



(10) **DE 10 2012 202 216 A1** 2012.08.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 202 216.3**

(22) Anmeldetag: **14.02.2012**

(43) Offenlegungstag: **16.08.2012**

(51) Int Cl.: **H01L 51/46 (2012.01)**

H01L 51/48 (2012.01)

(30) Unionspriorität:

13/027,306 15.02.2011 US

(71) Anmelder:

Xerox Corp., Norwalk, Conn., US

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80802, München, DE**

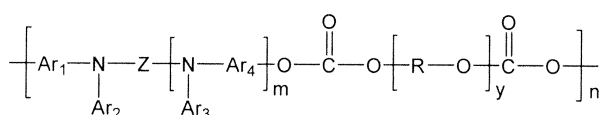
(72) Erfinder:

**Lin, Liang-Bih, Carlsbad, Calif., US; Cardoso,
George C., Webster, N.Y., US; Preske, Amanda,
Rochester, N.Y., US; Balantrapu, Krishna,
Marlborough, Mass., US**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

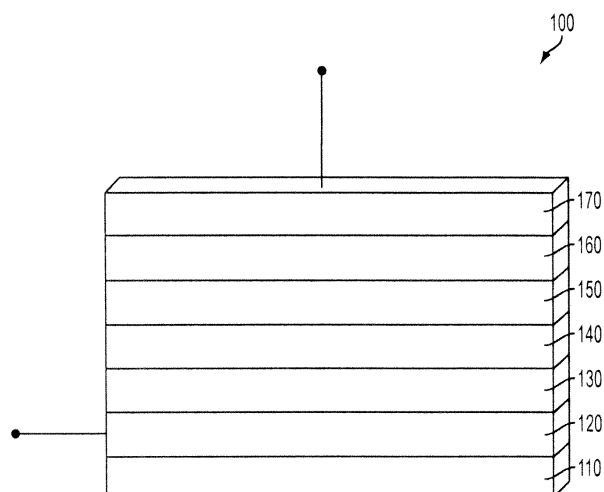
(54) Bezeichnung: **Photovoltaikvorrichtung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Photovoltaikvorrichtung, die ein Substrat, eine erste Elektrode, eine zweite Elektrode sowie eine aktive Schicht zwischen der ersten Elektrode und der zweiten Elektrode umfasst. Die aktive Schicht umfasst einen Polyarylamminbiscarbonatester der Formel (I):



Formel (I)

wobei Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄, Z, R, m, y und n die zuvor beschriebenen Bedeutungen haben. Die Photovoltaikvorrichtung kann unter Umgebungsbedingungen hergestellt werden und kann sehr einfach hergestellt werden.



Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft eine Photovoltaikvorrichtung (das heißt eine photoelektrische Vorrichtung), die mit Licht aus einem breiten Spektrum, wie zum Beispiel mit Sonnenlicht, bestrahlt werden kann, um einen elektrischen Strom zu erzeugen. Die Materialien, die hier beschrieben werden, können zur Herstellung organischer Solarzellen verwendet werden.

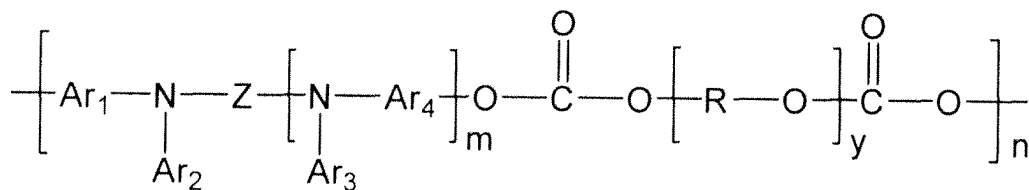
[0002] Eine Photovoltaikvorrichtung enthält gewöhnlich eine Schicht mit einem photoaktiven Material (das heißt eine aktive Schicht), die zwischen zwei Elektroden (das heißt einer Kathode und einer Anode) angeordnet ist. Die photoaktive Schicht kann die Energie eines Photons absorbieren, welches durch Strahlung, wie beispielsweise Sonnenlicht, emittiert wurde. Diese Photonenenergie erzeugt ein Exciton, oder gebundenes Elektron-Loch Paar. Abhängig von dem Material können das Elektron und das Loch eine kurze Entfernung (im Bereich von einigen zehn Nanometern) zurücklegen, bevor eine spontane Rekombination erfolgt. Das Exciton kann sich zu einem Übergang bewegen, an welchem sie getrennt werden können, so dass die Elektronen an einer Elektrode und die Löcher an der anderen Elektrode gesammelt werden. Dies ermöglicht, dass Strom durch einen externen Stromkreis fließt.

[0003] Die meisten organischen/polymeren Halbleitermaterialien, die in Solarzellen verwendet werden, haben eine begrenzte Lebensdauer, was zu Problemen bei deren Verwendung führt. Poly(3-hexylthiophen), das an besten bekannte Material für Kunststoff-Solarzellen, hat beispielsweise eine Lebensdauer von nur etwa einem Jahr. Die meisten photoaktiven Materialien müssen, nachdem sie auf einem Substrat aufgebracht wurden, thermisch und/oder unter Anwendung eines Vakuums behandelt werden, und es sind zusätzliche Pufferschichten oder Sperrschichten in solchen Strukturen erforderlich, um einen Leckstrom zu verhindern oder um die gewünschten photoelektrischen Eigenschaften zu erhalten. Diese Faktoren erschweren die Herstellung der Solarzellen.

[0004] Es besteht deshalb ein Bedarf an einer neuen Photovoltaikvorrichtung, die eine längere Lebensdauer hat und die unter Umgebungsbedingungen hergestellt werden kann, ohne dass nach dem Aufbringen der aktiven Schicht auf einem Substrat eine Behandlung durchgeführt werden muss und ohne dass Puffer- oder Sperrschichten verwendet werden müssen. Es besteht ebenfalls ein Bedarf an einer Photovoltaikvorrichtung, die mehr Lichtenergie des Sonnenlichtes aufnehmen kann und die eine größere Menge an Strom erzeugen kann, wodurch der Wirkungsgrad verbessert wird.

[0005] Die vorliegende Erfindung stellt bereit:

(1) Eine Photovoltaikvorrichtung mit einer aktiven Schicht, die einen Elektronenakzeptor und einen Polya-rylaminbiscarbonatester der Formel (I) umfasst:



Formel (I)

worin Ar_1 und Ar_4 unabhängig voneinander eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe bedeuten; Ar_2 und Ar_3 bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe; R ist eine Alkylengruppe, eine substituierte Alkylengruppe, eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe; Z ist eine zweiwertige Verbindungsgruppe; m ist 0 oder 1; y ist eine ganze Zahl von 1 bis 3; und n ist die Anzahl der sich wiederholenden Einheiten.

(2) Eine Photovoltaikvorrichtung gemäß Punkt (1), wobei m 1 ist; Ar_1 und Ar_4 sind Phenylengruppen; und Ar_2 und Ar_3 sind Phenylgruppen.

(3) Eine Photovoltaikvorrichtung gemäß Punkt (1) oder (2), wobei Z eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe ist.

(4) Eine Photovoltaikvorrichtung gemäß Punkt (3), wobei Z eine Biphenylengruppe ist.

(5) Eine Photovoltaikvorrichtung gemäß einem der Punkte (1) bis (4), wobei n eine Zahl von etwa 5 bis etwa 5000 ist.

(6) Eine Photovoltaikvorrichtung gemäß einem der Punkte (1) bis (5), wobei R $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ist.

(7) Eine Photovoltaikvorrichtung gemäß einem der Punkte (1) bis (6), wobei der Elektronenakzeptor C₆₀ Fulleren, [6,6]-Phenyl-C₆₁-buttersäuremethylester (PCBM), 070 Fulleren, [6,6]-Phenyl-C₇₁-buttersäuremethylester oder ein Fullerenderivat ist.

(8) Eine Photovoltaikvorrichtung gemäß Punkt (7), wobei der Elektronenakzeptor PCBM ist.

(9) Eine Photovoltaikvorrichtung gemäß einem der Punkte (1) bis (8), wobei das Gewichtsverhältnis von Polyarylamino-biscarbonat-ester zu Elektronenakzeptor im Bereich von 15:85 bis 30:70 liegt.

