

(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. Dezember 2010 (09.12.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/139803 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/42 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/057889

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Juni 2010 (07.06.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 024 294.5 5. Juni 2009 (05.06.2009) DE
10 2009 051 142.3
29. Oktober 2009 (29.10.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HELIATEK GMBH** [DE/DE]; Treidlerstraße 3, 01139 Dresden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÄNNIG, Bert** [DE/DE]; Förstereistraße 4, 01099 Dresden (DE). **UHRICH, Christian** [DE/DE]; Pfotenhauerstraße 61, 01307 Dresden (DE). **WALZER, Karsten** [DE/DE]; Bischofsweg 28 Ghs, 01099 Dresden (DE). **PFEIFFER, Martin** [DE/DE]; Leipziger Straße 101, 01127 Dresden (DE). **WYNANDS, David** [DE/DE]; Haydnstraße 44, 01309 Dresden (DE).

(74) Anwalt: **LIPPERT, STACHOW & PARTNER**; Krenkelstraße 3, 01309 Dresden (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, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, 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, 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)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PHOTOACTIVE COMPONENT COMPRISING AN INVERTED LAYER SEQUENCE, AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF SAID COMPONENT

(54) Bezeichnung: PHOTOAKTIVES BAUELEMENT MIT INVERTIERTER SCHICHTFOLGE UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

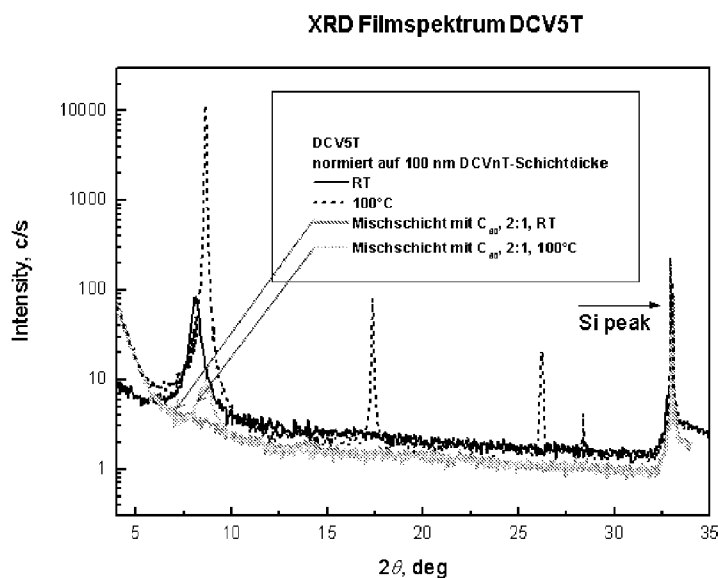


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a photoactive component comprising organic layers, in particular a solar cell comprising a photoactive i-layer system, which contains at least one mixed layer, wherein said mixed layer contains at least one donor material and one acceptor material, and thus forms a donor-acceptor system. The donor material and the acceptor material of the mixed layer are non-polymer materials. In a vacuum, the donor material has an evaporation temperature which is at least 150 °C lower than the evaporation temperature of the acceptor material and has an inverted layer sequence with an n-i-p, i-p, or n-i structure of an n-layer, i-layer, or p-layer system respectively, wherein the organic photoactive i-layer system is applied directly onto the cathode or onto an electron-conducting n-material system.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein photoaktives Bauelement mit organischen Schichten, insbesondere eine

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



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

Solarzelle mit einem photoaktiven i-Schichtsystem, welches mindestens eine Mischschicht enthält, wobei diese Mischschicht mindestens ein Donator-Material und ein Akzeptor-Material enthält und die Mischschicht damit ein Donator-Akzeptor-System bildet, es sich bei dem Donator-Material und dem Akzeptor-Material der Mischschicht um nicht-polymere Materialien handelt, das Donator-Material eine Verdampfungs-Temperatur im Vakuum hat, die um mindestens 150°C tiefer liegt als die Verdampfungs-Temperatur des Akzeptor-Materials und eine invertierte Schichtfolge aus einer n-i-p, i-p oder n-i Struktur aus jeweils einem n-, i- oder p-Schichtsystem aufweist, wobei das organische photoaktive i-Schichtsystem direkt auf der Kathode oder auf einem elektronenleitenden n-Materialsystem aufgebracht ist.

5 **Photoaktives Bauelement mit invertierter Schichtfolge und
Verfahren zu seiner Herstellung**

Die Erfindung betrifft ein photoaktives Bauelement mit organischen Schichten, insbesondere eine Solarzelle nach dem
10 Oberbegriff des Anspruch 1.

Seit der Demonstration der ersten organischen Solarzelle mit einem Wirkungsgrad im Prozentbereich durch Tang et al. 1986 [C.W. Tang et al. Appl. Phys. Lett. 48, 183 (1986)], werden organische Materialien intensiv für verschiedene
15 elektronische und optoelektronische Bauelemente untersucht. Organische Solarzellen bestehen aus einer Folge dünner Schichten (typischerweise 1nm bis 1µm) aus organischen Materialien, welche bevorzugt im Vakuum aufgedampft oder aus einer Lösung aufgeschleudert werden. Die elektrische
20 Kontaktierung kann durch Metallschichten, transparente leitfähige Oxide (TCOs) und/oder transparente leitfähige Polymere (PEDOT-PSS, PANI) erfolgen.

Eine Solarzelle wandelt Lichtenergie in elektrische Energie um. Der Begriff photoaktiv bezeichnet hierbei ebenfalls die
25 Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie. Im Gegensatz zu anorganischen Solarzellen werden bei organischen Solarzellen durch das Licht nicht direkt freie Ladungsträger erzeugt, sondern es bilden sich zunächst Exzitonen, also elektrisch neutrale Anregungszustände
30 (gebundene Elektron-Loch-Paare). Erst in einem zweiten Schritt werden diese Exzitonen in freie Ladungsträger getrennt, die dann zum elektrischen Stromfluß beitragen.

Der Vorteil solcher Bauelemente auf organischer Basis

gegenüber den konventionellen Bauelementen auf anorganischer Basis (Halbleiter wie Silizium, Galliumarsenid) sind die teilweise extrem hohen optischen Absorptionskoeffizienten (bis zu $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$), so dass sich die Möglichkeit bietet, mit
5 geringem Material- und Energieaufwand sehr dünne Solarzellen herzustellen. Weitere technologische Aspekte sind die niedrigen Kosten, die Möglichkeit, flexible großflächige Bauteile auf Plastikfolien herzustellen, und die nahezu unbegrenzten Variationsmöglichkeiten und die unbegrenzte
10 Verfügbarkeit der organischen Chemie.

Eine in der Literatur bereits vorgeschlagene Realisierungsmöglichkeit einer organischen Solarzelle besteht in einer pin -Diode [Martin Pfeiffer, „Controlled doping of organic vacuum deposited dye layers: basics and
15 applications“, PhD thesis TU-Dresden, 1999.] mit folgendem Schichtaufbau:

0. Träger, Substrat,
1. Grundkontakt, meist transparent,
2. p- Schicht(en),
- 20 3. i- Schicht(en),
4. n- Schicht(en),
5. Deckkontakt.

Hierbei bedeutet n bzw. p eine n- bzw. p-Dotierung, die zu einer Erhöhung der Dichte freier Elektronen bzw. Löcher im
25 thermischen Gleichgewichtszustand führt. Es ist allerdings auch möglich, dass die n-Schicht(en) bzw. p-Schicht(en) nominell undotiert sind und nur aufgrund der Materialeigenschaften (z.B. unterschiedliche Beweglichkeiten), aufgrund unbekannter Verunreinigungen
30 (z.B. verbliebene Reste aus der Synthese, Zerfalls- oder Reaktionsprodukte während der Schichtherstellung) oder

aufgrund von Einflüssen der Umgebung (z.B. angrenzende Schichten, Eindiffusion von Metallen oder anderen organischen Materialien, Gasdotierung aus der Umgebungsatmosphäre) bevorzugt n-leitende bzw. bevorzugt p-leitende Eigenschaften besitzen. In diesem Sinne sind derartigen Schichten primär als Transportschichten zu verstehen. Die Bezeichnung i-Schicht bezeichnet demgegenüber eine nominell undotierte Schicht (intrinsische Schicht). Eine oder mehrere i-Schichten können hierbei Schichten sowohl aus einem Material, als auch eine Mischung aus zwei Materialien (sogenannte interpenetrierende Netzwerke bzw. bulk-heterojunction; M. Hiramoto et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2006, 444, pp. 33-40) bestehen. Das durch den transparenten Grundkontakt einfallende Licht erzeugt in der i-Schicht bzw. in der n-/p-Schicht Exzitonen (gebundene Elektron-Loch-Paare). Diese Exzitonen können nur durch sehr hohe elektrische Felder oder an geeigneten Grenzflächen getrennt werden. In organischen Solarzellen stehen ausreichend hohe Felder nicht zur Verfügung, so dass alle Erfolg versprechenden Konzepte für organische Solarzellen auf der Exzitonentrennung an photoaktiven Grenzflächen beruhen. Die Exzitonen gelangen durch Diffusion an eine derartige aktive Grenzfläche, wo Elektronen und Löcher voneinander getrennt werden. Das Material, welches die Elektronen aufnimmt, wird dabei als Akzeptor, und das Material, welches das Loch aufnimmt, als Donator (oder Donor) bezeichnet. Die trennende Grenzfläche kann zwischen der p- (n-) Schicht und der i-Schicht bzw. zwischen zwei i-Schichten liegen. Im eingebauten elektrischen Feld der Solarzelle werden die Elektronen nun zum n-Gebiet und die Löcher zum p-Gebiet abtransportiert. Vorzugsweise handelt es sich bei den Transportschichten um transparente oder weitgehend transparente Materialien mit großer Bandlücke (wide-gap) wie sie z.B. in WO 2004083958 beschrieben sind. Als wide-gap Materialien werden hierbei Materialien bezeichnet, deren Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich

<450nm liegt, vorzugsweise bei <400nm.

