

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: **A 1058/2006**

(22) Anmeldetag: **22.06.2006**

(43) Veröffentlicht am: **15.01.2008**

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>: **C23C 18/02** (2006.01),  
**C23C 18/12** (2006.01),  
**C23C 20/06** (2006.01),  
**H01L 31/18** (2006.01)

(73)Patentanmelder:

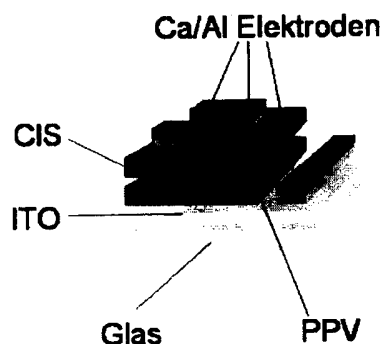
TECHNISCHE UNIVERSITÄT GRAZ  
ERZHERZOG-JOHANN- UNIVERSITÄT  
A-8010 GRAZ (AT)

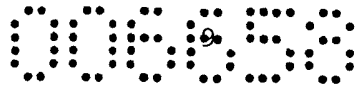
(72)Erfinder:

PIBER MONIKA SOFIE DIPL.ING.  
ANGER (AT)  
TRIMMEL GREGOR DIPL.ING. DR.  
GRAZ (AT)  
STELZER FRANZ DIPL.ING. DR.  
GRAZ (AT)  
RATH THOMAS DIPL.ING.  
GRAZ (AT)  
PLESSING ALBERT K. DIPL.ING. DR.  
BRUNN (AT)  
MEISSNER DIETER DR.  
WELS (AT)

(54) **VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON PHOTOAKTIVEN SCHICHTEN SOWIE BAUELEMENTE UMFASSEND DIESE SCHICHT(EN)**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von photoaktiven Schichten sowie Bauelemente, wie Solarzellen, umfassend diese Schichten. Erfindungsgemäß werden die photoaktiven Schichten dadurch hergestellt, dass aus Precursormaterial umfassend zumindest eine Metallverbindung und einen salzartigen und/oder organischen Reaktionspartner auf einem Substrat durch Drucken oder Rakeln eine nicht halbleitende Schicht gebildet wird, welche Temperaturen von weniger als 300°C ausgesetzt wird, wobei aus der nicht halbleitenden Schicht durch thermische Umwandlung des Precursormaterials eine halbleitende, photoaktive Schicht gebildet wird.





#### Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von photoaktiven Schichten sowie Bauelemente, wie Solarzellen, umfassend diese Schichten. Erfindungsgemäß werden die photoaktiven Schichten dadurch hergestellt, dass aus Precursormaterial umfassend zumindest eine Metallverbindung und einen salzartigen und/oder organischen Reaktionspartner auf einem Substrat durch Drucken oder Rakeln eine nicht halbleitende Schicht gebildet wird, welche Temperaturen von weniger als 300°C ausgesetzt wird, wobei aus der nicht halbleitenden Schicht durch thermische Umwandlung des Precursormaterials eine haltleitende, photoaktive Schicht gebildet wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von photoaktiven Schichten sowie Bauelemente, umfassend diese Schicht(en).

Halbleitende Metallsulfide, -selenide und -telluride, insbesondere  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ , sind wichtige Materialien für die Ausbildung photoaktiver Schichten, welche u.a. für photovoltaische Anwendungen nützlich sind. So werden halbleitende Metallsulfide in Form dünner Schichten für anorganische Solarzellen, sogenannte ETA-Zellen (Extreme Thin Absorberzellen) eingesetzt. Eine Kombination von Schichten aus halbleitenden Metallsulfiden mit einem konjugierten, halbleitenden Polymer oder einer weiteren Schicht aus elektroaktiven, organischen Molekülen führt zu einem Zweischichtaufbau, welcher ebenso für die Herstellung photoaktiver Elemente geeignet ist.

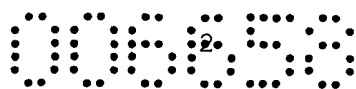
Für die Herstellung derartiger halbleitender Schichten stehen bekannte Verfahren, wie reaktives bzw. nicht reaktives Sputtern (Kathodenzerstäubung), Abscheiden durch Glimmentladung, konventionelles thermisches Verdampfen, chemische und elektrochemische Abscheidung, Sprühverfahren (Spraypyrolyse), das Sulfurieren von Metallfilmen<sup>[1-5]</sup> und aufwändige Verfahren zur Erzeugung epitaktischer Schichten zur Verfügung.

