



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201122066 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：099125946 (22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 04 日
(51)Int. Cl. : C09D5/32 (2006.01) H01L31/0216(2006.01)
H01L31/0272(2006.01) H01L31/18 (2006.01)
(30)優先權：2009/12/17 美國 61/287,677
(71)申請人：先驅能源公司(美國) PRECURSOR ENERGETICS, INC. (US)
美國
(72)發明人：富達拉 凱爾 L FUJDALA, KYLE L. (CA)；丘密茲 偉恩 A CHOMITZ, WAYNE
A. (US)；朱中亮 ZHU, ZHONGLIANG (CN)；庫赫塔 馬修 C KUCHTA,
MATTHEW C. (US)
(74)代理人：江謝令涵
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：74 項 圖式數：18 共 160 頁

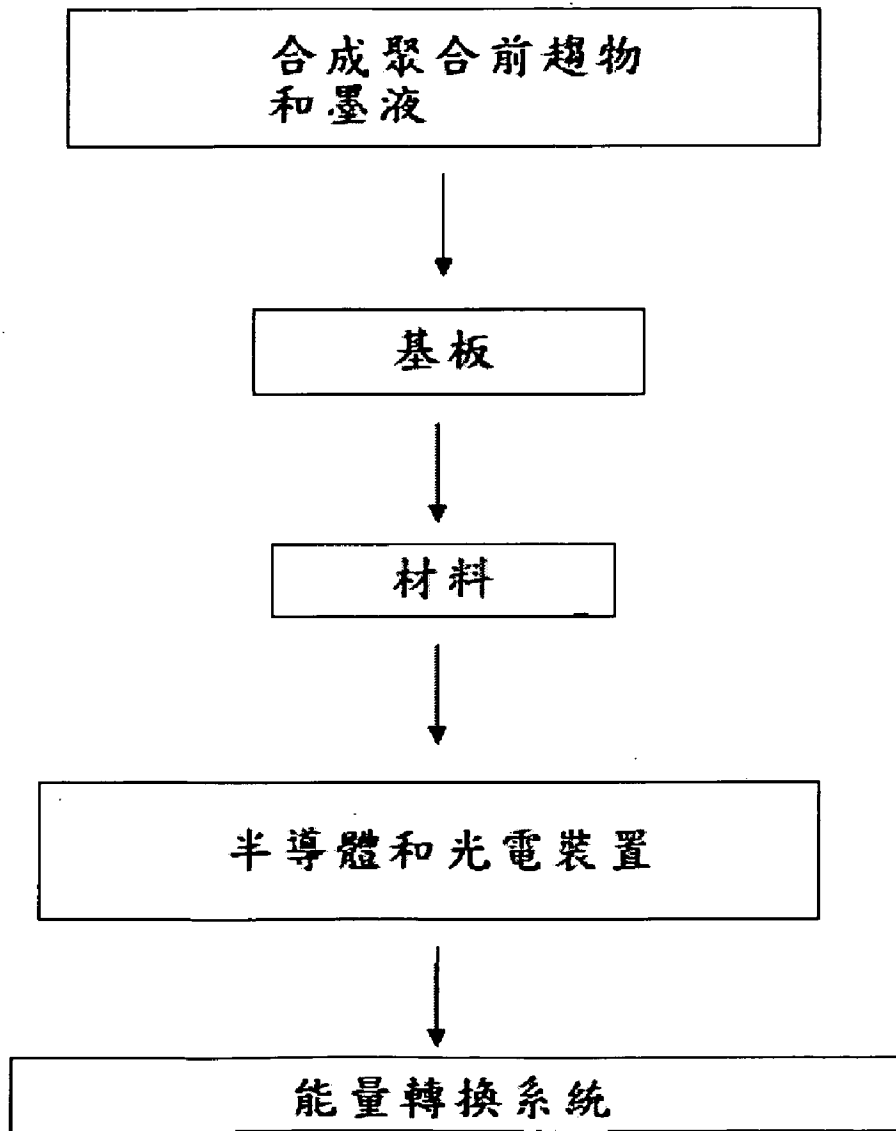
(54)名稱

用於光電應用之分子前趨物

MOLECULAR PRECURSORS FOR OPTOELECTRONICS

(57)摘要

本發明係關於用於製備半導體和光電材料與裝置之化合物和組合物。本發明提供一系列直接導向光伏應用及包含太陽能電池之能源轉換之裝置與系統的化合物、組成物、材料和方法。具體而言，本發明係關於用於製備光伏層之分子前趨化合物和前趨物材料。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201122066 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：099125946

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 04 日

(51)Int. Cl.：

C09D5/32 (2006.01)

H01L31/0216(2006.01)

H01L31/0272(2006.01)

H01L31/18 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/17

美國

61/287,677

(71)申請人：先驅能源公司(美國) PRECURSOR ENERGETICS, INC. (US)

美國

(72)發明人：富達拉 凱爾 L FUJDALA, KYLE L. (CA)；丘密茲 偉恩 A CHOMITZ, WAYNE

A. (US)；朱中亮 ZHU, ZHONGLIANG (CN)；庫赫塔 馬修 C KUCHTA,

MATTHEW C. (US)

(74)代理人：江謝令涵

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：74 項 圖式數：18 共 160 頁

(54)名稱

用於光電應用之分子前趨物

MOLECULAR PRECURSORS FOR OPTOELECTRONICS

(57)摘要

本發明係關於用於製備半導體和光電材料與裝置之化合物和組合物。本發明提供一系列直接導向光伏應用及包含太陽能電池之能源轉換之裝置與系統的化合物、組成物、材料和方法。具體而言，本發明係關於用於製備光伏層的分子前趨化合物和前趨物材料。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於製備半導體和光電材料以及包括薄膜和能帶隙材料之裝置的化合物和組合物。本發明提供一系列化合物、組合物、材料和方法，其最後直接用於光伏應用及其他半導體材料，以及用於能量轉換包括太陽能電池的裝置和系統。具體而言，本發明係關於製備半導體材料的新穎製程、化合物和材料。

【先前技術】

發展光伏裝置例如太陽能電池對提供可再生能源及其他許多用途上極為重要。由於人口的增加造成對能源的需求急遽上升。在許多地理區域，太陽能電池為符合此能源需求的唯一方法。來自太陽光的總能量以每小時約 4×10^{20} 焦耳照射在地球上。據估計每小時的總太陽能量可供全世界使用一年。因此，將需要數百萬平方米的有效太陽能電池。

光伏裝置係由於一基板上造數層半導體材料的各種製程所製成。使用數層附加材料以保護光伏半導體層以及將電能傳導出裝置外。因此，一光電或太陽能電池產品的可用性通常被侷限於光伏層的性质和品質。

例如，製造太陽能電池產品的一種方法為沉積一層薄、光吸收、固體之材料之稱為“CIGS”的銅銦鎳二硒於一基板上。一太陽能電池具有能低至中效地轉換光能至電能

的薄膜 CIGS 層。藉由相對高溫下加工含 CIGS 所需原子之數種元素源可製成該 CIGS 層。通常，CIGS 材料為具有許多可能固相的複合物。

該 CIGS 元素源必須個別或以混合物被沉積或形成一薄、均勻層於基板上。例如，以共沉積或多段沉積法完成 CIGS 的沉積。這些方法的困難包括缺乏均勻的 CIGS 層，例如不同固相的外觀、不良晶粒、空泡、裂隙，以及其他層缺陷。某些過程中的另一問題是，無法精確地控制該等層中金屬原子的化學計量比。

例如，用於太陽能電池的一些方法已揭示於美國專利案 5,441,897、5,976,614、6,518,086、5,436,204、5,981,868、7,179,677、7,259,322、美國專利公開案 2009/0280598 和 PCT 國際專利申請公開案 WO2008057119 和 WO2008063190。

更困難者為必須將基板加熱至高溫以完成該薄膜。由於光伏層的快速化學或物理轉變此將導致不良缺陷。高溫亦限制了可用基板的性質。例如，所欲之薄膜光伏層為被製造於一彈性基板上，如可被形成為有利加工之卷曲狀而能裝設於一建築物或室外構造的物或塑膠。物基板可能無法承受該半導體層加工所需的高溫。於彈性基板上製造薄膜光伏層為提供再生太陽能源及發展新一代光電產品的一項重要目標。

此外，由於涉及化學處理，因此將導致大規模製造太陽能電池之方法上的困難。一般而言，由於無法控制許多化學和物理參數，其涉及在基板上形成一適當品質之吸附

層和形成製造一有效太陽能電池及提供導電性所需之其他層，因此將無法預測太陽能電池的大規模製程。

亟需製造用於光伏層，特別指用於太陽能電池裝置和其他產品之薄膜層，之材料的化合物和組合物。

【發明內容】

本發明提供用於製備半導體和材料，以及光電裝置和光伏層的化合物、組合物、材料和方法。其中，此揭示內容提供製造和利用於半導體之例如光伏層、太陽能電池和其他用途的前趨物分子和組合物。

本發明的各種具體實施例中，利用此處所述的分子前趨化合物可製備化學和物理上均勻的半導體層。

進一步具體實施例中，可於相對低溫操作的製程中以本發明化合物和組合物製備太陽能電池和其他產品。

本發明的分子前趨化合物和組合物可提供增強太陽能電池製造的可加工性，以及於各種基板包括相對低溫物被加工的能力。

本發明提供之化合物、組合物和材料於製造光伏層以及其他半導體和裝置方面的優點，不論該半導體或裝置的形態或結構，都可一般性地獲得。

一些具體實施例中，本發明提供包括式 $M^A-(ER^1)(ER^2)(ER^3)M^BR^4$ 的化合物，其中各 M^A 係一單價金屬原子，各 M^B 係一第 13 族原子，各 E 獨立係 S、Se 或 Te，以及 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 為相同或不同且獨立選自烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、矽基及無機和有機配體的 R

基。M^A可為 Cu 或 Ag，且 M^B可為 Ga 或 In。各 R¹、R²、R³、R⁴可獨立為(C-12)烷基或(C1-4)烷基。

某些具體實施例中，化合物可為一具有式 (M^A-(ER¹)(ER²)(ER³)M^BR⁴)₂ 的二聚物。

進一步具體實施例中，化合物可具有式 (M^{A1}-(ER¹)(ER²)(ER³)M^BR⁴)(M^{A2}-(ER¹)(ER²)(ER³)M^BR⁴)，其中 M^{A1}與 M^{A2}係不同的單價金屬原子。

某些具體實施例中，M^{A1}係一二價金屬原子，且其式為 Z-M^A-(ER¹)(ER²)(ER³)M^BR⁴，其中 Z係選自烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、矽基，及無機和有機配體。

另一具體實施例中，(ER¹)為 (ER¹Z)，且式為 M^A(ER¹Z)(ER²)(ER³)M^BR⁴，其中 Z係接至 M^{A1}且 Z係一選自 -NR₂、-PR₂、-AsR₂、-ER、-SR、-OR、及 -SeR,的中性部分，該 R係烷基或芳基。

本發明的化合物具有式 (AB)_n，其中 A係重複單位 {M^A(ER)(ER)}，B係重複單位 {M^B(ER)(ER)}，n係一或多個，或 n係二或更多個，或 n係三或更多個，以及 R於每次出現時係獨立

本發明之具體實施例可進一步提供一種含有一或多種上述化合物及一或多種載劑的墨液。該墨液可為該等化合物於一有機載劑內的溶液，或漿液或懸浮液。墨液可進一步含有一或多種選自表面活性劑、分散劑、乳化劑、消泡劑、乾燥劑、充填劑、樹脂結合劑、增稠劑、黏度調節劑、抗氧化劑、助流劑、增塑劑、導電劑、促結晶劑、增容劑、

薄膜調節劑、助黏劑和染料之群組的成分。

某些方面，本發明提供用於製造一具有式 $M^A-(ER^2)(ER^3)(ER^4)M^B R^1$ 之分子前趨化合物的方法，其包含 (a) 提供一第一化合物 $R^1_2 M^B ER^2$ ；以及 (b) 在一第三化合物 HER^4 存在下，接觸該第一化合物與一第二化合物 $M^A(ER^3)$ ；其中 M^B 係第 13 族原子， M^A 係一單價金屬原子，各 E 係獨立於每次出現為 S、Se 或 Te，且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 為相同或不同且獨立選自烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、矽基，及無機和有機配體。該第一、第二、第三化合物可在沉積、噴灑、塗佈或印刷製程中被接觸。該第一、第二、第三化合物可在溫度為從 -60°C 至 100°C 時被接觸。

某些變化例中，本發明提供包含一或多種沉積於基板上之上述化合物或墨液的物件。該沉積可藉由噴灑、噴塗、噴霧沉積、噴霧熱解、網版印刷、噴墨印刷、氣流噴射印刷、油墨印刷、噴射印刷、沖壓/移動印刷、轉印印刷、移動印刷、快乾印刷、凹版印刷、接觸式印刷、反轉印刷、熱敏印刷、平版印刷、電子照相印刷、電解沉積、電鍍、無電式電鍍、水浴沉積、塗佈、浸塗、濕式塗佈、旋塗、刮刀塗佈、輥塗、棒式塗佈、狹縫模具塗佈、繞線棒塗佈 (meyerbar coating)、噴嘴直接塗佈 (lip direct coating)、毛細管塗佈、液相沉積、逐層沉積、旋澆鑄、溶液澆鑄，及任何上述組合的方法而完成。

基板可選自：半導體、滲雜半導體、矽、砷化鎵、絕緣體、玻璃、鈿玻璃、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋅、氮

化矽、金屬、金屬箔、鈿、鋁、鈹、鎳、鈾、鉻、鈷、銅、鎳、金、鉛、錳、鉬、鎳、鈮、鉑、銻、銻、銀、不銹鋼、鋼、鐵、鋁、錫、鈦、鎢、鋅、銳、金屬合金、金屬矽化物、金屬碳化物、物、塑料、導電物、共聚物、聚摻合物、聚對苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚酯、聚酯薄膜、聚脂樹脂(mylar)、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚醚酮、聚醯亞胺、聚氯乙炔、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯物、矽氧樹脂、環氧樹脂、紙、塗佈紙，及任何上述組合。基板可為被具有各種形狀的基板，包括管狀、圓柱狀、滾筒狀、棒狀、針狀、軸狀、平面、板狀、葉狀、瓣翼狀、彎曲表面或球體。

本發明進一步包括用於製造一物件的方法，該方法包含 (a) 提供一或多種化合物或墨液；(b) 提供一基板；以及(c) 將該等化合物或墨液沉積於該基板上。步驟(c)可被重複。該方法可包括將該基板加熱從約 100°C 至約 400°C 的溫度，以轉化該等化合物或墨液至一材料。該方法可包括將該基板加熱從約 100°C 至約 400°C 的溫度，以轉化該等化合物或墨液至一材料，接著重複步驟(c)。該方法可包括藉由將該基板加熱從約 300°C 至約 650°C 的溫度以使該材料退火。該方法可包括將該基板加熱從約 100°C 至約 400°C 的溫度以轉化該等化合物或墨液至一材料，然後藉由將該基板加熱從約 300°C 至約 650°C 的溫度以使該材料退火。

某些變化例中，該方法可包括將該基板加熱從約 100°C 至約 400°C 的溫度以轉化該化合物或墨液至一材料，將該

等化合物或墨液沉積於該基板上，以及藉由將該基板加熱從約 300°C 至約 650°C 的溫度以使該材料退火。該方法可包括(d) 將該基板加熱從約 100°C 至約 400°C 的溫度以轉化該等化合物或墨液至一材料；(e) 將該等化合物或墨液沉積於該基板上；(f) 重複步驟(d)和(e)；以及(g) 藉由將該基板加熱從約 300°C 至約 650°C 的溫度以使該材料退火。某些具體實施例中，該方法包括(d) 將該基板加熱從約 100°C 至約 400°C 的溫度以轉化該等化合物或墨液至一材料；(e) 藉由將該基板加熱從約 300°C 至約 650°C 的溫度以使該材料退火；以及(f) 重複步驟(c)、(d)和(e)。進一步具體實施例中，該方法可包括

於任何加熱或退火步驟的之前、期間或之後進行硒化或硫化的任選步驟。

本發明之具體實施例包括製備材料的方法，包含(a) 提供一或多種上述化合物或墨液；(b) 提供一基板；(c) 將該等化合物或墨液沉積於該基板上；以及(d) 在鈍氣環境之下將該基板加熱從約 20°C 至約 650°C 的溫度，因而產生一材料。

本發明包含一薄膜材料，其製程包含(a) 提供一或多種上述化合物或墨液；(b) 提供一基板；(c) 將該等化合物或墨液沉積於該基板上；以及(d) 在鈍氣環境之下將該基板加熱從約 20 至約 650°C 的溫度，因而產生具有從 0.05 至 10 微米厚度的薄膜材料。

某些方面，本發明包括於一基板上製備光伏吸收層的

方法，其包含(a) 提供一或多種上述化合物或墨液；(b) 提供一基板；(c) 將該等化合物或墨液沉積於該基板上；以及(d) 在鈍氣環境之下將該基板加熱從約 100°C 至約 650°C 的溫度，因而產生具有從 0.001 至 100 微米厚度的光伏吸收層。

本發明之具體實施例進一步包括，包含上述前趨物或材料的光伏裝置，以及包含光伏裝置之用於提供電力的光伏系統，以及包含利用光伏系統將光源轉化成電能以提供電力的方法。

此概要說明配合本發明的詳細說明，以及圖示、附帶實例和申請專利範圍共同構成涵蓋本發明之揭示的完整部分。

【具體實施】

本發明提供一系列用於半導體和光電材料以及包括薄膜光伏元件和半導體能帶隙材料之裝置的新穎化合物、組合物、材料和方法。

本發明提供用於光伏應用的化合物和組合物，以及用於包括太陽能電池之能量轉換的裝置和系統。

本發明的化合物和組合物包括用於製備新穎半導體和光伏材料、薄膜和產品之材料的分子前趨化合物和前趨物。除了其他優點之外，本發明提供用於製造以及利用分層材料和光伏元件於例如太陽能電池和其他用途的安定分子前趨化合物。

一般而言，本發明化合物、組合物和材料的構造和性質提供製造光伏層、半導體、裝置之優勢，不論該半導體

或裝置之形態、構造或製造方法。

本發明的分子前趨化合物值得用於製備半導體材料和組合物。一分子前趨物具有含二或更多個不同金屬原子的一鏈型構造，其可經由相互作用或橋接一或多個含硫族基團之硫族原子而互相結合。

以此構造，當一分子前趨物被用於製程中例如沉積、塗佈或印刷於基板或表面上，以及涉及退火、燒結、熱解之製程和其他半導體製造加工時，使用該分子前趨物可增強於半導體及其性質的形成。

例如，利用分子前趨物於半導體製程可增強如含硫族半導體化合物和材料之 M-E-M' 鍵結的形成，該 M 係第 3 至 12 族中之一的原子，M' 係第 13 族的一原子，以及 E 係一硫族。

在本發明方面，可利用分子前趨化合物製備化學和物理上均勻的半導體層。

在進一步具體實施例中，可於相對低溫操作的製程中以本發明前趨化合物和組合物製備太陽能電池和其他產品。

本發明的分子前趨物可有效製備用於製造半導體材料之各種方法中的墨液。

本發明的分子前趨化合物和組合物可增強太陽能電池製造的可加工性。

本發明的某些分子前趨化合物和組合物具有在相對低溫之下被加工，以及利用包括太陽能電池內撓性聚合物之

各種基板的能力。

分子前趨物的實驗式

本發明提供一系列具有二或更多個不同金屬原子和一或多個硫族原子的分子前趨化合物。

在某些方面，一分子前趨化合物可含有一或多個金屬原子和第 13 族原子，以及其組合。任何這些原子可被結合至一或多個選自第 15 族、S、Se 和 Te 的原子，以及一或多個配體。

一分子前趨化合物可為中性化合物或離子型，或具有帶電複合物或相對離子。

一分子前趨化合物可含有一或多個選自第 3 至 12 族過渡金屬、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb 和 Bi 的原子。任何這些原子可被結合至一或多個選自第 15 族、S、Se 和 Te 的原子，以及一或多個配體。

一分子前趨化合物可含有一或多個選自 Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb 和 Bi 的原子。任何這些原子可被結合至一或多個選自第 15 族、S、Se 和 Te 的原子，以及一或多個配體。

在一些具體實施例中，一分子前趨化合物可含有一或多個選自 Cu、Au、Zn、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn 和 Pb 的原子。任何這些原子可被結合至一或多個選自第 15 族、S、Se 和 Te 的原子，以及一或多個配體。

在一些具體實施例中，一分子前趨化合物可含有一或多個選自 Cu、Ag、Zn、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn 和 Pb 的原子。任何這些原子可被結合至一或多個硫族原子，以及一或多個配體。

在一些變化例中，一分子前趨化合物可含有一或多個選自 Cu、Ag、Ga 和 In 的原子。任何這些原子可被結合至一或多個選自 S、Se 和 Te 的原子，以及一或多個配體。

前趨物分子構造和性質

本發明的分子前趨化合物在環境溫度下具有安定性。分子前趨物可被用於製造分層材料、光電材料，和裝置。利用分子前趨物有助於控制材料、光伏層或半導體內各種原子的化學計量、構造和比例。

本發明的分子前趨化合物可為固體、具有低熔點固體、油狀物質、或在環境溫度的液體。在本發明具體實施例中，於環境溫度的液體具有用於製造太陽能電池和其他產品的卓越可加工性，以及增強於各種基板包括彈性基板上的被加工能力。

一般而言，利用熱、光、動能、機械或其他能可將一分子前趨化合物加工轉化成一材料，包括半導體材料。在這些加工中，該分子前趨化合物進行轉化而變成一材料。利用習知技術中已知方法以及本發明的新穎方法可將分子前趨化合物轉化至一材料。

本發明的具體實施例進一步提供用於製造光電材料的

方法。合成分子前趨化合物之後，該化合物可藉由各種方法被沉積、噴灑或印刷於基板上。沉積、噴灑或印刷該化合物於基板上的期間或之後可進行分子前趨化合物的轉化。

本發明的分子前趨化合物可具有低於約 400°C，或低於約 300°C，或低於約 280°C，或低於約 260°C，或低於約 240°C，或低於約 220°C，或低於約 200°C 的轉化溫度。

在某些方面，本發明的分子前趨物包括在相對低溫之下為液體或流體的分子以及可以液體被加工。在某些具體實施例中，一分子前趨物在低於約 200°C，或低於約 180°C，或低於約 160°C，或低於約 140°C，或低於約 120°C，或低於約 100°C，或低於約 80°C，或低於約 60°C，或低於約 40°C 的溫度時具有液體型態。

本發明的分子前趨化合物可為結晶或非晶型，以及可被溶解於各種非水性溶劑內。

一分子前趨化合物含有在溫和條件或相對低溫之下可被移除的配體，或配體片段，或部分配體，因此提供了將分子前趨物轉化至一材料或半導體的簡易途徑。該配體或配體的一些原子可藉由各種方法被移除，包括用於沉積、噴灑和印刷的某些方法，以及藉由能量的應用。

這些優勢特性能增強於控制以本發明分子前趨化合物製成之半導體材料的構造。

用於半導體和光電裝置的分子前趨物(MP1)

在一些具體實施例中，MP1 家族之分子前趨化合物含

有選自 Al、Ga 和 In 之第 13 族的 M^B 原子，其藉由接至配體而被穩定。這些分子前趨化合物進一步含有一單價金屬原子 M^A ，其選自 Cu、Au、Ag 和 Hg，其藉由與一或多個硫族原子互相反應而被穩定。原子 M^A 可進一步藉由與另一原子 M^A 互相反應而被穩定。除了與硫族原子互相反應外，該原子 M^A 不接至其他配體。

MP1 之家族前趨分子的構造，以式 $M^A-(ER^2)(ER^3)(ER^4)M^B R^1$ 代表之，顯示於圖 1。

該化合物家族之分子結構係以式 $(M^A-(ER^2)(ER^3)(ER^4)M^B R^1)_2$ 代表之二聚體。

MP1 家族之分子中 M^B 原子附近的區域結構，係四個原子的四面體配置。該 M^B 四面體的一頂點係一 R^1 的原子，該 R^1 藉由該原子接至 M^B 。該四面體的其餘部分係由三個配體 (ER^2) 、 (ER^3) 及 (ER^4) 的硫族原子所形成，各配體經由一硫族原子接至 M^B 。

M^A 原子附近的區域結構，包含與屬於三個配體 (ER^2) 、 (ER^3) 及 (ER^4) 的三個硫族原子相鍵結。該三個配體 (ER^2) 、 (ER^3) 及 (ER^4) ，係硫族橋接配體，其各藉由其等對 M^A 原子與對 M^B 原子的硫族鍵結，而被共用。原子 M^A 可進一步藉由與另一原子 M^A 互相反應而被穩定。除了與硫族原子互相反應外，該原子 M^A 不接至其他配體。

接至原子 M^A 和 M^B 的配體的 R^n 部分，該 n 係為 1、2、3、4，在對分子前趨物在增溫或施加能量時的轉化可為一極佳離去基。

MP1 家族之分子前趨化合物中原子的配置，可由式 $M^A-(ER^2)(ER^3)(ER^4)M^B R^1$ 所描述，該 E 係硫族，且 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係為相同或不同並且為經由碳或非碳原子連接之基，包括烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、矽基及無機和有機配體。一些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 為相同或不同並且為經由一碳原子連接的烷基。

在某些具體實施例中，MP1 家族之分子前趨化合物有利地不含膦配體，或包含磷、砷或銻之配體或接觸化合物，或鹵素配體。

本發明之具體實施例進一步提供 MP1 家族分子前趨化合物，其中原子的配置，可由式 $Cu-(ER^2)(ER^3)(ER^4)(In,Ga)R^1$ 所描述，該 E 係硫族，且 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係相同或不同並且為經由碳或非碳原子連接之基，包括烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、矽基及無機和有機配體。一些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係相同或不同並且為經由一碳原子連接的烷基。

某些變化例中，MP1 家族前趨化合物包含原子 M^B ，其為 In 或 Ga，且藉由接至配體而被穩定。該原子 M^A 可進一步藉由與另一原子 M^A 互相反應而被穩定。除了與硫族原子互相反應外，該原子 M^A 不接至其他配體。

另一方面，分子前趨化合物可具有式 $(M^{A1}-(ER^1)(ER^2)(ER^3)M^B R^4)(M^{A2}-(ER^1)(ER^2)(ER^3)M^B R^4)$ ，其中該 M^{A1} 和 M^{A2} 原子係同 M^A 之定義。

在進一步具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係獨立

的(C1~22)烷基。這些具體實施例中，該烷基可為一(C1)烷基(甲基)，或(C2)烷基(乙基)，或(C3)烷基，或(C4)烷基，或(C5)烷基，或(C6)烷基，或(C7)烷基，或(C8)烷基，或(C9)烷基，或(C10)烷基，或(C11)烷基，或(C12)烷基，或(C13)烷基，或(C14)烷基，或(C15)烷基，或(C16)烷基，或(C17)烷基，或(C18)烷基，或(C19)烷基，或(C20)烷基，或(C21)烷基，或(C22)烷基。

某些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係獨立的(C1~12)烷基。這些具體實施例中，該烷基可為一(C1)烷基(甲基)，或(C2)烷基(乙基)，或(C3)烷基，或(C4)烷基，或(C5)烷基，或(C6)烷基，或(C7)烷基，或(C8)烷基，或(C9)烷基，或(C10)烷基，或(C11)烷基，或(C12)烷基。

某些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係獨立的(C1~6)烷基。這些具體實施例中，該烷基可為一(C1)烷基(甲基)，或(C2)烷基(乙基)，或(C3)烷基，或(C4)烷基，或(C5)烷基，或(C6)烷基。

進一步變化例中， R^1 係(C8)烷基且 R^2 、 R^3 、和 R^4 係相同的(C3-4)烷基。

其他形式中， R^1 係(C6)烷基且 R^2 、 R^3 、和 R^4 係相同的(C3-4)烷基。

在某些方面，分子前趨化合物可由式 $(M^A-(ER^2)(ER^3)(ER^4)M^B R^1)_2$ 代表，其為一二聚體，該 M^A 係一選自 Cu、Au、Ag 和 Hg 之單價原子，其藉由與一或多個硫族原子互相反應而被穩定。該原子 M^A 可進一步藉由與另一

原子 M^A 互相反應而被穩定。除了與硫族原子互相反應外，該原子 M^A 不接至其他配體。 M^B 係 Ga 或 In 的原子，各 E 係獨立為 S 或 Se，且 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係如上定義。在某些變化例中， M^A 係第 11 族原子，或 M^A 係 Cu。

MP1 之家族分子前趨化合物可為結晶的或非結晶的。

本發明 MP1 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $Cu-(S^tBu)_3In^iPr$ ； $Cu-(S^tBu)_3In^nBu$ ； $Cu-(Se^tBu)_3In^nBu$ ； $Cu-(S^tBu)_3In^tBu$ ； $Cu-(Se^tBu)_3Ga^tBu$ ； $Cu-(S^tBu)_3Ga^tBu$ ； $Cu-(Se^tBu)_3In^tBu$ ； $Cu-(Se^tBu)_3In^iPr$ ； $Cu-(Se^tBu)_3In^sBu$ ； $Cu-(Se^tBu)_3Ga^iPr$ ； $Cu-(S^tBu)_3Ga^iPr$ ；和任何前述之二聚體。

本發明 MP1 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $Cu-(S^tBu)_3In(NEt_2)$ ； $Cu-(S^tBu)_3In(N^iPr_2)$ ； $Cu-(Se^tBu)_3In(NEt_2)$ ； $Cu-(S^tBu)_3In(NMe_2)$ ； $Cu-(Se^tBu)_3Ga(NEt_2)$ ； $Cu-(S^tBu)_3Ga(N^nBu_2)$ ； $Cu-(Se^tBu)_3In(NEt_2)$ ； $Cu-(Se^tBu)_3In(N^iPr_2)$ ； $Cu-(Se^tBu)_3In(N^iPr_2)$ ； $Cu-(Se^tBu)_3Ga(N^iPr_2)$ ； $Cu-(S^tBu)_3Ga(N^sBu_2)$ ；和任何前述之二聚體。

本發明 MP1 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $Cu-(S^tBu)_3Tl^iPr$ ； $Cu-(S^tBu)_3Tl^nBu$ ； $Cu-(Se^tBu)_3Tl^nBu$ ； $Cu-(S^tBu)_3Tl^tBu$ ； $Cu-(Se^tBu)_3Tl^tBu$ ； $Cu-(Se^tBu)_3Tl^iPr$ ；和任何前述之二聚體。

本發明 MP1 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $Cu-(S^tBu)_3Tl^iPr$ ； $Cu-(S^tBu)_3Tl^nBu$ ； $Cu-(Se^tBu)_3Tl^nBu$ ； $Cu-(S^tBu)_3Tl^tBu$ ； $Cu-(Se^tBu)_3Tl^tBu$ ；

$\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ti}^i\text{Pr}$ ；和任何前述之二聚體。

本發明 MP1 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $\text{Au}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ ； $\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ； $\text{Hg}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ；和任何前述之二聚體。

本發明 MP1 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $\text{Cu}-(\text{S}^n\text{Bu})_2(\text{S}^t\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu}$ ； $\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$ ； $\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{S}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$ ； $\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{Se}^i\text{Pr})\text{In}^i\text{Pr}$ ； $\text{Cu}-(\text{Te}^t\text{Bu})_2(\text{Se}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$ ； $\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_2(\text{Te}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$ ； $\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{Te}^i\text{Pr})\text{In}^t\text{Bu}$ ；和任何前述之二聚體。

本發明 MP1 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$ ； $\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^n\text{Bu}$ ； $\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{Te}^n\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu}$ ； $\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{Se}^i\text{Pr})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$ ；和任何前述之二聚體。

本發明 MP1 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{n-octyl})$ ； $\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{n-dodecyl})$ ； $\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{branched-C18})$ ； $\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{branched-C22})$ ； $\text{Cu}-(\text{Se}(\text{n-hexyl}))_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ； $\text{Cu}-(\text{S}(\text{n-octyl}))_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ；和任何前述之二聚體。

在此處，二聚體此用詞指一分子由兩個具有相同實驗式的部分所組成。例如， $(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr})_2$ 是 $\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ 的二聚體。

分子前趨物(MP1)的製備

本發明的具體實施例提供一 MP1 家族前趨分子，其可被合成自含有選自 Al、Ga、In 和 Tl 之第 13 族原子 M^B 的化合物，以及含有選自於 Cu、Au、Ag 和 Hg 之單價原子 M^A 的化合物。

已發現用於合成和分離本發明之分子前趨化合物的有利簡易途徑，其如下所述。

在某些方面，MP1 家族分子前趨物之合成以提供具式 $R^1_2M^B ER^2$ 的化合物所開始。

一含有第 13 族原子 M^B 之具式 $R^1_2M^B ER^2$ 的化合物可藉由將 $M^B R^1_3$ 與 HER^2 反應所製備，該 R^1 、 R^2 和 E 係如上定義。

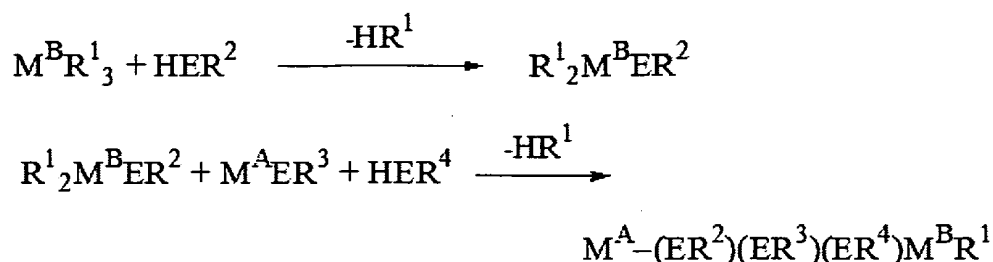
在其他變化例中，一含有第 13 族原子 M^B 之具式 $R^1_2M^B ER^2$ 的化合物可藉由將 $R^1_2M^B X$ 與 $M^C ER^2$ 反應所製備，該 R^1 、 R^2 和 E 係如上定義，X 係鹵素，且 M^C 係一鹼金屬。

在另外的變化例中，一含有第 13 族原子 M^B 之具式 $R^1_2M^B ER^2$ 的化合物可藉由將 $R^1_2M^B X$ 與 $R^2 ESi(CH_3)_3$ 反應所製備，該 R^1 、 R^2 和 E 係如上定義，X 係鹵素。

為製備 MP1 家族分子前趨物，化合物 $R^1_2M^B ER^2$ 可與一含有如上定義之的單價原子 M^A 之化合物反應。

某些具體實施例中，化合物 $R^1_2M^B ER^2$ 可在 1 當量 HER^4 存在下與含硫族化合物 $M^A(ER^3)$ 接觸，該 M^A 、 M^B 、E、 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係如上定義。如反應圖解 1a 所示， $M^B R^1_3$ 可與 HER^2 反應，以形成 $R^1_2M^B ER^2$ 。產物 $R^1_2M^B ER^2$ 可在 1 當量 HER^4 存在下與一化合物 $M^A(ER^3)$ 接觸，以形成一具有式 $M^A-(ER^2)(ER^3)(ER^4)M^B R^1$ 的分子前趨化合物。

反應圖解 1a

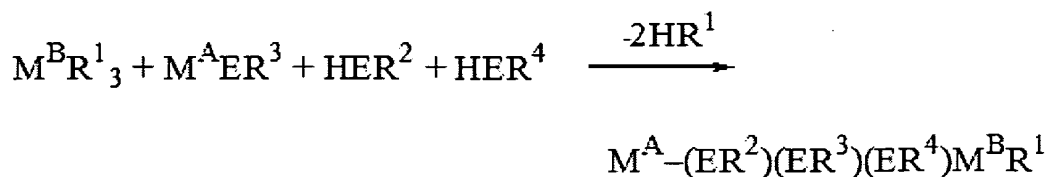


在反應圖解 1a 中，E 於每次出現可為 S、Se 或 Te。

在某些變化例中，起始化合物 $\text{M}^{\text{B}}\text{R}_3^1$ 可被穩定作為加合物，例如，作為二乙基醚加合物，且該二乙基醚可被移除。

另擇地，在某些具體實施例中， $\text{M}^{\text{B}}\text{R}_3^1$ 可在 2 當量 HER^2 存在下與化合物 $\text{M}^{\text{A}}(\text{ER}^3)$ 反應，以形成具有式 $\text{M}^{\text{A}}-(\text{ER}^2)_2(\text{ER}^3)\text{M}^{\text{B}}\text{R}^1$ 的分子前趨化合物。如反應圖解 1b 所示， $\text{M}^{\text{B}}\text{R}_3^1$ 可與化合物 $\text{M}^{\text{A}}(\text{ER}^3)$ 、 HER^2 、和 HER^4 反應，以形成具有式 $\text{M}^{\text{A}}-(\text{ER}^2)(\text{ER}^3)(\text{ER}^4)\text{M}^{\text{B}}\text{R}^1$ 的分子前趨化合物。