Da durch das Licht immer erst Exzitonen erzeugt werden und noch keine freien Ladungsträger, spielt die rekombinationsarme Diffusion von Exzitonen an die aktive
5 Grenzfläche eine kritische Rolle bei organischen Solarzellen. Um einen Beitrag zum Photostrom zu leisten, muss daher in einer guten organischen Solarzelle die Exzitonendiffusionslänge die typische Eindringtiefe des
10 Lichts deutlich übersteigen, damit der überwiegende Teil des Lichts genutzt werden kann. Strukturell und bezüglich der chemischen Reinheit perfekte organische Kristalle oder Dünnschichten erfüllen durchaus dieses Kriterium. Für großflächige Anwendungen ist allerdings die Verwendung von monokristallinen organischen Materialien nicht möglich und
15 die Herstellung von Mehrfachsichten mit ausreichender struktureller Perfektion ist bis jetzt noch sehr schwierig.

Falls es sich bei der i-Schicht um eine Mischschicht handelt, so übernimmt die Aufgabe der Lichtabsorption entweder nur eine der Komponenten oder auch beide. Der
20 Vorteil von Mischschichten ist, dass die erzeugten Exzitonen nur einen sehr kurzen Weg zurücklegen müssen bis sie an eine Domänengrenze gelangen, wo sie getrennt werden. Der Abtransport der Elektronen bzw. Löcher erfolgt getrennt in den jeweiligen Materialien. Da in der Mischschicht die
25 Materialien überall miteinander im Kontakt sind, ist bei diesem Konzept entscheidend, dass die getrennten Ladungen eine lange Lebensdauer auf dem jeweiligen Material besitzen und von jedem Ort aus geschlossene Perkolationspfade für beide Ladungsträgersorten zum jeweiligen Kontakt hin
30 vorhanden sind.

Aus der US 5,093,698 ist die Dotierung organischer Materialien bekannt. Durch Beimischung einer akzeptorartigen bzw. donatorartigen Dotiersubstanz wird die Gleichgewichtsladungsträgerkonzentration in der Schicht

erhöht und die Leitfähigkeit gesteigert. Nach US 5,093,698 werden die dotierten Schichten als Injektionsschichten an der Grenzfläche zu den Kontaktmaterialien in elektrolumineszierenden Bauelementen verwendet. Ähnliche
5 Dotierungsansätze sind analog auch für Solarzellen zweckmäßig.

Aus der Literatur sind verschiedene Realisierungsmöglichkeiten für die photoaktive i-Schicht bekannt. So kann es sich hierbei um eine Doppelschicht (EP0000829) oder eine
10 Mischschicht (Hiramoto, Appl. Phys.Lett. 58,1062 (1991)) handeln. Bekannt ist auch eine Kombination aus Doppel- und Mischschichten (Hiramoto, Appl. Phys.Lett. 58,1062 (1991); US 6,559,375). Ebenfalls bekannt ist, dass das
Mischungsverhältnis in verschiedenen Bereichen der
15 Mischschicht unterschiedlich ist (US 20050110005) bzw. das Mischungsverhältnis einen Gradienten aufweist.

Weiterhin ist aus der Literatur bekannt, dass die photoaktiven Mischschichten teilweise kristallin vorliegen können (Hiramoto, MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS,
20 444, 33--40 (2006)). Der Grad der Kristallinität kann dabei durch die Wahl der Substrattemperatur während des Aufdampfens geändert werden. Eine erhöhte Substrattemperatur führt normalerweise zu mehr kristallinem Anteil bzw. größeren Kristalliten. Alternativ kann auch nach der
25 Schichtherstellung das Bauelement einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden (Peumans, Nature, 425, 158 (2003)). Dieser Prozess führt normalerweise ebenfalls zu einer erhöhten Kristallinität. Eine andere Möglichkeit die Struktur einer organischen Mischschicht zu beeinflussen, besteht darin, die
30 Methode der organischen Gasphasen-Abscheidung (organic vapor-phase deposition technique, OVPD) zu benutzen (Rusu, Thin Solid Films, 516, 7160-7166 (2008); Rusu, Renewable Energy, 33, 254-258 (2008); Yang, Nature Materials, 4, 37-41, (2005)). Hier wird das organische Material in einem

Gasstrom hineingedampft. Der Gasstrom führt dann die Moleküle zum Substrat. Durch Wahl verschiedener Parameter kann die Struktur der abgeschiedenen Schichten und Mischschichten beeinflusst werden.

5 Weiterhin sind aus der Literatur Solarzellen mit ip-Struktur bekannt (Drechsel, Org. Electron., 5, 175 (2004); J. Drechsel, Synthet. Metal., 127, 201-205 (2002)). Bei der photoaktiven Mischschicht handelt es sich hier um eine Mischschicht aus ZnPc und C60. Diese beiden Materialien
10 haben sehr ähnliche Verdampfungstemperaturen. Das unten beschriebene Problem tritt daher bei diesem System nicht auf, so dass der Inhalt dieses Patentess davon unberührt ist.

Weiterhin sind Tandem- bzw. Mehrfachsolarzellen aus der Literatur bekannt (Hiramoto, Chem. Lett., 1990, 327 (1990);
15 DE 102004014046).

Bei nicht-polymeren organischen Materialien, so genannten kleinen Molekülen, hängt die Verdampfungstemperatur im Vakuum eng mit den intermolekularen Wechselwirkungen zusammen. Sind diese Wechselwirkungen stark ausgeprägt,
20 führt dies zu einer erhöhten Verdampfungstemperatur.

Unter dem Begriff der Verdampfungstemperatur wird im Sinne der Erfindung diejenige Temperatur verstanden, die benötigt wird, um bei einer gegebenen Verdampfergeometrie (Referenz: Quelle mit einer kreisförmigen Öffnung (1cm Durchmesser) im
25 Abstand von 30cm von einem senkrecht darüber angebrachten Substrat) und einem Vakuum im Bereich 10^{-4} bis 10^{-10} mbar eine Aufdampftrate von 0.1nm/s an der Position des Substrates zu erreichen. Hierbei ist es unerheblich, ob es sich dabei um eine Verdampfung im engeren Sinn (Übergang aus der flüssigen
30 Phase in die Gasphase) oder eine Sublimation handelt.

Bei der Schichtbildung durch Aufdampfen entstehen daher bevorzugt solche Strukturen, bei denen die intermolekularen

Wechselwirkungen innerhalb der Schicht maximiert werden, so dass die Grenzflächen, die starke Wechselwirkungen eingehen können an der Schichtoberfläche vermieden werden.

Im Fall von Mischschichten führt das dazu, dass sich an der Oberfläche bevorzugt diejenige Komponente anlagert, die vergleichsweise schwache Wechselwirkungskräfte aufweist, d.h. diese Komponente "schwimmt" bei der Schichtbildung in gewissem Umfang auf. Materialien mit vergleichsweise schwacher Wechselwirkung zwischen den Molekülen zeichnen sich normalerweise durch einen niedrigen Schmelzpunkt (z.B. < 100°C) oder eine niedrige Glasübergangstemperatur (z.B. < 150°C) aus.

Handelt es sich bei der „schwächer wechselwirkenden Komponente“ um die Donatorkomponente der Mischschicht besteht eine Tendenz, dass – insbesondere bei Wachstum auf geheiztem Substrat oder bei nachträglichem Tempern – eine sehr dünne Schicht (d.h. zumindest eine Monolage) an der Oberfläche entsteht, die fast ausschließlich aus dem Donatormaterial besteht. Diese Entmischung bzw. dieses "Aufschwimmen" kann auch durch andere Prozesse wie z.B. eine Lösungsmittelbehandlung (während der Herstellung der Schicht oder nachträglich) oder durch die Methode der Abscheidung einer Schicht mittels organischen Gasphasen-Abscheidung (Organic Vapour Phase Deposition (OVPD)) entstehen bzw. unterstützt werden. Die "aufgeschwommene" Monolage der Donatorkomponente weist folglich schlechtere Elektronentransporteigenschaften auf und behindert den Abtransport von photogenerierten Elektronen bei einer pin-Struktur. Ein Abtransport von photogenerierten Löchern in diese Richtung ist dagegen problemlos möglich, da es sich bei der Donatorkomponente ja um ein bevorzugt löcher-transportierendes Material handelt.

Das oben beschriebene Problem tritt bevorzugt dann auf, wenn das Donator-Material eine Verdampfungs-Temperatur im Vakuum

hat, die um mindestens 150°C tiefer liegt als die Verdampfungs-Temperatur des Akzeptor-Materials. Durchaus möglich ist es aber auch, das bereits bei einem Verdampfungsunterschied von 100°C oder weniger, ein

5 "Aufschwimmen" stattfindet.

In der Literatur beschriebene organische Solarzellen aus Vakuumdeposition nicht-polymerer organischer Moleküle, sogenannte kleine Moleküle, sind bis auf wenige Ausnahmen (Drechsel, Org. Electron., 5, 175 (2004); J. Drechsel,
10 Synthet. Metal., 127, 201-205 (2002)) so aufgebaut, dass der sogenannte Grundkontakt, auf dem die organischen Schichten abgeschieden werden, die Anode bildet (falls die Struktur eine ausschließlich löcherleitende oder p-dotierte Schicht umfasst, grenzt diese an den Grundkontakt). Bei der Anode
15 handelt es sich in der Regel um ein transparentes leitfähiges Oxid (oft Indium-Zinn-Oxid, abgekürzt ITO; es kann sich aber auch um ZnO:Al handeln), es kann aber auch eine Metallschicht oder eine Schicht aus einem leitfähigen Polymer sein. Nach Abscheidung des organischen
20 Schichtsystems, welcher die photoaktive Mischschicht umfasst, wird eine - meist metallische - Kathode abgeschieden.

Dieser hier als nicht-invertiert bezeichnete Aufbau hat zur Folge, dass die in der photoaktiven Mischschicht gebildeten
25 Löcher zum Substrat (Anode) hin abgeführt werden müssen, während sich die photogenerierten Elektronen vom Substrat weg in Richtung auf die Kathode bewegen müssen. Dies ist aber, wie oben beschrieben, problematisch, wenn es zum „Aufschwimmen“ der Donatorkomponente bei der Abscheidung
30 oder Nachbehandlung der Mischschicht kommt.