Für die meisten dieser Verfahren - abgesehen von der elektrochemischen Aufbringung<sup>[6-9]</sup> - sind zur Herstellung der photoaktiven Schichten relativ hohe Temperaturen, das heißt Temperaturen über  $300^\circ\text{C}$ , notwendig. Eine Herstellung dieser Halbleiterschichten erfolgt durch thermische Zersetzung eines Reaktionspartners in Gegenwart der entsprechenden Metallionen. Ähnliche Reaktionsmischungen kommen in der Spray -Pyrolyse<sup>[10-29]</sup> zur Verwendung.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Kupferindiumsulfidkomplexes bei niedrigen Temperaturen beschreiben Castro, Bailey et al.<sup>[30]</sup>. Allerdings werden gemäß diesem Verfahren relativ aufwändige Ausgangsverbindungen verwendet.

Ein ähnliches Verfahren auf Basis der Spray Chemical Vapour Deposition unter atmosphärischen Bedingungen wird auch von Harris et al. beschrieben.<sup>[31]</sup> Zur Zersetzung der verwendeten Ausgangsverbindungen werden Temperaturen von  $200-300^\circ\text{C}$  verwendet.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von halbleitendem Kupferindiumdisulfid beschreiben Cui et al..<sup>[32]</sup> Diese erzeugen  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{AgInS}_2$  in Form halbleitender Nanostäbchen aus einer stöchiometrischen Mischung von  $\text{In}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$  und  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  oder



Ag(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>) nach dem Prinzip der kolloidalen Synthese, wobei die als Nebenprodukte anfallenden Thioketone mit Ethylendiamin bei 195°C in einem solvothermalen Prozess entfernt werden müssen.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein einfach durchführbares Verfahren zur Herstellung von photoaktiven Schichten bereitzustellen, das einerseits bei niedrigen Temperaturen sowie andererseits unter direkter Verwendung von einfach zu synthetisierenden Metallverbindungen und Reaktanden durchgeführt werden kann. Erfindungsgemäß wird ein Verfahren der eingangs genannten Art vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass aus Precursormaterial umfassend zumindest eine Metallverbindung und einen salzartigen und/oder organischen Reaktionspartner auf einem Substrat durch Drucken oder Rakeln eine nicht halbleitende Schicht gebildet wird, welche Temperaturen von weniger als 300°C ausgesetzt wird, wobei aus der nicht halbleitenden Schicht durch thermische Umwandlung des Precursormaterials eine halbleitende, photoaktive Schicht gebildet wird.

Unter Precursormaterial versteht man gemäß dieser Erfindung ein nicht halbleitendes Material bestehend aus einer Metallverbindung, wie Metallsalze und/oder Metallkomplexe, und einer salzartigen oder organischen Verbindung, die im Umwandlungsschritt eine weitere, für die Halbleiterbildung notwendige Komponente freisetzt.

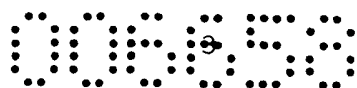
Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind gemäß Unteransprüche offenbart.

Die Erfindung betrifft weiters Bauelemente, wie Solarzellen oder Photodetektoren, welche die erfindungsgemäß hergestellte Schichten umfassen.

Die Reaktionstemperatur der Zersetzungsreaktion kann in vorteilhafter Weise deutlich unterhalb von 300 °C liegen, besonders wenn die Reaktion durch eine Säure oder Base katalysiert wird, und/oder saure oder alkalische Ausgangsverbindungen eingesetzt werden.

Vorteilhafterweise findet die Umwandlung in Gegenwart einer Lewis Base, beispielsweise Pyridin statt. Lewis Basen wirken als Komplexbildner für die verwendeten Metallionen. Weiters spielen Lewis Basen bei der Zersetzungsreaktion des Reaktionspartners eine entscheidende Rolle, beispielsweise bei der Herstellung von Chalcogeniden mit Thioacetamid als Schwefelquelle. Durch die Bereitstellung eines freien Elektronenpaares der Lewis Base werden mögliche Umwandlungsreaktionen beschleunigt.

Beispiele für Lewis-Basen sind F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> und seine



Derivate,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^2$ ,  $\text{SCN}^-$ . Erfindungsgemäß verwendete Lewis Basen sind vor allem stickstoffhaltige organische Basen, wie Pyridin und/oder Derivate des Pyridins, verschiedene primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amine, stickstoffhaltige Heterozyklen, deprotonierte Aminosäuren und/oder Basen mit einem Pyrimidin-Grundgerüst.