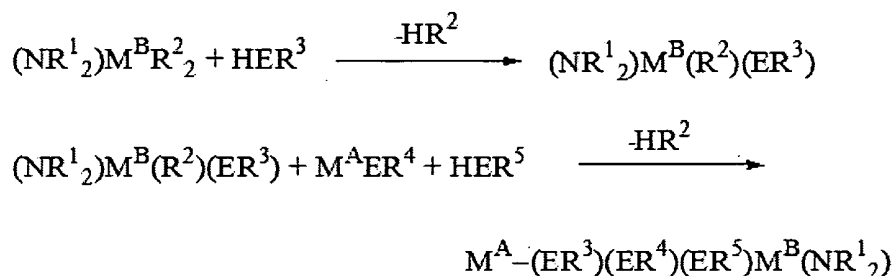
反應圖解 1b



另一方面，化合物 $(\text{NR}^1_2)\text{M}^{\text{B}}(\text{R}^2)(\text{ER}^3)$ 可在 1 當量 HER^5 存在下與含硫族化合物 $\text{M}^{\text{A}}(\text{ER}^4)$ 接觸，該 M^{A} 、 M^{B} 、E、 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係如上定義， R^5 係同 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 之定義，且 NR^1_2 係醯胺基。如反應圖解 1c 所示， $(\text{NR}^1_2)\text{M}^{\text{B}}\text{R}^2_2$ 可與 HER^3 反應，以形成 $(\text{NR}^1_2)\text{M}^{\text{B}}(\text{R}^2)(\text{ER}^3)$ 。產物

$(\text{NR}^1_2)\text{M}^{\text{B}}(\text{R}^2)(\text{ER}^3)$ 可在 1 當量 HER^5 存在下與一化合物 $\text{M}^{\text{A}}(\text{ER}^4)$ 接觸，以形成一具有式 $\text{M}^{\text{A}}-(\text{ER}^3)(\text{ER}^4)(\text{ER}^5)\text{M}^{\text{B}}(\text{NR}^1_2)$ 的分子前趨化合物。

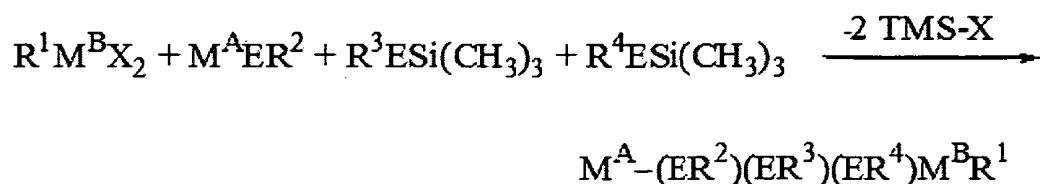
反應圖解 1c



在反應圖解 1c 中，配體 (NR^1_2) 對應至反應圖解 1a 中之 R^1 。

另外的變化例中，化合物 $\text{R}^1_2\text{M}^{\text{B}}\text{X}_2$ 可在 1 當量 $\text{R}^3\text{ESi}(\text{CH}_3)_3$ 與 1 當量 $\text{R}^4\text{ESi}(\text{CH}_3)_3$ 存在下與含硫族化合物 $\text{M}^{\text{A}}(\text{ER}^2)$ 接觸，該 M^{A} 、 M^{B} 、 E 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係如上定義。如反應圖解 1d 所示， $\text{R}^1_2\text{M}^{\text{B}}\text{X}_2$ 可與 $\text{M}^{\text{A}}(\text{ER}^2)$ 、 $\text{R}^3\text{ESi}(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{R}^4\text{ESi}(\text{CH}_3)_3$ 反應，以形成 $\text{R}^1_2\text{M}^{\text{B}}\text{ER}^2$ 。產物 $\text{R}^1_2\text{M}^{\text{B}}\text{ER}^2$ 可在 1 當量 HER^4 存在下與一化合物 $\text{M}^{\text{A}}(\text{ER}^3)$ 接觸，以形成一具有式 $\text{M}^{\text{A}}-(\text{ER}^2)(\text{ER}^3)(\text{ER}^4)\text{M}^{\text{B}}\text{R}^1$ 的分子前趨化合物。

反應圖解 1d



可利用已知的技術在受控制之鈍氣環境（如乾氮氣）下及使用乾燥箱及希丁克生產線系統(Schlenk line system)的厭氧條件下，進行試劑的反應與操作。

某些實例中，MP1 家族分子前趨物可藉由下列程序合成。在鈍氣厭氧環境的手套箱內，將 $R^1_2M^B(ER^2)$ 和等莫耳量的 $M^A(ER^2)$ 充填入希丁克管內。可經由希丁克生產線上之套管添加乾燥溶劑至該混合物中。該混合物可選擇性地被加熱，以溶解或分散該等組成分。可藉由使用針筒過濾器與在 N_2 下密封的希丁克管，添加等莫耳量的 HER^2 。該混合物可被加熱，可選擇性地以從約 $30^\circ C$ 至約 $120^\circ C$ 的溫度加熱約 12 小時。接著可冷卻該溶液，可選擇性地以從約 $-80^\circ C$ 至約 $150^\circ C$ 的溫度冷卻數個小時。可分離出一固體或結晶產物。

除此之外，在某些具體實施例中，某些起始化合物被製備出，以合成本發明之分子前趨分子。該等起始化合物包括某些具有式 M^AER 和 $R^1_2M^BER^2$ 之一的化合物，該係 M^B 係 Ga 或 In，E 係 S 或 Se，以及 R^1 和 R^2 係烷基。所製備之起始化合物之實例包括 $CuSe^tBu$ 、 ${}^nBu_2In(Se^tBu)$ 、

${}^t\text{Bu}_2\text{Ga}(\text{Se}^t\text{Bu})$ 、 ${}^t\text{Bu}_2\text{In}(\text{Se}^t\text{Bu})$ 、和 ${}^i\text{Pr}_2\text{In}(\text{Se}^t\text{Bu})$ 。

製造包含式 $\text{M}^{\text{A}}\text{ER}$ 之化合物的方法包括，將 $\text{M}^{\text{A}}\text{Cl}$ 與 LiER 反應，以及將 $\text{M}^{\text{A}}_2\text{O}$ 與 2 當量之 HER 反應。在另一方法中， $\text{M}^{\text{A}}\text{Cl}$ 可與 $\text{RESi}(\text{CH}_3)_3$ 反應。在一實例中， CuCl 在 THF 中與 ${}^t\text{BuSeSi}(\text{CH}_3)_3$ 反應，接著被過濾。將所獲得之紅色沉澱物以戊烷清洗並在真空下乾燥。分離出產率 90% 之紅色固體。

用於半導體及光電裝置之分子前趨物(MP2)

某些具體實施例中，一 MP2 家族分子前趨化合物，其含有選自 Al、Ga、In 和 Tl 之第 13 族原子之兩個不同的原子 $\text{M}^{\text{B}1}$ 和 $\text{M}^{\text{B}2}$ ，其可藉由接至配體而被穩定。這些分子前趨化合物進一步含有選自於 Cu、Au、Ag 和 Hg 之兩個相同或不同的單價原子 $\text{M}^{\text{A}1}$ 和 $\text{M}^{\text{A}2}$ 。 $\text{M}^{\text{A}1}$ 和 $\text{M}^{\text{A}2}$ 可各藉由與彼此的相互作用而被穩定。除了與硫族原子互相反應外，該等原子 $\text{M}^{\text{A}1}$ 和 $\text{M}^{\text{A}2}$ 不接至其他配體。

如圖 2 所示，MP2 家族之前趨分子的一般構造可以式 $(\text{R}^1\text{M}^{\text{B}1}(\text{ER}^2)(\text{ER}^3)(\text{ER}^4)-\text{M}^{\text{A}1})(\text{M}^{\text{A}2}-(\text{ER}^5)(\text{ER}^6)(\text{ER}^7)\text{M}^{\text{B}2}\text{R}^8)$ 代表之

如圖 2 所示，MP2 家族之分子中 $\text{M}^{\text{B}1}$ 原子附近的區域結構，係四個原子的四面體配置。該四面體的一頂點係一 R^1 的原子，該 R^1 藉由該原子接至 $\text{M}^{\text{B}1}$ 。該四面體的其餘部分係由三個配體 (ER^2) 、 (ER^3) 及 (ER^4) 的硫族原子所形成，各配體經由一硫族原子接至 $\text{M}^{\text{B}1}$ 。

如圖 2 所示，MP2 家族之分子中 $\text{M}^{\text{B}2}$ 原子附近的區域

結構，係四個原子的四面體配置。該四面體的一頂點係一 R^8 的碳原子，該 R^8 藉由該原子接至 M^{B2} 。該四面體的其餘部分係由三個配體 (ER^5) 、 (ER^6) 及 (ER^7) 的硫族原子所形成，各配體經由一硫族原子接至 M^{B2} 。

如圖 2 所示， M^{A1} 和 M^{A2} 原子（圖 2 中標示為“ M^A ”）附近的區域結構，包含與三個硫族原子相鍵結。就 M^{A1} 或 M^{A2} 之一者，該三個與之相鍵結的硫族原子屬於三個配體 (ER^2) 、 (ER^3) 及 (ER^5) 。就 M^{A1} 或 M^{A2} 之另一者，該三個硫族原子屬於屬於三個配體 (ER^4) 、 (ER^6) 及 (ER^7) 。該等配體 (ER^2) 、 (ER^3) 、 (ER^4) 、 (ER^5) 、 (ER^6) 及 (ER^7) ，係硫族橋接配體，其各藉由其等對 M^A 原子與對 M^B 原子的硫族鍵結，而被共用。原子 M^{A1} 與 M^{A2} 可進一步藉由與彼此互相反應而被穩定。除了與硫族原子互相反應外，該原子 M^A 不接至其他配體。

接至原子 M^A 和 M^B 的配體的 R^n 部分，該 n 係為 1、2、3、4、5、6、7 或 8，在對分子前趨物在增溫或施加能量時的轉化可為一極佳離去基。

MP2 家族之分子前趨化合物中原子的配置，可由式 $(R^1M^{B1}(ER^2)(ER^3)(ER^4)-M^{A1})(M^{A2}-(ER^5)(ER^6)(ER^7)M^{B2}R^8)$ 所描述，該 E 係硫族，且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 係為相同或不同並且為經由碳或非碳原子連接之基，包括烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、矽基及無機和有機配體。一些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 為相同或不同並且為經由一碳原子連接的烷基。

在某些具體實施例中，MP2 家族之分子前趨化合物有

利地不含磷配體，或包含磷、砷或銻之配體或接觸化合物，或鹵素配體。

在進一步具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 係獨立的(C1-22)烷基。這些具體實施例中，該烷基可為一(C1)烷基(甲基)，或(C2)烷基(乙基)，或(C3)烷基，或(C4)烷基，或(C5)烷基，或(C6)烷基，或(C7)烷基，或(C8)烷基，或(C9)烷基，或(C10)烷基，或(C11)烷基，或(C12)烷基，或(C13)烷基，或(C14)烷基，或(C15)烷基，或(C16)烷基，或(C17)烷基，或(C18)烷基，或(C19)烷基，或(C20)烷基，或(C21)烷基，或(C22)烷基。

某些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 係獨立的(C1-12)烷基。這些具體實施例中，該烷基可為一(C1)烷基(甲基)，或(C2)烷基(乙基)，或(C3)烷基，或(C4)烷基，或(C5)烷基，或(C6)烷基，或(C7)烷基，或(C8)烷基，或(C9)烷基，或(C10)烷基，或(C11)烷基，或(C12)烷基。

某些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 係獨立的(C1-6)烷基。這些具體實施例中，該烷基可為一(C1)烷基(甲基)，或(C2)烷基(乙基)，或(C3)烷基，或(C4)烷基，或(C5)烷基，或(C6)烷基。

進一步變化例中， R^1 和 R^8 係(C8)烷基且 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 係相同的(C3-4)烷基。

其他形式中， R^1 和 R^8 係(C6)烷基且 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、和 R^7 係相同的(C3-4)烷基

MP2 之家族分子前趨化合物可為結晶的或非結晶的。

本發明 MP2 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $(^i\text{PrIn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^i\text{Pr})$ ；
 $(^n\text{BuIn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^n\text{Bu})$ ；
 $(^n\text{BuGa}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Tl}^n\text{Bu})$ ；
 $(^t\text{BuIn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu})$ ；
 $(^t\text{BuTl}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu})$ ；
 $(^t\text{BuGa}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu})$ ；
 $(^t\text{BuIn}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu})$ ；和
 $(^i\text{PrIn}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^i\text{Pr})$ 。

本發明 MP2 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $((\text{NEt}_2)\text{In}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NEt}_2))$ ；
 $((\text{NEt}_2)\text{In}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^n\text{Bu})$ ；
 $((\text{NEt}_2)\text{Ga}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Tl}^n\text{Bu})$ ；
 $((\text{NEt}_2)\text{In}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NEt}_2))$ ；
 $((\text{NEt}_2)\text{Tl}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NEt}_2))$ ；
 $((\text{NiPr}_2)\text{Ga}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{NiPr}_2))$ ；
 $((\text{NiPr}_2)\text{In}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NiPr}_2))$ ；和
 $((\text{NiPr}_2)\text{In}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NiPr}_2))$ 。

本發明 MP2 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $(^i\text{PrIn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Ag}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^i\text{Pr})$ ；
 $(^n\text{BuIn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Au}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^n\text{Bu})$ ；
 $(^n\text{BuGa}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Ag}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Tl}^n\text{Bu})$ ；
 $(^t\text{BuIn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Au}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu})$ ；
 $(^t\text{BuTl}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Ag}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu})$ ；

$(^t\text{BuGa}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Au}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu})$;
 $(^t\text{BuIn}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu})$; 和
 $(^i\text{PrIn}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Au}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^i\text{Pr})$ 。

本發明 MP2 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $(^i\text{PrGa}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Au})(\text{Au}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr})$;
 $(^n\text{BuGa}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Ag})(\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu})$; 和
 $(^t\text{BuTl}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Hg})(\text{Hg}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu})$ 。

本發明 MP2 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物：

$(^i\text{PrIn}(\text{S}^n\text{Bu})(\text{S}^t\text{Bu})_2\text{-Cu})(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ga}^i\text{Pr})$;
 $(^n\text{BuIn}(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})_2\text{-Cu})(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{S}^i\text{Pr})\text{Ga}^n\text{Bu})$;
 $(^i\text{PrTl}(\text{Se}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})_2\text{-Cu})(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{Se}^i\text{Pr})\text{Ga}^i\text{Pr})$;
 $(^n\text{BuGa}(\text{Se}^i\text{Pr})(\text{Te}^t\text{Bu})_2\text{-Cu})(\text{Cu}-(\text{Te}^t\text{Bu})_2(\text{Se}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu})$;
 $(^n\text{BuTl}(\text{Te}^i\text{Pr})(\text{Se}^t\text{Bu})_2\text{-Cu})(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_2(\text{Te}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu})$; 和
 $(^t\text{BuGa}(\text{Te}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})_2\text{-Cu})(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{Te}^i\text{Pr})\text{In}^t\text{Bu})$

本發明 MP2 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物：

$(^i\text{PrIn}(\text{S}^n\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})\text{-Cu})(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ga}^i\text{Pr})$;
 $(^n\text{BuIn}(\text{S}^n\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{Se}^t\text{Bu})\text{-Cu})(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Tl}^n\text{Bu})$;
 $(^t\text{BuGa}(\text{Te}^n\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{Se}^t\text{Bu})\text{-Cu})(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{Te}^n\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu})$; 和
 $(^i\text{PrGa}(\text{Se}^n\text{Bu})(\text{Se}^i\text{Pr})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{-Cu})(\text{Cu}-(\text{Se}^n\text{Bu})(\text{Se}^i\text{Pr})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{Tl}^i\text{Pr})$ 。

本發明 MP2 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物：

$((n\text{-octyl})\text{In}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(n\text{-octyl}))$;

$((n\text{-dodecyl})\text{In}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(n\text{-dodecyl}))$;
 $((\text{branched-C18})\text{Ga}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{branched-C18}))$;
 $((\text{branched-C22})\text{In}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Tl}(\text{branched-C22}))$;
 $(^t\text{BuTl}(\text{Se}(n\text{-hexyl}))_3\text{-Cu})(\text{Cu}-(\text{Se}(n\text{-hexyl}))_3\text{In}^t\text{Bu})$; 和
 $(^t\text{BuGa}(\text{Se}(n\text{-octyl}))_3\text{-Cu})(\text{Cu}-(\text{Se}(n\text{-octyl}))_3\text{Tl}^t\text{Bu})$ 。

分子前趨物(MP2)的製備

本發明的具體實施例提供一 MP2 家族前趨分子，其可被合成自含有選自 Al、Ga、In 和 Tl 之第 13 族原子 M^B 的化合物，以及含有選自於 Cu、Au、Ag 和 Hg 之單價原子 M^A 的化合物。

已發現用於合成和分離本發明之分子前趨化合物的有利簡易途徑，其如下所述。

在某些方面，MP2 家族分子前趨物之合成以提供具式 $R^1_2M^{B1}ER^n$ 及 $R^8_2M^{B2}ER^n$ 的化合物所開始，該 M^{B1} 與 M^{B2} 係不同的第 13 族原子。

一含有第 13 族原子 M^B 之具式 $R^1_2M^{B1}ER^n$ 與 $R^8_2M^{B2}ER^n$ 的化合物可藉由將 $M^{B1}R^1_3$ 、 $M^{B2}R^8_3$ 與 HER^n 反應所製備，該 R^1 、 R^8 和 E 係如上定義。

在其他變化例中，一具式 $R^1_2M^{B1}ER^n$ 的化合物可藉由將 $R^1_2M^{B1}X$ 與 M^CER^n 反應所製備，該 X 係鹵素，且 M^C 係一鹼金屬。

在另外的變化例中，一含有第 13 族原子 M^B 之具式 $R^1_2M^{B1}ER^2$ 的化合物可藉由將 $R^1_2M^{B1}X$ 與 $R^3\text{ESi}(\text{CH}_3)_3$ 反應所

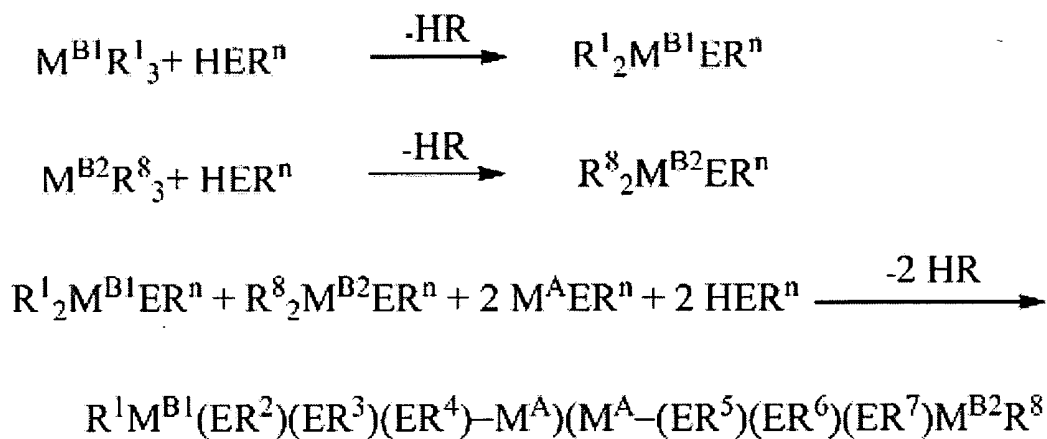
製備，該 R^1 、 R^3 和 E 係如上定義， X 係鹵素。

為製備 MP2 家族分子前趨物，化合物 $R^1_2M^{B1}ER^n$ 與 $R^8_2M^{B2}ER^n$ 可與一含有如上定義之的單價原子 M^A 之化合物反應。

某些具體實施例中，化合物 $R^1_2M^{B1}ER^n$ 與 $R^8_2M^{B2}ER^n$ 可在 1 當量 HER^5 存在下與含硫族化合物 $M^A(ER^4)$ 接觸，該 R^4 和 R^5 係如上定義。

如反應圖解 2a 所示，某些具體實施例中， $M^{B1}R^1_3$ 和 $M^{B2}R^8_3$ 可與 HER^n 反應，以形成 $R^1_2M^{B1}ER^n$ 和 $R^8_2M^{B2}ER^n$ 。產物 $R^1_2M^{B1}ER^n$ 和 $R^8_2M^{B2}ER^n$ 可在 1 當量 HER^5 存在下與 2 當量之化合物 $M^A(ER^4)$ 接觸，以形成一分子前趨化合物。

反應圖解 2a



上述中， R^n 代表了 R 基的混合物，因此各 R^n 基可為獨立不同。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、和 R^8 基係如上所定義。

反應圖解 2a 可提供化合物之混合物，其可包括具有一

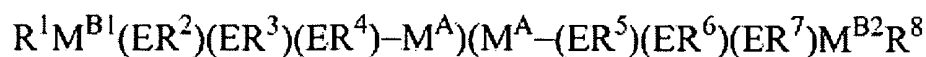
個 M^{B1} 原子與一個 M^{B2} 原子之化合物、具有 2 個 M^{B1} 原子與 0 個 M^{B2} 原子之化合物，及具有 0 個 M^{B1} 原子與 2 個 M^{B2} 原子之化合物。這些化合物分別具有式 $(R^1M^{B1}(ER^2)(ER^3)(ER^4)-M^{A1})(M^{A2}-(ER^5)(ER^6)(ER^7)M^{B2}R^8)$ 、 $(R^1M^{B1}(ER^2)(ER^3)(ER^4)-M^{A1})(M^{A2}-(ER^5)(ER^6)(ER^7)M^{B1}R^8)$ 、及 $(R^1M^{B2}(ER^2)(ER^3)(ER^4)-M^{A1})(M^{A2}-(ER^5)(ER^6)(ER^7)M^{B2}R^8)$ ，其中 M^{A1} 與 M^{A2} 係相同或不同。

具 有 式 $(R^1M^{B1}(ER^2)(ER^3)(ER^4)-M^{A1})(M^{A2}-(ER^5)(ER^6)(ER^7)M^{B2}R^8)$ 之化合物係 MP2 分子前趨化合物。

在某些變化例中，起始化合物 $M^B R_3$ 可被如二乙基醚之配體穩定之。

另擇地，如反應圖解 2b 所示，在某些具體實施例中， $M^{B1}R_3$ 和 $M^{B2}R_3$ 可在 4 當量 HER^4 存在下與 2 當量化合物 $M^A ER^n$ 反應，以形成分子前趨化合物。

反應圖解 2b



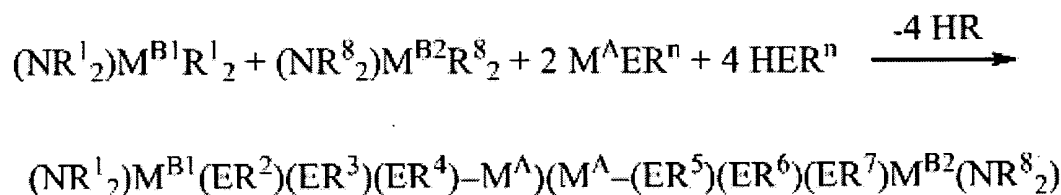
反應圖解 2b 之產物提供化合物之混合物，如上文對反應圖解 2a 之說明。化合物之混合物，其為反應圖解 2a 和 2b 之產物，可被直接用於製造分子前區組成物及半導體及其他材料。

反應圖解 2a 與 2b 中， $M^A ER^n$ 之原子 M^A 代表原子 M^{A1} 和 M^{A2} 的混合物。

另一方面，化合物 $(NR^1_2)M^{B1}(R^n)(ER^n)$ 和 $(NR^8_2)M^{B1}(R^n)(ER^n)$ 可在 4 當量之 HER^n 存在下與 2 當量之含硫族化合物 $M^A(ER^n)$ 反應，該 M^A 、 M^{B1} 、 M^{B2} 、 E 、 R^1 、 R^8 、和 R^n 係如上定義，且 NR^1_2 係醃胺基。

如反應圖解 2c 所示， $(NR^1_2)M^{B1}R^1_2$ 和 $(NR^8_2)M^{B2}R^8_2$ 可在 HER^n 存在下與 $M^A(ER^n)$ 反應，以形成分子前趨化合物。

反應圖解 2c



可利用已知的技術在受控制之鈍氣環境（如乾氮氣）下及使用乾燥箱及希丁克生產線系統的厭氧條件下，進行試劑的反應與操作。

用於半導體及光電裝置之分子前趨物(MP3)

某些具體實施例中，一 MP3 家族分子前趨化合物含有選自 Al、Ga、In 和 Tl 之第 13 族原子之 M^B ，其可藉由接至配體而被穩定。這些分子前趨化合物進一步含有一個二價金屬原子 M^A ，其可藉由接至含硫族配體而被穩定。二價金屬原子包含 Cu、Zn、Cd、Pt、Pd、Mo、W、Cr、Ni、Mn、Fe、Co、V、和 Hg。除了與硫族配體互相反應外，該原子

M^A 不接至其他配體。

如圖 3 所示，MP3 家族之前趨分子的一般構造可以式 $(R^4E)M^A(ER^3)(ER^5)(ER^2)M^BR^1$ 代表之。

MP3 家族之前趨化合物的分子構造係一單體。

如圖 3 所示， M^B 原子附近的區域結構係四個原子的四面體配置。該 M^B 四面體的一頂點係一 R^1 的原子，該 R^1 藉由該原子接至 M^B 。該四面體的其餘部分係由三個配體 (ER^2) 、 (ER^3) 及 (ER^5) 的硫族原子所形成，各配體經由一硫族原子接至 M^B 。

如圖 3 所示， M^A 原子附近的區域結構，係四個原子的四面體配置。該 M^A 四面體的一頂點係配體 (ER^4) 的一硫族原子，該 (ER^4) 藉由該原子接至 M^A 。該四面體的其餘部分係由三個配體 (ER^2) 、 (ER^3) 及 (ER^5) 的硫族原子所形成，各配體經由一硫族原子接至 M^A 。該三配體 (ER^2) 、 (ER^3) 、和 (ER^5) ，係硫族橋接配體，其各藉由其等對 M^A 原子與對 M^B 原子的硫族鍵結，而被共用。除了與硫族原子互相反應外，該原子 M^A 不接至其他配體。

接至原子 M^A 和 M^B 的配體的 R^n 部分，該 n 係為 1、2、3、4、或 5，在對分子前趨物在增溫或施加能量時的轉化可為一極佳離去基。

MP3 家族之分子前趨化合物中原子的配置，可由式 $(R^4E)M^A(ER^3)(ER^5)(ER^2)M^BR^1$ 所描述，其中 E 係硫族，且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 係為相同或不同並且為經由碳或非碳原子連接之基，包括烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、

矽基及無機和有機配體。一些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 為相同或不同並且為經由一碳原子連接的烷基。

在某些具體實施例中，MP3 家族之分子前趨化合物有利地不含磷配體，或包含磷、砷或銻之配體或接觸化合物，或鹵素配體。

本發明的具體實施例進一步提供 MP3 家族之分子前趨化合物，其中其原子的配置可由式 $(R^4E)Cu(ER^3)(ER^5)(ER^2)(In,Ga)R^1$ 所描述，其中 E 係硫族，且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 係為相同或不同並且為經由碳或非碳原子連接之基，包括烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、矽基及無機和有機配體。一些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 為相同或不同並且為經由一碳原子連接的烷基。

某些變化例中，MP3 家族前趨化合物包含原子 M^B ，其為 In 或 Ga，且藉由接至配體而被穩定。該等分子前趨化合物進一步包含原子 M^A ，其為 Cu，且藉由與一或多個硫族原子互相反應而被穩定。

在進一步具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 係獨立的(C1-22)烷基。這些具體實施例中，該烷基可為一(C1)烷基(甲基)，或(C2)烷基(乙基)，或(C3)烷基，或(C4)烷基，或(C5)烷基，或(C6)烷基，或(C7)烷基，或(C8)烷基，或(C9)烷基，或(C10)烷基，或(C11)烷基，或(C12)烷基，或(C13)烷基，或(C14)烷基，或(C15)烷基，或(C16)烷基，或(C17)

烷基，或(C18)烷基，或(C19)烷基，或(C20)烷基，或(C21)烷基，或(C22)烷基。

某些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 係獨立的 (C1-12) 烷基。這些具體實施例中，該烷基可為一 (C1) 烷基 (甲基)，或 (C2) 烷基 (乙基)，或 (C3) 烷基，或 (C4) 烷基，或 (C5) 烷基，或 (C6) 烷基，或 (C7) 烷基，或 (C8) 烷基，或 (C9) 烷基，或 (C10) 烷基，或 (C11) 烷基，或 (C12) 烷基。

某些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 係獨立的 (C1-6) 烷基。這些具體實施例中，該烷基可為一 (C1) 烷基 (甲基)，或 (C2) 烷基 (乙基)，或 (C3) 烷基，或 (C4) 烷基，或 (C5) 烷基，或 (C6) 烷基。

進一步變化例中， R^1 係 (C8) 烷基且 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 係相同的 (C3-4) 烷基。

其他形式中， R^1 係 (C6) 烷基且 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 係相同的 (C3-4) 烷基。

進一步具體實施例中，一 MP3 家族分子前趨化合物可具有由式 $R^5M^A(ER^4)(ER^3)(ER^2)M^BR^1$ 代表的一般結構，如圖 4 所示。在這些具體實施例中，一 MP3 家族分子前趨化合物含有選自 Al、Ga、In 和 Tl 之第 13 族原子之 M^B ，其可藉由接至配體而被穩定。這些分子前趨化合物進一步含有一個二價金屬原子 M^A ，其可藉由接至配體而被穩定。二價金屬原子包含 Cu、Zn、Cd、Pt、Pd、Mo、W、Cr、Ni、Mn、Fe、Co、V、和 Hg。

具有以式 $R^5M^A(ER^4)(ER^3)(ER^2)M^BR^1$ 代表之一般構造的

MP3 家族之前趨化合物的分子構造係一單體。

如圖 4 所示， M^B 原子附近的區域結構係四個原子的四面體配置。該 M^B 四面體的一頂點係一 R^1 的碳原子，該 R^1 藉由該碳原子接至 M^B 。該四面體的其餘部分係由三個配體 (ER^2)、(ER^3)及(ER^4)的硫族原子所形成，各配體經由一硫族原子接至 M^B 。

如圖 4 所示， M^A 原子附近的區域結構，係四個原子的四面體配置。該 M^A 四面體的一頂點係 R^5 的一碳原子，該 R^5 藉由該碳原子接至 M^A 。該四面體的其餘部分係由三個配體 (ER^2)、(ER^3)及(ER^4)的硫族原子所形成，各配體經由一硫族原子接至 M^A 。

MP3 家族之分子前趨化合物中原子的配置，可由式 $R^5M^A(ER^4)(ER^3)(ER^2)M^BR^1$ 所表示，其中 E 係硫族，且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 係為相同或不同並且為經由碳或非碳原子連接之基，包括烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、矽基及無機和有機配體。一些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 為相同或不同並且為經由一碳原子連接的烷基。

在某些具體實施例中，MP3 家族之分子前趨化合物有利地不含磷配體，或包含磷、砷或銻之配體或接觸化合物，或鹵素配體。

本發明的具體實施例進一步提供 MP3 家族之分子前趨化合物，其中其原子的配置可由式 $R^5Zn(ER^4)(ER^3)(ER^2)(In,Ga)R^1$ 所描述，其中 E 係硫族，且 R^1 、

R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 係為相同或不同並且為經由碳或非碳原子連接之基，包括烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、矽基及無機和有機配體。一些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 為相同或不同並且為經由一碳原子連接的烷基。

MP3 之家族分子前趨化合物可為結晶的或非結晶的。

本發明 MP3 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ ；
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ； $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ；
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$ ； $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ；
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ； $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$ ；和
 $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ 。

本發明 MP3 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^i\text{Pr}$ ；
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Tl}^n\text{Bu}$ ； $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^n\text{Bu}$ ；
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ； $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Tl}^t\text{Bu}$ ；和
 $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^i\text{Pr}$ 。

本發明 MP3 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NEt}_2)$ ；
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Tl}^n(\text{NEt}_2)$ ； $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NEt}_2)$ ；
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NEt}_2)$ ； $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Tl}^t(\text{NEt}_2)$ ；和
 $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NEt}_2)$ 。

本發明 MP3 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{NEt}_2)$ ；

$(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{NEt}_2)$; $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{N}^i\text{Pr}_2)$;
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{N}^i\text{Pr}_2)$; $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{N}^i\text{Pr}_2)$;
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{N}^i\text{Pr}_2)$; $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{N}^n\text{Bu}_2)$; 和
 $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{N}^s\text{Bu}_2)$ 。

本發明 MP3 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物：
 $(^t\text{BuS})\text{Zn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$;
 $(^t\text{BuS})\text{Pt}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$; $(^t\text{BuSe})\text{Pd}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$;
 $(^t\text{BuS})\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$; $(^t\text{BuSe})\text{W}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$;
 $(^t\text{BuS})\text{Cr}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$; $(^t\text{BuS})\text{Ni}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$;
 $(^t\text{BuS})\text{Mn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$; $(^t\text{BuSe})\text{Fe}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$;
 $(^t\text{BuS})\text{Co}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$; $(^t\text{BuSe})\text{Hg}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$;
 $(^t\text{BuS})\text{Cd}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$; $(^t\text{BuS})\text{V}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$; $(^t\text{BuS})\text{Ru}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$;
 $(^t\text{BuS})\text{Rh}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$; $(^t\text{BuSe})\text{Re}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$;
 $(^t\text{BuS})\text{Os}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$; 和 $(^t\text{BuSe})\text{Ir}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ 。

本發明 MP3 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物：
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$;
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{S}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$; $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{Se}^i\text{Pr})\text{In}^i\text{Pr}$;
 $(^t\text{BuTe})\text{Cu}(\text{Te}^t\text{Bu})_2(\text{Se}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$; $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_2(\text{Te}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$; 和
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{Te}^i\text{Pr})\text{In}^t\text{Bu}$ 。

本發明 MP3 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物：
 $(^n\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$;
 $(^n\text{BuS})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^n\text{Bu}$;
 $(^i\text{PrS})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{Te}^n\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu}$; 和
 $(^i\text{PrSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{Se}^i\text{Pr})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$ 。

本發明 MP3 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{n-octyl})$ ；
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{n-dodecyl})$ ；
 $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{branched-C18})$ ；
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{branched-C22})$ ；
 $((\text{n-hexyl})\text{Se})\text{Cu}(\text{Se}(\text{n-hexyl}))_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ；和
 $((\text{n-octyl})\text{S})\text{Cu}(\text{S}(\text{n-octyl}))_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ 。

本發明 MP3 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $(^n\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ ；
 $(^n\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ； $(^i\text{PrSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ；
 $(^i\text{PrS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$ ； $(^n\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ；
 $(^i\text{PrS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ； $(^n\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$ ；和
 $(^i\text{PrSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ 。

本發明 MP3 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $^t\text{BuCu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ ； $^t\text{BuZn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ；
 $^t\text{BuZn}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ； $^t\text{BuZn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$ ； $^t\text{BuZn}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ；
 $^t\text{BuZn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ； $^t\text{BuZn}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$ ；和 $^t\text{BuCu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ 。

本發明 MP3 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $^t\text{BuZn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ ； $^t\text{BuPt}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ；
 $^t\text{BuPd}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ； $^t\text{BuMo}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$ ； $^t\text{BuW}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ；
 $^t\text{BuCr}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ； $^t\text{BuNi}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ ； $^t\text{BuMn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ；
 $^t\text{BuFe}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ； $^t\text{BuCo}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$ ； $^t\text{BuHg}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ；
 $^t\text{BuCd}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ ； $^t\text{BuV}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ； $^t\text{BuRu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ ；
 $^t\text{BuRh}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ； $^t\text{BuRe}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ； $^t\text{BuOs}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$ ；和

