



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201726887 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：105102493

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 27 日

(51) Int. Cl. :

*C09K11/06 (2006.01)**H01L51/54 (2006.01)**H01L51/56 (2006.01)*

(71) 申請人：國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72) 發明人：陳方中 CHEN, FANG-CHUNG (TW)；黃炯福 HUANG, JIONG-FU (TW)

(74) 代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：7 共 43 頁

(54) 名稱

鈣鈦礦型發光元件及其製造方法

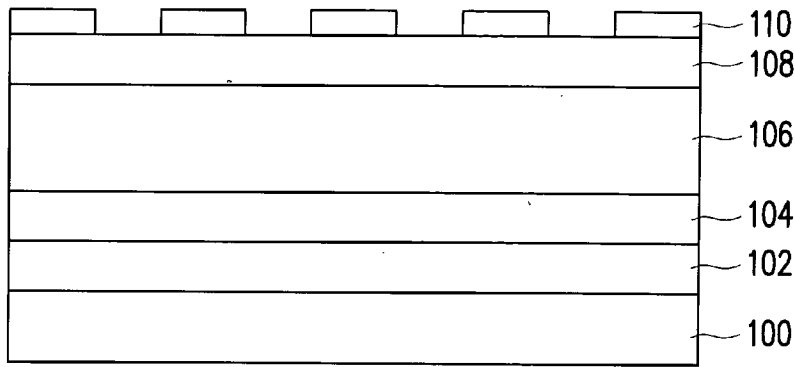
PEROVSKITE LIGHT-EMITTING DEVICE AND FABRICATING METHOD THEREOF

(57) 摘要

一種鈣鈦礦型發光元件，包括第一電極層、第一載子注入層、第一載子傳輸層、發光層、第二載子注入層以及第二電極層。第一載子注入層配置於第一電極層上。第一載子傳輸層配置於第一載子注入層上，其中第一載子傳輸層的材料包括可交聯材料。發光層配置於第一載子傳輸層上，其中發光層的材料包括具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料。第二載子注入層配置於發光層上。第二電極層配置於第二載子注入層上。

A perovskite light-emitting device is provided. The perovskite light-emitting device includes a first electrode, a first carrier injection layer, a first carrier transport layer, an emitting layer, a second carrier injection layer and a second electrode. The first carrier injection layer is disposed on the first electrode. The first carrier transport layer is disposed on the first carrier injection layer, wherein the material of the first carrier transport layer includes a crosslinkable material. The emitting layer is disposed on the first carrier transport layer, wherein the material of the emitting layer includes a light emitting material having a perovskite-type crystal structure. The second carrier injection layer is disposed on the emitting layer. The second electrode is disposed on the second carrier injection layer.

指定代表圖：



符號簡單說明：

- 10 . . . 鈣鈦礦型發光元件
- 100 . . . 第一電極層
- 102 . . . 電洞注入層
- 104 . . . 電洞傳輸層
- 106 . . . 發光層
- 108 . . . 電子注入層
- 110 . . . 第二電極層

10

【圖1】



201726887

【發明摘要】

申請日: 105.1.27

IPC分類: C09K 11/06 (2006.1)
H01L 51/54 (2006.1)
H01L 51/56 (2006.1)

【中文發明名稱】

鈣鈦礦型發光元件及其製造方法

【英文發明名稱】

PEROVSKITE LIGHT-EMITTING DEVICE AND FABRICATING
METHOD THEREOF

【中文】一種鈣鈦礦型發光元件，包括第一電極層、第一載子注入層、第一載子傳輸層、發光層、第二載子注入層以及第二電極層。第一載子注入層配置於第一電極層上。第一載子傳輸層配置於第一載子注入層上，其中第一載子傳輸層的材料包括可交聯材料。發光層配置於第一載子傳輸層上，其中發光層的材料包括具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料。第二載子注入層配置於發光層上。第二電極層配置於第二載子注入層上。

【英文】 A perovskite light-emitting device is provided. The perovskite light-emitting device includes a first electrode, a first carrier injection layer, a first carrier transport layer, an emitting layer, a second carrier injection layer and a second electrode. The first carrier injection layer is disposed on the first electrode. The first carrier transport layer is disposed on the first carrier injection layer, wherein the material of the first carrier transport layer

includes a crosslinkable material. The emitting layer is disposed on the first carrier transport layer, wherein the material of the emitting layer includes a light emitting material having a perovskite-type crystal structure. The second carrier injection layer is disposed on the emitting layer. The second electrode is disposed on the second carrier injection layer.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

10：鈣鈦礦型發光元件

100：第一電極層

102：電洞注入層

104：電洞傳輸層

106：發光層

108：電子注入層

110：第二電極層

【發明說明書】

【中文發明名稱】

鈣鈦礦型發光元件及其製造方法

【英文發明名稱】

PEROVSKITE LIGHT-EMITTING DEVICE AND FABRICATING METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種發光元件及其製造方法，且特別是有關於一種鈣鈦礦型發光元件及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 由於鈣鈦礦型材料為一良好的光電材料，而被廣泛地應用在太陽能電池中。近年來，鈣鈦礦型材料更被應用於發光二極體中。然而，在現今的鈣鈦礦型發光二極體中，因為電洞注入能障過大而存在發光效率過低的問題，以及因為鈣鈦礦型材料通常會有過於結晶化的現象，藉此易導致其表面形貌（morphology）出現過多的孔洞，而造成元件效率不良。因此，如何使鈣鈦礦型發光二極體能夠克服現有的問題為目前亟欲研究的主题之一。

【發明內容】

【0003】 本發明提供一種鈣鈦礦型發光元件及其製造方法，其具有良好的發光亮度、發光效率及元件效率。

【0004】本發明的鈣鈦礦型發光元件包括第一電極層、第一載子注入層、第一載子傳輸層、發光層、第二載子注入層以及第二電極層。第一載子注入層配置於第一電極層上。第一載子傳輸層配置於第一載子注入層上，其中第一載子傳輸層的材料包括可交聯材料。發光層配置於第一載子傳輸層上，其中發光層的材料包括具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料。第二載子注入層配置於發光層上。第二電極層配置於第二載子注入層上。

【0005】在本發明的一實施方式中，上述的具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料具有以下式(I)表示的結構：



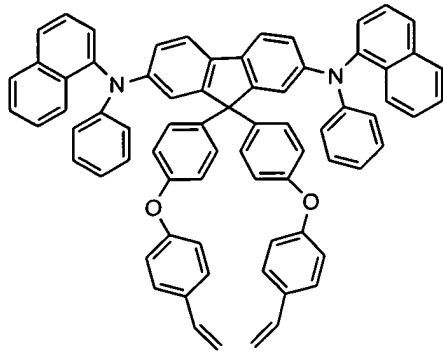
其中，A 為有機銨陽離子；B 為第四主族金屬陽離子或過渡金屬陽離子；X₃ 為一元鹵族陰離子或多元鹵族陰離子的組合。

【0006】在本發明的一實施方式中，上述的有機銨陽離子為碳數為 1 至 50 的烷基銨陽離子或芳香族銨陽離子；上述的第四主族金屬陽離子為 Pb²⁺、Ge²⁺或 Sn²⁺；上述的過渡金屬陽離子為 Cu²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺或 Eu²⁺；上述的一元鹵族陰離子為 Cl⁻、Br⁻或 I⁻；上述的多元鹵族陰離子的組合具有以下通式：：
-Cl_xBr_yI_z，其中 x+y+z = 3。

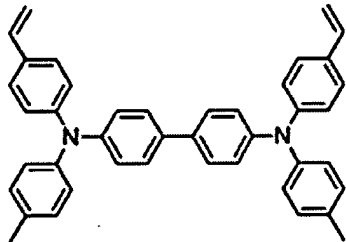
【0007】在本發明的一實施方式中，上述的具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料為 CH₃NH₃PbBr₃、CH₃NH₃PbBr₂I、CH₃NH₃PbCl₃ 或 CH₃NH₃PbBrCl₂。

【0008】在本發明的一實施方式中，上述的第一載子注入層為電

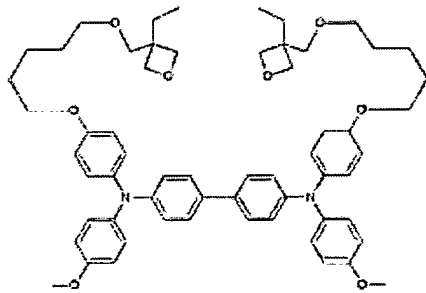
洞注入層、第一載子傳輸層為電洞傳輸層以及第二載子注入層為電子注入層，其中可交聯材料包括以下式 1、式 2 或式 3 所示的化合物：



式 1

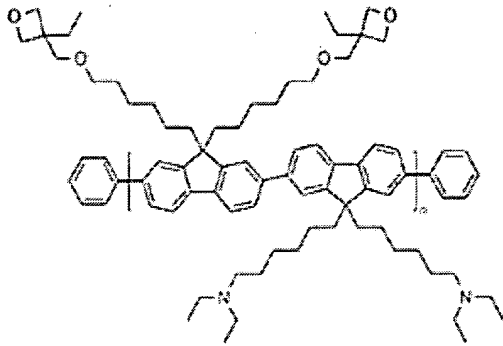


式 2

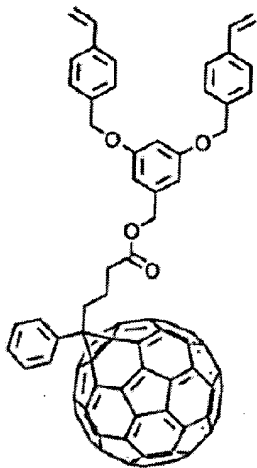


式 3。

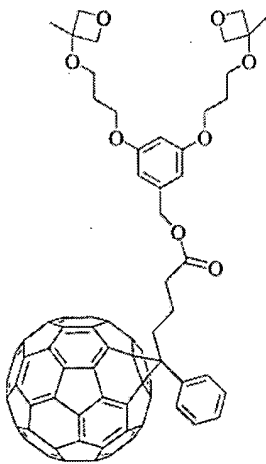
【0009】 在本發明的一實施方式中，上述的第一載子注入層為電子注入層、該第一載子傳輸層為電子傳輸層以及該第二載子注入層為電洞注入層，其中可交聯材料包括以下式 4、式 5 或式 6 所示的化合物：



