

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
9. August 2012 (09.08.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/104742 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01L 51/46 (2006.01) *H01L 51/48* (2006.01)
C07C 311/01 (2006.01) *C01G 5/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB2012/050315

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Januar 2012 (24.01.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11152830.3 1. Februar 2011 (01.02.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF SE** [DE/DE]; ., 67056 Ludwigshafen
(DE).

(71) Anmelder (nur für MN): **BASF (CHINA) COMPANY
LIMITED** [CN/CN]; 300 Jiangxinsha Road, Shanghai
200137 (CN).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KUHN, Alfred**
[DE/DE]; Albert-Schweitzer-Strasse 28, 67125 Dannstadt-

Schauernheim (DE). **BRUDER, Ingmar** [DE/DE];
Heiligensteinerstrasse 8a, 67376 Harthausen (DE). **SENS,
Rüdiger** [DE/DE]; Faselwiese 15, 67069 Ludwigshafen
(DE). **PSCHIRER, Neil Gregory** [US/DE]; Gaustrasse
52, 55116 Mainz (DE). **ERK, Peter** [DE/DE]; Carl-
Spitzweg-Strasse 5a, 67227 Frankenthal (DE).

(74) Anwalt: **STÖBEL, Matthias**; Herzog Fiesser & Partner,
Patentanwälte, Dudenstrasse 46, 68167 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

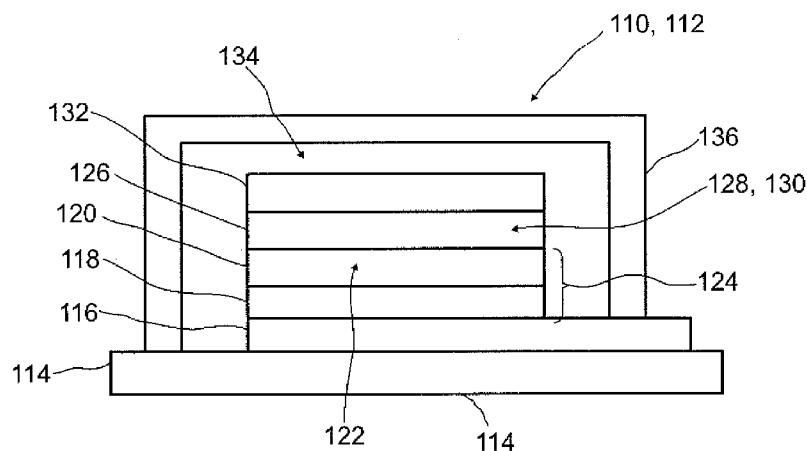
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PHOTOVOLTAIC ELEMENT

(54) Bezeichnung : PHOTOVOLTAISCHES ELEMENT

FIG.1



(57) Abstract: A photovoltaic element (110) is proposed for conversion of electromagnetic radiation to electrical energy, more particularly a dye solar cell (112). The photovoltaic element (110) has at least one first electrode (116), at least one n-semiconductive metal oxide (120), at least one electromagnetic radiation- absorbing dye (122), at least one solid organic p-semiconductor (126) and at least one second electrode (132). The p-semiconductor (126) comprises silver in oxidized form.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/104742 A1



GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Es wird ein photovoltaisches Element (110) zur Umwandlung elektromagnetischer Strahlung in elektrische Energie vorgeschlagen, insbesondere eine Farbstoffsolarzelle (112). Das photovoltaische Element (110) weist mindestens eine erste Elektrode (116), mindestens ein n-haibleitendes Metalloxid (120), mindestens einen elektromagnetische Strahlung absorbierenden Farbstoff (122), mindestens einen festen organischen p-Halbleiter (126) und mindestens eine zweite Elektrode (132) auf. Der p-Halbleiter (126) weist Silber in oxidierte Form auf.

Photovoltaisches Element

Beschreibung

5

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein photovoltaisches Element, ein Verfahren zur Herstellung eines festen organischen p-Halbleiters zum Einsatz in einem organischen Bauelement sowie
10 ein Verfahren zur Herstellung eines photovoltaischen Elements. Derartige photovoltaische Elemente und Verfahren werden eingesetzt, um elektromagnetische Strahlung, insbesondere Sonnenlicht, in elektrische Energie umzuwandeln. Insbesondere kann die Erfindung auf so genannte Farbstoffsolarzellen angewandt werden.

15 Stand der Technik

Die Direktumwandlung von Solarenergie in elektrische Energie in Solarzellen beruht in der Regel auf dem so genannten „inneren Photoeffekt“ eines Halbleitermaterials, d.h. der Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren durch Absorption von Photonen und der Trennung
20 der negativen und positiven Ladungsträger an einem p-n-Übergang oder einem Schottky-Kontakt. Auf diese Weise wird eine Photospannung erzeugt, welche in einem äußeren Stromkreis einen Photostrom bewirken kann, durch den die Solarzelle ihre Leistung abgibt. Von dem Halbleiter können dabei in der Regel nur solche Photonen absorbiert werden, die eine Energie aufweisen, die größer als seine Bandlücke ist. Die Größe
25 der Halbleiterbandlücke bestimmt also in der Regel den Anteil des Sonnenlichts, der in elektrische Energie umgewandelt werden kann.

Solarzellen, welche auf kristallinem Silizium basieren, wurden schon in den 1950er Jahren produziert. Die Technologie wurde damals durch die Anwendung bei Weltraumsatelliten gefördert. Obwohl auf Silizium basierende Solarzellen den Markt auf der Erde jetzt
30 dominieren, bleibt diese Technologie nach wie vor kostenintensiv. Daher wird versucht, neue Ansätze zu entwickeln, die kostengünstiger sind. Im Folgenden werden einige dieser Ansätze skizziert, welche die Grundlage der vorliegenden Erfindung darstellen.

35 Einen wichtigen Ansatz zur Entwicklung neuer Solarzellen stellen organische Solarzellen dar, also Solarzellen, welche mindestens ein organisches Halbleitermaterial umfassen, oder Solarzellen, welche anstelle fester anorganischer Halbleiter andere Materialien umfassen, insbesondere organische Feststoffe oder sogar flüssige Elektrolyte und Halbleiter. Einen Sonderfall unter den innovativen Solarzellen stellen so genannte Farbstoffsolarzellen dar. Die Farbstoffsolarzelle (auch Dye Solar Cell, DSC) ist bisher eine der effizientesten alternativen Solarzellen-Technologien. Bei einer flüssigen Variante dieser
40

Technologie werden derzeit Wirkungsgrade von bis zu 11 % erzielt (siehe z.B. Grätzel M. et al., J. Photochem. Photobio. C, 2003, 4, 145; Chiba et al., Japanese Journal of Appl. Phys., 2006, 45, L638-L640).

- 5 Farbstoffsolarzellen, von denen es mittlerweile mehrere Varianten gibt, weisen in der Regel zwei Elektroden auf, von denen mindestens eine transparent ist. Die beiden Elektroden werden gemäß ihrer Funktion als „Arbeitselektrode“ (auch „Anode“, Generierung von Elektronen) und „Gegenelektrode“ (auch „Kathode“) bezeichnet. Auf der Arbeitselektrode oder in der Nähe derselben ist in der Regel ein n-leitendes Metalloxid aufgebracht, insbesondere als poröse, beispielsweise nanoporöse, Schicht, beispielsweise eine ca. 10-20 µm dicke, nanoporöse Schicht Titandioxid (TiO₂). Zwischen der Schicht des n-leitenden Metalloxids und der Arbeitselektrode kann weiterhin noch mindestens eine so genannte Blockierschicht vorgesehen sein, beispielsweise eine dichte Schicht eines Metalloxids, beispielsweise TiO₂. Das n-leitende Metalloxid ist in der Regel mit einem Licht-sensitiven Farbstoff versetzt. Beispielsweise kann auf der Oberfläche des n-leitenden Metalloxids eine Monolage eines Licht-sensitiven Farbstoffes (beispielsweise ein Ruthenium-Komplex) adsorbiert sein, welcher sich durch Lichtabsorption in einen angeregten Zustand überführen lässt. Auf oder an der Gegenelektrode befindet sich häufig eine wenige µm dicke katalytische Schicht, beispielsweise Platin. Der Bereich zwischen den beiden Elektroden ist bei der herkömmlichen Farbstoffsolarzelle in der Regel mit einem Redoxelektrolyten, z.B. einer Lösung aus Iod (I₂) und/oder Kaliumiodid (KI), gefüllt.

Die Funktion der Farbstoffsolarzelle beruht darauf, dass Licht vom Farbstoff absorbiert wird. Von dem angeregten Farbstoff werden Elektronen auf den n-halbleitenden Metalloxid-Halbleiter übertragen und wandern auf diesem zur Anode, wohingegen der Elektrolyt für einen Ladungsausgleich über die Kathode sorgt. Das n-halbleitende Metalloxid, der Farbstoff und der Elektrolyt sind also die wesentlichen Bestandteile der Farbstoffsolarzelle.

- 30 Die mit flüssigem Elektrolyten erstellte Farbstoffsolarzelle leidet jedoch in vielen Fällen unter einer nicht optimalen Versiegelung, was zu Stabilitätsproblemen führen kann. Der flüssige Redoxelektrolyt kann insbesondere durch einen festen p-Halbleiter ersetzt werden. Derartige feste Farbstoffsolarzellen werden auch als sDSC bezeichnet (solid DSC). Der Wirkungsgrad der festen Variante der Farbstoffsolarzelle beträgt momentan ca. 4,6-4,7 % (Snaith, H., Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 6413-6417).

Verschiedene anorganische p-Halbleiter wie CuI, CuBr · 3(S(C₄H₉)₂) oder CuSCN wurden bisher in Feststoff-Farbstoffsolarzellen anstelle des Redoxelektrolyten verwendet. Dabei kann beispielsweise auch auf Erkenntnisse der Photosynthese zurückgegriffen werden. Auch in der Natur ist es das Cu(I) Enzym Plastocyanin, das im Photosystem I

das oxidierte Chlorophyll-Dimer wieder reduziert. Solche p-Halbleiter lassen sich über mindestens drei verschiedene Methoden verarbeiten, nämlich: aus einer Lösung, durch Elektrodeposition oder durch Laser-Deposition.

- 5 Auch organische Polymere wurden bereits als feste p-Halbleiter verwendet. Beispiele davon schließen Polypyrrol, Poly(3,4-ethyldioxythiophen), Carbazol-basierte Polymere, Polyanilin, Poly(4-undecyl-2,2'-bithiophen), Poly(3-octylthiophen), Poly(triphenyldiamin) und Poly(N-vinylcarbazol) ein. Die Effizienzen erreichen im Fall des Poly(N-vinylcarbazol) bis zu 2 %. Auch ein in-situ polymerisiertes PEDOT (Poly(3,4-ethyldioxythiophen)) hat eine Effizienz von 0,53 % gezeigt. Die hier beschriebenen Polymere werden typischerweise nicht rein eingesetzt, sondern mit Additiven.
- 10

- Auch anorganisch-organische Mischsysteme wurden bereits anstelle des Redoxelektrolyten in Farbstoffsolarzellen eingesetzt. So wurde beispielsweise CuI zusammen mit PEDOT:PSS als Lochleiter in sDSC eingesetzt (Zhang J.Photochem:Photobio., 2007, 189, 329).
- 15

- Auch niedermolekulare organische p-Halbleiter lassen sich einsetzen, also nicht-polymerisierte, beispielsweise monomere oder auch oligomere organische p-Halbleiter. Der erste Einsatz eines niedermolekularen p-Halbleiters in Feststoff-Farbstoffsolarzellen ersetzte den flüssigen Elektrolyten durch eine aufgedampfte Schicht Triphenylamins (TPD). Vom Einsatz der organischen Verbindung 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-Methoxyphenyl-amin)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-MeOTAD) in Farbstoffsolarzellen wurde 1998 berichtet. Sie lässt sich aus einer Lösung einbringen und besitzt eine relativ hohe Glasktemperatur, was eine ungewünschte Kristallisierung und einen schlechten Kontakt zum Farbstoff verhindert. Die Methoxygruppen stellen das Oxidationspotenzial des Spiro-MeOTADs so ein, dass der Ru-Komplex effizient regeneriert werden kann. Beim Einsetzen des Spiro-MeOTADs allein als p-Leiter ergab sich eine maximale IPCE (incident photon to current conversion efficiency, externe Photonen-Konversionseffizienz) von 5 %.
- 20
- 25
- 30
- 35
- Wenn $N(\text{PhBr})_3\text{SbCl}_6$ (als Dotierstoff) und $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ mit eingesetzt wurden, stieg die IPCE auf 33 %, und die Effizienz betrug 0,74 %. Durch den Einsatz von tert-Butylpyridin als festen p-Halbleiter ließ sich die Effizienz auf 2,56 % steigern, wobei die Spannung bei unterbrochenem Stromkreis (V_{oc}) ca. 910 mV betrug und der Kurzschlussstrom I_{sc} ca. 5 mA bei einer aktiven Fläche von ca. 1.07 cm² (siehe Krüger et al., Appl. Phys. Lett., 2001, 79, 2085). Farbstoffe, die eine bessere Bedeckung der TiO₂ Schicht erzielten und die eine gute Benetzung auf Spiro-MeOTAD aufweisen, zeigen Effizienzen von über 4 %. Von noch besseren Effizienzen (ca. 4,6 %) wurde berichtet, wenn der Ruthenium-Komplex mit Oxyethylseitenketten ausgestattet war.

- 40 In L. Schmidt-Mende *et al.*, Adv. Mater. 17, S. 813-815 (2005) wird für Farbstoffsolarzellen mit Spirobifluorenen als amorphem organischem p-Leiter ein Indolinfarbstoff vorge-

schlagen. Dieser organische Farbstoff, welcher einen vierfach höheren Extinktionskoeffizienten als ein Ruthenium-Komplex aufweist, zeigt eine hohe Effizienz (4,1 % bei einer Sonne) in Feststoff-Farbstoffsolarzellen. Weiterhin wurde ein Konzept vorgestellt, in dem polymere p-Halbleiter direkt an einen Ru-Farbstoff gebunden sind
5 (Peter, K., Appl. Phys. A 2004, 79, 65). In Durrant *et al.*, Adv. Munc. Mater. 2006, 16, 1832-1838, wird beschrieben, dass in vielen Fällen der Photostrom direkt von der Ausbeute beim Lochübergang vom oxidierten Farbstoff zum festen p-Leiter abhängig ist. Dies hängt von zwei Faktoren ab: erstens vom Ausmaß des Eindringens des p-Halbleiters in die Oxidporen und zweitens von der thermodynamischen Triebkraft für den
10 Ladungstransfer (also insbesondere dem Unterschied in der Freien Enthalpie ΔG zwischen Farbstoff und p-Leiter).

Ein Nachteil der Farbstoffsolarzelle liegt darin, dass der Anteil an Licht, das vom Farbstoff verwendet werden kann, in der Regel durch den energetischen Abstand zwischen
15 den Fermi-Energien der verwendeten n- und p-Leiter eingeschränkt wird. Auch die Photospannung ist in der Regel durch diesen Abstand beschränkt. Zudem müssen Farbstoffsolarzellen in der Regel aufgrund des erforderlichen Ladungstransportes vergleichsweise dünn ausgestaltet werden (beispielsweise 1 - 2,5 Mikrometer), so dass die Ausnutzung des einfallenden Lichtes in der Regel nicht optimal ist.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass die Beimischung von Silbernitrat (AgNO_3) in die Farbstofflösung zu einer Steigerung der Solarzellen-Effizienz führen kann (J. Krueger, Dissertation, EPFL Lausanne, 2003 (Thèse N° 2793), S. 76-100). Die allgemeine Verwendung von Silber in oxidiert Form als Dotiermittel für den p-Halbleiter wird
20 nicht beschrieben.

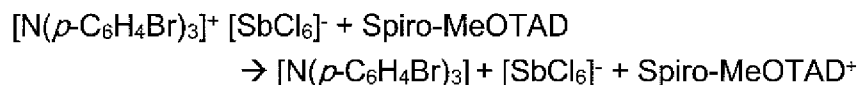
Die elektrischen und photoelektrischen Eigenschaften von Farbstoffsolarzellen mit verschiedenen niedermolekularen p-Halbleitern wurden in verschiedenen weiteren Arbeiten untersucht. Ein Beispiel hierfür ist in U. Bach, Dissertation, EPFL Lausanne, 2000
30 (Thèse N° 2187) zu finden, dort insbesondere auf den Seiten 139-149. Hier wurde unter anderem die Leitfähigkeit von Spiro-MeOTAD untersucht, welche sehr niedrig ist. So wurden in Filmen mit einer Schichtdicke von ca. 2 Mikrometern Widerstände von $\text{M}\Omega/\text{cm}^2$ gemessen. Die Leitfähigkeit κ ist definiert durch

$$\kappa = \mu N_h e \quad (1).$$

Dabei bezeichnet $e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$ die Elementarladung eines Elektrons bzw. Lochs. μ bezeichnet die Ladungsträgerbeweglichkeit, und N_h die Ladungsdichte, in diesem Fall der Löcher. Unter der Annahme, dass die Mobilität sich nicht verändert, steigt bei einem p-Material die Leitfähigkeit durch den Zusatz weiterer Löcher, also bei einer p-Dotierung.
40 Dies führt dazu, dass die Füllfaktoren von sDSCs vor allem bei nicht geringen Lichtinten-

sitäten nicht sehr hoch sind. Als Füllfaktor wird in der Photovoltaik in der Regel der Quotient aus der maximalen Leistung einer Solarzelle am Punkt maximaler Leistung und dem Produkt aus der Leerlaufspannung und dem Kurzschlussstrom bezeichnet. Im Strom-Spannungs-Diagramm lässt sich der Füllfaktor häufig als Flächenverhältnis eines maximalen, unter der Strom-Spannungs-Kurve eingeschriebenen Rechtecks zu einem minimalen, die Kurve einschließenden Rechteck beschreiben. Der Füllfaktor ist einheitenlos. Ein niedriger Füllfaktor deutet in der Regel darauf hin, dass am Innenwiderstand der Zelle ein Teil der erzeugten Leistung verloren geht. Im oben beschriebenen Fall des Spiro-MeOTAD lassen sich die vergleichsweise niedrigen Füllfaktoren somit insbesondere durch den hohen spezifischen Widerstand des Spiro-MeOTAD erklären, wie beispielsweise auch in F. Fabregat-Santiago *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (2), 558–562 beschrieben wird, insbesondere bei einer Beleuchtung von 1 sun.

Aus dem Stand der Technik ist es auch bekannt, niedermolekulare organische p-Halbleiter zu dotieren. So wurden beispielsweise in U. Bach, Dissertation, EPFL Lausanne, 2000 (Thèse N° 2187), S. 37-50 Antimonsalze als Dotierstoffe für Spiro-MeOTAD eingesetzt. Der Vorgang des Dotierens lässt sich chemisch in folgender Weise beschreiben:



Dabei wurde eine Konzentration von 0.26-0.33mM Sb verwendet, bei einem Anteil von 0.17-0.18 M an Spiroverbindungen. Obwohl die Leitfähigkeit steigt, verringerte sich jedoch die Lochmobilität durch den Zusatz von den Anionen, die die Ladungstransport verschlechtern. Außerdem wurde die Stabilität von solchen Antimonsalzen in den Zellen in Frage gestellt.

Auch in N. Rossier-Iten, Dissertation, EPFL Lausanne, 2006 (Thèse N° 3457), insbesondere S. 56-75 und S. 91-113 wurden verschiedene dotierte Lochleiternmaterialien untersucht. Als Dotierstoff eines amorphen Lochleiters in sDSCs wurden dort unter anderem I2, 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone, NOBF4 und auch ein dotiertes Spirodiradicalcation (Spiro-MeOTAD⁺⁺ [PF₆]₂) (0.1-0,7 %) eingesetzt. Eine entscheidende Verbesserung der sDSC-Zellen wurde jedoch nicht erzielt.

In Snaith *et al.*, Appl. Phys. Lett. 2006, 89, 262114-262116 wurde festgestellt, dass die Mobilitäten von Löchern in sDSCs stark verbessert werden durch den Zusatz von Lithium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)amin (Li-TFSI). So ließen sich die Mobilitäten von 1.6 x 10⁻⁴ cm²/Vs auf 1.6 x 10⁻³ cm²/Vs steigern, obwohl hierbei keine Oxidation von Spiro-MeOTAD beobachtet wird, also kein eigentlicher Dotiereffekt. Es wurde festgestellt, dass die Leitfähigkeit von Spiro-MeOTAD weniger vom Antimonsalz beeinflusst wird und dass

die besten sDSC-Zellen sogar ohne ein derartiges Salz erzielt werden, da die Anionen als so genannte Coulomb-Traps (Ladungsträgerfallen) wirken.

Typischerweise wird eine Menge von mehr als 1 mol% an Dotierstoff benötigt, um die Ladungsmobilität eines amorphen p-Leiters zu verbessern.

Auch organische p-Dotierstoffe wie beispielsweise F4-TCNQ (Tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane) wurden mit organischen Polymeren vom p-Typ eingesetzt (siehe z.B. R. Friend *et al.*, Adv.Mater., 2008, 20, 3319-3324, Zhang *et al.*, Adv.Funct.Mater., 2009, 19, 1901-1905). Auch über ein so genanntes protonisches Dotieren von Polythiophen durch Alkylsilane wurde berichtet (siehe Podzorov *et al.*, Advanced Functional Materials 2009, 19, 1906-1911). Bauelemente mit organischen Dotierstoffen weisen jedoch in vielen Fällen vergleichsweise geringe Lebensdauern auf.

Weiterhin ist bekannt, dass auch SnCl_5 und FeCl_3 als p-Dotierstoffe einsetzbar sind. Zudem sind auch Polymere, wie beispielsweise PEDOT, dotiert mit LiCF_3SO_3 , LiBF_4 , LiTFSI und LiClO_4 als Lochleiter in sDSCs eingesetzt worden. Auch bei derartigen Bauelementen waren jedoch vergleichsweise geringe externe Leistungseffizienzen von bis zu 2.85 % zu verzeichnen (Yanagida *et al.*, JACS, 2008, 130, 1258-1263).

Weiterhin ist aus dem Stand der Technik auch die Verwendung von Metalloxiden als Dotierstoffe bekannt, beispielsweise aus DE 10 2007 024 153 A1 oder aus DE 10 2007 023 876 A1. Metalloxide werden in organischen Schichten aufgedampft und dienen dort als Dotierstoffe. Als Beispiel sind Phenantrolinderivate als komplexbildendes Matrixmaterial genannt, welche beispielsweise mit Rheniumoxiden dotiert werden.

Weiterhin sind auch Arbeiten zum Dotieren von organischen p-Transportmaterialien für organische Leuchtdioden mittels aufgedampfter anorganischer Verbindungen bekannt, beispielsweise aus Kim *et al.*, Appl.Phys.Lett. 2007, 91, 011113(1-3). Hier wurde beispielsweise NPB mit ReO_3 (8-25 %) dotiert, was zu niedrigeren Einsatzspannungen (Turn on Voltages) und höheren Leistungseffizienzen (Power Efficiencies) geführt hat. Die Stabilität der OLEDs wurde ebenfalls verbessert. In Kim *et al.*, Org. Elec. 2008, 805-808 wird beschrieben, dass Lochinjektionsschichten mit CuI dotiert wurden. Auch diese Dotierung führte zu höheren Stromeffizienzen und Quanteneffizienzen. In Kim *et al.*, Appl. Phys. Lett. 2009, 94, 123306 (1-3) werden CuI , MoO_3 und ReO_3 als Dotierstoffe für organische Leuchtdioden (OLEDs) verglichen. Dabei wird ein Trend festgestellt, dahingehend, dass die Energiedifferenz zwischen dem HOMO (highest occupied molecular orbital, höchstes besetztes Molekülorbital) des organischen p-Halbleiters und das Fermi-Niveau der Dotierstoffe eine wichtige Rolle spielen. Insgesamt wurde festgestellt, dass die Dotierstoffe die Ladungsträgerdichten und damit die Leitfähigkeiten in den Transportschichten erhöhen, was gleichbedeutend ist mit einer p-Dotierung.

Aus Kahn *et al.*, Chem. Mater. 2010, 22, 524-531 ist bekannt, dass Molybden Dithioline ($\text{Mo}(\text{tfd})_3$) in einer Konzentration von 0-3.8 mol% verschiedene Lochleiter dotieren kann. Mittels UPS-Experimenten (UV-Photoelektronenspektroskopie) wurde gezeigt, dass das
5 Fermi-Niveau des Lochleiters in Richtung des HOMO verschoben wurde, was ein Hinweis auf eine p-Dotierung ist.

In Kowalsky *et al.*, Org. Elec. 2009, 10, 932-938 wird berichtet, dass wahrscheinlich Mo_3O_9 -Cluster von aufgedampftem MoO_3 entstehen, und auch eine Rolle bei einer Dotie-
10 rung spielen können. Weiterhin wurde gemessen, dass das Fermi-Niveau (6.86 eV) und die Elektronaffinität (6.7 eV) viel tiefer liegen als vorher angenommen. Es wurde auch spekuliert (vgl. Kanai *et al.*, Organic Electronics 2010, 11, 188-194), dass MoO_3 -Schichten durch Sauerstofffehlstellen leicht n-dotiert sein können, was zu einer verbesserten Ausrichtung der Bänder zueinander (Band Alignment) führt.

Auch die Verwendung reiner Schichten von Metalloxiden, wie beispielsweise MoO_3 und V_2O_5 , wird für OLEDs sowie für organische Solarzellen beschrieben, um die Lochinjekti-
on bzw. Lochextraktion von der/in die Elektrode zu verbessern. Zum Beispiel wird in Y. Yang *et al.*, Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 073508 die Verwendung von V_2O_5 , MoO_3 und
20 PEDOT:PSS als Zwischenschicht zwischen ITO (Indium-Zinn-Oxid) und einem Polymer vom p-Typ untersucht. Auch in so genannten invertierten Polymerzellen, bei denen Löcher von dem p-Typ-Polymer in die Kathode (in diesem Fall in der Regel Ag) wandern sollen, wurde zwischen dem Polymer und dem Silber eine VO_x Schicht aufgedampft, was zu einer Verbesserung der Eigenschaften der Zelle führte.

Weiterhin ist auch die Herstellung von Metalloxid-Pufferschichten aus einer wässrigen Lösung bekannt. So wird beispielsweise in Liu SEMSC, 2010, 842-845, vol. 94 beschrieben, dass MoO_3 -Schichten als Pufferschicht auf der Anode in Polymersolarzellen erfolg-
reich eingesetzt wurden. Derartige Schichten wurden auch als Teil einer Ladungsrekombinationsschicht in so genannten organischen Tandem-Solarzellen verwendet (siehe z.B.
30 Kowalsky *et al.*, Adv. Func. Mater. 2010, 20, 1762-1766).

Da allgemein noch kein effizientes, lösliches und stabiles p-Dotiermittel für Lochtransportmaterialien bekannt ist, wurden in den letzten Jahren in der Praxis Farbstoffsolarzel-
35 len in vielen Fällen an Luft (Umgebungsbedingungen) gelagert. Durch dabei in die sDSCs eindringenden Sauerstoff wird die sDSC dotiert. Die Lagerung von Zellen in einer Umgebungsatmosphäre oder in einer kontrollierten O_2 -Atmosphäre ist allerdings wenig reproduzierbar und eher problematisch hinsichtlich einer kommerziellen Herstellung von Solarmodulen. Weiterhin ist es unmöglich, mit Sauerstoff dotierte Zellen luftdicht zu ver-
40 kapseln, da eine für den Betrieb notwendige hohe Leitfähigkeit des Lochleiters nur unter ständigem Kontakt zu Sauerstoff gewährleistet ist.

Aufgabe der Erfindung

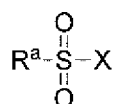
Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein photovoltaisches Element sowie ein Verfahren zur Herstellung eines photovoltaischen Elements bereitzustellen, welche die Nachteile bekannter photovoltaischer Elemente und Herstellungsverfahren zumindest weitgehend vermeiden. Insbesondere sollen ein photovoltaisches Element angegeben werden, welches einen p-Halbleiter mit einer hohen Leitfähigkeit aufweist, sowie ein Verfahren zur Dotierung von p-Halbleitern und ein stabiler p-Dotierstoff, der auch bei Ausschluss von Sauerstoff eine stabile p-Dotierung von organischen Materialien für Farbstoffsolarzellen bewirkt. Dabei wäre eine auch in verkapseltem Zustand stabile Farbstoffsolarzelle mit einer hohen Quanteneffizienz und einem hohen Füllfaktor wünschenswert, die gleichwohl einfach herzustellen ist.

15 Offenbarung der Erfindung

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Erfindung mit den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche. Vorteilhafte Weiterbildungen, welche einzeln oder in beliebiger Kombination realisierbar sind, sind in den abhängigen Ansprüchen dargestellt.

20 In einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein photovoltaisches Element zur Umwandlung elektromagnetischer Strahlung in elektrische Energie vorgeschlagen, insbesondere eine Farbstoffsolarzelle. Das photovoltaische Element weist mindestens eine erste Elektrode, mindestens ein n-halbleitendes Metalloxid, mindestens einen elektromagnetische Strahlung absorbierenden Farbstoff, mindestens einen festen organischen p-Halbleiter und mindestens eine zweite Elektrode auf, vorzugsweise (jedoch nicht notwendigerweise) in der dargestellten Reihenfolge oder einer umgekehrten Reihenfolge, wobei der p-Halbleiter Silber in oxidiert Form aufweist.

30 Der p-Halbleiter kann insbesondere herstellbar sein oder hergestellt sein durch Aufbringen mindestens eines p-leitenden organischen Materials (128) und von Silber in oxidiert Form auf mindestens ein Trägerelement, wobei das Silber in oxidiert Form bevorzugt in Form mindestens eines Silber(I)-Salzes $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ auf mindestens ein Trägerelement aufgebracht wird, wobei A^{m-} das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist, und m eine Ganzzahl im Bereich von 1 bis 3 ist, bevorzugt wobei m 1 ist. $[A^{m-}]$ kann insbesondere ein Anion einer organischen Säure sein, vorzugsweise wobei die organische Säure mindestens eine Fluorgruppe -F oder Cyanogruppe (-CN) aufweist. Hierbei weist $[A^{m-}]$ besonders bevorzugt eine Struktur der Formel (II) auf



(II)

wobei R^a eine Fluorgruppe $-F$ oder ein, mindestens mit einer Fluorgruppe oder Cyanogruppe $(-CN)$ substituierter, Alkylrest, Cycloalkylrest, Arylrest oder Heteroarylrest ist,

5

und wobei $X -O^-$ oder $-N^+-R^b$ ist,

und wobei R^b eine Fluorgruppe $-F$ oder eine Cyanogruppe umfasst und wobei R^b weiterhin eine Gruppe der Formel $-S(O)_2-$ umfasst.

10

R^a kann insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus $-F$, $-CF_3$, $-CF_2-CF_3$ und $-CH_2-CN$.

X kann insbesondere $-N^+-R^b$ sein, und R^b kann insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus $-S(O)_2-F$, $-S(O)_2-CF_3$, $-S(O)_2-CF_2-CF_3$ und $-S(O)_2-CH_2-CN$.

15

$[A^m]$ kann insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus:

Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (TFSI-), Bis(trifluoroethylsulfonyl)imid, Bis(fluorosulfonyl)imid, Trifluoromethylsulfonat.

20

Bevorzugt ist $[A^m]$ Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (TFSI-).

Gemäß einer alternativen bevorzugten Ausführungsform ist $[A^m]$ eine Trifluoracetatgruppe.

25

Weiterhin kann $[A^m]$ insbesondere auch eine NO_3^- Gruppe sein.

Das Aufbringen kann durch ein beliebiges Verfahren erfolgen. Bevorzugt erfolgt das Aufbringen des mindestens einen p-leitenden organischen Materials (128) und von Silber im Rahmen der Erfindung durch Abscheiden aus einer flüssigen Phase.

30

Der p-Halbleiter ist bevorzugt herstellbar oder hergestellt durch Aufbringen mindestens eines p-leitenden organischen Materials (128) und mindestens Silber, bevorzugt des mindestens einen Silber(I)-Salzes $[Ag^+]_m[A^m]$ auf mindestens ein Trägerelement, wobei das Aufbringen durch Abscheiden aus einer flüssigen Phase, die das mindestens eine p-leitende organische Material und das mindestens eine Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^m]$ umfasst, erfolgt.