Dieses Problem kommt umso mehr zum Tragen, je näher am thermischen Gleichgewicht das Wachstum der Mischschicht stattfindet. Der Vorteil einer verbesserten Ordnung im Volumen bei Wachstum näher am Gleichgewicht (nanokristalline

statt amorphe Struktur, vgl. M. Hiramoto et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2006, 444, pp. 33-40; M. Rusu et al., Thin Solid Film, 2008, 516, pp. 7160-7166) wird deshalb durch ein zunehmendes Problem an der Grenzfläche konterkariert.

- 5 Das Problem besteht also darin, bei einer Donator-Akzeptor-Kombination, bei der zumindest ein teilweises "Aufschwimmen" des Donatormaterials in der Mischschicht stattfindet, sowohl eine gute Ordnung in der Mischschicht zu erzielen und gleichzeitig keine Transportprobleme an der Grenzfläche der
10 Mischschicht zu bekommen.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein photoaktives Bauelement anzugeben, dass die vorbeschriebenen Nachteile überwindet und dabei eine erhöhte Effizienz des Bauelementes und möglichst eine verbesserte Lebensdauer
15 aufweist. Eine weitere Aufgabe der Erfindung liegt darin, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen photoaktiven Bauelements anzugeben.

Die Aufgabe wird durch ein photoaktives Bauelement gemäß dem Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den
20 Unteransprüchen angegeben.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabenstellung dadurch gelöst, indem man zu einer invertierten Schichtfolge übergeht, bei der die Abscheidung auf der Kathode (n-Seite unten, z.B. n-i-p Struktur) stattfindet und die photogenerierten
25 Elektronen die Mischschicht damit in Richtung auf das Substrat hin verlassen müssen und die photogenerierten Elektronen in Richtung der Gegenelektrode, was beides problemlos möglich ist.

Das hier postulierte Problem des „Aufschwimmens“ weniger
30 Monolagen ist spektroskopisch mit heutigen Mitteln kaum nachweisbar. Daher wurde das Problem bisher nicht erkannt und die hier vorgeschlagene Problemlösung bisher von der

Fachwelt nicht in Erwägung gezogen.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht als organische nip-Solarzelle bzw. organische nipnip-Tandemsolarzelle oder nip-Mehrfachsolarzelle, wie sie in der
5 WO 2004083958 dargestellt ist.

Für die oben beschriebene invertierte Struktur (n-i-p, i-p oder n-i Struktur) kann es sein, dass im Bauelement Kontaktprobleme an der auf dem Substrat befindlichen Elektrode und /oder der Gegenelektrode auftreten:

10 Normalerweise hat in der klassischen p-i-n Struktur die auf dem Substrat befindliche Elektrode einen Kontakt zur p-Schicht und die Gegenelektrode einen Kontakt zur n-Schicht. Diese Kontakte funktionieren sehr gut bzw. die Kontaktsysteme und Kontaktmaterialien sind inzwischen

15 optimiert worden, so dass hier keine Verluste auftreten. Als mögliche Lösung für die invertierte Struktur können die beiden neuen Kontaktsysteme Elektrode/n-Schicht und p-Schicht/Gegenelektrode nun neu optimiert werden (z.B. durch geeignete Wahl der Materialien bzw. geeignete

20 Herstellungsbedingungen). Eine andere Lösungsmöglichkeit besteht darin, an den Elektroden einen Konversionskontakt (pn oder np) einzubauen, so dass man wiederum die alten Kontaktsysteme Elektrode/p-Schicht und n-Schicht/Gegenelektrode erhält. Mögliche Strukturen sind

25 hierfür z.B. pnip, nipn oder pnipn.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Bauelementes besteht darin, dass zwischen der ersten elektronenleitenden Schicht (n-Schicht) und der auf dem Substrat befindlichen Elektrode noch eine p-dotierte Schicht

30 vorhanden ist, so dass es sich um eine pnip oder pni-Struktur handelt, wobei vorzugsweise die Dotierung so hoch gewählt ist, dass der direkte pn-Kontakt keine sperrende Wirkung hat, sondern es zu verlustarmer Rekombination, bevorzugt durch einen Tunnelprozess kommt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann in dem Bauelement zwischen der photoaktiven i-Schicht und der auf dem Substrat befindlichen Elektrode noch eine p-dotierte Schicht vorhanden sein, so dass es sich um eine pip oder pi-Struktur handelt, wobei die zusätzliche p-dotierte Schicht eine Fermi-niveaulage hat, die höchstens 0,4eV, bevorzugt aber weniger als 0,3eV unterhalb des Elektronentransportniveaus der i-Schicht liegt, so dass es zu verlustarmer Elektronenextraktion aus der i-Schicht in diese p-Schicht kommen kann.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Bauelementes besteht darin, dass noch ein n-Schichtsystem zwischen der p-dotierten Schicht und der Gegenelektrode vorhanden ist, so dass es sich um eine nipn oder ipn-Struktur handelt, wobei vorzugsweise die Dotierung so hoch gewählt ist, dass der direkte pn-Kontakt keine sperrende Wirkung hat, sondern es zu verlustarmer Rekombination, bevorzugt durch einen Tunnelprozess kommt.

In einer weiteren Ausführungsform kann in dem Bauelement noch ein n-Schichtsystem zwischen der intrinsischen, photoaktiven Schicht und der Gegenelektrode vorhanden sein, so dass es sich um eine nin- oder in-Struktur handelt, wobei die zusätzliche n-dotierte Schicht eine Fermi-niveaulage hat, die höchstens 0,4eV, bevorzugt aber weniger als 0,3eV oberhalb des Löchertransportniveaus der i-Schicht liegt, so dass es zu verlustarmer Löcherextraktion aus der i-Schicht in diese n-Schicht kommen kann.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Bauelementes besteht darin, dass das Bauelement ein n-Schichtsystem und/oder ein p-Schichtsystem enthält, so dass es sich um eine pnipn, pnin, pipn- oder p-i-n-Struktur handelt, die sich in allen Fällen dadurch auszeichnen, dass - unabhängig vom Leitungstyp - die substratseitig an die photoaktive i-Schicht angrenzende Schicht eine geringere

thermische Austrittsarbeit hat als die vom Substrat abgewandte an die i-Schicht grenzende Schicht, so dass photogenerierte Elektronen bevorzugt zum Substrat hin abtransportiert werden, wenn keine externe Spannung an das Bauelement angelegt wird.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden mehrere Konversionskontakte hintereinandergeschaltet, so dass es sich z.B. um eine npnipn, pnipnp, npnipnp, pnpnipnpn oder pnpnpnipnpnpn Struktur handelt.

10 In einer bevorzugten Weiterbildung der oben beschriebenen Strukturen sind diese als organische Tandemsolarzelle oder Mehrfachsolarzelle ausgeführt. So kann es sich bei dem Bauelement um eine Tandemzelle aus einer Kombination aus nip, ni, ip, pnip, pni, pip, nipn, nin, ipn, pnipn, pnin
15 oder pipn-Strukturen handeln, bei der mehrere unabhängige Kombinationen, die mindestens eine i-Schicht enthalten, übereinander gestapelt sind (Kreuzkombinationen).

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der oben beschriebenen Strukturen ist diese als eine pnipnipn-
20 Tandemzelle ausgeführt.

Besonders wichtig in derartigen Stapelzellen ist die Balance der erzeugten Ströme in den Einzelzellen, d.h. die Anzahl der absorbierten und in Ladungsträger umgewandelten Photonen. Sollte z.B. bei einer pinpin-Tandemzelle mit zwei
25 verschiedenen Absorbersystemen bei einer Mischschicht das oben beschriebene "Aufschwimm"-Problem auftreten, diese Mischschicht daher weniger Strom erzeugen bzw. über einen schlechteren Füllfaktor verfügen und dadurch die Tandemsolarzelle stark in ihren Eigenschaften vermindert
30 werden (die schwächere Teilzelle limitiert mit ihrem geringeren erzeugten Strom bzw. schlechteren Füllfaktor (FF) das ganze Bauelement, d.h. auch die andere Teilzelle kann ihr Potential nicht mehr ausschöpfen) so wird das Problem

erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass zu einer invertierten nipnip-Struktur oder zu einer anderen der oben beschriebenen Strukturen gewechselt wird.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden bei
5 einer Tandem- oder Mehrfachzelle eine gewisse Anzahl der i-Mischschichten auf geheiztem Substrat (bevorzugt zwischen 70°C und 140°C) hergestellt werden und die restlichen i-Mischschichten, während das Substrat eine geringere Temperatur (bevorzugt < 60°C) oder Raumtemperatur hat.

10 Hierbei ist es auch möglich, dass die Herstellung der i-Mischschichten abwechselnd auf geheiztem Substrat und bei niedrigeren Temperaturen bzw. Raumtemperatur erfolgt, indem das Substrat abwechselnd geheizt und wieder abgekühlt wird.

In einer weiteren Ausführungsform ist das organische
15 photoaktive Bauelement als eine organische Solarzelle ausgeführt, die mit einer Elektrode und einer Gegenelektrode und zwischen den Elektroden mindestens einem organischen photoaktiven i-Schichtsystem ausgeführt ist. Dieses photoaktive i-Schichtsystem enthält mindestens eine
20 Mischschicht aus einem Donator-Material und einem Akzeptor-Material, welche ein Donator-Akzeptor-System bilden. Das Donator- und Akzeptor-Material der Mischschicht enthält nicht-polymere Materialien, sogenannte kleine Moleküle. Weiterhin weist das Donator-Material eine Verdampfungs-
25 Temperatur im Vakuum auf, die um mindestens 150°C tiefer liegt als die Verdampfungs-Temperatur des Akzeptor-Materials. Die organische Solarzelle weist eine invertierte Schichtfolge auf. Diese kann als eine n-i-p, i-p oder n-i Struktur aus jeweils einem n-, i- oder p-Schichtsystem
30 ausgebildet sein, wobei das organische photoaktive i-Schichtsystem entweder direkt auf der Kathode oder auf einem elektronenleitenden n-Materialsystem aufgebracht ist.

