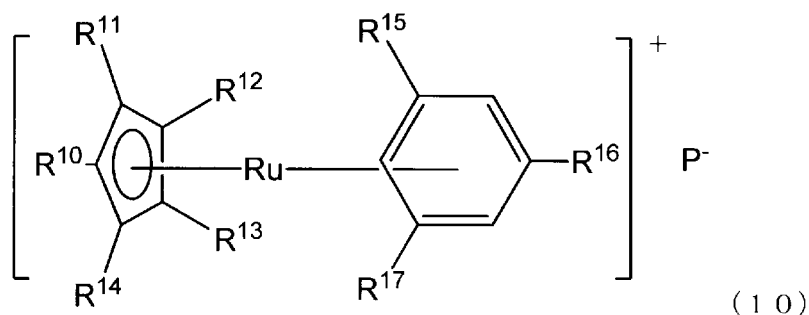


(式中、 R^8 及び R^9 は各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を表す。)で示される置換ピロールを塩基の存在下で反応させる請求項5～7のいずれかに記載のルテニウム錯体の製造方法。

[請求項25] 塩基が有機塩基である請求項24に記載のルテニウム錯体の製造方法。

[請求項26] 一般式(10)

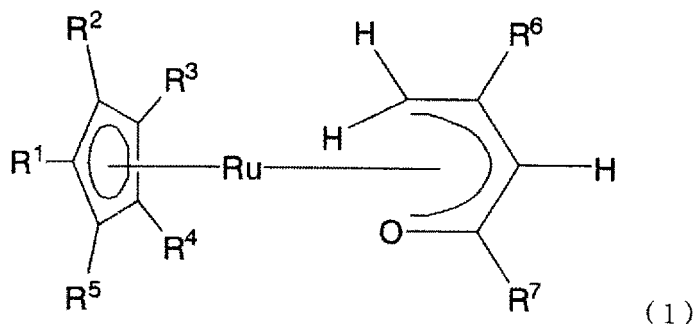
[化21]



(式中、 $R^{10} \sim R^{17}$ は一般式(3)の $R^{10} \sim R^{17}$ と同意義を表す。 P^- は対アニオンを表す。)で示されるカチオン性アレーン錯体と、一般式 $R^{18}Li$ (11)(式中、 R^{18} は一般式(3)の R^{18} と同意義を表す。)で示されるアルキルリチウムとを反応させる請求項8～10のいずれかに記載のルテニウム錯体の製造方法。

[請求項27] 一般式(1)

[化22]

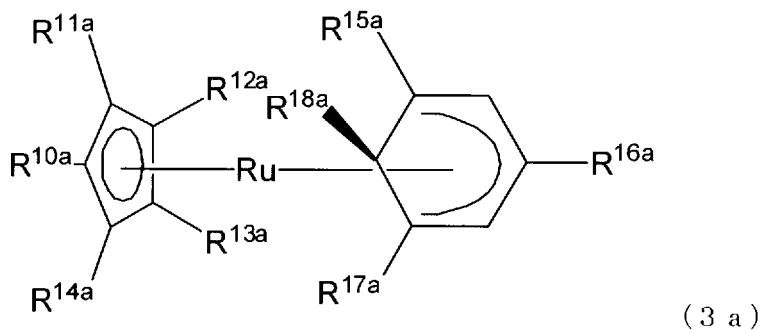


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 R^6 及び R^7 は各々独立に炭素数1～6のアルキル基を表す。)で示されるルテニウム錯体を気化させ、基板上で分解する、ルテニウム含有薄膜の作製方法。

[請求項28] 請求項5～7のいずれかに記載のルテニウム錯体を気化させ、該ルテニウム錯体を基板上で分解する、ルテニウム含有薄膜の作製方法。

[請求項29] 一般式 (3 a)

[化23]



(式中、 R^{10a} 、 R^{11a} 、 R^{12a} 、 R^{13a} 、 R^{14a} 、 R^{15a} 、 R^{16a} 及び R^{17a} は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 R^{18a} は炭素数1～6のアルキル基を表す。)で示されるルテニウム錯体を気化させ、該ルテニウム錯体を基板上で分解する、ルテニウム含有薄膜の作製方法。