35

Das Abscheiden kann dabei wiederum grundsätzlich durch einen beliebigen Abscheideprozess erfolgen, beispielsweise durch Spincoating, Rakeln, Drucken oder Kombinationen der genannten und/oder anderer Abscheideverfahren.

40

Der p-Halbleiter kann insbesondere mindestens ein organisches Matrixmaterial umfassen, wobei die anionische Verbindung $[A^m]$ und Ag^+ in das Matrixmaterial eingemischt oder in dem Matrixmaterial enthalten sind, insbesondere gelöst sind.

5

Zumindest Ag^+ und vorzugsweise auch die anionische Verbindung $[A^m]$ können insbesondere in dem Matrixmaterial im Wesentlichen gleichmäßig verteilt sein.

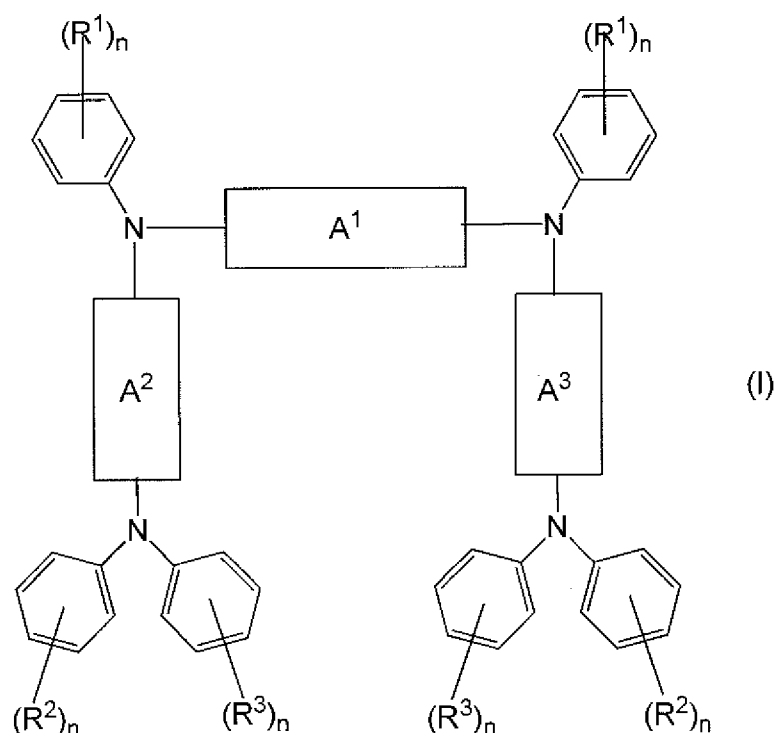
10

Das Matrixmaterial kann insbesondere mindestens einen niedermolekularen organischen p-Halbleiter umfassen.

Der niedermolekulare organische p-Halbleiter kann insbesondere mindestens eine Spiroverbindung umfassen.

15

Der niedermolekulare organische p-Halbleiter kann insbesondere ausgewählt sein aus: einer Spiroverbindung, insbesondere Spiro-MeOTAD; einer Verbindung mit der Strukturformel:



20

wobei

A^1 , A^2 , A^3 , unabhängig voneinander, gegebenenfalls substituierte, Arylgruppen oder Heteroarylgruppen sind,

25

R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus den Substituenten -R, -OR, -NR₂, -A⁴-OR und -A⁴-NR₂,

wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Aryl und Heteroryl,

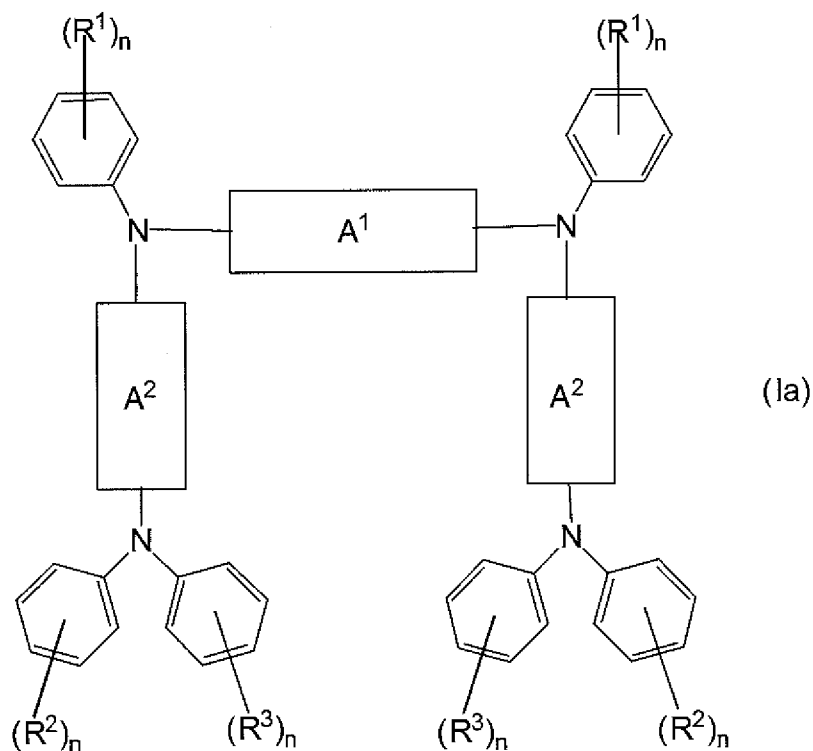
und

wobei A⁴ eine Arylgruppe oder Heteroarylgruppe ist, und

wobei n für jedes Auftreten in Formel I unabhängig ein Wert 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe der einzelnen Werte n mindestens 2 beträgt und mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 und R^3 -OR und/oder -NR₂ sind.

Bevorzugt sind A² und A³ gleich, demnach hat die Verbindung der Formel (I) bevorzugt die folgende Struktur (Ia)



Das photovoltaische Element kann weiterhin mindestens eine Verkapselung umfassen, wobei die Verkapselung eingerichtet ist, um das photovoltaische Element, insbesondere die Elektroden und/oder den p-Halbleiter, gegenüber einer Umgebungsatmosphäre abzuschirmen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist der p-Halbleiter hergestellt oder herstellbar durch Aufbringen mindestens eines p-leitenden organischen Materials (128) und

mindestens eines Silber(I)-Salzes $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ auf mindestens ein Trägerelement, wie oben beschrieben, wobei das Aufbringen durch Abscheiden aus einer flüssigen Phase, die das mindestens eine p-leitende organische Material und das mindestens eine Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ umfasst, erfolgen kann und wobei die flüssige Phase das mindestens eine Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ in einer Konzentration von 0,5 mM/ml bis 50 mM/ml aufweist, besonders bevorzugt in einer Konzentration von 1 mM/ml bis zu 20 mM/ml.

In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines festen organischen p-Halbleiters zum Einsatz in einem organischen Bauelement vorgeschlagen, insbesondere einem photovoltaischen Element gemäß einer oder mehreren der oben beschriebenen oder noch zu beschreibenden Ausgestaltungen eines photovoltaischen Elements gemäß der vorliegenden Erfindung. Bei dem Verfahren werden mindestens ein p-leitendes organisches Matrixmaterial und mindestens Silber in oxidierter Form, bevorzugt mindestens ein Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^{m-}]$, aus mindestens einer flüssigen Phase auf mindestens ein Trägerelement aufgebracht, wobei $[A^-]$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist, und wobei die Verbindung $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ bevorzugt $AgNO_3$ oder Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid ist.

Die flüssige Phase kann weiterhin mindestens ein Lösungsmittel umfassen, insbesondere ein organisches Lösungsmittel, insbesondere ein Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexanon; Chlorbenzol; Benzofuran und Cyclopentanon.

Das Verfahren kann insbesondere zumindest teilweise in einer sauerstoffarmen Atmosphäre durchgeführt werden, beispielsweise einer Atmosphäre, welche weniger als 500 ppm Sauerstoff enthält, insbesondere weniger als 100 ppm Sauerstoff und besonders bevorzugt weniger als 50 ppm oder sogar weniger als 10 ppm Sauerstoff.

In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines photovoltaischen Elements vorgeschlagen, insbesondere eines photovoltaischen Elements gemäß einer oder mehreren der oben beschriebenen oder noch zu beschreibenden Ausgestaltungen eines photovoltaischen Elements gemäß der vorliegenden Erfindung. Bei dem Verfahren werden mindestens eine erste Elektrode, mindestens ein n-halbleitendes Metalloxid, mindestens ein elektromagnetische Strahlung absorbierender Farbstoff, mindestens ein fester organischer p-Halbleiter und mindestens eine zweite Elektrode bereitgestellt werden, insbesondere (jedoch nicht notwendigerweise) in der dargestellten Reihenfolge oder einer umgekehrten Reihenfolge, wobei der p-Halbleiter hergestellt wird nach einem Verfahren gemäß einer oder mehreren der oben beschriebenen oder noch zu beschreibenden Ausgestaltungen eines erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines festen organischen p-Halbleiters.

Überraschenderweise wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung festgestellt, dass mit Silber in oxidiert Form eine effiziente p-Dotierung, insbesondere in Farbstoffsolarzellen, erzielt werden kann. Eine besonders effiziente p-Dotierung kann insbesondere durch die Verwendung eines Silber(I)-Salzes der Formel $[Ag^+]_m[A^m-]$ erzielt werden, wobei $[A^m-]$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist, und m eine Ganzzahl im Bereich von 1 bis 3 ist. Diese Silber(I)-Salze können insbesondere in einer flüssigen Phase mittels einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln, bevorzugt gemeinsam mit einem p-halbleitenden Matrixmaterial und gegebenenfalls einem oder mehreren organischen Salzen, aufgebracht werden. Auf diese Weise lassen sich photovoltaische Elemente mit hohen Füllfaktoren und einer hohen Langzeitstabilität erzielen.

In dem oben genannten ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird also ein photovoltaisches Element zur Umwandlung elektromagnetischer Strahlung in elektrische Energie vorgeschlagen. Das photovoltaische Element kann insbesondere eine oder mehrere photovoltaische Zellen umfassen. Das photovoltaische Element kann insbesondere mindestens einen Schichtaufbau umfassen, welcher beispielsweise auf ein Substrat aufgebracht sein kann. Das photovoltaische Element kann insbesondere mindestens eine Farbstoffsolarzelle umfassen und/oder als Farbstoffsolarzelle ausgestaltet sein.

Das photovoltaische Element weist mindestens eine erste Elektrode, mindestens ein n-halbleitendes Metalloxid, mindestens einen elektromagnetische Strahlung absorbierenden Farbstoff, mindestens einen festen organischen p-Halbleiter und mindestens eine zweite Elektrode auf. Dabei wird vorgeschlagen, dass der p-Halbleiter Silber in oxidiert Form enthält.

Die dargestellten Elemente können insbesondere in der dargestellten Reihenfolge vorgesehen sein. So kann das photovoltaische Element beispielsweise in der dargestellten Reihenfolge die mindestens eine erste Elektrode, das mindestens eine n-halbleitende Metalloxid, den mindestens einen elektromagnetische Strahlung absorbierenden Farbstoff, den mindestens einen festen organischen p-Halbleiter und die mindestens eine zweite Elektrode umfassen. Dabei können der Farbstoff und das n-halbleitende Metalloxid jedoch auch ganz oder teilweise zusammengefasst sein, wie dies bei Farbstoffsolarzellen üblich ist. Beispielsweise kann das n-halbleitende Metalloxid mit dem mindestens einen Farbstoff vollständig oder teilweise imprägniert sein oder auf andere Weise mit diesem Farbstoff vermischt sein. Auf diese Weise und/oder auf andere Weise kann das n-halbleitende Metalloxid insbesondere mit dem Farbstoff sensibilisiert werden, so dass beispielsweise Farbstoffmoleküle als Monolage auf Partikeln des n-halbleitenden Metalloxids aufgebracht sein können. Beispielsweise kann ein direkter Kontakt zwischen den Farbstoffmolekülen und dem n-halbleitenden Metalloxid bestehen, so dass eine Übertragung von Ladungsträgern möglich ist. Das photovoltaische Element kann insbesondere mindestens eine Schicht des n-halbleitenden Metalloxids, gegebenenfalls mit

dem Farbstoff, sowie mindestens eine Schicht des festen organischen p-Halbleiters umfassen. Dieser Schichtaufbau kann zwischen die Elektroden eingebettet sein. Darüber hinaus kann das photovoltaische Element eine oder mehrere weitere Schichten umfassen. Beispielsweise können zwischen der ersten Elektrode und dem n-halbleitenden Metalloxid eine oder mehrere weitere Schichten eingebracht sein, beispielsweise eine oder mehrere Pufferschichten, beispielsweise Schichten eines Metalloxids. Während die Pufferschicht vorzugsweise dicht ausgestaltet ist, kann das n-halbleitende Metalloxid insbesondere poröse und/oder partikulär ausgestaltet sein. Insbesondere kann das n-halbleitende Metalloxid, wie im Folgenden noch näher beschrieben wird, als nanopartikuläre Schicht ausgestaltet sein. Weiterhin können auch zwischen dem n-halbleitenden Metalloxid und dem festen organischen p-Halbleiter eine oder mehrere weitere Schichten vorgesehen sein, wie auch optional zwischen dem p-Halbleiter und der zweiten Elektrode eine oder mehrere weitere Schichten vorgesehen sein können.

Der p-Halbleiter kann insbesondere durch das Silber in oxidiert Form, bevorzugt durch das mindestens eine Silber(I)-Salz der Formel $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ p-dotiert sein. Dies bedeutet, dass die p-leitenden Eigenschaften des p-Halbleiters durch das Silber in oxidiert Form, bevorzugt durch das mindestens eine Silber(I)-Salz der Formel $[Ag^+]_m[A^{m-}]$, erzeugt oder verstärkt werden. Insbesondere kann das Silber in oxidiert Form, insbesondere das mindestens eine Silber(I)-Salz der Formel $[Ag^+]_m[A^{m-}]$, eingerichtet sein, um den p-Halbleiter oder ein in diesem p-Halbleiter enthaltenes Matrixmaterial zu dotieren. So kann der p-Halbleiter beispielsweise mindestens ein organisches Matrixmaterial umfassen, wobei das Silber in oxidiert Form, bevorzugt das mindestens eine Silber(I)-Salz der Formel $[Ag^+]_m[A^{m-}]$, in das Matrixmaterial eingemischt ist. Dies wird bevorzugt dadurch erreicht, dass sowohl Silber in oxidiert Form, bevorzugt mindestens ein Silber(I)-Salz der Formel $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ als auch das organische Matrixmaterial auf mindestens einem Trägermaterial aufgebracht werden.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung bevorzugt ein photovoltaisches Element, wie oben beschrieben, wobei der der p-Halbleiter herstellbar oder hergestellt ist durch Aufbringen mindestens eines p-leitenden organischen Materials (128) und von Silber in oxidiert Form auf mindestens ein Trägerelement, wobei das Silber in oxidiert Form bevorzugt in Form mindestens eines Silber(I)-Salzes $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ auf mindestens ein Trägerelement aufgebracht wird, wobei A^{m-} das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist, und m eine Ganzzahl im Bereich von 1 bis 3 ist, bevorzugt wobei m 1 ist.

Dabei können das Matrixmaterial und das Silber zusammen oder in getrennten Schritten auf dem Trägermaterial aufgebracht werden. Bevorzugt werden das Matrixmaterial und das Silber zusammen auf dem Trägermaterial aufgebracht. „Zusammen aufgebracht“ oder „gemeinsam aufgebracht“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass bevorzugt ein Gemisch G enthaltend sowohl das Matrixmaterial in mindestens einem Schritt, bevorzugt in einem Schritt auf dem Trägermaterial aufgebracht wird.

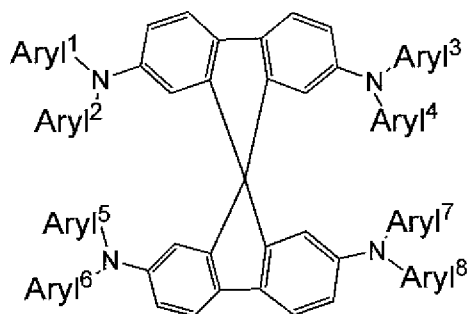
Bevorzugt handelt es sich bei Gemisch G um eine flüssige Phase. Der Begriff „flüssige Phase“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass Gemisch G mindestens zum Teil als Flüssigkeit vorliegt. Bevorzugt umfasst Gemisch G bzw. bevorzugt die flüssige Phase mindestens ein Lösungsmittel, in dem Silber und das mindestens eine organische Matrixmaterial gelöst und/oder dispergiert sind, wie weiter unten beschrieben. Wie oben bereits ausgeführt, erfolgt das Aufbringen bevorzugt durch Abscheiden aus der flüssigen Phase, wobei das Abscheiden dabei wiederum grundsätzlich durch einen beliebigen Abscheideprozess erfolgen kann, beispielsweise durch Spincoating, Rakeln, Drucken oder Kombinationen der genannten und/oder anderer Abscheideverfahren.

Der niedermolekulare organische p-Halbleiter:

Das Matrixmaterial kann insbesondere mindestens einen niedermolekularen organischen p-Halbleiter aufweisen. Unter einem niedermolekularen Material wird dabei allgemein ein Material verstanden, welches in monomerer, nicht-polymerisierter oder nicht-oligomerisierter Form vorliegt. Bevorzugt bedeutet der Begriff „niedermolekular“ wie er vorliegend verwendet wird, dass der Halbleiter Molekulargewichte im Bereich von 100 bis 25000 g/mol aufweist. Bevorzugt weisen die niedermolekularen Substanzen Molekulargewichte von 500 bis 2000 g/mol auf. Diese niedermolekularen organischen p-Halbleiter können insbesondere das oben genannte Matrixmaterial bilden und können von sich aus p-halbleitende Eigenschaften aufweisen. Allgemein wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter p-halbleitenden Eigenschaften die Eigenschaft von Materialien, insbesondere organischer Moleküle, verstanden, Löcher zu bilden und diese Löcher zu transportieren und an benachbarte Moleküle weiterzugeben. Insbesondere soll eine stabile Oxidierung dieser Moleküle möglich sein. Weiterhin können die genannten niedermolekularen organischen p-Halbleiter insbesondere ein ausgedehntes π -Elektronensystem umfassen. Insbesondere kann der mindestens eine niedermolekulare p-Halbleiter aus einer Lösung prozessierbar sein. Der niedermolekulare p-Halbleiter kann insbesondere mindestens ein Triphenylamin umfassen. Besonders bevorzugt ist es, wenn der niedermolekulare organische p-Halbleiter mindestens eine Spiroverbindung umfasst. Unter einer Spiroverbindung sind polyzyklische organische Verbindungen zu verstehen, deren Ringe nur an einem Atom verbunden sind, welches auch als Spiroatom bezeichnet wird. Insbesondere kann das Spiroatom sp^3 -hybridisiert sein, so dass die über das Spiroatom miteinander in Verbindung stehenden Bestandteile der Spiroverbindung beispielsweise in unterschiedlichen Ebenen zueinander angeordnet sind.

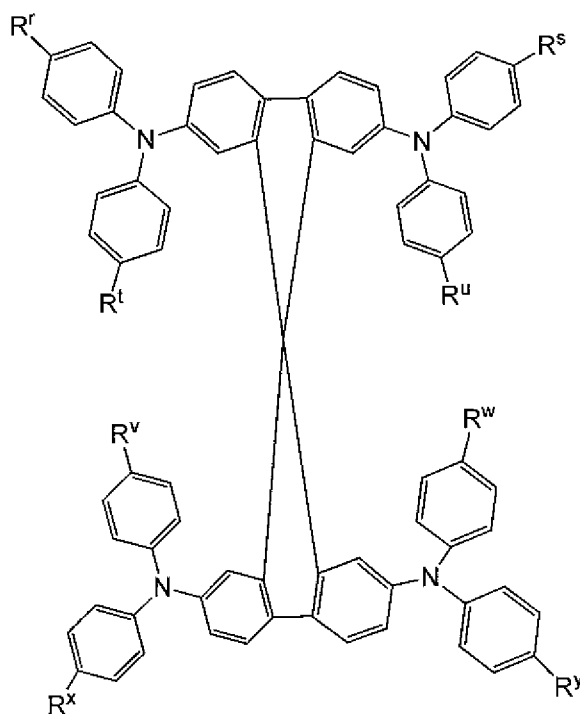
Besonders bevorzugt hat die Spiroverbindung eine Struktur der folgenden Formel:

- 16 -



wobei die Reste Aryl¹, Aryl², Aryl³, Aryl⁴, Aryl⁵, Aryl⁶, Aryl⁷ und Aryl⁸ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus substituierten Arylresten und Heteroarylresten, insbesondere aus substituierten Phenylresten, wobei die Arylreste und Heteroarylreste, bevorzugt die Phenylreste, unabhängig voneinander, bevorzugt jeweils mit ein oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -O-Alkyl, -OH, -F, -Cl, -Br und -I, substituiert sind, wobei Alkyl bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl ist. Besonders bevorzugt sind die Phenylreste, unabhängig voneinander, jeweils mit ein oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend -O-Me, -OH, -F, -Cl, -Br und -I substituiert.

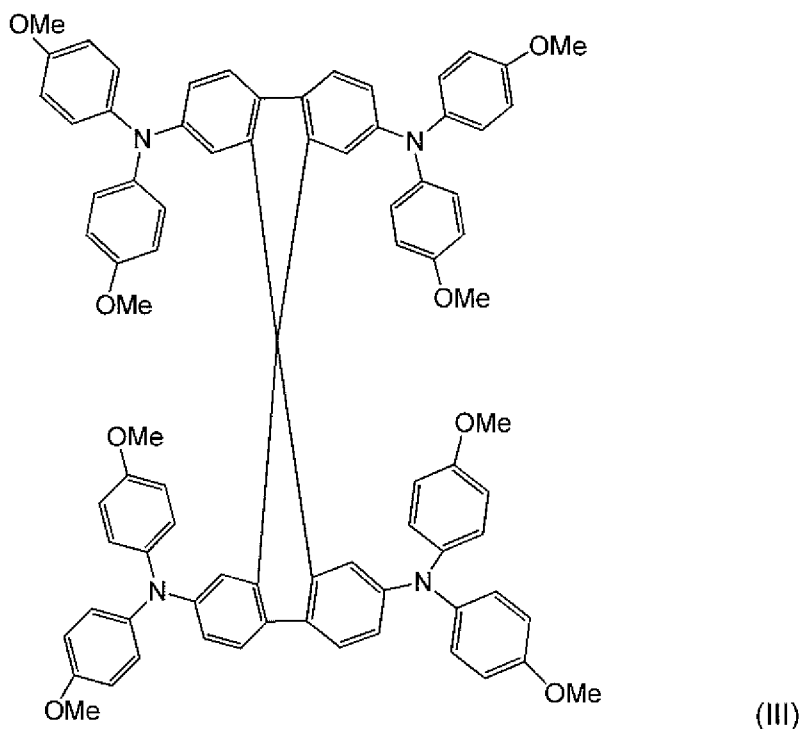
Weiter bevorzugt ist die Spiroverbindung eine Verbindung der folgenden Formel:



wobei Rʳ, Rˢ, Rᵗ, Rᵘ, Rᵛ, Rʷ, Rˣ und Rʸ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -O-Alkyl, -OH, -F, -Cl, -Br und -I, wobei Alkyl bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl ist. Besonders bevorzugt sind Rʳ, Rˢ, Rᵗ, Rᵘ, Rᵛ, Rʷ, Rˣ und Rʸ

R^y, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -O-Me, -OH, -F, -Cl, -Br und -I.

Insbesondere können der p-Halbleiter oder das Matrixmaterial Spiro-MeOTAD umfassen oder aus Spiro-MeOTAD bestehen, also einer beispielsweise bei Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland, Taiwan kommerziell erhältlichen Verbindung der Formel (III):



Alternativ oder zusätzlich können auch andere p-halbleitende Verbindungen, insbesondere niedermolekulare und/oder oligomere und/oder polymere p-halbleitende Verbindungen, eingesetzt werden.

Gemäß einer alternativen Ausführungsform umfasst der niedermolekulare organische p-Halbleiter bzw. das Matrixmaterial eine oder mehrere Verbindungen der oben genannten allgemeinen Formel I, wobei beispielsweise auf die nachveröffentlichte PCT-Anmeldung mit der Nummer PCT/EP2010/051826 verwiesen werden kann. Der p-Halbleiter kann die mindestens eine Verbindung der oben genannten allgemeinen Formel I zusätzlich oder alternativ zu der oben beschriebenen Spiroverbindung enthalten.

Unter dem Begriff „Alkyl“ oder „Alkylgruppe“ oder „Alkylrest“, wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, sind dabei allgemein substituierte oder unsubstituierte C1-C20-Alkylreste zu verstehen. Bevorzugt sind C1- bis C10-Alkylreste, besonders bevorzugt C1- bis C8-Alkylreste. Die Alkylreste können sowohl unverzweigt als auch verzweigt sein. Des Weiteren können die Alkylreste mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C1-C20-Alkoxy, Halogen, bevorzugt -F, und C6-C30-Aryl, das wiederum substituiert oder unsubstituiert sein kann,

substituiert sein. Beispiele für geeignete Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl und Octyl sowie Isopropyl, Isobutyl, Isopentyl, sek-Butyl, tert-Butyl, Neopentyl, 3,3-Dimethylbutyl, 2-Ethylhexyl sowie mit C6-C30-Aryl-, C1-C20-Alkoxy- und/oder Halogen, insbesondere F, substituierte Derivate der genannten Alkylgruppen, zum Beispiel -CF₃.

Unter dem Begriff „Aryl“ oder „Arylgruppe“ oder „Arylrest“, wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, sind optional substituierte, sind C6-C30-Arylreste zu verstehen, die von monocyclischen, bicyclischen, tricyclischen sowie von multicyclischen aromatischen Ringen abgeleitet sind und wobei die aromatischen Ringe keine Ringheteroatome enthalten. Bevorzugt enthält der Arylrest 5- und/oder 6-gliedrige aromatische Ringe. Sofern es sich nicht um monocyclische Systeme handelt, ist bei der Bezeichnung Aryl für den zweiten Ring auch die gesättigte Form (Perhydroform) oder die teilweise ungesättigte Form (beispielsweise die Dihydroform oder Tetrahydroform), sofern die jeweiligen Formen bekannt und stabil sind, möglich. Somit umfasst die Bezeichnung Aryl im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise auch bicyclische oder tricyclische Reste, in denen sowohl beide als auch alle drei Reste aromatisch sind, als auch bicyclische oder tricyclische Reste, in denen nur ein Ring aromatisch ist, sowie tricyclische Reste, worin zwei Ringe aromatisch sind. Beispiele für Aryl sind Phenyl, Naphthyl, Indanyl, 1,2-Dihydronaphthyl, 1,4-Dihydronaphthyl, Fluorenyl, Indenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthyl. Besonders bevorzugt sind C6-C10-Arylreste, zum Beispiel Phenyl oder Naphthyl, ganz besonders bevorzugt C6-Arylreste, zum Beispiel Phenyl. Weiterhin umfasst der Begriff Aryl auch Ringsysteme, umfassend mindestens zwei monocyclische, bicyclische oder multicyclische aromatische Ringe, die über Einfach- oder Doppelbindungen miteinander verknüpft sind. Als Beispiel seien Biphenylgruppen genannt.

Unter dem Begriff „Heteroaryl“ oder „Heteroarylgruppe“ oder „Heteroarylrest“, wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, sind, optional substituierte, 5- und 6-gliedrige aromatische Ringe sowie multicyclische Ringe, beispielsweise bicyclische oder tricyclische Verbindungen, zu verstehen, die mindestens ein Heteroatom in mindestens einem Ring aufweisen. Die Heteroaryle im Rahmen der Erfindung enthalten bevorzugt 5 bis 30 Ringatome. Sie können monocyclisch, bicyclisch oder tricyclisch sein und lassen sich zum Teil vom vorstehend genannten Aryl ableiten, in dem im Aryl-Grundgerüst mindestens ein Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom ersetzt ist. Bevorzugte Heteroatome sind N, O und S. Besonders bevorzugt weisen die Heteroarylreste 5 bis 13 Ringatome auf. Insbesondere bevorzugt ist das Grundgerüst der Heteroarylreste ausgewählt aus Systemen wie Pyridin und fünfgliedrigen Heteroaromaten wie Thiophen, Pyrrol, Imidazol oder Furan. Diese Grundgerüste können gegebenenfalls mit einem oder zwei sechsgliedrigen aromatischen Resten anelliert sein. Weiterhin umfasst der Begriff Heteroaryl auch Ringsysteme, umfassend mindestens zwei monocyclische, bicyclische

oder multicyclische aromatische Ringe, die über Einfach- oder Doppelbindungen miteinander verknüpft sind, wobei mindestens ein Ring ein Heteroatom enthält. Sofern es sich nicht um monocyclische Systeme handelt, ist bei der Bezeichnung Heteroaryl für mindestens einen Ring auch die gesättigte Form (Perhydroform) oder die teilweise ungesättigte Form (beispielsweise die Dihydroform oder Tetrahydroform), sofern die jeweiligen Formen bekannt und stabil sind, möglich. Somit umfasst die Bezeichnung Heteroaryl im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise auch bicyclische oder tricyclische Reste, in denen sowohl beide als auch alle drei Reste aromatisch sind, als auch bicyclische oder tricyclische Reste, in denen nur ein Ring aromatisch ist, sowie tricyclische Reste, worin zwei Ringe aromatisch sind, wobei mindestens einer der Ringe, d.h. mindestens ein aromatischer oder ein nicht aromatischer Ring ein Heteroatom aufweist. Geeignete anellierte Heteroaromaten sind beispielsweise Carbazolyl, Benzimidazolyl, Benzofuryl, Dibenzofuryl oder Dibenzothiophenyl. Das Grundgerüst kann an einer, mehreren oder allen substituierbaren Positionen substituiert sein, wobei geeignete Substituenten dieselben sind, die bereits unter der Definition von C₆-C₃₀-Aryl genannt wurden. Bevorzugt sind die Hetarylreste jedoch unsubstituiert. Geeignete Hetarylreste sind zum Beispiel Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl, Pyridin-4-yl, Thiophen-2-yl, Thiophen-3-yl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, Furan-2-yl, Furan-3-yl und Imidazol-2-yl sowie die entsprechenden benzanellierten Reste, insbesondere Carbazolyl, Benzimidazolyl, Benzofuryl, Dibenzofuryl oder Dibenzothiophenyl.

Der Begriff „optional substituiert“ betrifft im Rahmen der Erfindung Reste, in denen mindestens ein Wasserstoffrest einer Alkylgruppe, Arylgruppe oder Heteroarylgruppe durch einen Substituenten ausgetauscht wurde. Was die Art dieses Substituenten betrifft, so seien bevorzugt Alkyl-Reste, wie zum Beispiel Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl und Octyl sowie Isopropyl, Isobutyl, Isopentyl, sek-Butyl, tert-Butyl, Neopentyl, 3,3-Dimethylbutyl und 2-Ethylhexyl, Aryl-Reste, wie zum Beispiel C₆-C₁₀-Aryl-Reste, insbesondere Phenyl oder Naphthyl, ganz besonders bevorzugt C₆-Arylreste, zum Beispiel Phenyl, und Hetaryl-Reste, wie zum Beispiel Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl, Pyridin-4-yl, Thiophen-2-yl, Thiophen-3-yl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, Furan-2-yl, Furan-3-yl und Imidazol-2-yl sowie die entsprechenden benzanellierten Reste, insbesondere Carbazolyl, Benzimidazolyl, Benzofuryl, Dibenzofuryl oder Dibenzothiophenyl genannt. Weiterhin seien beispielhaft die folgenden Substituenten genannt: Alkenyl, Alkynyl, Halogen, Hydroxyl.

Der Substitutionsgrad kann hierbei von der einfachen Substitution bis zur maximalen Zahl möglicher Substituenten variieren.