${}^t\text{BuIr}(\text{Se}{}^t\text{Bu})_3\text{Ga}{}^t\text{Bu}$ 。

本發明 MP3 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $(\text{NEt}_2)\text{Cu}(\text{S}{}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{NEt}_2)$ ； $(\text{N}{}^i\text{Pr}_2)\text{Cu}(\text{S}{}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{N}{}^i\text{Pr}_2)$ ； $(\text{N}{}^i\text{Pr}_2)\text{Cu}(\text{Se}{}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{NEt}_2)$ ； $(\text{NEt}_2)\text{Cu}(\text{S}{}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{N}{}^i\text{Pr}_2)$ ； $(\text{NEt}_2)\text{Cu}(\text{Se}{}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{N}{}^i\text{Pr}_2)$ ； $(\text{N}{}^i\text{Pr}_2)\text{Cu}(\text{S}{}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{N}{}^i\text{Pr}_2)$ ； $(\text{N}{}^i\text{Pr}_2)\text{Cu}(\text{Se}{}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{N}{}^n\text{Bu}_2)$ ；和 $(\text{N}{}^i\text{Pr}_2)\text{Cu}(\text{Se}{}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{N}{}^s\text{Bu}_2)$ 。

分子前趨物(MP3)的製備

本發明的具體實施例提供一 MP3 家族前趨分子，其可被合成自含有選自 Al、Ga、In 和 Tl 之第 13 族原子 M^B 的化合物，以及含有二價原子 M^A 的化合物。二價金屬原子 M^A 包括 Cu、Zn、Cd、Pt、Pd、Mo、W、Cr、Ni、Mn、Fe、Co、V 和 Hg。

用於合成和分離本發明之分子前趨化合物的有利簡易途徑，如下所述。

在某些方面，MP3 家族分子前趨物之合成以提供具式 $R^1_2M^B ER^2$ 的化合物所開始。

一含有第 13 族原子 M^B 之具式 $R^1_2M^B ER^2$ 的化合物可藉由將 $M^B R^1_3$ 與 HER^2 反應所製備，該 R^1 、 R^2 和 E 係如上定義。

在其他變化例中，一具式 $R^1_2M^B ER^2$ 的化合物可藉由將 $R^1_2M^B X$ 與 $M^C ER^2$ 反應所製備，該 R^1 、 R^2 和 E 係如上定義，X 係鹵素，且 M^C 係一鹼金屬。

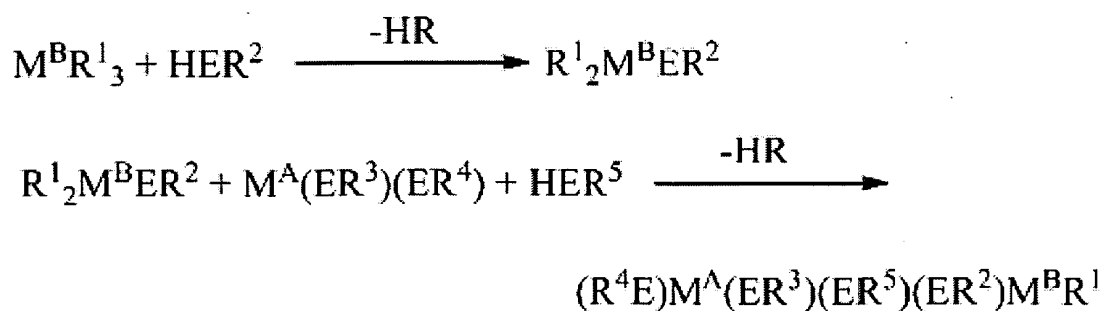
在另外的變化例中，一含有第 13 族原子 M^B 之具式 $R^1_2M^B ER^2$ 的化合物可藉由將 $R^1_2M^B X$ 與 $R^2 E Si(CH_3)_3$ 反應所製備，該 R^1 、 R^2 和 E 係如上定義， X 係鹵素。

為製備 MP3 家族分子前趨物，化合物 $R^1_2M^B ER^2$ 可與一含有如上定義之的二價原子 M^A 之化合物反應。

某些具體實施例中，化合物 $R^1_2M^B ER^2$ 可在 1 當量 HER^5 存在下與含硫族化合物 $M^A(ER^3)_2$ 或 $M^A(ER^3)(ER^4)$ 接觸，該 M^A 、 M^B 、 E 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 係如上定義。

如反應圖解 3a 所示，某些具體實施例中， $M^B R^1_3$ 可與 HER^2 反應，以形成 $R^1_2M^B ER^2$ 。產物 $R^1_2M^B ER^2$ 可在 1 當量 HER^5 存在下與化合物 $M^A(ER^3)(ER^4)$ 接觸，以形成一具式 $(R^4 E)M^A(ER^3)(ER^5)(ER^2)M^B R^1$ 之分子前趨化合物。

反應圖解 3a



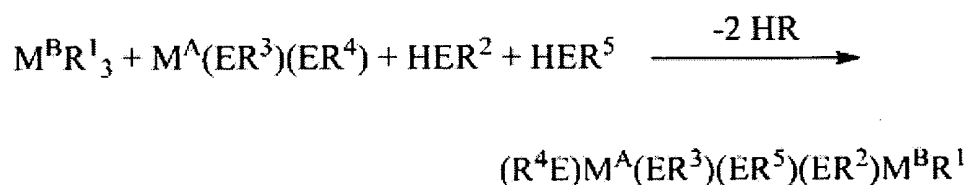
在反應圖解 3a 中， E 於每次出現可為 S 、 Se 或 Te 。在某些變化例中，起始化合物 $M^B R^1_3$ 可被如二乙基醚之配體穩定之。

另擇地，在某些具體實施例中， $M^B R^1_3$ 可在 2 當量 HER^n （反應圖解 3b 中的 HER^2 和 HER^5 ）存在下與化合物

$M^A(ER^3)(ER^4)$ 反應，以形成具有式 $(R^4E)M^A(ER^n)_2(ER^3)M^BR^1$ 的分子前趨化合物。

如反應圖解 3b 所示，在某些具體實施例中， $M^BR^1_3$ 可與化合物 $M^A(ER^3)(ER^4)$ 、 HER^2 和 HER^4 反應，以形成具有式 $(R^4E)M^A(ER^3)(ER^5)(ER^2)M^BR^1$ 的分子前趨化合物。

反應圖解 3b

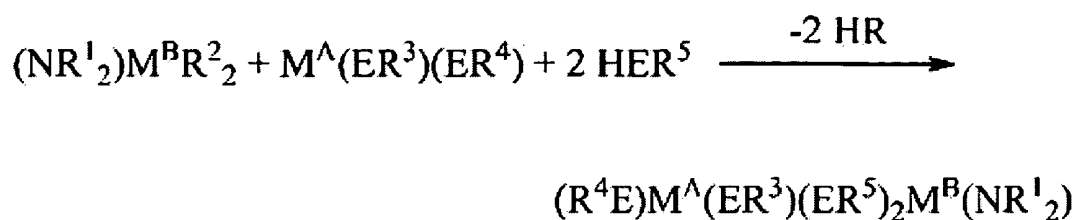


反應圖解 3b 中，各試劑 HER^2 和 HER^5 本身可為具不同 R^n 基之化合物之混合物，該 n 係 1、2、3、4 或 5，因此各 R^n 基可為獨立不同。再者，某些 $-ER^n$ 基可在反應期間互換。因此，式 $(R^4E)M^A(ER^3)(ER^5)(ER^2)M^BR^1$ 中之 R^n 基出現的順序可為不同。

另一方面，化合物 $(NR^1_2)M^BR^2_2$ 可在 2 當量 HER^5 存在下與含硫族化合物 $M^A(ER^3)(ER^4)$ 接觸，該 M^A 、 M^B 、 E 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 係如上定義，且 NR^1_2 係醯胺基。

如反應圖解 3c 所示， $(NR^1_2)M^BR^2_2$ 可在 2 當量 HER^5 存在下與 $M^A(ER^3)(ER^4)$ 反應，以形成一具有式 $(R^4E)M^A(ER^3)(ER^5)_2M^B(NR^1_2)$ 的分子前趨化合物。

反應圖解 3c

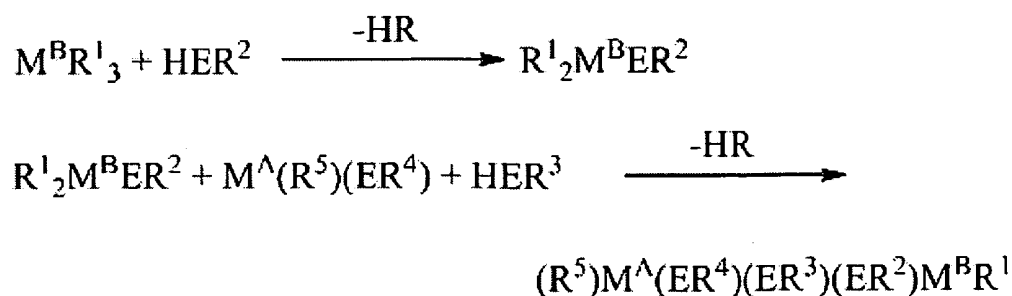


進一步具體實施例中，為製備 MP3 家族分子前趨物，化合物 $\text{R}^1_2\text{M}^{\text{B}}\text{ER}^2$ 可與一含有如上定義之的二價原子 M^{A} 之化合物反應。

某些具體實施例中，化合物 $\text{R}^1_2\text{M}^{\text{B}}\text{ER}^2$ 可在 1 當量 HER^5 存在下與含硫族化合物 $\text{M}^{\text{A}}(\text{R}^5)(\text{ER}^4)$ 接觸，該 M^{A} 、 M^{B} 、 E 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 係如上定義。

如反應圖解 3d 所示， $\text{M}^{\text{B}}\text{R}^1_3$ 可與 HER^2 反應，以形成 $\text{R}^1_2\text{M}^{\text{B}}\text{ER}^2$ 。產物 $\text{R}^1_2\text{M}^{\text{B}}\text{ER}^2$ 可在 1 當量 HER^3 存在下與一化合物 $\text{M}^{\text{A}}(\text{R}^5)(\text{ER}^4)$ 接觸，以形成一具有式 $(\text{R}^5)\text{M}^{\text{A}}(\text{ER}^4)(\text{ER}^3)(\text{ER}^2)\text{M}^{\text{B}}\text{R}^1$ 的分子前趨化合物。

反應圖解 3d

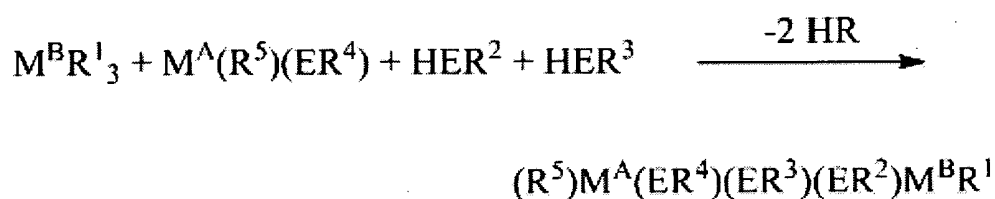


另擇地，在某些具體實施例中， $\text{M}^{\text{B}}\text{R}^1_3$ 可在 2 當量 HER^n （反應圖解 3e 中的 HER^2 和 HER^3 ）存在下與化合物

$M^A(R^5)(ER^4)$ 反應，以形成具式 $(R^5)M^A(ER^n)_2(ER^3)M^BR^1$ 之分子前趨化合物。

如反應圖解 3e 所示，在某些具體實施例中， $M^BR^1_3$ 可與化合物 $M^A(R^5)(ER^4)$ 、 HER^2 和 HER^3 反應，以形成具有式 $(R^5)M^A(ER^4)(ER^3)(ER^2)M^BR^1$ 的分子前趨化合物。

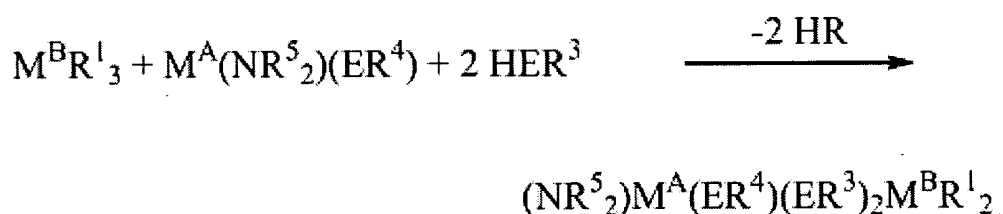
反應圖解 3e



另一方面，化合物 $M^BR^1_3$ 可在 2 當量 HER^3 存在下與含硫族化合物 $M^A(NR^5_2)(ER^4)$ 接觸，該 M^A 、 M^B 、 E 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 係如上定義，且 NR^3_2 係醯胺基。

如反應圖解 3f 所示， $M^BR^1_3$ 可在 2 當量 HER^3 存在下與 $M^A(NR^5_2)(ER^4)$ 反應，以形成一具有式 $(NR^5_2)M^A(ER^4)(ER^3)_2M^BR^1_2$ 的分子前趨化合物。

反應圖解 3f



可利用已知的技術在受控制之鈍氣環境（如乾氮氣）下及使用乾燥箱及希丁克生產線系統的厭氧條件下，進行試劑的反應與操作。

用於半導體及光電裝置之分子前趨物(MP4)

某些具體實施例中，一 MP4 家族分子前趨化合物含有選自 Al、Ga、In 和 Tl 之第 13 族原子之 M^B ，其可藉由接至配體而被穩定。這些分子前趨化合物進一步含有一個單價或二價金屬原子 M^A ，其可藉由接至含硫族配體而被穩定。

圖 5 顯示一分子前趨化合物之家族的化合物具體實施例 MP4。如圖 5 所示，這些分子前趨化合物的構造可以式 $M^A(ER^2Z)(ER^3)(ER^4)M^BR^1$ 代表之，該 E 係硫族，Z 係一配體之中性或陰離子部分，該配體可接至一金屬原子，且 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係為相同或不同並且為經由碳或非碳原子連接之基，包括烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、矽基及無機和有機配體。

如圖 5 所示，MP4 家族之前趨分子的一般構造可以式 $M^A(ER^2Z)(ER^3)(ER^4)M^BR^1$ 代表之。

如圖 5 所示， M^B 原子附近的區域結構係四個原子的四面體配置。該 M^B 四面體的一頂點係一 R^1 的原子，該 R^1 藉由該原子接至 M^B 。該四面體的其餘部分係由三個配體 (ER^2Z) 、 (ER^3) 及 (ER^4) 的硫族原子所形成，各配體經由一硫族原子接至 M^B 。

如圖 5 所示， M^A 原子附近的區域結構，係四個原子的四面體配置。該 M^A 四面體的一頂點係 Z 部分的一原子，該 Z 部分藉由該原子接至 M^A 。該四面體的其餘部分係由三個配體 (ER^2Z) 、 (ER^3) 及 (ER^4) 的硫族原子所形成，各配體經由一

硫族原子接至 M^A 。該三配體 (ER^2Z) 、 (ER^3) 、和 (ER^4) ，係硫族橋接配體，其各藉由其等對 M^A 原子與對 M^B 原子的硫族鍵結，而被共用。

如圖 5 所示，配體 (ER^2Z) 含有經 R^2 部分接的 Z 部分。因此，配體 (ER^2Z) 實質上係一雙配位基配體，其經由自身之硫族原子 E 及 Z 部分原子二者而接至 M^A 。

接至原子 M^A 和 M^B 之配體的各 R^n 部分， $n=1-4$ ，在對分子前趨物在增溫或施加能量時的轉化可為一極佳離去基。

MP4 家族之分子前趨化合物中原子的配置，可由式 $M^A(ER^2Z)(ER^3)(ER^4)M^B R^1$ 所描述，其中 E 係硫族，且 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 係為相同或不同並且為經由碳或非碳原子連接之基，包括烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、矽基及無機和有機配體。一些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 為相同或不同並且為經由一碳原子連接的烷基。

在某些具體實施例中， Z 係一中性部分，如 $-NR_2$ 、 $-PR_2$ 、 $-AsR_2$ 、 $-ER$ 、 $-SR$ 、 $-OR$ 、和 $-SeR$ 。當 Z 係一中性部分時，配體 (ER^2Z) 係一雙配位基配體，如 ER^2NR_2 、 ER^2PR_2 、 ER^2AsR_2 、 ER^2SR 和 ER^2SeR ，其各可經由原子 E 及一第二原子如 N 、 P 、 As 、 S 、 Se 和氧，而接至 M^A 。當 Z 係一中性部分時， M^A 係一選自於 Cu 、 Au 、 Ag 和 Hg 之單價金屬原子。

某些變化例中， Z 係一陰性部分，如 $-NR^-$ 、 $-E^-$ 、 $-O^-$ 、 $-R^-$ 、 $-ERNR^-$ 、 $-ERE^-$ 和 $-SiR_2^-$ 。當 Z 係一

陰性部分時，配體(ER^2Z)係一雙配位基配體，如 ER^2NR^- 、 ER^2PR^- 、 ER^2AsR^- 、 ER^2S^- 、 ER^2O^- 和 ER^2Se^- ，其各可經由原子 E 及一第二原子如 N、P、As、S、Se 和 O，而接至 M^A 。當 Z 係一陰性部分時， M^A 係一二價金屬原子。二價金屬原子 M^A 選自於 Cu、Zn、Cd、Pt、Pd、Mo、W、Cr、Ni、Mn、Fe、Co、V 和 Hg。

當 Z 係一陰性部分且 M^A 係二價金屬原子時，配體(ER^4Z)之實例包括 $-SCH_2CH_2NR-$ 、 $-SCH_2CH_2S-$ 、 $-SCH_2CH_2Se-$ 、 $-SeCH_2CH_2NR-$ 、 $-SeCH_2CH_2S-$ 、 $-SeCH_2CH_2Se-$ 、 $-SeCH_2CH_2CH_2NR-$ 和 $-SeCH_2CH_2CH_2O-$ 。

本發明的具體實施例進一步提供 MP4 家族之分子前趨化合物，其中其原子的配置可由式 $Cu(ER^2Z)(ER^3)(ER^4)(In,Ga)R^1$ 所描述，其中 E 係硫族，且 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 係為相同或不同並且為經由碳或非碳原子連接之基，包括烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、矽基及無機和有機配體。Z 係如上所定義。

某些變化例中，MP4 家族之分子前趨化合物中原子的配置，可由式 $Cu(ER^2Z)(ER^3)(ER^4)(In,Ga)R^1$ 所描述，其中 E 係 S 或 Se， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 Z 係如上定義，且 R^2 為 $-(CH_2)_n-$ 。在此，烷基此用語包括了炔屬烴或 $-(CH_2)_n-$ 。

某些變化例中，MP4 家族前趨化合物包含原子 M^B ，其為 In 或 Ga，且藉由接至配體而被穩定。該等分子前趨化合物進一步包含原子 M^A ，其為 Cu，且藉由與一或多個硫族

原子互相反應而被穩定，以及 Z 係如上定義。

在進一步具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 係獨立的 (C1-22) 烷基。這些具體實施例中，該烷基可為一 (C1) 烷基 (甲基)，或 (C2) 烷基 (乙基)，或 (C3) 烷基，或 (C4) 烷基，或 (C5) 烷基，或 (C6) 烷基，或 (C7) 烷基，或 (C8) 烷基，或 (C9) 烷基，或 (C10) 烷基，或 (C11) 烷基，或 (C12) 烷基，或 (C13) 烷基，或 (C14) 烷基，或 (C15) 烷基，或 (C16) 烷基，或 (C17) 烷基，或 (C18) 烷基，或 (C19) 烷基，或 (C20) 烷基，或 (C21) 烷基，或 (C22) 烷基。

某些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 係獨立的 (C1-12) 烷基。這些具體實施例中，該烷基可為一 (C1) 烷基 (甲基)，或 (C2) 烷基 (乙基)，或 (C3) 烷基，或 (C4) 烷基，或 (C5) 烷基，或 (C6) 烷基，或 (C7) 烷基，或 (C8) 烷基，或 (C9) 烷基，或 (C10) 烷基，或 (C11) 烷基，或 (C12) 烷基。

某些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 係獨立的 (C1-6) 烷基。這些具體實施例中，該烷基可為一 (C1) 烷基 (甲基)，或 (C2) 烷基 (乙基)，或 (C3) 烷基，或 (C4) 烷基，或 (C5) 烷基，或 (C6) 烷基。

進一步變化例中， R^1 係 (C8) 烷基且 R^2 、 R^3 和 R^4 係相同的 (C3-4) 烷基。

其他形式中， R^1 係 (C6) 烷基且 R^2 、 R^3 和 R^4 係相同的 (C3-4) 烷基。

MP4 之家族分子前趨化合物可為結晶的或非結晶的。

本發明 MP4 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下

列任一式的化合物： $\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{Se})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$ ；
 $\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{Se})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^n\text{Bu}$ ；
 $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{NEt})(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{In}^n\text{Bu}$ ；
 $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{NMe})(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu}$ ；
 $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Phenyl}))(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{Ga}^t\text{Bu}$ ；
 $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu})(\text{Se}^t\text{Bu})_2\text{Ga}^t\text{Bu}$ ；
 $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{Se})(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu}$ ；和
 $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{Se})(\text{Se}^t\text{Bu})_2\text{In}^i\text{Pr}$ 。

本發明 MP4 家族的分前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ga}^i\text{Pr}$ ；
 $\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Tl}^n\text{Bu}$ ；
 $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ga}^n\text{Bu}$ ；
 $\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Tl}^t\text{Bu}$ ；
 $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Tl}^t\text{Bu}$ ；和
 $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ga}^i\text{Pr}$ 。

本發明 MP4 家族的分前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_3)(\text{S}^t\text{Bu})_2\text{In}^t\text{Bu}$ 和
 $\text{Cu}(\text{Se}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})_2\text{In}^t\text{Bu}$ 。

本發明 MP4 家族的分前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $\text{Zn}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$ ；
 $\text{Cd}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^n\text{Bu}$ ；
 $\text{Pt}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{Se})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^n\text{Bu}$ ；
 $\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{Se})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu}$ ；
 $\text{Mo}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ga}^t\text{Bu}$ ；

$W(S(CH_2)_2N^iPr)(S^tBu)(S^nBu)Ga^tBu$;
 $Cr(S(CH_2)_2N^tBu)(S^tBu)(S^nBu)In^iPr$;
 $Ni(S(CH_2)_2S)(S^tBu)(S^nBu)In^nBu$;
 $Mn(Se(CH_2)_2Se)(S^tBu)(S^nBu)In^nBu$;
 $Fe(S(CH_2)_2Se)(S^tBu)(S^nBu)In^tBu$;
 $Co(Se(CH_2)_2N^iPr)(S^tBu)(S^nBu)Ga^tBu$;
 $V(S(CH_2)_2N^tBu)(S^tBu)(S^nBu)Ga^tBu$; 和
 $Hg(S(CH_2)_2N^iPr)(S^tBu)(S^nBu)Ga^tBu$ 。

本發明 MP4 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物：
 $Cu(S(CH_2)_2N^tBu)_2(S^nBu)In^iPr$;
 $Cu(S(CH_2)_2N^tBu)_2(S^iPr)In^nBu$; $Cu(S(CH_2)_2SR)_2(Se^iPr)In^iPr$;
 $Cu(Te(CH_2)_2SeR)_2(Se^iPr)In^nBu$; $Cu(Se(CH_2)_2SeR)_2(Te^iPr)In^nBu$; 和
 $Cu(S(CH_2)_2SeR)_2(Te^iPr)In^tBu$ 。

本發明 MP4 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物：
 $Au(S(CH_2)_2N^iPr)_2(S^nBu)In^iPr$;
 $Ag(S(CH_2)_2N^tBu)_2(S^iPr)In^nBu$; $Hg(S(CH_2)_2SR)_2(Se^iPr)In^iPr$;
 $Au(Te(CH_2)_2SeR)_2(Se^iPr)In^nBu$; $Cu(Se(CH_2)_2SeR)_2(Te^iPr)In^nBu$; 和
 $Cu(S(CH_2)_2SeR)_2(Te^iPr)In^tBu$ 。

本發明 MP4 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物：
 $Cu(S(CH_2)_2N^tBu)_2(S^iPr)(S^nBu)In^iPr$;
 $Cu(Se(CH_2)_2SeR)(S^iPr)(S^nBu)In^nBu$;
 $Cu(Se(CH_2)_2SR)(S^iPr)(Te^nBu)In^tBu$; 和
 $Cu(Se(CH_2)_2N^iPr)_2(Se^iPr)(Se^nBu)In^iPr$ 。

本發明 MP4 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下

列任一式的化合物： $\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu}_2)_3\text{In}(\text{n-octyl})$ ；
 $\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SeR})_3\text{In}(\text{n-dodecyl})$ ；
 $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{SeR})_3\text{In}(\text{branched-C18})$ ；和
 $\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu}_2)_3\text{In}(\text{branched-C22})$ 。

分子前趨物(MP4)的製備

本發明的具體實施例提供一 MP4 家族前趨分子，其可被合成自含有選自 Al、Ga、In 和 Tl 之第 13 族原子 M^B 的化合物，以及含有單價或二價原子 M^A 的化合物。單價金屬原子 M^A 包括 Cu、Au、Ag 和 Hg。二價金屬原子 M^A 包括 Cu、Zn、Cd、Pt、Pd、Mo、W、Cr、Ni、Mn、Fe、Co、V 和 Hg。

用於合成和分離本發明之分子前趨化合物的有利簡易途徑，如下所述。

在某些方面，MP4 家族分子前趨物之合成以提供具式 $R^1_2M^B ER^2 Z$ 的化合物所開始。

一含有第 13 族原子 M^B 之具式 $R^1_2M^B ER^2 Z$ 的化合物可藉由將 $M^B R^1_3$ 與 $HER^2 Z$ 反應所製備，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、E 和 Z 係如上定義。

在其他變化例中，一含有第 13 族原子 M^B 之具式 $R^1_2M^B ER^2 Z$ 的化合物可藉由將 $R^1_2M^B X$ 與 $M^C ER^2 Z$ 反應所製備，該 R^1 、 R^2 和 E 係如上定義，X 係鹵素，且 M^C 係一鹼金屬。

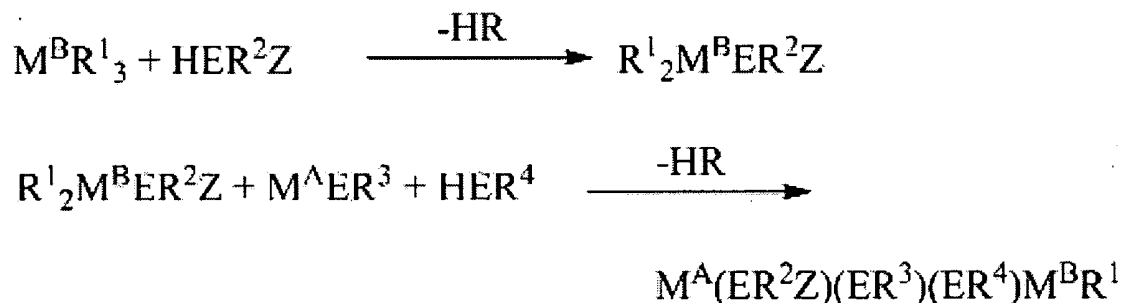
為了以單價原子 M^A 製備 MP4 家族分子前趨物，化合

物 $R^1_2M^B ER^2 Z$ 可與一含有如上定義之的單價原子 M^A 之化合物反應。

某些具體實施例中，化合物 $R^1_2M^B ER^2 Z$ 可在 HER^4 存在下與含硫族化合物 $M^A(ER^3)$ 接觸，該 M^A 、 M^B 、 E 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 係如上定義。

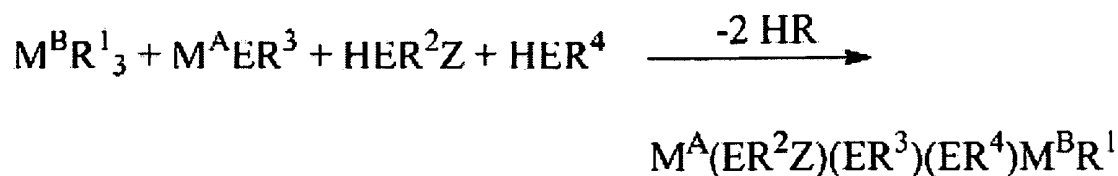
如反應圖解 4a 所示，某些具體實施例中， $M^B R^1_3$ 可與 $HER^2 Z$ 反應，以形成 $R^1_2M^B ER^2 Z$ 。產物 $R^1_2M^B ER^2 Z$ 可在 HER^4 存在下與化合物 $M^A(ER^3)$ 接觸，以形成一具式 $M^A(ER^2 Z)(ER^3)(ER^4)M^B R^1$ 之分子前趨化合物。在反應圖解 4a 中 Z 係一中性部分。

反應圖解 4a



另擇地，在某些具體實施例中，如反應圖解 4a 所示， $M^B R^1_3$ 可與化合物 $M^A(ER^3)$ 、 $HER^2 Z$ 和 HER^4 反應，以形成具有式 $M^A(ER^2 Z)(ER^3)(ER^4)M^B R^1$ 的分子前趨化合物。在反應圖解 4b 中 Z 係一中性部分。

反應圖解 4b

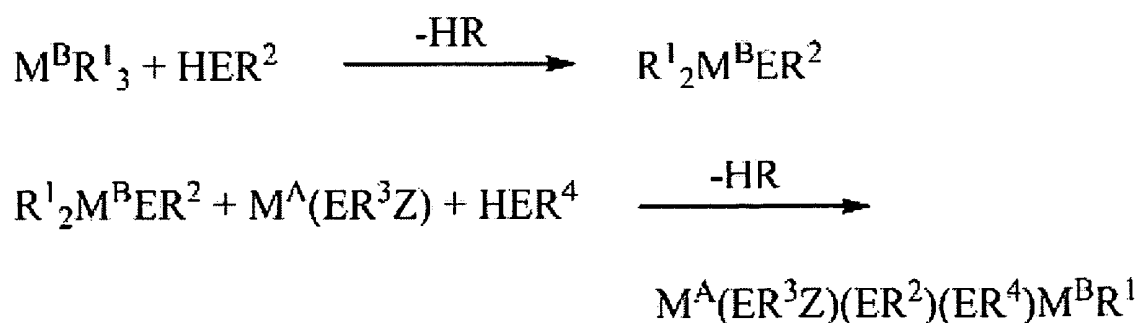


為了以二價原子 M^A 製備 MP4 家族分子前趨物，化合物 $M^A E R^3 Z$ 可與一含有如上定義之的原子 M^B 之化合物反應。

某些具體實施例中，化合物 $R^1_2 M^B E R^2$ 可在 1 當量 $H E R^4$ 存在下與含硫族化合物 $M^A E R^3 Z$ 接觸，該 M^A 、 M^B 、 E 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 係如上定義。

如反應圖解 4c 所示，某些具體實施例中， $M^B R^1_3$ 可與 $H E R^2$ 反應，以形成 $R^1_2 M^B E R^2$ 。產物 $R^1_2 M^B E R^2$ 可在 $H E R^4$ 存在下與化合物 $M^A E R^3 Z$ 接觸，以形成一具式 $M^A (E R^3 Z) (E R^2) (E R^4) M^B R^1$ 之分子前趨化合物。在反應圖解 4c 中 Z 係一陰性部分。

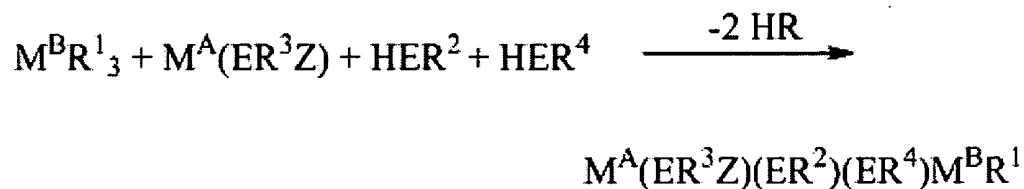
反應圖解 3c



為製備 MP4 家族分子前趨物，在另外的具體實施例

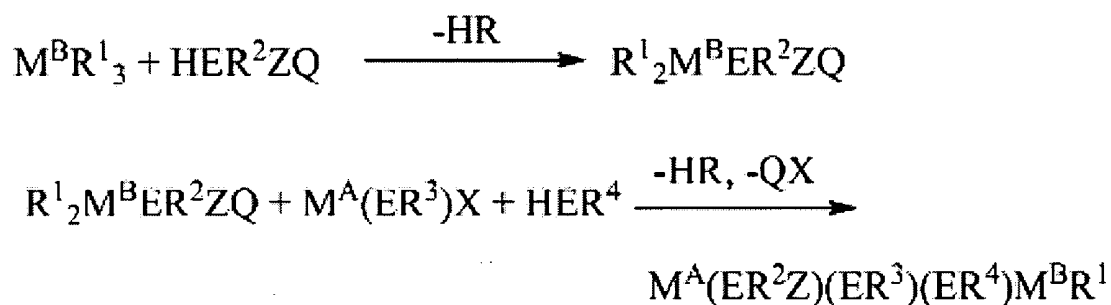
中，使用下列反應圖解 4d、4e 及 4f。

反應圖解 4d



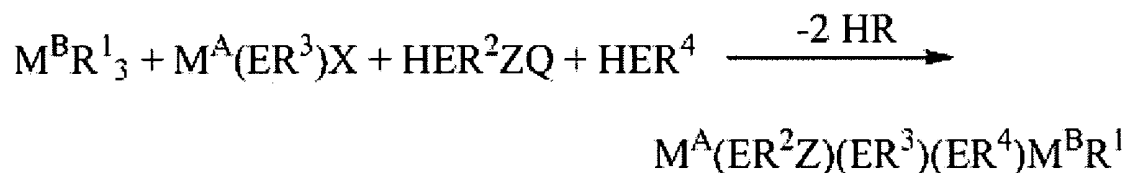
在反應圖解 4d 中 Z 係一陰性部分。

反應圖解 4e



Q 係一含 SiRN₃ 之離去基，該 R 係烷基。在反應圖解 4e 和 4f 中 X 係一含鹵素之離去基。

反應圖解 4f



可利用已知的技術在受控制之鈍氣環境（如乾氮氣）下及使用乾燥箱及希丁克生產線系統的厭氧條件下，進行試劑的反應與操作。

用於半導體及光電裝置之分子前趨物(MP1-Ag)

某些具體實施例中，一 MP1-Ag 家族分子前趨化合物含有選自 Al、Ga、In 和 Tl 之第 13 族原子之 M^B ，其可藉由接至配體而被穩定。這些分子前趨化合物進一步含有一個單價銀(Ag)原子 M^A ，其可藉由與一或多個硫族原子互相反應而被穩定。原子 M^A 可進一步藉由與另一原子 M^A 互相反應而被穩定。除了與硫族原子互相反應外，該原子 M^A 不接至其他配體。

以式 $M^A-(ER^2)(ER^3)(ER^4)M^B R^1$ 代表之 MP1-AG 家族之前趨分子的一般構造如圖 1 所示。

該家族化合物之分子結構係一二具體，其以式 $(M^A-(ER^2)(ER^3)(ER^4)M^B R^1)_2$ 表示之。

MP1-AG 家族分子之 M^B 原子附近的區域結構係四個原子的四面體配置。該 M^B 四面體的一頂點係一 R^1 的原子，該 R^1 藉由該原子接至 M^B 。該四面體的其餘部分係由三個配體(ER^2)、(ER^3)及(ER^4)的硫族原子所形成，各配體經由一硫族原子接至 M^B 。

M^A 原子附近的區域結構，包含與屬於三個配體(ER^2)、(ER^3)及(ER^4) 的三個硫族原子相鍵結。該三個配體(ER^2)、(ER^3)及(ER^4)，係硫族橋接配體，其各藉由其等對 M^A 原子與對 M^B 原子的硫族鍵結，而被共用。原子 M^A 可進一步藉由與另一原子 M^A 互相反應而被穩定。除了與硫族原子互相

反應外，該原子 M^A 不接至其他配體。

接至原子 M^A 和 M^B 的配體的 R^n 部分，該 n 係為 1、2、3、4，在對分子前趨物在增溫或施加能量時的轉化可為一極佳離去基。

MP1-AG 家族之分子前趨化合物中原子的配置，可由式 $M^A-(ER^2)(ER^3)(ER^4)M^B R^1$ 所描述，其中 E 係硫族，且 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係為相同或不同並且為經由碳或非碳原子連接之基，包括烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、矽基及無機和有機配體。一些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 為相同或不同並且為經由一碳原子連接的烷基。

在某些具體實施例中，MP1-AG 家族之分子前趨化合物有利地不含磷配體，或包含磷、砷或銻之配體或接觸化合物，或鹵素配體。

本發明之具體實施例進一步提供 MP1-AG 家族分子前趨化合物，其中原子的配置，可由式 $Ag-(ER^2)(ER^3)(ER^4)(In,Ga)R^1$ 所描述，該 E 係硫族，且 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係相同或不同並且為經由碳或非碳原子連接之基，包括烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、矽基及無機和有機配體。一些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係相同或不同並且為經由一碳原子連接的烷基。