Durch diese besonders niedrigen Herstellungstemperaturen ist es möglich, Halbleiterschichten sowohl auf anorganischen Substraten, wie Metallen, oder Glas, aber auch auf Polymerfolien herzustellen. Letzteres stellt einen ganz besonderen Vorteil gegenüber den bereits bekannten Herstellungsmethoden dar. Die Reaktionsbedingungen können so gewählt werden, dass die Halbleiter in der Schicht in nanokristalliner Form oder als Nanopartikel vorliegen.

Die Mischung der Ausgangssubstanzen kann sowohl in Lösung als auch als Slurry (Aufschlämmung), als Dispersion oder als Paste vorliegen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden als Halbleiterpartikel Metallverbindungen verwendet, die mit einem salzartigen oder organischen Reaktionspartner reagieren können.

Bei der/den Metallverbindung(en), die als Ausgangsverbindung(en) dient(dienen), kann es sich ebenso um eine salzartige Verbindung handeln.

Gleichermaßen kann die Metallverbindung eine Organometallverbindung oder ein Organometallkomplex sein.

Die verwendete(n) Metallverbindung(en) kann/können sowohl basische als auch saure Eigenschaften haben, die die Umwandlung bei niedrigeren Temperaturen ermöglicht oder die Umwandlung katalytisch beeinflusst.

Eine hohe Stromausbeute der Bauelemente in Form von Solarzellen wird dadurch erzielt, dass es sich bei den anorganischen Materialien um Partikel handelt, deren Korngröße vorzugsweise zwischen 0,5 nm und 500 nm liegt.

Die erfindungsgemäßen halbleitenden Schichten können in Solarzellen sowohl die Aufgabe des Elektronendonors als auch des Elektronenakzeptors übernehmen.

Bei Verwendung von bestimmten Ausgangsverbindungen kann die Umwandlungstemperatur in einen Halbleiter auch unter 100 °C liegen.

Die Umwandlung der Ausgangsverbindungen in Halbleiter kann in Gegenwart einer Säure erfolgen.

Die Umwandlung der Ausgangsverbindungen in Halbleiter kann gleichfalls vorteilhafter Weise in Gegenwart einer Base erfolgen.

Die Reaktionstemperatur kann durch thermische Behandlung aber auch durch Photonen mit einer Energie größer als 1 (ein) eV eingestellt werden.

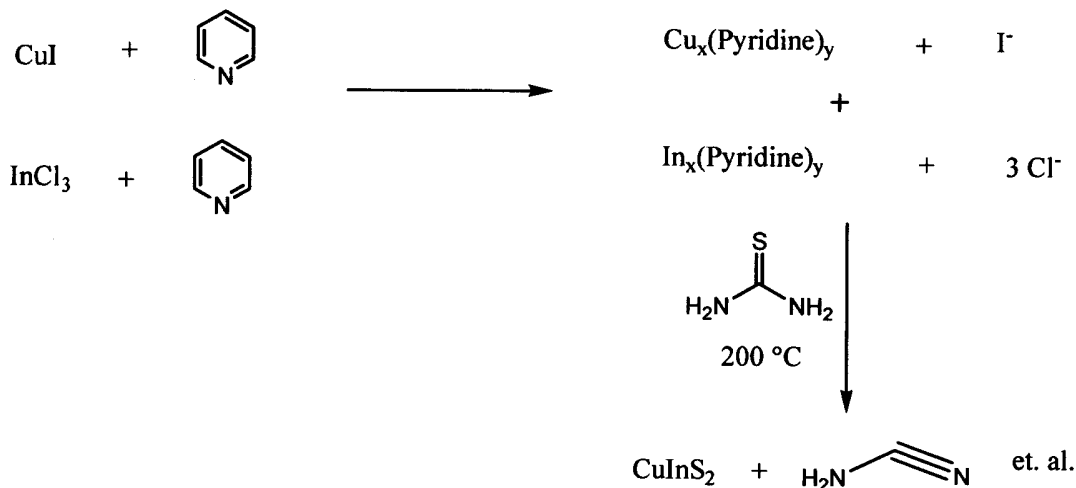
Durch das erfindungsgemäße Verfahren können vorteilhafterweise Bauelemente bestehend aus einem Substrat und einer darauf aufgetragenen photoaktiven Schicht hergestellt werden.

Das Aufbringen erfolgt durch Bedrucken mit bekannten Druckmethoden, wie Flexodruck oder Tiefdruck, bzw. durch Aufrakeln des Halbleiters auf das Substrat.