In einer weiteren Ausführungsform liegt das Akzeptor-Material in der Mischschicht zumindest teilweise in

kristalliner Form vor.

In einer weiteren Ausführungsform liegt das Donator-Material in der Mischschicht zumindest teilweise in kristalliner Form vor.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform liegen sowohl das Akzeptor-Material als auch das Donator-Material in der Mischschicht zumindest teilweise in kristalliner Form vor.

In einer weiteren Ausführungsform verfügt das Akzeptor-Material über ein Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich
10 > 450nm.

In einer weiteren Ausführungsform verfügt das Donator-Material über ein Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich > 450nm.

In einer weiteren Ausführungsform enthält das photoaktive i-Schichtsystem zusätzlich zu der genannten Mischschicht noch
15 weitere photoaktive Einzel- oder Mischschichten.

In einer weiteren Ausführungsform besteht das n-Materialsystem aus einer oder mehreren Schichten.

In einer weiteren Ausführungsform besteht das p-Materialsystem aus einer oder mehreren Schichten.
20

In einer weiteren Ausführungsform enthält das n-Materialsystem eine oder mehrere dotierte wide-gap Schichten. Der Begriff wide-gap Schichten definiert dabei Schichten mit einem Absorptionsmaximum im
25 Wellenlängenbereich <450nm.

In einer weiteren Ausführungsform enthält das p-Materialsystem eine oder mehrere dotierte wide-gap Schichten.

In einer weiteren Ausführungsform sind Lichtfallen zur

Vergrößerung optische Weg des einfallenden Lichtes im aktiven System ausgebildet.

In einer weiteren Ausführungsform wird die Lichtfalle dadurch realisiert, dass eine dotierte wide-gap-Schicht eine
5 glatte Grenzfläche zur i-Schicht und eine periodisch mikrostrukturierte Grenzfläche zum Kontakt hat.

In einer weiteren Ausführungsform wird die Lichtfalle dadurch realisiert, dass das Bauelement auf einem periodisch mikrostrukturierten Substrat aufgebaut wird und die homogene
10 Funktion des Bauelements, also eine kurzschlussfreie Kontaktierung und homogene Verteilung des elektrischen Feldes über die gesamte Fläche, durch die Verwendung einer dotierten wide-gap-Schicht gewährleistet wird. Ultradünne Bauelemente weisen auf strukturierten Substraten eine
15 erhöhten Gefahr zur Bildung lokaler Kurzschlüsse auf, so dass durch eine solche offensichtliche Inhomogenität letztlich die Funktionalität des gesamten Bauelements gefährdet ist. Diese Kurzschlussgefahr wird durch die Verwendung der dotierten Transportschichten verringert.

20 In einer weiteren Ausführungsform enthält das Bauelement zwischen der ersten elektronenleitenden Schicht (n-Schicht) und der auf dem Substrat befindlichen Elektrode eine p-dotierte Schicht, so dass es sich um eine pnip oder pni-Struktur handelt.

25 In einer weiteren Ausführungsform enthält das Bauelement zwischen der photoaktiven i-Schicht und der auf dem Substrat befindlichen Elektrode eine p-dotierte Schicht, so dass es sich um eine pip oder pi-Struktur handelt, wobei die zusätzliche p-dotierte Schicht eine Fermi-niveaulage hat, die
30 höchstens 0,4eV, bevorzugt aber weniger als 0,3eV unterhalb des Elektronentransportniveaus der i-Schicht liegt.

In einer weiteren Ausführungsform enthält das Bauelement ein

n-Schichtsystem zwischen der p-dotierten Schicht und der Gegenelektrode, so dass es sich um eine nipn oder ipn-Struktur handelt.

5 In einer weiteren Ausführungsform enthält das Bauelement ein n-Schichtsystem zwischen der photoaktiven i-Schicht und der Gegenelektrode, so dass es sich um eine nin- oder in-Struktur handelt, wobei die zusätzliche n-dotierte Schicht eine Fermi-niveaulage hat, die höchstens 0,4eV, bevorzugt aber weniger als 0,3eV oberhalb des Löchertransportnivaus
10 der i-Schicht liegt.

In einer weiteren Ausführungsform enthält das Bauelement ein n-Schichtsystem und/oder ein p-Schichtsystem, so dass es sich um eine pnipn, pnin, pipn- oder p-i-n-Struktur handelt.

15 In einer weiteren Ausführungsform enthält das zusätzliche p-Materialsystem und/oder das zusätzliche n-Materialsystem eine oder mehrere dotierte wide-gap Schichten.

In einer weiteren Ausführungsform enthält das Bauelement noch weitere n-Schichtsysteme und/oder p-Schichtsysteme, so dass es sich z.B. um eine npnipn, pnipnp, npnipnp, pnpnipnpn
20 oder pnpnpnipnpnpn -Struktur handelt.

In einer weiteren Ausführungsform eines oder mehrere der weiteren p-Materialsysteme und/oder der weiteren n-Materialsysteme eine oder mehrere dotierte wide-gap Schichten enthält.

25 In einer weiteren Ausführungsform enthält das Bauelement noch weitere n-Schichtsysteme und/oder p-Schichtsysteme, so dass es sich z.B. um eine npnipn, pnipnp, npnipnp, pnpnipnpn oder pnpnpnipnpnpn -Struktur handelt.

30 In einer weiteren Ausführungsform enthält eines oder mehrere der weiteren p-Materialsysteme und/oder der weiteren n-Materialsysteme eine oder mehrere dotierte wide-gap

Schichten.

In einer weiteren Ausführungsform handelt es sich bei dem Bauelement um eine Tandem- oder Mehrfachstruktur.

In einer weiteren Ausführungsform handelt es sich bei dem
5 Bauelement um eine Tandemzelle aus einer Kombination aus nip, ni, ip, pnip, pni, pip, nipn, nin, ipn, pnipn, pnin oder pipn-Strukturen.

In einer weiteren Ausführungsform handelt es sich bei den verwendeten organischen Materialien um kleine Moleküle.
10 Unter dem Begriff kleine Moleküle werden im Sinne der Erfindung Monomere verstanden, die verdampft und damit auf dem Substrat abgeschieden werden können.

In einer weiteren Ausführungsform handelt es sich bei den organischen Materialien zumindest teilweise um Polymere,
15 wobei aber zumindest eine photoaktive i-Schicht aus kleinen Molekülen gebildet ist.

In einer weiteren Ausführungsform ist das Akzeptor-Material ein Material aus der Gruppe der Fullerene bzw. Fullerenderivate (bevorzugt C60 oder C70) oder ein PTCDI-
20 Derivat (Perylen-3,4,9,10-bis(dicarboximid)-Derivat).

In einer weiteren Ausführungsform ist das Donator-Material ein Oligomer, insbesondere ein Oligomer nach WO2006092134, ein Porphyrin-Derivat, ein Pentacen-Derivat oder ein Perylenderivat, wie DIP (Di-Indeno-Perylen), DBP (Di-benzo-
25 perylene).

In einer weiteren Ausführungsform enthält das p-Materialsystem ein TPD-Derivat (Triphenylamin-Dimer), eine Spiro-Verbindung, wie Spiropyrane, Spiroxazine, MeO-TPD (N,N,N',N'-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidin), Di-NPB
30 (N,N'-diphenyl-N,N'-bis(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl) 4,4'-diamine), MTDATA (4,4',4''-Tris-(N-3-

methyphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin), TNATA
(4,4',4''-Tris[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]-
triphenylamin), BPAPF (9,9-bis{4-[di-(p-
biphenyl)aminophenyl]}fluorene), NPAPF (9,9-Bis[4-(N,N'-bis-
5 naphthalen-2-yl-amino)phenyl]-9H-fluorene), Spiro-TAD
(2,2',7,7'-Tetrakis-(diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren),
PV-TPD (N,N-di 4-2,2-diphenyl-ethen-1-yl-phenyl-N,N-di 4-
methyphenylphenylbenzidine), 4P-TPD (4,4'-bis-(N,N-
diphenylamino)-tetraphenyl), oder ein in DE102004014046
10 beschriebenes p-Material.

In einer weiteren Ausführungsform enthält das n-
Materialsystem Fullerene, wie beispielsweise C60, C70; NTCDA
(1,4,5,8-Naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride), NTCDI
(Naphthalenetetracarboxylic diimide) oder PTCDI (Perylen-
15 3,4,9,10-bis(dicarboximid)).

In einer weiteren Ausführungsform enthält das p-
Materialsystem einen p-Dotanden, wobei dieser p-Dotand F4-
TCNQ, ein p-Dotand wie in DE10338406, DE10347856,
DE10357044, DE102004010954, DE102006053320, DE102006054524
20 und DE102008051737 beschrieben oder ein Übergangsmetalloxid
(VO, WO, MoO, etc.) ist.

In einer weiteren Ausführungsform enthält das n-
Materialsystem einen n-Dotanden, wobei dieser n-Dotand ein
TTF-Derivat (Tetrathiafulvalen-Derivat) oder DTT-Derivat
25 (dithienothiophen), ein n-Dotand wie in DE10338406,
DE10347856, DE10357044, DE102004010954, DE102006053320,
DE102006054524 und DE102008051737 beschrieben oder Cs, Li
oder Mg ist.

In einer weiteren Ausführungsform ist eine Elektrode
30 transparent mit einer Transmission > 80% und die andere
Elektrode reflektierend mit einer Reflektion > 50%
ausgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform ist das Bauelement semitransparent mit einer Transmission von 10-80% ausgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform bestehen die Elektroden
5 aus einem Metall (z.B. Al, Ag, Au oder eine Kombination aus diesen), einem leitfähigen Oxid, insbesondere ITO, ZnO:Al oder einem anderen TCO (Transparent Conductive Oxide), einem leitfähigen Polymer, insbesondere PEDOT/PSS Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate) oder PANI
10 (Polyanilin), oder aus einer Kombination aus diesen Materialien.