Bevorzugte erfindungsgemäß zu verwendende Verbindungen der Formel I zeichnen sich dadurch aus, dass mindestens zwei der Reste R¹, R² und R³ paraständige -OR und/oder NR₂ Substituenten sind. Hierbei kann es sich bei den mindestens zwei Resten entweder

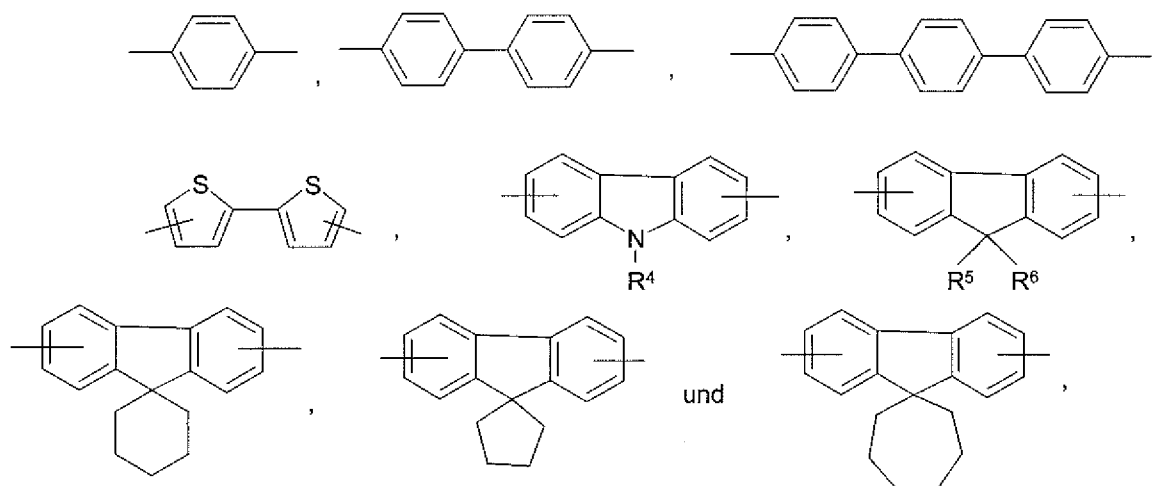
nur um -OR Reste, nur -NR₂ Reste oder mindestens einen -OR und mindestens einen -NR₂ Rest handeln.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäß zu verwendende Verbindungen der Formel I zeichnen sich dadurch aus, dass mindestens vier der Reste R¹, R² und R³ paraständige -OR und/oder -NR₂ Substituenten sind. Hierbei kann es sich bei den mindestens vier Resten entweder nur um -OR Reste, nur -NR₂ Reste oder um eine Mischung von -OR und -NR₂ Resten handeln.

Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäß zu verwendende Verbindungen der Formel I zeichnen sich dadurch aus, dass alle Reste R¹, R² und R³ paraständige -OR und/oder -NR₂ Substituenten sind. Hierbei kann es sich entweder nur um -OR Reste, nur -NR₂ Reste oder um eine Mischung von -OR und -NR₂ Resten handeln.

In allen Fällen können die beiden R in den -NR₂ Resten voneinander verschieden sein, sie sind jedoch vorzugsweise gleich.

Bevorzugt sind A¹, A² und A³, unabhängig voneinander, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



worin bedeuten

m ein ganzzahliger Wert von 1 bis 18,

R⁴ Alkyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei R⁴ bevorzugt ein Arylrest, weiter bevorzugt ein Phenylrest ist,

R⁵, R⁶ unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl oder Heteroaryl,

wobei die aromatischen und heteroaromatischen Ringe der gezeigten Strukturen optional noch weiter substituiert sein können. Der Substitutionsgrad der aromatischen und heteroaromatischen Ringe kann hierbei von der einfachen Substitution bis zur maximalen Zahl möglicher Substituenten variieren.

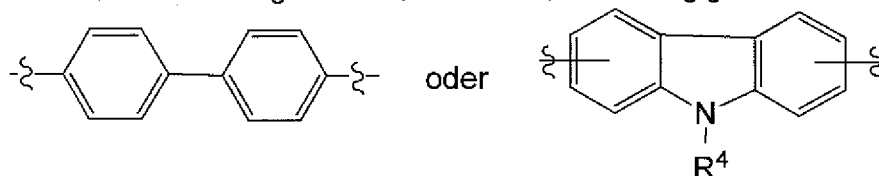
5

Als bevorzugte Substituenten im Fall einer weiteren Substitution der aromatischen und heteroaromatischen Ringe kommen die bereits zuvor für die ein, zwei oder drei gegebenenfalls substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Gruppen genannten Substituenten in Frage.

10

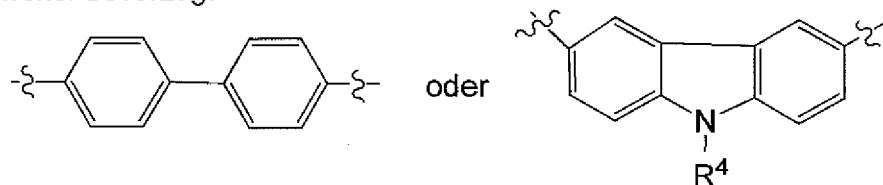
Bevorzugt sind die aromatischen und heteroaromatischen Ringe der gezeigten Strukturen nicht weiter substituiert.

Besonders bevorzugt sind A¹, A² und A³, unabhängig voneinander,



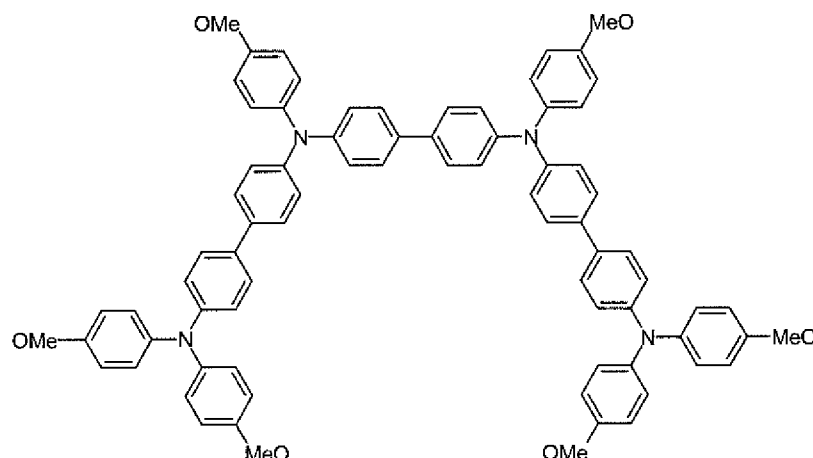
15

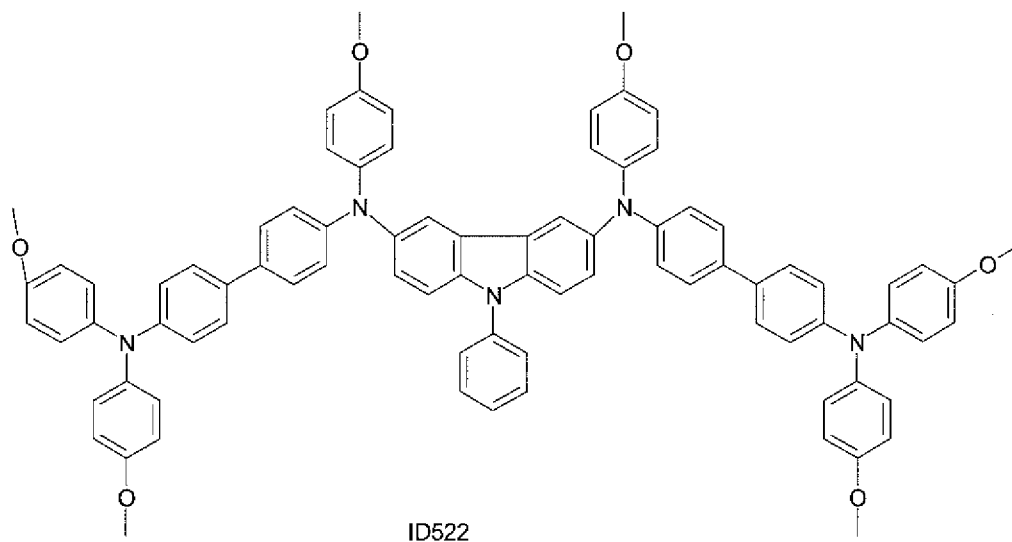
weiter bevorzugt



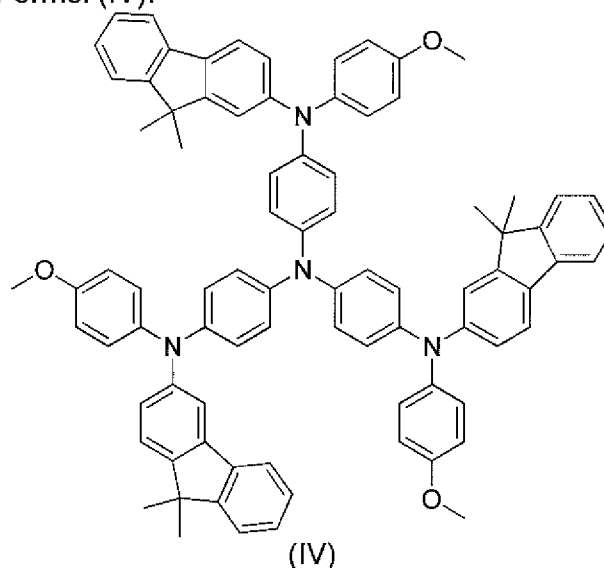
20

Besonders bevorzugt hat die mindestens eine Verbindung der Formel (I) eine der folgenden Strukturen:





- 5 Gemäß einer alternativen Ausführungsform ist das Matrixmaterial ID322, d.h. eine Verbindung der Formel (IV):



10

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden der organischen Synthese herstellen. Verweise auf einschlägige (Patent-)Literaturstellen finden sich darüber hinaus bei den weiter unten aufgeführten Synthesebeispielen.

15

Mindestens eine der Elektroden kann transparent ausgestaltet werden. So kann beispielsweise die erste Elektrode als Arbeitselektrode ausgestaltet sein und die zweite Elektrode als Gegenelektrode oder umgekehrt. Eine oder beide dieser Elektroden können transparent ausgestaltet werden. Das photovoltaische Element kann insbesondere mindestens einen auf einem Substrat aufgetragenen Schichtaufbau umfassen, wobei der Schichtaufbau die erste Elektrode, das n-halbleitende Metalloxid, den Farbstoff, den fes-

20

ten organischen p-Halbleiter mit dem Metalloxid und die mindestens eine zweite Elektrode in der genannten Reihenfolge oder in umgekehrter Reihenfolge umfassen kann.

Das n-halbleitende Metalloxid kann insbesondere porös ausgestaltet sein, wobei zwischen dem n-halbleitenden Metalloxid und der ersten Elektrode insbesondere mindestens eine Pufferschicht eines Metalloxids eingebracht sein kann. Diese Pufferschicht kann beispielsweise als dichte Schicht, d.h. als nicht-partikuläre Schicht, ausgestaltet werden. Beispielsweise kann diese Pufferschicht mittels eines PVD-Verfahrens, beispielsweise eines Aufdampfverfahrens und/oder eines Sputterverfahrens, aufgebracht werden. Alternativ oder zusätzlich lassen sich auch andere Verfahren einsetzen, beispielsweise CVD-Verfahren und/oder Spraypyrolyseverfahren. Das n-halbleitende Metalloxid wird hingegen vorzugsweise mittels eines Pastenverfahrens aufgebracht, beispielsweise durch Aufdrucken, Aufschleudern oder Aufrakeln einer Paste eines n-halbleitenden Metalloxids. Diese Paste kann anschließend durch mindestens einen Temperaturbehandlungsschritt, beispielsweise durch ein Aufheizen auf über 200 °C, insbesondere auf über 400 °C, beispielsweise 450 °C, gesintert werden. Bei diesem Sintern können beispielsweise flüchtige Bestandteile der Paste entfernt werden, so dass vorzugsweise lediglich die n-halbleitenden Metalloxidpartikel zurückbleiben.

Wie oben beschrieben, kann der Farbstoff insbesondere auf das n-halbleitende Metalloxid aufgebracht sein. Dieses Aufbringen erfolgt vorzugsweise derart, dass der Farbstoff eine n-halbleitende Metalloxid-Schicht, beispielsweise eine partikuläre Schicht, ganz oder teilweise durchdringt, um die Partikel des n-halbleitenden Metalloxids zu sensibilisieren, beispielsweise indem auf diesen Partikeln eine oder mehrere Schichten des Farbstoffs gebildet werden, beispielsweise monomolekulare Schichten. Das Aufbringen des Farbstoffs kann dementsprechend beispielsweise mittels mindestens eines Imprägnierverfahrens erfolgen, indem beispielsweise eine Probe, die die n-halbleitende Metalloxid-Schicht umfasst, in eine Lösung des Farbstoffs eingetaucht wird. Auch andere Imprägnierverfahren sind einsetzbar.

Als besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung kann das photovoltaische Element insbesondere mindestens eine Verkapselung umfassen. Im Unterschied zu herkömmlichen photovoltaischen Elementen, bei welchen feste p-Halbleiter mittels Sauerstoff dotiert sind (beispielsweise durch Lagerung an Luft), können die mit dem Silber in oxidiert Form, beispielsweise dem mindestens einen Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^m]$ und besonders bevorzugt dem Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid, dotierten p-Halbleiter auch ohne eine derartige Sauerstoffatmosphäre über längere Zeit bestehen. Dementsprechend kann eine Verkapselung aufgebracht werden, welche das photovoltaische Element, insbesondere die Elektroden und/oder den p-Halbleiter, gegenüber einer Umgebungsatmosphäre abschirmt. Auf diese Weise kann, trotz der durch die Dotierung mittels des Silbers in oxidiert Form, insbesondere des mindestens einen Silber(I)-Salzes $[Ag^+]_m[A^m]$ und be-

sonders bevorzugt des Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imids, verbesserten Eigenschaften des p-Halbleiters, ein Ausschluss von Sauerstoff erfolgen, wodurch beispielsweise eine oder mehrere der Elektroden gegenüber negativen Einwirkungen durch Sauerstoff und/oder andere Umgebungsgase geschützt werden. Beispielsweise kann auf diese

5 Weise eine Elektrodendegradation verhindert werden. Die Verkapselung kann beispielsweise eine Verkapselung durch ein festes Kapselement, beispielsweise eine Ebene oder mit mindestens einer Vertiefung ausgestattete Kapsel umfassen, welche beispielsweise derart auf den Schichtaufbau aufgebracht wird, dass diese den Schichtaufbau vollständig oder teilweise umschließt. Beispielsweise kann ein Rand der Verkapselung

10 den Schichtaufbau vollständig oder teilweise umschließen und beispielsweise durch eine Verklebung und/oder eine andere Verbindung, vorzugsweise eine stoffschlüssige Verbindung, mit dem Substrat verbunden sein. Alternativ oder zusätzlich kann die Verkapselung auch eine oder mehrere Schichten eines ein Eindringen von schädlichen Umgebungseinflüssen, beispielsweise Feuchtigkeit und/oder Sauerstoff, verhindernden Materials umfassen. Beispielsweise können organische und/oder anorganische Beschichtungen auf den Schichtaufbau aufgebracht werden. Unter einer Abschirmung gegenüber Umgebungsatmosphäre kann allgemein eine Verlangsamung des Eindringens von Gasen und/oder Feuchtigkeit aus der Umgebungsatmosphäre in den Schichtaufbau verstanden werden. Die Verlangsamung kann beispielsweise derart erfolgen, dass Konzentrationsdifferenzen innerhalb und außerhalb der Verkapselung erst innerhalb von mehreren

20 Stunden, vorzugsweise mehreren Tagen, insbesondere sogar mehreren Wochen, Monaten bis hin zu Jahren, ausgeglichen werden.

Die Farbstoffsolarzelle kann zwischen dem n-halbleitenden Metalloxid und dem p-

25 Halbleiter weiterhin insbesondere mindestens ein Passivierungsmaterial aufweisen. Dieses Passivierungsmaterial kann insbesondere eingerichtet sein, um einen Elektronentransfer zwischen dem n-halbleitenden Metalloxid und dem p-Halbleiter zumindest teilweise zu verhindern. Das Passivierungsmaterial kann insbesondere ausgewählt sein aus: Al_2O_3 ; einem Silan, insbesondere CH_3SiCl_3 ; einem metallorganischen Komplex, insbesondere einem Al^{3+} -Komplex, einem 4-tert-butylpyridin; Hexadecylmalonsäure.

30

Wie oben ausgeführt, wird in einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines festen organischen p-Halbleiters zum Einsatz in einem organischen Bauelement vorgeschlagen. Bei diesem organischen Bauelement kann es

35 sich insbesondere um ein photovoltaisches Element handeln, beispielsweise ein photovoltaisches Element in einer oder mehreren der oben beschriebenen Ausgestaltungen, insbesondere eine Farbstoffsolarzelle. Auch andere Ausgestaltungen des organischen Bauelements sind jedoch grundsätzlich möglich, einschließlich des Einsatzzwecks in organischen Leuchtdioden, organischen Transistoren, sowie anderen Arten photovoltaischer Elemente, beispielsweise organischer Solarzellen.

40

- Bei dem vorgeschlagenen Verfahren werden mindestens ein p-leitendes organisches Matrixmaterial, beispielsweise ein Matrixmaterial der oben beschriebenen Art, und mindestens Silber in oxidiert Form, bevorzugt mindestens ein Silber(I)-Salz der Formel $[Ag^+]_m[A^m-]$, aus mindestens einer flüssigen Phase auf mindestens ein Trägerelement aufgebracht. Wie oben beschrieben, ist dabei unter einem p-leitenden organischen Matrixmaterial ein organisches Material zu verstehen, welches vorzugsweise aus der Lösung aufgebracht werden kann und welches in der Lage ist, positive Ladungen zu transportieren. Diese positiven Ladungen können dabei bereits in dem Matrixmaterial vorhanden sein und durch die p-Dotierung lediglich erhöht werden oder können auch durch die p-Dotierung mittels des Silbers in oxidiert Form erst erzeugt werden. Insbesondere kann das Matrixmaterial stabil und reversibel oxidierbar sein und eingerichtet sein, um positive Ladungen ("Löcher") an andere Moleküle, beispielsweise benachbarte Moleküle gleicher Art, weiterzugeben.
- Allgemein wird diesbezüglich darauf hingewiesen, dass die Wirkung des Silbersalzes lediglich auf zu beobachtenden Effekten einer Erhöhung der p-Leitfähigkeit basiert. Dementsprechend können beispielsweise eine Ladungsträgerdichte und/oder eine Beweglichkeit positiver Ladungen in dem p-Halbleiter durch Zugabe des Silbers in oxidiert Form erhöht werden. Die Erfindung ist nicht darauf beschränkt, in welcher Weise mikroskopisch die p-Dotierung erfolgt.

- Das mindestens eine organische Matrixmaterial und das Silber in oxidiert Form, insbesondere das mindestens eine Silber(I)-Salz der Formel $[Ag^+]_m[A^m-]$, als p-Dotierstoff werden bevorzugt aus mindestens einer flüssigen Phase gemeinsam auf das mindestens eine Trägerelement aufgebracht, wie oben beschrieben. Unter einem Trägerelement kann dabei ein reines Substrat verstanden werden, beispielsweise ein Glas- und/oder Kunststoff- und/oder Laminatsubstrat. Alternativ oder zusätzlich kann das Trägerelement jedoch auch weitere Elemente umfassen, beispielsweise eine oder mehrere Elektroden und/oder eine oder mehrere Schichten, welche bereits auf dem Substrat aufgebracht sein können. Beispielsweise kann das Aufbringen des p-Halbleiters aus der flüssigen Phase auf einen bereits teilweise oder vollständig fertiggestellten Schichtaufbau erfolgen, wobei beispielsweise bereits eine oder mehrere Schichten auf einem Substrat aufgebracht sein können, woraufhin mindestens eine Schicht des p-Halbleiters aufgebracht wird. So können beispielsweise auf einem Substrat bereits, wie oben im Hinblick auf das photovoltaische Element beschrieben, die mindestens eine erste Elektrode, das mindestens eine n-halbleitende Metalloxid und vorzugsweise der Farbstoff aufgebracht sein, bevor aus der mindestens einen flüssigen Phase der p-Halbleiter aufgebracht wird.

- Das Aufbringen aus einer flüssigen Phase kann allgemein beispielsweise ein nasschemisches Prozessieren umfassen, beispielsweise ein Aufschleudern, Aufrakeln, Aufgießen, Aufdrucken oder ähnliche nasschemische Verfahren oder Kombinationen der ge-

nannten und/oder anderer Verfahren. Beispielsweise können Druckverfahren wie Tintenstrahldrucken, Siebdrucken, Offsetdrucken oder ähnliches eingesetzt werden. Nach dem Aufbringen aus der flüssigen Phase kann insbesondere ein Trocknen des p-Halbleiters erfolgen, beispielsweise um flüchtige Bestandteile wie Lösungsmittel der flüssigen Phase zu entfernen. Dieses Trocknen kann beispielsweise unter Temperatureinwirkung erfolgen, beispielsweise bei Temperaturen von 30 °C bis 150 °C. Auch andere Ausgestaltungen sind jedoch grundsätzlich möglich.

Das Matrixmaterial kann insbesondere, wie oben beschrieben, mindestens einen niedermolekularen organischen p-Halbleiter umfassen, beispielsweise als Matrixmaterial. Insbesondere können eine oder mehrere der oben beschriebenen organischen p-Halbleiter verwendet werden. Insbesondere kann der niedermolekulare organische p-Halbleiter mindestens ein Triphenylamin umfassen. Der niedermolekulare organische p-Halbleiter kann insbesondere mindestens eine Spiroverbindung umfassen, beispielsweise eine oder mehrere der oben beschriebenen Spiroverbindungen.

Die flüssige Phase kann neben dem mindestens einen Matrixmaterial und dem Silber in oxidiert Form, insbesondere dem mindestens einen Silber(I)-Salz der Formel $[Ag^+]_m[A^m-]$, weiterhin eine oder mehrere zusätzliche Komponenten umfassen, welche unterschiedliche Verwendungszwecke aufweisen können. So ist es beispielsweise zu Stabilisierungszwecken und/oder zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften bekannt, Spiroverbindungen, wie beispielsweise Spiro-MeOTAD, in Lösung mit mindestens einem Lithiumsalz einzusetzen. Allgemein kann die flüssige Phase dementsprechend weiterhin beispielsweise mindestens ein Metallsalz umfassen. Insbesondere kann es sich hierbei um ein metallorganisches Salz handeln. Auch eine Kombination verschiedener Salze ist möglich. Insbesondere können Lithium-Salze eingesetzt werden, beispielsweise metallorganische Lithium-Salze, vorzugsweise $LiN(SO_2CF_3)_2$.

Die mindestens eine flüssige Phase kann, wie oben beschrieben, insbesondere mindestens ein Lösungsmittel umfassen. Der Begriff Lösungsmittel wird hierbei im Rahmen der vorliegenden Erfindung unabhängig davon verwendet, ob alle, mehrere oder einzelne der in der flüssigen Phase enthaltenen Bestandteile tatsächlich in gelöster Form vorliegen oder ob diese in anderer Form vorliegen, beispielsweise als Suspension, Dispersion, Emulsion oder in anderer Form. Insbesondere kann das Silber in oxidiert Form, beispielsweise das mindestens eine Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^m-]$ und besonders bevorzugt das Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid, in gelöster Form vorliegen. Beispielsweise kann das mindestens eine Matrixmaterial gelöst oder auch dispergiert vorliegen. Das Silber in oxidiert Form, beispielsweise das mindestens eine Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^m-]$ und besonders bevorzugt das Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid, kann insbesondere gelöst vorliegen, kann jedoch auch grundsätzlich in einer anderen Form vorliegen, beispielsweise dispergiert und/oder suspendiert.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung mindestens eines organischen Lösungsmittels. Insbesondere können eine oder mehrere der folgenden Lösungsmittel eingesetzt werden: Cyclohexanon; Chlorobenzol; Benzofuran; Cyclopentanon.

5

Das vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung eines festen organischen p-Halbleiters kann insbesondere zur Herstellung des oben beschriebenen photovoltaischen Elements in einer oder mehreren der beschriebenen Ausgestaltungen verwendet werden. Auch andere organische Bauelemente sind jedoch mittels des Verfahrens herstellbar. Auch eine Kombination mit anderen, bekannten Verfahren ist grundsätzlich denkbar, so dass beispielsweise, wenn mehrere organische p-Halbleiter vorgesehen sind, einer oder mehrere dieser p-Halbleiter mittels des vorgeschlagenen erfindungsgemäßen Verfahrens herstellbar sind, und ein oder mehrere der konventionellen p-Halbleiter mittels anderer Verfahren.

15

Ein besonderer Vorteil des vorgeschlagenen Verfahrens zur Herstellung des festen organischen p-Halbleiters besteht darin, dass - im Gegensatz zu vielen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren - eine Lagerung an Luft nicht notwendigerweise erforderlich ist. So kann das Verfahren insbesondere zumindest teilweise in einer sauerstoffarmen Atmosphäre durchgeführt werden. Unter einem organischen Bauelement ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung allgemein ein Bauelement zu verstehen, welches ein oder mehrere organische Elemente, beispielsweise eine oder mehrere organische Schichten aufweist. Dabei können vollständig organische Bauelemente zum Einsatz kommen, beispielsweise Bauelemente, bei welchen der Schichtaufbau - gegebenenfalls mit Ausnahme der Elektroden - lediglich organische Schichten umfasst. Auch hybride Bauelemente können jedoch hergestellt werden, beispielsweise Bauelemente, welche neben einer oder mehreren organischen Schichten eine oder mehrere anorganische Schichten umfassen. Wird das vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung des festen organischen p-Halbleiters in einem mehrschrittigen Herstellungsverfahren eingesetzt, so können einer, mehrere oder alle der Verfahrensschritte zur Herstellung des organischen Bauelements in einer sauerstoffarmen Atmosphäre durchgeführt werden. Insbesondere kann der Verfahrensschritt der Herstellung des festen organischen p-Halbleiters in der sauerstoffarmen Atmosphäre durchgeführt werden, im Gegensatz zu den oben beschriebenen bekannten Verfahren. Insbesondere kann somit das Aufbringen der flüssigen Phase auf das Trägerelement in der sauerstoffarmen Atmosphäre durchgeführt werden. Unter einer sauerstoffarmen Atmosphäre ist dabei allgemein eine Atmosphäre zu verstehen, welche im Vergleich zur Umgebungsluft einen reduzierten Sauerstoffanteil aufweist. Beispielsweise kann die sauerstoffarme Atmosphäre einen Sauerstoffanteil von weniger als 1000 ppm aufweisen, vorzugsweise von weniger als 500 ppm und besonders bevorzugt von weniger als 100 ppm, beispielsweise 50 ppm oder weniger. Auch kann eine weitere Prozessierung des organischen Bauelements, beispielsweise der

40

Farbstoffsolarzelle, unter einer derartig sauerstoffarmen Atmosphäre durchgeführt werden. So kann beispielsweise, zumindest nach dem Aufbringen des festen p-Halbleiters mittels des vorgeschlagenen Verfahrens, die sauerstoffarme Atmosphäre bis nach der Verkapselung nicht mehr unterbrochen werden. Auch eine vollständige Prozessierung des gesamten Bauelements in der sauerstoffarmen Atmosphäre ist möglich, ohne dass hierdurch die elektrischen Eigenschaften des Bauelements negativ beeinflusst werden. Besonders bevorzugt ist eine sauerstoffarme Atmosphäre in Form eines Inertgases, beispielsweise eine Stickstoffatmosphäre und/oder eine Argonatmosphäre. Auch Mischgase sind einsetzbar.

Wie oben ausgeführt, wird in einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines photovoltaischen Elements vorgeschlagen. Hierbei kann es sich insbesondere um ein photovoltaisches Element gemäß einer oder mehreren der oben beschriebenen Ausgestaltungen handeln, beispielsweise eine Farbstoffsolarzelle.

Das vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung des photovoltaischen Elements kann insbesondere unter Verwendung des oben beschriebenen Verfahrens zur Herstellung eines festen organischen p-Halbleiters durchgeführt werden, wobei das Verfahren zur Herstellung des festen organischen p-Halbleiters einfach oder mehrfach im Rahmen des vorgeschlagenen Verfahrens zur Herstellung des photovoltaischen Elements eingesetzt werden kann. Auch eine Verwendung anderer Verfahren ist jedoch grundsätzlich möglich.

Das vorgeschlagene Verfahren weist vorzugsweise die im Folgenden umschriebenen Verfahrensschritte auf, welche vorzugsweise, jedoch nicht notwendigerweise, in der dargestellten Reihenfolge durchgeführt werden können. Einzelne oder mehrere Verfahrensschritte sind auch zeitlich überlappend und/oder parallel durchführbar. Weiterhin ist die Durchführung zusätzlicher, nicht beschriebener Verfahrensschritte möglich. Bei dem vorgeschlagenen Verfahren werden mindestens eine erste Elektrode, mindestens ein n-halbleitendes Metalloxid, mindestens ein elektromagnetische Strahlung absorbierender Farbstoff, mindestens ein fester organischer p-Halbleiter und mindestens eine zweite Elektrode bereitgestellt. Diese Bereitstellung kann beispielsweise in der genannten Reihenfolge erfolgen. Insbesondere kann die Bereitstellung dadurch erfolgen, dass ein Schichtaufbau erzeugt wird, beispielsweise gemäß der obigen Beschreibung. Dieser Schichtaufbau kann beispielsweise auf einem oder mehreren Substraten sukzessive aufgebaut werden. Dabei können auch ein oder mehrere der genannten Elemente zu einer gemeinsamen Schicht zusammengefasst werden, beispielsweise das n-halbleitende Metalloxid und der Farbstoff.

Bei dem vorgeschlagenen Verfahren wird der p-Halbleiter derart ausgestaltet, dass dieser Silber in oxidierte Form, beispielsweise das mindestens eine Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^m]$ und besonders bevorzugt das Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid, umfasst.

Der p-Halbleiter kann insbesondere mindestens ein organisches Matrixmaterial umfassen, welches durch das Silber in oxidiert Form, beispielsweise das mindestens eine Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ und besonders bevorzugt das Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid, dotiert wird. Für mögliche Ausgestaltungen des organischen

5 Matrixmaterials und/oder des Silbers in oxidiert Form, beispielsweise des mindestens einen Silber(I)-Salzes $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ und besonders bevorzugt des Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imids, kann auf die obige und untenstehende Beschreibung verwiesen werden.

10 Der p-Halbleiter kann insbesondere nach einem Verfahren hergestellt werden, bei welchem eine nasschemische Prozessierung eingesetzt wird, beispielsweise gemäß der obigen Beschreibung des Verfahrens zur Herstellung des festen organischen p-Halbleiters. Bei dieser nasschemischen Prozessierung werden mindestens ein p-

15 leitendes organisches Matrixmaterial und das Silber in oxidiert Form, beispielsweise das mindestens eine Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ und besonders bevorzugt das Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid, als p-Dotierstoff aus mindestens einer flüssigen Phase gemeinsam auf mindestens ein Trägerelement aufgebracht.

Im Weiteren werden weitere optional realisierbare Ausgestaltungen des photovoltaischen

20 Elements sowie der Verfahren beschrieben, welche im Rahmen der Erfindung besonders bevorzugt sind. Auch andere Ausgestaltungen sind jedoch grundsätzlich möglich.

Das photovoltaische Element kann insbesondere einen Schichtaufbau umfassen, welcher beispielsweise auf einem Substrat aufgebracht sein kann. Dabei kann beispielsweise die erste Elektrode oder die zweite Elektrode dem Substrat zuweisen. Mindestens

25 eine der Elektroden sollte transparent ausgestaltet sein. Unter einer „transparenten“ Elektrode ist in diesem Zusammenhang insbesondere zu verstehen, dass innerhalb des sichtbaren Spektralbereiches und/oder im Bereich des Sonnenspektrums (ca. 300 nm bis 2000 nm) eine Transmission von mindestens 50 % besteht, vorzugsweise von mindestens 80 %. Ist das Substrat als transparentes Substrat ausgestaltet, so sollte insbesondere die dem Substrat zuweisende Elektrode transparent ausgestaltet werden.