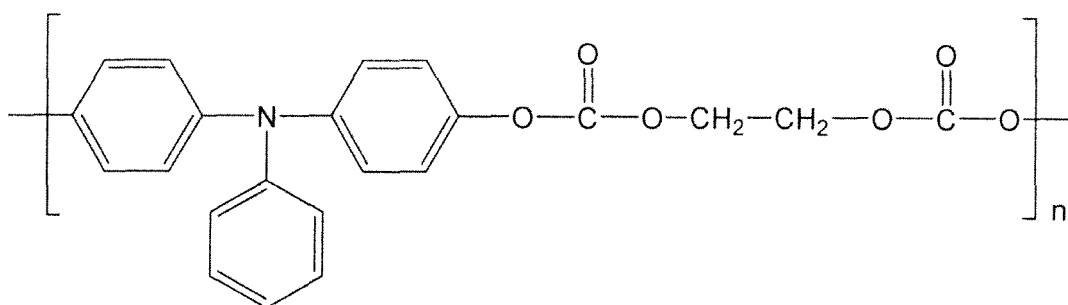
(10) Eine Photovoltaikvorrichtung gemäß einem der Punkte (1) bis (9), wobei das Gewichtsverhältnis von Polyarylamino-biscarbonat-ester zu Elektronenakzeptor etwa 25:75 beträgt.

(11) Eine Photovoltaikvorrichtung gemäß einem der Punkte (1) bis (10), weiterhin umfassend ein Substrat, eine erste Elektrode auf dem Substrat, und eine zweite Elektrode; wobei die aktive Schicht zwischen der ersten Elektrode und der zweiten Elektrode angeordnet ist.

(12) Eine Photovoltaikvorrichtung gemäß einem der Punkte (1) bis (11), wobei die Vorrichtung keine Elektronensperrschichten oder Lochsperrschichten umfasst.

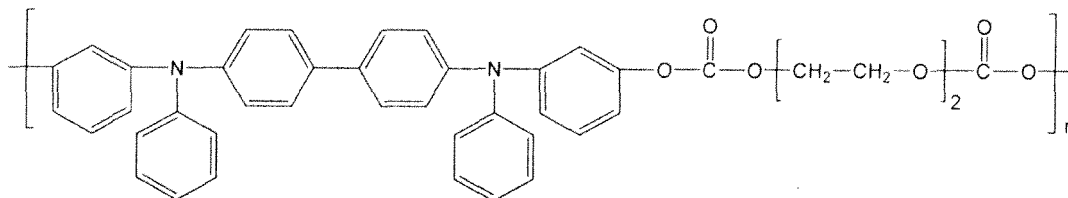
(13) Eine Photovoltaikvorrichtung gemäß Punkt (11) oder (12), wobei die aktive Schicht in direktem Kontakt mit der ersten Elektrode und der zweiten Elektrode angeordnet ist.

(14) Eine Photovoltaikvorrichtung gemäß einem der Punkte (1) bis (13), wobei der Polyarylamino-biscarbonat-ester durch die Formel (A) dargestellt wird:



Formel (A).

(15) Eine Photovoltaikvorrichtung gemäß einem der Punkte (1) bis (13), wobei der Polyarylamino-biscarbonat-ester durch die Formel (B) dargestellt wird:



Formel (B).

(16) Eine Photovoltaikvorrichtung, umfassend:

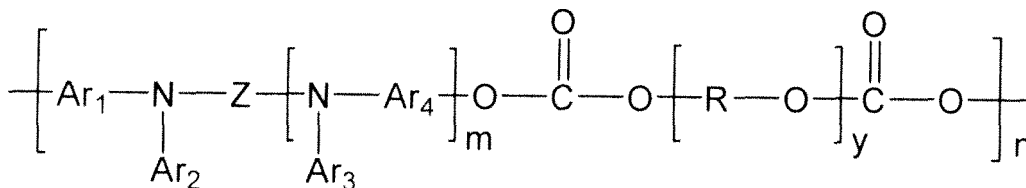
ein Substrat;

eine erste Elektrode auf dem Substrat;

eine zweite Elektrode; und

eine aktive Schicht zwischen der ersten Elektrode und der zweiten Elektrode;

wobei die aktive Schicht [6,6]-Phenyl-C₆₁-buttersäuremethylester (PCBM) und einen Polyarylamino-biscarbonat-ester der Formel (I) umfasst:



Formel (I)

worin Ar₁ und Ar₄ unabhängig voneinander eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe bedeuten; Ar₂ und Ar₃ bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe;

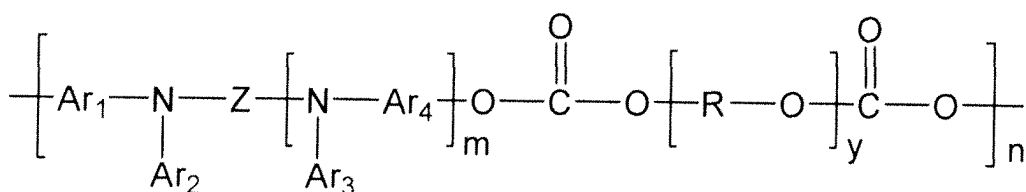
pe; R ist eine Alkylengruppe, eine substituierte Alkylengruppe, eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe; Z ist eine zweiwertige Verbindungsgruppe; m ist 0 oder 1; y ist eine ganze Zahl von 1 bis 3; und n ist die Anzahl der sich wiederholenden Einheiten.

(17) Eine Photovoltaikvorrichtung gemäß Punkt (16), wobei die aktive Schicht etwa 15 bis etwa 30 Gewichtsprozent des Polyarylamino-biscarbonatesters enthält.

(18) Eine Photovoltaikvorrichtung gemäß Punkt (16) oder (17), wobei m 1 ist; Ar₁ und Ar₄ sind Phenylengruppen; Ar₂ und Ar₃ sind Phenylgruppen; y ist 1 oder 2; und R ist -CH₂-CH₂-.

(19) Ein Verfahren zum Herstellen einer Photovoltaikvorrichtung, umfassend die folgenden Schritte:
das Aufbringen einer Lösung für die Herstellung einer aktiven Schicht auf einer Elektrode unter Anwendung eines Flüssigbeschichtungsprozesses; und
das Trocknen der Lösung für die Herstellung einer aktiven Schicht, um eine aktive Schicht auf der Elektrode zu bilden;

wobei die Lösung für die Herstellung einer aktiven Schicht einen Elektronenakzeptor und einen Polyarylamino-biscarbonatester der Formel (I) umfasst:



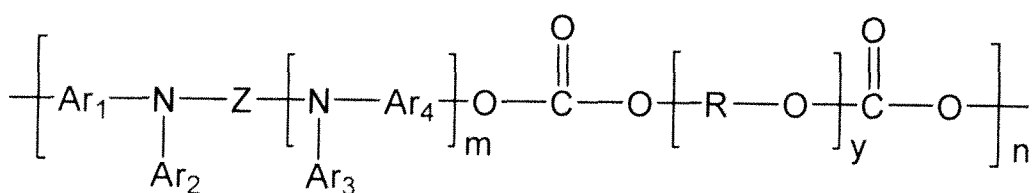
Formel (I)

worin Ar₁ und Ar₄ unabhängig voneinander eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe bedeuten; Ar₂ und Ar₃ bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe; R ist eine Alkylengruppe, eine substituierte Alkylengruppe, eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe; Z ist eine zweiwertige Verbindungsgruppe; m ist 0 oder 1; y ist eine ganze Zahl von 1 bis 3; und n ist die Anzahl der sich wiederholenden Einheiten.

(20) Ein Verfahren gemäß Punkt (19), wobei die aktive Schicht nach dem Trocknen nicht thermisch und/oder unter Anwendung eines Vakuums behandelt wird.

[0006] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Photovoltaikvorrichtung. Die Photovoltaikvorrichtung umfasst ein Substrat, eine erste Elektrode auf dem Substrat, eine zweite Elektrode sowie eine aktive Schicht zwischen der ersten Elektrode und der zweiten Elektrode.