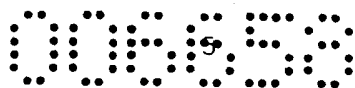
Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen sowie Abbildungen näher erläutert.

Beispiel 1: Verfahren zur Herstellung von halbleitenden Kupfer-indiumsulfidschichten

Die Herstellung von Kupferindiumsulfidschichten erfolgt durch Reaktion von Thioacetamid als Schwefel enthaltender Reaktionspartner in Gegenwart eines Kupfer- und Indiumsalzes, wobei Thioacetamid zersetzt wird. Bei diesem beispielhaften Herstellungsverfahren werden  $\text{InCl}_3$  und  $\text{CuI}$  in Pyridin komplexiert. In dieser Lösung wird Thioharnstoff gelöst. Diese Reaktionslösung wird auf ein geeignetes Substrat, wie Indiumzinnoxid auf Glas, einem organischen Polymer oder einem elektroaktiven organischen Polymer, durch Auftropfen aufgebracht und auf 200 °C unter inerter Gasatmosphäre (z.B. Stickstoff, Argon, Helium) erhitzt.



Die erhaltenen Schichten werden mittels Röntgenstrukturanalyse (XRD) untersucht. Dabei zeigt Abb.1 das Röntgendiffraktogramm einer solchen Probe. Die Peaks bei 27°, 45° und 55°, die dem  $\text{CuInS}_2$  zugeordnet werden können, weisen durch ihren nanokristallinen



Charakter eine deutliche Verbreiterung auf.

Beispiel 2 Herstellung einer anorganischen/organischen Hybridsolarzelle:

Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 2 und Abbildung 3 dargestellt. Als Träger 1 dient ein Glassubstrat bzw. eine durchsichtige Polymerfolie.

Zur Herstellung der Solarzellen wird ein Teil der ITO-Schicht (Indium/Zinnoxid-Schicht) 2 durch chemische oder physikalische Ätzen entfernt.

Um die Rauigkeit der Schicht auszugleichen kann gegebenenfalls eine Polyethylenedioxythiophen (PEDOT:PSS)-Schicht 3 aufgebracht werden. Dieser Schritt kann jedoch entfallen. Im nächsten Schritt wird eine Schicht 4 aus einem organischen elektroaktiven Polymer oder einer niedermolekularen organischen elektroaktiven Substanz aufgebracht. Polymerlösungen werden bevorzugt aus Suspensionen oder homogenen Lösungen durch Rotationsbeschichtung, Tauchbeschichtung, Rakeln, Drucken oder Sprühen aufgebracht. Niedermolekulare Substanzen können auch aufgedampft werden.

Auf diese Schicht wird nun eine  $\text{CuInS}_2$ -Schicht wie nach Beispiel 1 hergestellt (Schicht 5) aufgebracht.

Auf diese Schicht werden dann die Elektroden 6 z.B. Aluminium, Gold, Silber, oder eine Kombination aus Kalzium/Gold, Kalzium/Aluminium, Magnesium/Gold durch Aufdampfen oder Sputtern aufgebracht.

In Abb.4 werden die Strom/Spannungskennlinien gezeigt. Diese zeigen einen  $V_{oc}$  (offene Klemmenspannung) von 625 mV und einen  $I_{sc}$  (Kurzschlussstrom) von 5,855 mA/cm<sup>2</sup> bei einer Belichtung von 60 mW/cm<sup>2</sup>. Der Füllfaktor beträgt 29 % und ein Wirkungsgrad von 1,7 % wurde erreicht.

Beispiel 3: Verfahren zur Herstellung von halbleitenden Zinksulfidschichten

Die Herstellung der Zinksulfidschichten erfolgt durch Zersetzung von Thioacetamid in Gegenwart von Zinkacetat. Die Zersetzung wurde in diesem Fall bei 150 °C durchgeführt. Röntgendiffraktogramme zeigen die gebildete nanokristalline ZnS-Phase (siehe Abb. 5). Als kristoallographische Phase konnte Sphalerit identifiziert werden. Die Breite der Reflexe bestätigt das Vorliegen von Primärkristalliten im Nanometerbereich.

Als Anwendung für eine derartige Schicht wurde eine Bilayer Heterojunction Solarzelle realisiert deren Wirkungsgrade mittels U/I Kennlinie (siehe Abb. 6) - charakterisiert wurde. Die auf diese Weise

00658

hergestellte Solarzelle zeigt eine besonders hohe Photospannung von 320 mV.