某些變化例中，MP1-AG 家族前趨化合物包含原子 M^B ，其為 In 或 Ga ，且藉由接至配體而被穩定。這些分子前趨化合物進一步包括一原子 M^A ，其為 Ag ，且藉由與一或多個硫族原子互相反應而被穩定。該原子 M^A 可進一步藉

由與另一原子 M^A 互相反應而被穩定。除了與硫族原子互相反應外，該原子 M^A 不接至其他配體。

另一方面，分子前趨化合物可具有式 $(M^{A1}-(ER^1)(ER^2)(ER^3)M^B R^4)(M^{A2}-(ER^1)(ER^2)(ER^3)M^B R^4)$ ，其中 M^{A1} 係 Ag 和 M^{A2} 係 Cu、Au 或其等之混合物。

在進一步具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係獨立的(C1-22)烷基。這些具體實施例中，該烷基可為一(C1)烷基(甲基)，或(C2)烷基(乙基)，或(C3)烷基，或(C4)烷基，或(C5)烷基，或(C6)烷基，或(C7)烷基，或(C8)烷基，或(C9)烷基，或(C10)烷基，或(C11)烷基，或(C12)烷基，或(C13)烷基，或(C14)烷基，或(C15)烷基，或(C16)烷基，或(C17)烷基，或(C18)烷基，或(C19)烷基，或(C20)烷基，或(C21)烷基，或(C22)烷基。

某些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係獨立的(C1~12)烷基。這些具體實施例中，該烷基可為一(C1)烷基(甲基)，或(C2)烷基(乙基)，或(C3)烷基，或(C4)烷基，或(C5)烷基，或(C6)烷基，或(C7)烷基，或(C8)烷基，或(C9)烷基，或(C10)烷基，或(C11)烷基，或(C12)烷基。

某些具體實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係獨立的(C1~6)烷基。這些具體實施例中，該烷基可為一(C1)烷基(甲基)，或(C2)烷基(乙基)，或(C3)烷基，或(C4)烷基，或(C5)烷基，或(C6)烷基。

進一步變化例中， R^1 係(C8)烷基且 R^2 、 R^3 、和 R^4 係相同的(C3-4)烷基。

其他形式中， R^1 係(C6)烷基且 R^2 、 R^3 、和 R^4 係相同的(C3-4)烷基。

在某些方面，分子前趨化合物可由式 $(M^A-(ER^2)(ER^3)(ER^4)M^B R^1)_2$ 代表，其為一二聚體，該 M^A 係 Ag，其藉由與一或多個硫族原子互相反應而被穩定。該原子 M^A 可進一步藉由與另一原子 M^A 互相反應而被穩定。除了與硫族原子互相反應外，該原子 M^A 不接至其他配體。 M^B 係 Ga 或 In 的原子，各 E 係獨立為 S 或 Se，且 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係如上定義。

MP1-AG 之家族分子前趨化合物可為結晶的或非結晶的。

本發明 MP1-AG 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $Ag-(S^tBu)_3In^iPr$ ； $Ag-(S^tBu)_3In^nBu$ ； $Ag-(Se^tBu)_3In^nBu$ ； $Ag-(S^tBu)_3In^tBu$ ； $Ag-(Se^tBu)_3Ga^nBu$ ； $Ag-(Se^tBu)_3Ga^sBu$ ； $Ag-(Se^tBu)_3Ga^tBu$ ； $Ag-(S^tBu)_3Ga^tBu$ ； $Ag-(Se^tBu)_3In^tBu$ ； $Ag-(Se^tBu)_3In^iPr$ ； $Ag-(Se^tBu)_3In^sBu$ ； $Ag-(Se^tBu)_3Ga^iPr$ ； $Ag-(S^tBu)_3Ga^iPr$ ；和任何前述之二聚體。

本發明 MP1-AG 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $Ag-(S^tBu)_3Tl^iPr$ ； $Ag-(S^tBu)_3Tl^nBu$ ； $Ag-(Se^tBu)_3Tl^nBu$ ； $Ag-(S^tBu)_3Tl^tBu$ ； $Ag-(Se^tBu)_3Tl^tBu$ ； $Ag-(Se^tBu)_3Tl^iPr$ ；和任何前述之二聚體。

本發明 MP1-AG 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物： $Ag-(S^nBu)_2(S^tBu)In^tBu$ ； $Ag-(S^tBu)_2(S^nBu)In^iPr$ ； $Ag-(S^tBu)_2(S^iPr)In^nBu$ ；

Ag-(S^tBu)₂(SeⁱPr)InⁱPr ; Ag-(Te^tBu)₂(SeⁱPr)InⁿBu ;
 Ag-(Se^tBu)₂(TeⁱPr)InⁿBu ; Ag-(S^tBu)₂(TeⁱPr)In^tBu ; 和任何前述之
 二聚體。

本發明 MP1-AG 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物：Ag-(S^tBu)(SⁱPr)(SⁿBu)InⁱPr ;
 Ag-(Se^tBu)(SⁱPr)(SⁿBu)InⁿBu ; Ag-(Se^tBu)(SⁱPr)(TeⁿBu)In^tBu ;
 Ag-(Se^tBu)(SeⁱPr)(SeⁿBu)InⁱPr ; 和任何前述之二聚體。

本發明 MP1-AG 家族的分子前趨化合物的實例包括具有下列任一式的化合物：Ag-(S^tBu)₃In(n-octyl) ;
 Ag-(S^tBu)₃In(n-dodecyl) ; Ag-(Se^tBu)₃In(branched-C18) ;
 Ag-(S^tBu)₃In(branched-C22) ; Ag-(Se(n-hexyl))₃Ga^tBu ;
 Ag-(S(n-octyl))₃Ga^tBu ; 和任何前述之二聚體。

在此處，二聚體此用詞指一分子由兩個具有相同實驗式的部分所組成。例如，(Ag-(S^tBu)₃InⁱPr)₂ 是 Ag-(S^tBu)₃InⁱPr 的二聚體。

分子前趨物(MP1-AG)的製備

本發明的具體實施例提供一 MP1-AG 家族前趨分子，其可被合成自含有選自 Al、Ga、In 和 Tl 之第 13 族原子 M^B 的化合物，以及含有一單價銀(Ag)原子 M^A 的化合物。

已發現用於合成和分離本發明之分子前趨化合物的有利簡易途徑，其如下所述。

在某些方面，MP1-AG 家族分子前趨物之合成以提供具式 R¹₂M^BER² 的化合物所開始。

一含有第 13 族原子 M^B 之具式 $R^1_2M^B ER^2$ 的化合物可藉由將 $M^B R^1_3$ 與 HER^2 反應所製備，該 R^1 、 R^2 和 E 係如上定義。

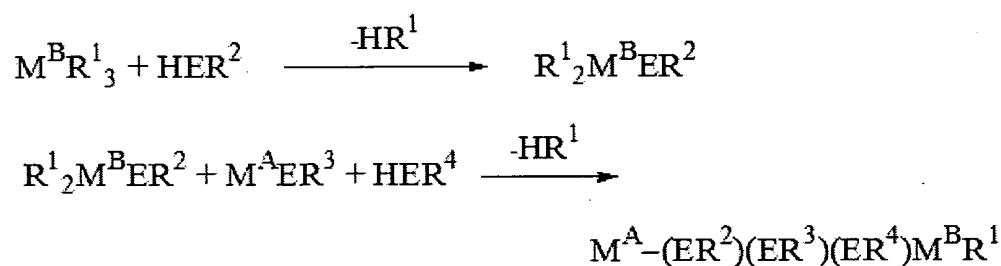
在其他變化例中，一含有第 13 族原子 M^B 之具式 $R^1_2M^B ER^2$ 的化合物可藉由將 $R^1_2M^B X$ 與 $M^C ER^2$ 反應所製備，該 R^1 、 R^2 和 E 係如上定義， X 係鹵素，且 M^C 係一鹼金屬。

在另外的變化例中，一含有第 13 族原子 M^B 之具式 $R^1_2M^B ER^2$ 的化合物可藉由將 $R^1_2M^B X$ 與 $R^2 ESi(CH_3)_3$ 反應所製備，該 R^1 、 R^2 和 E 係如上定義， X 係鹵素。

為製備 MP1-AG 家族分子前趨物，化合物 $R^1_2M^B ER^2$ 可與一含有單價銀原子 M^A 之化合物反應。

某些具體實施例中，化合物 $R^1_2M^B ER^2$ 可在 1 當量 HER^4 存在下與含硫族化合物 $M^A(ER^3)$ 接觸，該 M^A 、 M^B 、 E 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係如上定義。如反應圖解 5a 所示， $M^B R^1_3$ 可與 HER^2 反應，以形成 $R^1_2M^B ER^2$ 。產物 $R^1_2M^B ER^2$ 可在 1 當量 HER^4 存在下與一化合物 $M^A(ER^3)$ 接觸，以形成一具有式 $M^A-(ER^2)(ER^3)(ER^4)M^B R^1$ 的分子前趨化合物。

反應圖解 5a



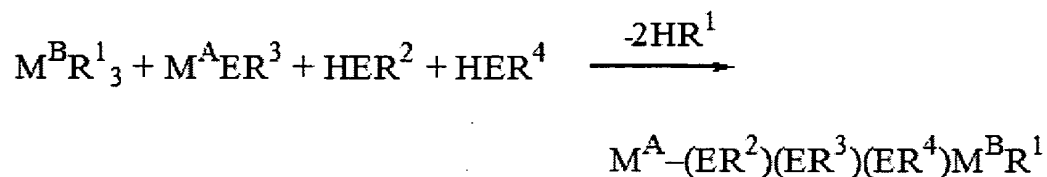
在反應圖解 5a 中， E 於每次出現可為 S 、 Se 或 Te 。

在某些變化例中，起始化合物 $M^B R^1_3$ 可被穩定作為加合

物，例如，作為二乙基醚加合物，且該二乙基醚可被移除。

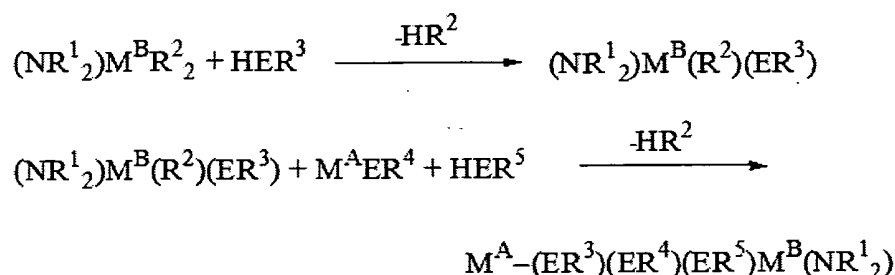
另擇地，在某些具體實施例中， $M^B R_3^1$ 可在2當量 HER^2 存在下與化合物 $M^A(ER^3)$ 反應，以形成具有式 $M^A-(ER^2)_2(ER^3)M^B R^1$ 的分子前趨化合物。如反應圖解5b所示， $M^B R_3^1$ 可與化合物 $M^A(ER^3)$ 、 HER^2 、和 HER^4 反應，以形成具有式 $M^A-(ER^2)(ER^3)(ER^4)M^B R^1$ 的分子前趨化合物。

反應圖解5b



另一方面，化合物 $(NR^1_2)M^B(R^2)(ER^3)$ 可在1當量 HER^5 存在下與含硫族化合物 $M^A(ER^4)$ 接觸，該 M^A 、 M^B 、 E 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係如上定義， R^5 係同 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 之定義，且 NR^1_2 係醯胺基。如反應圖解5c所示， $(NR^1_2)M^B R^2_2$ 可與 HER^3 反應，以形成 $(NR^1_2)M^B(R^2)(ER^3)$ 。產物 $(NR^1_2)M^B(R^2)(ER^3)$ 可在1當量 HER^5 存在下與一化合物 $M^A(ER^4)$ 接觸，以形成一具有式 $M^A-(ER^3)(ER^4)(ER^5)M^B(NR^1_2)$ 的分子前趨化合物。

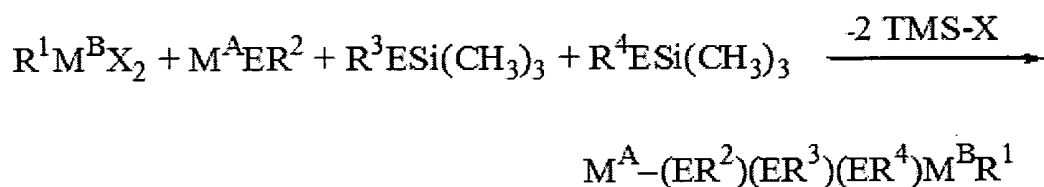
反應圖解 5c



在反應圖解 5c 中，配體 (NR^1_2) 對應至反應圖解 5a 中之 R^1 。

另外的變化例中，化合物 $\text{R}^1_2\text{M}^{\text{B}}\text{X}_2$ 可在 1 當量 $\text{R}^3\text{ESi}(\text{CH}_3)_3$ 與 1 當量 $\text{R}^4\text{ESi}(\text{CH}_3)_3$ 存在下與含硫族化合物 $\text{M}^{\text{A}}(\text{ER}^2)$ 接觸，該 M^{A} 、 M^{B} 、 E 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 係如上定義。如反應圖解 5d 所示， $\text{R}^1_2\text{M}^{\text{B}}\text{X}_2$ 可與 $\text{M}^{\text{A}}(\text{ER}^2)$ 、 $\text{R}^3\text{ESi}(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{R}^4\text{ESi}(\text{CH}_3)_3$ 反應，以形成一具有式 $\text{M}^{\text{A}}-(\text{ER}^2)(\text{ER}^3)(\text{ER}^4)\text{M}^{\text{B}}\text{R}^1$ 的分子前趨化合物。

反應圖解 5d



可利用已知的技術在受控制之鈍氣環境（如乾氮氣）下及使用乾燥箱及希丁克生產線系統(Schlenk line system)

的厭氧條件下，進行試劑的反應與操作。

某些實例中，MP1-Ag 家族分子前趨物可藉由下列程序合成。在鈍氣厭氧環境的手套箱內，將 $R^1_2M^B(ER^2)$ 和等莫耳量的 $M^A(ER^2)$ 充填入希丁克管內。可經由希丁克生產線上之套管添加乾燥溶劑至該混合物中。該混合物可選擇性地被加熱，以溶解或分散該等組成分。可藉由使用針筒過濾器與在 N_2 下密封的希丁克管，添加等莫耳量的 HER^2 。該混合物可被加熱，可選擇性地以從約 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 至約 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的溫度加熱約 12 小時。接著可冷卻該溶液，可選擇性地以從約 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 至約 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的溫度冷卻數個小時。可分離出一固體或結晶產物。

除此之外，在某些具體實施例中，某些起始化合物被製備出，以合成本發明之分子前趨分子。該等起始化合物包括某些具有式 M^AER 和 $R^1_2M^BER^2$ 之一的化合物，該係 M^B 係 Ga 或 In，E 係 S 或 Se，以及 R^1 和 R^2 係烷基。所製備之起始化合物之實例包括 $AgSe^tBu$ 、 ${}^nBu_2In(Se^tBu)$ 、 ${}^tBu_2Ga(Se^tBu)$ 、和 ${}^iPr_2In(Se^tBu)$ 。

另一實例中， tBuSeH (5.8 mmol) 和 Et_3N (1.1 mL) 在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 被緩慢加入 $AgNO_3$ (1.0 g, 5.8 mmol) 之 CH_3CN (20 mL) 溶液中。快速形成一具淡黃色沉澱的無色溶液。可加熱反應混合物至 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 並攪拌 12 小時。在動力真空下移除多餘的 tBuSeH ，並獲得灰色固體。以 CH_3CN (2 x 100 mL) 清洗該固體，以提供灰色固體 $AgSe^tBu$ (1.23 g, 87%)。

配體

此處配體一詞指可給與結合或配位之電子密度的任何原子或化學基團。

一配體可為單牙、雙牙或多牙。

此處的配體一詞包括路易士鹼(Lewis base)配體。

此處有機配體一詞指具有從 1 至 22 個碳原子以及選擇性地含有可經由一碳原子結合至另一原子或分子之氧、氮、硫或其他原子並且由碳和氫原子構成的有機化學基。一有機配體可為分支或未分支，經取代或未經取代。

此處無機配體一詞指可經由一非碳原子結合至另一原子或分子的無機化學基。

配體的實例包括鹵素、水、醇、醚、羥、醯胺、羧酸鹽、硫族鹽(chalcogenylates)、硫羧酸鹽、硒羧酸鹽、碲羧酸鹽、碳酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽、硫酸鹽、過氯酸鹽、草酸鹽，以及胺。

此處硫族鹽一詞指具有式 RCE_2^- 的硫羧酸鹽、硒羧酸鹽和碲羧酸鹽，該 E 係 S、Se 或 Te。

此處硫族胺基甲酸鹽一詞指具有式 $R^1R^2NCE_2^-$ 的硫胺基甲酸鹽、硒胺基甲酸鹽和碲胺基甲酸鹽，該 E 係 S、Se 或 Te，以及 R^1 和 R^2 係相同或不同的氫、烷基、芳基或一有機配體。

配體的實例包括 F^- 、 Cl^- 、 H_2O 、 ROH 、 R_2O 、 OH^- 、 RO^- 、 NR_2^- 、 RCO_2^- 、 RCE_2^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 NH_3 、 NR_3 、 R_2NH 和 RNH_2 ，該 R 係烷基，以及 E

係硫族元素。

配體的實例包括疊氮化物、雜芳基、硫氰酸鹽、芳基胺、芳烷基胺、亞硝酸鹽和亞硫酸鹽。

配體的實例包括 Br^- 、 N_3^- 、吡啶、 $[\text{SCN}]^-$ 、 ArNH_2 、 NO_2^- 和 SO_3^{2-} ，該 Ar 係芳基。

配體的實例包括氰化物或腈、異氰化物或異腈、烷基氰化物、烷基腈、烷基異氰化物、烷基異腈、芳基氰化物、芳基腈、芳基異氰化物和芳基異腈。

配體的實例包括氫化物、碳烯、一氧化碳、異氰酸鹽、異腈、硫醇鹽、烷基硫醇、二烷基硫醇、硫醚、硫胺基甲酸鹽、磷化物、烷基磷化物、芳基磷化物、芳烷基磷化物、砷化物(arsenines)、烷基砷化物(alkylarsenines)、芳基砷化物(arylarsenines)、芳烷基砷化物(arylalkylarsenines)、銻化物(stilbines)、烷基銻化物(alkylstilbines)、芳基銻化物(arylstilbines)和芳烷基銻化物(arylalkylstilbines)。

配體的實例包括 I^- 、 H^- 、 R^- 、 $-\text{CN}^-$ 、 $-\text{CO}$ 、 RNC 、 RSH 、 R_2S 、 RS^- 、 $-\text{SCN}^-$ 、 R_3P 、 R_3As 、 R_3Sb 、烯烴和芳基物，該 R 各為獨立的烷基、芳基或雜芳基。

配體的實例包括三辛基磷、三甲基乙烯基矽烷和六氟乙醯丙酮鹽。

配體的實例包括氧化氮、矽基、烷甲鍍烷基、芳甲鍍烷基、芳烷甲鍍烷基、烷錫烷基、芳錫烷基、芳烷錫烷基、硒氰酸鹽、硒醇鹽(selenolates)、烷基硒醇鹽(alkylselenolates)、二烷基硒醇鹽(dialkylselenolates)、硒基

醚、胺基甲酸碲、碲氰酸鹽、碲醇鹽(tellurolates)、烷基碲醇鹽(alkyltellurolates)、二烷基碲醇鹽(dialkyltellurolates)、碲基醚和胺基甲酸碲。

配體的實例包括硫族鹽、硫代硫醇鹽、碲代硫醇鹽、硫代碲醇鹽、碲代碲醇鹽、烷基硫代硫醇鹽、烷基碲代硫醇鹽、烷基硫代碲醇鹽、烷基碲代碲醇鹽、芳基硫代硫醇鹽、芳基碲代硫醇鹽、芳基硫代碲醇鹽、芳基碲代碲醇鹽、芳烷基硫代硫醇鹽、芳烷基碲代硫醇鹽、芳烷基硫代碲醇鹽和芳烷基碲代碲醇鹽。

配體的實例包括碲基醚和碲基醚。

配體的實例包括 NO 、 O^{2-} 、 $\text{NH}_n\text{R}_{3-n}$ 、 $\text{PH}_n\text{R}_{3-n}$ 、 SiR_3^- 、 GeR_3^- 、 SnR_3^- 、 SR^- 、 SeR^- 、 TeR^- 、 SSR^- 、 SeSR^- 、 SSeR^- 、 SeSeR^- 和 RCN ，該 n 係從 1 至 3，以及 R 各為獨立的烷基或芳基。

此處過渡金屬一詞指無機化學命名委員會(CNIC)所建議及公佈於 *IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 2005* 之元素週期表中第 3 至 12 族的原子。

光伏吸收層組合物

一分子前趨物可被用於製備形成半導體產品的材料。

一分子前趨物可被用於製備太陽能電池的吸收材料。

在某些方面，一或多種分子前趨物可被用於製備作為光伏層的 CIS 或 CIGS 材料。

在一些變化例中，一或多種分子前趨物可被用於製備於各種基板，包括彈性基板上之化學和物理的均勻半導體 CIS 或 CIGS 層。

該 CIS 或 CIGS 層可與各種結合材料被共同使用以製造一太陽能電池。技術中已知結合材料層的實例包括 CdS, ZnS, ZnSe 和 CdZnS。參，例如，Martin Green，太陽能電池：操作原則，技術和系統應用(1986)；Richard H. Bube，光伏材料(1998)；Antonio Luque 和 Steven Hegedus，光伏科學和工程手冊(2003)。

在某些方面，該吸收層的厚度可從約 0.001 至約 100 微米，或從約 0.001 至約 20 微米，或從約 0.01 至約 10 微米，或從約 0.05 至約 5 微米，或從約 0.1 至約 4 微米，或從約 0.1 至約 3.5 微米，或從約 0.1 至約 3 微米，或從約 0.1 至約 2.5 微米。

基板

本發明的分子前趨物可被用形成基板上之層。該基板為可自任何材料製成以及具有任何的形狀。分子前趨物的基板層可被用於形成光伏層或裝置。

其上可沉積或印刷本發明分子前趨物之基板的實例包括半導體、摻雜半導體、矽、砷化鎵、絕緣體、玻璃、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋅、氮化矽，及其組合。

一基板可被塗佈以鉬或含鉬化合物。

一些具體實施例中，一基板可被含鉬化合物，或一或多種含鉬和硒的化合物預處理。

其上可沉積或印刷本發明分子前趨物之基板的實例包括金屬、金屬箔、鉬、鋁、鈹、鎳、鈾、鉻、鈷、銅、鎳、金、鉛、錳、鎳、鈮、鉑、銻、銻、銀、不銹鋼、鋼、鐵、

鋇、錫、鎢、鋅、銦、金屬合金、金屬矽化物、金屬碳化物，及其組合。

其上可沉積或印刷本發明分子前趨物之基板的實例包括聚合物、塑料、導電聚合物、共聚物、聚摻合物、聚對苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚酯、聚酯薄膜、聚酯樹脂 (mylars)、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚醚酮、聚醯亞胺、聚氯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物、矽氧樹脂、環氧樹脂，及其組合。

其上可沉積或印刷本發明分子前趨物之基板的實例包括紙和塗佈紙。

本發明的基板可為任何的形狀。其上可沉積本發明前趨物之基板的實例包括例如管狀、圓柱狀、滾筒狀、棒狀、針狀、軸狀、板狀、葉狀、瓣翼狀或球體的成型基板。

一基板於沉積、塗佈或印刷本發明的分子前趨物層之前可藉由助黏層被層疊。

助黏層的實例包括玻璃層、金屬層、含鈦層、含鎢層、含鉭層、氮化鎢、氮化鉭、氮化鈦、氮化鈦矽酸鹽、氮化鉭矽酸鹽、含鉻層、含釩層、氮化物層、氧化物層、碳化物層，及其組合。

助黏層的實例包括有機助黏劑例如有機官能基矽烷偶合劑、矽烷、六甲基二矽氮烷、乙二醇醚醋酸酯、乙二醇雙巰基醋酸酯、丙烯酸酯、丙烯酸、硫醇 (mercaptans)、硫醇 (thiols)、硒醇、碲醇、羧酸、有機磷酸、三唑，及其組合。

基板於沉積或印刷本發明的分子前趨物層之前可藉由一阻隔層被層疊。

阻隔層的實例包括玻璃層、金屬層、含鈦層、含鎢層、含鉬層、氮化鎢、氮化鉬、氮化鈦、氮化鈦矽酸鹽、氮化鉬矽酸鹽，及其組合。

一基板可具有任何的厚度，以及其厚度可從約 20 微米至約 20,000 微米或更厚。

墨液組合物

本發明的具體實施例進一步提供含有一或多種分子前趨化合物的墨液組合物。本發明的分子前趨物藉由將墨液塗佈於一基板上可被用於製備光伏材料。

本發明的墨液由於可由分子前趨物之混合物所構成，因此可準確地控制墨液內某些原子的化學計量比。

可藉由技術中任何已知的方法製備本發明的墨液。

一些具體實施例中，藉由混合分子前趨物與一或多種載劑可製造一墨液。該墨液可為有機載劑內分子前趨物的懸浮液。在一些變化例中，該墨液係有機載劑內分子前趨物的溶液。該載劑可為一種有機液體，或一具有液狀組成分之有機溶劑。

一墨液的製造可藉由提供一或多種分子前趨化合物及以一或多種載劑增溶、溶解、溶合或分散該化合物。分散於載劑內的該化合物可為奈米晶、奈米粒子、微粒、非晶形，或溶解分子。

本發明墨液內的分子前趨物濃度可從約 0.001% 至約

99%(w/w)，或從約 0.001%至約 90%，或從約 0.1%至約 90%。

在用於沉積、塗佈或印刷的溫度和條件下一分子前趨物可為液體。

本發明的一些變化例中，部分溶於或不溶於特定載劑內的分子前趨物可藉由高速剪切混合被分散於載劑內。

此處分散一詞包括增溶、溶解、溶合作用。

用於本發明墨液的載劑可為一有機液體或溶劑。用於本發明墨液之載劑的實例包括含有水性組分的一或多種有機溶劑。

本發明的具體實施例進一步提供於製備墨液的一或多種載劑內能增強溶解度的分子前趨化合物。藉由改變連接至該分子的一或多個配體之性質和分子大小以及重量可選擇分子前趨化合物的溶解度。

可藉由技術中已知的方法，以及此處揭示的方法製備本發明的墨液組合物。

用於本發明墨液之載劑的實例包括水、醇類、甲醇、乙醇、異丙醇、硫醇、丁醇、丁二醇、甘油、烷氧基醇、甘醇、1-甲氧基-2-丙醇、丙酮、乙二醇、丙二醇、月桂酸丙二醇酯、乙二醇醚、二乙二醇、三乙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚、1,2-己二醇、醚類、二乙醚、脂族烴、芳族烴、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、癸烷、環己烷、對二甲苯、苯、甲苯、二甲苯、四氫呋喃、矽氧烷、環矽氧烷、矽油、鹵化烴、二溴甲烷、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、氯仿、氯甲烷、乙腈、酯、醋酸鹽、醋酸乙酯、

醋酸丁酯、丙烯酸酯、異茨基丙烯酸酯、1,6-二丙烯酸己二醇酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、酮類、丙酮、甲基乙基酮、環己酮、丁卡必醇、環戊酮、環己酮、內醯胺、N-甲基吡咯啉酮、N-(2-羥乙基)吡咯啉酮、環縮醛、環縮酮、甲醛、醯胺、二甲基甲醯胺、乳酸甲酯、油類、天然油、萜烯，及其混合物。

本發明之墨液進一步含有的成分包括例如表面活性劑、分散劑、乳化劑、消泡劑、乾燥劑、充填劑、樹脂結合劑、增稠劑、黏度調節劑、抗氧化劑、助流劑、增塑劑、導電劑、促結晶劑、增容劑、薄膜調節劑、助黏劑和染料。這些成分被用於本發明之墨液內的含量分別為從約 0.001% 至約 10% 或更高的墨液組合物。

表面活性劑的實例包括矽氧烷、聚烯化氧矽氧烷 (polyalkyleneoxide siloxanes)、聚烯化氧聚二甲基矽氧烷 (polyalkyleneoxide polydimethylsiloxanes)、聚酯聚二甲基矽氧烷、乙氧基壬基酚、壬基苯氧基聚乙氧基乙醇、氟碳酯、氟代脂族聚合酯、氟化酯、烷基苯氧基烯化氧 (alkylphenoxy alkyleneoxides)、十六烷基三甲基氯化銨、羧甲基直鏈澱粉、乙氧乙炔乙二醇、甜菜鹼、N-正十二基-N,N-二甲基甜菜鹼、二烷基磺基琥珀酸鹽、烷基萘磺酸鹽、脂肪酸鹽、聚氧乙烷基醚、聚氧乙烷芳基醚、聚氧乙烷-聚氧丙烷嵌段共聚物、烷胺鹽、季銨鹽，及其混合物。

表面活性劑的實例包括陰離子、陽離子、兩性，及非離子表面活性劑。表面活性劑的實例包括 SURFYNOL、

DYNOL、ZONYL、FLUORAD 和 SILWET 表面活性劑。

被用於本發明之墨液內的表面活性劑含量為從約 0.001% 至約 2% 的墨液組合物。

分散劑的實例包括聚合物分散劑、表面活性劑、親水-疏水嵌段共聚物、丙烯酸嵌段共聚物、丙烯酸鹽嵌段共聚物、接枝聚合物，及其混合物。

乳化劑的實例包括脂肪酸衍生物、乙烯硬脂醯胺、氧化聚乙烯蠟、礦物油、聚氧乙烯烷基苯酚醚、聚氧乙二醇醚嵌段共聚物、聚氧乙烯去水山梨醇脂肪酸酯、去水山梨醇、烷基矽氧烷聚醚聚合物、聚氧乙烯單硬脂酸酯、聚氧乙烯單月桂酸酯、聚氧乙烯單油酸酯，及其混合物。

消泡劑的實例包括聚矽氧烷、二甲基聚矽氧烷、二甲基矽氧烷、矽氧樹脂、聚醚、辛醇、有機酯、氧化乙烯氧化丙烯共聚物，及其混合物。

乾燥劑的實例包括芳族磺酸、芳族羧酸、酞酸、羥基異酞酸、N-酞醯甘胺酸、2-吡咯啉酮-5-羧酸，及其混合物。

充填劑的實例包括金屬充填劑、銀粉、片狀銀粉、塗佈金屬玻璃球、石墨粉、碳黑、導電金屬氧化物、乙烯-乙酸乙烯酯聚合物，及其混合物。

樹脂結合劑的實例包括丙烯酸樹脂、醇酸樹脂、乙烯樹脂、聚乙烯吡咯啉酮、酚醛樹脂、酮樹脂、醛樹脂、聚乙烯醇縮丁醛樹脂、醯胺樹脂、胺基樹脂、丙烯腈樹脂、纖維素樹脂、硝基纖維素樹脂、橡膠、脂肪酸、環氧樹脂、乙烯丙烯酸共聚物、含氟聚合物、凝膠、甘醇、碳氫化物、

馬來酸樹脂、脲樹脂、天然橡膠、天然膠、酚醛樹脂、甲酚、聚醯胺、聚丁二烯、聚酯、聚烯烴、聚胺基甲酸酯、異氰酸酯、多元醇、熱塑性塑料、矽酸鹽、矽氧樹脂、聚苯乙烯，及其混合物。

增稠劑和黏度調節劑的實例包括導電聚合物、纖維素、胺基甲酸酯、聚胺基甲酸酯、苯乙烯-馬來酸酐共聚物、聚丙烯酸酯、多羧酸、羧甲基纖維素、羥乙基纖維素、甲基纖維素、甲基羥乙基纖維素、甲基羥丙基纖維素、矽石、膠凝劑、鋁酸鹽、鈦酸鹽、樹脂、黏土、石蠟、多醣、澱粉，及其混合物。

抗氧化劑的實例包括酚樹脂、亞磷酸鹽、亞磷酸鹽、硫代酸酯、硬脂酸、抗壞血酸、兒茶酸、膽鹼，及其混合物。

助流劑的實例包括石蠟、纖維素、丁酸酯、表面活性劑、聚丙烯酸酯和矽氧樹脂。

增塑劑的實例包括酞酸烷基苄酯、酞酸丁基苄酯、酞酸二辛酯、酞酸二乙酯、酞酸二甲酯、雙-2-乙基己基-己二酸酯、酞酸二異丁酯、己二酸二異丁酯、酞酸二環己酯、三苯甲酸甘油酯、蔗糖苯甲酸酯、聚丙二醇二苯甲酸酯、新戊二醇二苯甲酸酯、異酞酸二甲酯、酞酸二丁酯、癸二酸二丁酯、三正己基偏苯三甲酸酯，及其混合物。

導電劑的實例包括鋰鹽、三氟甲磺酸鋰、硝酸鋰、二甲胺鹽酸鹽、二乙胺鹽酸鹽、鹽酸羥胺，及其混合物。

促結晶劑的實例包括鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、鈉硫族

本發明之墨液的黏度可從約 20 至約 1×10^6 cP，或從約 200 至約 200,000 cP，或從約 200 至約 100,000 cP，或從約 200 至約 40,000 cP，或從約 200 至約 20,000 cP。

本發明之墨液的黏度可為約 1 cP，或約 2 cP，或約 5 cP，或約 20 cP，或約 100 cP，或約 500 cP，或約 1,000 cP，或約 5,000 cP，或約 10,000 cP，或約 20,000 cP，或約 30,000 cP，或約 40,000 cP。

可由一或多個分子前趨化合物及一或多個載體組成一墨液。該墨液可為該等化合物在一有機載體內之懸浮液或溶液。墨液可進一步含有附加的含銦化合物，如 $\text{In}(\text{SeR})_3$ ，該 R 係烷基或芳基。墨液可進一步含有附加的含銦化合物，如 $\text{In}(\text{SeR})_3$ ，以及附加的含鎵化合物，如 $\text{Ga}(\text{SeR})_3$ ，該 R 係烷基或芳基。例如，墨液可進一步含有 $\text{In}(\text{Se}^n\text{Bu})_3$ 和 $\text{Ga}(\text{Se}^n\text{Bu})_3$ 。

一些具體實施例中，一墨液含有一或多種選自表面活性劑、分散劑、乳化劑、消泡劑、乾燥劑、充填劑、樹脂結合劑、增稠劑、黏度調節劑、抗氧化劑、助流劑、增塑劑、導電劑、促結晶劑、增容劑、薄膜調節劑、助黏劑和染料之群組的成分。在某些變化例中，墨液含有一或多種選自硫化鎘、硒化鎘、碲化鎘、硫化鋅、硒化鋅、碲化鋅、硫化銅、硒化銅、碲化銅之群組的化合物。在某些方面，一墨液含有金屬、導電金屬，或氧化物的粒子。

墨液的製備可藉由分散本發明的一或多種分子前趨化合物於一或多種載劑內以形成分散液或溶液。

分子前趨物墨液組合物的製備可藉由分散一或多種分子前趨物於溶劑內，以及加熱該溶劑以溶解或分散該分子前趨物。該分子前趨物於溶液或分散液內的濃度可從約 0.001% 至約 99% (w/w)，或從約 0.001% 至約 90%，或從約 0.1% 至約 90%，或從約 0.1% 至約 50%，或從約 0.1% 至約 70%，或從約 0.1% 至約 30%，或從約 0.1% 至約 20%，或從約 0.1% 至約 10%。可加入第 13 族化合物或硫族化合物之來源至該溶液或懸浮液中。例如，墨液可含有 $\text{In}(\text{ER})_3$ 和 $\text{Ga}(\text{ER})_3$ 之一者或二者，該 R 係相同或不同之烷基或芳基，總量為，相對於在分子前趨物中銅之量，銦加鎵共 0.1 原子當量。可在該溶液或懸浮液中加入如聚乙烯吡咯啉酮之結合劑，以及如甲基纖維素之增稠劑。