式4



式5



式6。

【0010】 在本發明的一實施方式中，上述的鈣鈦礦型發光元件更包括配置於發光層與第二載子注入層之間的第二載子傳輸層。

【0011】 本發明的鈣鈦礦型發光元件的製造方法包括以下步驟。於第一電極層上形成第一載子注入層。於第一載子注入層上形成第一載子傳輸層，其中第一載子傳輸層的材料包括可交聯材料。

於第一載子傳輸層上形成發光層，其中發光層的材料包括具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料。於發光層上形成第二載子注入層。於第二載子注入層上形成第二電極層上。

【0012】 在本發明的一實施方式中，上述的具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料具有以下式(I)表示的結構：

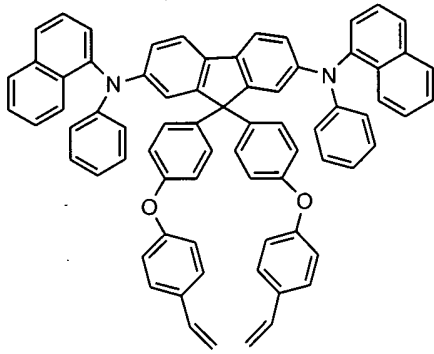


其中，A 為有機銨陽離子；B 為第四主族金屬陽離子或過渡金屬陽離子；X₃ 為一元鹵族陰離子或多元鹵族陰離子的組合。

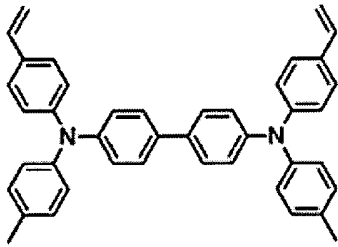
【0013】 在本發明的一實施方式中，上述的有機銨陽離子為碳數為 1 至 50 的烷基銨陽離子或芳香族銨陽離子；上述的第四主族金屬陽離子為 Pb²⁺、Ge²⁺或 Sn²⁺；上述的過渡金屬陽離子為 Cu²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺或 Eu²⁺；上述的一元鹵族陰離子為 Cl⁻、Br⁻或 I⁻；上述的多元鹵族陰離子的組合具有以下通式：-Cl_xBr_yI_z，其中 x+y+z = 3。

【0014】 在本發明的一實施方式中，上述的具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料為 CH₃NH₃PbBr₃、CH₃NH₃PbBr₂I、CH₃NH₃PbCl₃ 或 CH₃NH₃PbBrCl₂。

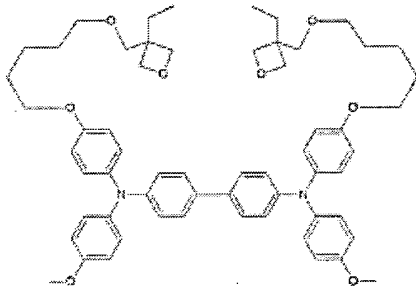
【0015】 在本發明的一實施方式中，上述的第一載子注入層為電洞注入層、第一載子傳輸層為電洞傳輸層以及第二載子注入層為電子注入層，其中可交聯材料包括以下式 1、式 2 或式 3 所示的化合物：



式1

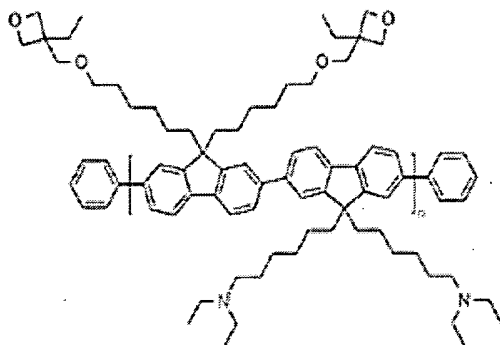


式2

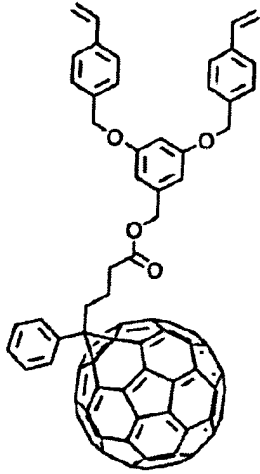


式3。

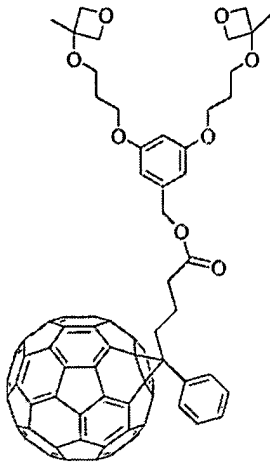
【0016】 在本發明的一實施方式中，上述的第一載子注入層為電子注入層、該第一載子傳輸層為電子傳輸層以及該第二載子注入層為電洞注入層，其中可交聯材料包括以下式4、式5或式6所示的化合物：



式4



式5



式6。

【0017】 在本發明的一實施方式中，於上述的鈣鈦礦型發光元件的製造方法中，於發光層上形成第二載子注入層之前，更包括於發光層上形成第二載子傳輸層。

【0018】 在本發明的一實施方式中，形成上述的第一載子注入層、第一載子傳輸層、發光層、第二載子傳輸層及第二載子注入層的方法為溶液製程。

【0019】 在本發明的一實施方式中，在形成上述的第一載子傳輸層的溶液製程中，使用含有可交聯材料的溶液，其中可交聯材料的濃度為 0.01 wt% 至 100 wt%。

【0020】 基於上述，在本發明的鈣鈦礦型發光元件中，透過從下

到上依次包括第一電極層、第一載子注入層、第一載子傳輸層、發光層、第二載子注入層以及第二電極層，且第一載子傳輸層的材料包括可交聯材料、發光層的材料包括具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料，使得本發明的鈣鈦礦型發光元件具有良好的發光亮度、發光效率及元件效率。

【0021】 為讓本發明的上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉實施方式，並配合所附圖式作詳細說明如下。

【圖式簡單說明】

【0022】

圖 1 是依照本發明一實施方式的鈣鈦礦型發光元件的剖面示意圖。

圖 2 是依照本發明另一實施方式的鈣鈦礦型發光元件的剖面示意圖。

圖 3 是依照本發明又一實施方式的鈣鈦礦型發光元件的剖面示意圖。

圖 4 是依照本發明再一實施方式的鈣鈦礦型發光元件的剖面示意圖。

圖 5 是實施例 1 及比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件的發光亮度對電壓的關係圖。

圖 6 是實施例 1 及比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件的發光效率對電壓的關係圖。

圖 7a 及圖 7b 分別是實施例 1 及比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件的掃描式電子顯微鏡 (SEM) 上視圖。

【實施方式】

【0023】 圖 1 是依照本發明一實施方式的鈣鈦礦型發光元件的剖面示意圖。請參照圖 1，鈣鈦礦型發光元件 10 包括第一電極層 100、第一載子注入層 (在此，第一載子注入層為電洞注入層 102)、第一載子傳輸層 (在此，第一載子傳輸層為電洞傳輸層 104)、發光層 106、第二載子注入層 (在此，第二載子注入層為電子注入層 108) 以及第二電極層 110。

【0024】 第一電極層 100 例如是透明導電基板。詳細而言，透明導電基板例如是在玻璃或塑膠上鍍有銦錫氧化物 (ITO)、銦鋅氧化物 (IZO)、銦銻氧化物 (ICO)、氧化鋅 (ZnO)、氧化鋁鋅 (AZO)、銦鋅錫氧化物 (IZTO)、氧化鋅鎵 (GZO) 或氧化錫 (SnO) 等透明導電材料。另外，在本實施方式中，第一電極層 100 作用為陽極；第一電極層 100 的厚度例如是 100 nm 至 100000 nm。

【0025】 電洞注入層 102 配置在第一電極層 100 上。詳細而言，電洞注入層 102 主要是具有改善來自第一電極層 100 (陽極) 的電洞注入效率的功能的膜層。在本實施方式中，電洞注入層 102 的材料例如包括聚(3,4-乙炔二羥噻吩：聚苯乙炔磺酸 (PEDOT:PSS)、聚苯胺 (polyaniline)、聚吡咯 (polypyrrole) 或聚乙炔 (polyacetylene) 等。電洞注入層 102 的厚度例如是 1 nm 至 1000

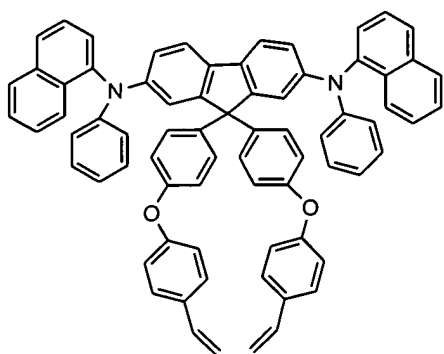
nm。

【0026】 另外，在本實施方式中，於第一電極層 100 上形成電洞注入層 102 的方法為溶液製程。詳細而言，於第一電極層 100 上形成電洞注入層 102 的方法例如包括：在形成含有電洞注入材料的溶液之後，透過塗佈製程將所述溶液塗佈至第一電極層 100 上，其中所使用的溶劑只要可將電洞注入材料溶解即可，並無特別限制，例如可列舉：二甲基甲醯胺（DMF）、氯苯（chlorobenzene）或二甲基亞砜（Dimethyl sulfoxide）；所述電洞注入材料的濃度例如是 0.01 wt% 至 100 wt%；塗佈製程例如可列舉：旋塗法、澆鑄法（casting）、微凹印塗佈法（micro gravure coating）、凹印塗佈法（gravure coating）、棒塗法（bar coating）、輥塗法、線棒塗佈法（wire-bar coating）、刮刀塗佈法、浸塗法（dip coating）、噴塗法（spray coating）、網版印刷法（screen printing）、柔版印刷法（flexographic printing）、套版印刷法（offset printing）、噴墨印刷法（ink jet printing）等。值得一提的是，在本文中，1 wt% 相當於每毫升有 10 毫克。