Neben diesen genauer beschriebenen Experimenten wurde eine Vielzahl anderer Untersuchungen durchgeführt bei denen gezeigt werden konnte, dass,

1) neben den Elementen Cu, In, Zn, S auch die Elemente Ag, Cd, Ga, Al, Pb, Hg, Se, Te verwendet werden können;

2) außer Thioacetamid auch folgende S-Verbindungen verwendet werden können: elementarer Schwefel, elementarer Schwefel und ein Vulkanisationsbeschleuniger, Thioharnstoff, Thiurame, Schwefelwasserstoff, Metallsulfide, Hydrogensulfide, CS<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>;

3) neben den Metallsalzen können auch Metallorganische Verbindungen wie Acetate, Metallthiocarbamidverbindungen eingesetzt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auf Energie sparende Art halbleitende Schichten, insbesondere in nanokristalliner Form bereitgestellt werden können, welche in Hybridsolarzellen ebenso wie in rein anorganischen Halbleiterschichten zufrieden stellende Wirkungsgrade zeigen.

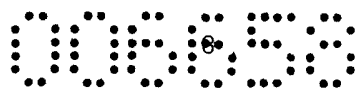
Wien, 22. Juni 2006

Technische Universität Graz  
Erzherzog-Johann-Universität  
Vertreten durch:

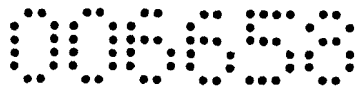
  
Dr. Karin Dungler  
(Ausweisnummer 419)

## Literatur:

- [1] V. Alberts, J. Titus, R. W. Birkmire, *Thin Solid Films* **2004**, 451, 207.
- [2] A. Antony, A. S. Asha, R. Yoosuf, R. Manoj, M. K. Jayaraj, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004**, 81, 407.
- [3] B. M. Basol, *Thin Solid Films* **2000**, 361-362, 514
- [4] C. Dzionk, H. Metzner, S. Hessler, H.-E. Mahnke, *Thin Solid Films* **1997**, 299, 38
- [5] M. Nanu, L. Reijnen, B. Meester, J. Schoonman, A. Goossens, *Chemical Vapor Deposition* **2004**, 10, 45.
- [6] S. Bereznev, I. Konovalov, A. Opik, J. Kois, E. Melnikov, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, 87, 197.
- [7] S. Bereznev, I. Konovalov, J. Kois, E. Melnikov, A. Opik, *Macromolecular Symposia* **2004**, 212, 287.
- [8] S. Bereznev, I. Konovalov, A. Opik, J. Kois, *Synthetic Metals* **2005**, 152, 81.
- [9] S. Nakamura, A. Yamamoto, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2003**, 75, 81.
- [10] M. C. Zouaghi, T. Ben Nasrallah, S. Marsillac, J. C. Bernede, S. Belgacem, *Thin Solid Films* **2001**, 382, 39.
- [11] H. Bihri, M. Abd-Lefdil, *Thin Solid Films* **1999**, 354, 5.
- [12] H. Bouzouita, N. Bouguila, A. Dhouib, *Renewable Energy* **1998**, 00, 1.
- [13] T. T. John, M. Mathew, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, 89, 27.
- [14] T. T. John, K. C. Wilson, P. M. R. Kumar, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, Y. Kashiwaba, T. Abe, Y. Yasuhiro, *Physica Status Solidi a-Applied Research* **2005**, 202, 79.
- [15] M. Krunk, O. Bijakina, E. Melnikov, T. Varema, *Ternary and Multinary Compounds* **1998**, 152, 325.
- [16] M. Krunk, O. Bijakina, V. Mikli, H. Rebane, T. Varema, M. Altosaar, E. Melnikov, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2001**, 69, 93.
- [17] M. Krunk, O. Bijakina, T. Varema, V. Mikli, E. Melnikov, *Thin Solid Films* **1999**, 338, 125.