於基板上加工形成分子前趨物薄膜

本發明的分子前趨物可藉由沉積於基板上之層被用於製造光伏材料，該層含有一或多種的分子前趨物。該沉積層可為膜或薄膜。基板係如上所述。

此處“使沉積”、“沉積於”和“沉積”一詞指將化合物或組合物放置包括噴灑、塗佈和印刷於表面或基板上的任何方法。

此處“薄膜”一詞指於一基板上具有厚度小於約 300 微米的原子或分子層，或組合物層。

由於該層可由分子前趨物之混合物所構成，因此本發明的沉積層可準確地控制層內某些原子的化學計量比。

利用技術中已知和此處揭示的方法可將本發明的分子

前趨物以及含分子前趨物的組合物沉積於一基板上。

沉積分子前趨物於一表面或基板上之方法的實例包括一切形式的噴灑、塗佈和印刷。

以高產量輥軋法藉由沉積一或多種本發明的分子前趨物於彈性基板上可製備太陽能電池的沉積層。藉由噴灑或塗佈含一或多種分子前趨物之組合物，或藉由含一或多種本發明分子前趨物之墨液的印刷可完成高產量輥軋法的分子前趨物沉積。

沉積分子前趨物於一表面或基板上之方法的實例包括噴灑、噴灑塗佈、噴霧沉積、噴霧熱解，及其組合。

印刷本發明墨液的方法包括網版印刷、噴墨印刷、氣流噴射印刷、油墨印刷、噴射印刷、沖壓/移動印刷、轉印印刷、移動印刷、快乾印刷、凹版印刷、接觸式印刷、反轉印刷、熱敏印刷、平版印刷、電子照像印刷，及其組合。

沉積分子前趨物於一表面或基板上之方法的實例包括電解沉積、電鍍、無電式電鍍、水浴沉積、塗佈、浸塗、濕式塗佈、旋塗、刮刀塗佈、輥塗、棒式塗佈、狹縫模具塗佈、繞線棒塗佈、噴嘴直接塗佈、毛細管塗佈、液相沉積、逐層沉積、旋澆鑄、溶液澆鑄、化學汽相沉積、氣溶膠化學氣相沉積、金屬有機化學氣相沉積、有機金屬化學氣相沉積、電漿強化化學氣相沉積，及其組合。

沉積分子前趨物於一表面或基板上之方法的實例包括原子層沉積、電漿強化原子層沉積、真空室沉積、濺鍍、射頻濺鍍、直流濺鍍、磁控濺鍍、蒸鍍、電子束蒸鍍、雷

射蒸鍍、氣源分子束磊晶、氣相磊晶、液相磊晶，及其組合。

一些具體實施例中，可將第一分子前趨物沉積於一基板，然後再將第二分子前趨物沉積於該基板。某些具體實施例中，可將數種不同分子前趨物分別於基板上沉積成層。

在某些變化例中，不論係藉由噴灑、塗佈、印刷或其他的方法可同時或連續將不同分子前趨物沉積於基板上。該不同分子前趨物可於沉積步驟之前、期間或之後被接觸或混合。該分子前趨物可於輸送該分子前趨物至基板表面的步驟之前、期間或之後被接觸。

可在控制或鈍氣環境內完成該分子前趨物包括噴灑、塗佈和印刷的沉積，例如於乾燥氮氣和其他鈍氣環境以及真空環境內。

可在各種溫度之下完成該分子前趨物之沉積、噴灑、塗佈或印刷的製程，包括從約 -20°C 至約 650°C ，或從約 -20°C 至約 600°C ，或從約 -20°C 至約 400°C ，或從約 20°C 至約 360°C ，或從約 20°C 至約 300°C ，或從約 20°C 至約 250°C 。

可在各種溫度之下進行將分子前趨化合物轉化成材料或半導體之太陽能電池製造步驟的製程，包括從約 100°C 至約 650°C ，或從約 150°C 至約 650°C ，或從約 250°C 至約 650°C ，或從約 300°C 至約 650°C ，或從約 400°C 至約 650°C 。

在某些方面，可在經加熱的基板上將分子前趨物沉積於該基板上。這些變化例中，基板上可被沉積或形成一薄膜。

一些具體實施例中，在轉化前趨物至一材料的步驟中可同時進行退火的步驟。通常，可於沉積前趨物的任何步驟之前、期間或之後完成加熱前趨物的步驟。

在一些變化例中，可於加熱步驟之後冷卻基板。某些具體實施例中，可於沉積前趨物的步驟之前、期間或之後冷卻基板。一基板可被冷卻而使基板回復至較低溫度或至室溫，或沉積設備的操作溫度。可運用各種冷卻劑或冷卻方法以冷卻基板。

利用技術上習知的各種設備和裝置，以及此處所述的裝置可沉積分子前趨物於一基板上。

在一些變化例中，可利用具有可調節噴嘴口徑的噴嘴進行分子前趨物的沉積以產生均勻噴霧組合物和分佈。

本發明的具體實施例進一步提供沉積成層之基板的物件，該層含有一或多種的分子前趨物。該物件可為具有沉積、噴灑、塗佈或印刷於基板上之膜或薄膜層的基板。在某些變化例中，一物件具有印刷有分子前趨物墨液的基板，該墨液被印製成於基板上的圖案。

光伏裝置

本發明的分子前趨物可被用於製造具有高效能的光伏材料和太陽能電池。

如圖 6 所示，本發明的具體實施例進一步提供光伏裝置和能量轉換系統。合成分子前趨化合物之後，該化合物可被噴灑、沉積或印刷於基板上以及形成吸收材料和半導體層。吸收材料可作為光電裝置和能量轉換系統的底層。

一些具體實施例中，該太陽能電池係一種具有沉積或印刷於基板上之 CIS 或 CIGS 吸收層的薄層太陽能電池。

一些具體實施例中，本發明的太陽能電池係一種由 CIS 或 CIGS 電池製成的異質接面裝置。該 CIS 或 CIGS 層可被用作為與例如硫化鎘、硒化鎘、碲化鎘、硫化鋅、硒化鋅或碲化鋅之層的結合材料。該吸收層可鄰接 MgS、MgSe、MgTe、HgS、HgSe、HgTe、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb，或其組合之層。

在某些變化例中，本發明的太陽能電池係一種以一或多種堆疊太陽能電池製成的多接面裝置。

如圖 7 所示，本發明的太陽能電池裝置具有一基板 10，一電極層 20，一吸收層 30，一透光層 40，以及一透光導電層(TCO)50。該基板 10 可為金屬、塑膠、玻璃或陶瓷。該電極層 20 可為一含鉬層。該吸收層 30 可為 CIS 或 CIGS 層。該透光層 40 可為一硫化鎘層。該透光導電層 50 可為一氧化銻錫層或一摻雜氧化鋅層。

本發明的一太陽能電池裝置具有一基板、一電極層、一吸收層、一透光層(window layer)、一助黏層、一結合材料層、一透明層、一透明電極層、一透光導電氧化層、一透光導電聚合物層、一摻雜導電聚合物層、一包覆層、一抗反射層、一保護層，或一保護聚合物層。在某些變化例中，一吸收層包括複數個吸收層。

在某些方面，使用本發明分子前趨化合物和組合物的

製程可有利地避開附加硫化或硒化步驟以製造太陽能電池。

在某些變化例中，一太陽能電池裝置可具有一含鉬層，或一含鉬界面層。

保護聚合物的實例包括矽氧橡膠、丁醯塑膠、乙烯醋酸乙烯酯，及其組合。

基板可被製成以成卷處理的彈性基板。該電極層可為一薄箔。

藉由沉積或印刷含奈米粒子的組合物於一基板上可製成本發明的吸收層，該奈米粒子係由本發明的分子前趨化合物所製成。一些方法中，奈米粒子可以分子前趨化合物製備並且被沉積於基板上。其後可藉由熱或能量轉換該沉積奈米粒子。

金屬的來源

銅的來源包括金屬銅、Cu(I)、Cu(II)、鹵化銅、氯化銅、醋酸銅、烷氧化銅、烷基銅、二酮酸銅、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸銅、2,4-戊二酮酸銅、六氟乙醯基丙酮銅、乙醯丙酮銅、二甲胺基乙氧化銅、酮酯銅，及其混合物。

銻的來源包括金屬銻、三烷基銻、三(二甲胺)銻、鹵化銻、氯化銻、氯化二甲銻、三甲基銻、乙醯丙銅銻、六氟戊二酮酸銻、甲氧基乙氧化銻、甲基三甲乙醯基醋酸銻、三氟戊二酮酸銻，及其混合物。

鎘的來源包括金屬鎘、三烷基鎘、三(二烷胺)鎘、鹵化鎘、氟化鎘、氯化鎘、碘化鎘、氯化二乙鎘、醋酸鎘、2,4-

戊二酮酸鎂、乙氧化鎂、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸鎂、三(二甲胺)鎂，及其混合物。

鎂和銻的一些來源已述於國際專利公開案號 WO2008 057119 中。

本發明的各種方法中，一組合物或材料可選擇性地進行硫化或硒化的步驟。

利用純化或稀釋於氫或氮氣內的 H_2S 或 H_2Se 可分別進行以 H_2S 的硫化或以 H_2Se 的硒化。亦可利用 Se 蒸氣或其硒元素來源進行硒化。

硫化或硒化步驟的溫度可從約 $200^\circ C$ 至約 $600^\circ C$ ，或低於 $200^\circ C$ 的溫度。可同時或依序進行一或多次的硫化和硒化步驟。

硫化劑的實例包括硫化氫、以氫稀釋之硫化氫、硫元素、硫磺粉、二硫化碳、烷基多硫化物、二甲基硫、二甲基二硫，及其混合物。

亦可利用與另一種金屬如銅、銻或鎂的共沉積進行硫化或硒化步驟。

化學定義

此處(A,B)一詞當用於化合物或原子時代表化學式中的 A 或 B，或其組合。例如，(S,Se)代表硫或硒或其組合的原子。

該第 16 族的原子 S、Se 和 Te 被稱為硫族元素。

此處”硫族元素化物”指含有一或多個連接至一或多個金屬原子之硫族原子的化合物。

此處”烷基”一詞指飽和脂族基的烷烴基，其可為含有從 1 至 22 個碳原子的分支或未分支、飽和或不飽和脂族基。此定義適用於其他基的烷基部分，舉例而言例如環烷基、烷氧基、烷醯基、芳烷基，及下列定義的其他基。此處”環烷基”一詞指含有從 3 至 12 個碳原子的飽和、經取代或未經取代環狀烷基環。此處”C(1-5)烷基”一詞包括 C(1)烷基、C(2)烷基、C(3)烷基、C(4)烷基和 C(5)烷基。同樣，”C(3-22)烷基”一詞包括 C(1)烷基、C(2)烷基、C(3)烷基、C(4)烷基、C(5)烷基、C(6)烷基、C(7)烷基、C(8)烷基、C(9)烷基、C(10)烷基、C(11)烷基、C(12)烷基、C(13)烷基、C(14)烷基、C(15)烷基、C(16)烷基、C(17)烷基、C(18)烷基、C(19)烷基、C(20)烷基、C(21)烷基和 C(22)烷基。

此處”烯基”一詞指具有 2 至 22 個碳原子及至少一個碳-碳雙鍵的不飽和、分支或未分支、經取代或未經取代烷基或環烷基。此處”炔基”一詞指具有 2 至 22 個碳原子及至少一個碳-碳三鍵的不飽和、分支或未分支、經取代或未經取代烷基或環烷基。

此處”烷氧基”一詞指共價鍵結至一氧原子的烷基、環烷基、烯基或炔基。此處”烷醯基”一詞指 $-C(=O)-$ 烷基，其或可被稱為”醯基”。此處”烷醯氧基”一詞指 $-O-C(=O)-$ 烷基。此處”烷胺基”一詞指 $-NRR'$ 基，該 R 和 R' 分別為氫或烷基，以及至少一 R 和 R' 為烷基。烷胺基包括例如哌啶基，其中 R 和 R' 形成一環狀。名詞”烷胺烷基”指 $-$ 烷基 $-NRR'$ 。

此處”芳基”一詞指各環中具有從 4 至 12 個原子的安定

單環、雙環、多環碳環系統，其中至少一環為芳香族。芳基的一些實例包括苯基、萘基、四氫萘基、二氫茛基和聯苯基。當一芳基取代基為雙環及一環為非芳族時，已知其被連接至芳族環。一芳基可被取代或未被取代。

此處“雜芳基”一詞指各環中具有從 4 至 12 個原子的任何安定單環、雙環或多環碳環系統，其中至少一環為芳香族並且含有從 1 至 4 個選自氧、氮和硫的雜原子。磷和硒可為一雜原子。雜芳基的一些實例包括吡啶基、喹啉基、吡唑基、吲哚基、苯并三唑基、呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、喹啉基、異喹啉基、嘔唑基、異嘔唑基、吡嗪基、嗒嗪基、吡啶基、嘧啶基、吡咯基和四氫喹啉基。一雜芳基包括含氮雜芳基的 N-氧化衍生物。

此處“雜環”或“雜環基”一詞指從 5 至 22 個原子的芳族或非芳族環狀系統，其中從 1 至 4 個環原子係選自氧、氮和硫的雜原子。磷和硒可為一雜原子。因此，一雜環可為一雜芳基或二氫或四氫雜芳基。

此處“芳醯基”一詞指衍自一芳族羧酸的芳基，例如經取代苯甲酸。此處“芳烷基”一詞指鍵結至一烷基的芳基，例如苯甲基。

此處“羧基”一詞代表式 $-C(=O)OH$ 或 $-C(=O)O^-$ 之基。此處“羰基”和“醯基”一詞指氧原子以雙鍵連接至一碳原子 $>C=O$ 的基。此處“羥基”一詞指 $-OH$ 或 $-O^-$ 。此處“腈”或“氰基”一詞指 $-CN$ 。“鹵素”或“鹵代”一詞指氟 ($-F$)、氯 ($-Cl$)、溴 ($-Br$) 和碘 ($-I$)。

此處“經取代”一詞指具有一或多個相同或不同之取代或取代基以及包括氫取代基的原子。因此，此處烷基、環烷基、烯基、炔基、烷氧基、鍊烷醯基(alkanoyl)、鍊烷醯氧基(alkanoyloxy)、烷胺基、烷胺烷基、芳基、雜芳基、雜環、芳醯基和芳烷基指含有經取代變異之基。經取代變異包括直鏈、支鏈和環變異，以及具有取代一或多個連接該基團任何碳原子之氫的一或多個取代基之基。可被連接至該基團之碳原子的取代基包括烷基、環烷基、烯基、炔基、烷氧基、鍊烷醯基、鍊烷醯氧基、烷胺基、烷胺烷基、芳基、雜芳基、雜環、芳醯基、芳烷基、醯基、煙基、氰基、鹵素、鹵烷基、胺基、胺醯基、烷胺醯基、醯氧基、芳氧基、芳氧烷基、巰基、硝基、胺甲醯基、胺羰基和雜環。例如，乙基一詞包括但不限於 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CHFCH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CHFCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CHFCHF}_2$ 、 $-\text{CHFCF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ ，以及上述的其他變異型。通常，一取代基本身可進一步被任何原子或原子基團所取代。

經取代烷基之取代基的一些實例包括鹵素、羥基、羰基、羧基、酯、醛、羧酸鹽、甲醯基、酮、硫羰基、硫酯、硫乙酸鹽、硫甲酸鹽、硒羰基、硒酯、硒乙酸鹽、硒甲酸鹽、烷氧基、磷氧基、磷酸鹽、次磷酸鹽、胺基、醯胺基、脒、亞胺基、氰基、硝基、疊氮基、胺基甲酸基(carbamato)、硫醇基、烷硫基、硫酸鹽、磺酸鹽、胺磺醯基(sulfamoyl)、磺醯胺基、磺醯基、矽基、雜環基、芳基、芳烷基、芳族

和雜芳基。

將瞭解”取代”或”被取代以”指根據經取代原子和取代基之允許價數的此類取代作用。此處”經取代”一詞包括全部容許的取代基。

一般而言，一化合物可含有一或多個不對稱中心。含有一或多個不對稱中心的化合物包括被稱為”異構物”、”立體異構物”、”非鏡像異構物”、”鏡像異構物”、”光學異構物”，或”外消旋混合物”者。現行立體化學命名協定例如 Cahn, Ingold 和 Prelog 的立體異構物命名規則，以及測定立體化學和分離立體異構物的方法已為技術中所習知。請看，例如 Michael B. Smith 和 Jerry March, *March's Advanced Organic Chemistry*，第 5 版，2001。本發明的化合物與構造包括特定化合物或構造已知存在的全部可能異構物、立體異構物、非鏡像異構物、鏡像異構物，及/或光學異構物，包括其任何混合物、消旋物或其他。

本發明包括任何以及此處所述化合物和組合物的全部互變異構物、溶合或未溶合、水合或未水合型，及任何原子同位素型。

本發明包括任何以及此處所述化合物和組合物的全部結晶多晶型或不同結晶型。

附加具體實施例

上述所引用之每一刊物、參考文獻、專利、專利公告案和專利申請案皆引用作為本說明書的揭示內容。

本發明雖然已利用某些具體實施例、方面或變化例進

行描述，以及為解釋之目的已詳細說明許多細節，但是熟習本領域之技術者將瞭解本發明包括附加具體實施例、方面或變化例，並且此處所述的一些細節在不偏離本發明之下可能有相當大的變化。本發明包括此類附加具體實施例、方面和變化例，以及任何改良物和其相等物。具體而言，本發明包括各種舉例性成分和實例之任何組合的特性、名詞或元素。

此處說明本發明及於申請專利範圍內的"a"、"an"、"the"和類似名詞被視為包括單數和複數。

"包含"、"具有"、"包括"、"包括有"和"含有"等名詞被視為開放性名詞其意指，例如，"包括，但不侷限於"。因此，諸如"包含"、"具有"、"包括"、"包括有"和"含有"等名詞被視為概括性而非侷限性。

此處當敘述一系列範圍的值時，不論是否已明確陳述在該範圍內的一些值，係指每一及任一單獨落於該範圍內之值，猶如個別被引述於此。例如，"4 至 12"的範圍包括但不侷限於熟習本領域技術者所習知大於或等於 4 以及小於或等於 12 的任何完整數、整數、分數或有理值。將瞭解用於此處的特定值僅為舉例說明而非限制本發明的範圍。

此處當敘述一系列範圍的原子數目時，不論是否已明確陳述在該範圍內的一些值，係指每一及任一單獨落於該範圍內之值，猶如個別被引述於此。例如，"C1~8"一詞包括但不侷限於 C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7 和 C8。

此處技術名詞的定義應視為包括本領域技術者所習知

而未被引述於此之這些名詞的意義，並且其非擬限制本發明的範圍。此處技術名詞的定義應視為優於技術中另類的定義或被引述於此處時不與此處定義相衝突的定義。

此處的實例以及用於此處的舉例性話語僅供說明之目的，並且非擬限制本發明的範圍。全部實例以及實例的表列被視為非限制性。

當給予一實例列表例如適用於本發明的化合物、分子或組合物列表時，如熟習本領域之技術者所瞭解亦適合使用該表列化合物、分子或組合物的混合物。

利用熱裂解分析儀(TA 儀器公司，德拉瓦州 New Castle 市)進行熱裂解分析(TGA)。利用 Varian 400 MHz 質譜儀記錄 NMR 資料。

實例 1

分子前趨化合物

利用下列程序合成式 $\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ 代表的 MP1 分子前趨物。

將 $^i\text{Pr}_2\text{In}(\text{S}^t\text{Bu})$ (1.68 g, 6.1 mmol) 和 $\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})$ (0.93 g, 6.1 mmol) 充填入 100-ml 的希丁克管(Schlenk tube)內。可經由希丁克生產線上之套管加入 20ml 的乾燥甲苯至該混合物中。加熱反應混合物直到呈均質。藉由使用針筒過濾器添加 1 莫耳量的 HS^tBu (0.7 mL, 6.1 mmol)，且希丁克管被維持在靜態 N_2 下。於 60°C 攪拌加熱該混合物約 12-14 小時。

在溫暖溫度過濾該溶液，在室溫下開始形成結晶。於 -60°C 冷卻該溶液 16 小時。分離結晶固體，1.4 g，產率 47%。元素分析：C, 36.2, H, 6.7, Cu, 13.0, In, 23.9, S, 18.0。NMR: (1H)1.66(br s 34H); (13C)23.15(s); 26.64(s); 37.68(s); 47.44(s)。溶解度：戊烷，無(nil)；二乙醚，懸浮溶液(ss)；苯，加熱可溶(s heat)；甲苯，加熱易溶(vs heat)；THF，可溶(s)； CHCl_3 ，可溶(s)。

用於此 MP1 分子前趨物的 TGA 顯示該單一轉化具有約 220°C 的中點值和結束於約 227°C 。與 49.5%(w/w)之式 CuInS_2 的理論產量比較，此轉化的產量為 50.4%(w/w)。因此，該 TGA 顯示此 MP1 分子前趨物可被用於製備 CuInS_2 層和材料，以及可被用於製備其他半導體層、結晶和材料的成分。

結晶 MP1 前趨分子之結構由單晶 X 光繞射所測定。該化合物之分子結構係一二聚體，由式 $(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr})_2$ 代表。

銦原子附近的區域結構，係四個原子的四面體配置。該銦四面體的一頂點係一 ^iPr 基的次甲基碳原子。該四面體的其餘部分係由三個 (S^tBu) 配體的硫原子所形成，各配體經由一硫原子接至銦。

銅原子附近的區域結構，係銅原子與三個 S^tBu 配體的三個硫原子相鍵結。該三個 S^tBu 配體係橋接配體，其各藉由其等對銅原子與對銦原子的硫原子鍵結，而被共用。

實例 2

利用下列程序合成式 $\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ 代表的 MP1 分子

前趨物。

將 ${}^n\text{Bu}_2\text{In}(\text{S}^t\text{Bu})$ (1.8 g, 5.8 mmol) 和 $\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})$ (0.89 g, 5.8 mmol) 充填入 100-ml 的希丁克管 (Schlenk tube) 內。可經由希丁克生產線上之套管加入 20 mL 的乾燥甲苯至該混合物中。加熱反應混合物直到呈均質。藉由使用針筒過濾器添加 1 莫耳量的 HS^tBu (0.65 mL, 5.8 mmol)，且希丁克管被維持在靜態 N_2 下。於 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 攪拌加熱該混合物約 12-14 小時。可將該溶液冷卻至室溫並過濾。在真空下移除溶劑，並以戊烷萃取產物。濃縮該戊烷萃取物並於 $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 冷卻 16 小時，以產生淺黃色結晶。產量 1.4 g，產率 48%。NMR: (${}^1\text{H}$) 1.006 (m, 3 H); 1.44 (m, 2H) 1.56 (m, 2H), 1.68 (br s, 27 H); 1.998 (m, 2H); (${}^{13}\text{C}$) 13.86 (s); 23.13 (s); 28.54 (s); 30.51 (s); 37.23 (s); 47.47(s)。溶解度：戊烷，可溶(s)；二乙醚，易溶(vs)；苯，易溶(vs)；甲苯，易溶(vs)；THF，易溶(vs)； CHCl_3 ，易溶(vs)。

圖 8 顯示，由單晶 X 光繞射所測定之結晶 MP1 前趨分子之結構。該化合物之分子結構係一二聚體，由式 $(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu})_2$ 代表。

如圖 8 所示，對該結晶化合物中銅原子附近的本分子前趨化合物之區域結構而言，係四個原子的四面體配置。該銅四面體的一頂點係一 ${}^n\text{Bu}$ 基的終端亞甲基碳原子。該四面體的其餘部分係由三個 (S^tBu) 配體的硫原子所形成，各配體經由一硫原子接至銅。

如圖 8 所示，銅原子附近的區域結構，係銅原子與三個 S^tBu 配體的三個硫原子相鍵結。該三個 S^tBu 配體係橋接

配體，其各藉由其等對銅原子與對銦原子的硫原子鍵結，而被共用。

用於此 MP1 分子前趨物的 TGA 顯示該單一轉化具有約 235°C 的中點值和結束於約 248°C。與 48.1%(w/w)之式 CuInS_2 的理論產量比較，此轉化的產量為 50.4%(w/w)。因此，該 TGA 顯示此 MP1 分子前趨物可被用於製備 CuInS_2 層和材料，以及可被用於製備其他半導體層、結晶和材料的成分。

實例 3

利用下列程序合成式 $\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ 代表的 MP1 分子前趨物。

將 $^t\text{BuSeH}$ (8.8 mmol) 緩慢加入一 $^n\text{Bu}_3\text{In}$ (1.67 g, 5.8 mmol) 的戊烷溶液 (30 mL)。於 25 °C 攪拌該混合物 12 小時，在動力真空下移除多餘的 $^t\text{BuSeH}$ 。獲得無色油 $^n\text{Bu}_2\text{In}(\text{Se}^t\text{Bu})$ ，並以 40 mL 甲苯將 $^n\text{Bu}_2\text{In}(\text{Se}^t\text{Bu})$ 與 CuSe^tBu (1.17 g, 5.8 mmol) 結合。緩慢添加 $^t\text{BuSeH}$ (2.10 g, 5.8 mmol) 至該反應混合物中，且於 60 °C 攪拌該反應混合物 12-14 小時。形成深紅色溶液。在動力真空下移除該溶劑，剩下的固體以戊烷 (60 mL) 萃取之並過濾。濃縮該濾液至 20 mL，並存放於 -60 °C 冷凍庫中，獲得 2.02 g (54%) 之黃色結晶。NMR: (^1H) 1.00 (t, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$), 1.54 (m, 2 H), 1.80 (s, 29 H), 2.01 (m, 2H) 於 C_6D_6 中; (^{13}C) 13.9, 21.6, 28.4, 30.7, 37.9 於 C_6D_6 中; (^{77}Se) 154.0 於 C_6D_6 中。溶解度：戊烷，可溶(s)；二乙醚，易溶(vs)；苯，易溶(vs)；甲苯，易溶(vs)；THF，易溶(vs)； CHCl_3 ，易溶(vs)。

用於此 MP1 分子前趨物的 TGA 顯示該單一轉化具有約 174 °C 的中點值和結束於約 196 °C。與 52.3%(w/w)之式 CuInS₂ 的理論產量比較，此轉化的產量為 48.5%(w/w)。因此，該 TGA 顯示此 MP1 分子前趨物可被用於製備 CuInS₂ 層和材料，以及可被用於製備其他半導體層、結晶和材料的成分。

實例 4

利用下列程序合成式 Cu-(S^tBu)₃In^tBu 代表的 MP1 分子前趨物。

將 ^tBu₂In(S^tBu) (1.5 g, 5.2 mmol)和 Cu(S^tBu) (0.80 g, 5.2 mmol)充填入 100-mL 的希丁克管(Schlenk tube)內。可經由希丁克生產線上之套管加入 30mL 的乾燥苯至該混合物中。加熱反應混合物直到呈均質，接著冷卻至室溫。藉由針筒過濾器添加 1 莫耳量的 HS^tBu (0.6 mL, 5.2 mmol)，且希丁克管被維持在靜態 N₂ 下。攪拌加熱該混合物約 12-14 小時，形成一淺黃色沉澱。過濾該溶液，在室溫下以苯清洗剩下的固體。在真空下乾燥該固體產物。產量 2.15g(83%)。室溫下，該分子前趨物 Cu-(S^tBu)₃In^tBu 之物理狀態係一淺黃色固體。元素分析：C, 38.3, H, 7.2, Cu, 13.1; In, 21.8; S, 18.5. NMR: C₆D₆: 1.627 (s, 9H); 1.69 (s, 27H); CDCl₃: 1.45 (s, 9H); 1.56 (s, 27H)。溶解度：戊烷，無(nil)；二乙醚，無(nil)；苯，加熱懸浮溶液(ss heat)；甲苯，加熱可溶(s heat)；THF，懸浮溶液(ss)；CHCl₃，可溶(s)。

圖 9 顯示用於此 MP1 分子前趨物的 TGA。該 TGA 顯示該單一快速轉化結束於約 240°C。與 48.1%(w/w)之式 CuInS_2 的理論產量比較，此轉化的產量為 48.1%(w/w)。因此，該 TGA 顯示此 MP1 分子前趨物可被用於製備 CuInS_2 層和材料，以及可被用於製備其他半導體層、結晶和材料的成分。

由單晶 X 光繞射測定結晶 MP1 前趨分子之結構。該化合物之分子結構係一二聚體，由式 $(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu})_2$ 代表。

實例 5

利用下列程序合成式 $\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ 代表的 MP1 分子前趨物。將 $^t\text{BuSeH}$ (8.7 mmol) 緩慢加入一 $^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ (2.1 g, 8.7 mmol) 的戊烷溶液 (30 mL)。於 25 °C 攪拌該混合物 30 小時，在動力真空下移除該溶劑。獲得固體 $^t\text{Bu}_2\text{Ga}(\text{Se}^t\text{Bu})$ (0.68 g, 2.1 mmol)，並以 40 mL 甲苯將 $^t\text{Bu}_2\text{Ga}(\text{Se}^t\text{Bu})$ 與 CuSe^tBu (0.42 g, 2.1 mmol) 結合。緩慢添加 $^t\text{BuSeH}$ (0.76 g, 2.1 mmol) 至該反應混合物中，且於 90 °C 攪拌該反應混合物 24 小時。形成具淡棕色固體沉澱物之深紅色溶液。蒐集該淡棕色固體並於 25 °C 以甲苯清洗之，接著在真空下乾燥，獲得 0.65 g (產率 52%)。NMR: (1H) 1.62 (s, 9 H), 1.80 (s, 27 H) 於 C_6D_6 中。溶解度：戊烷，無 (nil)；二乙醚，無 (nil)；苯，加熱懸浮溶液 (ss heat)；甲苯，加熱可溶 (s heat)。

圖 10 顯示用於此 MP1 分子前趨物的 TGA。該 TGA 顯示該單一快速轉化結束於約 210°C。與 48.7%(w/w)之式

CuGaSe₂的理論產量比較，此轉化的產量為 48.3%(w/w)。因此，該 TGA 顯示此 MP1 分子前趨物可被用於製備 CuGaSe₂ 層和材料，以及可被用於製備其他半導體層、結晶和材料的成分。

由單晶 X 光繞射測定結晶 MP1 前趨分子之結構。該化合物之分子結構係一二聚體，由式(Cu-(Se^tBu)₃Ga^tBu)₂ 代表。

實例 6

利用下列程序合成式 Cu-(S^tBu)₃Ga^tBu 代表的 MP1 分子前趨物。

將苯 (ca. 30 mL) 加入一 CuStBu (0.97 g, 6.3 mmol) 和 ^tBu₂GaS^tBu (1.73 g, 6.3 mmol) 的固體混合物，於約 85 °C 短暫攪拌其結果混合物，以產生一均質溶液。添加叔丁基硫醇 (0.72 mL, 6.4 mmol)，並於 85-90 °C 加熱該混合物約 12-14 小時，以產生淺黃色沉澱物。以過濾分離該沉澱物，並以苯 (1 x 10 mL) 清洗及在真空下乾燥，獲得 2.6 g (產率 90%)。元素分析：C, 41.4, H, 8.0, Cu, 14.3; Ga, 15.8; S, 18.8. NMR: (1H) 1.58 (9H), 1.69 (27H) 於 C₆D₆ 中。溶解度：戊烷，無 (nil)；二乙醚，無 (nil)；苯，加熱懸浮溶液 (ss heat)；甲苯，加熱可溶 (s heat)。

圖 11 顯示用於此 MP1 分子前趨物的 TGA。該 TGA 顯示該單一快速轉化結束於約 225 °C。與 43.1%(w/w) 之式 CuGaS₂ 的理論產量比較，此轉化的產量為 45.7%(w/w)。因此，該 TGA 顯示此 MP1 分子前趨物可被用於製備 CuGaS₂

層和材料，以及可被用於製備其他半導體層、結晶和材料的成分。

實例 7

利用下列程序合成式 $\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$ 代表的 MP1 分子前趨物。以 40 mL 甲苯將固體 ${}^t\text{Bu}_2\text{In}(\text{Se}^t\text{Bu})$ (0.71 g, 1.9 mmol) 和 CuSe^tBu (0.31 g, 1.6 mmol) 結合。緩慢添加 ${}^t\text{BuSeH}$ (1.9 mmol) 至該反應混合物中，且於 60 °C 攪拌該反應混合物 12-14 小時。反應期間形成淺黃色固體。蒐集該淺黃色固體並於室溫以甲苯清洗之，接著在真空下乾燥，獲得 0.55g (產率 53%)。元素分析：C, 30.0, H, 5.4, Cu, 10.7, In, 18.9, Se, 37.2. NMR: (1H) 1.62 (s, 9H), 1.80 (s, 27H) 於 C_6D_6 中；1.42 (s, 9H), 1.68 (s, 27H) 於 CDCl_3 中；(13C) 32.2, 38.2 於 CDCl_3 中。溶解度：戊烷，無(nil)；二乙醚，無(nil)；苯，加熱懸浮溶液(ss heat)；甲苯，加熱可溶(s heat)；THF，懸浮溶液(ss)； CHCl_3 ，可溶(s)。

圖 12 顯示用於此 MP1 分子前趨物的 TGA。該 TGA 顯示該單一快速轉化結束於約 192°C。與 52.3%(w/w)之式 CuInSe_2 的理論產量比較，此轉化的產量為 53.1%(w/w)。因此，該 TGA 顯示此 MP1 分子前趨物可被用於製備 CuInSe_2 層和材料，以及可被用於製備其他半導體層、結晶和材料的成分。

實例 8

利用下列程序合成式 $\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ 代表的 MP1 分子前趨物。

將 $^t\text{BuSeH}$ (5.9 mmol) 緩慢加入一 $^i\text{Pr}_3\text{In}$ (3.9 mmol) 的戊烷溶液 (30 mL)。於 25 °C 攪拌該混合物 12 小時，在動力真空下移除多餘之 $^t\text{BuSeH}$ 。獲得油狀 $^i\text{Pr}_2\text{In}(\text{Se}^t\text{Bu})$ ，並以 40 mL 甲苯將 $^i\text{Pr}_2\text{In}(\text{Se}^t\text{Bu})$ 與 CuSe^tBu (0.77 g, 3.9 mmol) 結合。緩慢添加 $^t\text{BuSeH}$ (3.9 mmol) 至該反應混合物中，且於 60 °C 攪拌該反應混合物約 12-14 小時。形成具黃色固體懸浮物之深紅色溶液。蒐集該黃色固體並將濾液濃縮至 20 mL。以 60 mL 戊烷清洗該該黃色固體。接著在真空下乾燥，獲得 0.6 g。在 -60 °C 冷凍庫存放該濾液，可另獲得 0.35 g 黃色結晶。合併之產量為 35%。元素分析：C, 29.1, H, 5.3, Cu, 16.5, In, 18.9, Se, 37.4. NMR: (^1H) 1.52 (b, 7 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$), 1.67 (s, 27 H) 於 CDCl_3 中; (^{13}C) 23.2, 32.5, 38.0, 45.8 於 CDCl_3 中。溶解度：戊烷，無 (nil)；二乙醚，懸浮溶液 (ss)；苯，加熱可溶 (s heat)；甲苯，加熱易溶 (vs heat)；THF，可溶 (s)； CHCl_3 ，可溶 (s)。

用於此 MP1 分子前趨物的 TGA 顯示該單一轉化具有約 192 °C 的中點值和結束於約 199 °C。與 53.4% (w/w) 之式 CuInSe_2 的理論產量比較，此轉化的產量為 52.1% (w/w)。因此，該 TGA 顯示此 MP1 分子前趨物可被用於製備 CuInSe_2 層和材料，以及可被用於製備其他半導體層、結晶和材料的成分。

結晶 MP1 前趨分子之結構由單晶 X 光繞射所測定。該化合物之分子結構係一二聚體，由式 $(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr})_2$ 代表。

實例 9

利用下列程序合成式 $\text{Cu}-(\text{S}^n\text{Bu})_2(\text{S}^t\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu}$ 代表的 MP1 分子前趨物。

在一 CuS^tBu (0.43 g, 2.8 mmol) 和 HS^nBu (0.3 mL, 5.6 mmol) 的 5 mL 甲苯懸浮溶液中，添加現配之 $^t\text{Bu}_2\text{InS}^n\text{Bu}$ (2.8 mmol) 的 5 mL 甲苯溶液。於 80 °C 加熱該反應混合物約 12-14 小時。在真空下移除該溶劑，並以戊烷萃取粗產物。在真空下移除該溶劑，留下淺黃色黏稠泡沫。NMR: (1H) 0.94 (br s, 3 H); 1.50 (br s, 2 H); 1.75 (s, 9 H); 1.95 (br s, 2 H); 3.19 (br s, 2 H); (13C) 14.04 (s); 22.58 (s); 31.50 (s); 37.19 (s); 47.10 (s)。

用於此 MP1 分子前趨物的 TGA 顯示該單一轉化具有約 235°C 的中點值和結束於約 295°C。與 48.1%(w/w) 之式 CuInS_2 的理論產量比較，此轉化的產量為 47.9%(w/w)。因此，該 TGA 顯示此 MP1 分子前趨物可被用於製備 CuInS_2 層和材料，以及可被用於製備其他半導體層、結晶和材料的成分。