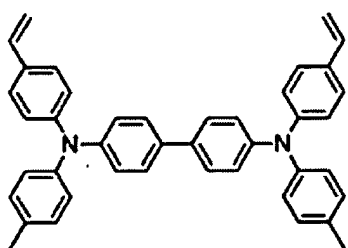
【0027】 電洞傳輸層 104 配置在電洞注入層 102 上。詳細而言，電洞傳輸層 104 主要是用來幫助來自於電洞注入層 102 的電洞傳輸至發光層 106。更詳細而言，在本實施方式中，透過設置電洞注入層 102 及電洞傳輸層 104 使得第一電極層 100 相對於發光層 106 具有適當的功函數，因而大幅降低電洞注入的能障，並幫助電洞的傳輸。另外，在本實施方式中，電洞傳輸層 104 亦具有阻擋電

子傳輸的功能，故電洞傳輸層 104 亦兼作為電子阻擋層。

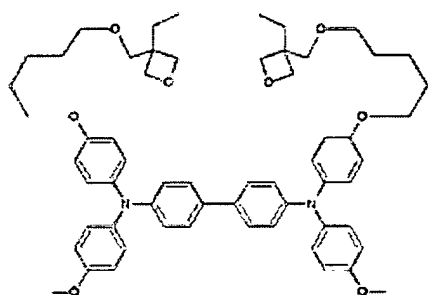
【0028】 在本實施方式中，電洞傳輸層 104 的材料包括可交聯材料。詳細而言，在本實施方式中，所述可交聯材料為具有電洞傳輸特性且具有交聯性基團的材料，其中交聯性基團包括熱致交聯性基團或光致交聯性基團等。具體而言，所述可交聯材料例如包括以下式 1、式 2 或式 3 所示的化合物等的熱致交聯材料：



式 1



式 2



式 3。電洞傳輸層 104 的厚度例如

是 1 nm 至 1000 nm。

【0029】 另外，在本實施方式中，於電洞注入層 102 上形成電洞傳輸層 104 的方法為溶液製程。詳細而言，於電洞注入層 102 上形成電洞傳輸層 104 的方法例如包括：在形成含有可交聯材料的

溶液之後，透過塗佈製程將所述溶液塗佈至電洞注入層 102 上，並接著使其透過加熱或照光來進行交聯反應，其中所使用的溶劑只要可將可交聯材料溶解即可，並無特別限制，例如可列舉：二甲基甲醯胺、氯苯或二甲基亞砷；所述可交聯材料的濃度例如是 0.01 wt%至 100 wt%；塗佈製程例如可列舉：旋塗法、澆鑄法、微凹印塗佈法、凹印塗佈法、棒塗法、輥塗法、線棒塗佈法、刮刀塗佈法、浸塗法、噴塗法、網版印刷法、柔版印刷法、套版印刷法、噴墨印刷法等。

【0030】發光層 106 配置於電洞傳輸層 104 上。詳細而言，發光層 106 在電能的驅動下可以發出光線。在本實施方式中，發光層 106 的材料包括具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料，其可以是有機無機混成的具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料，或是無機的具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料。

【0031】在一實施方式中，當具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料屬於有機無機混成材料，則其可具有以下式(I)表示的結構：



其中，A為有機銨陽離子；B為第四主族金屬陽離子或過渡金屬陽離子；X₃為一元鹵族陰離子或多元鹵族陰離子的組合。詳細而言，所述有機銨陽離子為碳數為1至50的烷基銨陽離子或芳香族銨陽離子；所述第四主族金屬陽離子為Pb²⁺、Ge²⁺或Sn²⁺；所述過渡金屬陽離子為Cu²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺或Eu²⁺；所述一元鹵族陰離子為Cl⁻、Br⁻或I⁻；所述多元鹵族陰離子的組合具有以

下通式： $-Cl_xBr_yI_z$ ，其中 $x+y+z = 3$ 。具體而言，所述具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料例如是 $CH_3NH_3PbBr_3$ 、 $CH_3NH_3PbBr_2I$ 、 $CH_3NH_3PbCl_3$ 或 $CH_3NH_3PbBrCl_2$ 。

【0032】 在另一實施方式中，當具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料屬於無機材料，則其例如包括 $CsPbCl_3$ 、 $CsPbBrCl_2$ 或 $CsSnCl_3$ 。

【0033】 另外，在本實施方式中，發光層 106 的厚度例如是 5 nm 至 1000 nm。

【0034】 另外，在本實施方式中，於電洞傳輸層 104 上形成發光層 106 的方法為溶液製程。詳細而言，於電洞傳輸層 104 上形成發光層 106 的方法例如包括：在形成含有具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料的溶液之後，透過塗佈製程將所述溶液塗佈至電洞傳輸層 104 上，其中所使用的溶劑只要可將所述發光材料溶解即可，並無特別限制，例如可列舉：二甲基甲醯胺、氯苯或二甲基亞砷；所述發光材料的濃度例如是 0.01 wt% 至 100 wt%；塗佈製程例如可列舉：旋塗法、澆鑄法、微凹印塗佈法、凹印塗佈法、棒塗法、輥塗法、線棒塗佈法、刮刀塗佈法、浸塗法、噴塗法、網版印刷法、柔版印刷法、套版印刷法、噴墨印刷法等。

【0035】 電子注入層 108 配置在發光層 106 上。詳細而言，電子注入層 108 主要是具有改善來自第二電極層 110(相關描述將於下文中說明)的電子注入效率的功能的膜層。在本實施方式中，電子注入層 108 的材料例如包括 [6,6] 苯基 -C61- 酪酸甲基酯 ([6,6]-phenyl-C61-butyrac acid methyl ester, PCBM)、4,7-二苯基

-1,10-鄰二氮雜菲 (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, BPhen) 或三 [2,4,6-三甲基-3-(3-吡啶基)苯基] 硼烷 (tris(2,4,6-triMethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane, 3TPYMB) 等。電子注入層 108 的厚度例如是 1 nm 至 1000 nm。

【0036】另外，在本實施方式中，於發光層 106 上形成電子注入層 108 的方法可為溶液製程或真空蒸鍍製程。詳細而言，於發光層 106 上使用溶液製程形成電子注入層 108 的方法例如包括：在形成含有電子注入材料的溶液之後，透過塗佈製程將所述溶液塗佈至發光層 106 上，其中所使用的溶劑只要可將電子注入材料溶解即可，並無特別限制，例如可列舉：二甲基甲醯胺、氯苯或二甲基亞砷；所述電子注入材料的濃度例如是 0.01 wt% 至 100 wt%；塗佈製程例如可列舉：旋塗法、澆鑄法、微凹印塗佈法、凹印塗佈法、棒塗法、輥塗法、線棒塗佈法、刮刀塗佈法、浸塗法、噴塗法、網版印刷法、柔版印刷法、套版印刷法、噴墨印刷法等。

【0037】第二電極層 110 配置於電子注入層 108 上。詳細而言，第二電極層 110 的材料包括金屬材料，其例如可列舉：銀、鎂或鈣。另外，在本實施方式中，第二電極層 110 作用為陰極；第二電極層 110 的厚度例如是 10 nm 至 5000 nm。另外，在本實施方式中，於電子注入層 108 上形成第二電極層 110 的方法例如是蒸鍍法。

【0038】值得說明的是，如前文所述，電洞注入層 102 及電洞傳輸層 104 會將來自第一電極層 100 的電洞傳輸至發光層 106，而電

子注入層 108 會將來自第二電極層 110 的電子傳輸至發光層 106。如此一來，兩種的載子（即電子與電洞）會在發光層 106 中再結合（recombination）而發出光線，此即為鈣鈦礦型發光元件 10 的發光機制。進一步而言，就發光機制而言，本實施方式的鈣鈦礦型發光元件 10 可視為一種發光二極體。

【0039】 另外，如前文所述，在鈣鈦礦型發光元件 10 中，透過設置了電洞注入層 102 及電洞傳輸層 104，藉此使得電洞注入的能障大幅降低，因而有效提升電洞注入效率並進而提升發光亮度及效率。

【0040】 另外，在鈣鈦礦型發光元件 10 中，透過使用可交聯材料作為電洞傳輸層 104 的材料，形成於其上的發光層 106 的表面形貌中的孔洞數量得以有效地減少，藉此改善了鈣鈦礦型發光元件 10 漏電的情況並進而提升元件效率。

【0041】 另外，在鈣鈦礦型發光元件 10 中，由於電洞傳輸層 104 的材料包括會進行交聯反應的可交聯材料，故在形成發光層 106 的溶液製程中，電洞傳輸層 104 不會受溶劑溶解而破壞。如此一來，鈣鈦礦型發光元件 10 中的電洞注入層 102、電洞傳輸層 104、發光層 106 及電子注入層 108 皆能透過溶液製程來製造，藉此使得鈣鈦礦型發光元件 10 的製造方法具有製程簡單及製造成本較低的優勢。

【0042】 圖 2 是依照本發明另一實施方式的鈣鈦礦型發光元件的剖面示意圖。請同時參照圖 2 及圖 1，圖 2 的鈣鈦礦型發光元件

20 與圖 1 的鈣鈦礦型發光元件 10 相似，因此相似或相同的構件以相似或相同的元件符號表示，且相關說明即不再贅述。以下，將就兩者間的差異處做說明，兩者相同處請依圖 1 中的符號參照前述說明。

【0043】請同時參照圖 2 及圖 1，圖 2 的鈣鈦礦型發光元件 20 與圖 1 的鈣鈦礦型發光元件 10 的差異僅在於：鈣鈦礦型發光元件 20 更包括配置於發光層 106 與電子注入層 108 之間的第二載子傳輸層。在此，第二載子傳輸層為電子傳輸層 202。詳細而言，電子傳輸層 202 主要是用來幫助來自於電子注入層 108 的電子傳輸至發光層 106。在本實施方式中，電子傳輸層 202 的材料例如包括 3,5-二苯基-4-(1-萘基)-1H-1,2,4-三唑 (3,5-Diphenyl-4-(1-naphthyl)-1H-1,2,4-triazole, TAZ)、3,3'-[5'-[3-(3-吡啶基)苯基][1,1':3',1''-三聯苯]-3,3''-二基]二吡啶 (3,3'-[5'-[3-(3-pyridinyl)phenyl][1,1':3',1''-terphenyl]-3,3''-diyl]bispyridine, Tm3PyPB) 或 ZnO 等。電子傳輸層 202 的厚度例如是 1 nm 至 1000 nm。

【0044】另外，在本實施方式中，於發光層 106 上形成電子傳輸層 202 的方法為溶液製程。詳細而言，於發光層 106 上形成電子傳輸層 202 的方法例如包括：在形成含有電子傳輸材料的溶液之後，透過塗佈製程將所述溶液塗佈至發光層 106 上，其中所使用的溶劑只要可將電子傳輸材料溶解即可，並無特別限制，例如可