- [18] M. Krunks, O. Kijatkina, A. Mere, T. Varema, I. Oja, V. Mikli, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, 87, 207.
- [19] M. Krunks, O. Kijatkina, H. Rebane, I. Oja, V. Mikli, A. Mere, *Thin Solid Films* **2002**, 403, 71.
- [20] M. Krunks, T. Leskela, R. Mannonen, L. Niinisto, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1998**, 53, 355.
- [21] M. Krunks, T. Leskela, I. Mutikainen, L. Niinisto, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1999**, 56, 479.
- [22] M. Krunks, E. Melnikov, O. Bijakina, *Physica Scripta* **1997**, T69, 189.
- [23] M. Krunks, V. Mikli, O. Bijakina, E. Melnikov, *Applied Surface Science* **1999**, 142, 356.
- [24] M. Krunks, V. Mikli, O. Bijakina, H. Rebane, A. Mere, T. Varema, E. Melnikov, *Thin Solid Films* **2000**, 361, 61.
- [25] J. Madarasz, P. Bombicz, M. Okuya, S. Kaneko, *Solid state ionics* **2001**, 141, 439.
- [26] A. Mere, O. Kijatkina, H. Rebane, J. Krustok, A. Krunks, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2003**, 64, 2025.
- [27] M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, *Nano Letters* **2005**, 5, 1716.
- [28] M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, 95.
- [29] M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, *Advanced Materials* **2004**, 16, 453.
- [30] S. L. Castro, S. G. Bailey, R. P. Raffaelle, K. K. Banger, A. F. Hepp, *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 3142.
- [31] J. D. Harris, K. K. Banger, D. A. Scheiman, M. A. Smith, M. H. C. Jin, A. F. Hepp, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **2003**, 98, 150.
- [32] Y. Cui, J. Ren, G. Chen, Y. Qian, Y. Xie, *Chemistry Letters* **2001**, 30, 236.



22. Juni 2006

T136-2000pAT KD/K

Technische Universität Graz  
Erzherzog-Johann-Universität  
in Graz, AT

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen photoaktiver Schichten dadurch gekennzeichnet, dass aus Precursormaterial umfassend zumindest eine Metallverbindung und einen salzartigen und/oder organischen Reaktionspartner auf einem Substrat durch Drucken oder Rakeln eine nicht halbleitende Schicht gebildet wird, welche Temperaturen von weniger als 300°C ausgesetzt wird, wobei aus der nicht halbleitenden Schicht durch thermische Umwandlung des Precursormaterials eine halbleitende, photoaktive Schicht gebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindung ein Metallsalz ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindung ein Metallkomplex ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindung aus der Gruppe der Sulfide, Selenide und Telluride ausgewählt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindung aus der Gruppe der Carbide, Phosphide, Nitride, Antimonide und Arsenide ausgewählt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Schwefel feisetzender Reaktionspartner ausgewählt aus der Gruppe elementarer Schwefel, elementarer Schwefel mit Vulkanisationsbeschleuniger, Thiacetamid, Thioharnstoff, Thiurame, Schwefelwasserstoff, Metallsulfide und Hydrogensulfide, CS<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> bzw. die entsprechenden Tellur und/oder Selenverbindungen eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Umwandlung in Gegenwart einer Lewis Base erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Substrat ein halbleitendes Polymer und/oder Oligomer oder eine halbleitende monomolekulare organische Verbindung ist.

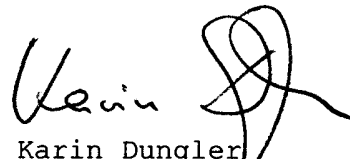
006458

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die gebildete halbleitende, photoaktive Schicht in Form von Nanopartikeln vorliegt.

10. Bauelement, dadurch gekennzeichnet, dass dieses eine halbleitende photoaktive Schicht, welche nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt ist, umfasst.

11. Bauelement nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Bauelement eine Solarzelle ist.

Technische Universität Graz  
Erzherzog-Johann-Universität  
vertreten durch:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Karin', followed by a large, stylized flourish or loop.

Dr. Karin Dungler  
(Ausweisnummer 419)