[0007] Eine Ausführungsform der Erfindung ist eine Photovoltaikvorrichtung mit einer aktiven Schicht, die einen Elektronenakzeptor und einen Polyarylamino-biscarbonatester der Formel (I) umfasst:



Formel (I)

worin Ar₁ und Ar₄ unabhängig voneinander eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe bedeuten; Ar₂ und Ar₃ bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe; R ist eine Alkylengruppe, eine substituierte Alkylengruppe, eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe; Z ist eine zweiwertige Verbindungsgruppe; m ist 0 oder 1; y ist eine ganze Zahl von 1 bis 3; und n ist die Anzahl der sich wiederholenden Einheiten.

[0008] Es ist bevorzugt, dass m 1 ist, Ar₁ und Ar₄ Phenylengruppen sind und Ar₂ und Ar₃ Phenylgruppen sind.

[0009] Es ist bevorzugt, dass Z eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe ist. Es ist besonders bevorzugt, dass Z eine Biphenylengruppe ist.

[0010] Der Polyarylamino-biscarbonat-ester kann etwa 5 bis etwa 5000 sich wiederholenden Einheiten umfassen ($n = \text{etwa } 5 \text{ bis etwa } 5000$).

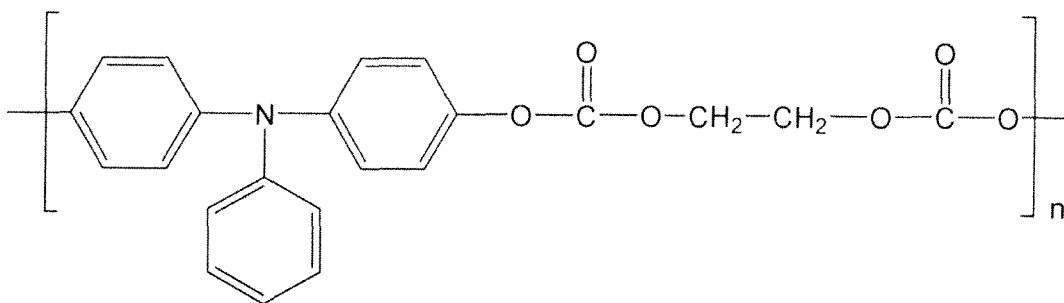
[0011] Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R -CH₂-CH₂-.

[0012] Der Elektronenakzeptor kann C₆₀ Fulleren, [6,6]-Phenyl-C₆₁-buttersäuremethylester (PCBM), C₇₀ Fulleren, [6,6]-Phenyl-C₇₁-buttersäuremethylester oder ein Fullerenderivat sein.

[0013] Das Gewichtsverhältnis von Polyarylamino-biscarbonat-ester zu Elektronenakzeptor kann im Bereich von 15:85 bis 30:70 liegen und beträgt bevorzugt etwa 25:75.

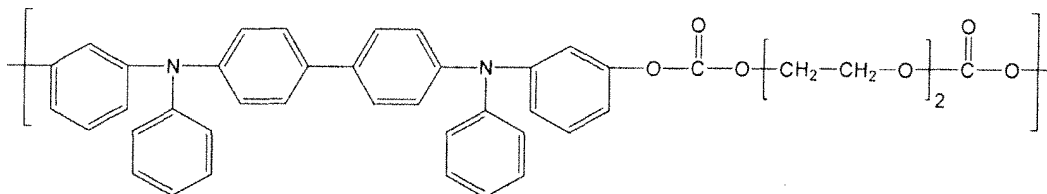
[0014] Die Photovoltaikvorrichtung kann weiterhin ein Substrat, eine erste Elektrode auf dem Substrat sowie eine zweite Elektrode umfassen, wobei die aktive Schicht zwischen der ersten Elektrode und der zweiten Elektrode angeordnet ist. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung umfasst die Vorrichtung keine Elektronensperrschichten oder Lochsperrschichten. In anderen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist die aktive Schicht in direktem Kontakt mit der ersten Elektrode und der zweiten Elektrode angeordnet.

[0015] Der Polyarylamino-biscarbonat-ester kann eine Verbindung der Formel (A) sein:



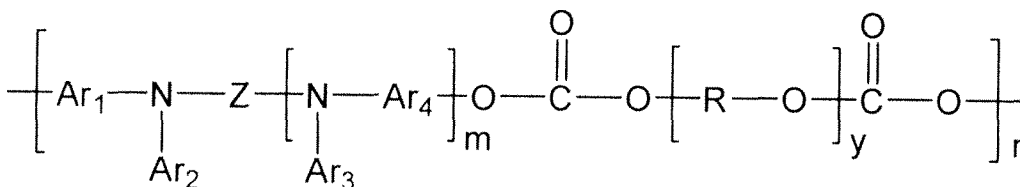
Formel (A).

[0016] Der Polyarylamino-biscarbonat-ester kann eine Verbindung der Formel (B) sein:



Formel (B).

[0017] Eine andere Ausführungsform der Erfindung ist eine Photovoltaikvorrichtung, die ein Substrat, eine erste Elektrode auf dem Substrat, eine zweite Elektrode und eine aktive Schicht zwischen der ersten Elektrode und der zweiten Elektrode umfasst, wobei die aktive Schicht [6,6]-Phenyl-C₆₁-buttersäuremethylester (PCBM) und einen Polyarylamino-biscarbonat-ester der Formel (I) umfasst:



Formel (I)

worin Ar₁ und Ar₄ unabhängig voneinander eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe bedeuten; Ar₂ und Ar₃ bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe; R ist eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe;

Z ist eine zweiwertige Verbindungsgruppe; m ist 0 oder 1; y ist eine ganze Zahl von 1 bis 3; und n ist die Anzahl der sich wiederholenden Einheiten.

[0018] Die aktive Schicht enthält bevorzugt etwa 15 bis etwa 30 Gewichtsprozent des Polyarylamminbiscarbonatesters.

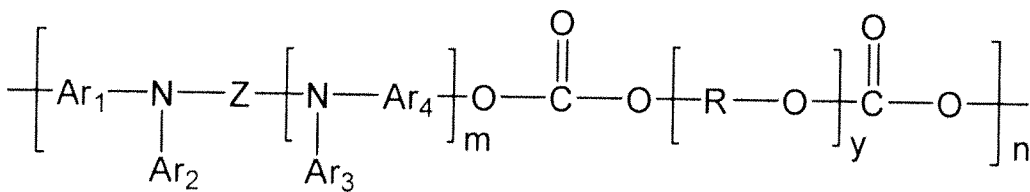
[0019] Es ist bevorzugt, dass m 1 ist; Ar₁ und Ar₄ Phenylengruppen sind; Ar₂ und Ar₃ Phenylgruppen sind; y 1 oder 2 ist; und R -CH₂-CH₂- ist.

[0020] Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zum Herstellen einer Photovoltaikvorrichtung, das die folgenden Schritte umfasst:

das Aufbringen einer Lösung für die Herstellung einer aktiven Schicht auf einer Elektrode unter Anwendung eines Flüssigbeschichtungsprozesses; und

das Trocknen der Lösung für die Herstellung einer aktiven Schicht, um eine aktive Schicht auf der Elektrode zu bilden;

wobei die Lösung für die Herstellung einer aktiven Schicht einen Elektronenakzeptor und einen Polyarylamminbiscarbonatester der Formel (I) umfasst:



Formel (I)

worin Ar₁ und Ar₄ unabhängig voneinander eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe bedeuten; Ar₂ und Ar₃ bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe; R ist eine Alkylengruppe, eine substituierte Alkylengruppe, eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe; Z ist eine zweiwertige Verbindungsgruppe; m ist 0 oder 1; y ist eine ganze Zahl von 1 bis 3; und n ist die Anzahl der sich wiederholenden Einheiten.

[0021] Es ist bevorzugt, dass die aktive Schicht nach dem Trocknen nicht thermisch und/oder unter Anwendung eines Vakuums behandelt wird.

[0022] Die [Fig. 1](#) zeigt eine Querschnittsansicht einer ersten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Photovoltaikvorrichtung.

[0023] Die [Fig. 2](#) zeigt eine Querschnittsansicht einer zweiten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Photovoltaikvorrichtung.