30

Das Substrat kann beispielsweise ein Glassubstrat und/oder ein Kunststoffsubstrat sein oder umfassen. Auch andere Materialien, einschließlich einer Kombination verschiedener

35 Materialien, sind jedoch grundsätzlich einsetzbar, beispielsweise Lamine. Die Bestandteile des photovoltaischen Elements können als Schichten direkt oder indirekt auf das Substrat aufgebracht werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden dabei die Begriffe eines Trägerelements, eines Trägers und eines Substrats zumindest weitgehend synonym verwendet. Ist von einem Trägerelement die Rede, so wird dadurch jedoch eher die Möglichkeit betont, dass eine Schicht indirekt auf das Substrat aufgebracht

40 wird, so dass sich zwischen der aufzubringenden Schicht und dem eigentlichen Substrat

mindestens ein weiteres Element, insbesondere mindestens eine weitere Schicht befinden kann. Auch ein direktes Aufbringen ist jedoch möglich.

Das photovoltaische Element kann insbesondere als Farbstoffsolarzelle ausgestaltet sein. Dementsprechend wird das photovoltaische Element im Folgenden auch allgemein als „Zelle“ bezeichnet, ohne dass hierdurch eine Beschränkung auf einen bestimmten Schichtaufbau erfolgt. Eine Zelle kann insbesondere die mindestens eine erste Elektrode, das n-leitende Metalloxid, den Farbstoff, den p-Halbleiter und die zweite Elektrode umfassen. Das n-leitende Metalloxid, der Farbstoff und der p-Halbleiter können auch als Funktionsschichten bezeichnet werden, welche zwischen den Elektroden eingebettet sein können. Daneben kann die Zelle ein oder mehrere weitere Schichten umfassen, welche beispielsweise ebenfalls den Funktionsschichten zuzurechnen sein können. Eine oder mehrere Zellen können direkt oder indirekt auf ein Substrat aufgebracht sein. Das photovoltaische Element kann insbesondere eine oder auch mehrere Zellen umfassen. Insbesondere kann ein einzelliger Aufbau gewählt werden oder auch ein mehrzelliger Aufbau, beispielsweise ein Tandemzellen-Aufbau mit mehreren parallel und/oder übereinander auf dem Substrat angeordneten Zellen.

Insbesondere kann das photovoltaische Element gemäß der vorliegenden Erfindung auf eine oder mehrere der folgenden Weisen ausgestaltet sein. Dabei können die Ausgestaltungen der Elemente des photovoltaischen Elements auch in praktisch beliebiger Weise kombiniert werden.

Erste Elektrode und n-halbleitendes Metalloxid

Als n-halbleitendes Metalloxid der Farbstoffsolarzelle kann ein einzelnes Metalloxid oder eine Mischung verschiedener Oxide eingesetzt werden. Auch eine Verwendung von Mischoxiden ist möglich. Das n-halbleitende Metalloxid kann insbesondere porös ausgestaltet sein und/oder als nanopartikuläres Oxid eingesetzt werden, wobei unter Nanopartikeln in diesem Zusammenhang Partikel zu verstehen sind, welche eine durchschnittliche Partikelgröße von weniger als 0,1 Mikrometern aufweisen. Ein nanopartikuläres Oxid wird üblicherweise durch einen Sinterprozess als dünner poröser Film mit großer Oberfläche auf ein leitfähiges Substrat (d.h. ein Träger mit einer leitfähigen Schicht als erster Elektrode) aufgebracht.

Das Substrat kann starr oder auch flexibel ausgestaltet sein. Als Substrat (im Folgenden auch Träger genannt) eignen sich neben Metallfolien vor allem Kunststoffplatten oder -folien und insbesondere Glasplatten oder Glasfolien. Als Elektrodenmaterial, insbesondere für die erste Elektrode gemäß dem oben beschriebenen, bevorzugten Aufbau, eignen sich insbesondere leitfähige Materialien wie z.B. transparente leitfähige Oxide (Transparent Conducting Oxide, TCO), beispielsweise mit Fluor und/oder Indium dotier-

tes Zinnoxid (FTO bzw. ITO) und/oder Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO), Kohlenstoff-nanoröhren oder Metallfilme. Alternativ oder zusätzlich könnten jedoch auch dünne Metallfilme, die noch eine ausreichende Transparenz aufweisen, eingesetzt werden. Das Substrat kann mit diesen leitfähigen Materialien belegt bzw. beschichtet sein. Da bei dem vorgeschlagenen Aufbau in der Regel nur ein einzelnes Substrat benötigt wird, ist auch der Aufbau flexibler Zellen möglich. Dies ermöglicht eine Vielzahl von Einsatzzwecken, die mit starren Substraten nicht oder nur schlecht realisierbar wären, wie beispielsweise den Einsatz in Bankkarten, Kleidungsstücken etc.

Die erste Elektrode, insbesondere die TCO-Schicht, kann zusätzlich mit einer (beispielsweise 10 bis 200 nm dicken) festen Metalloxid-Pufferschicht belegt oder beschichtet werden, um einen direkten Kontakt des p-Halbleiters mit der TCO-Schicht zu vermeiden (siehe Peng *et al.*, Coord. Chem. Rev. 248, 1479 (2004)). Die erfindungsgemäße Verwendung fester p-halbleitender Elektrolyte, bei welcher ein Kontakt des Elektrolyten mit der ersten Elektrode im Vergleich zu flüssigen oder gelförmigen Elektrolyten stark verringert ist, macht diese Pufferschicht jedoch in vielen Fällen unnötig, so dass auf diese Schicht, welche auch eine strombegrenzende Wirkung hat und auch den Kontakt des n-halbleitenden Metalloxids mit der ersten Elektrode verschlechtern kann, in vielen Fällen verzichtet werden kann. Dies steigert die Effizienz der Bauelemente. Andererseits kann eine derartige Pufferschicht wiederum gezielt genutzt werden, um den Teilstrom der Farbstoffsolarzelle auf den Teilstrom der organischen Solarzelle anzupassen. Weiterhin treten bei Zellen, in denen auf die Pufferschicht verzichtet wurde, insbesondere in Feststoffzellen, häufig Probleme mit unerwünschten Rekombinationen von Ladungsträgern auf. Insofern sind Pufferschichten gerade in Feststoffzellen in vielen Fällen von Vorteil.

Dünne Schichten oder Filme von Metalloxiden stellen bekanntermaßen in der Regel kostengünstige feste Halbleitermaterialien (n-Halbleiter) dar, jedoch liegt ihre Absorption aufgrund großer Bandlücken üblicherweise nicht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, sondern zumeist im ultravioletten Spektralbereich. Für die Anwendung in Solarzellen müssen die Metalloxide daher in der Regel, wie dies bei den Farbstoffsolarzellen der Fall ist, mit einem Farbstoff als Photosensibilisator kombiniert werden, der im Wellenlängenbereich des Sonnenlichts, also bei 300 bis 2000 nm, absorbiert und im elektronisch angeregten Zustand Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters injiziert. Mithilfe eines zusätzlich in der Zelle eingesetzten festen p-Halbleiters als Elektrolyt, der wiederum an der Gegenelektrode (bzw. bei einer Tandemsolarzelle am Übergang zur zweiten Teilzelle) reduziert wird, können Elektronen zum Sensibilisator zurückgeführt werden, so dass dieser regeneriert wird.

Von besonderem Interesse für die Anwendung in Solarzellen sind die Halbleiter Zinkoxid, Zinndioxid, Titandioxid oder Mischungen dieser Metalloxide. Die Metalloxide können in Form nanokristalliner poröser Schichten zum Einsatz kommen. Diese Schichten weisen

eine große Oberfläche auf, die mit dem Farbstoff als Sensibilisator beschichtet wird, so dass eine hohe Absorption des Sonnenlichts erreicht wird. Metalloxid-Schichten, die strukturiert sind, wie z.B. Nanostäbchen (Nanorods), bieten Vorteile wie höhere Elektronmobilitäten oder verbesserte Porenfüllung durch den Farbstoff.

5

Die Metalloxidhalbleiter können allein oder in Form von Mischungen eingesetzt werden. Es ist auch möglich, ein Metalloxid mit einem oder mehreren anderen Metalloxiden zu beschichten. Weiterhin können die Metalloxide auch als Beschichtung auf einem anderen Halbleiter, z.B. GaP, ZnP oder ZnS, aufgebracht sein.

10

Besonders bevorzugte Halbleiter sind Zinkoxid und Titandioxid in der Anatas-Modifikation, das vorzugsweise in nanokristalliner Form eingesetzt wird.

Außerdem können die Sensibilisatoren vorteilhaft mit allen n-Halbleitern, die üblicherweise in diesen Solarzellen Verwendung finden, kombiniert werden. Als bevorzugte Beispiele seien in der Keramik eingesetzte Metalloxide, wie Titandioxid, Zinkoxid, Zinn(IV)-oxid, Wolfram(VI)oxid, Tantal(V)oxid, Niob(V)oxid, Caesiumoxid, Strontiumtitanat, Zinkstannat, komplexe Oxide vom Perowskit-Typ, z.B. Bariumtitanat, und binäre und ternäre Eisenoxide genannt, die auch in nanokristalliner oder amorpher Form vorliegen können.

20

Aufgrund der starken Absorption, welche übliche organische Farbstoffe sowie Phthalocyanine und Porphyrine aufweisen, sind bereits dünne Schichten oder Filme des n-halbleitenden Metalloxids ausreichend, um die erforderliche Menge an Farbstoff aufzunehmen. Dünne Metalloxidfilme haben wiederum den Vorteil, dass die Wahrscheinlichkeit unerwünschter Rekombinationsprozesse sinkt und dass der innere Widerstand der Farbstoff-Teilzelle reduziert wird. Für das n-halbleitende Metalloxid lassen sich bevorzugt Schichtdicken von 100 nm bis hin zu 20 Mikrometern einsetzen, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 500 nm bis ca. 3 Mikrometern.

30 Farbstoff

Die Begriffe des Farbstoffs, des Sensibilisatorfarbstoffs und des Sensibilisators werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung, wie bei DSCs üblich, ohne Beschränkung möglicher Ausgestaltungen im Wesentlichen synonym verwendet. Zahlreiche Farbstoffe, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind, sind aus dem Stand der Technik bekannt, so dass für mögliche Materialbeispiele auch auf die obige Beschreibung des Standes der Technik zu Farbstoffsolarzellen verwiesen werden kann. Alle aufgeführten und beanspruchten Farbstoffe können grundsätzlich auch als Pigmente vorliegen. Farbstoffsensibilisierte Solarzellen, die auf Titandioxid als Halbleitermaterial basieren, sind z.B. in US-A-4 927 721, Nature 353, S. 737-740 (1991) und US-A-5 350 644 sowie Nature 395, S. 583-585 (1998) und EP-A-1 176 646 beschrieben. Die in diesen Schriften be-

40

schriebenen Farbstoffe lassen sich grundsätzlich auch vorteilhaft im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzen. Diese Farbstoffsolarzellen enthalten vorzugsweise monomolekulare Filme aus Übergangsmetallkomplexen, insbesondere Rutheniumkomplexen, die über Säuregruppen an die Titandioxidschicht gebunden sind, als Sensibilisatoren.

5

Als Sensibilisatoren wurden nicht zuletzt aus Kostengründen auch wiederholt metallfreie organische Farbstoffe vorgeschlagen, welche ebenfalls auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Hohe Wirkungsgrade von über 4 %, insbesondere in Feststoff-Farbstoffsolarzellen, lassen sich beispielsweise mit Indolinfarbstoffen erzielen (siehe z.B. Schmidt-Mende *et al.*, Adv. Mater. 2005, 17, 813). US-A-6 359 211 beschreibt die auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbare Verwendung von Cyanin-, Oxazin-, Thiazin- und Acridinfarbstoffen, die über einen Alkylenrest gebundene Carboxylgruppen zur Fixierung an den Titandioxidhalbleiter aufweisen.

10

15 Organische Farbstoffe erreichen mittlerweile Effizienzen von fast 12,1 % in flüssigen Zellen (siehe z. P.Wang *et al.*, ACS. Nano 2010) Auch Pyridinium-haltige Farbstoffe wurden berichtet, können im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden und zeigen vielversprechenden Effizienzen.

20 Besonders bevorzugt als Sensibilisatorfarbstoffe in der vorgeschlagenen Farbstoffsolarzelle sind die in DE 10 2005 053 995 A1 oder WO 2007/054470 A1 beschriebenen Perylenderivate, Terryenderivate und Quatterylenderivate. Die Verwendung dieser Farbstoffe führt zu photovoltaischen Elementen mit hohen Wirkungsgraden und gleichzeitig hohen Stabilitäten.

25

Die Rylene zeigen starke Absorption im Wellenlängenbereich des Sonnenlichts und können dabei in Abhängigkeit von der Länge des konjugierten Systems einen Bereich von etwa 400 nm (Perylenderivate I aus DE 10 2005 053 995 A1) bis zu etwa 900 nm (Quatterylenderivate I aus DE 10 2005 053 995 A1) abdecken. Rylenderivate I auf Terrylenbasis absorbieren je nach ihrer Zusammensetzung in festem, an Titandioxid adsorbiertem Zustand in einem Bereich von etwa 400 bis 800 nm. Um eine möglichst weitgehende Nutzung des eingestrahltten Sonnenlichts vom sichtbaren bis in den nahinfraroten Bereich zu erreichen, ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Rylenderivate I einzusetzen. Gelegentlich kann es sich auch empfehlen, dabei auch verschiedene Rylenhomologe zu verwenden.

30

35

Die Rylenderivate I können leicht und dauerhaft auf dem n-halbleitenden Metalloxidfilm fixiert werden. Die Bindung erfolgt dabei über die Anhydridfunktion (x1) bzw. die in situ gebildeten Carboxylgruppen -COOH bzw. -COO- oder über die in den Imid- oder Kondensat-resten ((x2) bzw. (x3)) enthaltenen Säuregruppen A. Die in der DE 10 2005 053

40

995 A1 beschriebenen Rylenderivate I eignen sich gut für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen im Rahmen der vorliegenden Erfindung.

Besonders bevorzugt ist es, wenn die Farbstoffe an einem Molekülende eine Ankergruppe aufweisen, die ihre Fixierung am n-Halbleiterfilm gewährleistet. Am anderen Molekülende enthalten die Farbstoffe vorzugsweise Elektronendonatoren Y, die die Regeneration des Farbstoffs nach der Elektronenabgabe an den n-Halbleiter erleichtern und außerdem die Rekombination mit bereits an den Halbleiter abgegebenen Elektronen verhindern.

Für weitere Details zur möglichen Auswahl eines geeigneten Farbstoffs kann beispielsweise wiederum auf die DE 10 2005 053 995 A1 verwiesen werden. Für die vorliegend beschriebenen Tandemzellen können insbesondere Ruthenium-Komplexe, Porphyrine, andere organische Sensibilisatoren und bevorzugt Rylene eingesetzt werden.

Die Fixierung der Farbstoffe auf oder in den n-halbleitenden Metalloxidfilmen kann in einfacher Weise erfolgen. Beispielsweise können die n-halbleitenden Metalloxidfilme in frisch gesintertem (noch warmem) Zustand über einen ausreichenden Zeitraum (z.B. etwa 0,5 bis 24 h) mit einer Lösung oder Suspension des Farbstoffs in einem geeigneten organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden. Dies kann beispielsweise durch Eintauchen des mit dem Metalloxid beschichteten Substrats in die Lösung des Farbstoffs geschehen.

Sollen Kombinationen verschiedener Farbstoffe eingesetzt werden, so können diese beispielsweise aus einer oder mehreren Lösungen oder Suspensionen, die einen oder mehrere der Farbstoffe enthalten, nacheinander aufgebracht werden. Auch möglich ist der Einsatz von zwei Farbstoffen, die getrennt durch eine Schicht von z.B. CuSCN sind (siehe hierzu z.B. Tennakone, K. J., Phys. Chem B. 2003, 107, 13758). Die zweckmäßigste Methode kann im Einzelfall vergleichsweise leicht ermittelt werden.

Bei der Auswahl des Farbstoffs sowie der Größe der Oxidpartikel des n-halbleitenden Metalloxids sollte die Solarzelle so gestaltet sein, dass möglichst viel Licht absorbiert wird. Die Oxidschichten sollten dabei so strukturiert sein, dass der feste p-Halbleiter die Poren gut füllen kann. So weisen kleinere Partikel größere Oberflächen auf und sind daher in der Lage, eine größere Menge an Farbstoffen zu adsorbieren. Andererseits weisen größere Partikel in der Regel größere Poren auf, die eine bessere Penetration durch den p-Leiter ermöglichen.

Wie oben beschrieben, weist das vorgeschlagene Konzept die Verwendung eines oder mehrerer fester p-Halbleiter auf. Um eine Rekombination der Elektronen in dem n-halbleitenden Metalloxid mit dem festen p-Leiter zu verhindern, kann zwischen dem n-

halbleitenden Metalloxid und dem p-Halbleiter mindestens eine passivierende Schicht eingesetzt werden, welche ein Passivierungsmaterial aufweist. Diese Schicht sollte möglichst dünn sein und sollte möglichst nur die bisher unbedeckten Stellen des n-halbleitenden Metalloxids bedecken. Das Passivierungsmaterial kann unter Umständen auch zeitlich vor dem Farbstoff auf das Metalloxid aufgebracht werden. Als Passivierungsmaterialien werden insbesondere ein oder mehrere der folgenden Stoffe bevorzugt: Al_2O_3 ; Silane, wie z.B. CH_3SiCl_3 ; Al^{3+} ; 4-tert-Butylpyridin (TBP); MgO ; GBA (4-Guanidino-Buttersäure) und ähnliche Derivate; Alkylsäuren; Hexadecylmalonsäure (HDMA).

10 p-Halbleiter

Wie oben beschrieben, werden im Rahmen des hier vorgeschlagenen photovoltaischen Elements ein oder mehrere feste organische p-Halbleiter eingesetzt – in Alleinstellung oder auch in Kombination mit einem oder mehreren weiteren p-Halbleitern organischer oder anorganischer Art. Der mindestens eine feste organische p-Halbleiter umfasst, wie oben beschrieben, mindestens Silber in oxidiert Form. Unter einem p-Halbleiter ist allgemein im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Material zu verstehen, insbesondere ein organisches Material, welches in der Lage ist, Löcher zu leiten. Insbesondere kann es sich um ein organisches Material mit einem ausgedehnten π -Elektronensystem handeln, welches mindestens einmal stabil oxidierbar ist, beispielsweise unter Bildung eines so genannten Radikal-Kations. Beispielsweise kann der p-Halbleiter mindestens ein organisches Matrixmaterial umfassen, welches die genannten Eigenschaften aufweist. Insbesondere kann der p-Halbleiter durch das Silber(I) p-dotiert sein. Dies bedeutet, dass eine ohnehin vorhandene p-halbleitende Eigenschaft des p-Halbleiters oder des Matrixmaterials durch die Dotierung mit Silber(I) verstärkt wird oder auch erst geschaffen wird. Insbesondere kann durch die Dotierung eine Ladungsträgerdichte, insbesondere eine Löcherdichte, erhöht werden. Alternativ oder zusätzlich kann auch eine Beweglichkeit der Ladungsträger, insbesondere der Löcher, durch die Dotierung beeinflusst werden, insbesondere erhöht werden.

Insbesondere kann der dotierte p-Halbleiter, wie oben beschrieben, herstellbar oder hergestellt sein durch Aufbringen mindestens eines p-leitenden organischen Materials und von Silber in oxidiert Form auf mindestens ein Trägerelement, wobei das Silber in oxidiert Form bevorzugt in Form mindestens eines Silber(I)-Salzes $[\text{Ag}^+]_m[\text{A}^{m-}]$ auf mindestens ein Trägerelement aufgebracht wird, wobei A^{m-} das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist, und m eine Ganzzahl im Bereich von 1 bis 3 ist, bevorzugt wobei m 1 ist.

Was die Ganzzahl m betrifft, so ist m bevorzugt 1 oder 2, ganz bevorzugt 1. Demnach wird zur Herstellung des p-Halbleiters ganz bevorzugt ein Salz der Formel Ag^+A^- eingesetzt.

Was A^{m-} betrifft, so handelt es sich hierbei bevorzugt um ein Anion einer organischen oder anorganischen Säure.

- 5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist A^{m-} ein Anion einer organischen Säure, wobei die organische Säure vorzugsweise mindestens eine Fluorgruppe oder Cyanogruppe, (-CN) besonders bevorzugt mindestens eine Fluorgruppe, enthält. Bevorzugt ist $[A^{m-}]$ das Anion einer, bevorzugt mindestens eine Fluorgruppe oder Cyanogruppe enthaltenden, organischen Carbonsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure oder eines
- 10 Sulfonsäureimids.

Bevorzugt betrifft die vorliegende Erfindung ein photovoltaisches Element, wie oben beschrieben, wobei $[A^{m-}]$ eine Struktur der Formel (II) aufweist,



wobei R^a eine Fluorgruppe -F oder ein, mindestens mit einer Fluorgruppe oder einer Cyanogruppe substituierter, Alkylrest, Cycloalkylrest, Arylrest oder Heteroarylrest ist,

- 20 und wobei X -O⁻ oder -N⁻-R^b ist,

und wobei R^b eine Fluorgruppe -F oder eine Cyanogruppe umfasst,

und wobei R^b weiterhin eine Gruppe der Formel -S(O)₂- umfasst.

- 25 Der Begriff Cycloalkylrest oder Cycloalkylgruppe wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, betrifft cyclische, optional substituierte, Alkylgruppen, bevorzugt 5 oder 6-gliedrige Ringe oder multicyclische Ringe, die weiter bevorzugt 5 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen.

30

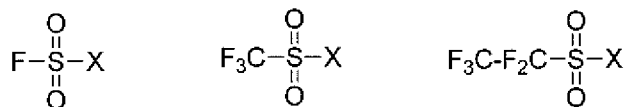
Rest R^a:

- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^a -F oder ein, mindestens mit einer Fluorgruppe oder einer Cyanogruppe, bevorzugt mit mindestens einer Fluorgruppe, substituierter Alkylrest, ganz bevorzugt eine mit mindestens einer Fluorgruppe oder einer Cyanogruppe, bevorzugt einer Fluorgruppe, substituierte Methylgruppe, Ethylgruppe oder Propylgruppe. Neben der Fluorgruppe oder der Cyanogruppe kann der Alkylrest mindestens einen weiteren Substituenten enthalten. Bevorzugt enthält R^a mindestens 3 Fluorsubstituenten oder eine Cyanogruppe, bevorzugt mindestens 3 Fluorsubstituenten.
- 35
- 40

R^a ist insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -F, -CF₃, -CF₂-CF₃ und -CH₂-CN, weiter bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -F, -CF₃ und -CF₂-CF₃.

5

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung auch ein photovoltaisches Element, wie oben beschrieben, wobei [A^m] eine Struktur ausgewählt aus den folgenden Formeln aufweist,



10

und wobei X -O- oder -N⁻-R^b ist. Besonders bevorzugt ist R^a ist -CF₃.

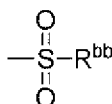
Rest R^b:

15

Wie oben beschrieben ist R^b eine Gruppe umfassend eine Fluorgruppe -F oder eine Cyanogruppe, wobei R^b weiterhin eine Gruppe der Formel -S(O)₂- umfasst. Bevorzugt umfasst R^b mindestens einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Heteroarylrest, wobei der Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Heteroarylrest jeweils mit mindestens einer Fluorgruppe -F oder einer Cyanogruppe, bevorzugt mit mindestens einer Fluorgruppe substituiert ist und wobei R^b weiterhin eine Gruppe der Formel -S(O)₂- umfasst.

20

Bevorzugt hat R^b eine Struktur der folgenden Formel:



25

wobei R^{bb} -F oder eine, mit mindestens einer Fluorgruppe oder einer Cyanogruppe, bevorzugt mindestens einer Fluorgruppe, substituierte Alkylgruppe, ganz bevorzugt eine mit mindestens einer Fluorgruppe substituierte Methylgruppe, Ethylgruppe oder Propylgruppe ist. Neben der Fluorgruppe und/oder Cyanogruppe kann der Alkylrest mindestens einen weiteren Substituenten enthalten. Bevorzugt enthält R^{bb} mindestens 3 Fluorsubstituenten.

30

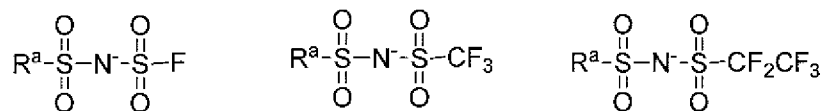
R^{bb} ist insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -F, -CF₃, -CF₂-CF₃ und -S(O)₂-CH₂-CN, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -F, -CF₃ und -CF₂-CF₃.

35

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung auch ein photovoltaisches Element, wie oben beschrieben, wobei $X - N^-R^b$ ist, und wobei R^b ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $-S(O)_2-F$, $-S(O)_2-CF_3$, $-S(O)_2-CF_2-CF_3$ und $-S(O)_2-CH_2-CN$, insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $-S(O)_2-F$, $-S(O)_2-CF_3$, und $-S(O)_2-CF_2-$

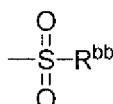
5 CF_3 .

$[A^m]$ hat demnach ganz besonders bevorzugt eine der folgenden Strukturen:



10

wobei R^a insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $-F$, $-CF_3$ und $-CF_2-CF_3$. Bevorzugt sind im Falle, dass $X - N^-R^b$ ist und R^b die Struktur



15

aufweist, R^a und R^{bb} gleich; $[A^m]$ ist demnach besonders bevorzugt ein symmetrisches Sulfonylsäureimid. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist $[A^m]$ demnach ausgewählt aus Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (TFSI), Bis(trifluoroethylsulfonyl)imid, und Bis(fluorosulfonyl)imid.

20

Gemäß einer alternativen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein photovoltaisches Element, wie oben beschrieben, wobei $[A^m]$ eine Trifluoracetatgruppe ist.

25 Gemäß einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform ist $[A^m]$ das Anion einer anorganischen Säure. In diesem Fall ist $[A^m]$ bevorzugt $-NO_3^-$ (Nitrat). Demnach betrifft die vorliegende Erfindung auch ein photovoltaisches Element, welches, wie oben beschrieben, herstellbar oder hergestellt ist durch Einbringen, insbesondere Einmischen und/oder Lösen, mindestens eines Silber(I)-Salzes $[Ag^+]_m[A^m]$ in mindestens ein organisches Matrixmaterial (128), wobei $[A^m]$ eine $-NO_3^-$ Gruppe ist und wobei $m = 1$ ist.

30

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung auch ein photovoltaisches Element, wie oben beschrieben, wobei $[A^m]$ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (TFSI), Bis(trifluoroethylsulfonyl)imid, Bis(fluorosulfonyl)imid, Trifluoromethylsulfonat ist, bevorzugt wobei $[A^m]$ Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (TFSI-) ist.

35

Feste p-Halbleiter, dotiert mit mindestens Silber in oxidiert Form, beispielsweise dem mindestens einen Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ und besonders bevorzugt dem Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid, können in den erfindungsgemäßen photovoltaischen Elementen auch ohne eine große Erhöhung des Zellenwiderstands zum Einsatz kommen, insbesondere wenn die Farbstoffe stark absorbieren und daher nur dünne n-Halbleiterschichten erfordern. Insbesondere sollte der p-Halbleiter im Wesentlichen eine geschlossene, dichte Schicht aufweisen, damit unerwünschte Rekombinationsreaktionen, die sich aus einem Kontakt zwischen dem n-halbleitenden Metalloxid (insbesondere in nanoporöser Form) mit der zweiten Elektrode und/oder weiteren Elementen des photovoltaischen Elements ergeben könnten, vermindert werden.

Das Silber in oxidiert Form, beispielsweise das mindestens eine Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ und besonders bevorzugt das Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid, kann insbesondere gemeinsam mit dem Matrixmaterial aus der flüssigen Phase auf das Trägerelement aufgebracht werden. Beispielsweise kann das Silber in oxidiert Form, beispielsweise das mindestens eine Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ und besonders bevorzugt das Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid, als Lösung, Dispersion oder Suspension verarbeitet werden, in Kombination mit einem p-halbleitenden Matrixmaterial. Optional kann dieser mindestens einen flüssigen Phase (wobei auch mehrere flüssige Phasen vorgesehen sein können) mindestens ein organisches Salz beigegeben sein, beispielsweise zu Stabilisierungszwecken und/oder zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften.

Eine wesentliche, die Auswahl des p-Halbleiters beeinflussende Größe ist die Lochbeweglichkeit, da diese die Lochdiffusionslänge mitbestimmt (vgl. Kumara, G., Langmuir, 2002, 18, 10493-10495). Ein Vergleich von Ladungsträgerbeweglichkeiten in verschiedenen Spiroverbindungen findet sich beispielsweise in T. Saragi, Adv. Funct. Mater. 2006, 16, 966-974.

Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung organische (d.h. niedermolekulare, oligomere oder polymere Halbleiter oder Mischungen derartiger Halbleiter) Halbleiter verwendet. Besonders bevorzugt sind p-Halbleiter, die sich aus einer flüssigen Phase prozessieren lassen. Beispiele sind hier p-Halbleiter auf der Basis von Polymeren wie Polythiophen und Polyarylaminen, oder von amorphen, reversibel oxidierbaren, nichtpolymeren organischen Verbindungen, wie den eingangs erwähnten Spirobifluorenen (vgl. z.B. US 2006/0049397 und die hierin offenbarten Spiroverbindungen als p-Halbleiter, welche auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind). Vorzugsweise werden niedermolekulare organische Halbleiter verwendet. Die festen p-Halbleiter können in dotierter Form mit Silber in oxidiert Form, beispielsweise dem mindestens einen Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ und besonders bevorzugt dem Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid, als Dotierstoff eingesetzt werden.

Weiterhin kann auch auf die Ausführungen zu den p-halbleitenden Materialien und Dotierstoffe aus der Beschreibung des Standes der Technik verwiesen werden. Auch für die übrigen möglichen Elemente und den möglichen Aufbau der Farbstoffsolarzelle kann weitgehend auf die obige Beschreibung verwiesen werden.

5

Zweite Elektrode

Die zweite Elektrode kann eine dem Substrat zuweisende Bottom-Elektrode oder auch
10 eine von dem Substrat weg weisende Top-Elektrode sein. Als zweite Elektrode lassen
sich insbesondere Metallelektroden verwenden, welche ein oder mehrere Metalle in rei-
ner Form oder als Mischung/Legierung aufweisen können, wie insbesondere Aluminium
oder Silber. Auch die Verwendung von anorganisch/organischen Mischelektroden oder
15 Mehrschichtelektroden ist möglich, wie beispielsweise die Verwendung von LiF/Al-
Elektroden.

Weiterhin lassen sich auch Elektrodenkonzepte einsetzen, bei denen die Quanteneffizi-
enz der Bauelemente dadurch erhöht wird, dass die Photonen durch entsprechende Re-
flexionen gezwungen werden, die absorbierenden Schichten mindestens zweimal zu
20 durchlaufen. Derartige Schichtaufbauten werden auch als „Konzentratoren“ bezeichnet
und sind ebenfalls beispielsweise in WO 02/101838 (insbesondere S. 23-24) beschrie-
ben.

Kurze Beschreibung der Figuren

25

Weitere Einzelheiten und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden
Beschreibung von bevorzugten Ausführungsbeispielen in Verbindung mit den Unteran-
sprüchen. Hierbei können die jeweiligen Merkmale für sich alleine oder zu mehreren in
Kombination miteinander verwirklicht sein. Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungs-
30 beispiele beschränkt. Die Ausführungsbeispiele sind in den Figuren schematisch darge-
stellt. Gleiche Bezugsziffern in den einzelnen Figuren bezeichnen dabei gleiche oder
funktionsgleiche bzw. hinsichtlich ihrer Funktionen einander entsprechende Elemente.

Im Einzelnen zeigen:

35

Figur 1 einen schematischen Schichtaufbau eines erfindungsgemäßen organischen
photovoltaischen Elements in einer Schnittdarstellung in Seitenansicht;

Figur 2 eine schematische Anordnung der Energieniveaus in dem Schichtaufbau ge-
40 mäß Figur 1;

Figur 3 Strom-Spannungs-Kennlinie einer Vergleichsprobe ohne Silber in oxidiert Form, gemessen 2 Tage nach Herstellung;

Figur 4 Strom-Spannungs-Kennlinien mit Ag-TFSI Dotierung.