In einer weiteren Ausführungsform weisen die verwendeten organischen Materialien einen niedrigem Schmelzpunkt, bevorzugt $< 100^{\circ}\text{C}$, auf.

15 In einer weiteren Ausführungsform weisen die verwendeten organischen Materialien eine niedrige Glasübergangstemperatur, bevorzugt $< 150^{\circ}\text{C}$, auf.

In einer weiteren Ausführungsform weisen die verwendeten organischen Materialien mehrere Kristallphasen auf und
20 besitzen eine Phasenumwandlungstemperatur, welche ähnlich ($\pm 30^{\circ}\text{C}$) der Substrattemperatur bei der Abscheidung bzw. der Temperatur des nachträglichen Temperns ist. Unter Tempern wird die Erhitzung eines Festkörpers auf eine Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur verstanden. Dies
25 geschieht über eine längere Zeit hinweg (einige Minuten bis hin zu einigen Tagen), wobei Strukturdefekte ausgeglichen werden und die Kristallstruktur in der Nah- und Fernordnung verbessert wird. Somit wird der Prozess des Schmelzens und extrem langsamen Abkühlens zur Einstellung der
30 Kristallstruktur vermieden.

In einer weiteren Ausführungsform erfolgt die Abscheidung der Mischschicht mittels der Methode der organischen

Gasphasen-Abscheidung (Organic Vapour Phase Deposition (OVPD)).

In einer weiteren Ausführungsform erfolgt die Abscheidung der Mischschicht auf einem geheiztem Substrat, welches
5 vorzugsweise eine Temperatur $> 80^{\circ}\text{C}$ aufweist.

In einer weiteren Ausführungsform wird Mischschicht nach der Abscheidung getempert, wobei die Temper-Temperatur mindestens 20°C über der Substrat-Temperatur bei der Abscheidung liegt.

10 In einer weiteren Ausführungsform erfolgt eine Behandlung der Mischschicht mit Lösungsmitteldämpfen während oder nach der Herstellung.

In einer weiteren Ausführungsform werden bei einer Tandem- oder Mehrfachzelle eine gewisse Anzahl der i-Schichten auf
15 geheiztem Substrat (bevorzugt zwischen 70°C und 140°C) hergestellt und die restlichen i-Schichten hergestellt werden, während das Substrat eine geringere Temperatur (bevorzugt $< 60^{\circ}\text{C}$) oder Raumtemperatur besitzt.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von
20 Ausführungsbeispielen eingehender erläutert werden. Es zeigen in den dazugehörigen Figuren in

Fig. 1 eine Darstellung einer Röntgenbeugungsmessung (XRD) an DCV5T-Filmen (auf Si100),

Fig. 2 eine Strom-Spannungskennlinie für eine pin-Solarzelle
25 mit Mischschicht DCV5T:C60 bei 90°C Substrattemperatur und bei Raumtemperatur hergestellt,

Fig. 3 eine Strom-Spannungskennlinie für eine nip-Solarzelle mit Mischschicht DCV5T:C60 bei 90°C Substrattemperatur und bei Raumtemperatur hergestellt,

30 Fig. 4 eine Strom-Spannungskennlinie für eine mip-Solarzelle

mit Mischschicht DCV5T:C60 bei 90°C Substrattemperatur hergestellt,

Fig. 5 eine Strom-Spannungskennlinie für eine mip-Solarzelle mit mit verschiedenen Schichtdicken der Mischschichten

5 DCV5T:C60 hergestellt bei Raumtemperatur, in

Fig. 6 eine Strom-Spannungskennlinie für eine mip-Solarzelle mit verschiedenen Schichtdicken der Mischschichten DCV5T:C60 hergestellt bei 90°C Substrattemperatur hergestellt und in

Fig. 7 eine Strom-Spannungskennlinie für eine Pnipnipn-
10 Tandemzelle mit Mischschichten ZnPc:C60 und DCV5T:C60, wobei die Mischschichten bei 30°C bzw. 90°C Substrattemperatur hergestellt worden sind.

Ausführungsbeispiel a)

Nachweis Kristallinität der Mischschicht DCV5T:C60,
15 hergestellt bei 90°C Substrattemperatur:

Die Fig. 1 zeigt eine Röntgenbeugungsmessung (XRD) an DCV5T-Filmen (auf Si100). Die reine DCV5T-Schicht (α α' -Bis (2,2-dicyanovinyl)quin-quethiophene-Schicht) (gestrichelte und dunkle durchgezogene Linie) zeigt einen Peak bei 8,15° bzw.
20 8,65°. Der Peak ist bei der Probe, die auf ein geheiztes Substrat (100°C) aufgedampft worden ist, deutlich größer (gestrichelte Linie) im Vergleich zu der Probe, die bei Raumtemperatur (RT; dunkle durchgezogene Linie) abgeschieden worden ist. Die Ordnung bzw. Kristallinität ist daher bei
25 der 100°C Probe deutlich gestiegen. Bei den Mischschichten mit C60 ist der Grad der Kristallinität stark vermindert. Das Spektrum der Mischschicht bei RT (RT=Raumtemperatur) zeigt überhaupt keinen Peak. Durch Aufdampfen auf ein geheiztes Substrat bei 100°C lässt sich auch in der
30 Mischschicht wieder eine Kristallinität erhalten, wenn auch noch nicht so gut wie in den Einzelschichten, weshalb hier nur ein Peak ergibt. Zur besseren Unterscheidung sind die

Kurvenverläufe der beiden hergestellten Mischschichten mittels Pfeilen den jeweiligen Substrattemperaturen zugeordnet.

Ausführungsbeispiel b)

- 5 In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird in Fig. 2 eine pin-Solarzelle mit dem Aufbau ITO / p-HTL / HTL / DCV5T:C60 / ETL / n-ETL / Al verwendet. Die Mischschicht DCV5T:C60, wird einmal bei 90°C Substrattemperatur (gestrichelte Kennlinien, Hell- und Dunkelkennlinien) und einmal bei
- 10 Raumtemperatur (30°C; durchgezogene Kennlinien, Hell- und Dunkelkennlinien) hergestellt.

Die verwendeten Abkürzungen sind wie folgt definiert:

ETL: Elektronentransportschicht (electron transport layer)

HTL: Löchertransportschicht (hole transport layer)

- 15 n-ETL: n-dotierte Elektronentransportschicht (electron transport layer)

p-HTL: p-dotierte Löchertransportschicht (hole transport layer)

- Deutlich zu sehen ist, dass die Solarzelle, die bei 90°C
- 20 hergestellt worden ist, über einen schlechten Füllfaktor verfügt. Die Mischschicht DCV5T:C50 verfügt hier zwar über eine höhere Kristallinität, dies führt aber nicht zu einem besseren Bauelement, sondern sogar zu einem schlechteren. Die Ursache ist ein Transportproblem der Elektronen aus der
- 25 Mischschicht: Zwischen der Mischschicht DCV5T:C60 und der darüberliegenden C60 Schicht hat sich eine sehr dünne (vermutlich nur eine oder wenige Monolagen dicke Schicht) aus DCV5T gebildet, die den Abtransport der Elektronen behindert. Dieses Problem wird dadurch gelöst dass die pin-
- 30 Struktur herumgedreht wird und eine nip-Struktur verwendet wird.

Ausführungsbeispiel c)

In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird in Fig. 3 eine nip-Solarzelle mit dem Aufbau ITO / n-ETL / ETL / DCV5T:C60 / HTL / p-HTL / Au verwendet. Die Mischschicht DCV5T:C60 wird einmal bei 90°C Substrattemperatur (gestrichelte Kennlinien, Hell- und Dunkelkennlinien) und einmal bei Raumtemperatur (30°C; durchgezogene Kennlinien, Hell- und Dunkelkennlinien) hergestellt.

Die Solarzelle, die bei 90°C Substrattemperatur hergestellt worden ist, zeichnet sich sowohl durch einen höheren Kurzschlussstrom als auch einen größeren Füllfaktor aus. Die Ursache liegt in der gestiegenen Kristallinität der Mischschicht DCV5T:C60. Die sehr dünne DCV5T-Schicht, die sich wiederum auf der Mischschicht gebildet hat, stört in diesem Fall nicht, da sie sich jetzt auf der p-Seite des Bauelementes befindet. Im Gegenteil kann diese dünne DCV5T bei diesem nip-Aufbau hier sogar noch zum Photostrom beitragen und damit die Eigenschaften des Bauelementes weiter verbessern.

Ausführungsbeispiel d)

In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird in Fig. 4 eine mip-Solarzelle mit dem Aufbau ITO / ETL / DCV5T:C60 / HTL / p-HTL / Au verwendet. Die Mischschicht DCV5T:C60 wurde bei 90°C Substrattemperatur hergestellt (Hellkennlinie). Auch in einer mip-Struktur lässt sich ein gutes Bauelement mit einem guten Füllfaktor realisieren.

Ausführungsbeispiel e)

In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird in Fig. 5 eine mip-Solarzelle mit dem Aufbau ITO/ C60/ DCV5T:C60/ p-BPAPF/ p-ZnPc(p-Zinkphthalocyanin)/ Au mit unterschiedlichen Schichtdicken der Mischschicht verwendet. Die Mischschichten DCV5T:C60 wurden bei Raumtemperatur (30°C) hergestellt. Die

Schichtdicken der Mischschichten betragen 10nm (durchgezogene Kennlinien, Hell- und Dunkelkennlinien) und 20nm (gestrichelte Kennlinien, Hell- und Dunkelkennlinien).

Das Bauelement mit der dickeren Mischschicht ist nicht besser als mit der dünneren Mischschicht, obwohl das erstere mehr Licht absorbiert. Die Ursache ist die schlechte Kristallinität der Mischschicht hergestellt bei Raumtemperatur und die dadurch bedingten Probleme beim Abtransport der Ladungsträger.