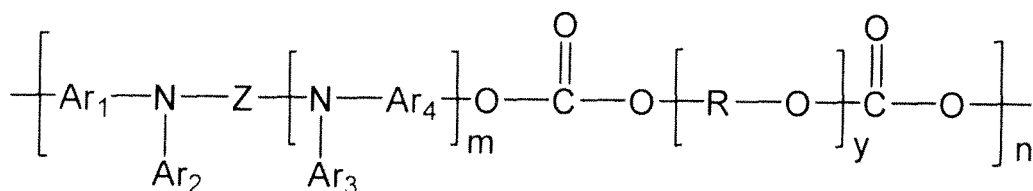
[0024] Die [Fig. 3](#) ist ein Diagramm, in dem der Wirkungsgrad (n in Prozent) der erfindungsgemäßen Photovoltaikvorrichtung in Abhängigkeit von der Menge (in Gewichtsprozent) an Polyarylamminbiscarbonatester in der aktiven Schicht dargestellt ist.

[0025] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Photovoltaikvorrichtung mit einer aktiven Schicht. Die aktive Schicht umfasst einen Polyarylamminbiscarbonatester (oder PABC) und einen Elektronenakzeptor.

[0026] Die [Fig. 1](#) zeigt eine Seitenquerschnittsansicht einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Photovoltaikvorrichtung **100**. Die Vorrichtung umfasst ein Substrat **110**. Eine erste Elektrode, wie zum Beispiel eine Anode **120**, ist auf dem Substrat **110** angeordnet. Eine Halbleiterschicht, wie zum Beispiel eine aktive Schicht **140**, ist auf der Anode **120** angeordnet. Zwischen der Anode **120** und der Halbleiterschicht **140** kann eine optionale Elektronensperrschicht **130** angeordnet sein. Eine zweite Elektrode, wie zum Beispiel eine Kathode **170**, ist auf dem Substrat **110** und auf der aktiven Schicht **140** angeordnet. Auf der aktiven Schicht **140** kann eine optionale Elektronentransportschicht **150** angeordnet sein. Auf der optionalen Elektronentransportschicht **150** kann eine optionale Lochsperrschicht **160** angeordnet sein. Die Anode **120** ist näher am Substrat **110** angeordnet als die Kathode **170**.

[0027] Die [Fig. 2](#) zeigt eine Seitenquerschnittsansicht einer anderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Photovoltaikvorrichtung **100**. Die Vorrichtung umfasst ein Substrat **110**, eine Anode **120**, eine Halbleiterschicht **140** und eine Kathode **170**; lediglich diese Bestandteile sind erforderlich, damit die Photovoltaikvorrichtung funktioniert. Wenn jedoch die zuvor beschriebenen zusätzlichen Schichten in die Photovoltaikvorrichtung eingebracht werden, kann eine Photovoltaikvorrichtung mit einem hohen Wirkungsgrad erhalten werden. Es ist jedoch bevorzugt, dass die Photovoltaikvorrichtung keine Lochsperrschicht oder Elektronensperrschicht umfasst.

[0028] Die aktive Schicht enthält einen Polyarylamminbiscarbonatester der Formel (I):



Formel (I)

worin Ar_1 und Ar_4 unabhängig voneinander eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe bedeuten; Ar_2 und Ar_3 bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe; R ist eine Alkylengruppe, eine substituierte Alkylengruppe, eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe; Z ist eine zweiwertige Verbindungsgruppe; m ist 0 oder 1; y ist eine ganze Zahl von 1 bis 3; und n ist die Anzahl der sich wiederholenden Einheiten.

[0029] Der Ausdruck "Alkylgruppe", der hier verwendet wird, bedeutet eine Gruppe, die nur aus Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen besteht, die gesättigt ist und die durch die Formel $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ dargestellt wird. Die Alkylgruppe kann eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Gruppe sein.

[0030] Der Ausdruck "Alkylengruppe", der hier verwendet wird, bedeutet eine gesättigte Gruppe, die nur aus Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen besteht und die über jeweils eine Einfachbindung an zwei unterschiedliche Atome, die keine Wasserstoffatome sind, gebunden sein kann. Eine Alkylengruppe wird durch die Formel $-\text{C}_n\text{H}_{2n}$ dargestellt.

[0031] Der Ausdruck "Arylgruppe", der hier verwendet wird, bedeutet eine aromatische Gruppe, die nur aus Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen besteht. Wenn eine bestimmte Anzahl an Kohlenstoffatomen für eine Arylgruppe angegeben ist, umfasst diese Anzahl nicht die Anzahl an Kohlenstoffatomen in den Substituenten der Arylgruppe. Der Ausdruck "Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen" bezieht sich folglich auf die Anzahl an Kohlenstoffatomen im aromatischen System; dieser Ausdruck umfasst zum Beispiel eine Phenylgruppe (6 Kohlenstoffatome) oder eine Naphthylgruppe (10 Kohlenstoffatome), und eine Methylphenylgruppe, die insgesamt 7 Kohlenstoffatome enthält, ist definitionsgemäß eine Arylgruppe mit 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele für die Arylgruppen umfassen eine Phenylgruppe, eine Biphenylgruppe und eine Fluorenylgruppe.

[0032] Der Ausdruck "Arylengruppe", der hier verwendet wird, bedeutet eine aromatische Gruppe, die über jeweils eine Einfachbindung an zwei unterschiedliche Atome, die keine Wasserstoffatome sind, gebunden sein kann. Wenn eine bestimmte Anzahl an Kohlenstoffatomen für eine Arylengruppe angegeben ist, umfasst diese Anzahl nicht die Anzahl an Kohlenstoffatomen in den Substituenten der Arylengruppe. Beispiele für die Arylengruppen umfassen eine Phenylengruppe ($-\text{C}_6\text{H}_4-$).

[0033] Der Ausdruck "Alkoxygruppe", der hier verwendet wird, bedeutet eine Gruppe, die eine Alkylgruppe umfasst, die an ein Sauerstoffatom gebunden ist. Eine Alkoxygruppe wird durch die Formel $-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ dargestellt.

[0034] Der Ausdruck "substituiert", der hier verwendet wird, bedeutet, dass mindestens ein Wasserstoffatom der genannten Gruppe durch ein anderes Atom oder eine Gruppe ersetzt ist, und Beispiele für die Substituenten umfassen ein Halogenatom sowie die Gruppen $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ und $-\text{SO}_3\text{H}$. Ein Beispiel für eine substituierte Alkylgruppe ist eine Halogenalkylgruppe, in der ein Wasserstoffatom oder mehrere Wasserstoffatome der Alkylgruppe durch ein Halogenatom, wie zum Beispiel ein Fluoratom, ein Chloratom, ein Iodatom oder ein Bromatom, ersetzt ist/sind. Eine Perhalogenalkylgruppe ist eine Alkylgruppe, in der alle Wasserstoffatome durch Halogenatome ersetzt sind. Eine Arylgruppe oder eine Arylengruppe kann mit den zuvor genannten

Substituenten substituiert sein, oder mit einer Alkylgruppe oder einer Alkoxygruppe. Beispiele für substituierte Arylgruppen umfassen eine Methylphenylgruppe und eine Methoxyphenylgruppe. Beispiele für substituierte Arylengruppen umfassen eine Methylphenylengruppe und eine Methoxyphenylengruppe.

[0035] Der Ausdruck "zweiwertige Verbindungsgruppe", der hier verwendet wird, bedeutet eine Gruppe, die über jeweils eine Einfachbindung an zwei unterschiedliche Atome, die keine Wasserstoffatome sind, gebunden ist, so dass die zwei Atome über die Verbindungsgruppe miteinander verbunden werden. Beispiele für die zweiwertigen Verbindungsgruppen umfassen -O-, -NH-, eine Alkylengruppe und eine Arylengruppe.