5

Ausführungsbeispiele

10 In Figur 1 ist in stark schematisierter Schnittdarstellung ein photovoltaisches Element 110 gezeigt, welches in diesem Ausführungsbeispiel als Farbstoffsolarzelle 112 ausgebildet ist. Das photovoltaische Element 110 gemäß dem schematischen Schichtaufbau in Figur 1 kann erfindungsgemäß ausgestaltet werden. Auch die Vergleichsprobe gemäß dem Stand der Technik kann im Prinzip dem in Figur 1 dargestellten Aufbau entsprechen und sich von diesem beispielsweise lediglich hinsichtlich des festen organischen p-

15 Halbleiters unterscheiden. Es wird darauf hingewiesen, dass die vorliegende Erfindung jedoch auch im Rahmen anderer Schichtaufbauten und/oder im Rahmen anderer Aufbauten einsetzbar ist.

20 Das photovoltaische Element 110 umfasst ein Substrat 114, beispielsweise ein Glassubstrat. Auch andere Substrate sind einsetzbar, wie oben beschrieben. Auf diesem Substrat 114 aufgebracht ist eine erste Elektrode 116, welche auch als Arbeitselektrode bezeichnet wird und welche vorzugsweise, wie oben beschrieben, transparent ausgestaltet ist. Auf dieser ersten Elektrode 116 ist wiederum eine Blockierschicht 118 eines optionalen Metalloxids aufgebracht, welche vorzugsweise nicht-porös und/oder nicht-partikulär

25 ist. Auf dieser wiederum ist ein n-halbleitendes Metalloxid 120 aufgebracht, welches mit einem Farbstoff 122 sensibilisiert ist.

30 Das Substrat 114 sowie die darauf aufgetragenen Schichten 116 bis 120 bilden ein Trägerelement 124 für mindestens eine darauf aufgetragene Schicht eines festen organischen p-Halbleiters 126, der wiederum insbesondere mindestens ein p-halbleitendes organisches Matrixmaterial 128 und mindestens ein Silber in oxidiert Form 130, beispielsweise das mindestens eine Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^m-]$ und besonders bevorzugt das Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid, umfassen kann. Auf diesem p-Halbleiter 126 ist eine zweite Elektrode 132 aufgebracht, welche auch als Gegenelektrode bezeichnet wird. Die

35 in Figur 1 dargestellten Schichten bilden gemeinsam einen Schichtaufbau 134, welcher durch eine Verkapselung 136 gegenüber einer Umgebungsatmosphäre abgeschirmt ist, beispielsweise um den Schichtaufbau 134 vollständig oder teilweise gegenüber Sauerstoff und/oder Feuchtigkeit zu schützen. Eine oder beide der Elektroden 116, 132 können, wie in Figur 1 anhand der ersten Elektrode 116 angedeutet, aus der Verkapselung

40 136 herausgeführt sein, um eine oder mehrere Kontaktierungsflächen außerhalb der Verkapselung 136 bereitstellen zu können.

In Figur 2 ist stark schematisiert ein Energieniveauschema des photovoltaischen Elements 110, beispielsweise gemäß Figur 1, exemplarisch gezeigt. Dargestellt sind die Fermi-Niveaus 138 der ersten Elektrode 116 bzw. der zweiten Elektrode 132 sowie die
5 HOMOs (Highest Occupied Molecular Orbital, höchstes besetztes Molekülorbital) 140 bzw. die LUMOs (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) der Schichten 118/120 (welche dasselbe Material umfassen können, beispielsweise TiO_2) des Farbstoffs (exemplarisch angegeben mit einem HOMO-Niveau von 5,7 eV) und des p-Halbleiters 126 (auch als HTL, Hole Transport Layer, Lochleiter) bezeichnet. Als Materialien für die erste Elektrode 116 bzw. die zweite Elektrode 132 sind
10 exemplarisch FTO (Fluor-dotiertes Zinnoxid) und Silber angegeben.

Die photovoltaischen Elemente können darüber hinaus optional weitere Elemente umfassen. Mittels photovoltaischer Elemente 110 mit oder ohne Verkapselung 136 wurden
15 die nachfolgend beschriebenen Ausführungsbeispiele realisiert, anhand derer sich der Effekt der vorliegenden Erfindung und insbesondere der p-Dotierung des p-Halbleiters 126 mittels Silber in oxidiert Form 130 belegen lassen.

Vergleichsprobe

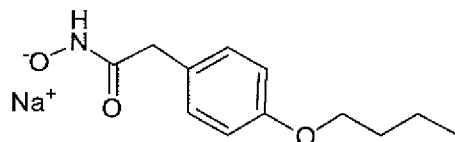
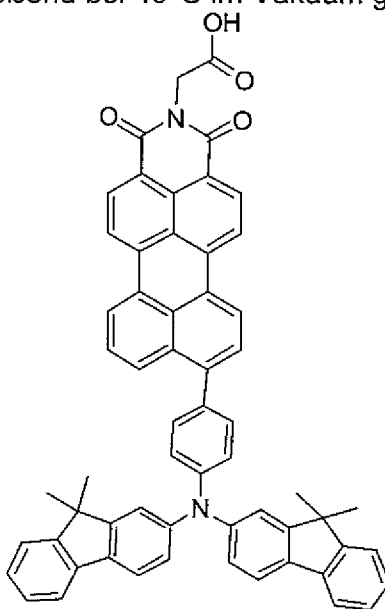
20 Als Vergleichsprobe eines photovoltaischen Elements wurde eine Farbstoffsolarzelle mit festem p-Halbleiter ohne Dotierung durch Silber in oxidiert Form hergestellt, wie sie grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt ist.

25 Als Basismaterial und Substrat wurden mit fluordotiertem Zinnoxid (FTO) als erste Elektrode (Arbeitselektrode) beschichtete Glasplatten der Abmessung 25 mm x 25 mm x 3 mm (Hartford Glass) eingesetzt, die nacheinander mit Glasreiniger (RBS 35), voll entsalztem Wasser und Aceton jeweils 5 min im Ultraschallbad behandelt, dann 10 min in Iso-Propanol gekocht und im Stickstoffstrom getrocknet wurden.

30 Zur Herstellung einer optionalen festen TiO_2 -Pufferschicht wurde ein Spraypyrolyseverfahren eingesetzt. Darauf wurde als n-halbleitendes Metalloxid eine TiO_2 -Paste (Dyesol), die TiO_2 -Partikel mit einem Durchmesser von 25 nm in einer Terpeneol/Ethylcellulose-Dispersion enthält, mit einem Spincoater bei 4500 U/min aufgeschleudert und 30 min bei
35 90°C getrocknet. Nach einem 45-minütigem Aufheizen auf 450°C und einem 30-minütigem Sinterschritt bei 450°C ergab sich eine TiO_2 -Schichtdicke von näherungsweise 1,8 μm .

40 Nach Herausnehmen aus dem Trockenschrank wurde die Probe auf 80°C abgekühlt und 12 h in eine 5 mM Lösung eines Additives ID662 (erhältlich beispielsweise gemäß Beispiel H) und anschließend 1h in eine 0,5 mM Lösung eines Farbstoffs in Dichloromethan

getaucht. Als Farbstoff wurde dabei der Farbstoff ID504 (erhältlich beispielsweise gemäß Beispiel G) verwendet. Nach Herausnehmen aus der Lösung wurde die Probe anschließend mit dem gleichen Lösungsmittel abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Die derart erzeugten Proben wurden anschließend bei 40°C im Vakuum getrocknet.

ID₆₆₂ID₅₀₄

5

Als nächstes wurde eine p-Halbleiter-Lösung aufgeschleudert. Dazu wurde eine Lösung von 0.12 M Spiro-MeOTAD (Merck) und 20 mM Li(SO₂CF₃)₂ (Aldrich in Chlorbenzol) angesetzt. 125 µl dieser Lösung wurde auf die Probe aufgebracht und 60 s einwirken lassen. Danach wurde die überstehende Lösung 30 s bei 2000 rpm abgeschleudert und die Probe über Nacht im Dunkeln an Luft gelagert. Wie oben ausgeführt, wird vermutet, dass diese Lagerung eine Sauerstoffdotierung des p-Halbleiters bewirkt, wodurch die Leitfähigkeit des p-Halbleiters gesteigert wird.

15

Schließlich wurde eine Metallrückeletrode als zweite Elektrode durch thermische Metallverdampfung im Vakuum aufgebracht. Als Metall wurde Ag verwendet, das mit einer Rate von 3 Å/s bei einem Druck von ca. 2*10⁻⁶ mbar verdampft wurde, so dass eine Schichtdicke von etwa 200 nm entstand.

20

Nach der Herstellung wurde die Zelle 2 Tage an trockener Luft (8% rel. Luftfeuchtigkeit) gelagert.

Zur Bestimmung des Wirkungsgrads η wurde die jeweilige Strom/Spannungs-Kennlinie mit einem Source Meter Model 2400 (Keithley Instruments Inc.) unter Bestrahlung mit einem Xenon Sonnensimulator (LOT-Oriel 300 W AM 1.5) zwei Tage nach der Herstellung gemessen. Die initiale Messung erfolgte mit unverkapselten Zellen. Eine Strom-

25

Spannungs-Kennlinie der nach zwei Tagen gemessenen Vergleichsprobe ist in Figur 3 dargestellt. Die Vergleichsprobe wies die in Tabelle 1 aufgeführten Kenndaten auf.

	Isc[mA/cm ²]	Voc[mV]	FF[%]	ETA[%]
ohne Ag-TFSI, t=2 Tage	9.29	860	55	4.4

5 *Tabelle 1: Kenndaten Vergleichsprobe ohne Dotierung.*

Der Kurzschluss-Strom Isc (also die Stromdichte bei Lastwiderstand Null) betrug 9,29 mA/cm², die offene-Klemmen-Spannung Voc (also die Last, bei welcher die Stromdichte auf Null abgesunken ist) betrug 860 mV, der Füllfaktor FF betrug 55 %, und der Wirkungsgrad ETA lag bei 4.4%.

Beispiel 1: Dotierung mit 5 mM AG-TFSI

Als erstes Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen photovoltaischen Elements wurde die oben beschriebene Vergleichsprobe dadurch modifiziert, dass der p-Halbleiter 126 bzw. dessen Matrixmaterial 128 mit Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid (Ag-TFSI) dotiert wurde. Dazu wurde der p-Halbleiterlösung von 0.12 M Spiro-MeOTAD (Bezugsquelle Merck) und 20 mM LiNBO₂CF₃)₂ (Bezugsquelle Aldrich) in Chlorbenzol 5 mM Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid (Bezugsquelle Aldrich) in Cyclohexanon zuge-

20 setzt. Diese Lösung wurde dann, wie bei der Vergleichsprobe beschrieben, auf die Probe aufgeschleudert.

Die Metallrückelektrode als zweite Elektrode 132 wurde sofort danach durch thermische Metallverdampfung im Vakuum aufgebracht. Als Metall wurde Ag verwendet, das mit einer Rate von 3 Å/s bei einem Druck von ca. 2*10⁻⁶ mbar verdampft wurde, so dass eine Schichtdicke von etwa 200 nm entstand.

Zur Bestimmung des Wirkungsgrads η wurde die jeweilige Strom/Spannungs-Kennlinie mit einem Source Meter Model 2400 (Keithley Instruments Inc.) unter Bestrahlung mit einem Xenon Sonnensimulator (LOT-Oriel 300 W AM 1.5) sofort und 2 Tage nach der Herstellung gemessen. Die initiale Messung erfolgte mit unverkapselten Zellen.

Strom-Spannungs-Kennlinien mit 5 mM Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid sind in Figur 4 dargestellt. Die Kenndaten der Vergleichsprobe und der Probe nach Beispiel 1 sind in

35 Tabelle 2 dargestellt.

	Isc[mA/cm ²]	Voc[mV]	FF[%]	ETA[%]
ohne Ag-TFSI, t=0	4.13	760	26	0.8
ohne Ag-TFSI, t=2 Tage	9.29	860	55	4.4
mit Ag-TFSI, t=0	9.20	800	69	5.1

mit Ag-TFSI, t=2 Tage	9.80	780	66	5.0
-----------------------	------	-----	----	-----

Tabelle 2: Vergleich von Kenndaten einer undotierten Vergleichsprobe und einer Probe nach Beispiel 1 zu verschiedenen Messzeiten.

5 Beispiel 2: Variation der Dotierstoffkonzentration

Um den Einfluss der Menge an Dotierstoff auf die Eigenschaften des photovoltaischen Elements 110 zu untersuchen, wurden weiterhin Variationen des Beispiels 1 mit 1-20 mM Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid hergestellt. Ansonsten wurden die Proben hergestellt wie die Probe nach dem oben beschriebenen Beispiel 1. Die Kenndaten dieser Proben, gemessen nach 2 Tagen, sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Beleuchtung bei diesen Messungen betrug jeweils wiederum 100 Sun, wie bereits bei den obigen Messungen.

	Jsc[mA/cm ²]	Voc[mV]	FF[%]	ETA[%]
1 mM Ag-TFSI	-10.4	780	53	4.3
3 mM Ag-TFSI	-10.1	780	62	4.8
5 mM Ag-TFSI	-9.8	780	66	5.0
10 mM Ag-TFSI	-9.7	760	69	5.1
20 mM Ag-TFSI	-9.7	800	64	4.9

15 *Tabelle 3: Vergleich von Kenndaten von Proben nach Beispiel 2 mit verschiedenem Ag-TFSI-Gehalt.*

Die Messungen zeigen, dass im Wirkungsgrad bei ca. 10 mM Ag-TFSI ein Maximum von ca. 5,1 % auftritt. Insgesamt folgt der Wirkungsgrad zwischen 3 mM und 20 mM jedoch einem vergleichsweise flachen Verlauf, was einen produktionstechnischen Vorteil darstellen kann.

Beispiel 3: Variation des Matrixmaterials

Weiterhin wurde als Beispiel 3 der Einfluss des Matrixmaterials 128 auf die Eigenschaften der photovoltaischen Elemente 110 untersucht. Hierzu wurden Proben gemäß dem oben beschriebenen Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch Spiro-MeOTAD als Matrixmaterial 128 ersetzt wurde durch unterschiedliche Matrixmaterialien 128 mit unterschiedlichen Konzentrationen, insbesondere durch die bereits oben genannten Matrixmaterialien vom Typ ID522, ID322 und ID367. Zum Einbringen von Silber 130 in oxidierte Form wurde als Dotierstoff wiederum jeweils in allen Proben 10 mM Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid verwendet. Die Kenndaten der auf diese Weise erhaltenen Proben sind in Tabelle 4 dargestellt. Die angegebenen Konzentrationen von 160 mg/ml und 200 mg/ml beziehen sich dabei auf die Konzentration des Matrixmaterials 128 in der flüssigen Phase. Die Kenndaten wurden wiederum nach 2 Tagen aufgenommen und bei 100 Sun [mW/cm²] gemessen.

p-Leiter	Kommentar	Isc[mA/cm ²]	Voc[mV]	FF[%]	ETA[%]
ID522	Konz. 160mg/ml, 10 mM AgTFSI	-6.22	740	73	3.4
ID522	Konz. 200mg/ml, 10 mM AgTFSI	-7.07	740	70	3.7
ID322	Konz. 160mg/ml, 10 mM AgTFSI	-1.68	500	40	0.3
ID322	Konz. 200mg/ml, 10 mM AgTFSI	-1.49	580	39	0.3
ID367	Konz. 160mg/ml, 10 mM AgTFSI	-6.89	760	73	3.8
ID367	Konz. 200mg/ml, 10 mM AgTFSI	-7.14	740	71	3.7

Tabelle 4: Vergleich von Kenndaten von Proben nach Beispiel 4 mit unterschiedlichen Matrixmaterialien.

Beispiel 4: Variation des Dotierstoffs

Weiterhin wurden Tests durchgeführt, bei denen Silber 130 in oxidiert Form mittels anderer Dotierstoffe in das Matrixmaterial 128 eingebracht wurde. Zudem wurde in Ag-TFSI Silber durch andere Gruppen ersetzt, um zu überprüfen, ob die dotierende Wirkung und deren positiver Effekt auf die Kenndaten der photovoltaischen Bauelemente möglicherweise durch TFSI hervorgerufen wird anstelle durch das Silber 130 in oxidiert Form.

Zu diesem Zweck wurden in dem Beispiel 4 verschiedene Proben hergestellt, die bis auf den Dotierstoff wiederum mit Beispiel 1 oben übereinstimmen. Statt Ag-TFSI wurden jedoch andere Salze als Dotierstoffe jeweils in einer Menge von 20 mM zugegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Ag-nitrat wurde dabei als Feststoff in die p-Leiterlösung zugegeben.

Dotierstoff	Isc[mA/cm ²]	Voc[mV]	FF[%]	ETA[%]
Ag-nitrat	-9.8	800	66	5.1
Ag-triflate	-4.4	920	43	1.8
Ag-trifluoracetat	-1.2	640	35	0.3
1-ethyl-3-methyl-TFSI	-1.9	1000	39	0.7
1-butyl-3-methyl-TFSI	-1.2	1000	26	0.3
Na-triflate	-1.6	1000	29	0.5

Tabelle 5: Vergleich von Kenndaten von Proben nach Beispiel 5 mit unterschiedlichen Dotierstoffen.

Die Ergebnisse zeigen, dass TFSI allgemein nur als Anion in einem Silbersalz zu hohen Wirkungsgraden führt. Neben Ag-TFSI zeigen jedoch auch andere Silbersalze vergleichsweise hohe Wirkungsgrade, insbesondere Silbernitrat und Silber-Triflat. Allgemein lassen sich somit Verbindungen, insbesondere Salze, als Dotierstoff einsetzen, welche

Silber in oxidierter Form beinhalten, insbesondere Silber(I)-Salze der Formel $[Ag^+]_m[A^m]$, besonders bevorzugt Ag-TFSI, Silbernitrat und Silber-Triflat.

- 5 Abschließend werden im Folgenden noch Synthesebeispiele niedermolekularer organischer p-Halbleiter aufgeführt, die, einzeln oder in Kombination, im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind und die beispielsweise die oben aufgeführte Formel I erfüllen können.

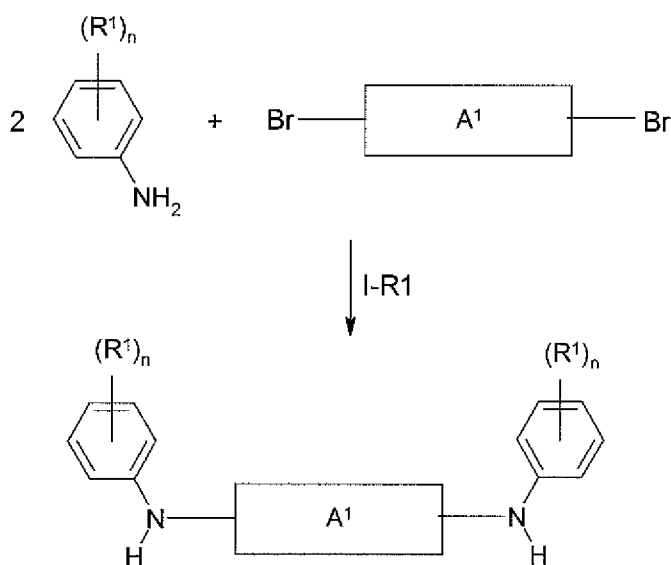
10 Synthesebeispiele:

(A) Allgemeine Syntheschemata zur Herstellung von Verbindungen der Formel I:

(a) *Syntheseroute I:*

15

(a1) *Syntheseschritt I-R1:*



- 20 Die Synthese in Syntheseschritt I-R1 erfolgte in Anlehnung an die nachfolgend aufgeführten Literaturstellen:

a) Liu, Yunqi; Ma, Hong; Jen, Alex K-Y.; CHCOFS; Chem. Commun.; 24; 1998; 2747-2748,

25

b) Goodson, Felix E.; Hauck, Sheila; Hartwig, John F.; J. Am. Chem. Soc.; 121; 33; 1999; 7527 – 7539,

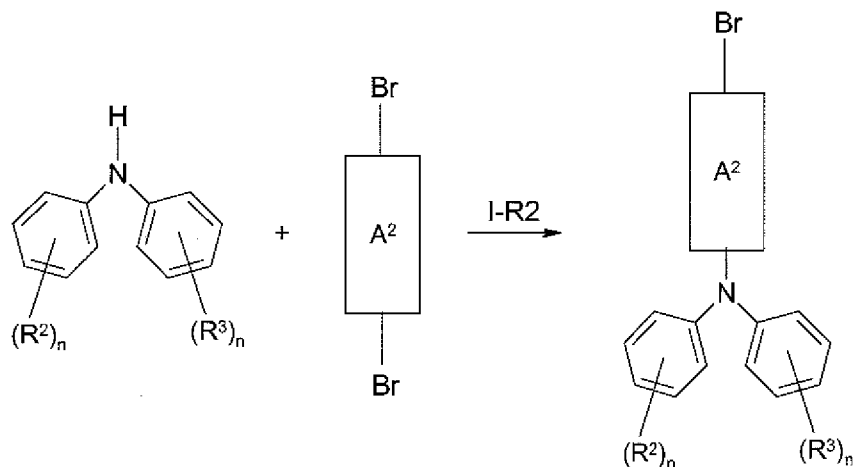
c) Shen, Jiun Yi; Lee, Chung Ying; Huang, Tai-Hsiang; Lin, Jiann T.; Tao, Yu-Tai; Chien, Chin-Hsiung; Tsai, Chiitang; J. Mater. Chem.; 15; 25; 2005; 2455 – 2463,

30

d) Huang, Ping-Hsin; Shen, Jiun-Yi; Pu, Shin-Chien; Wen, Yuh-Sheng; Lin, Jiann T.; Chou, Pi-Tai; Yeh, Ming-Chang P.; J. Mater. Chem.; 16; 9; 2006; 850 – 857,

- 5 e) Hirata, Narukuni; Kroeze, Jessica E.; Park, Taiho; Jones, David; Haque, Saif A.; Holmes, Andrew B.; Durrant, James R.; Chem. Commun.; 5; 2006; 535 - 537.

(a2) Syntheseschritt I-R2:



10

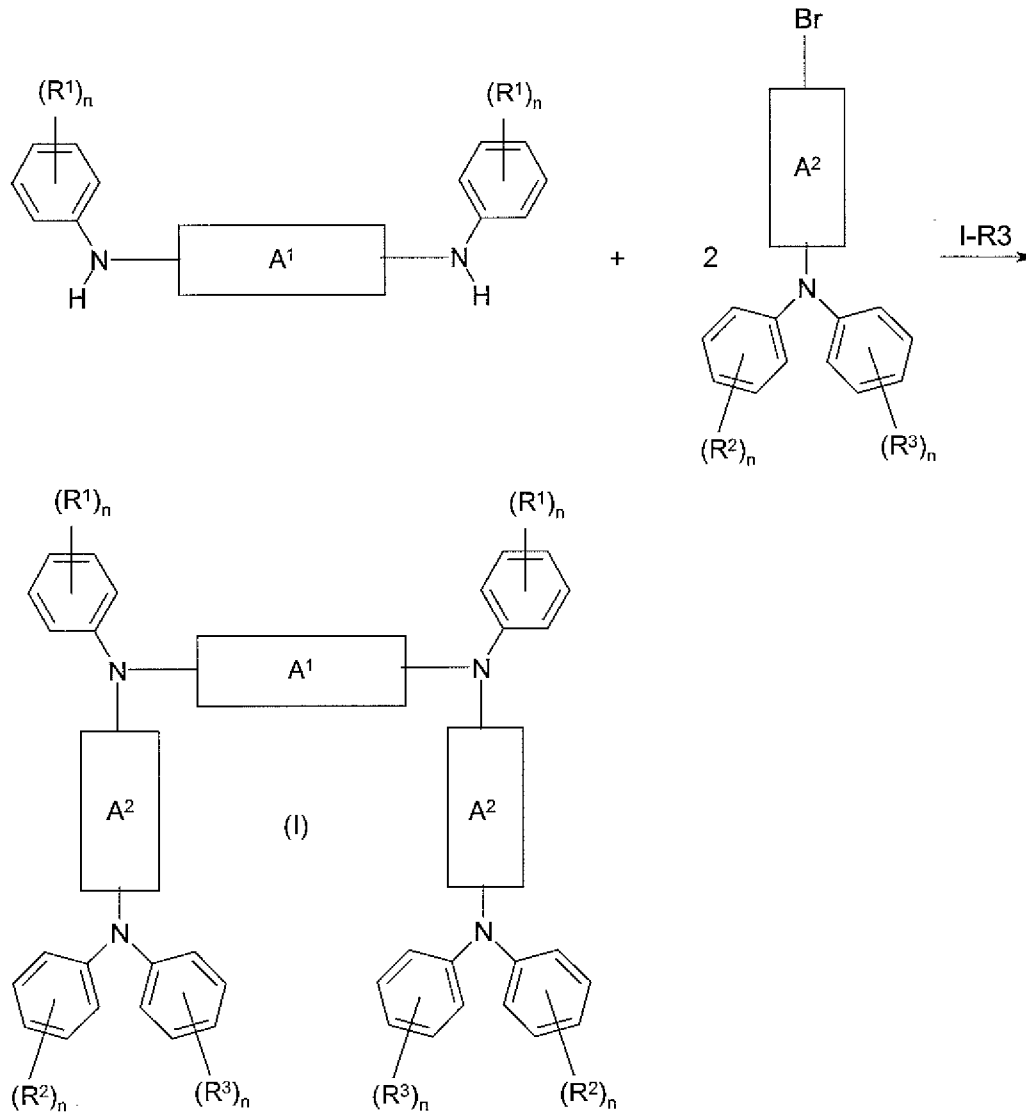
Die Synthese in Syntheseschritt I-R2 erfolgte in Anlehnung an die nachfolgend aufgeführten Literaturstellen:

- 15 a) Huang, Qinglan; Evmenenko, Guennadi; Dutta, Pulak; Marks, Tobin J.; J. Am. Chem. Soc.; 125; 48; 2003; 14704 – 14705,

b) Bacher, Erwin; Bayerl, Michael; Rudati, Paula; Reckefuss, Nina; Mueller, C. David; Meerholz, Klaus; Nuyken, Oskar; Macromolecules; EN; 38; 5; 2005; 1640 – 1647,

- 20 c) Li, Zhong Hui; Wong, Man Shing; Tao, Ye; D'Iorio, Marie; J. Org. Chem.; EN; 69; 3; 2004; 921 - 927.

(a3) Syntheseschritt I-R3:



5

Die Synthese in Syntheseschritt I-R3 erfolgte in Anlehnung an die nachfolgend aufgeführte Literaturstelle:

J. Grazulevicius; J. of Photochem. and Photobio., A: Chemistry 2004 162(2-3), 249-252,

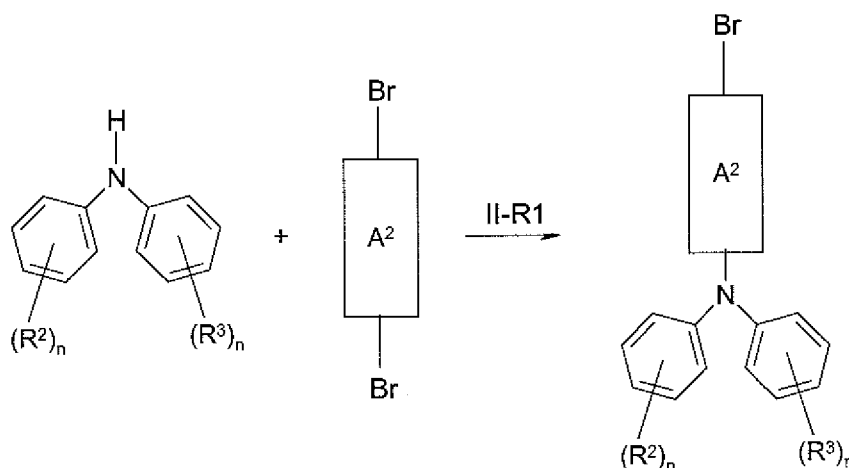
10

Die Verbindungen der Formel I können über die Folge der zuvor gezeigten Syntheseschritte der Syntheseroute I hergestellt werden. Die Kupplung der Reaktanden in den Schritten (I-R1) bis (I-R3) kann dabei beispielsweise durch Ullmann-Reaktion mit Kupfer als Katalysator oder unter Palladium-Katalyse erfolgen.

15

(b) Syntheseroute II:

(b1) Syntheseschritt II-R1:

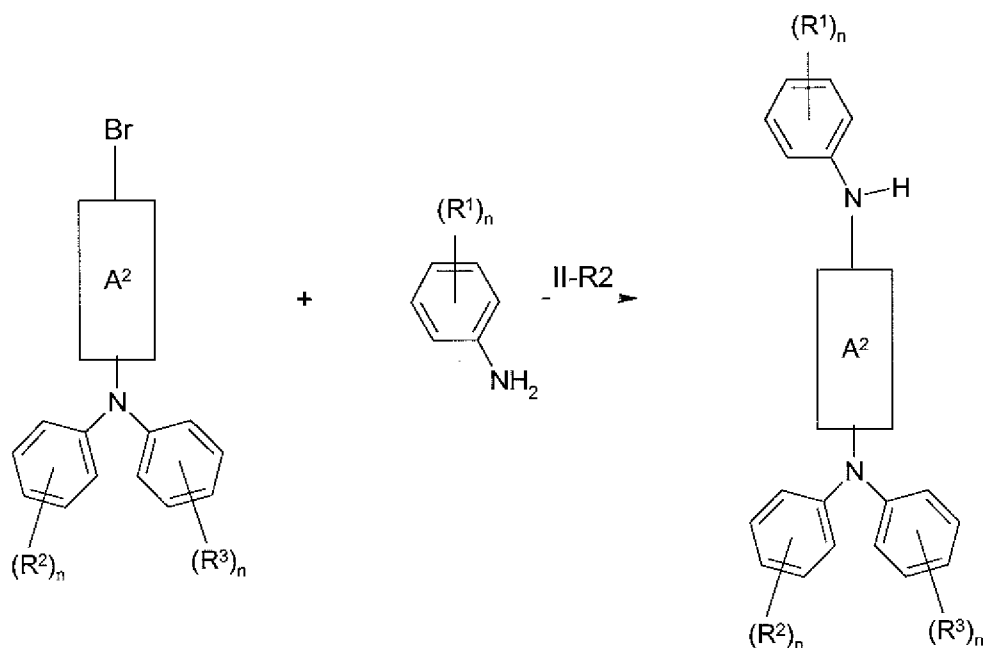


5

Die Synthese in Syntheseschritt II-R1 erfolgte in Anlehnung an die unter I-R2 aufgeführten Literaturstellen.