10 Ausführungsbeispiel f)

In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird in Fig. 6 eine mip-Solarzelle mit dem Aufbau ITO / ETL / DCV5T:C60 / HTL / p-HTL / Au mit unterschiedlichen Schichtdicken der Mischschicht verwendet. Die Mischschichten DCV5T:C60 wurden bei 90°C Substrattemperatur hergestellt. Die Schichtdicken der Mischschichten betragen 10nm (durchgezogene Kennlinien, Hell- und Dunkelkennlinien) und 20nm (gestrichelte Kennlinien, Hell- und Dunkelkennlinien).

In diesem Fall ist das Bauelement mit der dickeren Mischschicht deutlich das bessere Bauelement: Der Kurzschlussstrom ist deutlich größer und der Füllfaktor ist nur wenig geringer geworden, so dass das Bauelement mit der dickeren Mischschicht einen größeren Wirkungsgrad hat.

Ausführungsbeispiel g)

In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird in Fig. 7 eine pnipn-Tandemzelle mit Mischschichten ZnPc:C60 und DCV5T:C60 verwendet, wobei die Mischschichten bei 30°C bzw. 90°C Substrattemperatur aufgebracht worden sind. Die Struktur der Tandemzelle ist ITO/ p-HTL/ n-ETL/ ETL/ ZnPc:C60/ p-HTL/ n-ETL/ ETL/ DCV5T:C60/ HTL/ p-HTL/ n-ET/ Al.

Bei der einen Solarzelle (durchgezogene Kennlinie) wurde die ZnPc:C60 Mischschicht bei 30°C und auch die DCV5T:C60 bei 30°C Substrattemperatur hergestellt. Bei der zweiten Solarzelle (gestrichelte Kennlinie) wurde dagegen die

5 ZnPc:C60 Mischschicht bei 30°C und die DCV5T:C60 bei 90°C Substrattemperatur hergestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die zweite Solarzelle über einen wesentlichen besseren Füllfaktor verfügt und damit das Bauelement einen deutlich besseren Wirkungsgrad hat.

**Photoaktives Bauelement mit invertierter Schichtfolge und
Verfahren zu seiner Herstellung**

Patentansprüche

5

1. Ein organisches photoaktives Bauelement mit einer Elektrode und einer Gegenelektrode und zwischen den Elektroden mindestens ein organisches photoaktives i-Schichtsystem, **dadurch gekennzeichnet**, dass

10

(i) das photoaktive i-Schichtsystem mindestens eine Mischschicht enthält,

(ii) diese Mischschicht mindestens ein Donator-Material und ein Akzeptor-Material enthält und die Mischschicht damit ein Donator-Akzeptor-System bildet,

15

(iii) es sich bei dem Donator-Material und dem Akzeptor-Material der Mischschicht um nicht-polymere Materialien handelt,

20

(iv) das Donator-Material eine Verdampfungs-Temperatur im Vakuum hat, die um mindestens 150°C tiefer liegt als die Verdampfungs-Temperatur des Akzeptor-Materials und

25

(v) eine invertierte Schichtfolge aus einer n-i-p, i-p oder n-i Struktur aus jeweils einem n-, i- oder p-Schichtsystem aufweist, wobei das organische photoaktive i-Schichtsystem direkt auf der Kathode oder auf einem elektronenleitenden n-Materialsystem aufgebracht ist.

30

2. Photoaktives Bauelement nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Bauelement ein p- und/oder n-Materialsystem aufweist, welches aus einer oder mehreren Schichten besteht.

3. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 1 oder

2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das p- und/oder n-Materialsystem eine oder mehrere dotierte wide-gap Schichten enthält, welche ein Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich <450nm aufweisen.

5 4. Photoaktives Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass Lichtfallen zur Vergrößerung des optischen Weges des einfallenden Lichtes im aktiven System ausgebildet sind.

10 5. Photoaktives Bauelement nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lichtfalle dadurch realisiert wird, dass eine dotierte wide-gap-Schicht eine glatte Grenzfläche zur i-Schicht und eine periodisch mikrostrukturierte Grenzfläche zum Kontakt hat.

15 6. Photoaktives Bauelement nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lichtfalle dadurch realisiert wird, dass das Bauelement auf einem periodisch mikrostrukturierten Substrat aufgebaut wird und die homogene Funktion des Bauelements, also eine kurzschlussfreie Kontaktierung und homogene Verteilung des elektrischen Feldes über die gesamte
20 Fläche, durch die Verwendung einer dotierten wide-gap-Schicht gewährleistet wird.

7. Photoaktives Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Bauelement zwischen der ersten elektronenleitenden Schicht (n-Schicht)
25 und der auf dem Substrat befindlichen Elektrode eine p-dotierte Schicht enthält, so dass es sich um eine pnip oder pni-Struktur handelt.

8. Photoaktives Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Bauelement
30 zwischen der photoaktiven i-Schicht und der auf dem Substrat befindlichen Elektrode eine p-dotierte Schicht enthält, so dass es sich um eine pip oder pi-Struktur handelt, wobei die

zusätzliche p-dotierte Schicht eine Fermi-niveaulage hat, die höchstens 0,4eV, bevorzugt aber weniger als 0,3eV unterhalb des Elektronentransportniveaus der i-Schicht liegt.

9. Photoaktives Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Bauelement ein n-Schichtsystem zwischen der p-dotierten Schicht und der Gegenelektrode enthält, so dass es sich um eine nipn oder ipn-Struktur handelt.

10. Photoaktives Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Bauelement ein n-Schichtsystem zwischen der photoaktiven i-Schicht und der Gegenelektrode enthält, so dass es sich um eine nin- oder in-Struktur handelt, wobei die zusätzliche n-dotierte Schicht eine Fermi-niveaulage hat, die höchstens 0,4eV, bevorzugt aber weniger als 0,3eV oberhalb des Löchertransportniveaus der i-Schicht liegt.

11. Photoaktives Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Bauelement ein n-Schichtsystem und/oder ein p-Schichtsystem enthält, so dass es sich um eine pnipn, pnin, pipn- oder p-i-n-Struktur handelt.

12. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das zusätzliche p-Materialsystem und/oder das zusätzliche n-Materialsystem eine oder mehrere dotierte wide-gap Schichten enthält.

13. Photoaktives Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Bauelement noch weitere n-Schichtsysteme und/oder p-Schichtsysteme enthält, so dass es sich z.B. um eine npnipn, pnipnp, npnipnp, pnpnipnpn oder pnpnpnipnpnpn -Struktur handelt.

14. Photoaktives Bauelement nach Anspruch 13, **dadurch**

gekennzeichnet, dass eines oder mehrere der weiteren p-Materialsysteme und/oder der weiteren n-Materialsysteme eine oder mehrere dotierte wide-gap Schichten enthält.

15. Photoaktives Bauelement nach einem der vorhergehenden
- 5 Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem Bauelement um eine Tandem- oder Mehrfachzelle aus einer Kombination aus nip, ni, ip, pnip, pni, pip, nipn, nin, ipn, pnipn, pnin oder pipn-Strukturen handelt.