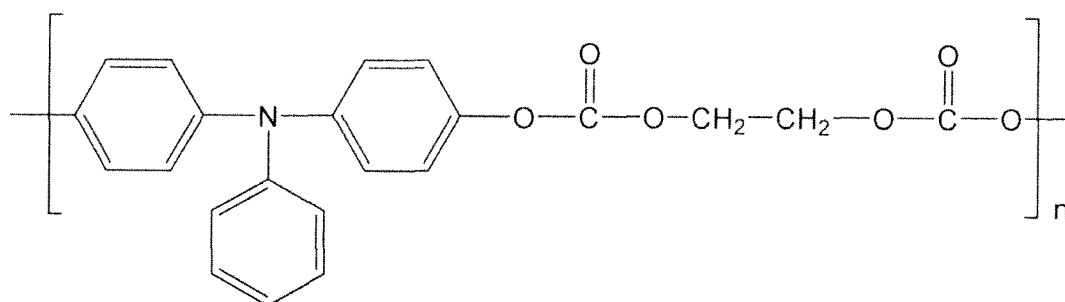
[0036] Die Alkyl-, Alkylen- und Alkoxygruppen enthalten unabhängig voneinander gewöhnlich 1 bis 30 Kohlenstoffatome und bevorzugt etwa 2 bis 10 Kohlenstoffatome. Die Aryl- und Arylengruppen enthalten unabhängig voneinander gewöhnlich 6 bis 30 Kohlenstoffatome. Entsprechend einer Ausführungsform der Erfindung liegt n im Bereich von etwa 5 bis etwa 5000.

[0037] Ar₁, Ar₂, Ar₃ und Ar₄ können die gleichen Gruppen sein. Wenn m 1 ist, ist es bevorzugt, dass Ar₁ und Ar₄ Phenylgruppen und Ar₂ und Ar₃ Phenylgruppen sind.

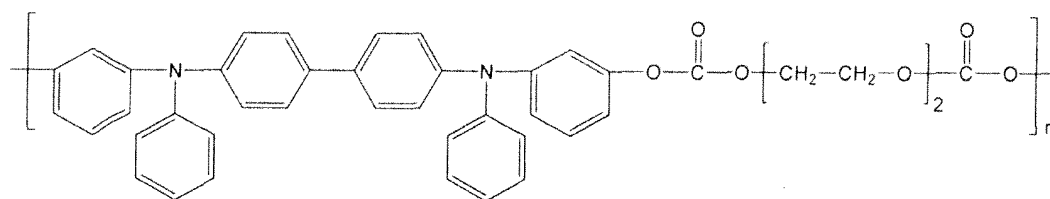
[0038] Z kann eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe sein. Es ist bevorzugt, dass Z eine Biphenylengruppe (-C₆H₄-C₆H₄-) ist.

[0039] Es ist bevorzugt, dass R eine Alkylengruppe ist. Es ist besonders bevorzugt, dass R eine Ethylengruppe (-CH₂-CH₂-) ist.

[0040] Der Polyarylamino-biscarbonat-ester kann eine Verbindung der Formel (A) oder der Formel (B) sein:

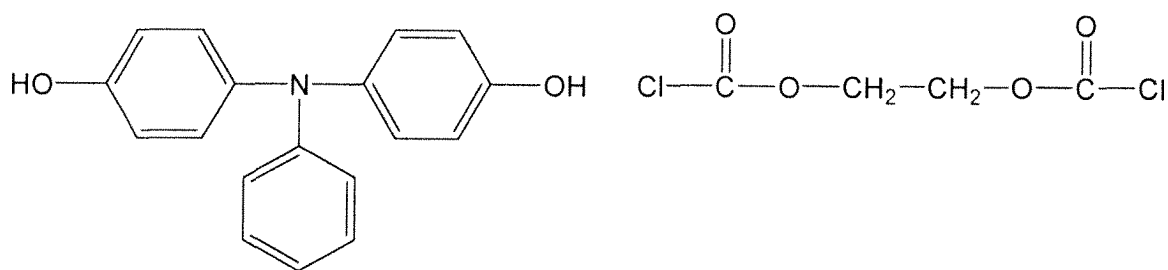


Formel (A)



Formel (B).

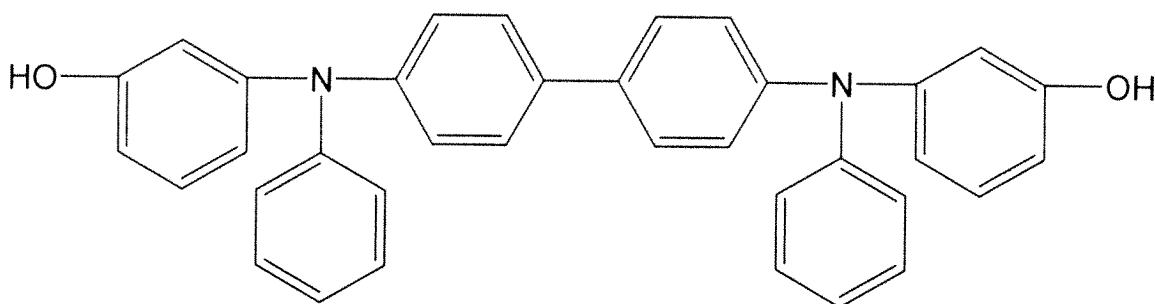
[0041] Man kann den Polyarylamino-biscarbonat-ester der Formel (I) als Polycarbonatcopolymer betrachten, das bei der Umsetzung (i) einer Stickstoffverbindung mit zwei Hydroxygruppen mit (ii) einem Bischlorformiat erhalten werden kann. Die Reaktion kann mit Triethylamin katalysiert werden. Der PABC der Formel (A) kann beispielsweise erhalten werden, indem die Monomere Bis(4-hydroxyphenyl)phenylamin und Ethylenglycolbischlorformiat miteinander umgesetzt werden.



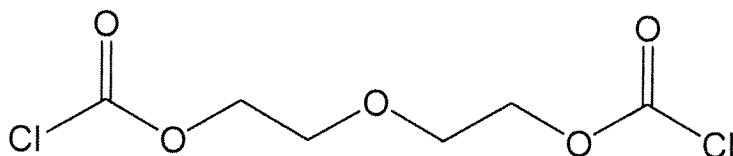
Bis(4-hydroxyphenyl)phenylamin

Ethylenglycolbischlorformiat

[0042] Der PABC der Formel (B) kann analog erhalten werden, indem die Monomere N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-hydroxyphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin und Diethylenglycolbischlorformiat miteinander umgesetzt werden.



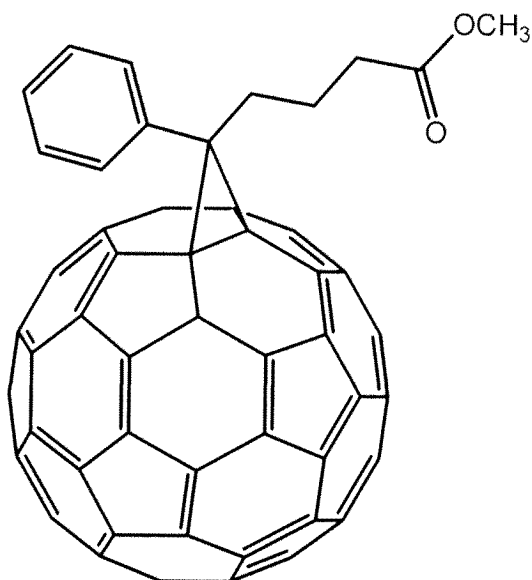
N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-hydroxyphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (DHTBD)



Diethylenglycolbischlorformiat

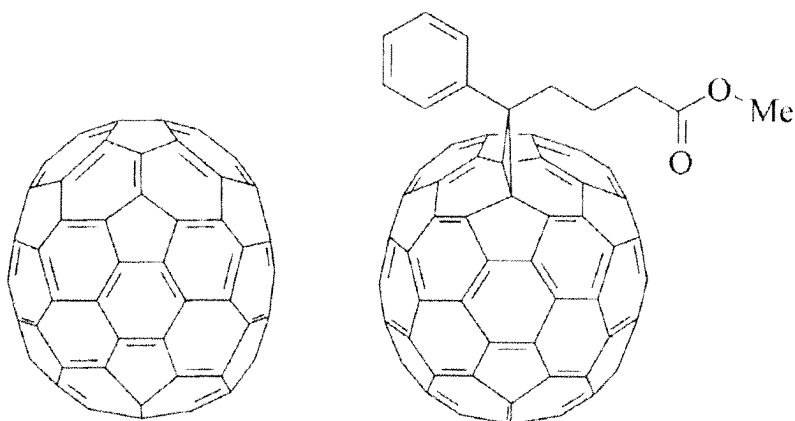
[0043] Die aktive Schicht enthält weiterhin einen Elektronenakzeptor. Ein Elektronenakzeptor ist ein Material (das eine Verbindung sein kann), das Elektronen von einer anderen Verbindung aufnehmen kann. Mit anderen Worten, der Elektronenakzeptor bewegt Elektronen effizienter als der Polyarylamminbiscarbonatester. Der Elektronenakzeptor kann ein Fulleren oder ein Fullerenderivat sein. Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass der Elektronenakzeptor C₆₀ Fulleren, [6,6]-Phenyl-C₆₁-buttersäuremethylester (PCBM), C₇₀ Fulleren oder [6,6]-Phenyl-C₇₁-buttersäuremethylester ist.