00853

1/2

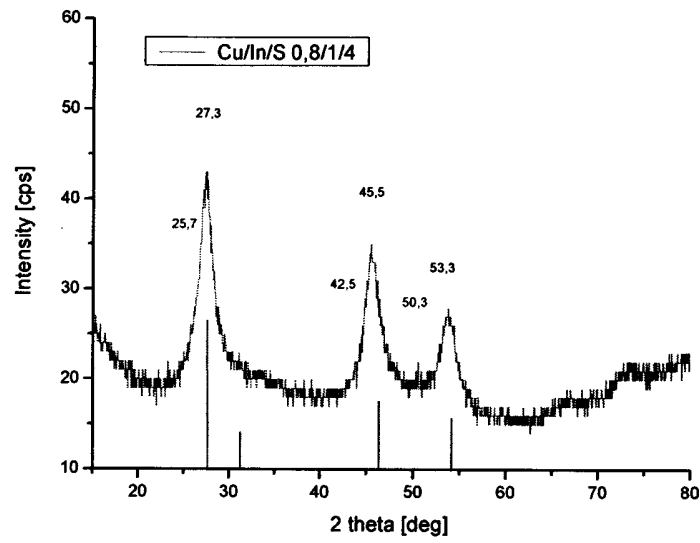


Abb.1

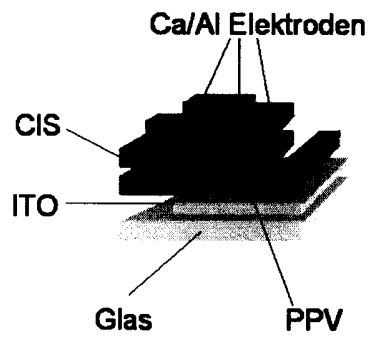


Abb.2

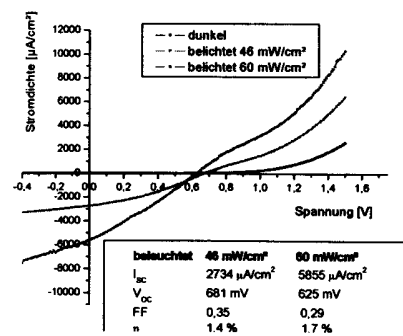


Abb.3

008858

2/2

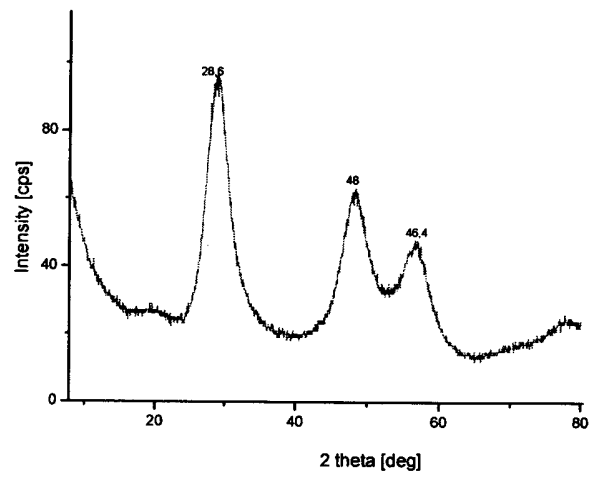


Abb.4

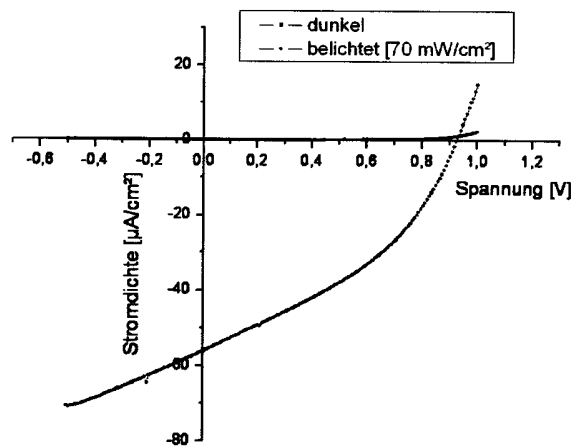


Abb. 5

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen photoaktiver Schichten dadurch gekennzeichnet, dass aus einem Precursormaterial umfassend zumindest eine Metallverbindung mit den metallischen Elementen Cu, In, Zn, Ag, Cd, Ga, Al, Pb, Hg und einen salzartigen und/oder organischen Reaktionspartner auf einem Substrat durch Drucken oder Rakeln eine nicht halbleitende Schicht gebildet wird, welche Temperaturen von weniger als 300°C ausgesetzt wird, wobei aus der nicht halbleitenden Schicht durch thermische Umwandlung des Precursormaterials eine halbleitende, photoaktive Schicht gebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindung ein Metallsalz ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindung ein Metallkomplex ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindung aus der Gruppe der Sulfide und Selenide ausgewählt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindung aus der Gruppe der Carbide, Phosphide, Nitride, Antimonide und Arsenide ausgewählt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Schwefel feisetzender Reaktionspartner ausgewählt aus der Gruppe elementarer Schwefel, elementarer Schwefel mit Vulkanisationsbeschleuniger, Thiacetamid, Thioharnstoff, Thiurame, Schwefelwasserstoff, Metallsulfide und Hydrogensulfide, CS<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> bzw. die entsprechenden Selenverbindungen eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Umwandlung in Gegenwart einer Lewis Base erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Substrat ein halbleitendes Polymer und/oder Oligomer oder eine halbleitende monomolekulare organische Verbindung ist.