XRD Filmspektrum DCV5T

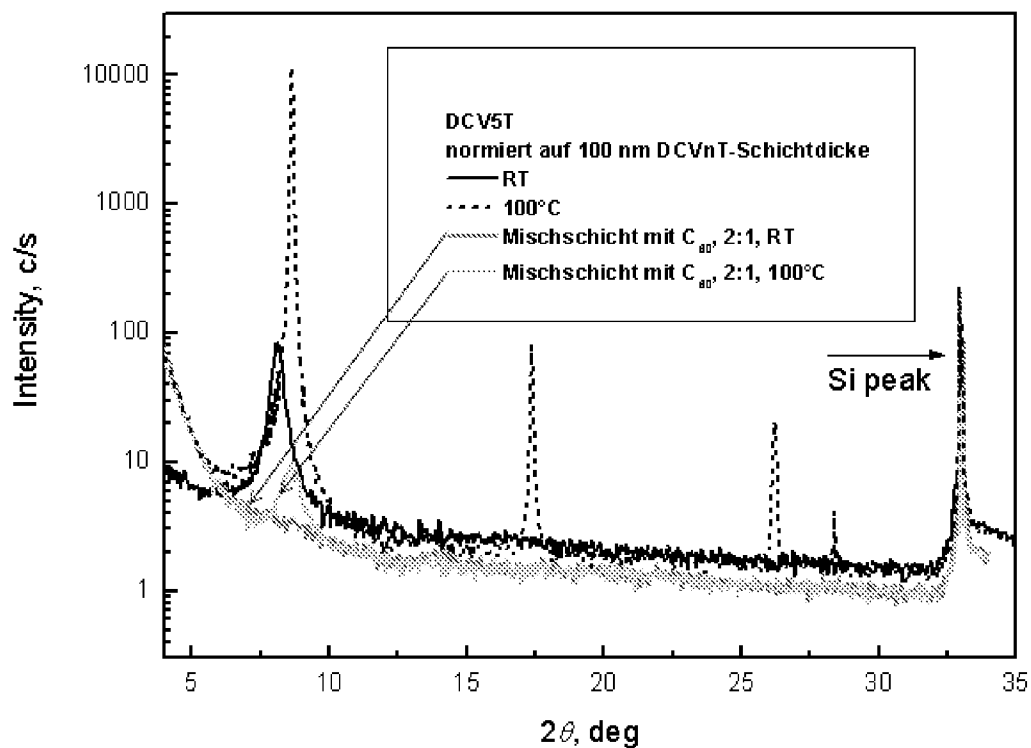


Fig. 1

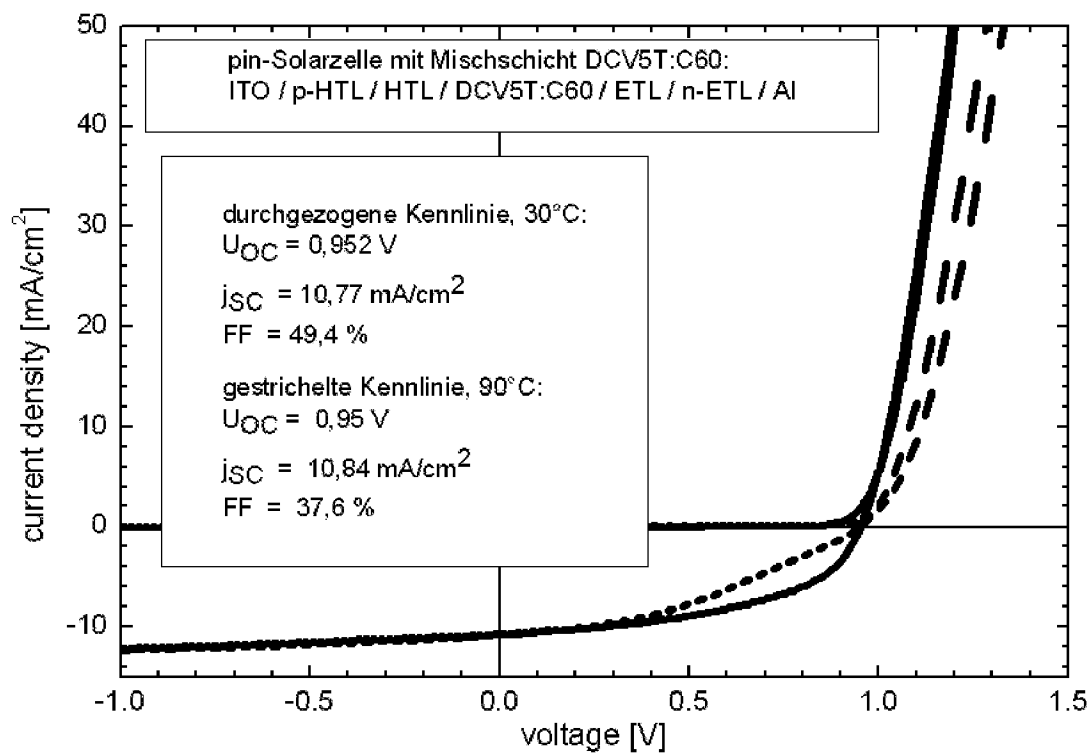
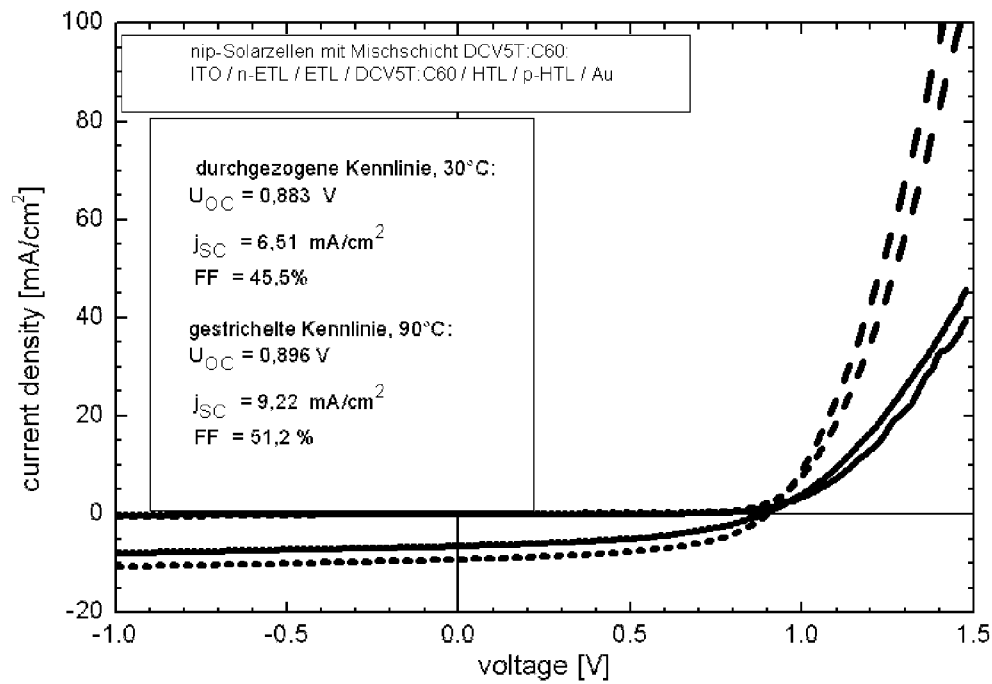
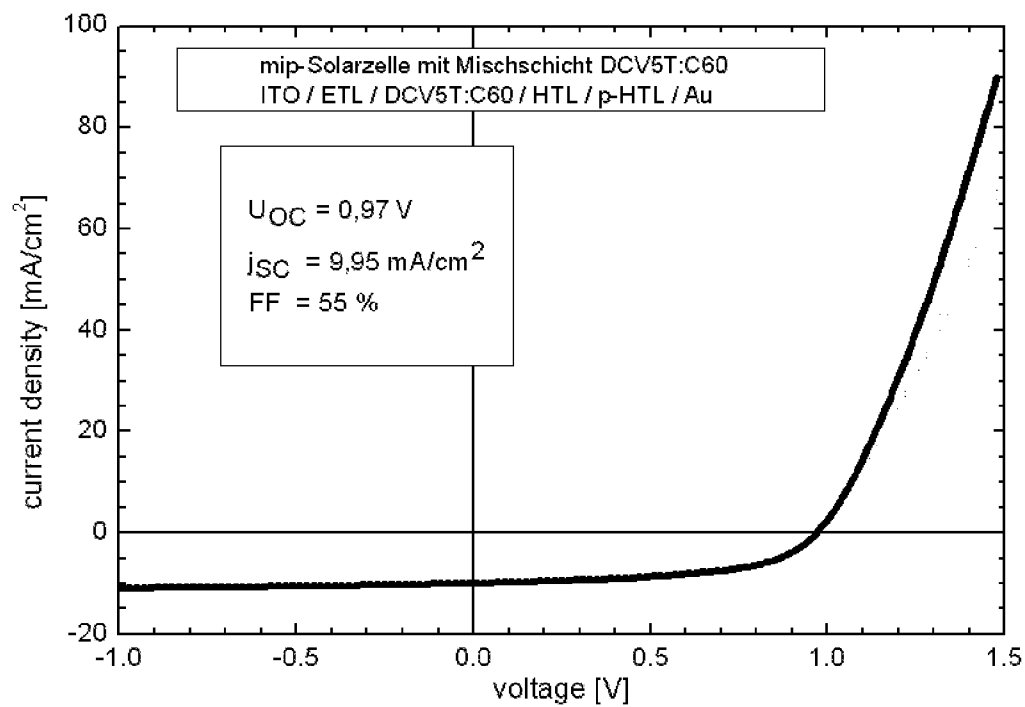
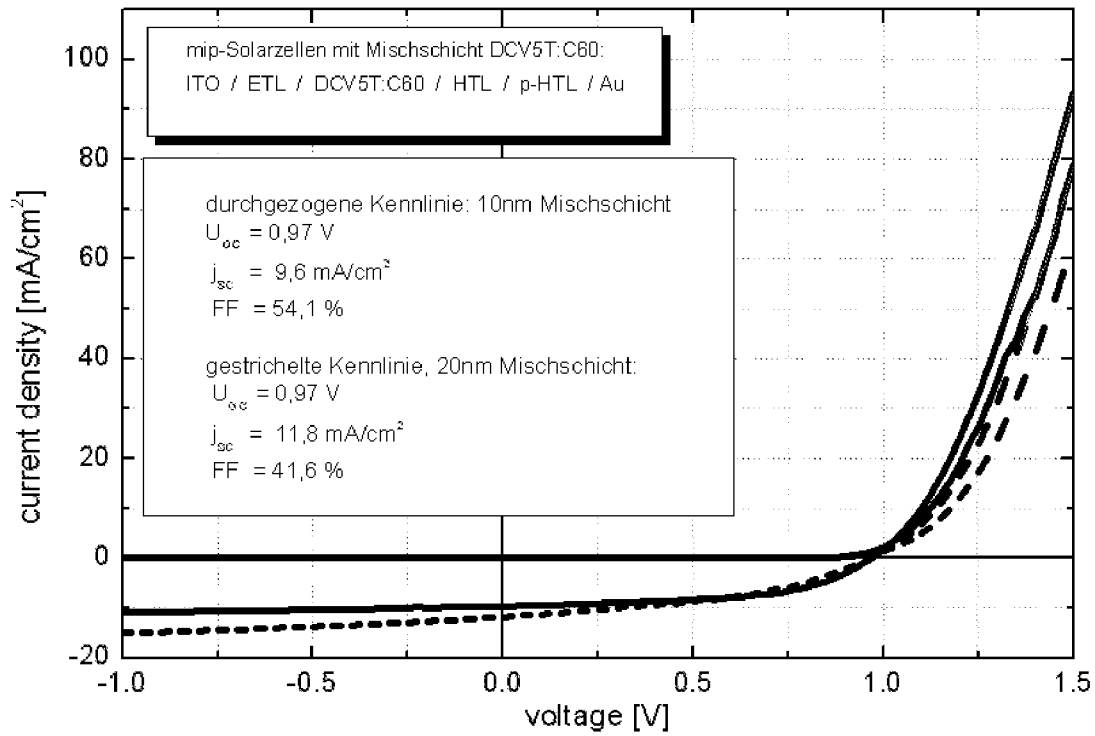
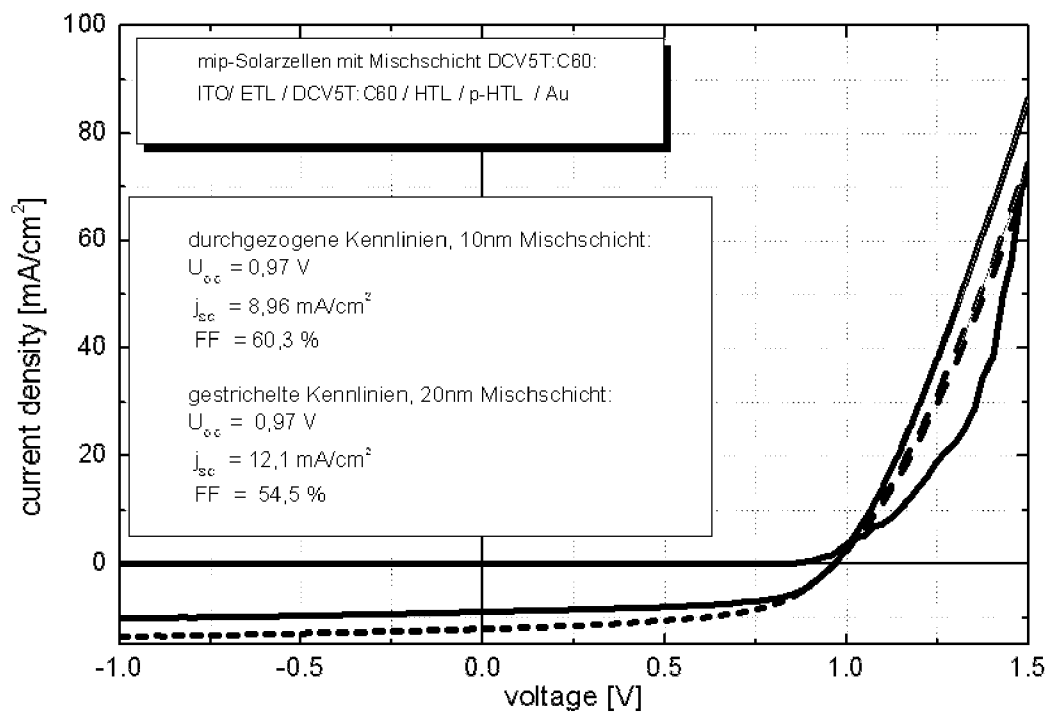
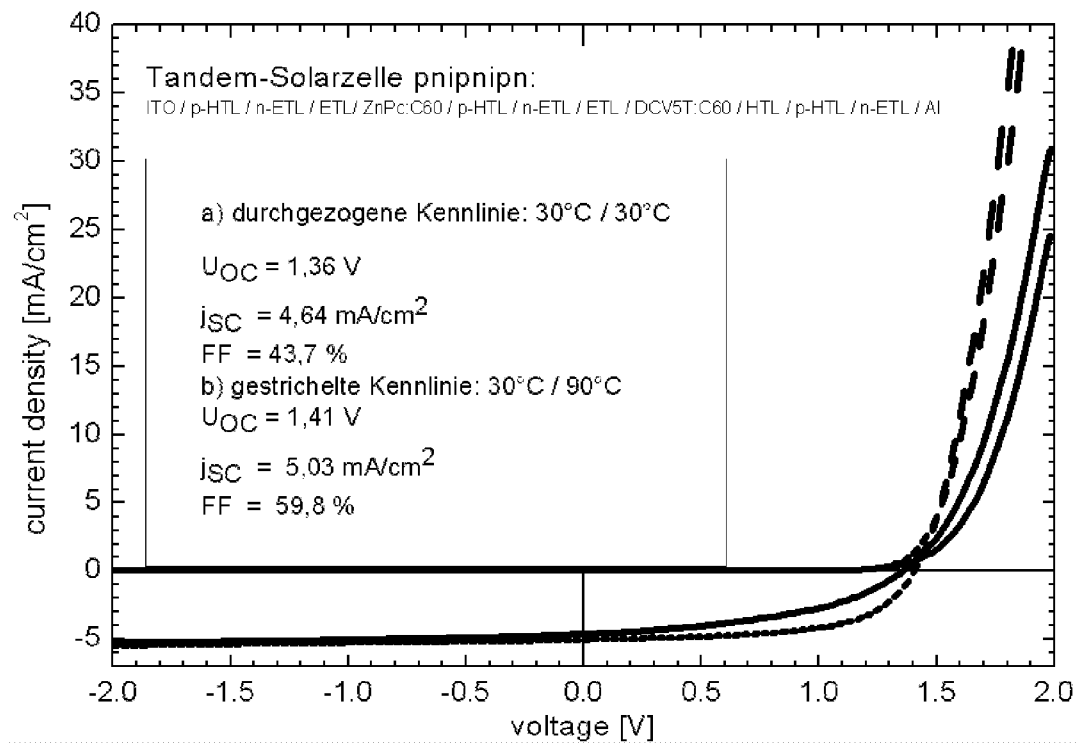