(b2) Syntheseschritt II-R2:

10



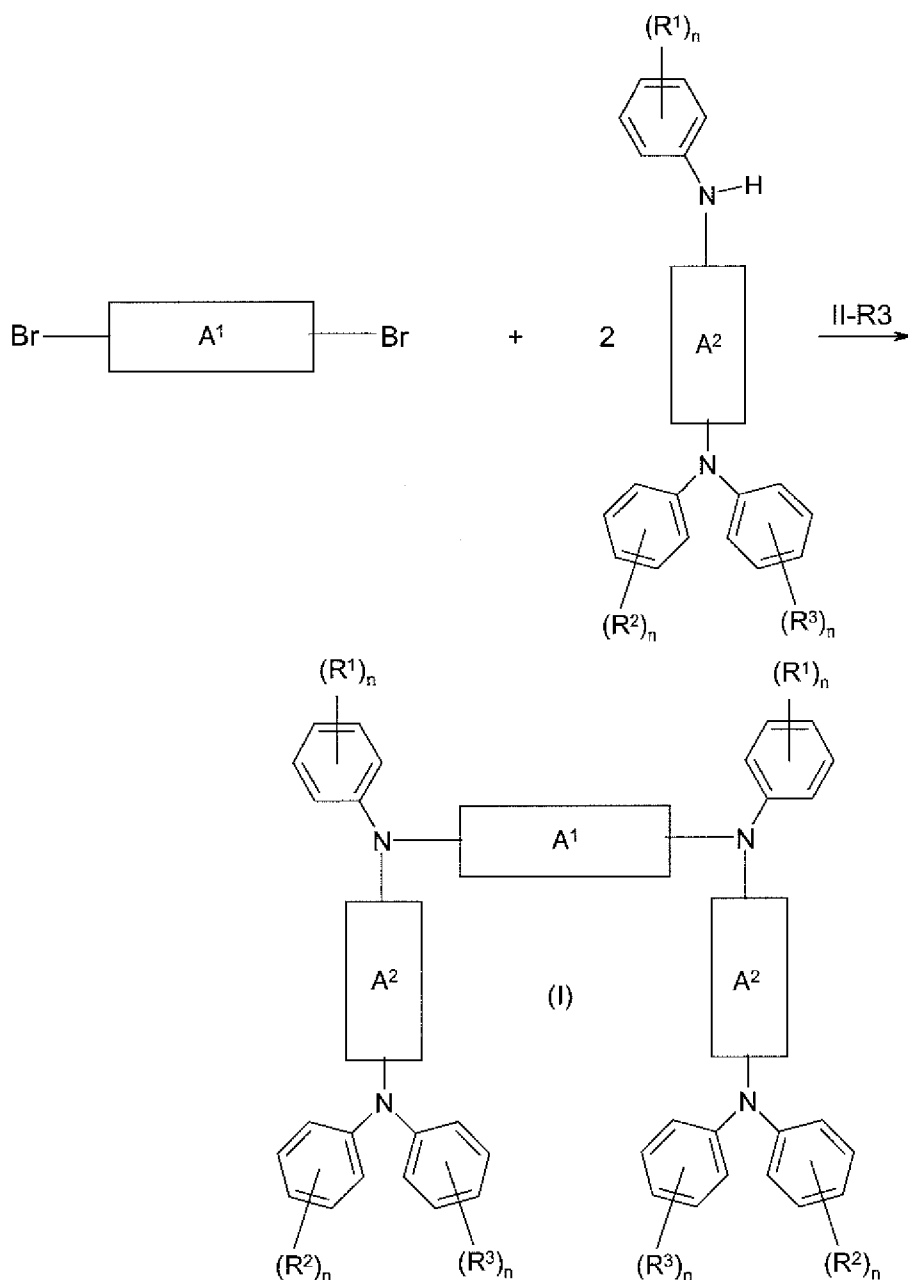
Die Synthese in Syntheseschritt II-R2 erfolgte in Anlehnung an die nachfolgend aufgeführten Literaturstellen:

15

a) Bacher, Erwin; Bayerl, Michael; Rudati, Paula; Reckefuss, Nina; Müller, C. David; Meerholz, Klaus; Nuyken, Oskar; Macromolecules; 38; 5; 2005; 1640 – 1647,

b) Goodson, Felix E.; Hauck, Sheila; Hartwig, John F.; J. Am. Chem. Soc.; 121; 33; 1999; 7527 – 7539; Hauck, Sheila I.; Lakshmi, K. V.; Hartwig, John F.; Org. Lett.; 1; 13; 1999; 2057 – 2060.

5 (b3) Syntheseschritt II-R3:

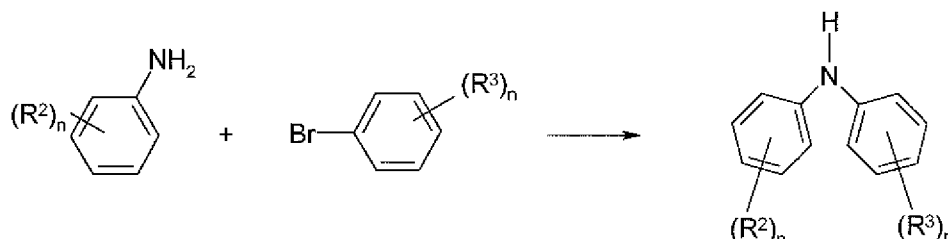


- 10 Die Verbindungen der Formel I können über die Folge der zuvor gezeigten Syntheseschritte der Syntheseroute II hergestellt werden. Die Kupplung der Reaktanden in den Schritten (II-R1) bis (II-R3) kann, wie auch unter Syntheseroute I, beispielsweise durch Ullmann-Reaktion mit Kupfer als Katalysator oder unter Palladium-Katalyse erfolgen.

(c) Herstellung der Ausgangsamine:

Sofern die Diarylamine in den Syntheseschritten I-R2 und II-R1 der Syntheserouten I und II nicht kommerziell verfügbar sind, können sie beispielsweise durch Ullmann-Reaktion mit Kupfer als Katalysator oder unter Palladium-Katalyse entsprechend nachfolgender

5 Reaktion hergestellt werden:



- 10 Die Synthese erfolgte dabei in Anlehnung an die nachfolgend aufgeführten Übersichtsartikel:

Palladium-katalysierte C-N-Kupplungsreaktionen:

a) Yang, Buchwald; J. Organomet. Chem. 1999, 576 (1-2), 125-146,

15

b) Wolfe, Marcoux, Buchwald; Acc. Chem. Res. 1998, 31, 805-818,

c) Hartwig; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1998, 37, 2046-2067.

- 20 Kupfer-katalysierte C-N-Kupplungsreaktionen:

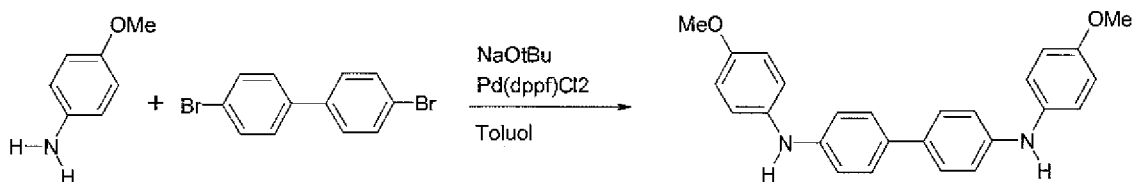
a) Goodbrand, Hu; Org. Chem. 1999, 64, 670-674,

b) Lindley; Tetrahedron 1984, 40, 1433-1456.

25

(B) Synthesebeispiel 1: Synthese der Verbindung ID367 (Syntheseroute I)

(B1): Syntheseschritt gemäß allgemeinem Syntheschema I-R1:



30

Eine Mischung von 4,4'-Dibromobiphenyl (93,6 g; 300 mmol), 4-Methoxyanilin (133 g; 1,08 mol), Pd(dppf)Cl₂ (Pd(1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen)Cl₂; 21,93 g; 30 mmol), und t-BuONa (Natriumtertiärbutanolat; 109,06 g; 1,136 mol) in Toluol (1500 ml) wurde unter Stickstoff-Atmosphäre bei 110 °C für 24 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen

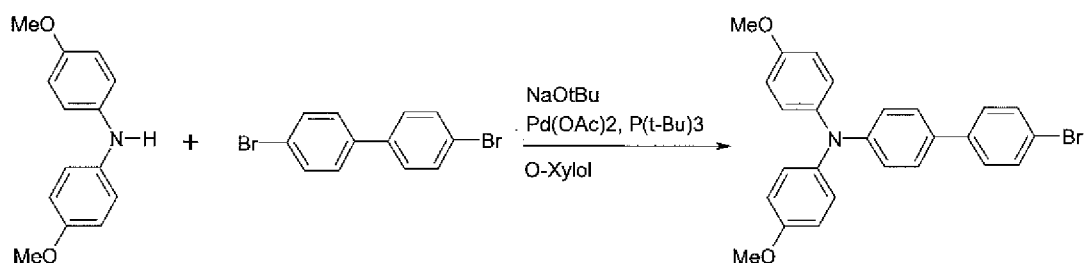
wurde die Mischung mit Diethylether verdünnt und über ein Celite® Kissen (Fa. Carl Roth) filtriert. Das Filterbett wurde mit je 1500 ml Essigsäureethylester, Methanol und Methylenchlorid gewaschen. Das Produkt wurde als hellbrauner Feststoff erhalten (36 g; Ausbeute: 30 %).

5

^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ 7,81 (s, 2H), 7,34-7,32 (m, 4H), 6,99-6,97 (m, 4H), 6,90-6,88 (m, 4H), 6,81-6,79 (m, 4H), 3,64 (s, 6H).

(B2): Syntheseschritt gemäß allgemeinem Syntheschema I-R2:

10

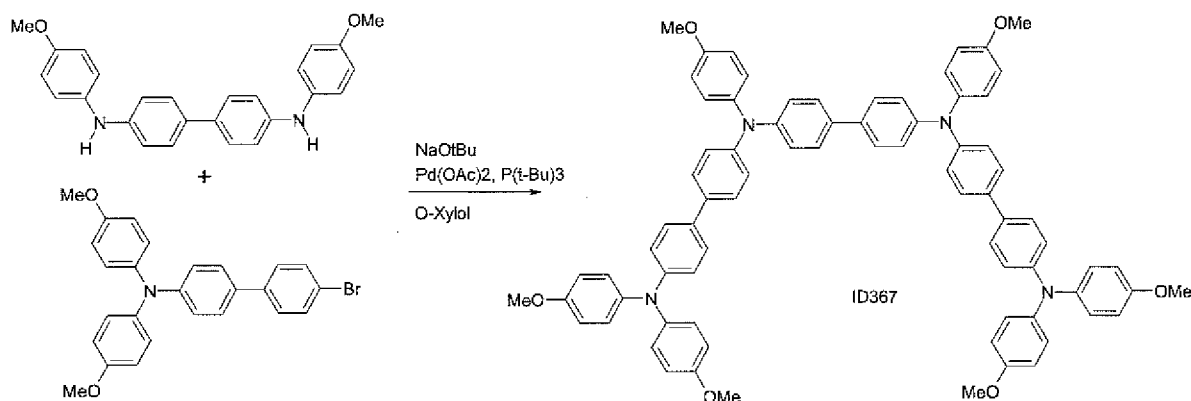


Stickstoff wurde für eine Dauer von 10 Minuten durch eine Lösung von dppe (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen; 0,19 g; 0,34 mmol) und $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0); 0,15 g; 0,17 mmol) in Toluol (220 ml) geleitet. Anschließend wurde t-BuONa (2,8 g; 29 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 15 Minuten gerührt. Nacheinander wurden dann 4,4'-Dibromobiphenyl (25 g; 80 mmol) und 4,4'-Dimethoxydiphenylamin (5,52 g; 20 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 7 Stunden bei einer Temperatur von 100 °C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit Eiswasser abgeschreckt, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und in Essigsäureethylester aufgelöst. Die organische Schicht wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und säulenchromatographisch (Eluens: 5 % Essigsäureethylester/Hexan) gereinigt. Es wurde ein leicht gelb gefärbter Feststoff erhalten (7,58 g, Ausbeute: 82 %).

30

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): 7,60-7,49 (m, 6H), 7,07-7,04 (m, 4H), 6,94-6,91 (m, 4H), 6,83-6,80 (d, 2H), 3,75 (s, 6H).

(B3): Syntheseschritt gemäß allgemeinem Syntheschema I-R3:



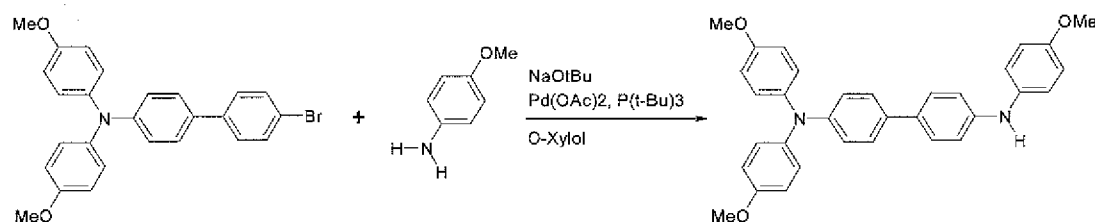
- 5 N⁴,N^{4'}-Bis(4-methoxyphenyl)biphenyl-4,4'-diamin (Produkt aus Syntheseschritt I-R1; 0,4 g; 1,0 mmol) und Produkt aus Syntheseschritt I-R2 (1,0 g; 2,2 mmol) wurden unter Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung von t-BuONa (0,32 g; 3,3 mmol) in o-Xylol (25 mL) zugegeben. Anschließend wurden Palladiumacetat (0,03 g; 0,14 mmol) und eine Lösung von 10 Gew.-% P(t-Bu)₃ (Tris-t-butylphosphin) in Hexan (0,3 ml; 0,1 mmol) zur Reaktionsmischung gegeben und diese 7 Stunden bei 125 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung mit 150 ml Toluol verdünnt, über Celite® filtriert und die organische Schicht über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt dreimal aus einer Mischung von Tetrahydrofuran (THF)/Methanol umgefällt. Der Feststoff wurde säulenchromatographisch (Eluens: 20 % Essigsäureethylester/Hexan) gereinigt, gefolgt von einer Ausfällung mit THF/Methanol und einer Aktivkohle-Reinigung. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man das Produkt als hellgelben Feststoff (1,0g, Ausbeute: 86 %).

1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): 7,52-7,40 (m, 8H), 6,88-7,10 (m, 32H), 6,79-6,81 (d, 4H), 3,75 (s, 6H), 3,73 (s, 12H).

(C) Synthesebeispiel 2: Synthese der Verbindung ID447 (Syntheseroute II)

(C1) Syntheseschritt gemäß allgemeinem Syntheschema II-R2:

25



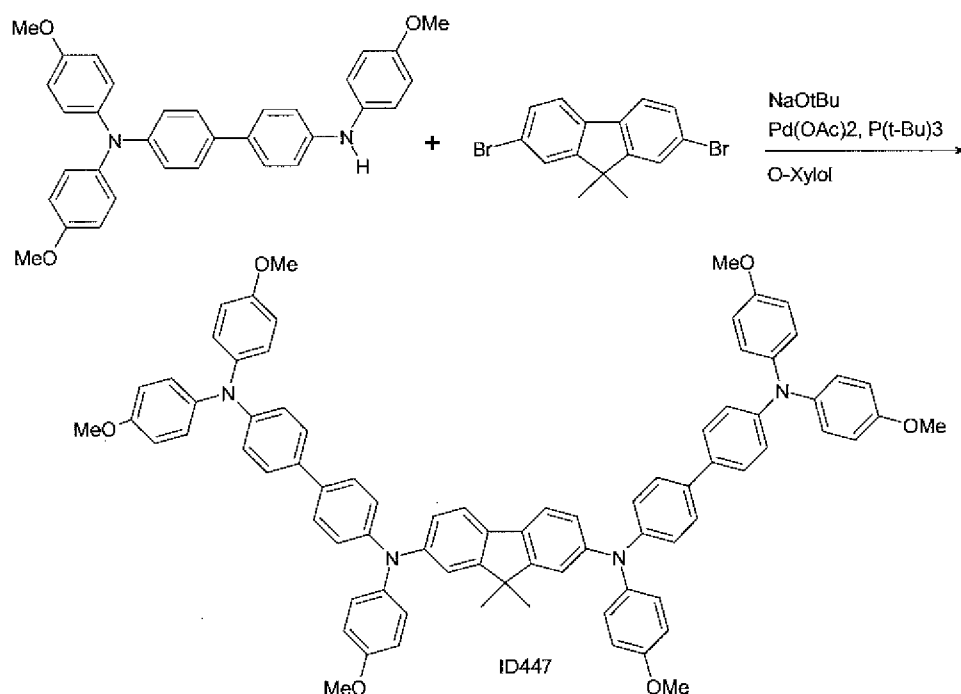
- p-Anisidin (5,7 g, 46,1 mmol), t-BuONa (5,5 g, 57,7 mol) und P(t-Bu)₃ (0,62 ml, 0,31 mmol) wurden zu einer Lösung des Produkts aus Syntheseschritt I-R2 (17,7 g, 38,4 mmol) in Toluol (150 ml) zugegeben. Nachdem für 20 Minuten Stickstoff durch die

30

Reaktionsmischung geleitet worden war, wurde $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,35 g, 0,38 mmol) hinzugefügt. Die erhaltene Reaktionsmischung ließ man bei Raumtemperatur 16 Stunden unter Stickstoffatmosphäre rühren. Anschließend wurde mit Essigsäureethylester verdünnt und über Celite® filtriert. Das Filtrat wurde zweimal mit je 150 ml Wasser und gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man einen schwarzen Feststoff. Dieser wurde säulenchromatographisch (Eluens: 0–25 % Essigsäureethylester/Hexan) gereinigt. Man erhielt einen orangefarbenen Feststoff (14 g, Ausbeute: 75 %).

^1H NMR (300 MHz, DMSO): 7,91 (s, 1H), 7,43–7,40 (d, 4H), 7,08–6,81 (m, 16H), 3,74 (s, 6H), 3,72 (s, 3H).

(C2) Syntheseschritt gemäß allgemeinem Syntheschema II-R3:



t-BuONa (686 mg; 7,14 mmol) wurde bei 100 °C unter Vakuum erhitzt, anschließend der Reaktionskolben mit Stickstoff gespült und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Dann wurden 2,7-Dibrom-9,9-dimethylfluoren (420 mg; 1,19 mmol), Toluol (40 mL) und $\text{Pd}[\text{P}(\text{t-Bu})_3]_2$ (20 mg; 0,0714 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 15 Minuten gerührt. Anschließend gab man N,N,N'-p-Trimethoxytriphenylbenzidin (1,5 g; 1,27 mmol) zur Reaktionsmischung und rührte 5 Stunden bei 120 °C. Die Mischung wurde über eine Celite®/MgSO₄-Mischung filtriert und mit Toluol gewaschen. Das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch (Eluens: 30 % Essigsäureethylester/Hexan) gereinigt, und nach zweimaligem Umfällen aus THF/Methanol erhielt man einen hellgelb gefärbten Feststoff (200 mg, Ausbeute: 13 %).

¹H NMR: (400 MHz, DMSO-d₆): 7,60-7,37 (m, 8H), 7,02-6,99 (m, 16H), 6,92-6,87 (m, 20H), 6,80-6,77 (d, 2H), 3,73 (s, 6H), 3,71 (s, 12H), 1,25 (s, 6H)

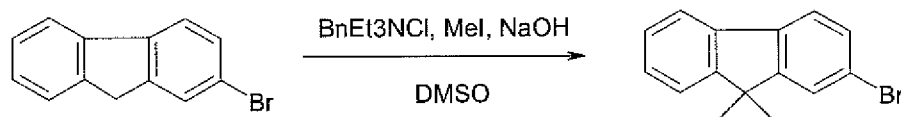
(D) Synthesebeispiel 3: Synthese der Verbindung ID453 (Syntheseroute I)

5

(D1) Herstellung des Ausgangsamins:

Schritt 1:

10



15

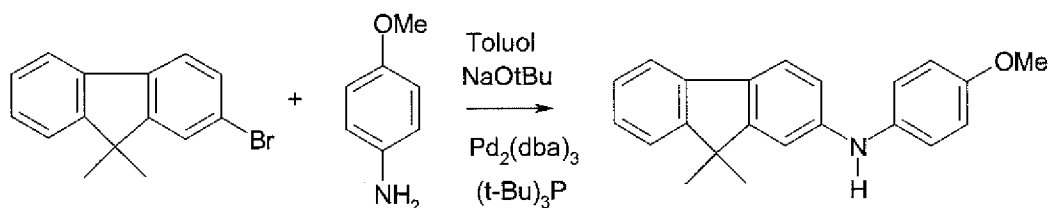
NaOH (78 g; 4eq) wurde zu einer Mischung aus 2-Bromo-9H-fluoren (120 g; 1 eq) und BnEt₃NCl (Benzyltriethylammoniumchlorid; 5,9 g; 0,06 eq) in 580 ml DMSO (Dimethylsulfoxid) gegeben. Die Mischung wurde mit Eiswasser gekühlt und Methyljodid (MeI) (160 g; 2,3 eq) langsam zugetropft. Man ließ die Reaktionsmischung über Nacht rühren, goss sie danach in Wasser und extrahierte anschließend dreimal mit Essigsäureethylester. Die vereinten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Eluens: Petrolether). Nach Waschen mit Methanol erhielt man das Produkt (2-Brom-9,9'-dimethyl-9H-fluoren) als weißen Feststoff (102 g).

20

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1,46 (s, 6 H), 7,32 (m, 2 H), 7,43 (m, 2 H), 7,55 (m, 2 H), 7,68 (m, 1 H)

25

Schritt 2:



30

p-Anisidin (1,23 g; 10,0 mmol) und 2-Brom-9,9'-dimethyl-9H-fluoren (3,0 g; 11,0 mmol) wurden unter Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung von t-BuONa (1,44 g; 15,0 mmol) in 15 ml Toluol (15 ml) gegeben. Pd₂(dba)₃ (92 mg; 0,1 mmol) und eine 10 Gew.-%ige Lösung von P(t-Bu)₃ in Hexan (0,24 ml; 0,08 mmol) wurden hinzugefügt und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur 5 Stunden gerührt. Anschließend wurde der Ansatz mit Eiswasser abgeschreckt, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und in Essigsäureethylester gelöst. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und

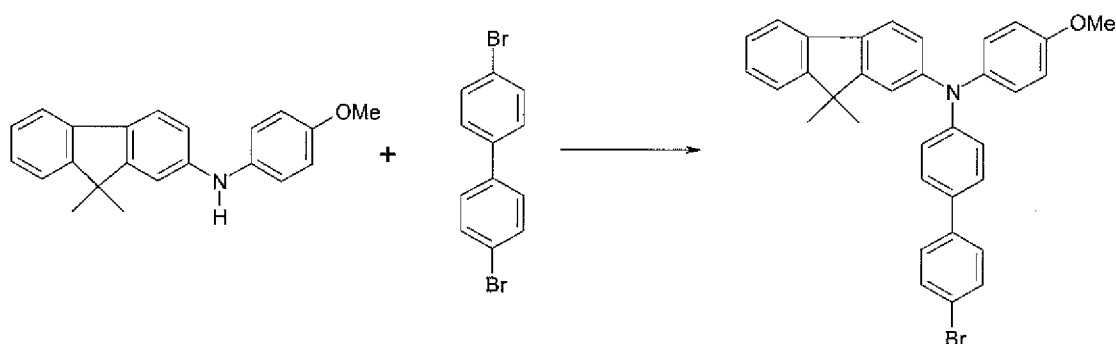
35

über Na₂SO₄ getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts (Eluens: 10 % Essigsäureethylester/Hexan) erhielt man einen leicht gelb gefärbten Feststoff (1,5 g, Ausbeute: 48 %).

- 5 ¹HNMR (300 MHz, C₆D₆): 7,59-7,55 (d, 1H), 7,53-7,50 (d, 1H), 7,27-7,22 (t, 2H), 7,19 (s, 1H), 6,99- 6,95 (d, 2H), 6,84- 6,77 (m, 4H), 4,99 (s, 1H), 3,35 (s, 3H), 1,37 (s, 6H).

(D2) Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindung ID453

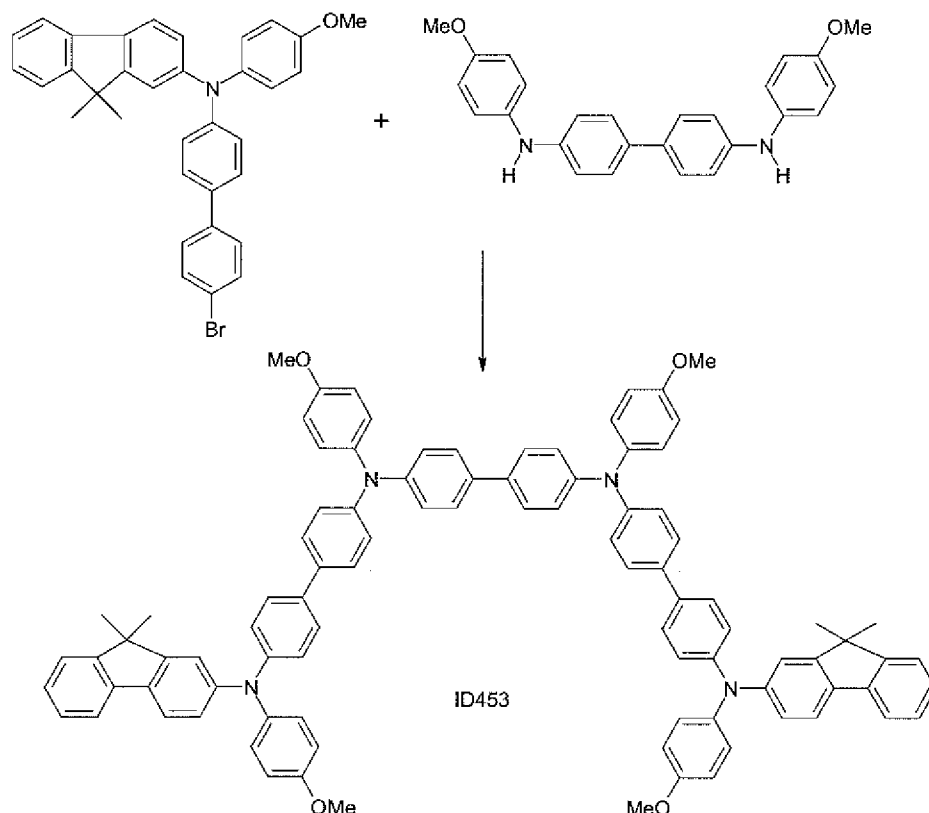
- 10 (D2.1): Syntheseschritt gemäß allgemeinem Syntheschema I-R2:



- 15 Produkt aus a) (4,70 g; 10,0 mmol) und 4,4'-Dibrombiphenyl (7,8 g; 25 mmol) wurden einer Lösung von t-BuONa (1,15 g; 12 mmol) in 50 ml Toluol unter Stickstoff zugegeben. Pd₂(dba)₃ (0,64 g; 0,7 mmol) und DPPF (0,78g; 1,4 mmol) wurden hinzugefügt und man ließ die Reaktionsmischung bei 100 °C 7 Stunden rühren. Nach dem Abschrecken der Reaktionsmischung mit Eiswasser filtrierte man den ausgefallenen Feststoff ab und löste ihn in Essigsäureethylester. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und
- 20 über Na₂SO₄ getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts (Eluens: 1 % Essigsäureethylester/Hexan) erhielt man einen leicht gelb gefärbten Feststoff (4,5 g, Ausbeute: 82 %).

- 25 ¹HNMR (400 MHz, DMSO-d₆): 7,70-7,72 (d, 2H), 7,54-7,58 (m, 6H), 7,47-7,48 (d, 1H), 7,21-7,32 (m, 3H), 7,09- 7,12 (m, 2H), 6,94- 6,99 (m, 4H), 3,76 (s, 3H), 1,36 (s, 6H).

(D2.2) Syntheseschritt gemäß allgemeinem Syntheschema I-R3:



- 5 N⁴,N^{4'}-Bis(4-methoxyphenyl)biphenyl-4,4'-diamin (0,60 g; 1,5 mmol) und Produkt aus dem vorherigen Syntheseschritt I-R2 (1,89 g; 3,5 mmol) wurden unter Stickstoff einer Lösung t-BuONa (0,48 g; 5,0 mmol) in 30 ml o-Xylol zugegeben. Palladiumacetat (0,04 g; 0,18 mmol) und P(t-Bu)₃ in einer 10 Gew.-%igen Lösung in Hexan (0,62 ml; 0,21 mmol) wurden hinzugefügt und die Reaktionsmischung für 6 Stunden bei 125 °C gerührt.
- 10 Anschließend wurde mit 100 ml Toluol verdünnt und über Celite® filtriert. Man trocknete die organische Phase über Na₂SO₄ und der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch (Eluens: 10 % Essigsäureethylester/Hexan) gereinigt. Es folgte Umfällung aus THF/Methanol und man erhielt einen leicht gelb gefärbten Feststoff (1,6 g, Ausbeute: 80 %).

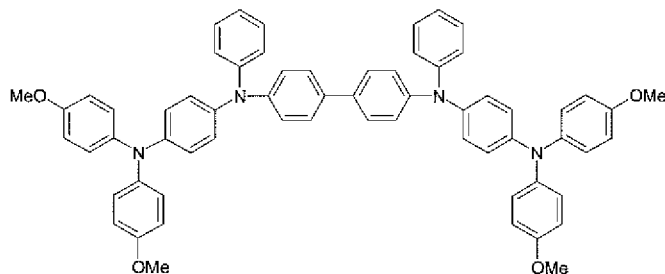
15

¹HNMR (400 MHz, DMSO-d₆): 7,67-7,70 (d, 4H), 7,46-7,53 (m, 14H), 7,21-7,31 (m, 4H), 7,17-7,18 (d, 2H), 7,06-7,11 (m, 8H), 6,91-7,01 (m, 22H), 3,75 (s, 12H), 1,35 (s, 12H).