[0044] Es ist besonders bevorzugt, dass der Elektronenakzeptor PCBM ist. PCBM hat die folgende Formel:



PCBM

[0045] C₇₀ Fulleren und PC[70]BM haben die folgenden Formeln:

C₇₀ Fulleren

PC[70]BM

[0046] Ein wesentlicher Vorteil des Polyarylamino-biscarbonat-esters der Formel (I) ist der, dass er eine lange Lebensdauer von mehr als einem Jahrzehnt hat und deshalb lange verwendet werden kann. Im Gegensatz dazu beträgt die Lebensdauer von Polythiophenen gewöhnlich weniger als 18 Monate. Weiterhin reagieren die meisten bekannten photoaktiven Materialien empfindlich auf Sauerstoff, so dass die Herstellung in einer inerten Atmosphäre durchgeführt werden muss. Im Gegensatz dazu kann die erfindungsgemäße Halbleiterschicht unter Umgebungsbedingungen hergestellt werden. Erfindungsgemäß ist es ebenfalls möglich, eine Photovoltaikvorrichtung mit einer hohen Leistungsfähigkeit herzustellen, ohne dass Elektronensperrschichten oder Lochsperrschichten verwendet werden müssen.

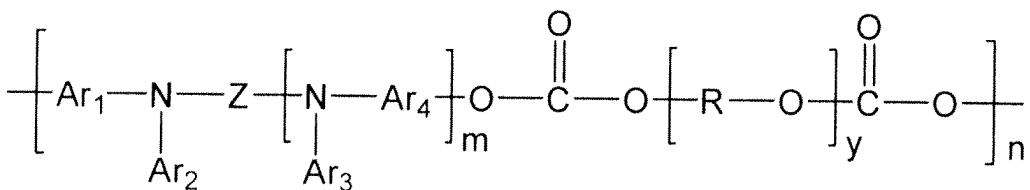
[0047] Die Halbleiterschicht kann unter Anwendung eines Flüssigbeschichtungsprozesses hergestellt werden, wie zum Beispiel durch Schleuderbeschichten, durch Eintauchbeschichten, durch Beschichten mit einer Rakel, durch Beschichten mit einem Stab, mittels Siebdruck, durch Beschichten mit einem Stempel oder unter Verwendung eines Tintenstrahldruckers, oder unter Anwendung eines anderen geeigneten und bekannten Verfahrens. Gewöhnlich wird eine Halbleiterzusammensetzung hergestellt, die den PABC der Formel (I), der Elektronenakzeptor und ein Lösungsmittel enthält. Beispiele für geeignete Lösungsmittel umfassen Wasser; Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Ethylenglycol, Dowanol oder Methoxyethanol; Acetate, wie beispielsweise Ethylacetat oder Propylenglycolmonoethyletheracetat; Ketone, wie beispielsweise Methylisobutylketon, Methylisooamylketon, Aceton, Methylethylketon oder Methyl-

propylketon; Ether, wie beispielsweise Petroleumether, Tetrahydrofuran oder Methyl-t-butylether; Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Hexan, Cyclohexan, Cyclopentan, Hexadecan oder Isooctan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder Mesitylen; Chlor-enthaltende Lösungsmittel, wie beispielsweise Chloroform, Dichlormethan, Dichlorethan, Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder Trichlorbenzol; und andere Lösungsmittel, wie beispielsweise Dimethylsulfoxid, Trifluoressigsäure, Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Pyridin oder N-Methyl- α -pyrrolidinon.

[0048] Die Zusammensetzungen, die PABC und PCBM enthalten, zeichnen sich bei verschiedensten Gewichtsverhältnissen dieser Bestandteile durch gute Filmbildungseigenschaften aus. Bei bestimmten Verhältnissen von PABC zu PCBM hat die erfindungsgemäße Photovoltaikvorrichtung einen besonders guten Wirkungsgrad. Es ist bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis von Polyarylamino-biscarbonat-ester zu Elektronenakzeptor (in der Halbleiterzusammensetzung, die zur Herstellung der Halbleiterschicht verwendet wird, oder in der Halbleiterschicht als solcher) im Bereich von 15:85 bis 30:70 liegt. Es ist besonders bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis von Polyarylamino-biscarbonat-ester zu Elektronenakzeptor etwa 25:75 beträgt. Mit anderen Worten, es ist bevorzugt, dass die aktive Schicht etwa 15 bis etwa 30 Gewichtsprozent des Polyarylamino-biscarbonat-esters enthält.

[0049] Es ist ebenfalls bevorzugt, dass die aktive Schicht eine Dicke im Bereich von etwa 50 nm bis etwa 150 nm hat.

[0050] Die Photovoltaikvorrichtung kann hergestellt werden, indem eine Lösung für die Herstellung einer aktiven Schicht auf einer Elektrode unter Anwendung eines Flüssigbeschichtungsprozesses aufgebracht wird. Die Lösung für die Herstellung einer aktiven Schicht umfasst einen Elektronenakzeptor und einen Polyarylamino-biscarbonat-ester der Formel (I):



Formel (I)

worin Ar_1 und Ar_4 unabhängig voneinander eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe bedeuten; Ar_2 und Ar_3 bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe; R ist eine Alkylengruppe, eine substituierte Alkylengruppe, eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe; Z ist eine zweiwertige Verbindungsgruppe; m ist 0 oder 1; y ist eine ganze Zahl von 1 bis 3; und n ist die Anzahl der sich wiederholenden Einheiten.

[0051] Die Lösung für die Herstellung einer aktiven Schicht wird dann getrocknet, wobei die aktive Schicht erhalten wird. Die erfindungsgemäße Photovoltaikvorrichtung kann hergestellt werden, ohne dass die aktive Schicht nach dem Trocknen thermisch und/oder unter Anwendung eines Vakuums behandelt wird.

[0052] Auf dem Substrat **110** der erfindungsgemäßen Photovoltaikvorrichtung sind die anderen Bestandteile der Photovoltaikvorrichtung aufgebracht. Das Substrat sollte zumindest vom violetten bis zum roten Bereich des Spektrums optisch lichtdurchlässig sein, so dass das Licht auf die Halbleiterschicht treffen kann. Es ist bevorzugt, dass das Substrat aus einem Material besteht, ausgewählt aus Glas, Silicium und Kunststofffilmen oder -folien. Für flexible Vorrichtungen können Kunststoffsubstrate, wie zum Beispiel Polyester-, Polycarbonat- oder Polyimidfolien, oder andere geeignete Substrate verwendet werden. Die Dicke des Substrats liegt bevorzugt im Bereich von etwa 10 μm bis mehr als 10 mm und besonders bevorzugt im Bereich von etwa 50 μm bis etwa 5 mm, insbesondere bei flexiblen Kunststoffsubstraten, und besonders bevorzugt im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 10 mm bei starren Substraten, wie beispielsweise Glas oder Silicium.

[0053] Die Anode **120** und die Kathode **170** bestehen aus elektrisch leitfähigen Materialien. Beispiele für geeignete Materialien für die Elektroden umfassen Aluminium, Gold, Silber, Chrom, Nickel, Platin, Indiumzinnoxid (ITO), Zinkoxid (ZnO) und dergleichen. Es ist bevorzugt, dass eine der Elektroden, insbesondere die Anode, aus einem optisch lichtdurchlässigen Material, wie beispielsweise ITO oder ZnO besteht. Es ist besonders bevorzugt, dass die Anode aus ITO besteht und dass die Kathode aus Aluminium besteht. Die Dicke der Elek-

troden liegt bevorzugt im Bereich von etwa 40 nm bis etwa 1 µm und besonders bevorzugt im Bereich von etwa 40 bis etwa 400 nm.