列舉：二甲基甲醯胺、氯苯或二甲基亞砷；所述電子傳輸材料的濃度例如是 0.01 wt%至 100 wt%；塗佈製程例如可列舉：旋塗法、澆鑄法、微凹印塗佈法、凹印塗佈法、棒塗法、輥塗法、線棒塗佈法、刮刀塗佈法、浸塗法、噴塗法、網版印刷法、柔版印刷法、套版印刷法、噴墨印刷法等。

【0045】 值得說明的是，鈣鈦礦型發光元件 20 中的電洞注入層 102、電洞傳輸層 104、發光層 106、電子傳輸層 202 以及電子注入層 108 皆能透過溶液製程來製造，故鈣鈦礦型發光元件 20 的製造方法具有製程簡單及製造成本較低的優勢。

【0046】 另外，在圖 1 及圖 2 的實施方式中，第一載子注入層為電洞注入層 102、第一載子傳輸層為電洞傳輸層 104、第二載子注入層為電子注入層 108 且第二載子傳輸層為電子傳輸層 202，但本發明並不限於此。在其他實施方式中，第一載子注入層也可以是電子注入層、第一載子傳輸層也可以是電子傳輸層、第二載子注入層也可以是電洞注入層且第二載子傳輸層也可以是電洞傳輸層。以下，將參照圖 3 及圖 4 進行詳細說明。

【0047】 圖 3 是依照本發明又一實施方式的鈣鈦礦型發光元件的剖面示意圖。請參照圖 1，鈣鈦礦型發光元件 30 包括第一電極層 300、電子注入層 302、電子傳輸層 304、發光層 306、電洞注入層 308 以及第二電極層 310。

【0048】 第一電極層 300 例如是透明導電基板。詳細而言，透明導電基板例如是在玻璃或塑膠上鍍有銦錫氧化物、銦鋅氧化物、

銦銻氧化物、氧化鋅、氧化鋁鋅、銦鋅錫氧化物、氧化鋅鎳或氧化錫等透明導電材料。另外，在本實施方式中，第一電極層 300 作用為陰極；第一電極層 300 的厚度例如是 100 nm 至 100000 nm。

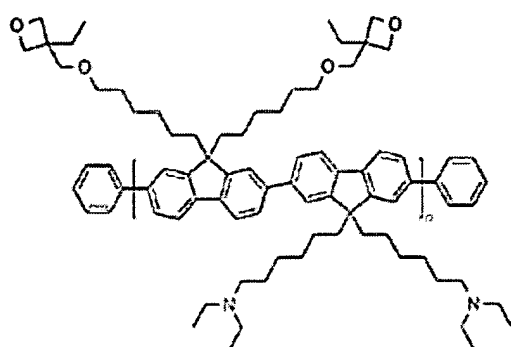
【0049】 電子注入層 302 配置在第一電極層 300 上。詳細而言，電子注入層 302 主要是具有改善來自第一電極層 300(陰極)的電子注入效率的功能的膜層。在本實施方式中，電子注入層 302 的材料例如包括環氧化的聚氮丙啶 (PEIE)、 Cs_2CO_3 或鋰摻雜 4,7-二苯基-1,10-鄰二氮雜菲 (Li-doped 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, Li-doped BPhen) 等。電子注入層 302 的厚度例如是 1 nm 至 1000 nm。

【0050】 另外，在本實施方式中，於第一電極層 300 上形成電子注入層 302 的方法為溶液製程。詳細而言，於第一電極層 300 上形成電子注入層 302 的方法例如包括：在形成含有電子注入材料的溶液之後，透過塗佈製程將所述溶液塗佈至第一電極層 300 上，其中所使用的溶劑只要可將電子注入材料溶解即可，並無特別限制，例如可列舉：二甲基甲醯胺、氯苯或二甲基亞砷；所述電子注入材料的濃度例如是 0.01 wt% 至 10 wt%；塗佈製程例如可列舉：旋塗法、澆鑄法、微凹印塗佈法、凹印塗佈法、棒塗法、輥塗法、線棒塗佈法、刮刀塗佈法、浸塗法、噴塗法、網版印刷法、柔版印刷法、套版印刷法、噴墨印刷法等。

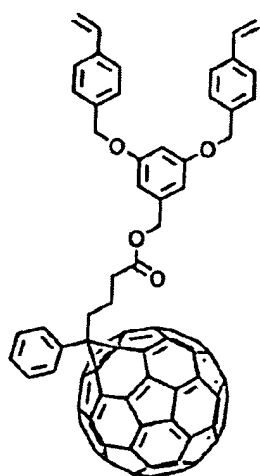
【0051】 電子傳輸層 304 配置在電子注入層 302 上。詳細而言，電子傳輸層 304 主要是用來幫助來自於電子注入層 302 的電子傳

輸至發光層 306。更詳細而言，在本實施方式中，透過設置電子注入層 302 及電子傳輸層 304 使得第一電極層 300 相對於發光層 306 具有適當的功函數，因而大幅降低電子注入的能障，並幫助電子的傳輸。另外，在本實施方式中，電子傳輸層 304 亦具有阻擋電洞傳輸的功能，故電子傳輸層 304 亦兼作為電洞阻擋層。

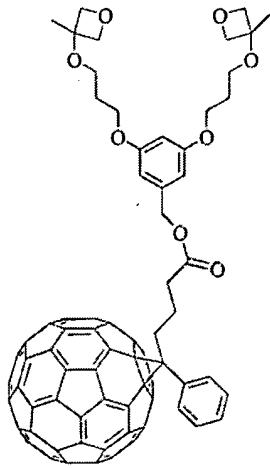
【0052】 在本實施方式中，電子傳輸層 304 的材料包括可交聯材料。詳細而言，在本實施方式中，所述可交聯材料為具有電子傳輸特性且具有交聯性基團的材料，其中交聯性基團包括熱致交聯性基團或光致交聯性基團。具體而言，所述可交聯材料例如包括以下式 4、式 5 或式 6 所示的化合物等的熱致交聯材料：



式4



式5



式 6。電子傳輸層 304 的厚度例如是 1 nm 至 1000 nm。

【0053】另外，在本實施方式中，於電子注入層 302 上形成電子傳輸層 304 的方法為溶液製程。詳細而言，於電子注入層 302 上形成電子傳輸層 304 的方法例如包括：在形成含有可交聯材料的溶液之後，透過塗佈製程將所述溶液塗佈至電子注入層 302 上，並接著使其透過加熱或照光來進行交聯反應，其中所使用的溶劑只要可將可交聯材料溶解即可，並無特別限制，例如可列舉：二甲基甲醯胺、氯苯或二甲基亞砷；所述可交聯材料的濃度例如是 0.01 wt% 至 100 wt%；塗佈製程例如可列舉：旋塗法、澆鑄法、微凹印塗佈法、凹印塗佈法、棒塗法、輥塗法、線棒塗佈法、刮刀塗佈法、浸塗法、噴塗法、網版印刷法、柔版印刷法、套版印刷法、噴墨印刷法等。

【0054】發光層 306 配置於電子傳輸層 304 上。詳細而言，發光層 306 在電能的驅動下可以發出光線。在本實施方式中，發光層 306 的材料包括具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料，其可以是有機無機混成的具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料，或是無機的具有

鈣鈦礦型結晶結構的發光材料。

【0055】 在一實施方式中，當具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料屬於有機無機混成材料，則其可具有以下式(I)表示的結構：



其中，A為有機銨陽離子；B為第四主族金屬陽離子或過渡金屬陽離子；X₃為一元鹵族陰離子或多元鹵族陰離子的組合。詳細而言，所述有機銨陽離子為碳數為1至50的烷基銨陽離子或芳香族銨陽離子；所述第四主族金屬陽離子為Pb²⁺、Ge²⁺或Sn²⁺；所述過渡金屬陽離子為Cu²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺或Eu²⁺；所述一元鹵族陰離子為Cl⁻、Br⁻或I⁻；所述多元鹵族陰離子的組合具有以下通式： $-Cl_xBr_yI_z$ ，其中 $x+y+z = 3$ 。具體而言，所述具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料例如是CH₃NH₃PbBr₃、CH₃NH₃PbBr₂I、CH₃NH₃PbCl₃或CH₃NH₃PbBrCl₂。

【0056】 在另一實施方式中，當具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料屬於無機材料，則其例如包括CsPbCl₃、CsPbBrCl₂或CsSnCl₃。

【0057】 另外，在本實施方式中，發光層306的厚度例如是5 nm至1000 nm。

【0058】 另外，在本實施方式中，於電子傳輸層304上形成發光層306的方法為溶液製程。詳細而言，於電洞傳輸層304上形成發光層306的方法例如包括：在形成含有具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料的溶液之後，透過塗佈製程將所述溶液塗佈至電子傳輸層304上，其中所使用的溶劑只要可將所述發光材料溶解即可，並無特別限制，例如可列舉：二甲基甲醯胺、氯苯或二甲基亞砷；

所述發光材料的濃度例如是 0.01 wt%至 100 wt%；塗佈製程例如可列舉：旋塗法、澆鑄法、微凹印塗佈法、凹印塗佈法、棒塗法、輥塗法、線棒塗佈法、刮刀塗佈法、浸塗法、噴塗法、網版印刷法、柔版印刷法、套版印刷法、噴墨印刷法等。

【0059】 電洞注入層 308 配置在發光層 306 上。詳細而言，電洞注入層 308 主要是具有改善來自第二電極層 310(相關描述將於下文中說明)的電洞注入效率的功能的膜層。在本實施方式中，電洞注入層 308 的材料例如包括聚(3,4-乙炔二羥噻吩：聚苯乙烯磺酸 (PEDOT:PSS)、 V_2O_5 或 MoO_3 等。電洞注入層 308 的厚度例如是 1 nm 至 1000 nm。

【0060】 另外，在本實施方式中，於發光層 306 上形成電洞注入層 308 的方法為溶液製程。詳細而言，於發光層 306 上形成電洞注入層 308 的方法例如包括：在形成含有電洞注入材料的溶液之後，透過塗佈製程將所述溶液塗佈至發光層 306 上，其中所使用的溶劑只要可將電洞注入材料溶解即可，並無特別限制，例如可列舉：二甲基甲醯胺、氯苯或二甲基亞砷；所述電洞注入材料的濃度例如是 0.01 wt%至 100 wt%；塗佈製程例如可列舉：旋塗法、澆鑄法、微凹印塗佈法、凹印塗佈法、棒塗法、輥塗法、線棒塗佈法、刮刀塗佈法、浸塗法、噴塗法、網版印刷法、柔版印刷法、套版印刷法、噴墨印刷法等。