實例 10

製備式 $(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu})_2$ (0.190 g) 和 $(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu})_2$ (0.060 g) 代表、比例 75:25 莫耳之 MP1 分子前趨物的混合物，將之磨碎成細粉末。

圖 13 示用於此 MP1 分子前趨物混合物之 TGA。該 TGA 顯示該單一快速轉化結束於約 195°C。與 51.4%(w/w) 之式 $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ 的理論產量比較，此轉化的產量為 52.9%(w/w)。因此，該 TGA 顯示此 MP1 分子前趨物混合物

可被用於製備 $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ 層和材料，以及可被用於製備其他半導體層、結晶和材料的成分。

實例 11

製備式 $(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu})_2$ (0.100 g) 和 $(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu})_2$ (0.093 g) 代表、比例 50:50 莫耳之 MP1 分子前趨物的混合物，將之磨碎成細粉末。

此 MP1 分子前趨物混合物之 TGA 顯示該單一快速轉化結束於約 195°C 。與 50.5%(w/w) 之式 $\text{CuIn}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{Se}_2$ 的理論產量比較，此轉化的產量為 51.3%(w/w)。因此，該 TGA 顯示此 MP1 分子前趨物混合物可被用於製備 $\text{CuIn}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{Se}_2$ 層和材料，以及可被用於製備其他半導體層、結晶和材料的成分。

實例 12

利用下列程序合成式 $\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^i\text{Pr}$ 代表的 MP1 分子前趨物。將 $^t\text{BuSH}$ (1.0 mL, 8.8 mmol) 加入 $^i\text{Pr}_3\text{Ga}-\text{OEt}_2$ (1.21 g, 4.4 mmol) 之苯溶液 (ca. 10 mL)，於約 60°C 攪拌其結果混合物 1 小時。以減壓下移除該溶劑，獲得 $^i\text{Pr}_2\text{GaS}^t\text{Bu}$ 。添加 CuS^tBu (0.68 g, 4.4 mmol)、 $^t\text{BuSH}$ (0.5 mL, 4.4 mmol) 和苯 (ca. 15 mL) 至一含 $^i\text{Pr}_2\text{GaS}^t\text{Bu}$ 之燒瓶，並於 85°C 加熱該混合物約 12-14 小時，以產生淺黃色沉澱物。以過濾分離該沉澱物，並在真空下乾燥，獲得 1.6 g (產率 82%)。NMR: (1H, C6D6) 1.61

(d, 6H), 1.66 (s, 27H)。

此 MP1 分子前趨物混合物之 TGA 顯示該單一快速轉化結束於約 220°C。與 44.5%(w/w)之式 CuGaS_2 的理論產量比較，此轉化的產量為 46.0%(w/w)。

實例 13

利用下列程序合成式 $\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^i\text{Pr}$ 代表的 MP1 分子前趨物。將 $^t\text{BuSH}$ (1.71 mL of 3.4 M 之 Et_2O 溶液, 5.9 mmol) 加入 $^i\text{Pr}_3\text{Ga-OEt}_2$ (1.60 g, 5.9 mmol) 之苯溶液 (ca. 10 mL)，於約 60 °C 攪拌其結果混合物 1 小時。以減壓下移除該溶劑，獲得 $^i\text{Pr}_2\text{GaSe}^t\text{Bu}$ 。添加 CuSe^tBu (1.17 g, 5.9 mmol)、 $^t\text{BuSeH}$ (1.71 mL of 3.4 M 之 Et_2O 溶液, 5.9 mmol) 和苯 (ca. 30 mL) 至一含 $^i\text{Pr}_2\text{GaSe}^t\text{Bu}$ 之燒瓶，並於 85 °C 加熱該混合物約 12-14 小時。以過濾分離棕褐色沉澱物，以戊烷 (1 x 30 mL) 清洗，並在真空下乾燥，獲得 2.6 g (產率 77%)。NMR: (1H, C_6D_6) 1.60 (d, 6H), 1.77 (s, 27H)。

實例 14

利用下列程序合成式 $\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^s\text{Bu}$ 代表的 MP1 分子前趨物。

將 $^t\text{BuSeH}$ (6.82 mmol) 緩慢加入一 $^s\text{Bu}_3\text{In}$ (1.5 g, 5.2 mmol) 的戊烷溶液 (30 mL)。於 25 °C 攪拌該混合物 12 小時。在動力真空下移除多餘的 $^t\text{BuSeH}$ 。獲得油 $^s\text{Bu}_2\text{In}(\text{Se}^t\text{Bu})$ ，並以 40

mL 甲苯將 ${}^s\text{Bu}_2\text{In}(\text{Se}^t\text{Bu})$ 與 CuSe^tBu (1.00 g, 5.0 mmol) 結合。經由使用希丁克生產線之套管緩慢添加 ${}^t\text{BuSeH}$ (5.2 mmol) 至該反應混合物中，且於 60°C 攪拌該反應混合物約 12 小時，獲得一深紅色溶液。冷卻該反應混合物至 25°C ，獲得 1.32 g 淺黃色結晶。濃縮並存放該溶液於 -60°C 中，另外獲得 0.41g (產率 52%)。NMR: (${}^1\text{H}$, C_6D_6) 1.25 (m, 1 H), 1.67 (d, 3 H, $3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.74 (m, 2H), 1.80 (s, 27 H), 1.96 (m, 3H); (${}^{13}\text{C}$, C_6D_6) 15.5, 20.1, 30.8, 38.2, 45.7。

用於此 MP1 分子前趨物的 TGA 顯示該單一轉化具有約 191°C 的中點值和結束於約 204°C 。與 52.3%(w/w) 之式 CuInSe_2 的理論產量比較，此轉化的產量為 52.3%(w/w)。

實例 15

分子前趨墨液組成物

在一鈍氣環境手套箱內溶解以式 $\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ 表示之 MP1 分子前趨物於甲苯中至濃度為 5 重量%，以製備分子前趨物墨液組成物。添加 $\text{In}(\text{S}^n\text{Bu})_3$ 至此溶液，其量相對於 MP1 分子前趨物中之銅而言，0.1 原子當量之銻。添加 0.3% (w/w) 聚胺甲酸酯至此溶液中。該分子前趨墨液之黏度係以 SVM 3000 黏度機 (Anton Paar 公司，Graz 市，奧地利) 測定之。

實例 16

在一鈍氣環境手套箱內溶解以式 $\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ 表示

之 MP1 分子前趨物於癸烷中，並加熱該癸烷以溶解該分子前趨物至濃度 5% (w/w)，以製備分子前趨物墨液組成物。添加 $\text{In}(\text{S}^n\text{Bu})_3$ 至此溶液，其量相對於 MP1 分子前趨物中之銅而言，0.1 原子當量之銦。

實例 17

在一鈍氣環境手套箱內溶解以式 $\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ 和 $\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^n\text{Bu}$ 表示之 MP1 分子前趨物於乙腈中至總濃度為 1% (w/w)，以製備分子前趨物墨液組成物。以相對於 MP1 分子前趨物中之銅而言，添加 0.75 銦原子當量之 $\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ 至 0.25 鎂原子當量之 $\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^n\text{Bu}$ 。

實例 18

分子前趨化合物

於鈍氣環境的手套箱內使用希丁克生產線系統製備具有式 $({}^i\text{PrIn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^i\text{Pr})$ 之分子前趨化合物，藉由將 0.75 當量之 In^iPr_3 和 0.25 當量之 Ga^iPr_3 與 HS^tBu 反應，以產生 ${}^i\text{Pr}_2\text{InS}^t\text{Bu}$ 和 ${}^i\text{Pr}_2\text{GaS}^t\text{Bu}$ 。將產物 ${}^i\text{Pr}_2\text{InS}^t\text{Bu}$ 和 ${}^i\text{Pr}_2\text{GaS}^t\text{Bu}$ 在 1 當量 HS^tBu 之存在下與化合物 $\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})$ 接觸，以形成 MP2 分子前趨化合物 $({}^i\text{PrIn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^i\text{Pr})$ 與其他化合物之混合物。

實例 19

於鈍氣環境的手套箱內使用希丁克生產線系統製備具有式 $({}^i\text{PrIn}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^n\text{Bu})$ 之分子前趨化合物，藉由將 0.5 當量之 In^iPr_3 和 0.5 當量之 Ga^nBu_3 與 1 當量 HSe^tBu

反應，以產生 ${}^i\text{Pr}_2\text{InSe}^t\text{Bu}$ 和 ${}^n\text{Bu}_2\text{GaSe}^t\text{Bu}$ 。將產物 ${}^i\text{Pr}_2\text{InSe}^t\text{Bu}$ 和 ${}^n\text{Bu}_2\text{GaSe}^t\text{Bu}$ 在 1 當量 HSe^tBu 之存在下與 1 當量 $\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})$ 接觸，以形成 MP2 分子前趨化合物 $({}^i\text{PrIn}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^n\text{Bu})$ 。

實例 20

分子前趨化合物

於鈍氣環境的手套箱內使用希丁克生產線系統製備具有式 $({}^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ 之分子前趨化合物，藉由將 In^iPr_3 與 HSe^tBu 反應，以產生 ${}^i\text{Pr}_2\text{InSe}^t\text{Bu}$ 。將產物 ${}^i\text{Pr}_2\text{InSe}^t\text{Bu}$ 在 HSe^tBu 之存在下與化合物 $\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_2$ 接觸，以形成一分子前趨化合物。

實例 21

於鈍氣環境的手套箱內使用希丁克生產線系統製備具有式 $({}^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ 之分子前趨化合物，藉由將 Ga^tBu_3 與 HSe^tBu 反應，以產生 ${}^t\text{Bu}_2\text{GaSe}^t\text{Bu}$ 。將產物 ${}^t\text{Bu}_2\text{GaSe}^t\text{Bu}$ 在 HSe^tBu 之存在下與化合物 $\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_2$ 接觸，以形成一分子前趨化合物。

實例 22

分子前趨化合物

於鈍氣環境的手套箱內使用希丁克生產線系統製備具有式 $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{Se})(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{Ga}^i\text{Pr}$ 之分子前趨化合物，藉由將 Ga^iPr_3 與 $(\text{CH}_3)_3\text{SiSe}(\text{CH}_2)_2\text{SeH}$ 反應，以產生

${}^1\text{Pr}_2\text{GaSe}(\text{CH}_2)_2\text{SeSi}(\text{CH}_3)_3$ 。將產物 ${}^1\text{Pr}_2\text{GaSe}(\text{CH}_2)_2\text{SeSi}(\text{CH}_3)_3$ 在 HSe^nBu 之存在下與化合物 $\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})\text{Cl}$ 接觸，以形成一分子前趨化合物。

實例 23

於鈍氣環境的手套箱內使用希丁克生產線系統製備具有式 $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{SeCH}_3)(\text{Se}^t\text{Bu})_2\text{In}^t\text{Bu}$ 之分子前趨化合物，藉由將 In^tBu_3 與 $\text{HSe}(\text{CH}_2)_2\text{SeCH}_3$ 反應，以產生 ${}^t\text{Bu}_2\text{InSe}(\text{CH}_2)_2\text{SeCH}_3$ 。將產物 ${}^t\text{Bu}_2\text{InSe}(\text{CH}_2)_2\text{SeCH}_3$ 在 1 當量 HSe^tBu 之存在下與化合物 $\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_2$ 接觸，以形成一分子前趨化合物。

實例 24

分子前趨化合物

利用下列程序合成式 $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ 代表的 MP1-Ag 分子前趨物。將 ${}^t\text{BuSeH}$ (4.2 mmol) 緩慢加入一 ${}^n\text{Bu}_3\text{In}$ (1.00 g, 3.5 mmol) 的戊烷溶液 (30 mL)。於 25 °C 攪拌該混合物 12 小時，在動力真空下移除多餘的 ${}^t\text{BuSeH}$ 。獲得無色油 ${}^n\text{Bu}_2\text{In}(\text{Se}^t\text{Bu})$ ，並以 40 mL 甲苯將 ${}^n\text{Bu}_2\text{In}(\text{Se}^t\text{Bu})$ 與 AgSe^tBu (0.76 g, 3.1 mmol) 結合。緩慢添加 ${}^t\text{BuSeH}$ (3.5 mmol) 至該反應混合物中，且於 60 °C 攪拌該反應混合物 12-14 小時。形成具有小量黑色沉澱物之棕色溶液。過濾該溶液 (黑色沉澱物被丟棄)，在動力真空下移除該溶劑。剩下的固體以戊烷 (2 x 30 mL) 清洗，並在真空下乾燥。獲得 1.26 g (52%) 之白色固體。

元素分析：C, 28.11, H, 5.27, Ag, 15.56, In, 18.78, Se, 34.18。
 NMR: (1H) 0.94 (t, 3 H, $3J_{HH} = 7.2$ Hz), 1.34 (m, 2 H), 1.47 (m, 2 H), 1.67 (s, 27 H), 1.75-1.81 (m, 2H) 在 $CDCl_3$ 中; (13C) 13.8, 21.5, 28.0, 30.5, 38.5 及 45.2 在 $CDCl_3$ 中; (77Se) 193.4。

圖 14 顯示用於此 MP1-Ag 分子前趨物的 TGA。該 MP1-Ag 分子前趨之 TGA 顯示該轉化結束於約 $205^\circ C$ 。與 55.3%(w/w) 之式 $AgInSe_2$ 的理論產量比較，此 TGA 轉化的總產量為於 $205^\circ C$ 為 54.6%(w/w) 及於 $400^\circ C$ 為 52.5%。因此，該 TGA 顯示此 MP1-Ag 分子前趨物可被用於製備 $AgInSe_2$ 層和材料，以及可被用於製備其他半導體層、結晶和材料的成分。

此結晶 MP1-Ag 前趨分子之晶胞係由 X 光繞射所測定。

實例 25

利用下列程序合成式 $Ag-(Se^tBu)_3Ga^nBu$ 代表的 MP1-Ag 分子前趨物。將 tBuSeH (3.5 mmol) 緩慢加入一 nBu_3Ga (0.70 g, 2.9 mmol) 的戊烷溶液 (20 mL)。於 $25^\circ C$ 攪拌該混合物 12 小時，在動力真空下移除多餘的 tBuSeH 。獲得無色油 $^nBu_2Ga(Se^tBu)$ ，並以 40 mL 甲苯將 $^nBu_2Ga(Se^tBu)$ 與 $AgSe^tBu$ (0.64 g, 2.6 mmol) 結合。緩慢添加 tBuSeH (2.9 mmol) 至該反應混合物中，且於 $60^\circ C$ 攪拌該反應混合物 12-14 小時。形成具有小量黑色沉澱物之棕色溶液。過濾該溶液 (黑色沉澱物被丟棄)，在動力真空下移除該溶劑。剩下的固體以戊烷 (2 x 30 mL) 清洗，並在真空下乾燥。獲得 1.29 g (69%) 之灰色固體。

元素分析：C, 30.42, H, 5.71, Ag, 15.84, Ga, 10.81, Se, 37.35。NMR: (1H) 0.94 (t, 3 H, 3J_{HH} = 7.6 Hz), 1.18 (m, 2 H), 1.43 (m, 2 H), 1.65 (s, 27 H), 1.86-2.18 (m, 3H) 在 CDCl₃ 中; (13C) 13.9, 21.9, 27.5, 29.4, 37.8 及 46.1 在 CDCl₃ 中; (77Se) 230.4。

圖 15 顯示用於此 MP1-Ag 分子前趨物的 TGA。該 MP1-Ag 分子前趨之 TGA 顯示該轉化結束於約 210°C。與 52.2%(w/w)之式 AgGaSe₂的理論產量比較，此 TGA 轉化的總產量為於 210°C 為 53.9%(w/w) 及於 400 °C 為 47.7%(w/w)。因此，該 TGA 顯示此 MP1-Ag 分子前趨物可被用於製備 AgGaSe₂層和材料，以及可被用於製備其他半導體層、結晶和材料的成分。

此結晶 MP1-Ag 前趨分子之晶胞係由 X 光繞射所測定。

實例 26

利用下列程序合成式 Ag-(Se^tBu)₃In^sBu 代表的 MP1-Ag 分子前趨物。將 ^tBuSeH (4.2 mmol)緩慢加入一 ^sBu₃In (1.00 g, 3.5 mmol)的戊烷溶液(30 mL)。於 25 °C 攪拌該混合物 12 小時，在動力真空下移除多餘的 ^tBuSeH。獲得無色油 ^sBu₂In(Se^tBu)，並以 40 mL 甲苯將此油之一部分(0.5 g, 1.4 mmol)與 AgSe^tBu (0.33 g, 1.4 mmol)結合。緩慢添加 ^tBuSeH (1.4 mmol)至該反應混合物中，且於 60 °C 攪拌該反應混合物 12-14 小時。形成具有少量黑色沉澱物之棕色溶液。過濾該溶液(黑色沉澱物被丟棄)，在動力真空下移除該溶劑。剩下的固體以戊烷(2 x 30 mL)清洗，並在真空下乾燥。獲得 0.64 g (66%)之淺黃色固體。

元素分析：C, 28.78, H, 5.30, Ag, 14.57, In, 17.67, Se, 33.28。NMR: (^1H) 1.15 (t, 3 H, $3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 1.50 (d, 3 H, $3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 1.66 (s, 27 H), 1.82-2.15 (m, 3H) 在 CDCl_3 中; (^{13}C) 14.2, 17.2, 28.1, 30.2, 38.0 及 46.5 在 CDCl_3 中; (^{77}Se) 233.3。

圖 16 顯示用於此 MP1-Ag 分子前趨物的 TGA。該 MP1-Ag 分子前趨之 TGA 顯示該轉化結束於約 195°C 。與 55.3%(w/w) 之式 AgInSe_2 的理論產量比較，此 TGA 轉化的總產量為 54.9%(w/w)。因此，該 TGA 顯示此 MP1-Ag 分子前趨物可被用於製備 AgInSe_2 層和材料，以及可被用於製備其他半導體層、結晶和材料的成分。

此結晶 MP1-Ag 前趨分子之晶胞係由 X 光繞射所測定。

實例 27

利用下列程序合成式 $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^s\text{Bu}$ 代表的 MP1-Ag 分子前趨物。將 $^t\text{BuSeH}$ (3.6 mmol) 緩慢加入一 $^s\text{Bu}_3\text{Ga}$ (0.68 g, 2.8 mmol) 的戊烷溶液 (20 mL)。於 25°C 攪拌該混合物 12 小時，在動力真空下移除多餘的 $^t\text{BuSeH}$ 。獲得無色油 $^s\text{Bu}_2\text{Ga}(\text{Se}^t\text{Bu})$ ，並以 40 mL 甲苯將 $^s\text{Bu}_2\text{Ga}(\text{Se}^t\text{Bu})$ 與 AgSe^tBu (0.69 g, 2.8 mmol) 結合。緩慢添加 $^t\text{BuSeH}$ (2.8 mmol) 至該反應混合物中，且於 60°C 攪拌該反應混合物 12-14 小時。形成具有少量黑色沉澱物之棕色溶液。過濾該溶液 (黑色沉澱物被丟棄)，在動力真空下移除該溶劑。剩下的固體以戊烷 (2 x 30 mL) 清洗，並在真空下乾燥。獲得 0.53 g (29%) 之淺黃色固體。

元素分析：C, 30.31, H, 5.71, Ag, 16.02; Ga, 10.83; Se,

35.96。NMR: (1H) 1.07 (t, 3 H, 3J_{HH} = 7.2 Hz), 1.38 (d, 2 H, 3J_{HH} = 6.8 Hz), 1.66 (s, 27 H), 2.04-2.15 (m, 3H) 在 CDCl₃ 中; (13C) 14.8, 17.2, 28.1, 30.2, 38.0 及 46.5 在 CDCl₃ 中; (77Se) 233.3。

圖 17 顯示用於此 MP1-Ag 分子前趨物的 TGA。該 MP1-Ag 分子前趨之 TGA 顯示該轉化結束於約 195°C。與 52.2%(w/w)之式 AgGaSe₂的理論產量比較，此 TGA 轉化的總產量於 195 °C 為 50.4%(w/w)及於 400 °C 為 45.1% (w/w)。因此，該 TGA 顯示此 MP1-Ag 分子前趨物可被用於製備 AgGaSe₂層和材料，以及可被用於製備其他半導體層、結晶和材料的成分。

此結晶 MP1-Ag 前趨分子之晶胞係由 X 光繞射所測定。

實例 28

利用下列程序合成式 Ag-(Se^tBu)₃InⁱPr 代表的 MP1-Ag 分子前趨物。將 ^tBuSeH (4.0 mmol)緩慢加入一 ⁱPr₃In (0.80 g, 3.3 mmol)的戊烷溶液(30 mL)。於 25 °C 攪拌該混合物 12 小時，在動力真空下移除多餘的 ^tBuSeH。獲得 1.00 g 無色油 ⁱPr₂In(Se^tBu)，並以 40 mL 甲苯將 ⁱPr₂In(Se^tBu)與 AgSe^tBu (0.72 g, 3.0 mmol)結合。緩慢添加 ^tBuSeH (3.0 mmol)至該反應混合物中，且於 60 °C 攪拌該反應混合物 12-14 小時。形成具有少量黑色沉澱物之棕色溶液。過濾該溶液（黑色沉澱物被丟棄），在動力真空下移除該溶劑。剩下的固體以戊烷(2 x 30 mL) 清洗，並在真空下乾燥。獲得 1.02 g (46%)之灰色固體。

元素分析：C, 26.83, H, 5.21, Ag, 14.06; In, 16.48; Se, 31.00。NMR: (1H) 1.51 (d, 6 H, 3J_{HH} = 7.2 Hz), 1.67 (s, 27 H),

1.74-1.83 (m, 1H) 在 CDCl_3 中; (13C) 23.3, 25.8, 38.7 及 45.0 在 CDCl_3 中; (77Se) 193.3。

圖 18 顯示用於此 MP1-Ag 分子前趨物的 TGA。該 MP1-Ag 分子前趨之 TGA 顯示該轉化結束於約 205°C 。與 56.5%(w/w)之式 AgInSe_2 的理論產量比較，此 TGA 轉化的總產量為 56.2% (w/w)。因此，該 TGA 顯示此 MP1-Ag 分子前趨物可被用於製備 AgInSe_2 層和材料，以及可被用於製備其他半導體層、結晶和材料的成分。

此結晶 MP1-Ag 前趨分子之晶胞係由 X 光繞射所測定。

實例 29

分子前趨墨液組成物

在一鈦氣環境手套箱內溶解以式 $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ 表示之 MP1-Ag 分子前趨物於甲苯中至濃度為 1 重量%，以製備分子前趨物墨液組成物。

實例 30

在一鈦氣環境手套箱內溶解以式 $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ 表示之 MP1-Ag 分子前趨物於癸烷中，並加熱該癸烷以溶解該分子前趨物至濃度 5% (w/w)，以製備分子前趨物墨液組成物。添加 $\text{In}(\text{Se}^n\text{Bu})_3$ 至此溶液，其量相對於 MP1-Ag 分子前趨物中之銀而言，0.1 原子當量之銻。

實例 31

在一鈦氣環境手套箱內溶解以式 $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^s\text{Bu}$ 和

Ag-(Se^tBu)₃Ga^sBu 表示之兩個 MP1-Ag 分子前趨物於二甲苯中至總濃度為 10% (w/w)，以製備分子前趨物墨液組成物。以相對於銀總量而言，添加 0.25 銦原子當量之 Ag-(Se^tBu)₃In^sBu 至 0.75 鎳原子當量之 Ag-(Se^tBu)₃Ga^sBu。

實例 32

在一鈍氣環境手套箱內將以式 Ag-(Se^tBu)₃Ga^tBu 表示之 MP1-Ag 分子前趨物加至甲苯中至濃度 8% (w/w) 成漿液，以製備分子前趨物墨液組成物。添加其量相對於銀而言 0.3% (w/w) 保利生及 0.1 mol% 之鈉（以 NaSeⁿBu 形式）至此漿液。

實例 33

在一鈍氣環境手套箱內將以式 Ag-(Se^tBu)₃Ga^tBu 和 Ag-(Se^tBu)₃In^tBu 表示之兩個 MP1-Ag 分子前趨物加至二甲苯中至總濃度 50% (w/w) 成漿液，以製備分子前趨物墨液組成物。添加其量相對於總銀量而言 0.1 銦原子當量之 In(SeⁿBu)₃ 及 0.1 鎳原子當量之 Ga(SeⁿBu)₃ 至此漿液。

實例 34

在一鈍氣環境手套箱內溶解以式 Ag-(Se^tBu)₃In^sBu 和 Ag-(Se^tBu)₃Ga^sBu 表示之 MP1-Ag 分子前趨物（莫耳當量比例為 1:3）於加熱之二甲苯中至總濃度為 10% (w/w)，以製備分子前趨物墨液組成物。在此溶液中加入，相對於漿液中總銅量而言，代表 0.111 銦莫耳當量之 Ga(Se^sBu)₃，以使元素的最終比例為 Ag/Ga/In = 0.90/0.77/0.23。在此溶液中加入，相對於銀量而言，0.1 mol% 之鈉（以 NaIn(Se^sBu)₄ 之形式）。

實例 35

在一鈍氣環境手套箱內混合以式 $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ 和 $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^n\text{Bu}$ 表示之 MP1-Ag 分子前趨物 (莫耳當量比例為 3:1), 以製備分子前趨物墨液組成物。溶解該混合物於加熱之二甲苯中至總濃度為 5% (w/w)。於在此溶液中加入, 相對於漿液中總銀量而言, 代表 0.176 錫莫耳當量之 $\text{In}(\text{Se}^n\text{Bu})_3$, 以使元素的最終比例為 $\text{Ag}/\text{In}/\text{Ga} = 0.85/0.79/0.21$ 。

實例 36

分子前趨化合物之旋澆鑄沉積

依據實例 31 製備分子前趨物墨液。經由 0.45 微米之聚偏二氟乙烯 (PVDF) 過濾器過濾該分子前趨墨液。在一鈍氣環境手箱內使用旋轉塗佈機沉積該墨液於一 Mo 塗層玻璃基板。藉由 SCS 6800 旋轉塗佈機 (Specialty Coating Sys., Indianapolis, Ind.) 以該分子前趨墨液旋澆鑄該基板, 以致成厚度為 0.1 至 5 微米之膜。移開該基板並於鈍氣環境下在 400 °C 加熱。產生一薄膜材料, 其為一光伏吸收層。

實例 37

依據實例 30 製備分子前趨物墨液。在一鈍氣環境手箱內使用旋轉塗佈單位沉積該墨液於一 Mo 塗層玻璃基板。藉由 SCS 6800 旋轉塗佈機以該分子前趨墨液旋澆鑄該基板, 以致成厚度為 0.1 至 5 微米之膜。

移開該基板並於鈍氣環境下在 450 °C 加熱。產生一薄膜材料, 其為一光伏吸收層。

實例 38

分子前趨墨液組成物棒式塗佈

依據實例 34 製備分子前趨物墨液組成物。在一鈍氣環境手套箱內，以 K 控制塗佈機模組 201(R K Print-Coat Instr. 公司, Litlington 城市, 英國) 將該墨液以棒式塗佈至一鉬塗層玻璃基板。厚度為 1 微米之膜被沉積於該基板上。

該基板被移開並被加熱在一 400°C 鈍氣環境中。產生一薄膜材料，其係一光伏吸收層。

實例 39

分子前趨墨液組成物之狹縫模具塗佈

依據實例 32 製備分子前趨物墨液組成物。在一鈍氣環境以狹縫模具塗佈該墨液至一聚對苯二甲酸乙二酯基板。厚度為 1.5 微米之膜被沉積於該基板上。

該基板被移開並被加熱在一 250°C 鈍氣環境中。產生一薄膜材料，其係一光伏吸收層。

實例 40

分子前趨墨液組成物之網版印刷

依據實例 33 製備分子前趨物墨液組成物。在一鈍氣環境以網版印刷該分子前趨墨液至一鉬塗層不銹鋼基板。厚度為 2.8 微米之膜被沉積於該基板上。

該基板被移開並被加熱在一 230°C 鈍氣環境中。產生一薄膜材料，其係一光伏吸收層。

實例 41

分子前趨墨液組成物之噴霧

依據實例 35 製備分子前趨物墨液組成物。經由 0.45 微米之聚偏二氟乙烯(PVDF)過濾器過濾該分子前趨墨液。在一鈍氣環境手套箱內，使用 M3D 氣流噴射沉積系統 (Optomec 公司, Albuquerque 城市) 將該墨液印刷至一聚脂樹脂(mylar)基板。厚度為 120 nm 之膜被沉積於該基板上。

該基板被移開並被加熱在一 200°C 鈍氣環境中。產生一薄膜材料，其係一光伏吸收層。

實例 42

分子前趨墨液組成物之印刷

依據實例 31 製備分子前趨物墨液組成物。在一鈍氣環境手套箱內，使用 DIMATIX DMP-2831 材料印刷機 (Fujifilm Dimatix 公司, 黎巴嫩, N.H.) 將該墨液印刷至一鈾塗層玻璃基板。厚度為 1 微米之膜被沉積於該基板上。

該基板被移開並被加熱在一 200°C 鈍氣環境中。產生一薄膜材料，其係一光伏吸收層。

實例 43

分子前趨墨液組成物之噴霧熱解

依據實例 29 製備分子前趨物墨液組成物。在一鈍氣環境手套箱內，使用一噴霧熱解單元將該墨液噴霧至一不銹鋼基板，該噴霧熱解單元具有一超聲波霧化器，用於鈍氣載體的精密流量計，及一石英管式反應器在一爐中。

該被噴霧塗佈之基板被加熱在一 250°C 鈍氣環境中。

產生一薄膜材料，其係一光伏吸收層。

實例 44

依據實例 30 製備分子前趨物墨液組成物。在一鈍氣環境手套箱內，使用一噴霧熱解單元將該墨液噴霧至一不銹鋼基板，該噴霧熱解單元具有一超聲波霧化器，用於鈍氣載體的精密流量計，及一石英管式反應器在一爐中。

該被噴霧塗佈之基板被加熱在一 250°C 鈍氣環境中。產生一薄膜材料，其係一光伏吸收層。

實例 45

太陽能電池之製備

一太陽能電池係藉由沉積一電極層於一聚對苯二甲酸乙二酯基板上來製造。

依據實例 39 將一薄膜材料光伏吸收層塗佈至該電極層。一 Cds 窗口層被沉積至該吸收層上。一摻添鋁之 ZnO TCO 層被沉積至該窗口層上。

【圖式簡單說明】

圖 1: 圖 1 顯示一分子前趨化合物之家族的化合物具體實施例 MP1。如圖 1 所示，這些分子前趨化合物的構造可以式 $M^A-(ER^2)(ER^3)(ER^4)M^B R^1$ 代表之，該 E 係硫族， M^A 係一單價金屬原子且 M^B 係第 13 族原子。該化合物家族之分子結構係以式 $(M^A-(ER^2)(ER^3)(ER^4)M^B R^1)_2$ 代表之二聚體。藉由與一或多個配體 (ER^2) 、 (ER^3) 及 (ER^4) 的硫族原子交互作

用，可穩定 M^A 。 M^B 係藉由接至四個配體而被穩定。

圖 2: 圖 2 顯示一分子前趨化合物之家族的化合物具體實施例 MP2。如圖 2 所示，這些分子前趨化合物的構造可以式 $(R^1M^{B1}(ER^2)(ER^3)(ER^4)-M^{A1})(M^{A2}-(ER^5)(ER^6)(ER^7)M^{B2}R^8)$ 代表之，該 E 係硫族， M^{A1} 與 M^{A2} 係相同或不同一單價金屬原子且 M^{B1} 與 M^{B2} 係第 13 族之不同原子。藉由與三個配體 (ER^n) 的硫族原子交互作用，可穩定 M^{A1} 與 M^{A2} 。 M^{B1} 與 M^{B2} 係藉由接至四個配體而被穩定。

圖 3: 圖 3 顯示一分子前趨化合物之家族的化合物具體實施例 MP3。如圖 3 所示，這些分子前趨化合物的構造可以式 $(R^4E)M^A(ER^3)(ER^5)(ER^2)M^BR^1$ 代表之，該 E 係硫族， M^A 係一二價金屬原子，且 M^B 係第 13 族原子。 M^A 藉由接至含硫族配體而被穩定。 M^B 係藉由接至四個配體而被穩定。

圖 4: 圖 4 顯示一分子前趨化合物之家族的化合物具體實施例 MP3。如圖 4 所示，這些分子前趨化合物的構造可以式 $R^5M^A(ER^4)(ER^3)(ER^2)M^BR^1$ 代表之，該 E 係硫族， M^A 係一二價金屬原子，且 M^B 係第 13 族原子。 M^A 係藉由接至配體而被穩定。 M^B 係藉由接至配體而被穩定。

圖 5: 圖 5 顯示一分子前趨化合物之家族的化合物具體實施例 MP4。如圖 5 所示，這些分子前趨化合物的構造可以式 $M^A(ER^2Z)(ER^3)(ER^4)M^BR^1$ 代表之，該 E 係硫族， M^A 係一金屬原子，且 M^B 係第 13 族原子。 M^A 係藉由接至包含 Z 之配體，該 Z 係接至 M^A 之中性或陰離子部分，而被穩定。 M^B 係藉由接至四個配體而被穩定。

圖 6：本發明具體實施例的略圖，其中該分子前趨物和墨液藉由包括噴灑、塗佈和印刷的方法被沉積於特定基板上，並且被用於製造半導體和光電材料和裝置以及能量轉換系統。

圖 7：本發明太陽能電池之具體實施例的略圖。

圖 8：圖 8 顯示由單晶 X 光繞射所測定之分子前趨化合物具體實施例之結構。如圖 8 所示，式 $(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu})_2$ 代表該化合物的分子構造。在約 230°C 的溫度可將該前趨化合物完全轉化成材料 CuInSe_2 。

圖 9：圖 9 顯示如熱裂解分析儀所測定者，本發明之分子前趨化合物(MP1)被轉化成材料。如圖 9 所示，可藉由式 $(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu})_2$ 代表該前趨化合物的分子構造。在約 240°C 的溫度可將該前趨化合物急遽發生及完全轉化成材料 CuInS_2 。

圖 10：圖 10 顯示如熱裂解分析儀所測定者，本發明之分子前趨化合物(MP1)被轉化成材料。如圖 10 所示，可藉由式 $(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu})_2$ 代表該前趨化合物的分子構造。在約 210°C 的溫度可將該前趨化合物急遽發生及完全轉化成材料 CuGaSe_2 。

圖 11：圖 11 顯示如熱裂解分析儀所測定者，本發明之分子前趨化合物(MP1)被轉化成材料。如圖 11 所示，可藉由式 $(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu})_2$ 代表該前趨化合物的分子構造。在約 225°C 的溫度可將該前趨化合物急遽發生及完全轉化成材料 CuGaS_2 。

圖 12：圖 12 顯示如熱裂解分析儀所測定者，本發明之分子前趨化合物(MP1)被轉化成材料。如圖 12 所示，可藉由式 $(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu})_2$ 代表該前趨化合物的分子構造。在約 192°C 的溫度可將該前趨化合物急遽發生及完全轉化成材料 CuInSe_2 。

圖 13：圖 13 顯示如熱裂解分析儀所測定者，本發明之分子前趨物(MP1)之混合物具體實施例被轉化成材料。如圖 13 所示，可藉由式 $(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu})_2$ 與 $(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu})_2$ 代表該等前趨化合物的分子構造。在約 195°C 的溫度可將該前趨化合物急遽發生及完全轉化成材料 $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ 。

圖 14：圖 14 顯示如熱裂解分析儀測定者，本發明之分子前趨化合物(MP1-Ag)被轉化成材料。如圖 14 所示，可藉由式 $(\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu})_2$ 代表該前趨化合物的分子構造。在約 205°C 的溫度可將該前趨化合物完全轉化成材料 AgInSe_2 。

圖 15：圖 15 顯示如熱裂解分析儀所測定者，本發明之分子前趨化合物(MP1-Ag)被轉化成材料。如圖 15 所示，可藉由式 $(\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^n\text{Bu})_2$ 代表該前趨化合物的分子構造。在約 210°C 的溫度可將該前趨化合物完全轉化成材料 AgGaSe_2 。

圖 16：圖 16 顯示如熱裂解分析儀測定者，本發明之分子前趨化合物(MP1-Ag)被轉化成材料。如圖 16 所示，可藉由式 $(\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^s\text{Bu})_2$ 代表該前趨化合物的分子構造。在約 195°C 的溫度可將該前趨化合物完全轉化成材料 AgInSe_2 。

圖 17：圖 17 顯示如熱裂解分析儀測定者，本發明之分

子前趨化合物(MP1-Ag)被轉化成材料。如圖 17 所示，可藉由式 $(\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^s\text{Bu})_2$ 代表該前趨化合物的分子構造。在約 195°C 的溫度可將該前趨化合物完全轉化成材料 AgGaSe_2

圖 18：圖 18 顯示如熱裂解分析儀測定者，本發明之分子前趨化合物(MP1-Ag)被轉化成材料。如圖 18 所示，可藉由式 $(\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr})_2$ 代表該前趨化合物的分子構造。在約 205°C 的溫度可將該前趨化合物完全轉化成材料 AgInSe_2 。

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99125946

COPD 5/32 (2006.01)

※申請日： 99.8.4

※IPC 分類：H01L 31/0216 (2006.01)

31/0272 (2006.01)

31/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於光電裝置之分子前趨物

MOLECULAR PRECURSORS FOR OPTOELECTRONICS

二、中文發明摘要：

本發明係關於用於製備半導體和光電材料與裝置之化合物和組合物。本發明提供一系列直接導向光伏應用及包含太陽能電池之能源轉換之裝置與系統的化合物、組成物、材料和方法。具體而言，本發明係關於用於製備光伏層之分子前趨化合物和前趨物材料。

三、英文發明摘要：

This invention relates to compounds and compositions used to prepare semiconductor and optoelectronic materials and devices. This invention provides a range of compounds, compositions, materials and methods directed ultimately toward photovoltaic applications, as well as devices and systems for energy conversion, including solar cells. In particular, this invention relates to molecular precursor compounds and precursor materials for preparing photovoltaic layers.