[0054] Zwischen der Anode **120** und der Halbleiterschicht **140** kann eine Elektronensperrschicht **130** angeordnet sein. Diese Schicht verhindert eine Rekombination an der Anode, indem die Bewegung von Elektronen zur Anode inhibiert wird. Beispiele für geeignete Materialien umfassen Poly(3,4-ethyldioxythiophen):Poly(styrolsulfonsäure) (PEDOT:PSS), MoO_3 und V_2O_5 . Die Elektronensperrschicht kann eine Dicke im Bereich von etwa 1 bis etwa 100 nm haben.

[0055] Zwischen der Halbleiterschicht **140** und der Kathode **170** kann eine Elektronentransportschicht **150** angeordnet sein. Diese Schicht besteht gewöhnlich aus einem Material, in dem sich Elektronen gut bewegen können und das Licht bestimmter Wellenlängen absorbiert. Beispiele für die Materialien für die Elektronentransportschicht umfassen C_{60} Fulleren, [6,6]-Phenyl- C_{61} -buttersäuremethylester (PCBM), C_{70} Fulleren, [6,6]-Phenyl- C_{71} -buttersäuremethylester (PC[70]BM) und Fullerenderivate. Die Elektronentransportschicht kann eine Dicke im Bereich von etwa 1 nm bis etwa 50 nm haben.

[0056] Zwischen der Halbleiterschicht **140** und der Kathode **170** kann ebenfalls eine Lochsperrschicht **160** angeordnet sein. Wenn die Photovoltaikvorrichtung eine Elektronentransportschicht umfasst, ist die Lochsperrschicht **160** zwischen der Elektronentransportschicht **150** und der Kathode **170** angeordnet. Beispiele für geeignete Materialien für die Lochsperrschicht umfassen Bathocuproin (BCP), Lithiumfluorid und Bathophenanthrolin. Die Lochsperrschicht kann eine Dicke im Bereich von etwa 0,1 nm bis etwa 100 nm haben.

[0057] Erfindungsgemäß ist es jedoch bevorzugt, dass die Photovoltaikvorrichtung keine Lochsperrschichten oder Elektronensperrschichten umfasst. Es ist bevorzugt, dass die aktive Schicht in direktem Kontakt mit der ersten Elektrode und der zweiten Elektrode angeordnet ist.

[0058] Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Beispiels genauer beschrieben. Alle Teile sind Gewichtsprozent, wenn nicht anders angegeben.

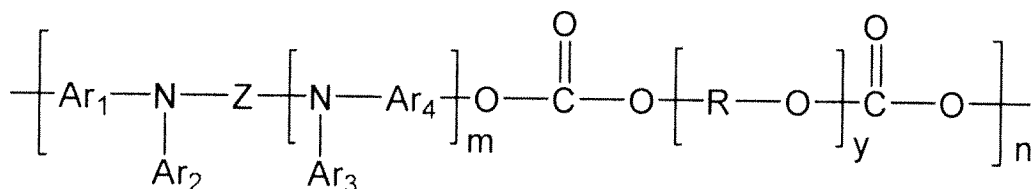
Beispiel

[0059] Es wurden Photovoltaikvorrichtungen mit aktiven Schichten hergestellt, die unterschiedliche Gewichtsverhältnisse von PABC zu PCBM enthielten. Eine Lösung, die 2 Gewichtsprozent PABC/PCBM in Monochlorbenzol enthielt, wurde unter Anwendung eines Schleuderbeschichtungsverfahrens und unter Laborumgebungsbedingungen auf einem mit ITO beschichteten Glassubstrat aufgebracht, wobei eine aktive Schicht erhalten wurde. Die aktive Schicht hatte eine Dicke von etwa 50 bis etwa 150 nm. Dann wurde eine 100 bis 200 nm dicke Elektrodenschicht aus Aluminium im Vakuum auf der aktiven Schicht aufsublimiert. In diesen Vorrichtungen war die ITO-Elektrode die Anode, und die Aluminiumschicht war die Kathode.

[0060] Die erhaltenen Ergebnisse sind in der [Fig. 3](#) dargestellt, die den Wirkungsgrad als Funktion der Menge an PABC (in Gewichtsprozent) zeigt. Der höchste Wirkungsgrad von 0,45 Prozent wurde bei einer Vorrichtung mit einer aktiven Schicht mit 25 Gewichtsprozent PABC und 75 Gewichtsprozent PCBM erreicht. Wenn die Menge an PABC auf 30 Gewichtsprozent erhöht wurde, nahm der Wirkungsgrad auf etwa 0,32 Prozent ab. Wenn die Menge an PABC weiterhin erhöht wurde, nahm der Wirkungsgrad weiterhin ab: 0,05 Prozent Wirkungsgrad bei 35 Gewichtsprozent PABC und fast kein Wirkungsgrad bei 40 und 45 Gewichtsprozent PABC. Wenn die Konzentration von PABC auf 20 Gewichtsprozent und 15 Gewichtsprozent verringert wurde, wurden Wirkungsgrade von jeweils etwa 0,40 Prozent und 0,35 Prozent erhalten. Bei 5 Gewichtsprozent PABC war der Wirkungsgrad praktisch Null.

Patentansprüche

1. Photovoltaikvorrichtung mit einer aktiven Schicht, die einen Elektronenakzeptor und einen Polyarylamino-biscarbonatester der Formel (I) umfasst:



Formel (I)

worin Ar_1 und Ar_4 unabhängig voneinander eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe bedeuten; Ar_2 und Ar_3 bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe; R ist eine Alkylengruppe, eine substituierte Alkylengruppe, eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe; Z ist eine zweiwertige Verbindungsgruppe; m ist 0 oder 1; y ist eine ganze Zahl von 1 bis 3; und n ist die Anzahl der sich wiederholenden Einheiten.

2. Photovoltaikvorrichtung nach Anspruch 1, wobei m 1 ist; Ar_1 und Ar_4 sind Phenylengruppen; und Ar_2 und Ar_3 sind Phenylgruppen.

3. Photovoltaikvorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Gewichtsverhältnis von Polyarylamminbiscarbonatester zu Elektronenakzeptor im Bereich von 15:85 bis 30:70 liegt.

4. Photovoltaikvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Gewichtsverhältnis von Polyarylamminbiscarbonatester zu Elektronenakzeptor etwa 25:75 beträgt.

5. Photovoltaikvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, weiterhin umfassend ein Substrat, eine erste Elektrode auf dem Substrat, und eine zweite Elektrode; wobei die aktive Schicht zwischen der ersten Elektrode und der zweiten Elektrode angeordnet ist.

6. Photovoltaikvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Vorrichtung keine Elektronensperrschichten oder Lochsperrschichten umfasst.

7. Photovoltaikvorrichtung nach Anspruch 5 oder 6, wobei die aktive Schicht in direktem Kontakt mit der ersten Elektrode und der zweiten Elektrode angeordnet ist.

8. Photovoltaikvorrichtung, umfassend:

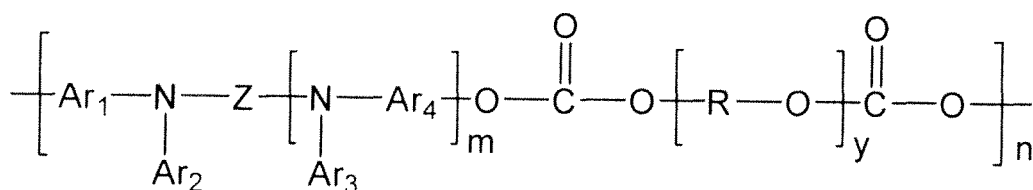
ein Substrat;

eine erste Elektrode auf dem Substrat;

eine zweite Elektrode; und

eine aktive Schicht zwischen der ersten Elektrode und der zweiten Elektrode;

wobei die aktive Schicht [6,6]-Phenyl- C_{61} -buttersäuremethylester (PCBM) und einen Polyarylamminbiscarbonatester der Formel (I) umfasst:

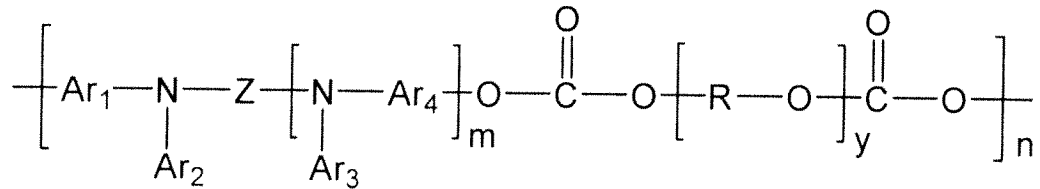


Formel (I)

worin Ar_1 und Ar_4 unabhängig voneinander eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe bedeuten; Ar_2 und Ar_3 bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe; R ist eine Alkylengruppe, eine substituierte Alkylengruppe, eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe; Z ist eine zweiwertige Verbindungsgruppe; m ist 0 oder 1; y ist eine ganze Zahl von 1 bis 3; und n ist die Anzahl der sich wiederholenden Einheiten.