【0061】 第二電極層 310 配置於電洞注入層 308 上。詳細而言，第二電極層 310 的材料包括金屬材料，其例如可列舉：金、銀或

鈹。另外，在本實施方式中，第二電極層 310 作用為陽極；第二電極層 310 的厚度例如是 10 nm 至 5000 nm。另外，在本實施方式中，於電洞注入層 308 上形成第二電極層 310 的方法例如是蒸鍍法。

【0062】 值得說明的是，如前文所述，電子注入層 302 及電子傳輸層 304 會將來自第一電極層 300 的電子傳輸至發光層 306，而電洞注入層 308 會將來自第二電極層 310 的電洞傳輸至發光層 306。如此一來，兩種的載子（即電子與電洞）會在發光層 306 中再結合而發出光線，此即為鈣鈦礦型發光元件 30 的發光機制。進一步而言，就發光機制而言，本實施方式的鈣鈦礦型發光元件 30 可視為一種發光二極體。

【0063】 另外，如前文所述，在鈣鈦礦型發光元件 30 中，透過設置了電子注入層 302 及電子傳輸層 304，藉此使得電子注入的能障大幅降低，因而有效提升電子注入效率並進而提升發光亮度及效率。

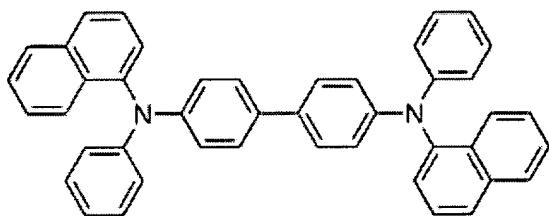
【0064】 另外，在鈣鈦礦型發光元件 30 中，透過使用可交聯材料作為電子傳輸層 304 的材料，形成於其上的發光層 306 的表面形貌中的孔洞數量得以有效地減少，藉此改善了鈣鈦礦型發光元件 30 漏電的情況並進而提升元件效率。

【0065】 另外，在鈣鈦礦型發光元件 30 中，由於電子傳輸層 304 的材料包括會進行交聯反應的可交聯材料，故在形成發光層 306 的溶液製程中，電子傳輸層 304 不會受溶劑溶解而破壞。如此一

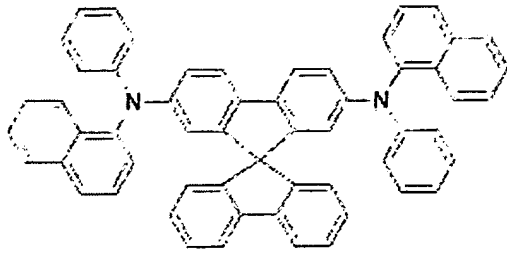
來，鈣鈦礦型發光元件 30 中的電子注入層 302、電子傳輸層 304、發光層 306 及電洞注入層 308 皆能透過溶液製程來製造，藉此使得鈣鈦礦型發光元件 30 的製造方法具有製程簡單及製造成本較低的優勢。

【0066】 圖 4 是依照本發明再一實施方式的鈣鈦礦型發光元件的剖面示意圖。請同時參照圖 4 及圖 3，圖 4 的鈣鈦礦型發光元件 40 與圖 3 的鈣鈦礦型發光元件 30 相似，因此相似或相同的構件以相似或相同的元件符號表示，且相關說明即不再贅述。以下，將就兩者間的差異處做說明，兩者相同處請依圖 3 中的符號參照前述說明。

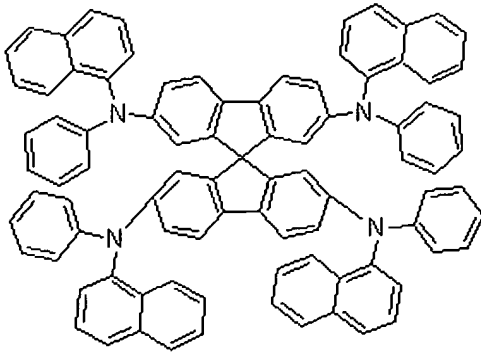
【0067】 請同時參照圖 4 及圖 3，圖 4 的鈣鈦礦型發光元件 40 與圖 3 的鈣鈦礦型發光元件 30 的差異僅在於：鈣鈦礦型發光元件 40 更包括配置於發光層 306 與電洞注入層 308 之間的電洞傳輸層 402。詳細而言，電洞傳輸層 402 主要是用來幫助來自於電洞注入層 308 的電洞傳輸至發光層 306。在本實施方式中，電洞傳輸層 402 的材料例如包括以下式 7、式 8 或式 9 所示的化合物：



式 7



式 8



式 9。電洞傳輸層 402 的厚度例如

是 1 nm 至 1000 nm。

【0068】另外，在本實施方式中，於發光層 306 上形成電洞傳輸層 402 的方法為溶液製程。詳細而言，於發光層 306 上形成電洞傳輸層 402 的方法例如包括：在形成含有電洞傳輸材料的溶液之後，透過塗佈製程將所述溶液塗佈至發光層 106 上，其中所使用的溶劑只要可將電洞傳輸材料溶解即可，並無特別限制，例如可列舉：二甲基甲醯胺、氯苯或二甲基亞砷；所述電洞傳輸材料的濃度例如是 0.01 wt% 至 100 wt%；塗佈製程例如可列舉：旋塗法、澆鑄法、微凹印塗佈法、凹印塗佈法、棒塗法、輥塗法、線棒塗佈法、刮刀塗佈法、浸塗法、噴塗法、網版印刷法、柔版印刷法、套版印刷法、噴墨印刷法等。

【0069】值得說明的是，鈣鈦礦型發光元件 40 中的電子注入層 302、電子傳輸層 304、發光層 306、電洞傳輸層 402 及電洞注入

層 308 皆能透過溶液製程來製造，故鈣鈦礦型發光元件 40 的製造方法具有製程簡單及製造成本較低的優勢。

【0070】 下文將參照實施例 1 及比較例 1，更具體地描述本發明的特徵。雖然描述了以下實施例 1，但是在不逾越本發明範疇之情況下，可適當地改變所用材料、其量及比率、處理細節以及處理流程等等。因此，不應由下文所述的實施例對本發明作出限制性地解釋。

實施例 1

【0071】 首先，將具有片電阻(sheet resistance)為 $15 \Omega/\text{cm}^2$ 之 ITO 玻璃基板切割成 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的尺寸以作為第一電極層，並利用異丙醇溶液、丙酮溶液和去離子水對 ITO 玻璃基板進行超聲清洗，並在清洗後用乾燥氮氣吹乾。接著，將 PEDOT:PSS 溶液旋塗在清洗乾淨的 ITO 玻璃基板上，並進行乾燥處理 100 分鐘以作為電洞注入層。之後，將濃度為 1.2 wt%、溶劑為二甲基甲醯胺(DMF)的式 1 所示的化合物的溶液旋塗在電洞注入層上，並先於 100°C 下軟烤 30 分鐘後，再於 230°C 下進行交聯反應 90 分鐘以作為電洞傳輸層。接著，將莫爾濃度比為 0.67 M : 2.2 M 的 PbBr_2 與 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 溶於作為溶劑的 DMF 中以形成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 溶液，並將所述溶液旋塗在電洞傳輸層上後，於 100°C 下加熱處理 120 分鐘以作為發光層。之後，將濃度為 2 wt%、溶劑為氯苯的 PCBM 溶液旋塗在發光層上，並於 100°C 下加熱處理 15 分鐘以作為電子

注入層。接著，於電子注入層上熱蒸鍍作為第二電極層的銀電極，以便完成實施例 1 的鈣鈦礦型發光元件的製作。

【0072】 詳細而言，實施例 1 的鈣鈦礦型發光元件具有如圖 1 所示的結構，且結構的描述為：ITO 玻璃基板(200 nm)/PEDOT:PSS(45 nm)/式 1 所示的化合物(50 nm)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (450 nm)/PCBM(30 nm)/銀(100 nm)。

比較例 1

【0073】 首先，將具有片電阻(sheet resistance)為 $15 \Omega/\text{cm}^2$ 之 ITO 玻璃基板切割成 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的尺寸以作為第一電極層，並利用異丙醇溶液、丙酮溶液和去離子水對 ITO 玻璃基板進行超聲清洗，並在清洗後用乾燥氮氣吹乾。接著，將 PEDOT:PSS 溶液旋塗在清洗乾淨的 ITO 玻璃基板上，並進行乾燥處理 100 分鐘以作為電洞注入層。之後，將莫爾濃度比為 0.67 M : 2.2 M 的 PbBr_2 與 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 溶於作為溶劑的 DMF 中以形成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 溶液，並將所述溶液旋塗在電洞注入層上後，於 100°C 下加熱處理 120 分鐘以作為發光層。之後，將濃度為 2 wt%、溶劑為氯苯的 PCBM 溶液旋塗在發光層上，並於 100°C 下加熱處理 15 分鐘以作為電子注入層。接著，於電子注入層上熱蒸鍍作為第二電極層的銀電極，以便完成比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件的製作。

【0074】 詳細而言，與實施例 1 的鈣鈦礦型發光元件相比，比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件中未配置有電洞傳輸層，且結構的描述

為：ITO 玻璃基板(200 nm)/PEDOT:PSS(45 nm)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (450 nm)/PCBM(30 nm)/銀(100 nm)。

【0075】 在製得實施例 1 及比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件後，分別量測實施例 1 及比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件的亮度 (luminance) 隨電壓的變化以及發光效率 (又稱為電流效率)，其中所述項目以下述方式來進行量測，且量測結果分別示於圖 4、圖 5 中。

<隨電壓變化的亮度變化的量測>

【0076】 使用亮度計在將電壓從 0 V 增大到 4 V 的同時量測實施例 1 的鈣鈦礦型發光元件的亮度；以及在將電壓從 0 V 增大到 2.8 V 的同時量測比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件的亮度，並將量測結果作成發光亮度-電壓曲線圖，如圖 5 所示。圖 5 是實施例 1 及比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件的發光亮度對電壓的關係圖。其中，在對比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件進行亮度量測的過程中，由於電壓為 2.6 V 時的亮度及發光效率已明顯下降，故並未持續將電壓增大至 4 V。