Fig. 2

**Fig. 3****Fig. 4**

**Fig. 5****Fig. 6**

**Fig. 7**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/057889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L51/42

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>SAKAI J ET AL: "Efficient oligothiophene:fullerene bulk heterojunction organic photovoltaic cells" ORGANIC ELECTRONICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL LNKD- DOI:10.1016/J.ORGEL.2008.03.008, vol. 9, no. 5, 1 October 2008 (2008-10-01), pages 582-590, XP023903476 ISSN: 1566-1199 [retrieved on 2008-03-28] the whole document</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1,3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 September 2010

Date of mailing of the international search report

28/10/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Königstein, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/057889

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DRECHSEL J ET AL: "Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers" APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US LNKD- DOI:10.1063/1.1935771, vol. 86, no. 24, 7 June 2005 (2005-06-07), pages 244102-244102, XP012065900 ISSN: 0003-6951 the whole document	1,2,11, 15
X	DE 10 2005 010978 A1 (UNIV DRESDEN TECH [DE]) 7 September 2006 (2006-09-07) the whole document	1,2
X	LINCKER F ET AL: "Fluorenone-based molecules for bulk-heterojunction solar cells: synthesis, characterization, and photovoltaic properties" ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE LNKD- DOI:10.1002/ADFM.200800366, vol. 18, no. 21, 1 November 2008 (2008-11-01), pages 3444-3453, XP001517163 ISSN: 1616-301X the whole document	1
X,P	WYNANDS D ET AL: "Organic thin film photovoltaic cells based on planar and mixed heterojunctions between fullerene and a low bandgap oligothiophene" J. APPL. PHYS., vol. 106, 11 September 2010 (2010-09-11), XP002602392 the whole document	1-15
A	RIEDE M K ET AL: "Recent progress in organic solar cells based on small molecules" PROC. OF SPIE., vol. 7002, 1 January 2008 (2008-01-01), XP002602391 the whole document	1
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/057889

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>STOLZ ROMAN L ET AL: "TRAPPING LIGHT IN POLYMER PHOTODIODES WITH SOFT EMBOSSED GRATINGS"</p> <p>ADVANCED MATERIALS, WILEY VCH VERLAG, DE LNKD-</p> <p>DOI:10.1002/(SICI)1521-4095(200002)12:3&LT,189::AID-ADMA189&GT,3.0.CO,2-,</p> <p>vol. 12, no. 3,</p> <p>3 February 2000 (2000-02-03), pages 189-195, XP000923550</p> <p>ISSN: 0935-9648</p> <p>the whole document</p> <p>-----</p>	1,4,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/057889

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005010978 A1	07-09-2006	AU 2006220122 A1	08-09-2006
		CN 101208815 A	25-06-2008
		WO 2006092134 A1	08-09-2006
		EP 1861886 A1	05-12-2007
		JP 2008532301 T	14-08-2008
		US 2009217980 A1	03-09-2009
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/057889

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01L51/42

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

H01L

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

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

EPO-Internal, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SAKAI J ET AL: "Efficient oligothiophene:fullerene bulk heterojunction organic photovoltaic cells" ORGANIC ELECTRONICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL LNKD- DOI:10.1016/J.ORGEL.2008.03.008, Bd. 9, Nr. 5, 1. Oktober 2008 (2008-10-01), Seiten 582-590, XP023903476 ISSN: 1566-1199 [gefunden am 2008-03-28] das ganze Dokument ----- -/--	1,3

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. September 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/10/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Königstein, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/057889

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DRECHSEL J ET AL: "Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers" APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US LNKD- DOI:10.1063/1.1935771, Bd. 86, Nr. 24, 7. Juni 2005 (2005-06-07), Seiten 244102-244102, XP012065900 ISSN: 0003-6951 das ganze Dokument	1,2,11, 15
X	DE 10 2005 010978 A1 (UNIV DRESDEN TECH [DE]) 7. September 2006 (2006-09-07) das ganze Dokument	1,2
X	LINCKER F ET AL: "Fluorenone-based molecules for bulk-heterojunction solar cells: synthesis, characterization, and photovoltaic properties" ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE LNKD- DOI:10.1002/ADFM.200800366, Bd. 18, Nr. 21, 1. November 2008 (2008-11-01), Seiten 3444-3453, XP001517163 ISSN: 1616-301X das ganze Dokument	1
X,P	WYNANDS D ET AL: "Organic thin film photovoltaic cells based on planar and mixed heterojunctions between fullerene and a low bandgap oligothiophene" J. APPL. PHYS., Bd. 106, 11. September 2010 (2010-09-11), XP002602392 das ganze Dokument	1-15
A	RIEDE M K ET AL: "Recent progress in organic solar cells based on small molecules" PROC. OF SPIE., Bd. 7002, 1. Januar 2008 (2008-01-01), XP002602391 das ganze Dokument	1

-/--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/057889

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>STOLZ ROMAN L ET AL: "TRAPPING LIGHT IN POLYMER PHOTODIODES WITH SOFT EMBOSSED GRATINGS"</p> <p>ADVANCED MATERIALS, WILEY VCH VERLAG, DE LNKD-</p> <p>DOI:10.1002/(SICI)1521-4095(200002)12:3&LT,189::AID-ADMA189&GT,3.0.CO;2-,</p> <p>Bd. 12, Nr. 3,</p> <p>3. Februar 2000 (2000-02-03), Seiten 189-195, XP000923550</p> <p>ISSN: 0935-9648</p> <p>das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1,4,5

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2010/057889

DE 102005010978 A1	07-09-2006	AU	2006220122 A1	08-09-2006
		CN	101208815 A	25-06-2008
		WO	2006092134 A1	08-09-2006
		EP	1861886 A1	05-12-2007
		JP	2008532301 T	14-08-2008
		US	2009217980 A1	03-09-2009