9. Photovoltaikvorrichtung nach Anspruch 8, wobei die aktive Schicht etwa 15 bis etwa 30 Gewichtsprozent des Polyarylamminbiscarbonatesters enthält.

10. Verfahren zum Herstellen einer Photovoltaikvorrichtung, umfassend die folgenden Schritte:
 das Aufbringen einer Lösung für die Herstellung einer aktiven Schicht auf einer Elektrode unter Anwendung eines Flüssigbeschichtungsprozesses; und
 das Trocknen der Lösung für die Herstellung einer aktiven Schicht, um eine aktive Schicht auf der Elektrode zu bilden;
 wobei die Lösung für die Herstellung einer aktiven Schicht einen Elektronenakzeptor und einen Polyarylamino-biscarbonatester der Formel (I) umfasst:



Formel (I)

worin Ar_1 und Ar_4 unabhängig voneinander eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe bedeuten; Ar_2 und Ar_3 bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe; R ist eine Alkylengruppe, eine substituierte Alkylengruppe, eine Arylengruppe oder eine substituierte Arylengruppe; Z ist eine zweiwertige Verbindungsgruppe; m ist 0 oder 1; y ist eine ganze Zahl von 1 bis 3; und n ist die Anzahl der sich wiederholenden Einheiten.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

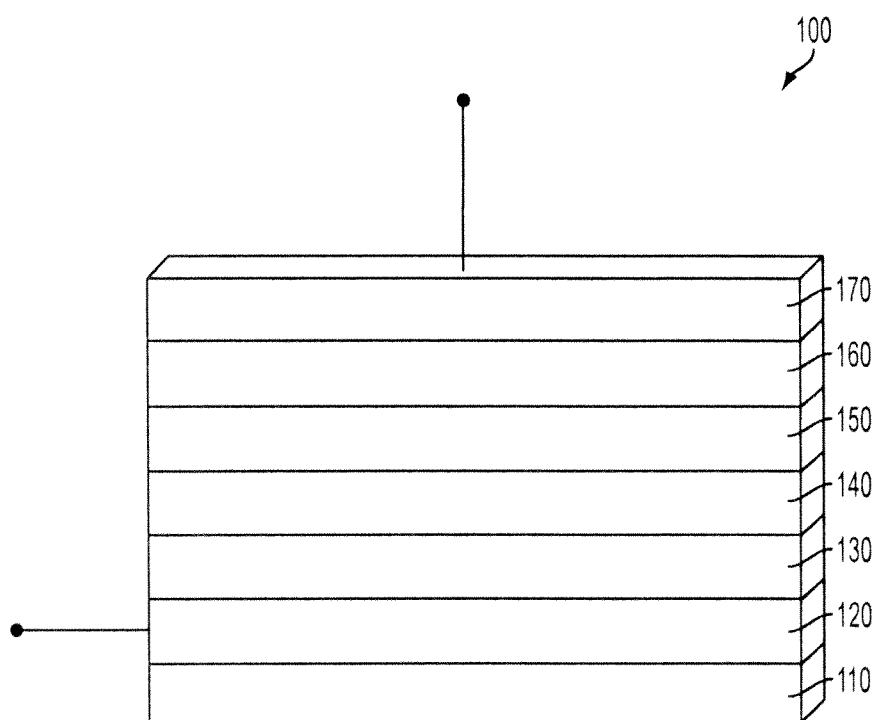


FIG. 1

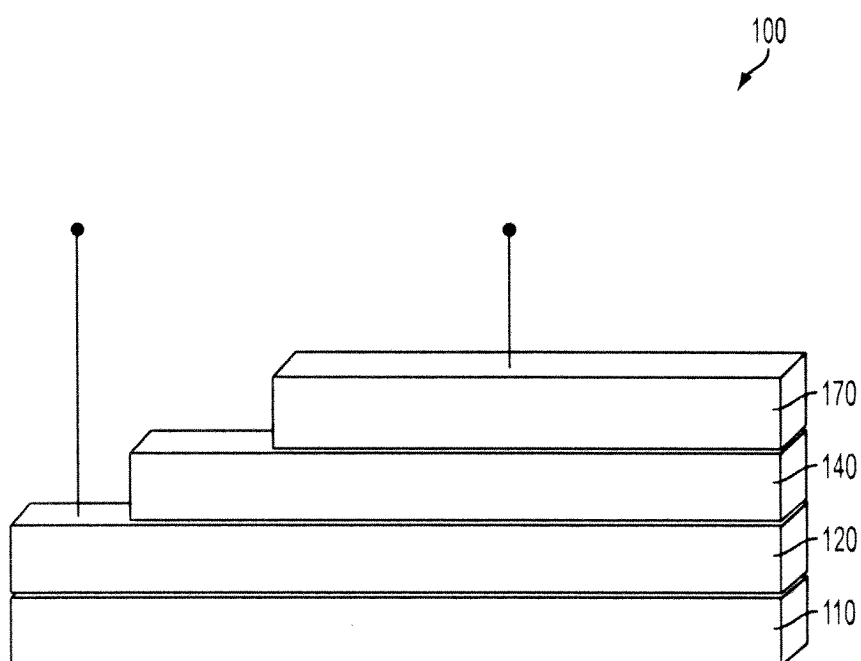


FIG. 2

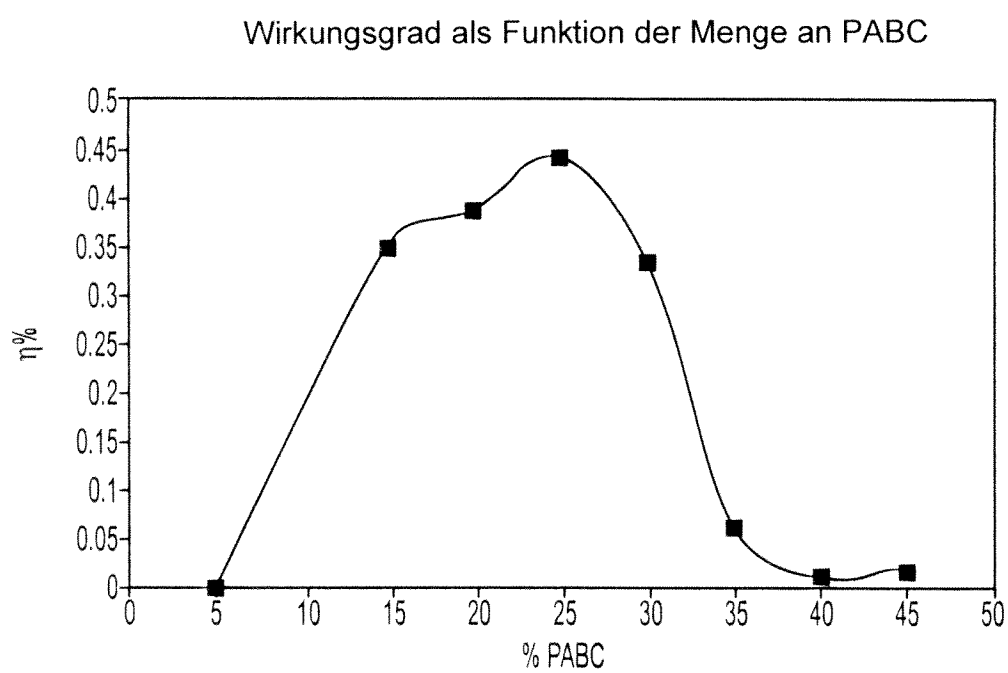


FIG. 3