<發光效率的量測>

【0077】 在相同電流密度 (10 mA/m^2) 下，使用上述隨電壓變化的亮度變化的量測結果來計算電流效率 (cd/A)，以作成電流效率-電壓曲線圖，如圖 6 所示。圖 6 是實施例 1 及比較例 1 的鈣鈦礦

型發光元件的發光效率對電壓的關係圖。

【0078】 由圖 5 可知，比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件的最大發光亮度為 19.5 cd/m^2 ，而實施例 1 的鈣鈦礦型發光元件的最大發光亮度為 2249 cd/m^2 ，意即與比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件相比，實施例 1 的鈣鈦礦型發光元件的最大亮度增加幅度達約 115 倍，具有較佳的發光亮度；以及由圖 6 可知，比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件的最大電流效率為 0.12 cd/A ，而實施例 1 的鈣鈦礦型發光元件的最大電流效率為 0.74 cd/A ，意即與比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件相比，實施例 1 的鈣鈦礦型發光元件的最大電流效率幅度達約六倍，具有較佳的電流效率。此結果證實，與未設置材料包括可交聯材料的電洞傳輸層的比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件相比，透過使用可交聯材料作為電洞傳輸層的材料實施例 1 的鈣鈦礦型發光元件能夠具有良好的元件表現。

【0079】 另外，為了能清楚觀測實施例 1 及比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件之發光層的表面形貌，在製造實施例 1 及比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件的過程中，於形成發光層之後，藉由掃描式電子顯微鏡（SEM）來進行觀測，而其觀測結果分別如圖 7a 及圖 7b 所示。圖 7a 及圖 7b 分別是實施例 1 及比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件的掃描式電子顯微鏡（SEM）上視圖。

【0080】 由圖 7a 及圖 7b 可知，實施例 1 及比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件中的發光層的表面形貌完全不同。詳細而言，由圖 7a 及圖 7b 可知，比較例 1 的鈣鈦礦型發光元件中的發光層結晶性相當

好，晶體形狀相當明顯，因而導致存在很多孔洞；而實施例 1 的鈣鈦礦型發光元件中的發光層成膜性佳且孔洞數量少。此結果證實，透過於發光層及電洞注入層間設置材料包括可交聯材料的電洞傳輸層，可以有效控制發光層的表面形貌，而使得孔洞數量減少並改善成膜品質，進一步改善漏電情形而提升元件效率。

【0081】 雖然本發明已以實施方式揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明的精神和範圍內，當可作些許的更動與潤飾，故本發明的保護範圍當視後附的申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0082】

10、20、30、40：鈣鈦礦型發光元件

100、300：第一電極層

102、308：電洞注入層

104、402：電洞傳輸層

106、306：發光層

108、302：電子注入層

110、310：第二電極層

202、304：電子傳輸層

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種鈣鈦礦型發光元件，包括：

- 一第一電極層；
- 一第一載子注入層，配置於該第一電極層上；
- 一第一載子傳輸層，配置於該第一載子注入層上，其中該第一載子傳輸層的材料包括一可交聯材料；
- 一發光層，配置於該第一載子傳輸層上，其中該發光層的材料包括具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料；
- 一第二載子注入層，配置於該發光層上；以及
- 一第二電極層，配置於該第二載子注入層上。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述的鈣鈦礦型發光元件，其中所述具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料具有以下式(I)表示的結構：



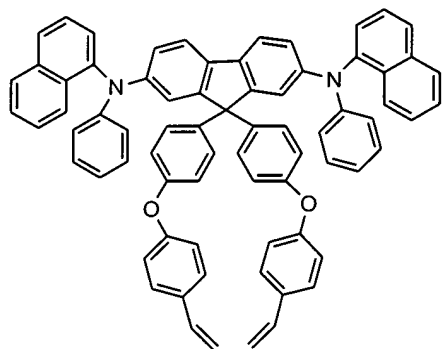
其中，A為有機銨陽離子；B為第四主族金屬陽離子或過渡金屬陽離子；X₃為一元鹵族陰離子或多元鹵族陰離子的組合。

【第3項】 如申請專利範圍第2項所述的鈣鈦礦型發光元件，其中所述有機銨陽離子為碳數為1至50的烷基銨陽離子或芳香族銨陽離子；所述第四主族金屬陽離子為Pb²⁺、Ge²⁺或Sn²⁺；所述過渡金屬陽離子為Cu²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺或Eu²⁺；所述一元鹵族陰離子為Cl⁻、Br⁻或I⁻；所述多元鹵族陰離子的組合具有以下通式： $-Cl_xBr_yI_z$ ，其中 $x+y+z = 3$ 。

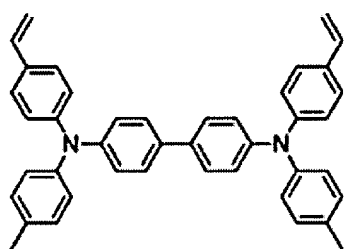
【第4項】如申請專利範圍第2項所述的鈣鈦礦型發光元件，其中所述具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料為 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 。

【第5項】如申請專利範圍第1項所述的鈣鈦礦型發光元件，其中該第一載子注入層為電洞注入層、該第一載子傳輸層為電洞傳輸層以及該第二載子注入層為電子注入層。

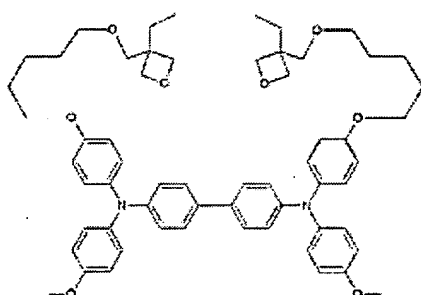
【第6項】如申請專利範圍第5項所述的鈣鈦礦型發光元件，其中所述可交聯材料包括以下式1、式2或式3所示的化合物：



式1



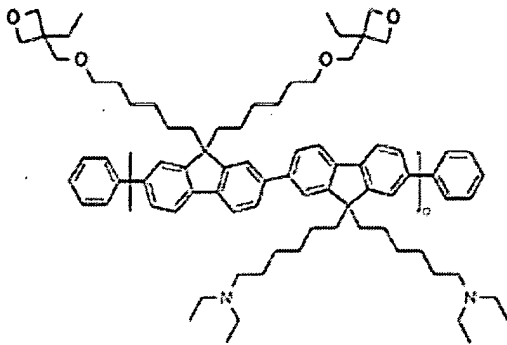
式2



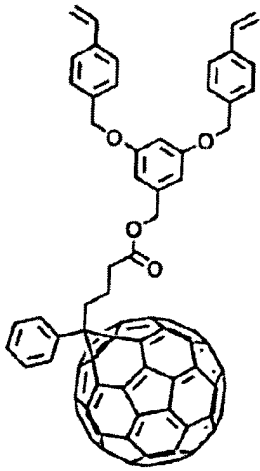
式3。

【第7項】如申請專利範圍第1項所述的鈣鈦礦型發光元件，其中該第一載子注入層為電子注入層、該第一載子傳輸層為電子傳輸層以及該第二載子注入層為電洞注入層。

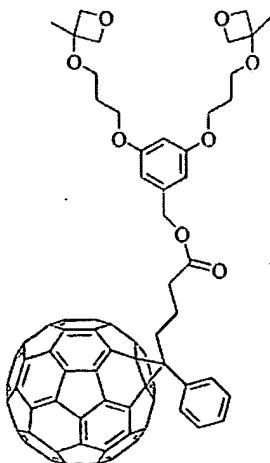
【第8項】如申請專利範圍第7項所述的鈣鈦礦型發光元件，其中所述可交聯材料包括以下式4、式5或式6所示的化合物：



式4



式5



式6。

【第9項】如申請專利範圍第1項所述的鈣鈦礦型發光元件，更包括一第二載子傳輸層，配置於該發光層與該第二載子注入層之間。

【第10項】一種鈣鈦礦型發光元件的製造方法，包括

於一第一電極層上形成一第一載子注入層；

於該第一載子注入層上形成一第一載子傳輸層，其中該第一載子傳輸層的材料包括一可交聯材料；

於該第一載子傳輸層上形成一發光層，其中該發光層的材料包括具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料；

於該發光層上形成一第二載子注入層；以及

於該第二載子注入層上形成第二電極層上。

【第11項】如申請專利範圍第10項所述的鈣鈦礦型發光元件的製造方法，其中所述具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料具有以下式(I)表示的結構：



其中，A為有機銨陽離子；B為第四主族金屬陽離子或過渡金屬陽離子； X_3 為一元鹵族陰離子或多元鹵族陰離子的組合。

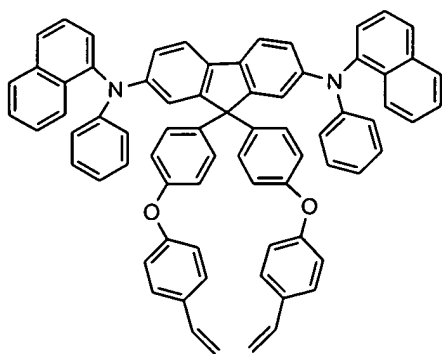
【第12項】如申請專利範圍第11項所述的鈣鈦礦型發光元件的製造方法，其中所述有機銨陽離子為碳數為1至50的烷基銨陽離子或芳香族銨陽離子；所述第四主族金屬陽離子為 Pb^{2+} 、 Ge^{2+} 或 Sn^{2+} ；所述過渡金屬陽離子為 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 或

Eu^{2+} ；所述一元鹵族陰離子為 Cl^- 、 Br^- 或 I^- ；所述多元鹵族陰離子的組合具有以下通式： $-\text{Cl}^-_x\text{Br}^-_y\text{I}^-_z$ ，其中 $x+y+z = 3$ 。

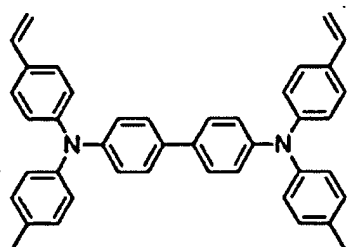
【第13項】如申請專利範圍第11項所述的鈣鈦礦型發光元件的製造方法，其中所述具有鈣鈦礦型結晶結構的發光材料為 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 。