七、申請專利範圍：

1. 一種包含式 $M^A-(ER^1)(ER^2)(ER^3)M^BR^4$ 的化合物，其中 M^A 係一單價金屬原子， M^B 係一第 13 族原子，各 E 獨立係 S、Se 或 Te，以及 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 為相同或不同且獨立選自烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、矽基及無機和有機配體的 R 基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 M^A 係 Cu 或 Ag，且 M^B 係 Ga 或 In。

3. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中各 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 係獨立為(C-12)烷基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中各 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 係獨立為(C1-4)烷基。

5. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該化合物為結晶。

6. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該化合物於 25 °C 為液體。

7. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該化合物係為一具有式 $(M^A-(ER^1)(ER^2)(ER^3)M^BR^4)_2$ 的二聚物。

8. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該化合物具有式 $(M^{A1}-(ER^1)(ER^2)(ER^3)M^BR^4)(M^{A2}-(ER^1)(ER^2)(ER^3)M^BR^4)$ ，其中 M^{A1} 與 M^{A2} 係不同的單價金屬原子。

9. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該 M^{A1} 係一二價金屬原子，且其式為 $Z-M^A-(ER^1)(ER^2)(ER^3)M^BR^4$ ，其中 Z 係選自烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、矽基，及無

機和有機配體。

10. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該(ER¹)為(ER¹Z)，且式為 M^A(ER¹Z)(ER²)(ER³)M^BR⁴，其中 Z 係接至 M^{A1}且 Z 係一選自 -NR₂、-PR₂、-AsR₂、-ER、-SR、-OR、及 -SeR₂ 的中性部分，該 R 係烷基或芳基。

11. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該 M^{A1} 係一二價金屬原子，該(ER¹)為(ER¹Z)，且式為 M^A(ER¹Z)(ER²)(ER³)M^BR⁴，其中 Z 係接至 M^{A1}且 Z 係一選自 -NR⁻、-E⁻、-O⁻、-R⁻、-ERNR⁻、-ERE⁻及 -SiR₂⁻ 的陰性部分，該 R 係烷基或芳基。

12. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該化合物具有下列任一式：
 Cu-(S^tBu)₃InⁱPr；Cu-(S^tBu)₃InⁿBu；
 Cu-(Se^tBu)₃InⁿBu；Cu-(S^tBu)₃In^tBu；Cu-(Se^tBu)₃Ga^tBu；
 Cu-(S^tBu)₃Ga^tBu；Cu-(Se^tBu)₃In^tBu；Cu-(Se^tBu)₃InⁱPr；
 Cu-(Se^tBu)₃In^sBu；Cu-(Se^tBu)₃GaⁱPr；Cu-(S^tBu)₃GaⁱPr；
 Cu-(S^tBu)₃In(NEt₂)；Cu-(S^tBu)₃In(NⁱPr₂)；Cu-(Se^tBu)₃In(NEt₂)；
 Cu-(S^tBu)₃In(NMe₂)；Cu-(Se^tBu)₃Ga(NEt₂)；Cu-(S^tBu)₃Ga(NⁿBu₂)；
 Cu-(Se^tBu)₃In(NEt₂)；Cu-(Se^tBu)₃In(NⁱPr₂)；Cu-(Se^tBu)₃In(NⁱPr₂)；
 Cu-(Se^tBu)₃Ga(NⁱPr₂)；Cu-(S^tBu)₃Ga(N^sBu₂)；Au-(S^tBu)₃InⁱPr；
 Ag-(S^tBu)₃InⁿBu；Hg-(Se^tBu)₃Ga^tBu；Cu-(SⁿBu)₂(S^tBu)In^tBu；
 Cu-(S^tBu)₂(SⁿBu)InⁱPr；Cu-(S^tBu)₂(SⁱPr)InⁿBu；
 Cu-(S^tBu)₂(SeⁱPr)InⁱPr；Cu-(Te^tBu)₂(SeⁱPr)InⁿBu；
 Cu-(Se^tBu)₂(TeⁱPr)InⁿBu；Cu-(S^tBu)₂(TeⁱPr)In^tBu；
 Cu-(S^tBu)(SⁱPr)(SⁿBu)InⁱPr；Cu-(Se^tBu)(SⁱPr)(SⁿBu)InⁿBu；

$\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{Te}^n\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu}$; $\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{Se}^i\text{Pr})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$;
 $\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}$ (正辛基) ; $\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}$ (正十二基) ; $\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}$ (分
 支-C18) ; $\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}$ (分支-C22) ; $\text{Cu}-(\text{Se}(\text{正己基}))_3\text{Ga}^t\text{Bu}$;
 $\text{Cu}-(\text{S}(\text{正辛基}))_3\text{Ga}^t\text{Bu}$; 和任何前述之二聚體。

13. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該化合物具
 有下列任一式： $(^i\text{PrIn}(\text{S}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^i\text{Pr})$;
 $(^n\text{BuIn}(\text{S}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^n\text{Bu})$;
 $(^n\text{BuGa}(\text{Se}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Tl}^n\text{Bu})$;
 $(^t\text{BuIn}(\text{S}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu})$;
 $(^t\text{BuTl}(\text{Se}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu})$;
 $(^t\text{BuGa}(\text{S}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu})$;
 $(^t\text{BuIn}(\text{Se}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu})$; 和
 $(^i\text{PrIn}(\text{Se}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^i\text{Pr})$,
 $((\text{NEt}_2)\text{In}(\text{S}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NEt}_2))$;
 $((\text{NEt}_2)\text{In}(\text{S}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^n\text{Bu})$;
 $((\text{NEt}_2)\text{Ga}(\text{Se}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Tl}^n\text{Bu})$;
 $((\text{NEt}_2)\text{In}(\text{S}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NEt}_2))$;
 $((\text{NEt}_2)\text{Tl}(\text{Se}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NEt}_2))$;
 $((\text{NiPr}_2)\text{Ga}(\text{S}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Cu}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{NiPr}_2))$;
 $((\text{NiPr}_2)\text{In}(\text{Se}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NiPr}_2))$;
 $((\text{NiPr}_2)\text{In}(\text{Se}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Cu}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NiPr}_2))$,
 $(^i\text{PrIn}(\text{S}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^i\text{Pr})$;
 $(^n\text{BuIn}(\text{S}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Au}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^n\text{Bu})$;
 $(^n\text{BuGa}(\text{Se}^t\text{Bu})_3-\text{Cu})(\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Tl}^n\text{Bu})$;

$({}^t\text{BuIn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Au-(S}^t\text{Bu)}_3\text{Ga}^t\text{Bu})$;
 $({}^t\text{BuTl}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Ag-(Se}^t\text{Bu)}_3\text{Ga}^t\text{Bu})$;
 $({}^t\text{BuGa}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Au-(S}^t\text{Bu)}_3\text{In}^t\text{Bu})$;
 $({}^t\text{BuIn}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Ag-(Se}^t\text{Bu)}_3\text{Ga}^t\text{Bu})$;
 $({}^i\text{PrIn}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Au-(Se}^t\text{Bu)}_3\text{Ga}^i\text{Pr})$,
 $({}^i\text{PrGa}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Au})(\text{Au-(S}^t\text{Bu)}_3\text{In}^i\text{Pr})$;
 $({}^n\text{BuGa}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Ag})(\text{Ag-(S}^t\text{Bu)}_3\text{In}^n\text{Bu})$; 和
 $({}^t\text{BuTl}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Hg})(\text{Hg-(Se}^t\text{Bu)}_3\text{In}^t\text{Bu})$,
 $({}^i\text{PrIn}(\text{S}^n\text{Bu})(\text{S}^t\text{Bu})_2\text{-Cu})(\text{Cu-(S}^t\text{Bu)}_2(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ga}^i\text{Pr})$;
 $({}^n\text{BuIn}(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})_2\text{-Cu})(\text{Cu-(S}^t\text{Bu)}_2(\text{S}^i\text{Pr})\text{Ga}^n\text{Bu})$;
 $({}^i\text{PrTl}(\text{Se}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})_2\text{-Cu})(\text{Cu-(S}^t\text{Bu)}_2(\text{Se}^i\text{Pr})\text{Ga}^i\text{Pr})$;
 $({}^n\text{BuGa}(\text{Se}^i\text{Pr})(\text{Te}^t\text{Bu})_2\text{-Cu})(\text{Cu-(Te}^t\text{Bu)}_2(\text{Se}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu})$;
 $({}^n\text{BuTl}(\text{Te}^i\text{Pr})(\text{Se}^t\text{Bu})_2\text{-Cu})(\text{Cu-(Se}^t\text{Bu)}_2(\text{Te}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu})$;
 $({}^t\text{BuGa}(\text{Te}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})_2\text{-Cu})(\text{Cu-(S}^t\text{Bu)}_2(\text{Te}^i\text{Pr})\text{In}^t\text{Bu})$,
 $({}^i\text{PrIn}(\text{S}^n\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})\text{-Cu})(\text{Cu-(S}^t\text{Bu)}(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ga}^i\text{Pr})$;
 $({}^n\text{BuIn}(\text{S}^n\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{Se}^t\text{Bu})\text{-Cu})(\text{Cu-(Se}^t\text{Bu)}(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Tl}^n\text{Bu})$;
 $({}^t\text{BuGa}(\text{Te}^n\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{Se}^t\text{Bu})\text{-Cu})(\text{Cu-(Se}^t\text{Bu)}(\text{S}^i\text{Pr})(\text{Te}^n\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu})$;
 $({}^i\text{PrGa}(\text{Se}^n\text{Bu})(\text{Se}^i\text{Pr})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{-Cu})(\text{Cu-(Se}^n\text{Bu)}(\text{Se}^i\text{Pr})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{Tl}^i\text{Pr})$,
 $((\text{正辛基})\text{In}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu-(S}^t\text{Bu)}_3\text{Ga}(\text{正辛基}))$; $((\text{正十二}$
 $\text{基})\text{In}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu-(S}^t\text{Bu)}_3\text{Ga}(\text{正十二基}))$; $((\text{分}$
 $\text{支-C18})\text{Ga}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu-(Se}^t\text{Bu)}_3\text{In}(\text{分支-C18}))$; $((\text{分}$
 $\text{支-C22})\text{In}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{-Cu})(\text{Cu-(S}^t\text{Bu)}_3\text{Tl}(\text{分支-C22}))$; $({}^t\text{BuTl}(\text{Se}(\text{正己}$
 $\text{基}))_3\text{-Cu})(\text{Cu-(Se}(\text{正己基}))_3\text{In}^t\text{Bu})$; 和 $({}^t\text{BuGa}(\text{Se}(\text{正辛}$
 $\text{基}))_3\text{-Cu})(\text{Cu-(Se}(\text{正辛基}))_3\text{Tl}^t\text{Bu})$ 。

14. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該化合物具有下列任一式：
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ ； $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ；
 $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ； $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$ ；
 $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ； $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ；
 $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$ ； $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ ，
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^i\text{Pr}$ ； $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Tl}^n\text{Bu}$ ；
 $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^n\text{Bu}$ ； $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ；
 $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Tl}^t\text{Bu}$ ； $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^i\text{Pr}$ ，
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NEt}_2)$ ； $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Tl}^n(\text{NEt}_2)$ ；
 $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NEt}_2)$ ； $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NEt}_2)$ ；
 $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Tl}^t(\text{NEt}_2)$ ； $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{NEt}_2)$ ，
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{NEt}_2)$ ； $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{NEt}_2)$ ；
 $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{N}^i\text{Pr}_2)$ ； $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{N}^i\text{Pr}_2)$ ；
 $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{N}^i\text{Pr}_2)$ ； $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{N}^i\text{Pr}_2)$ ；
 $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{N}^n\text{Bu}_2)$ ； $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{N}^s\text{Bu}_2)$ ，
 $(^t\text{BuS})\text{Zn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ ； $(^t\text{BuS})\text{Pt}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ；
 $(^t\text{BuSe})\text{Pd}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ； $(^t\text{BuS})\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$ ；
 $(^t\text{BuSe})\text{W}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ； $(^t\text{BuS})\text{Cr}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ；
 $(^t\text{BuS})\text{Ni}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ ； $(^t\text{BuS})\text{Mn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ；
 $(^t\text{BuSe})\text{Fe}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ； $(^t\text{BuS})\text{Co}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$ ；
 $(^t\text{BuSe})\text{Hg}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ； $(^t\text{BuS})\text{Cd}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ ；
 $(^t\text{BuS})\text{V}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ； $(^t\text{BuS})\text{Ru}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$ ；
 $(^t\text{BuS})\text{Rh}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ； $(^t\text{BuSe})\text{Re}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$ ；
 $(^t\text{BuS})\text{Os}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$ ； $(^t\text{BuSe})\text{Ir}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$ ，

$(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$; $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{S}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$;
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{Se}^i\text{Pr})\text{In}^i\text{Pr}$; $(^t\text{BuTe})\text{Cu}(\text{Te}^t\text{Bu})_2(\text{Se}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$;
 $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_2(\text{Te}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$; $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{Te}^i\text{Pr})\text{In}^t\text{Bu}$,
 $(^n\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$;
 $(^n\text{BuS})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^n\text{Bu}$;
 $(^i\text{PrS})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{Te}^n\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu}$;
 $(^i\text{PrSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{Se}^i\text{Pr})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$, $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}$ (正辛基) ;
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}$ (正十二基) ; $(^t\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}$ (分支-C18) ;
 $(^t\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}$ (分支-C22) ; $((\text{正己基})\text{Se})\text{Cu}(\text{Se}(\text{正己基}))_3\text{Ga}^t\text{Bu}$;
 $((\text{正辛基})\text{S})\text{Cu}(\text{S}(\text{正辛基}))_3\text{Ga}^t\text{Bu}$,
 $(^n\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$; $(^n\text{BuS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$;
 $(^i\text{PrSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$; $(^i\text{PrS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$;
 $(^n\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$; $(^i\text{PrS})\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$;
 $(^n\text{BuSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$; $(^i\text{PrSe})\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$,
 $^t\text{BuCu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$; $^t\text{BuZn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$; $^t\text{BuZn}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$;
 $^t\text{BuZn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$; $^t\text{BuZn}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$; $^t\text{BuZn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$;
 $^t\text{BuZn}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$; $^t\text{BuCu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$, $^t\text{BuZn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$;
 $^t\text{BuPt}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$; $^t\text{BuPd}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$; $^t\text{BuMo}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$;
 $^t\text{BuW}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$; $^t\text{BuCr}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$; $^t\text{BuNi}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$;
 $^t\text{BuMn}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$; $^t\text{BuFe}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$; $^t\text{BuCo}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$;
 $^t\text{BuHg}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$; $^t\text{BuCd}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$; $^t\text{BuV}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$;
 $^t\text{BuRu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$; $^t\text{BuRh}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$; $^t\text{BuRe}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$;
 $^t\text{BuOs}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$; $^t\text{BuIr}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$, $(\text{NEt}_2)\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{NEt}_2)$;
 $(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{N}^i\text{Pr}_2)$; $(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{NEt}_2)$;

$(\text{NEt}_2)\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{N}^i\text{Pr}_2)$; $(\text{NEt}_2)\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{N}^i\text{Pr}_2)$;
 $(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{Cu}(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}(\text{N}^i\text{Pr}_2)$; $(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{N}^n\text{Bu}_2)$; 和
 $(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{Cu}(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{N}^s\text{Bu}_2)$ 。

15. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該化合物具有下列任一式：

$\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{Se})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$;

$\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{Se})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^n\text{Bu}$;

$\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{NEt})(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{In}^n\text{Bu}$;

$\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{NMe})(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu}$; $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{苯基}))(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{Ga}^t\text{Bu}$; $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu})(\text{Se}^t\text{Bu})_2\text{Ga}^t\text{Bu}$;

$\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{Se})(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu}$;

$\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{Se})(\text{Se}^t\text{Bu})_2\text{In}^i\text{Pr}$,

$\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ga}^i\text{Pr}$;

$\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ti}^n\text{Bu}$;

$\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ga}^n\text{Bu}$;

$\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ti}^t\text{Bu}$;

$\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ti}^t\text{Bu}$;

$\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ga}^i\text{Pr}$, $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_3)(\text{S}^t\text{Bu})_2\text{In}^t\text{Bu}$,

$\text{Cu}(\text{Se}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})_2\text{In}^t\text{Bu}$, $\text{Zn}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$;

$\text{Cd}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^n\text{Bu}$;

$\text{Pt}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{Se})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^n\text{Bu}$;

$\text{Pd}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{Se})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu}$;

$\text{Mo}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ga}^t\text{Bu}$;

$\text{W}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ga}^t\text{Bu}$;

$\text{Cr}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$;

$\text{Ni}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^n\text{Bu}$;
 $\text{Mn}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{Se})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^n\text{Bu}$;
 $\text{Fe}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{Se})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu}$;
 $\text{Co}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ga}^t\text{Bu}$;
 $\text{V}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ga}^t\text{Bu}$;
 $\text{Hg}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^n\text{Bu})\text{Ga}^t\text{Bu}$,
 $\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu}_2)_2(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$; $\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu}_2)_2(\text{S}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$;
 $\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SR})_2(\text{Se}^i\text{Pr})\text{In}^i\text{Pr}$; $\text{Cu}(\text{Te}(\text{CH}_2)_2\text{SeR})_2(\text{Se}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$;
 $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{SeR})_2(\text{Te}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$; $\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SeR})_2(\text{Te}^i\text{Pr})\text{In}^t\text{Bu}$,
 $\text{Au}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^i\text{Pr}_2)_2(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$; $\text{Ag}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu}_2)_2(\text{S}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$;
 $\text{Hg}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SR})_2(\text{Se}^i\text{Pr})\text{In}^i\text{Pr}$; $\text{Au}(\text{Te}(\text{CH}_2)_2\text{SeR})_2(\text{Se}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$;
 $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{SeR})_2(\text{Te}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$; $\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SeR})_2(\text{Te}^i\text{Pr})\text{In}^t\text{Bu}$,
 $\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu}_2)(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$;
 $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{SeR})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^n\text{Bu}$;
 $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{SR})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{Te}^n\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu}$;
 $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{N}^i\text{Pr}_2)(\text{Se}^i\text{Pr})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$, $\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu}_2)_3\text{In}$ (正辛基) ; $\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SeR})_3\text{In}$ (正十二基) ; $\text{Cu}(\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{SeR})_3\text{In}$ (分支-C18) ; 和 $\text{Cu}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu}_2)_3\text{In}$ (分支-C22) 。

16. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該化合物具有下列任一式：
 $\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$; $\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$;
 $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^n\text{Bu}$; $\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$; $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^n\text{Bu}$;
 $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^s\text{Bu}$; $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$; $\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^t\text{Bu}$;
 $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^t\text{Bu}$; $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^i\text{Pr}$; $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}^s\text{Bu}$;
 $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^i\text{Pr}$; $\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ga}^i\text{Pr}$; $\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Tl}^i\text{Pr}$;

$\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ti}^n\text{Bu}$; $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ti}^n\text{Bu}$; $\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{Ti}^t\text{Bu}$;
 $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ti}^t\text{Bu}$; $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{Ti}^i\text{Pr}$; $\text{Ag}-(\text{S}^n\text{Bu})_2(\text{S}^t\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu}$;
 $\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$; $\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{S}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$;
 $\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{Se}^i\text{Pr})\text{In}^i\text{Pr}$; $\text{Ag}-(\text{Te}^t\text{Bu})_2(\text{Se}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$;
 $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_2(\text{Te}^i\text{Pr})\text{In}^n\text{Bu}$; $\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{Te}^i\text{Pr})\text{In}^t\text{Bu}$;
 $\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$; $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{S}^n\text{Bu})\text{In}^n\text{Bu}$;
 $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{S}^i\text{Pr})(\text{Te}^n\text{Bu})\text{In}^t\text{Bu}$; $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})(\text{Se}^i\text{Pr})(\text{Se}^n\text{Bu})\text{In}^i\text{Pr}$;
 $\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{正辛基})$; $\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{正十二基})$; $\text{Ag}-(\text{Se}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{分支-C18})$;
 $\text{Ag}-(\text{S}^t\text{Bu})_3\text{In}(\text{分支-C22})$; $\text{Ag}-(\text{Se}(\text{正己基}))_3\text{Ga}^t\text{Bu}$;
 $\text{Ag}-(\text{S}(\text{正辛基}))_3\text{Ga}^t\text{Bu}$; 和任何前述之二聚體。

17. 一種墨液，其包含一或多種如申請專利範圍第 1 至 16 項之化合物及一或多種載劑。

18. 如申請專利範圍第 17 項之墨液，其中該墨液係一化合物於一有機載劑內的溶液。

19. 如申請專利範圍第 17 項之墨液，其中該墨液係一化合物於一有機載劑內的漿液或懸浮液。

20. 如申請專利範圍第 17 項之墨液，進一步包含添加附加的含銦化合物、附加的含鎳化合物，或附加的含鉬化合物。

21. 如申請專利範圍第 17 項之墨液，其進一步包含一或多種選自表面活性劑、分散劑、乳化劑、消泡劑、乾燥劑、充填劑、樹脂結合劑、增稠劑、黏度調節劑、抗氧化劑、助流劑、增塑劑、導電劑、促結晶劑、增容劑、薄膜調節劑、助黏劑和染料所構成之群組的成分。

22. 如申請專利範圍第 17 項之墨液，進一步包含一或多種選自導電聚合物、銅金屬、銻金屬、鎳金屬、鋅金屬、鹼金屬、鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、硫屬化鈉、硫屬化鈣、硫化錳、硒化錳、碲化錳、硫化銻、硒化銻、碲化銻、硫化鋅、硒化鋅、碲化鋅、硫化銅、硒化銅、碲化銅、硫化鋁、硒化鋁、碲化鋁，及任何上述混合物之群組的成分。

23. 一種用於製造一具式 $M^A-(ER^2)(ER^3)(ER^4)M^BR^1$ 之分子前趨化合物的方法，包含：

(a) 提供一第一化合物 $R^1_2M^B ER^2$ ；及

(b) 在一第三化合物 HER^4 存在下將該第一化合物與一第二化合物 $M^A(ER^3)$ 接觸；其中 M^B 係一第 13 族原子， M^A 係一單價金屬原子，各 E 於每次出現時獨立係 S、Se 或 Te，以及 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 為相同或不同且獨立選自烷基、芳基、雜芳基、烯基、醯胺基、矽基及無機和有機配體。

24. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中 M^A 係 Cu 或 Ag，且 M^B 係 Ga 或 In。

25. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中各 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 係獨立為(C-12)烷基。

26. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中各 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 係獨立為(C1-4)烷基。

27. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該化合物為結晶。

28. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該化合物於 25 °C 為液體。

29. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該化合物係為一具有式 $(M^A-(ER^1)(ER^2)(ER^3)M^BR^4)_2$ 的二聚物。

30. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該化合物具有式 $(M^{A1}-(ER^1)(ER^2)(ER^3)M^BR^4)(M^{A2}-(ER^1)(ER^2)(ER^3)M^BR^4)$ ，其中 M^{A1} 與 M^{A2} 係不同的單價金屬原子。

31. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該第一、第二、第三化合物係在沉積、噴灑、塗佈或印刷製程中被接觸。

32. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該第一、第二、第三化合物係在溫度從約 -60 °C 至約 100 °C 被接觸。

33. 一種物件，其含有沉積於一基板上之一或多種如申請專利範圍第 1 至 22 項中任一項之化合物或墨液。

34. 如申請專利範圍第 33 項之物件，其中該沉積係藉由噴灑、噴塗、噴霧沉積、噴霧熱解、網版印刷、噴墨印刷、氣流噴射印刷、油墨印刷、噴射印刷、沖壓/移動印刷、轉印印刷、移動印刷、快乾印刷、凹版印刷、接觸式印刷、反轉印刷、熱敏印刷、平版印刷、電子照相印刷、電解沉積、電鍍、無電式電鍍、水浴沉積、塗佈、浸塗、濕式塗佈、旋塗、刮刀塗佈、輥塗、棒式塗佈、狹縫模具塗佈、繞線棒塗佈、噴嘴直接塗佈、毛細管塗佈、液相沉積、逐層沉積、旋澆鑄、溶液澆鑄、化學汽相沉積、氣溶膠化學氣相沉積、金屬有機化學氣相沉積、有機金屬化學氣相沉

積、電漿強化化學氣相沉積，及任何上述組合的方法而完成。

35. 如申請專利範圍第 33 項之物件，其中該基板係選自於由下列所構成的群組：半導體、滲雜半導體、矽、砷化鎵、絕緣體、玻璃、鈿玻璃、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋅、氮化矽、金屬、金屬箔、鈿、鋁、鈹、鎘、鈾、鉻、鈷、銅、鎳、金、鉛、錳、鈾、鎳、鈮、鉑、銻、銻、銀、不銹鋼、鋼、鐵、鋁、錫、鈦、鎢、鋅、銻、金屬合金、金屬矽化物、金屬碳化物、物、塑料、導電物、共聚物、聚摻合物、聚對苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚酯、聚酯薄膜、聚脂樹脂、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚醚酮、聚醯亞胺、聚氯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯物、矽氧樹脂、環氧樹脂、紙、塗佈紙，及任何上述組合。

36. 如申請專利範圍第 33 項之物件，其中該基板可被製成各種形狀，包括管狀、圓柱狀、滾筒狀、棒狀、針狀、軸狀、平面、板狀、葉狀、瓣翼狀、彎曲表面或球體。

37. 一種製造一物件的方法，該方法包含：

- (a) 提供一或多種如申請專利範圍第 1 至 22 項中任一項之化合物或墨液；
- (b) 提供一基板；以及
- (c) 將該等化合物或墨液沉積於該基板上。

38. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其中該沉積係藉

重複。

41. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其進一步包含將該基板加熱從約 100°C 至約 400°C 的溫度，以轉化該等化合物或墨液至一材料。

42. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其進一步包含將該基板加熱從約 100°C 至約 400°C 的溫度以轉化該等化合物或墨液至一材料，接著重複步驟(c)。

43. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其進一步包含藉由將該基板加熱從約 300°C 至約 650°C 的溫度以使該材料退火。

44. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其進一步包含將該基板加熱從約 100°C 至約 400°C 的溫度以轉化該等化合物或墨液至一材料，並藉由將該基板加熱從約 300°C 至約 650°C 的溫度以使該材料退火。

45. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其進一步包含將該基板加熱從約 100°C 至約 400°C 的溫度以轉化該等化合物或墨液至一材料，將該等化合物或墨液沉積於該基板上，以及藉由將該基板加熱從約 300°C 至約 650°C 的溫度以使該材料退火。

46. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其進一步包含：

- (d) 將該基板加熱從約 100°C 至約 400°C 的溫度以轉化該等化合物或墨液至一材料；
- (e) 將該等化合物或墨液沉積於該基板上；
- (f) 重複步驟(d)和(e)；以及

(g) 藉由將該基板加熱從約 300°C 至約 650°C 的溫度以使該材料退火。

47. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其進一步包含：

(d) 將該基板加熱從約 100°C 至約 400°C 的溫度以轉化該等化合物或墨液至一材料；

(e) 藉由將該基板加熱從約 300°C 至約 650°C 的溫度以使該材料退火；以及

(f) 重複步驟(c)、(d)和(e)。

48. 如申請專利範圍第 37 至 47 項中任一項之方法，其進一步包含於任何加熱或退火步驟的之前、期間或之後進行硒化或硫化的任選步驟。

49. 一種物件，其藉由申請專利範圍第 37 至 47 項中任一項之方法所製成。

50. 一種光伏裝置，其藉由申請專利範圍第 37 至 47 項中任一項之方法所製成。

51. 一種用於製備一材料的方法，包含：

(a) 提供一或多種如申請專利範圍第 1 至 22 項中任一項之化合物或墨液；

(b) 提供一基板；

(c) 將該等化合物或墨液沉積於該基板上；以及

(d) 在鈍氣環境之下將該基板加熱從約 20°C 至約 650°C 的溫度，因而產生一材料。

52. 如申請專利範圍第 51 項之方法，其中該基板被加

熱從約 100°C 至約 550°C，或從約 200°C 至約 400°C 的溫度。

53. 如申請專利範圍第 51 項之方法，其中該沉積係藉由噴灑、噴塗、噴霧沉積、噴霧熱解、網版印刷、噴墨印刷、氣流噴射印刷、油墨印刷、噴射印刷、沖壓/移動印刷、轉印印刷、移動印刷、快乾印刷、凹版印刷、接觸式印刷、反轉印刷、熱敏印刷、平版印刷、電子照相印刷、電解沉積、電鍍、無電式電鍍、水浴沉積、塗佈、浸塗、濕式塗佈、旋塗、刮刀塗佈、輥塗、棒式塗佈、狹縫模具塗佈、繞線棒塗佈、噴嘴直接塗佈、毛細管塗佈、液相沉積、逐層沉積、旋澆鑄、溶液澆鑄、化學汽相沉積、氣溶膠化學氣相沉積、金屬有機化學氣相沉積、有機金屬化學氣相沉積、電漿強化化學氣相沉積，及任何上述組合的方法而完成。

54. 如申請專利範圍第 51 項之方法，其中該基板係選自由下列所構成的群組：半導體、滲雜半導體、矽、砷化鎵、絕緣體、玻璃、鈎玻璃、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋅、氮化矽、金屬、金屬箔、鈎、鋁、鈹、鎘、鈾、鉻、鈷、銅、鎳、金、鉛、錳、鈿、鎳、鈮、鉑、銻、銻、銀、不銹鋼、鋼、鐵、鋁、錫、鈦、鎢、鋅、鎳、金屬合金、金屬矽化物、金屬碳化物、物、塑料、導電物、共聚物、聚摻合物、聚對苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚酯、聚酯薄膜、聚脂樹脂、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚醚酮、聚醯亞胺、聚氯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯物、矽氧樹脂、環氧樹脂、紙、塗佈紙，

及任何上述組合。

55. 如申請專利範圍第 51 項之方法，其進一步包含於步驟(c)或(d)之前、期間或之後進行硒化或硫化的任選步驟。

56. 如申請專利範圍第 51 項之方法，其中該材料係一種半導體。

57. 如申請專利範圍第 51 項之方法，其中該材料係薄膜狀。

58. 一種材料，其藉由如申請專利範圍第 51 至 57 項中任一項之方法所製成。

59. 一種光伏裝置，其含有藉由如申請專利範圍第 51 至 57 項中任一項方法所製成之材料。

60. 一種薄膜材料，其藉由下列製程所製成，包含：

- (a) 提供一或多種如申請專利範圍第 1 至 22 項中任一項之化合物或墨液；
- (b) 提供一基板；
- (c) 將該等化合物或墨液沉積於該基板上；以及
- (d) 在鈍氣環境之下將該基板加熱從約 20 至約 650°C 的溫度，因而產生具有從 0.05 至 10 微米厚度的薄膜材料。

61. 如申請專利範圍第 60 項之薄膜材料，其中該基板加熱從約 100°C 至約 550°C，或從約 200°C 至約 400°C 的溫度。

62.如申請專利範圍第 60 項之薄膜材料，其中該沉積係藉由噴灑、噴塗、噴霧沉積、噴霧熱解、網版印刷、噴墨印刷、氣流噴射印刷、油墨印刷、噴射印刷、沖壓/移動印刷、轉印印刷、移動印刷、快乾印刷、凹版印刷、接觸式印刷、反轉印刷、熱敏印刷、平版印刷、電子照相印刷、電解沉積、電鍍、無電式電鍍、水浴沉積、塗佈、浸塗、濕式塗佈、旋塗、刮刀塗佈、輥塗、棒式塗佈、狹縫模具塗佈、繞線棒塗佈、噴嘴直接塗佈、毛細管塗佈、液相沉積、逐層沉積、旋澆鑄、溶液澆鑄、化學汽相沉積、氣溶膠化學氣相沉積、金屬有機化學氣相沉積、有機金屬化學氣相沉積、電漿強化化學氣相沉積，及任何上述組合的方法完成。

63.如申請專利範圍第 60 項之薄膜材料，其中該基板係選自由下列構成的群組：半導體、滲雜半導體、矽、砷化鎵、絕緣體、玻璃、鈿玻璃、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋅、氮化矽、金屬、金屬箔、鈿、鋁、鈹、鎘、鈾、鉻、鈷、銅、鎳、金、鉛、錳、鈿、鎳、鈹、鉑、銻、銻、銀、不銹鋼、鋼、鐵、鋁、錫、鈦、鎢、鋅、鎳、金屬合金、金屬矽化物、金屬碳化物、聚合物、塑料、導電聚合物、共聚物、聚摻合物、聚對苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚酯、聚酯薄膜、聚脂樹脂、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚醚酮、聚醯亞胺、聚氯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物、矽氧樹脂、環氧樹脂、紙、塗佈紙，及任何上述組合。

64. 如申請專利範圍第 60 項之薄膜材料，其進一步包含於步驟(c)或(d)之前、期間或之後進行硒化或硫化的任選步驟。

65. 一種光伏吸收器，其以如申請專利範圍第 60 至 64 項中任一項之薄膜材料所製成。

66. 一種光伏裝置，其包含以如申請專利範圍第 60 至 64 項中任一項之薄膜材料。

67. 一種用於提供電力的光伏系統，其包含如申請專利範圍第 66 項之光伏裝置。

68. 一種用於提供電力的方法，其包含使用如申請專利範圍第 67 項之光伏裝置以轉化光成電能。

69. 一種用於製造光伏吸收層於一基板上之方法，其包含：

(a) 提供一或多種如申請專利範圍第 1 至 22 項中任一項之化合物或墨液；

(b) 提供一基板；

(c) 將該等化合物或墨液沉積於該基板上；以及

(d) 在鈍氣環境之下將該基板加熱從約 100°C 至約 650 °C 的溫度，因而產生具有從 0.001 至 100 微米厚度的薄膜材料。

70. 如申請專利範圍第 69 項之方法，其中該基板加熱從約 100°C 至約 550°C，或從約 200°C 至約 400°C 的溫度。

71. 如申請專利範圍第 69 項之方法，其中該沉積係藉

由噴灑、噴塗、噴霧沉積、噴霧熱解、網版印刷、噴墨印刷、氣流噴射印刷、油墨印刷、噴射印刷、沖壓/移動印刷、轉印印刷、移動印刷、快乾印刷、凹版印刷、接觸式印刷、反轉印刷、熱敏印刷、平版印刷、電子照相印刷、電解沉積、電鍍、無電式電鍍、水浴沉積、塗佈、浸塗、濕式塗佈、旋塗、刮刀塗佈、輥塗、棒式塗佈、狹縫模具塗佈、繞線棒塗佈、噴嘴直接塗佈、毛細管塗佈、液相沉積、逐層沉積、旋澆鑄、溶液澆鑄、化學汽相沉積、氣溶膠化學氣相沉積、金屬有機化學氣相沉積、有機金屬化學氣相沉積、電漿強化化學氣相沉積，及任何上述組合的方法完成。