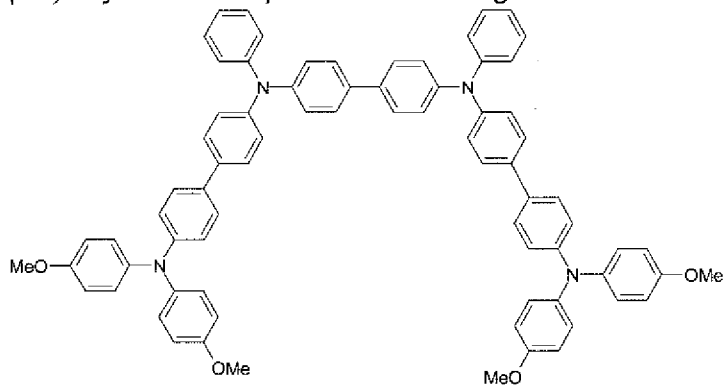
(E) Weitere erfindungsgemäß zu verwendende Verbindungen der Formel I:

20

Die nachfolgend aufgeführten Verbindungen wurden analog zu den vorher beschriebenen Synthesen erhalten:

(E1) Synthesebeispiel 4: Verbindung ID320

- 5 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, THF-d_8): δ 7,43-7,46 (d, 4H), 7,18-7,23 (t, 4H), 7,00-7,08 (m, 16H), 6,81-6,96 (m, 18H), 3,74 (s, 12H)

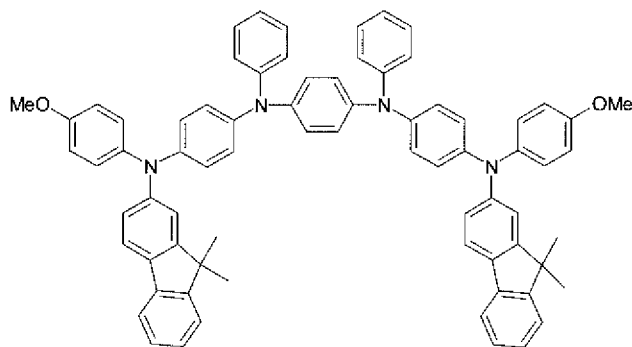
(E2) Synthesebeispiel 5: Verbindung ID321

10

- $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, THF-d_8): δ 7,37-7,50 (t, 8H), 7,37-7,40 (d, 4H), 7,21-7,26 (d, 4H), 6,96-7,12 (m, 22H), 6,90-6,93 (d, 4H), 6,81-6,84 (d, 8H), 3,74 (s, 12H)

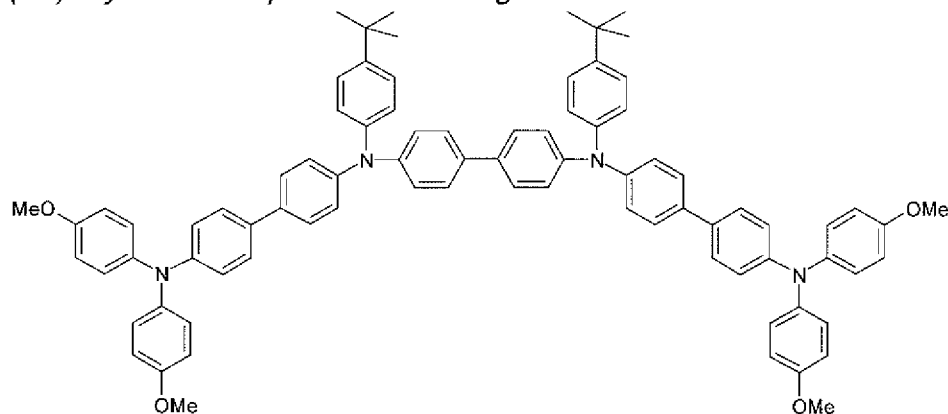
(E3) Synthesebeispiel 6: Verbindung ID366

15

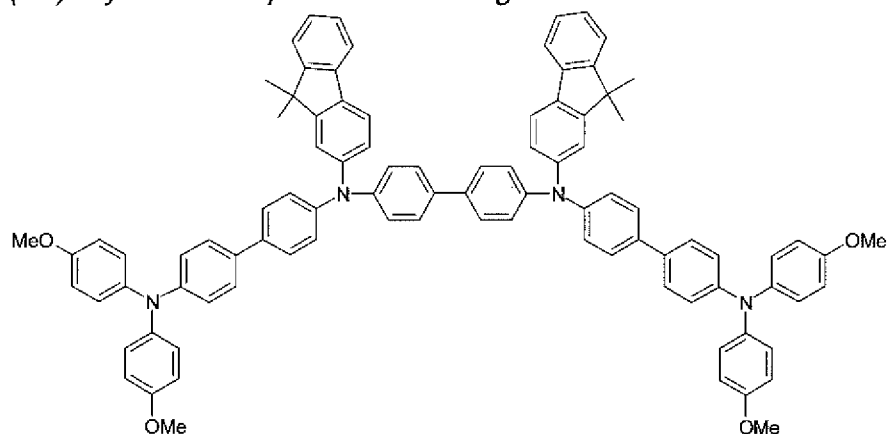


- $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ 7,60-7,70 (t, 4H), 7,40-7,55 (d, 2H), 7,17-7,29 (m, 8H), 7,07-7,09 (t, 4H), 7,06 (s, 2H), 6,86-7,00 (m, 24H), 3,73 (s, 6H), 1,31 (s, 12H)

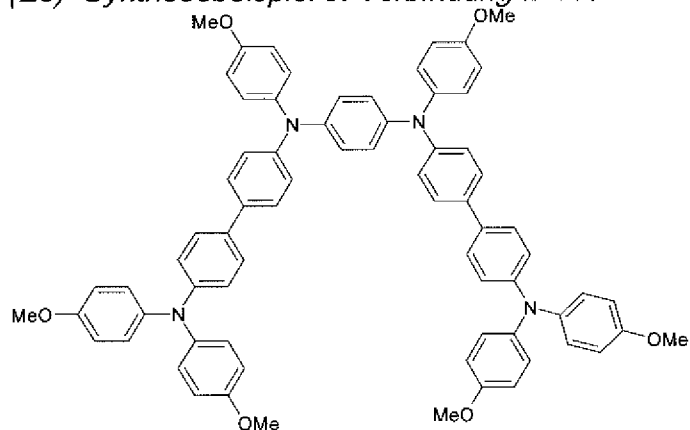
20

(E4) Synthesebeispiel 7: Verbindung ID368

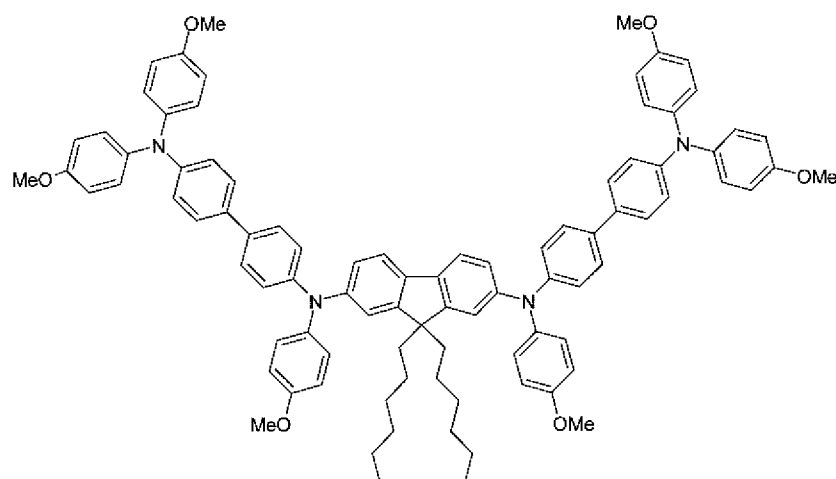
¹HNMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 7,48-7,55 (m, 8H), 7,42-7,46 (d, 4H), 7,33-7,28 (d, 4H),
 5 6,98-7,06 (m, 20H), 6,88-6,94 (m, 8H), 6,78-6,84 (d, 4H), 3,73 (s, 12H), 1,27 (s, 18H)

(E5) Synthesebeispiel 8: Verbindung ID369

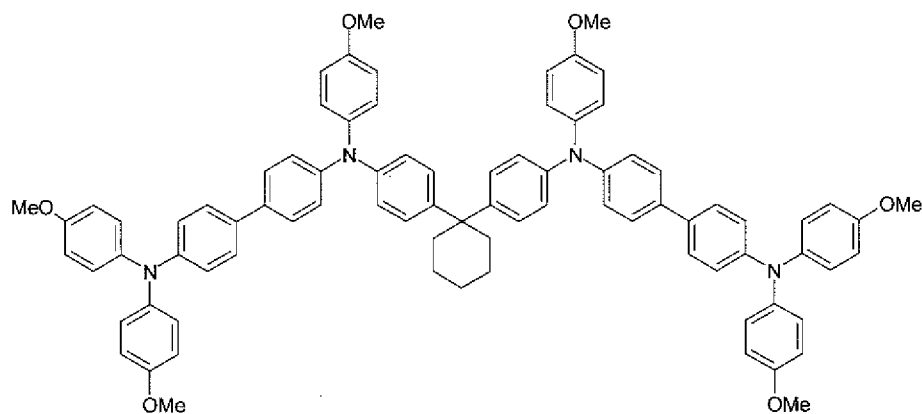
10 ¹HNMR (400 MHz, THF-d₈): δ 7,60-7,70 (t, 4H), 7,57-7,54 (d, 4H), 7,48-7,51 (d, 4H),
 7,39-7,44 (t, 6H), 7,32-7,33 (d, 2H), 7,14-7,27 (m, 12H), 7,00-7,10 (m, 10H), 6,90-6,96
 (m, 4H), 6,80-6,87 (m, 8H), 3,75 (s, 12H), 1,42 (s, 12H)

(E6) Synthesebeispiel 9: Verbindung ID446

^1H NMR (400 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$): δ 7,39-7,44 (m, 8H), 7,00-7,07 (m, 13H), 6,89-6,94 (m, 19H), 6,79-6,81 (d, 4H), 3,73 (s, 18 H)

(E7) Synthesebeispiel 10: Verbindung ID450

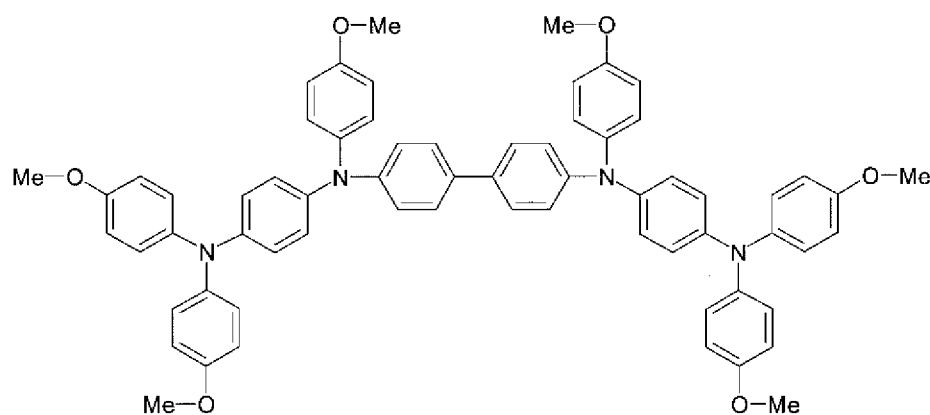
^1H NMR (400 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$): δ 7,55-7,57 (d, 2H), 7,39-7,45 (m, 8H), 6,99-7,04 (m, 15H), 6,85-6,93 (m, 19H), 6,78-6,80 (d, 4H), 3,72 (s, 18H), 1,68-1,71 (m, 6H), 1,07 (m, 6H), 0,98-0,99 (m, 8H), 0,58 (m, 6H)

(E8) Synthesebeispiel 11: Verbindung ID452

- 5 ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 7,38-7,44 (m, 8H), 7,16-7,19 (d, 4H), 6,99-7,03 (m, 12H), 6,85-6,92 (m, 20H), 6,77-6,79 (d, 4H), 3,74 (s, 18H), 2,00-2,25 (m, 4H), 1,25-1,50 (m, 6H)

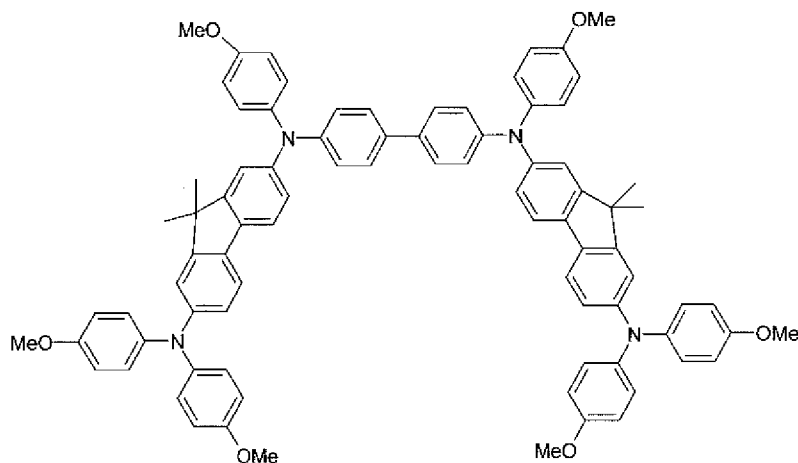
(E9) Synthesebeispiel 12: Verbindung ID480

10



- ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 7,40-7,42 (d, 4H), 7,02-7,05 (d, 4H), 6,96-6,99 (m, 28H), 6,74-6,77 (d, 4H), 3,73 (s, 6H), 3,71 (s, 12H)

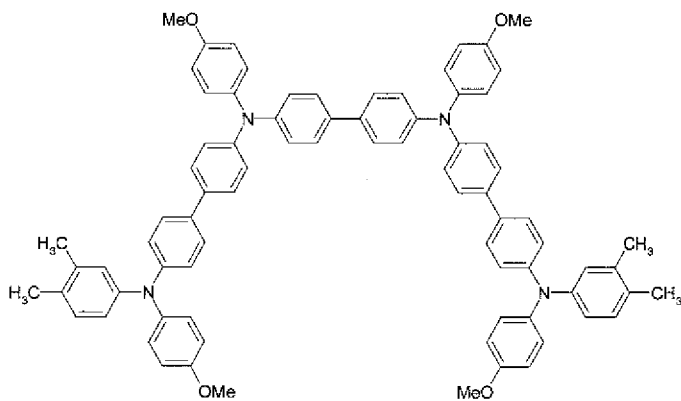
15

(E10) Synthesebeispiel 13: Verbindung ID518

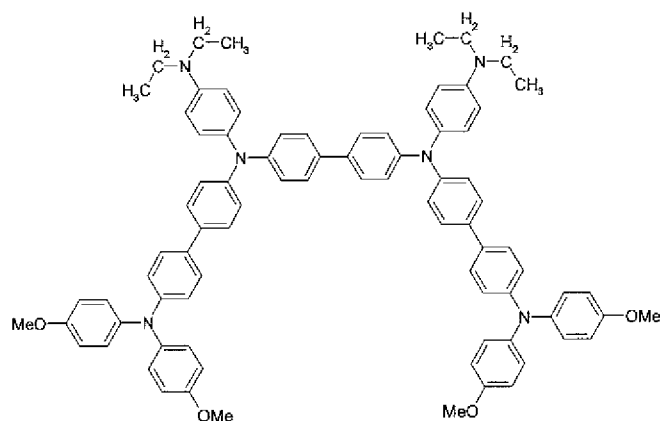
- 5 ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 7,46-7,51 (m, 8H), 7,10-7,12 (d, 2H), 7,05-7,08 (d, 4H), 6,97-7,00 (d, 8H), 6,86-6,95 (m, 20H), 6,69-6,72 (m, 2H), 3,74 (s, 6H), 3,72 (s, 12H), 1,24 (t, 12H)

(E11) Synthesebeispiel 14: Verbindung ID519

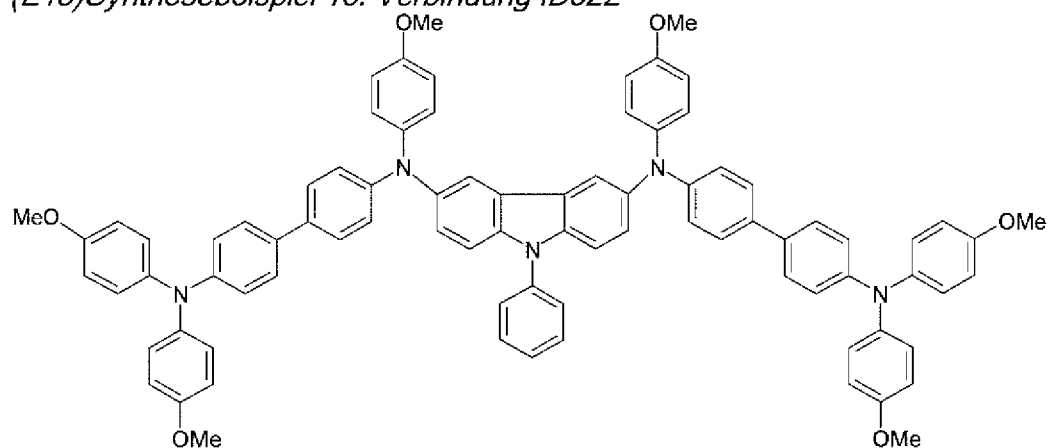
10



- 15 ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 7,44-7,53 (m, 12H), 6,84-7,11 (m, 32H), 6,74-6,77 (d, 2H), 3,76 (s, 6H), 3,74 (s, 6H), 2,17 (s, 6H), 2,13 (s, 6H)

(E12) Synthesebeispiel 15: Verbindung ID521

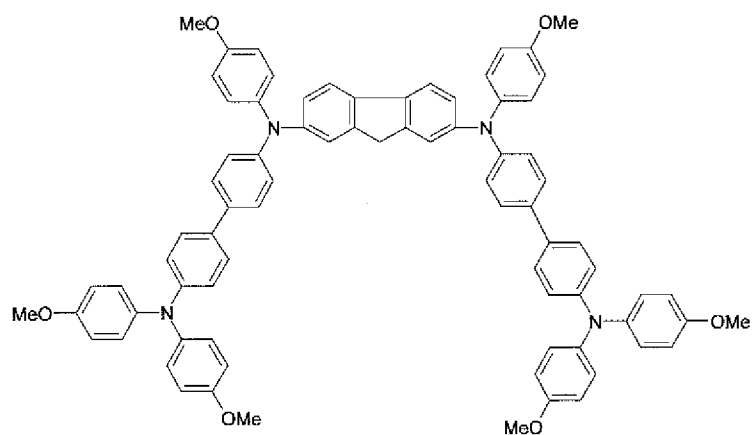
- 5 ^1H NMR (400 MHz, THF- d_6): 7,36-7,42 (m, 12 H), 6,99-7,07 (m, 20 H), 6,90-6,92 (d, 4 H), 6,81-6,84 (m, 8 H), 6,66-6,69 (d, 4 H), 3,74 (s, 12 H), 3,36-3,38 (q, 8 H), 1,41-1,17 (t, 12 H)

(E13) Synthesebeispiel 16: Verbindung ID522

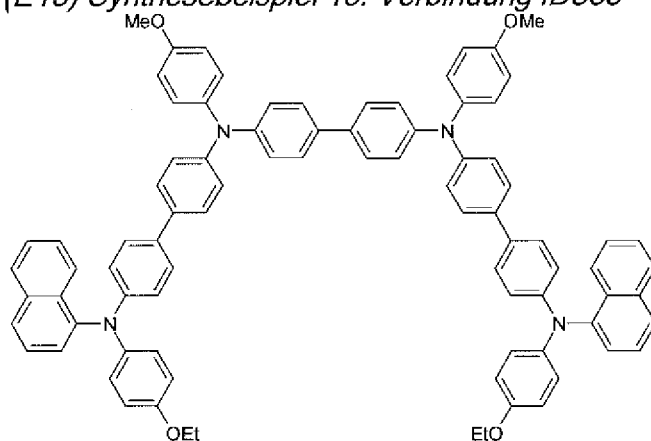
10

- ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 7,65 (s, 2 H), 7,52-7,56 (t, 2 H), 7,44-7,47 (t, 1 H), 7,37-7,39 (d, 2 H), 7,20-7,22 (m, 10 H), 7,05-7,08 (dd, 2 H), 6,86-6,94 (m, 8 H), 6,79-6,80-6,86 (m, 12 H), 6,68-6,73, (dd, 8 H), 6,60-6,62 (d, 4 H), 3,68 (s, 12 H), 3,62 (s, 6 H)

15

(E14) Synthesebeispiel 17: Verbindung ID523

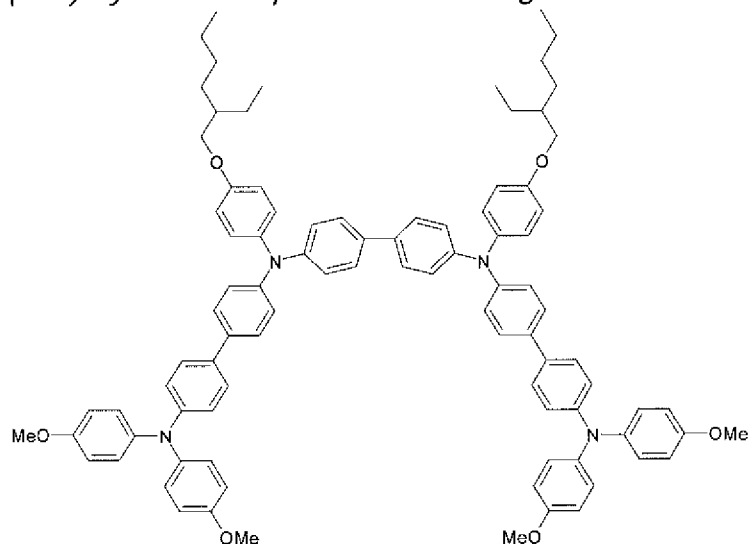
- 5 ^1H NMR (400 MHz, THF- d_8): 7,54-7,56 (d, 2 H), 7,35-7,40 (dd, 8 H), 7,18 (s, 2 H) 7,00-7,08 (m, 18 H), 6,90-6,92 (d, 4 H), 6,81-6,86 (m, 12 H), 3,75 (s, 6 H), 3,74 (s, 12 H), 3,69 (s, 2H)

(E15) Synthesebeispiel 18: Verbindung ID565

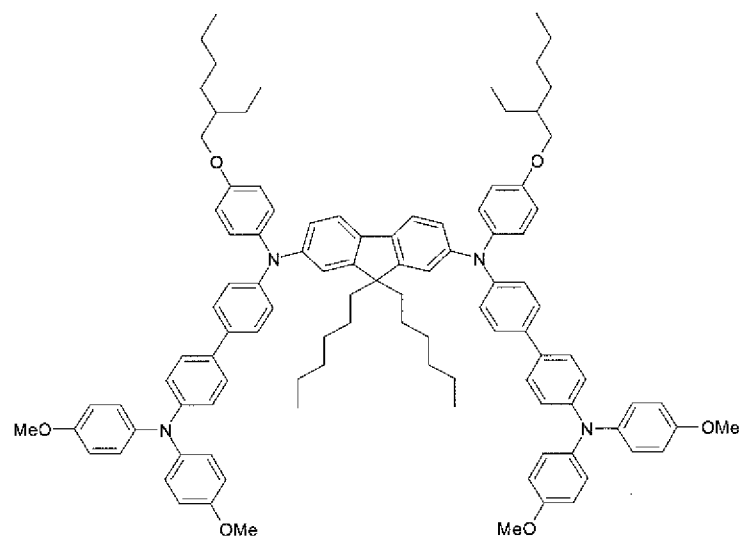
10

- ^1H NMR (400 MHz, THF- d_8): 7,97-8,00 (d, 2H), 7,86-7,89 (d, 2H), 7,73-7,76 (d, 2H), 7,28-7,47 (m, 20H), 7,03-7,08 (m, 16H), 6,78-6,90 (m, 12H), 3,93-3,99 (q, 4H), 3,77 (s, 6H), 1,32-1,36 (s, 6H)

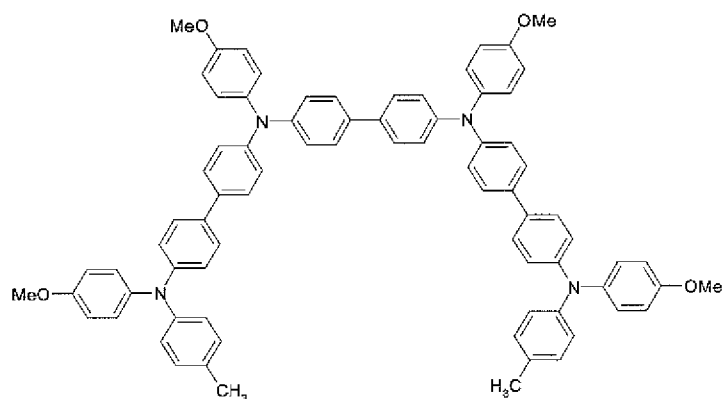
15

(E16) Synthesebeispiel 19: Verbindung ID568

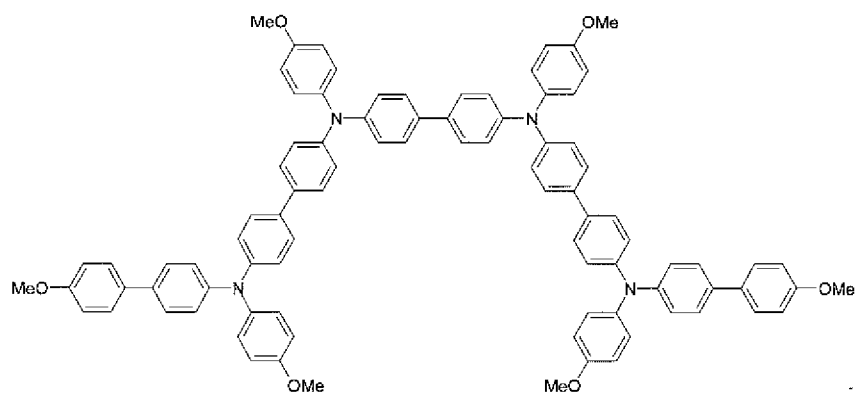
¹HNMR (400 MHz, DMSO-d₆): 7,41-7,51 (m, 12H), 6,78-7,06 (m, 36H), 3,82-3,84 (d, 4H), 3,79 (s, 12H), 1,60-1,80 (m, 2H) , 0,60-1,60 (m, 28H)

(E17) Synthesebeispiel 20: Verbindung ID569

¹HNMR (400 MHz, DMSO-d₆): 7,40-7,70 (m, 10H), 6,80-7,20 (m, 36H), 3,92-3,93 (d, 4H), 2,81 (s, 12H), 0,60-1,90 (m, 56H)

(E18) Synthesebeispiel 21: Verbindung ID572

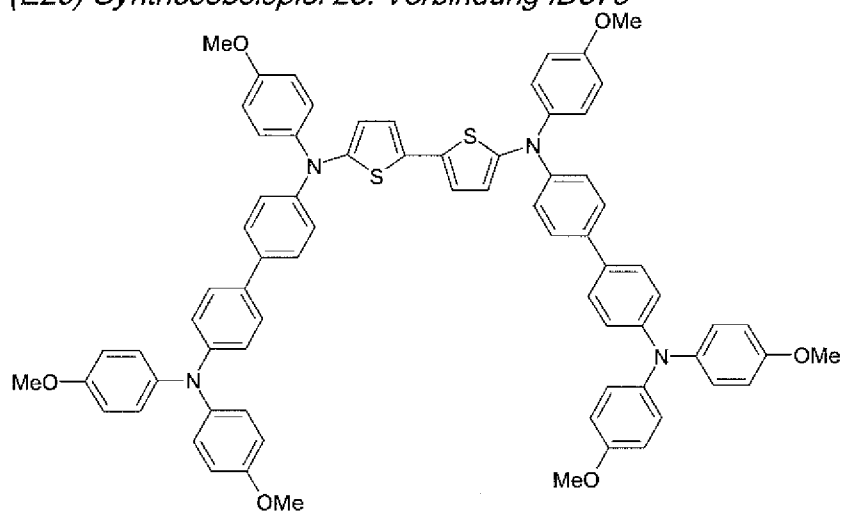
- 5 ^1H NMR (400 MHz, THF- d_8): 7,39-7,47 (m, 12H), 7,03-7,11 (m, 20H), 6,39-6,99 (m, 8H), 6,83-6,90 (m, 8H), 3,78 (s, 6H), 3,76 (s, 6H), 2,27 (s, 6H)

(E19) Synthesebeispiel 22: Verbindung ID573

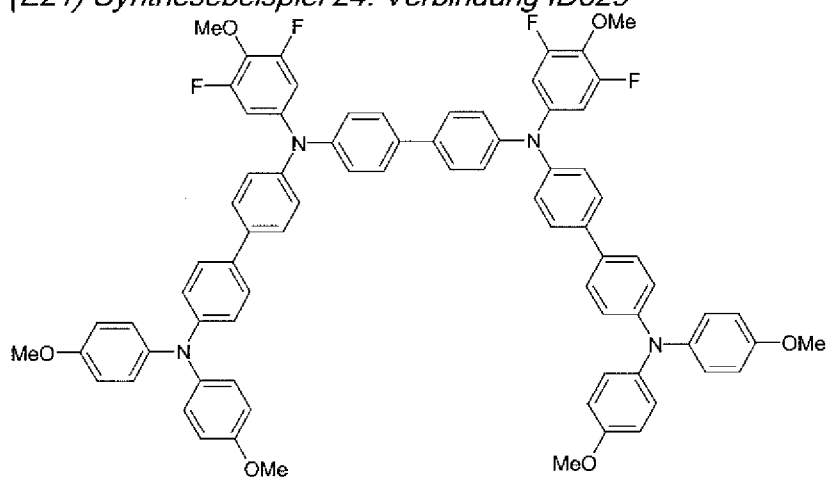
10

- ^1H NMR (400 MHz, THF- d_8): 7,43-7,51 (m, 20H), 7,05-7,12 (m, 24H), 6,87-6,95 (m, 12H), 3,79 (s, 6H), 3,78 (s, 12H)

15

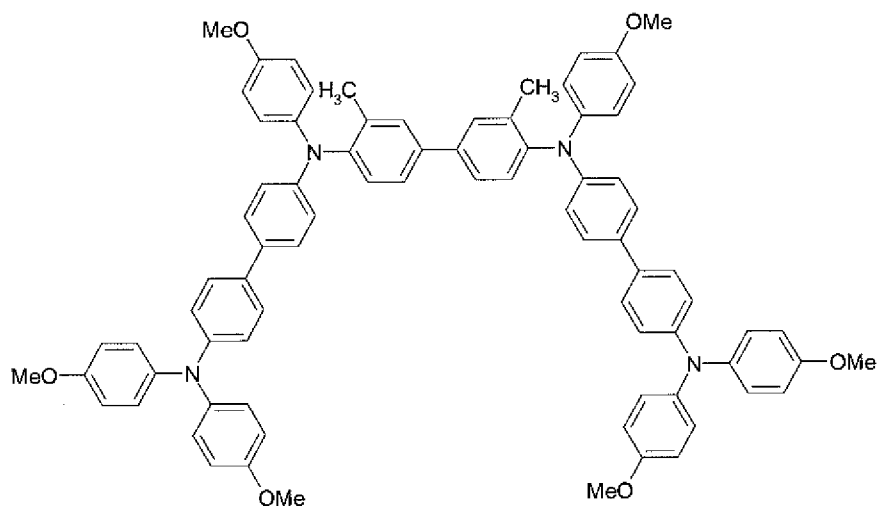
(E20) Synthesebeispiel 23: Verbindung ID575

¹HNMR (400 MHz, DMSO-d₆): 7,35-7,55 (m, 8H), 7,15-7,45 (m, 4H), 6,85-7,10 (m, 26H), 6,75-6,85 (d, 4H), 6,50-6,60 (d, 2H) , 3,76 (s, 6H) , 3,74 (s, 12H)

(E21) Synthesebeispiel 24: Verbindung ID629

¹HNMR (400 MHz, THF-d₈): 7,50-7,56 (dd, 8 H), 7,38-7,41 (dd, 4 H), 7,12-7,16 (d, 8 H) 7,02-7,04 (dd, 8 H), 6,91- 6,93 (d, 4 H), 6,82-6,84 (dd, 8 H), 6,65-6,68 (d, 4 H) 3,87 (s, 6 H), 3,74 (s, 12 H)

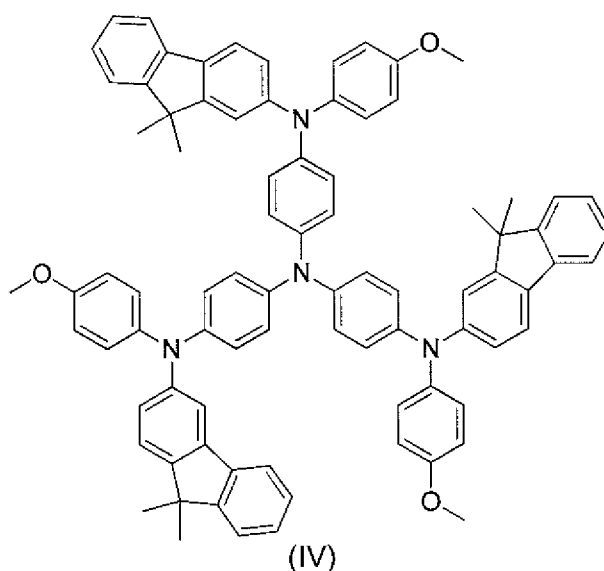
(E22) Synthesebeispiel 25: Verbindung ID631



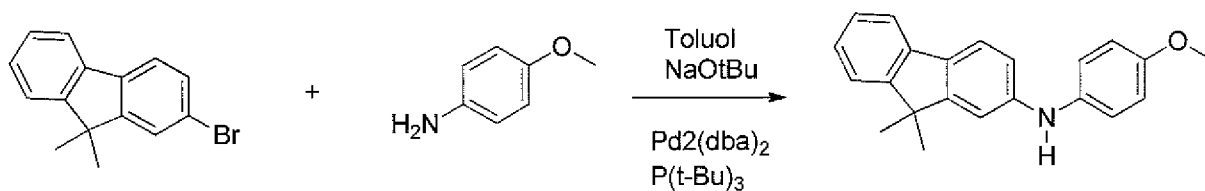
- 5 ^1H NMR (400 MHz, THF- d_6): 7,52 (d, 2 H), 7,43-7,47 (dd, 2 H), 7,34-7,38 (m, 8 H), 7,12-7,14 (d, 2 H), 6,99-7,03 (m, 12 H), 6,81-6,92(m, 20 H), 3,74 (s, 18 H), 2,10 (s, 6 H)

(F) Synthese von Verbindungen der Formel IV:

10



- 15 (a) Kupplung von *p*-Anisidin und 2-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren



Zu 0,24 mL (0,08 mmol) $P(t-Bu)_3$ ($d = 0.68$ g/mL) und 0,1 g $Pd_2(dba)_2$ [=Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)] (0,1 mmol) wurden 10 mL bis 15 mL Toluol (anhydrous, 99.8 %) zugefügt und die Mischung 10 min bei Raumtemperatur gerührt.