【第14項】如申請專利範圍第10項所述的鈣鈦礦型發光元件的製造方法，其中該第一載子注入層為電洞注入層、該第一載子傳輸層為電洞傳輸層以及該第二載子注入層為電子注入層。

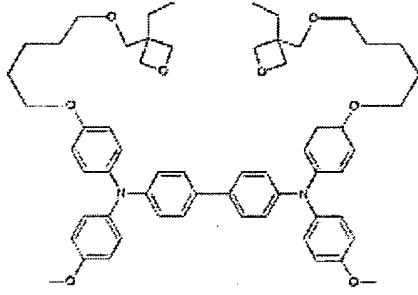
【第15項】如申請專利範圍第14項所述的鈣鈦礦型發光元件的製造方法，其中所述可交聯材料包括以下式1、式2或式3所示的化合物：



式1



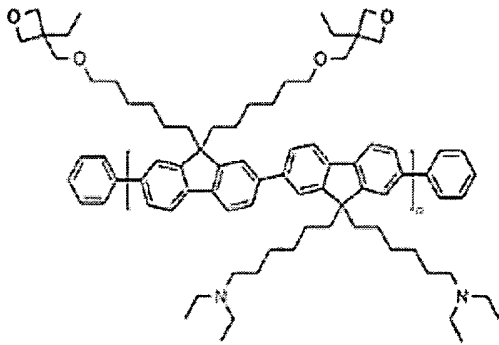
式2



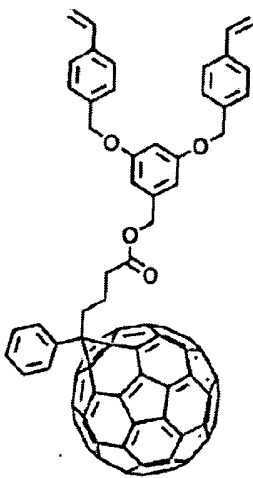
式3。

【第16項】如申請專利範圍第10項所述的鈣鈦礦型發光元件的製造方法，其中該第一載子注入層為電子注入層、該第一載子傳輸層為電子傳輸層以及該第二載子注入層為電洞注入層。

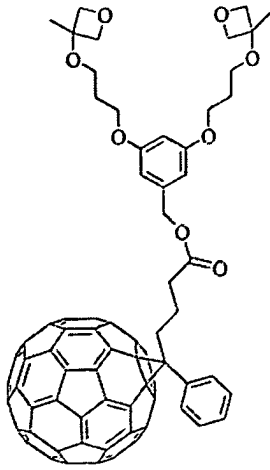
【第17項】如申請專利範圍第16項所述的鈣鈦礦型發光元件的製造方法，其中所述可交聯材料包括以下式4、式5或式6所示的化合物：



式4



式5



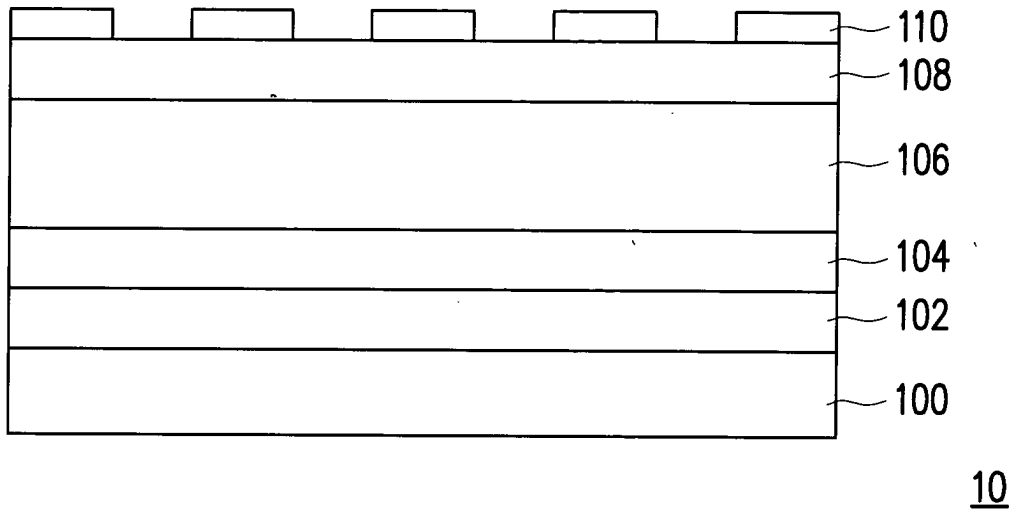
式6。

【第18項】如申請專利範圍第10項所述的鈣鈦礦型發光元件的製造方法，其中於該發光層上形成該第二載子注入層之前，更包括於該發光層上形成一第二載子傳輸層。

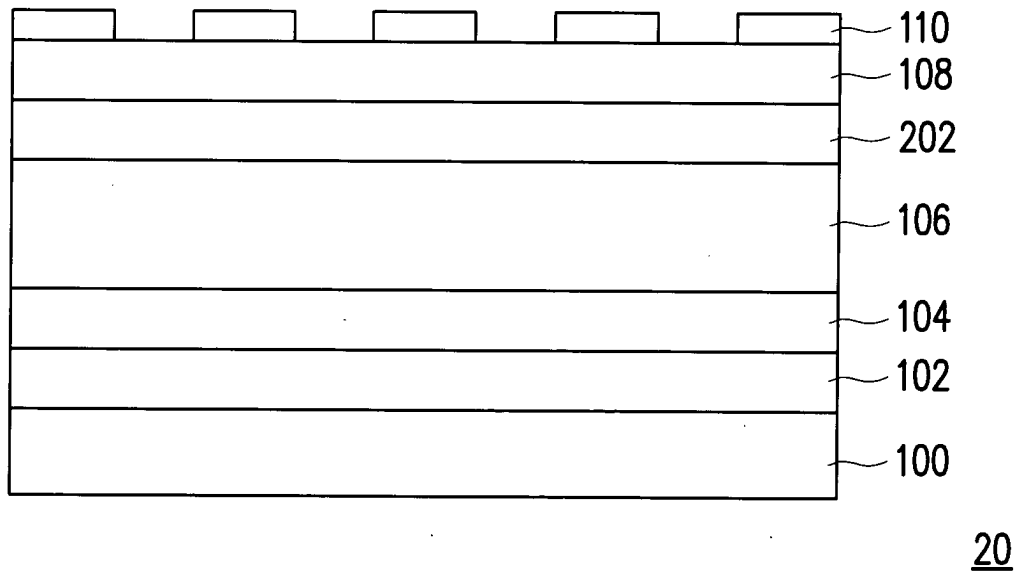
【第19項】如申請專利範圍第18項所述的鈣鈦礦型發光元件的製造方法，其中形成該第一載子注入層、該第一載子傳輸層、該發光層、該第二載子傳輸層及該第二載子注入層的方法為溶液製程。

【第20項】如申請專利範圍第19項所述的鈣鈦礦型發光元件的製造方法，其中在形成該第一載子傳輸層的溶液製程中，使用含有所述可交聯材料的溶液，其中所述可交聯材料的濃度為0.01 wt% 至100 wt%。