72. 如申請專利範圍第 69 項之方法，其中該基板係選自由下列構成的群組：半導體、滲雜半導體、矽、砷化鎵、絕緣體、玻璃、鉬玻璃、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋅、氮化矽、金屬、金屬箔、鈾、鋁、鈹、鎳、鈾、鉻、鈷、銅、鎳、金、鉛、錳、鈾、鎳、鈾、鈾、鈾、鈾、鈾、銀、不銹鋼、鋼、鐵、鋁、錫、鈦、鎢、鋅、鋁、金屬合金、金屬矽化物、金屬碳化物、聚合物、塑料、導電聚合物、共聚物、聚摻合物、聚對苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚酯、聚酯薄膜、聚脂樹脂、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚醚酮、聚醯亞胺、聚氯乙烯、丙烯酸-丁二烯-苯乙烯聚合物、矽氧樹脂、環氧樹脂、紙、塗佈紙，及任何上述組合。

73. 如申請專利範圍第 69 項之方法，其進一步包含於步驟(c)或(d)之前、期間或之後進行硒化或硫化的任選步

驟。

74. 一種光伏裝置，其包含以如申請專利範圍第 69 至 73 項中任一項之光伏吸收層。

八、圖式：

圖 1

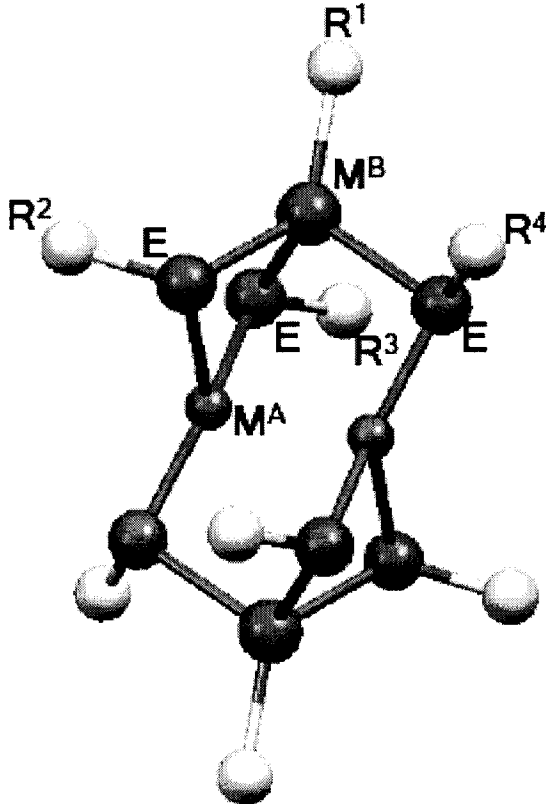


圖 2

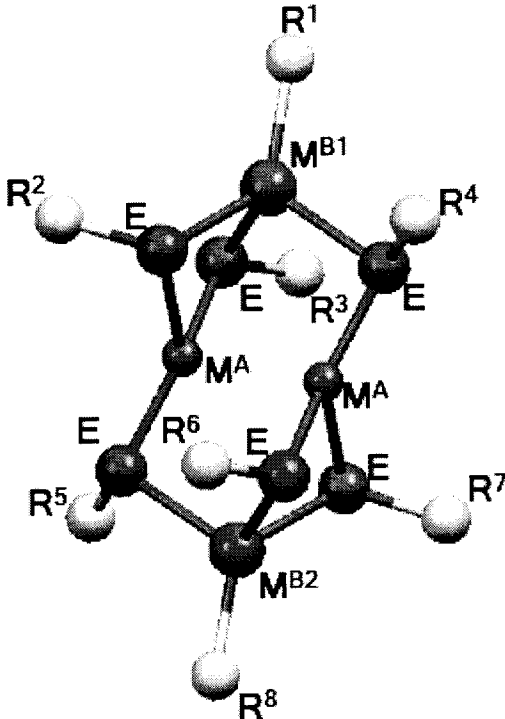


圖 3

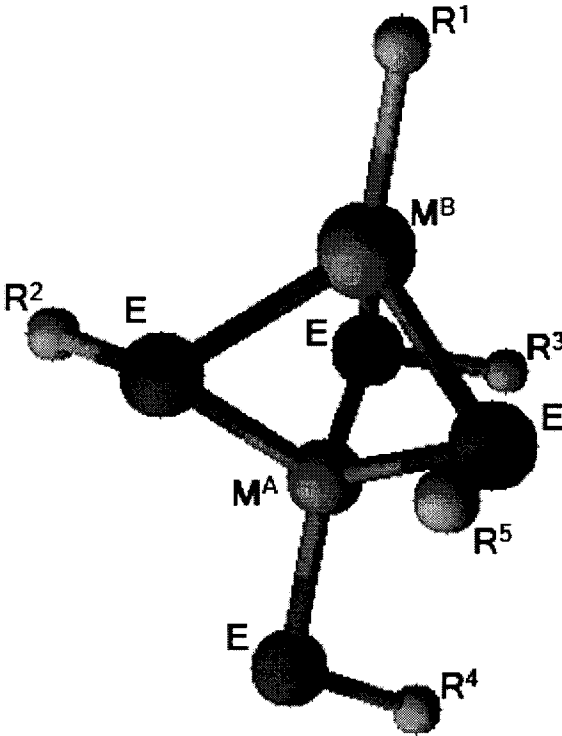


圖 4

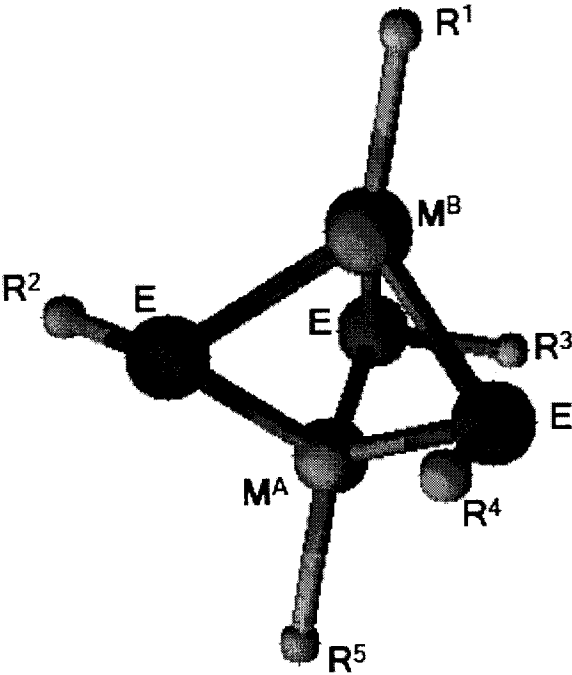


圖 5

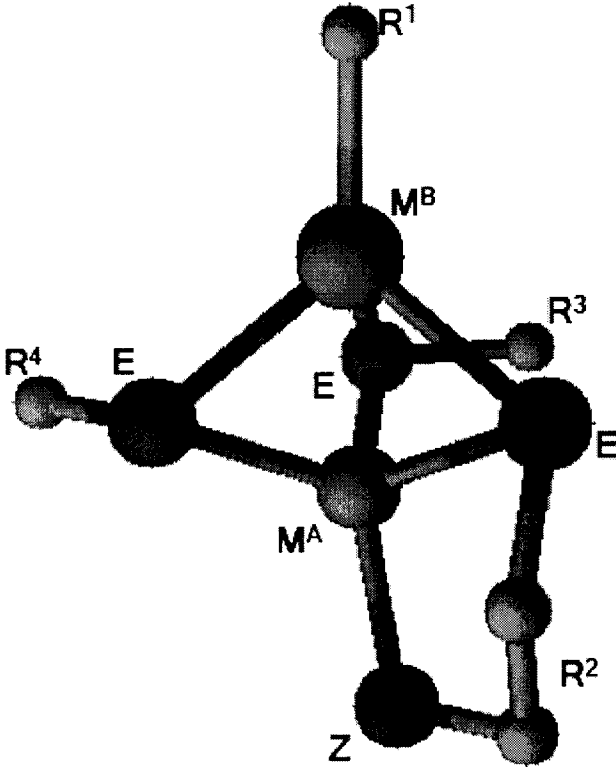


圖 6

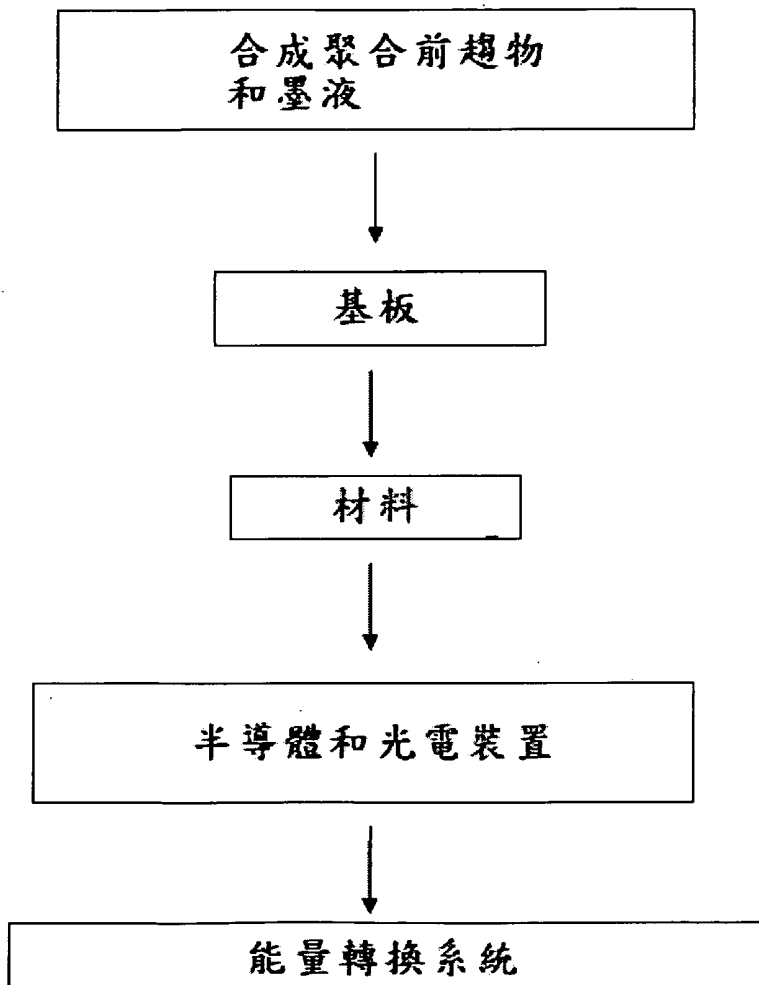


圖 7

太陽能電池

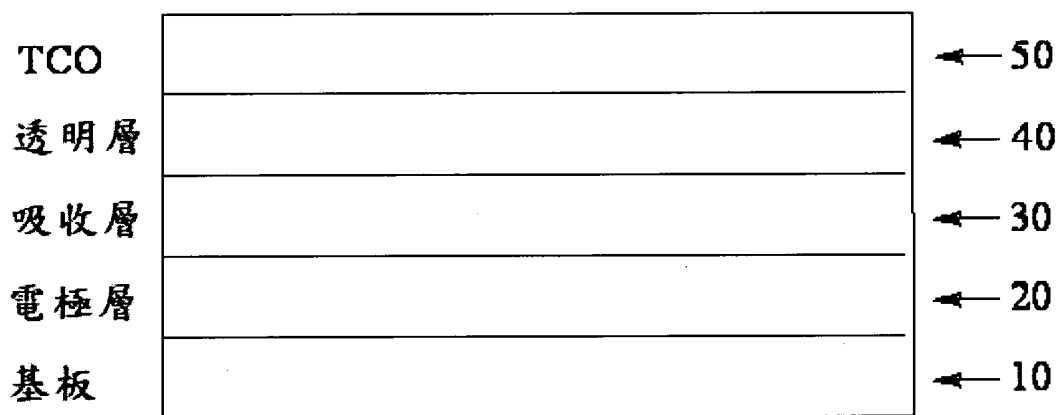


圖 8

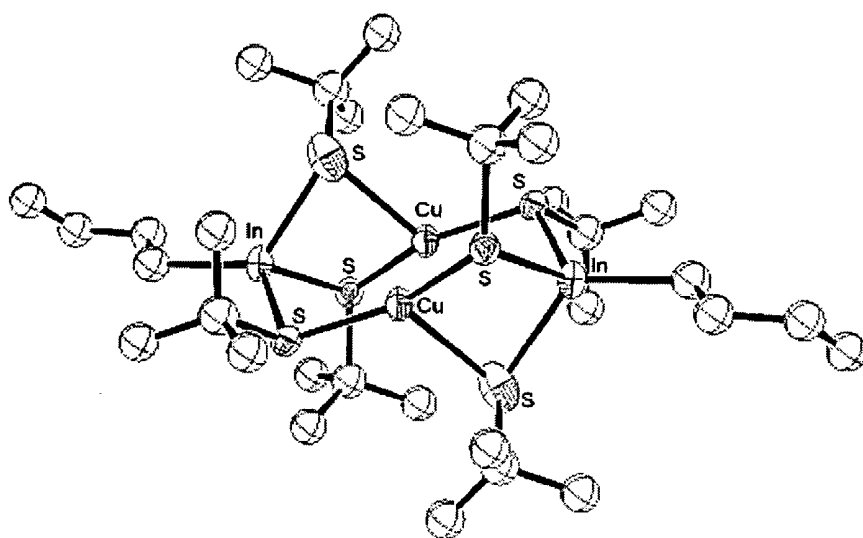


圖 9

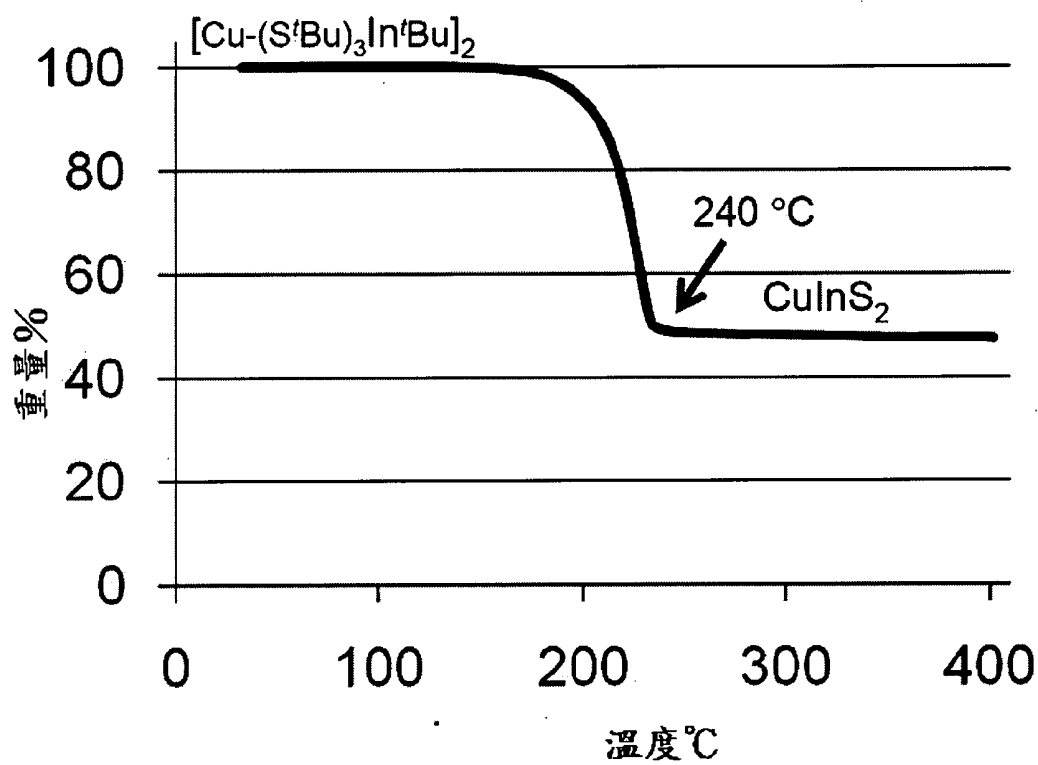


圖 10

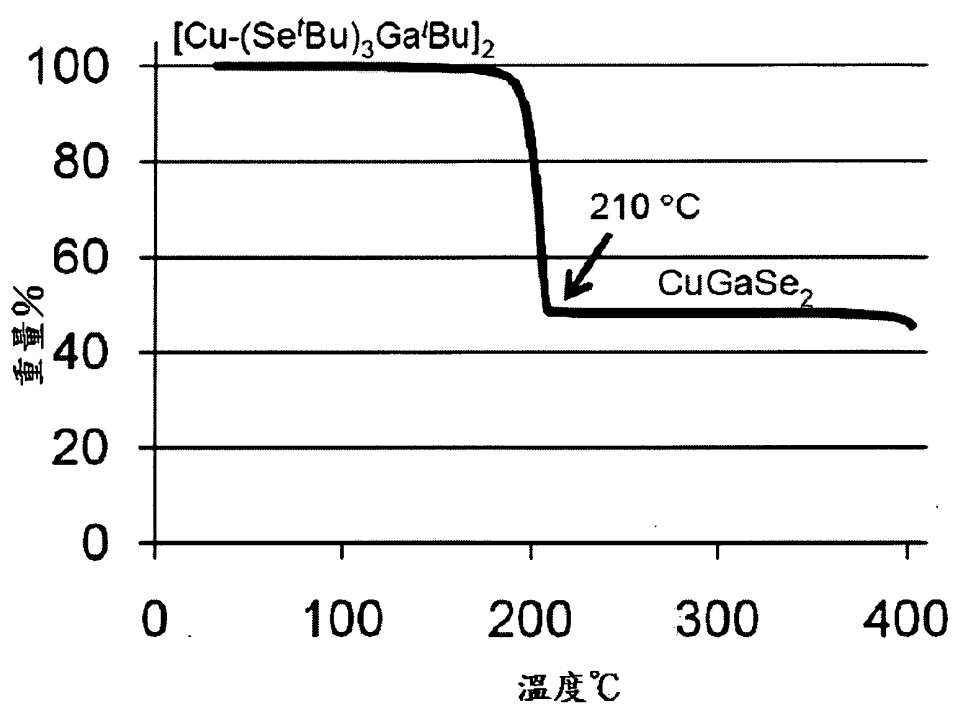


圖 11

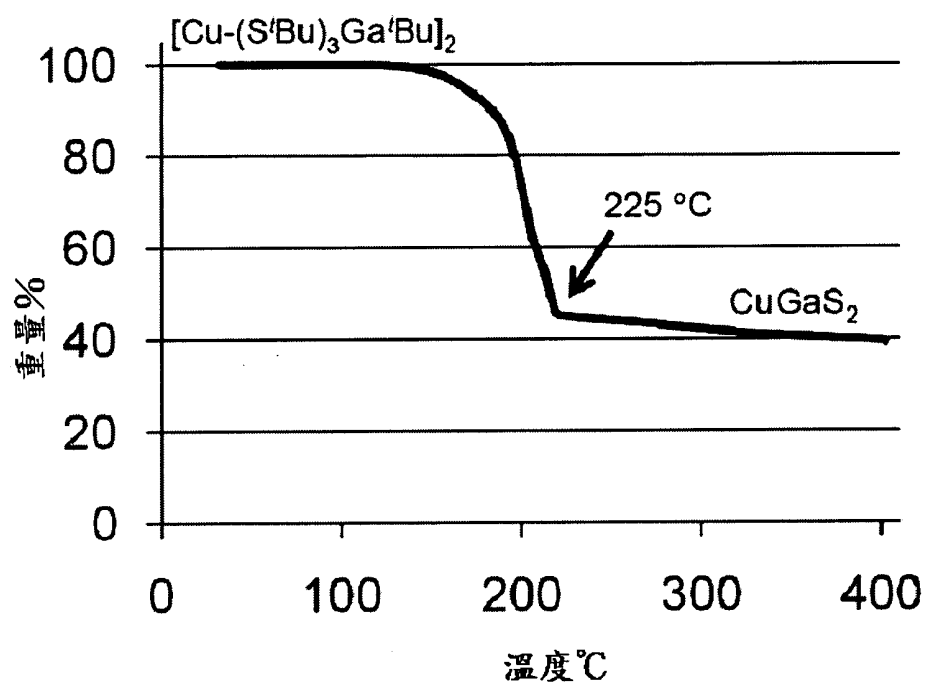


圖 12

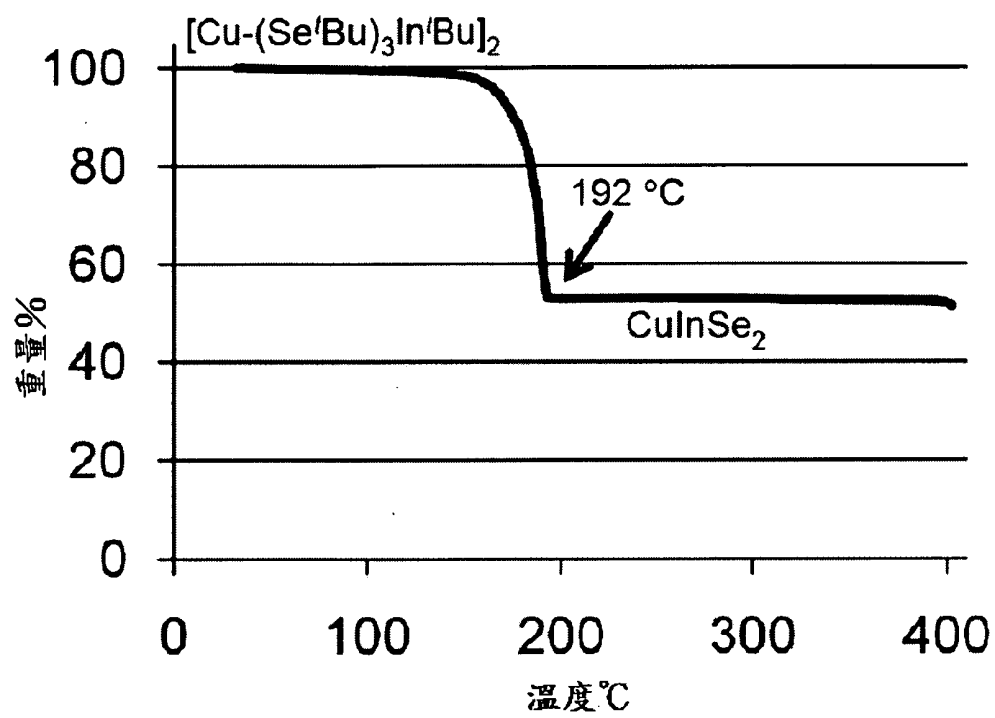


圖 13

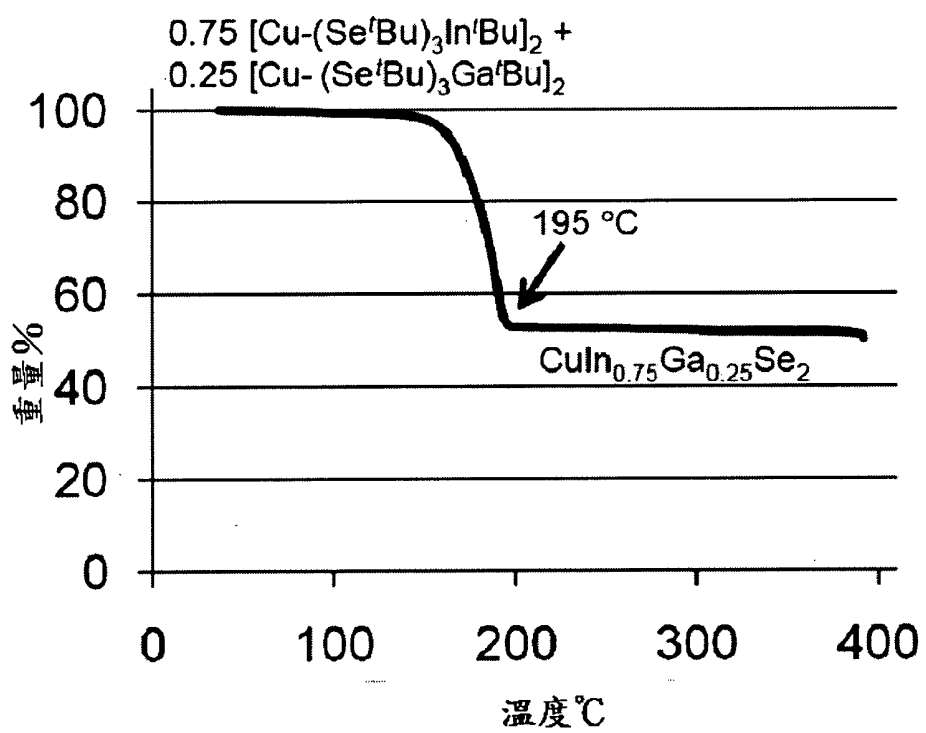


圖 14

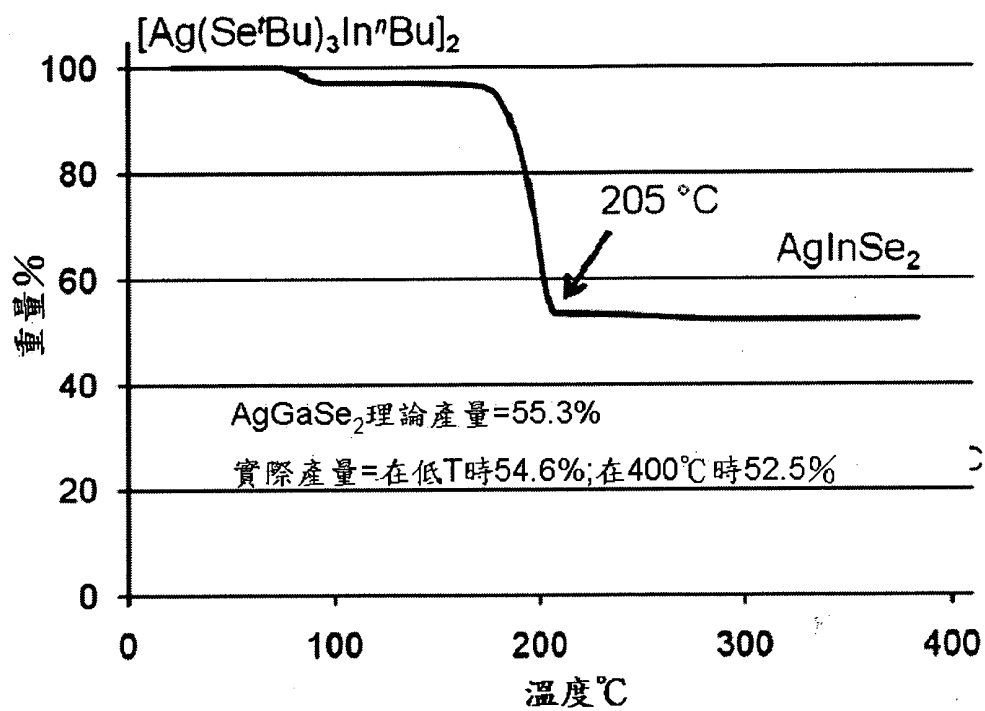


圖 15

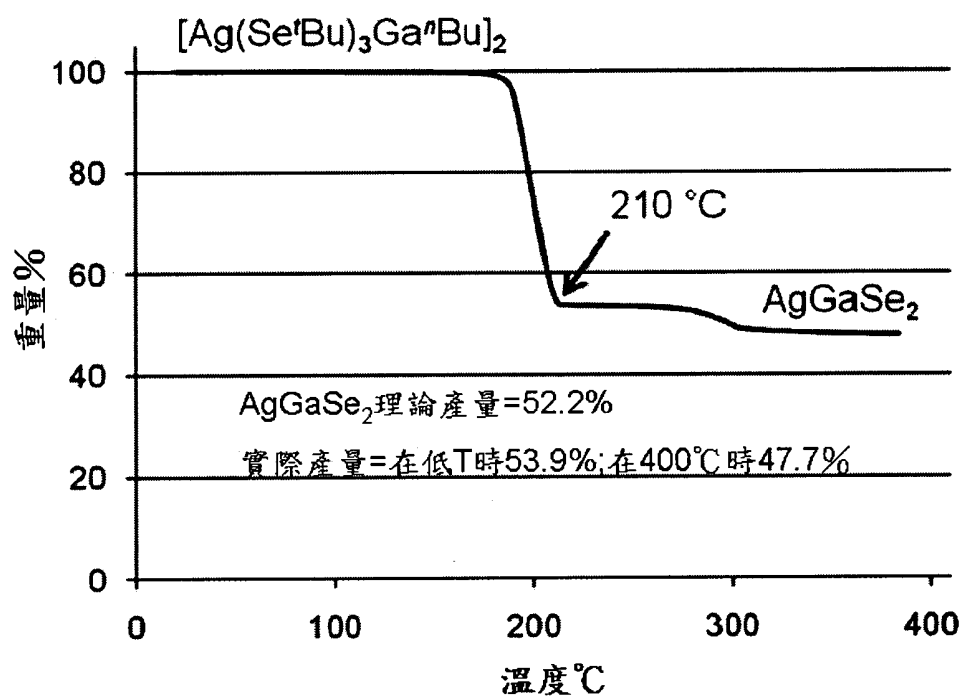


圖 16

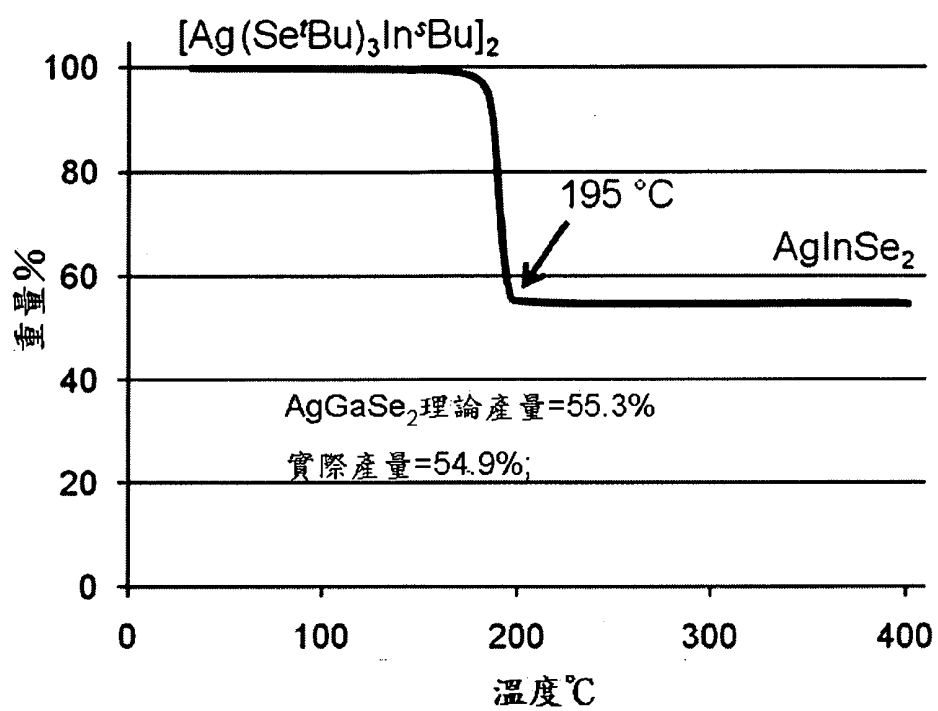


圖 17

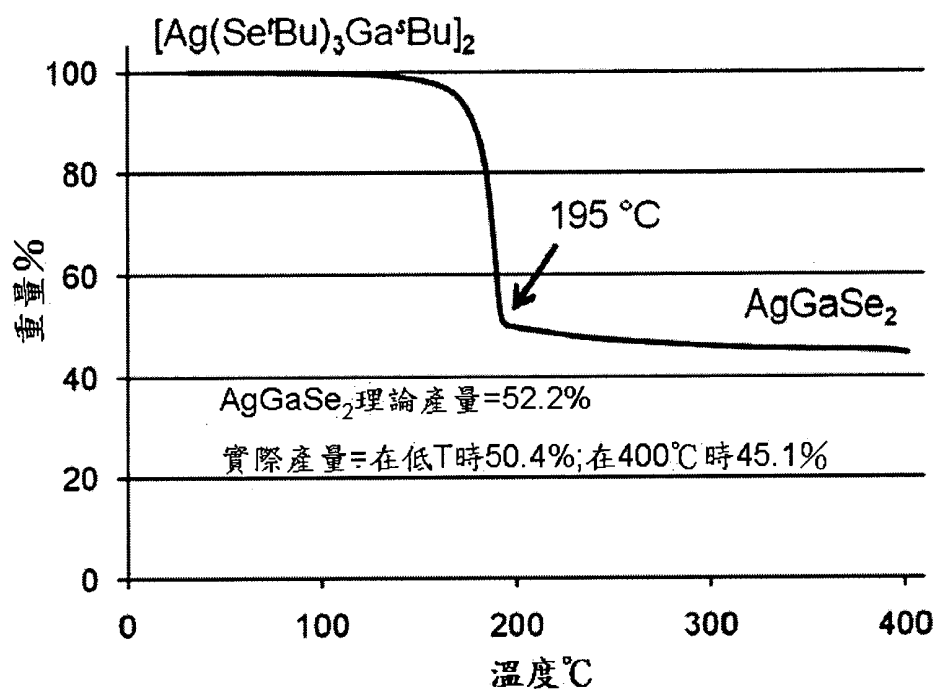
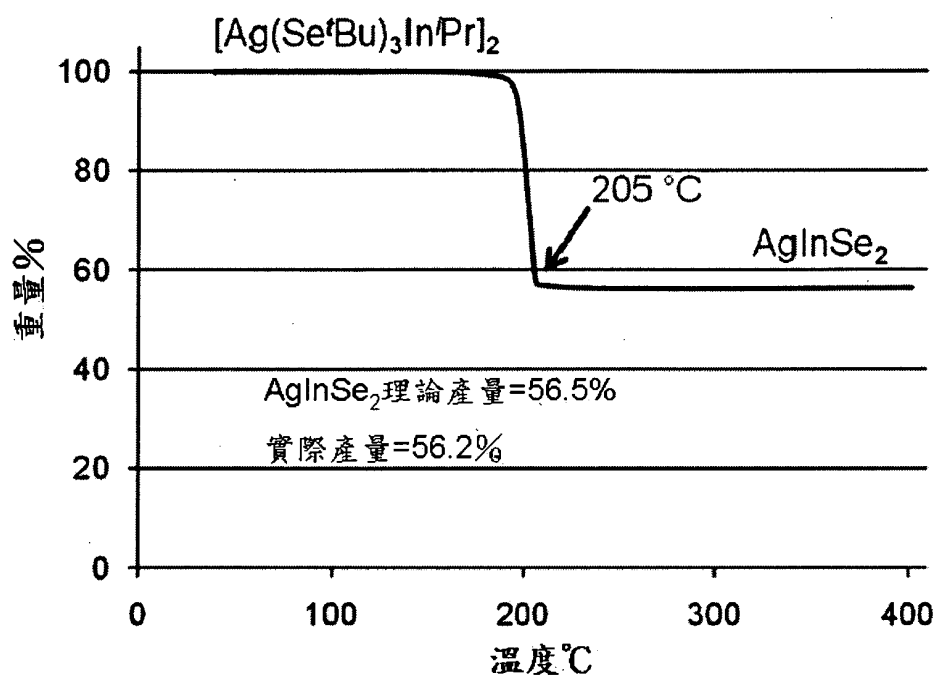


圖 18



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (6) 圖。

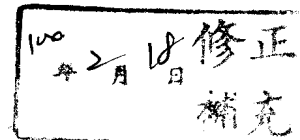
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

發明專利說明書



(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

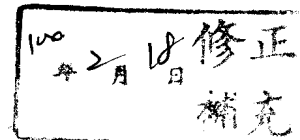
用於光電應用之分子前趨物

MOLECULAR PRECURSORS FOR OPTOELECTRONICS

二、中文發明摘要：

本發明係關於用於製備半導體和光電材料與裝置之化合物和組合物。本發明提供一系列直接導向光伏應用及包含太陽能電池之能源轉換之裝置與系統的化合物、組成物、材料和方法。具體而言，本發明係關於用於製備光伏層之分子前趨化合物和前趨物材料。

發明專利說明書



(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

用於光電應用之分子前趨物

MOLECULAR PRECURSORS FOR OPTOELECTRONICS

二、中文發明摘要：

本發明係關於用於製備半導體和光電材料與裝置之化合物和組合物。本發明提供一系列直接導向光伏應用及包含太陽能電池之能源轉換之裝置與系統的化合物、組成物、材料和方法。具體而言，本發明係關於用於製備光伏層之分子前趨化合物和前趨物材料。

三、英文發明摘要：

This invention relates to compounds and compositions used to prepare semiconductor and optoelectronic materials and devices. This invention provides a range of compounds, compositions, materials and methods directed ultimately toward photovoltaic applications, as well as devices and systems for energy conversion, including solar cells. In particular, this invention relates to molecular precursor compounds and precursor materials for preparing photovoltaic layers.