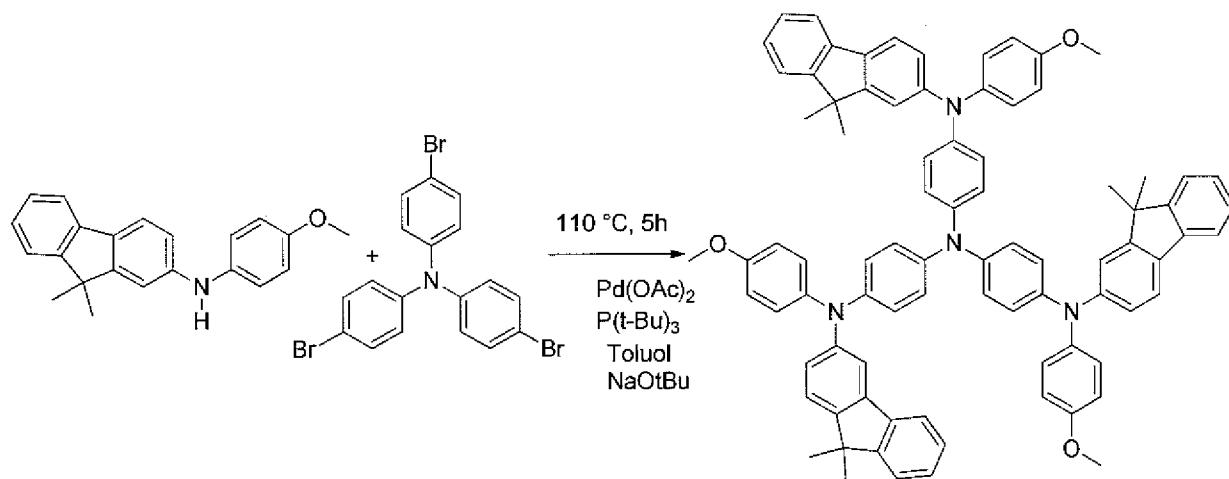
5 1,44 g (15 mmol) Natrium-tert.-butoxid (97.0%) wurden zugefügt und die Mischung wurde weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 2,73 g (11 mmol) 2-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 15 min gerührt. Schließlich wurden 1,23 g (10 mmol) p-Anisidin zugegeben und die Mischung für 4 h bei 90 °C gerührt.

10 Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser versetzt und das Produkt aus Hexan ausgefällt. Die wässrige Phase wurde zudem mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase sowie der ausgefallene und abfiltrierte Niederschlag wurden vereinigt und säulenchromatographisch an SiO_2 -Phase aufgereinigt (Hexan:Essigsäureethylester 15 10:1).

Es wurden 1,5 g (Ausbeute: 47,6 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

1H NMR (300 MHz, C_6D_6): 6.7-7.6 (m, 11H), 5.00 (s, 1H), 3.35 (s, 3H), 1.37 (s, 6H)

(b) Kupplung des Produktes aus (a) mit Tris(4-bromophenyl)amine



25 Zu 0,2 mL (0,07 mmol) $P(t-Bu)_3$ ($D = 0.68$ g/mL) und 0,02 g (0,1 mmol) Palladiumacetat wurden 25 mL Toluol (anhydrous) zugefügt und die Mischung 10 min bei Raumtemperatur gerührt. 0,4 g (1,2 mmol) Natrium-tert.-butoxid (97.0%) wurden zugefügt und die Mischung wurde weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 0,63 g (1,3 mmol) Tris(4-bromophenyl)amin zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere

15 min gerührt. Schließlich wurden 1,3 g (1,4 mmol) des Produktes aus Schritt (a) zugegeben und die Mischung für 5 h bei 90 °C gerührt.

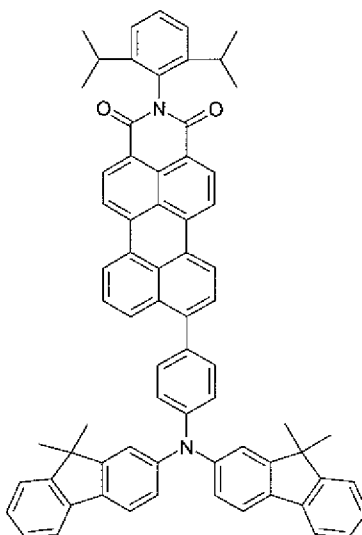
Die Reaktionsmischung wurde mit eiskaltem Wasser versetzt und mit
5 Essigsäureethylester extrahiert. Das Produkt wurde aus einer Mischung aus Hexan/Essigsäureethylester ausgefällt und säulenchromatographisch an SiO₂-Phase aufgereinigt (Hexan:Essigsäureethylester-Gradient 9:1 -> 5:1).

Es wurden 0,7 g (Ausbeute: 45 %) eines gelben Produktes erhalten.

10

¹HNMR (300 MHz, C₆D₆): 6.6-7.6 (m, 45H), 3.28 (s, 9H), 1.26 (s, 18H)

(G) Synthese von Verbindungen ID504:



15

Die Herstellung erfolgte ausgehend von (4-Brom-phenyl)-bis-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl); (siehe Chemical Communications, 2004, 68-69); welches zunächst mit 4,4,5,5,4',4',5',5'-Octamethyl-[2,2']bi[[1,3,2]dioxaborolanyl] umgesetzt wurde (Schritt a).
20 Anschließend folgte die Kupplung mit 9Br-DIPP-PDCl (Schritt b). Danach erfolgt die Verseifung zum Anhydrid (Schritt c) und anschliessender Umsetzung mit Glycin zur Endverbindung (Schritt d).

Schritt a:

25

Eine Mischung aus 30g (54mmol) (4-Brom-phenyl)-bis-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl), 41g (162mmol) 4,4,5,5,4',4',5',5'-Octamethyl-[2,2']bi[[1,3,2]dioxaborolanyl], 1g (1,4mmol) Pd(dppf)₂Cl₂, 15,9g (162mmol) Kaliumacetat und 300mL Dioxan wurde auf 80°C erhitzt und 36h gerührt.

30

Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entzogen und der Rückstand bei 50°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Aufreinigung erfolgte durch Filtration über Kieselgel mit dem Eluent n-

- 5 Hexan:Dichlormethan 1:1. Nach der Abtrennung des Eduktes wurde auf den Eluent Dichlormethan umgestellt. Das Produkt wurde als rötlicher und klebriger Rückstand isoliert. Dieses wurde bei RT 0,5h mit Methanol ausgerührt. Der hellen Niederschlag wurde abfiltriert. Nach dem Trocknen bei 45°C im Vakuumtrockenschrank wurde 24g eines hellen Feststoffes erhalten, was einer Ausbeute von 74% entspricht.

10

Analytische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 7,66-7,61 (m, 6H); 7,41-7,4 (m, 2H); 7,33-7,25 (m, 6H); 7,13-7,12 (m, 2H); 7,09-7,07 (m, 2H); 1,40 (s, 12H); 1,32 (s, 12H)

15

Schritt b:

In 500mL Dioxan wurden 17,8g (32mmol) 9Br-DIPP-PdCl und 19mL (95mmol) 5molare NaOH eingetragen. Diese Mischung wurde 30min mit Argon entgast. Dann wurden
20 570mg (1,1mmol) $\text{Pd}[\text{P}(\text{tBu})_3]_2$ und 23g (38mmol) Stufe a zugegeben und 17h unter Argon bei 85°C gerührt.

Die Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit dem Eluenten Dichlormethan:Toluol 4:1.

25

Es wurden 22,4g eines violetten Feststoffes erhalten, was einer Ausbeute von 74% entspricht.

Analytische Daten:

30

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CH_2Cl_2 , 25°C): δ = 8,59-8,56 (m, 2H); 8,46-8,38 (m, 4H); 8,21-8,19 (d, 1H); 7,69-7,60 (m, 6H); 7,52-7,25 (m, 17H); 2,79-2,77 (m, 2H); 1,44 (s, 12H); 1,17-1,15 (d, 12H)

35

Schritt c:

In 200mL 2-Methyl-2-butanol wurden 22,4g (23mmol) Schritt b und 73g (1,3mol) KOH eingetragen und 17h bei Rückfluss gerührt.

Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung auf 1L Eiswasser + 50mL konzentrierte Essigsäure gegeben. Der orangebraune Feststoff wurde über eine Fritte filtriert und mit Wasser gewaschen.

- 5 Der Feststoff wurde in Dichlormethan gelöst und mit VE-Wasser extrahiert. Zu der organischen Phase wurden 10mL konzentrierte Essigsäure zugegeben und bei RT gerührt. Der Lösung wurde das Lösungsmittel entzogen. Der Rückstand wurde 30min bei RT mit Methanol ausgerührt, über eine Fritte abgesaugt und im Vakuumtrockenschrank bei 55°C getrocknet.

10

Man erhielt 17,5g eines violetten Feststoffes, was einer Ausbeute von 94% entspricht. Das Produkt wurde ungereinigt im nächsten Schritt eingesetzt.

Schritt d:

15

In 350mL N-Methyl-pyrrolidon wurden 17,5g (22mmol) Stufe c, 16,4g (220mmol) Glycin und 4g (22mmol) Zinkacetat eingetragen und 12h bei 130°C gerührt.

20

Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung auf 1L VE-Wasser gegeben. Der Niederschlag wurde über eine Fritte filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 70°C getrocknet.

25

Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie mit dem Eluent Dichlormethan:Ethanol 3:1 + 2% Triethylamin. Das isolierte Produkt wurde bei 60°C mit 50%-iger Essigsäure ausgerührt. Der Feststoff wurde über eine Fritte abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

30

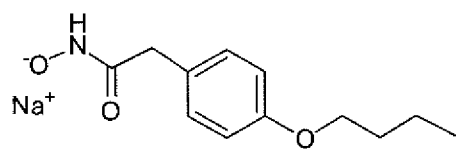
Es wurde 7,9g eines violetten Feststoffes erhalten, was einer Ausbeute von 42% entspricht.

Analytische Daten:

35

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, THF, 25°C): δ = 8,37-8,34 (m, 2H); 8,25-8,18 (m, 4H); 8,12-8,10 (d, 1H); 7,74-7,70 (m, 4H); 7,59-7,53 (m, 4H); 7,45-7,43 (m, 4H); 7,39-7,37 (m, 2H); 7,32-7,22 (m, 6H); 4,82 (s, 2H); 1,46 (s, 12H)

(H) Synthese von Verbindungen ID662:



ID662

ID662 wurde durch Umsetzung der korrespondierenden kommerziell erhältlichen Hydroxyamsäure [2-(4-Butoxyphenyl)-N-hydroxyacetamid] mit Natriumhydroxid hergestellt.

Bezugszeichenliste

110	photovoltaisches Element
112	Farbstoffsolarzelle
114	Substrat
116	erste Elektrode
118	Blockierschicht
120	n-halbleitendes Material
122	Farbstoff
124	Trägerelement
126	p-Halbleiter
128	Matrixmaterial
130	Silber in oxidierte Form
132	zweite Elektrode
134	Schichtaufbau
136	Verkapselung
138	Ferminiveau
140	HOMO
142	LUMO
144	Kennlinie Vergleichsprobe ohne Silber in oxidierte Form, t=0
146	Kennlinie Vergleichsprobe ohne Silber in oxidierte Form, t=2 Tage
148	Kennlinie Probe Beispiel 1, t=0
150	Kennlinie Probe Beispiel 1, t=2 Tage

Patentansprüche

1. Photovoltaisches Element (110) zur Umwandlung elektromagnetischer Strahlung in elektrische Energie, insbesondere Farbstoffsolarzelle (112), wobei das photovoltaische Element (110) mindestens eine erste Elektrode (116), mindestens ein n-halbleitendes Metalloxid (120), mindestens einen elektromagnetische Strahlung absorbierenden Farbstoff (122), mindestens einen festen organischen p-Halbleiter (126) und mindestens eine zweite Elektrode (132) aufweist, wobei der p-Halbleiter (126) Silber in oxidierter Form aufweist.

2. Photovoltaisches Element (110) nach Anspruch 1, wobei der p-Halbleiter herstellbar oder hergestellt ist durch Aufbringen mindestens eines p-leitenden organischen Materials (128) und von Silber in oxidierter Form auf mindestens ein Trägerelement, wobei das Silber bevorzugt in Form mindestens eines Silber(I)-Salzes $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ aufgebracht wird, wobei A^{m-} das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist, und m eine Ganzzahl im Bereich von 1 bis 3 ist, bevorzugt wobei m 1 ist.

3. Photovoltaisches Element (110) nach Anspruch 2, wobei Silber in Form mindestens eines Silber(I)-Salzes $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ aufgebracht wird, wobei $[A^{m-}]$ ein Anion einer organischen Säure ist, vorzugsweise wobei die organische Säure mindestens eine Fluorgruppe -F oder Cyanogruppe aufweist.

4. Photovoltaisches Element (110) nach Anspruch 3, wobei $[A^{m-}]$ eine Struktur der Formel (II) aufweist,



wobei R^a eine Fluorgruppe -F oder ein, mindestens mit einer Fluorgruppe oder einer Cyanogruppe substituierter, Alkylrest, Cycloalkylrest, Arylrest oder Heteroarylrest ist,

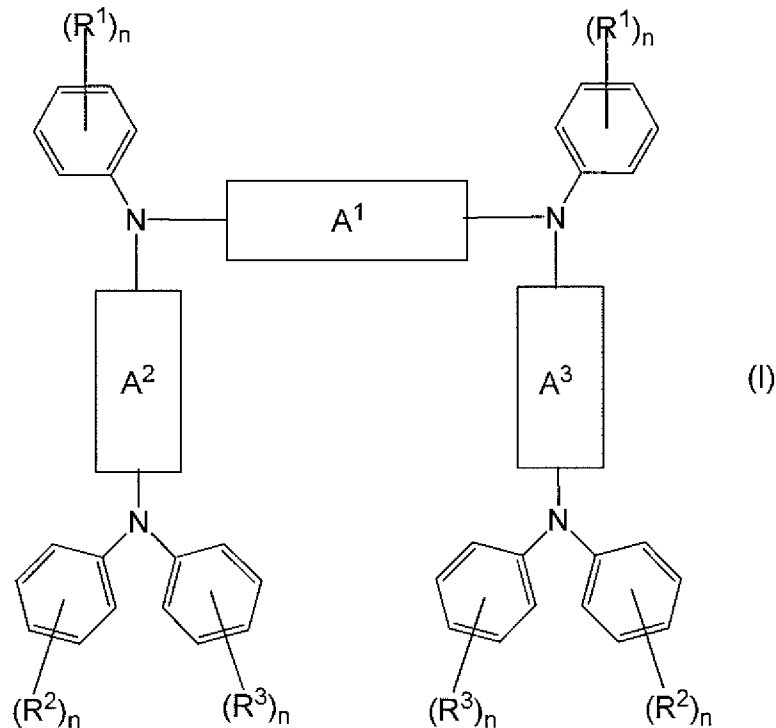
und wobei X -O- oder -N-R^b ist,

und wobei R^b eine Fluorgruppe -F oder eine Cyanogruppe umfasst,

und wobei R^b weiterhin eine Gruppe der Formel -S(O)₂- umfasst.

5. Photovoltaisches Element (110) nach Anspruch 4, wobei R^a ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -F, -CF₃, -CF₂-CF₃ und -CH₂-CN.

6. Photovoltaisches Element (110) nach Anspruch 4 oder 5, wobei $X = N^+R^b$ ist, und wobei R^b ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $-S(O)_2-F$, $-S(O)_2-CF_3$, $-S(O)_2-CF_2-CF_3$ und $-S(O)_2-CH_2-CN$.
- 5 7. Photovoltaisches Element (110) nach einem der Ansprüche 3 bis 5, wobei $[A^{m-}]$ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (TFSI), Bis(trifluoroethylsulfonyl)imid, Bis(fluorosulfonyl)imid und Trifluoromethylsulfonat ist, bevorzugt wobei $[A^{m-}]$ Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (TFSI) ist.
- 10 8. Photovoltaisches Element (110) nach Anspruch 3, wobei $[A^{m-}]$ eine Trifluoracetatgruppe ist.
9. Photovoltaisches Element (110) nach Anspruch 3, wobei $[A^{m-}]$ NO_3^- ist.
- 15 10. Photovoltaisches Element (110) nach einem der Ansprüche 3 bis 8, wobei der p-Halbleiter herstellbar oder hergestellt ist durch Aufbringen mindestens eines p-leitenden organischen Materials (128) und mindestens eines Silber(I)-Salzes $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ auf mindestens ein Trägerelement, wobei das Aufbringen durch Abscheiden aus einer flüssigen Phase, die das mindestens eine p-leitende organische Material und das mindestens eine Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^{m-}]$ umfasst, erfolgt.
- 20 11. Photovoltaisches Element (110) nach Anspruch 10, wobei die flüssige Phase weiterhin mindestens ein Lösungsmittel umfasst, insbesondere ein organisches Lösungsmittel, insbesondere ein Lösungsmittel ausgewählt aus: Cyclohexanon; Chlorbenzol; Benzofuran; Cyclopentanon.
- 25 12. Photovoltaisches Element (110) nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei zumindest Ag^+ und vorzugsweise auch die anionische Verbindung $[A^{m-}]$ in dem Matrixmaterial (128) im Wesentlichen gleichmäßig verteilt ist.
- 30 13. Photovoltaisches Element (110) nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, wobei das Matrixmaterial (128) mindestens einen niedermolekularen organischen p-Halbleiter (126) umfasst.
- 35 14. Photovoltaisches Element (110) nach einem der Ansprüche 2 bis 11, wobei das p-leitende organische Material (128) eine Spiroverbindung, insbesondere Spiro-MeOTAD, und/oder eine Verbindung mit der Strukturformel:



umfasst, wobei

- 5 A^1 , A^2 , A^3 , unabhängig voneinander, gegebenenfalls substituierte, Arylgruppen oder Heteroarylgruppen sind,

R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus den Substituenten $-R$, $-OR$, $-NR_2$, $-A^4-OR$ und $-A^4-NR_2$,

10

wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Aryl und Heteroryl,

und

15

wobei A^4 eine Arylgruppe oder Heteroarylgruppe ist, und

wobei n für jedes Auftreten in Formel I unabhängig ein Wert 0, 1, 2 oder 3 ist,

20

mit der Maßgabe, dass die Summe der einzelnen Werte n mindestens 2 beträgt und mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 und R^3 $-OR$ und/oder $-NR_2$ sind.

25

15. Photovoltaisches Element (110) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, weiterhin umfassend mindestens eine Verkapselung, wobei die Verkapselung eingerichtet ist, um das photovoltaische Element (110), insbesondere die Elektroden (116, 132) und/oder den p-Halbleiter (126), gegenüber einer Umgebungsatmosphäre abzuschirmen.

16. Photovoltaisches Element (110) nach Anspruch 10 oder 11, wobei die flüssige Phase das mindestens eine Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^m-]$ in einer Konzentration von 0,5 mM/ml bis 50 mM/ml aufweist, besonders bevorzugt in einer Konzentration von 1 mM/ml bis zu 20 mM/ml.
- 5
17. Verfahren zur Herstellung eines festen organischen p-Halbleiters (126) zum Einsatz in einem organischen Bauelement, insbesondere einem photovoltaischen Element (110) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mindestens ein p-leitendes organisches Matrixmaterial (128) und mindestens Silber in oxidierte Form, bevorzugt mindestens ein Silber(I)-Salz $[Ag^+]_m[A^m-]$, aus mindestens einer flüssigen Phase auf mindestens ein Trägerelement aufgebracht werden, wobei $[A^-]$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist, und wobei die Verbindung $[Ag^+]_m[A^m-]$ bevorzugt $AgNO_3$ oder Silber-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid ist.
- 10
18. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei die flüssige Phase weiterhin mindestens ein Lösungsmittel umfasst, insbesondere ein organisches Lösungsmittel, insbesondere ein Lösungsmittel ausgewählt aus: Cyclohexanon; Chlorbenzol; Benzofuran; Cyclopentanon.
- 15
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, wobei das Verfahren zumindest teilweise in einer sauerstoffarmen Atmosphäre durchgeführt wird.
- 20
20. Verfahren zur Herstellung eines photovoltaischen Elements (110), insbesondere nach einem der vorhergehenden, ein photovoltaisches Element (110) betreffenden Ansprüche, wobei bei dem Verfahren mindestens eine erste Elektrode (116), mindestens ein n-halbleitendes Metalloxid (120), mindestens ein elektromagnetische Strahlung absorbierender Farbstoff (122), mindestens ein fester organischer p-Halbleiter (126) und mindestens eine zweite Elektrode (132) bereitgestellt werden, wobei der p-Halbleiter (126) hergestellt wird nach einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche.
- 25
- 30

FIG.1

1/2

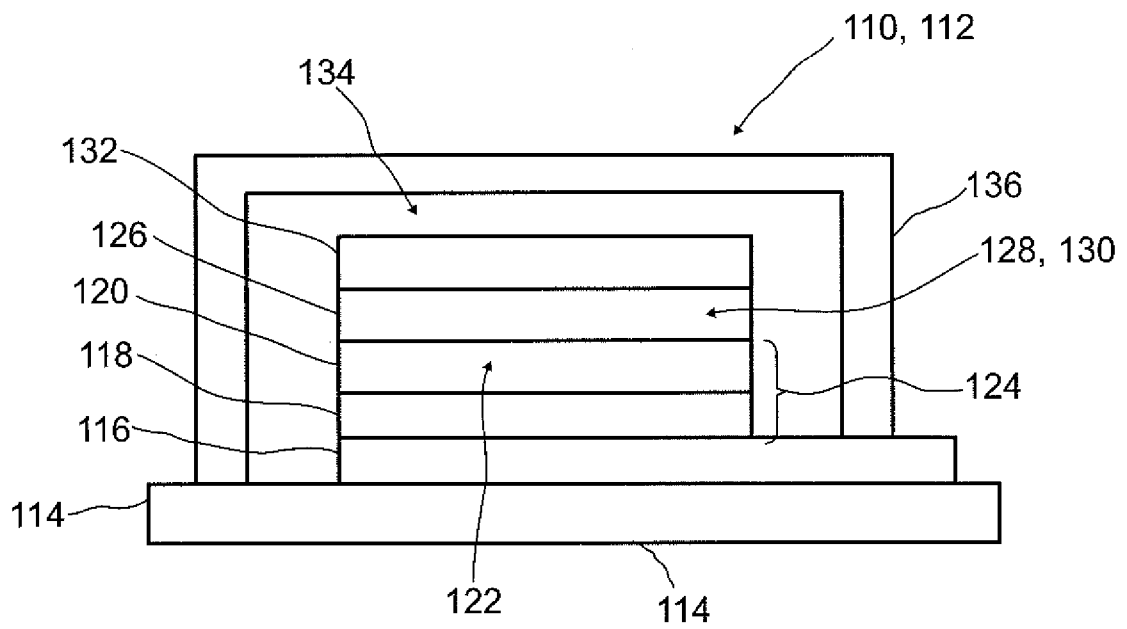


FIG.2

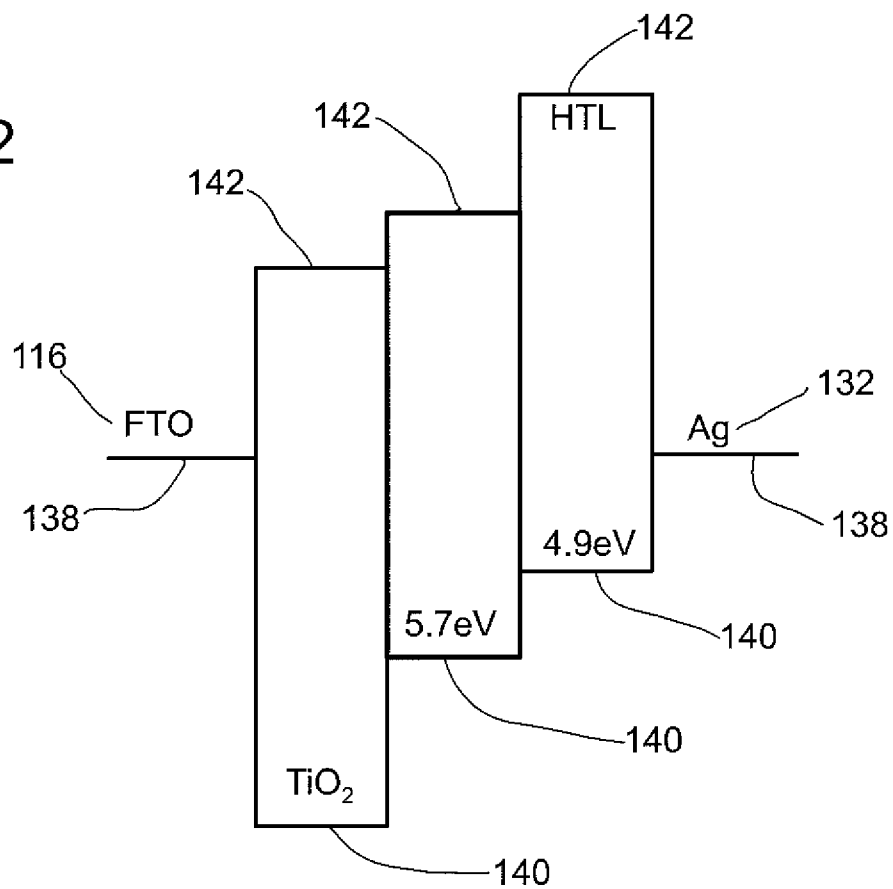


FIG.3

2/2

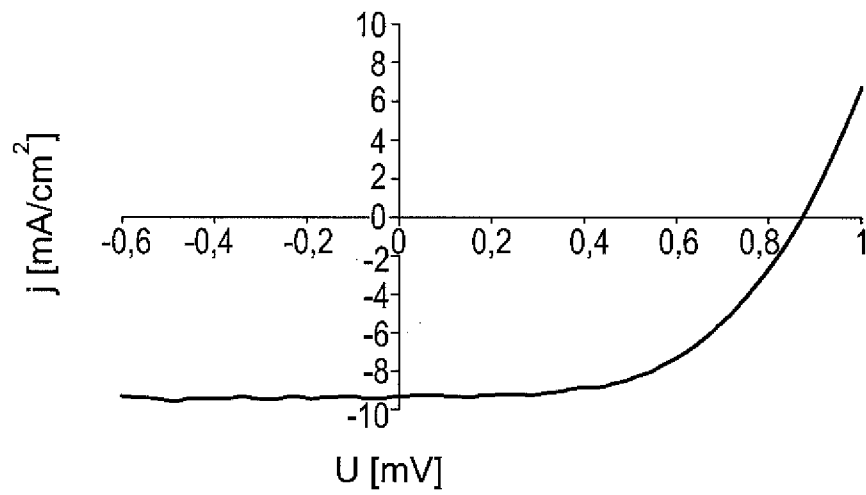
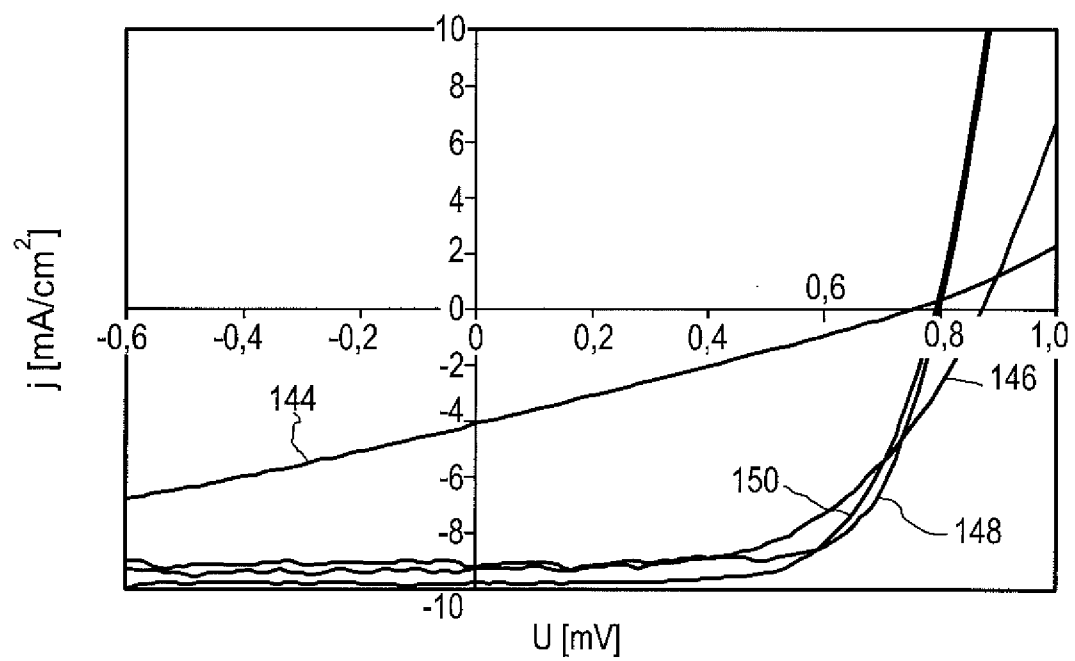


FIG.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2012/050315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:H01L51/- ; H01L31/-

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

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

CNPAT;WPI;EPODOC;CNKI: electrode, photovoltaic, DSSC, light, absorb+, silver +oxid+,AgNO3,silver,+fluoro+, silver salt+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US2010/0282309A1(PSCHIRER, Neil Gregory et al.) 11 Nov. 2010(11.11.2010) Description paragraphs 0162-0196, Fig 1)	1-2,9,12-20
Y	J. kruger, Interface engineering in solid-state dye-sensitized solar cells Lausanne, EPFL 2003 Pages 82-85, page 99	1-2,9,12-20
A	US7816016B1(HERRON, Norman et al.) 19 Oct. 2010(19.10.2010) The Whole document	1-20
A	CN101233627A ((MATW) MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD.) 30 Jul.2008(30.07.2008) The Whole document	1-20
A	CN101544845A((CASC-N) CAS CHUANGCHUN APPLIED CHEM. INST.) 30 Sep.2009(30.09.2009) The Whole document	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 May 2012(10.05.2012)	Date of mailing of the international search report 14 Jun. 2012 (14.06.2012)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer JIANG, Xianhui Telephone No. (86-10)62414092

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2012/050315

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US2010282309 A1	11.11.2010	WO2009013282A1	29.01.2009
		EP2174329A1	14.04.2010
		KR20100044865A	3.04.2010
		CN101802948A	11.08.2010
		JP2010534409A	04.11.2010
		EP2174329B1	09.02.2011
		DE502008002569G	24.03.2011
US7816016B1	19.10.2010	None	
CN101233627 A	30.07.2008	WO2007013496 A1	01.02.2007
		JP2007035893 A	08.02.2007
		EP1909341A	09.04.2008
		US2010147385A1	17.06.2010
CN101544845A	30.09.2009	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2012/050315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/46 (2006.01)i

C07C311/01(2006.01)i

H01L51/48 (2006.01)i

C01G5/00 (2006.01)n

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB2012/050315

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES H01L51/46 (2006.01)i H01L51/48 (2006.01)i C07C311/01(2006.01)i C01G5/00 (2006.01)n Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPC:H01L51/- ; H01L31/- Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) CNPAT;WPI;EPODOC;CNKI: electrode, photovoltaic, DSSC, light, absorb+, silver +oxid+,AgNO3,silver,+fluoro+, silver salt+		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US2010/0282309A1(PSCHIRER, Neil Gregory et al.) 11 Nov. 2010(11.11.2010) Beschreibung Absätze 0162-0196, Fig 1)	1-2,9,12-20
Y	J. kruger, Interface engineering in solid-state dye-sensitized solar cells Lausanne, EPFL 2003 Seite 82-85, Seite 99	1-2,9,12-20
A	US7816016B1(HERRON, Norman et al.) 19 Okt. 2010(19.10.2010) Das ganze Dokument	1-20
A	CN101233627A ((MATW) MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD.) 30 Jul.2008(30.07.2008) Das ganze Dokument	1-20
A	CN101544845A((CASC-N) CAS CHUANGCHUN APPLIED CHEM. INST.) 30 Sep.2009(30.09.2009) Das ganze Dokument	1-20
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: „A“ Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist „E“ frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist „L“ Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) „O“ Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht „P“ Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist „T“ Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrunde liegenden Prinzips oder der ihr zugrunde liegenden Theorie angegeben ist „X“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden „Y“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist „&“ Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des tatsächlichen Abschlusses der internationalen Recherche 10.05.2012		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 14.06.2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde ISA/CN Fax:		Bevollmächtigter Bediensteter JIANG, Xianhui Tel.: (86-10)62414092

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/IB2012/050315

US2010282309 A1	11.11.2010	WO2009013282A1	29.01.2009
		EP2174329A1	14.04.2010
		KR20100044865A	3.04.2010
		CN101802948A	11.08.2010
		JP2010534409A	04.11.2010
		EP2174329B1	09.02.2011
		DE502008002569G	24.03.2011
US7816016B1	19.10.2010	Keine	
CN101233627 A	30.07.2008	WO2007013496 A1	01.02.2007
		JP2007035893 A	08.02.2007
		EP1909341A	09.04.2008
		US2010147385A1	17.06.2010
CN101544845A	30.09.2009	Keine	