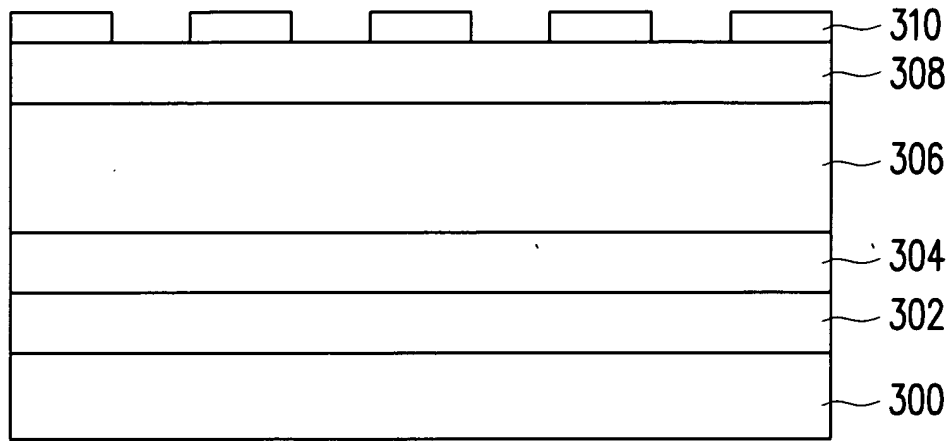
【發明圖式】



【圖1】

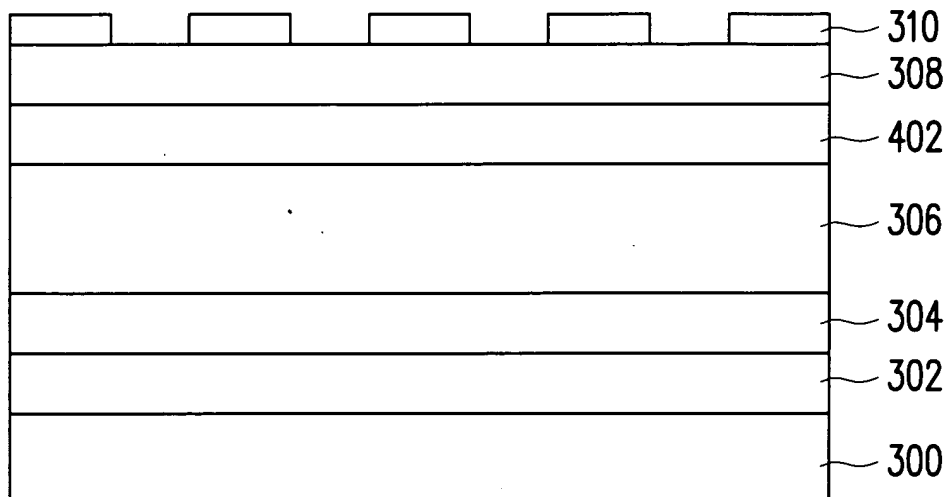


【圖2】



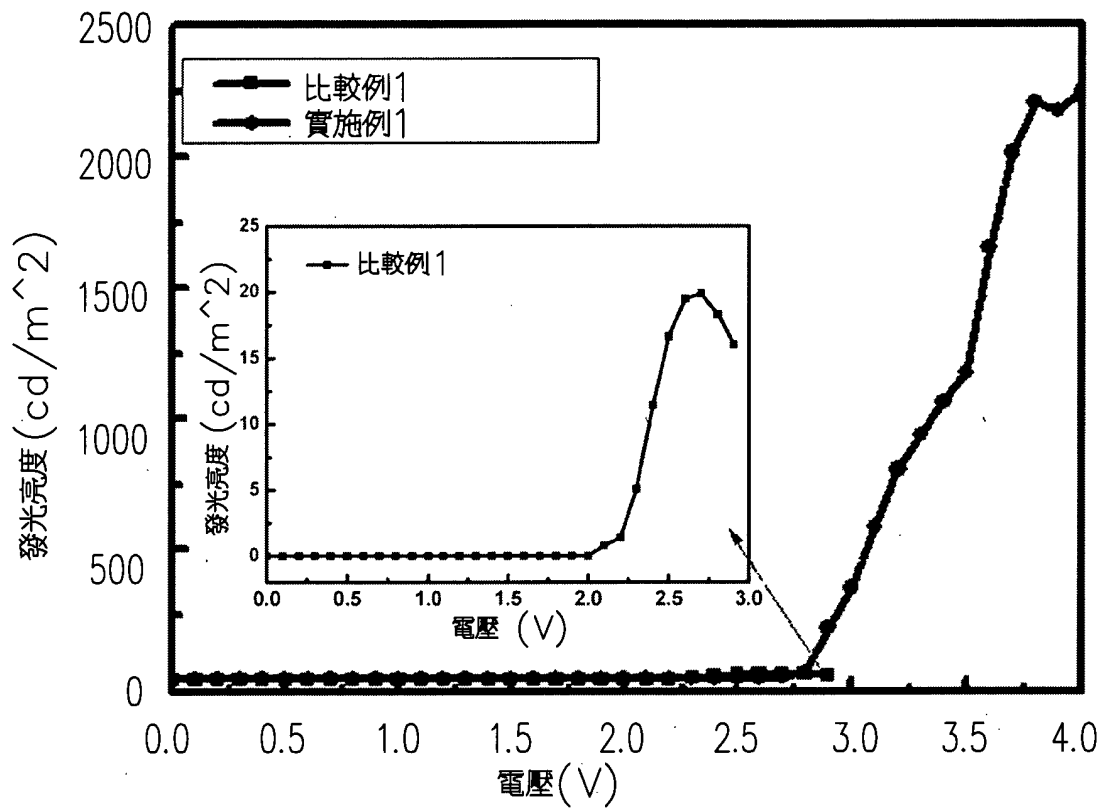
30

【圖3】

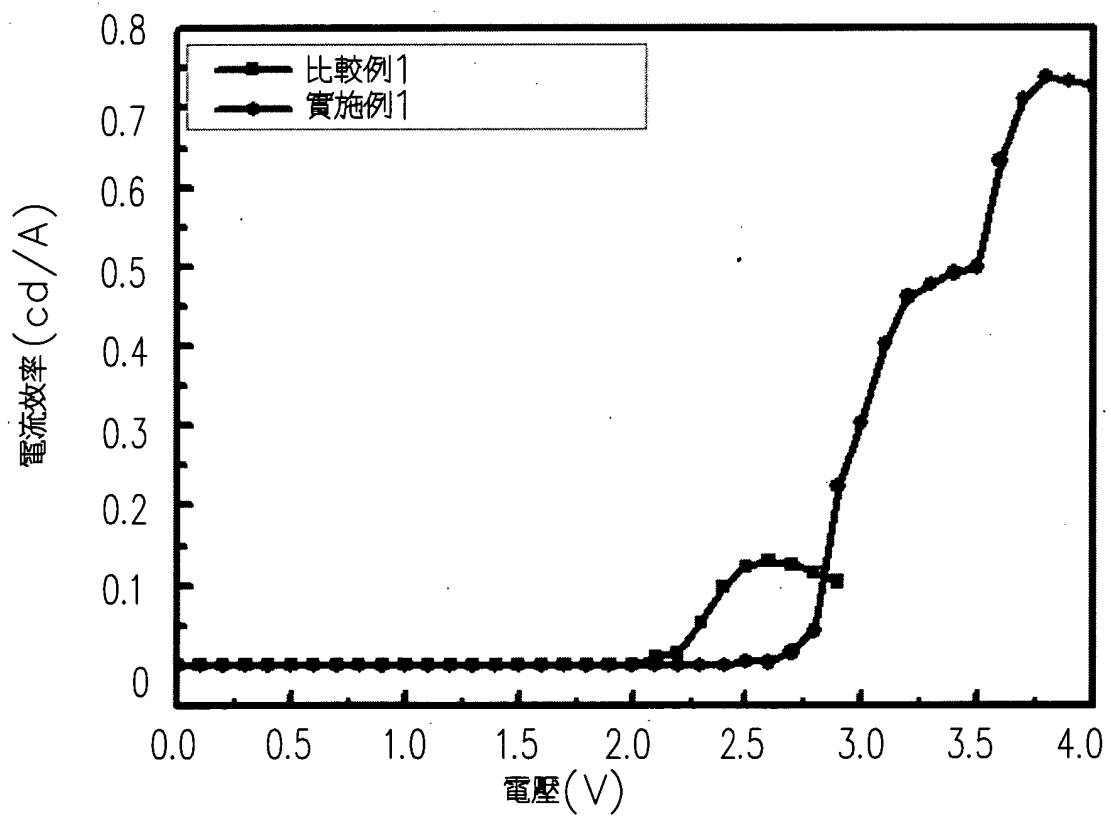


40

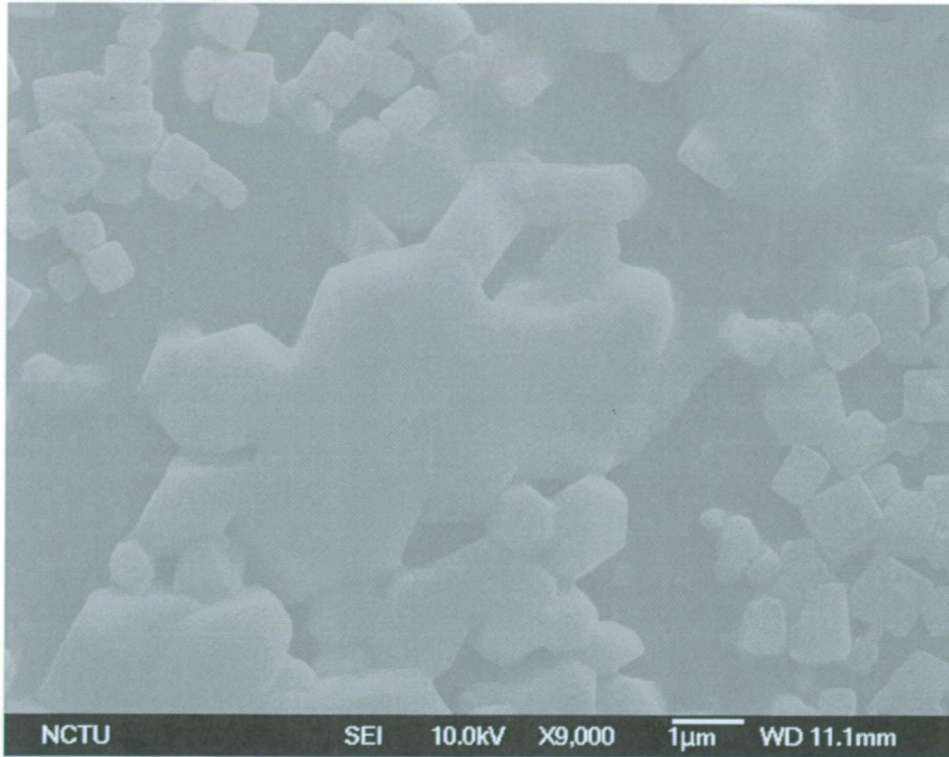
【圖4】



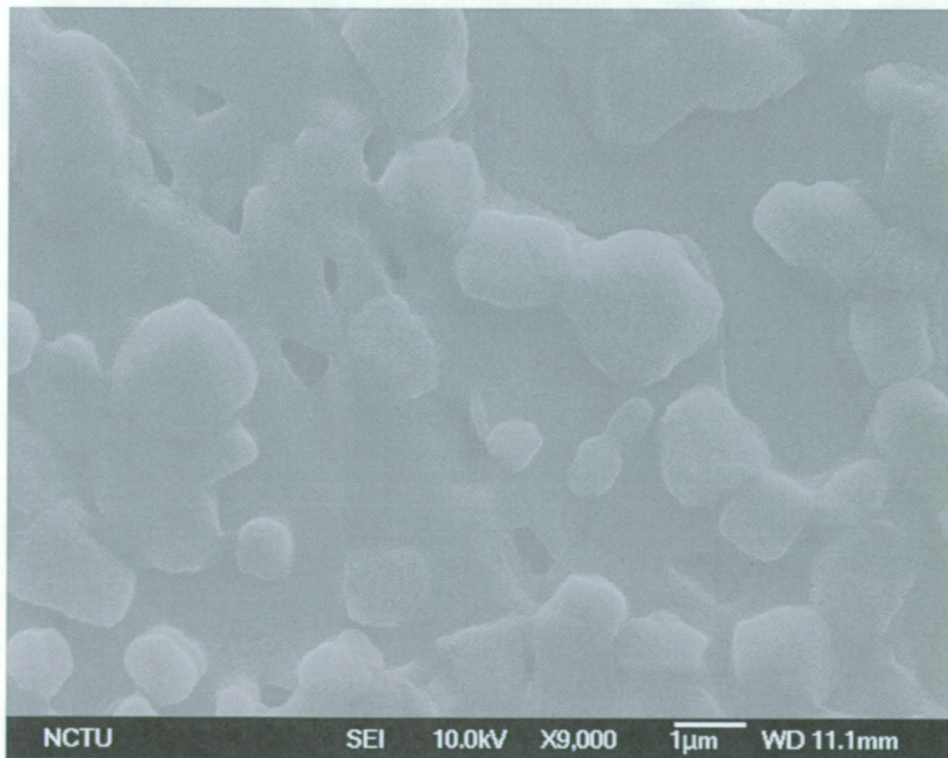
【圖5】



【圖6】



【圖7a】



【圖7b】