**NACHGEREICHT**

007459<sup>2</sup>

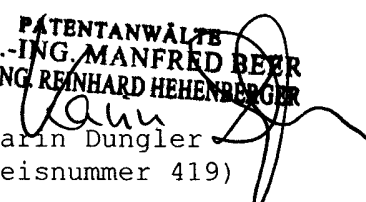
9

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die gebildete halbleitende, photoaktive Schicht in Form von Nanopartikeln vorliegt.

10. Bauelement, dadurch gekennzeichnet, dass dieses eine halbleitende photoaktive Schicht, welche nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt ist, umfasst.

11. Bauelement nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Bauelement eine Solarzelle ist.

Technische Universität Graz  
Erzherzog-Johann-Universität  
vertreten durch:

PATENTANWÄLTE  
DIPL.-ING. MANFRED BEER  
DIPL.-ING. REINHARD HEHENBERGER  
durch:   
Dr. Karin Dungler  
(Ausweisnummer 419)

NACHGEREICHT

|                                                                                                                                                                                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC <sup>8</sup> :<br><b>C23C 18/02</b> (2006.01); <b>C23C 18/12</b> (2006.01); <b>C23C 20/06</b> (2006.01); <b>H01L 31/18</b> (2006.01) |
| Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA:<br><b>C23C18/02</b> ; <b>C23C18/12</b> ; <b>H01L 31/18</b>                                                                         |
| Recherchierte Prüfstoff (Klassifikation):                                                                                                                                               |
| Konsultierte Online-Datenbank:<br><b>EPODOC, WPI, TXT, ScienceDirect</b>                                                                                                                |
| Dieser Recherchenbericht wurde zu den am <b>22. Juni 2006</b> eingereichten Ansprüchen 1-11 erstellt.                                                                                   |

| Kategorie <sup>1)</sup> | Bezeichnung der Veröffentlichung:<br>Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum,<br>Textstelle oder Figur soweit erforderlich                                                                  | Betreffend Anspruch |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| X                       | US 5920798 A (HIGUCHI) 6. Juli 1999 (06.07.1999)<br><i>Zusammenfassung; Beispiele 1-11; Spalte 3, Zeile 66 - Spalte 4, Zeile 19</i><br>--                                                                                               | 1-3, 7-11           |
| X                       | US 6537845 B1 (MC CANDLESS) 25. März 2003 (25.03.2003)<br><i>Zusammenfassung; Beispiele 1, 2; Figur 1</i><br>--                                                                                                                         | 1, 2, 6, 10, 11     |
| A                       | KIJATKINA, O. et al. "CuInS <sub>2</sub> sprayed films on different metal oxide underlayers". Thin Solid Films. 2003. Vol. 431-432, S. 105-109<br><i>gesamtes Dokument</i><br>--                                                        | 1-11                |
| A                       | BAYON, R. et al. "Highly structured TiO <sub>2</sub> /In(OH) <sub>x</sub> S <sub>y</sub> /PbS/PEDOT:PSS for photovoltaic applications". Solar Energy Materials & Solar Cells. 2005. Vol. 89, S. 13-25<br><i>gesamtes Dokument</i><br>-- | 1-11                |
| A                       | US 2006/0057766 A1 (JIA) 16. März 2006 (16.03.2006)<br><i>gesamtes Dokument</i><br>--                                                                                                                                                   | 1-11                |

|                                                       |                                                                  |                            |
|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Datum der Beendigung der Recherche:<br>20. April 2007 | <input checked="" type="checkbox"/> Fortsetzung siehe Folgeblatt | Prüfer(in):<br>Dr. HARASEK |
|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------|

|                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <sup>1)</sup> Kategorien der angeführten Dokumente: |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| X                                                   | Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.                                                                                                                             | A Veröffentlichung, die den <b>allgemeinen Stand der Technik</b> definiert.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Y                                                   | Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. | P Dokument, das <b>von Bedeutung</b> ist (Kategorien X oder Y), jedoch <b>nach dem Prioritätstag</b> der Anmeldung veröffentlicht wurde.<br>E Dokument, das <b>von besonderer Bedeutung</b> ist (Kategorie X), aus dem ein <b>älteres Recht</b> hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).<br>& Veröffentlichung, die Mitglied der selben <b>Patentfamilie</b> ist. |

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung:<br>Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum,<br>Textstelle oder Figur soweit erforderlich | Betreffend Anspruch |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| A         | US 2005/0271827 A1 (KRUNKS) 8. Dezember 2005 (08.12.2005)<br><i>gesamtes Dokument</i><br>-----                                                                         | 1-11                |