

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610036996.7

[43] 公开日 2007 年 2 月 7 日

[11] 公开号 CN 1908112A

[22] 申请日 2006.8.9

[21] 申请号 200610036996.7

[71] 申请人 中山大学

地址 510275 广东省广州市新港西路 135 号

[72] 发明人 龚孟濂 王 静 苏 锵 李嘉航

方 璞 向能军 石建新

[74] 专利代理机构 广州粤高专利代理有限公司

代理人 陈 卫

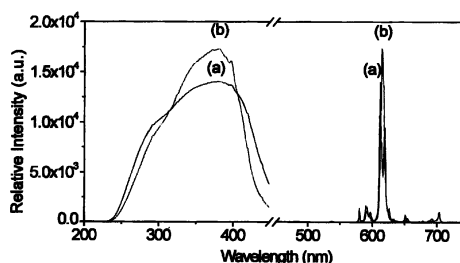
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 3 页

[54] 发明名称

一种用于 390 ~420nm 发光半导体芯片的稀土有机配合物红色发光材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及半导体二极管的发光材料领域，具体公开了一种用于 390 ~420nm 发光半导体芯片的稀土有机配合物红色发光材料及其制备方法。所述发光材料的化学组成为： $\text{Eu}\beta_3\text{L}_x$ ，其中，Eu 为稀土离子 Eu^{3+} ； β 为第一有机配体 β -二酮；L 为含有 2 个氮原子或 1 个氧原子作配位原子的第二有机配体；下标 3 和 x 为材料化学组成中相应组分 β 和 L 的摩尔比， $x=1$ 或 $x=2$ 。制备方法为：先合成 $\text{Eu}\beta_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物，然后合成 $\text{Eu}\beta_3\text{L}_x$ 配合物。本发明的发光材料在近紫外-蓝光范围内有强的激发带，在半导体芯片发出的 390-420nm 光激发下，呈现强的红光发射，以 Eu^{3+} 离子约 614nm 的红光发射为主，色纯度良好，发光材料本身及其组成的发光二极管的 CIE 色坐标均接近 NTSC 红光标准值。



1、一种用于 390 ~ 420 nm 发光半导体芯片的稀土有机配合物红色发光材料，其化学组成式为： $\text{Eu}\beta_3\text{L}_x$ ；其中，Eu 为稀土离子 Eu^{3+} ； β 为第一有机配体 β -二酮；L 为含有 2 个氮原子或 1 个氧原子作配位原子的第二有机配体；下标 3 和 x 为材料化学组成中相应组分 β 和 L 的摩尔比， $x = 1$ 或 $x = 2$ 。

2、如权利要求 1 所述的稀土有机配合物红色发光材料，其特征在于所述第一有机配体 β -二酮为联苯甲酰三氟丙酮或二苯甲酰甲烷。

3、如权利要求 1 所述的稀土有机配合物红色发光材料，其特征在于所述第二有机配体 L 为邻菲罗啉、三苯基氧化膦、二吡啶 [3, 2-f:2', 3' -h] 喹喔啉或 2-甲基二吡啶 [3, 2-f:2', 3' -h] 喹喔啉。

4、权利要求 1 所述稀土有机配合物红色发光材料的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

(1) 合成 $\text{Eu}\beta_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物：将 β -二酮有机配体溶于乙醇中，搅拌，滴入 EuCl_3 水溶液， EuCl_3 与 β -二酮的摩尔比为 1: 3，调节水溶液 pH6.0~7.0，在 60~70 °C 反应，冷至室温，过滤，得到 $\text{Eu}\beta_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物；

(2) 合成 $\text{Eu}\beta_3\text{L}_x$ 配合物：将 $\text{Eu}\beta_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和第二有机配体 L 溶于乙醇中，搅拌，60 °C 水浴加热下反应，冷却静置，过滤并用乙醇洗涤、干燥后得最终产物； $\text{Eu}\beta_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与含有 2 个氮原子作配位原子的

第二有机配体 L 的摩尔比为 1: 1, $\text{Eu}\beta_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与含有 1 个氧原子作配位原子的第二有机配体 L 的摩尔比为 1: 2。

一种用于 390 ~ 420nm 发光半导体芯片的稀土有机配合物红色发光材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及半导体二极管的发光材料领域，具体地说，涉及一种用于 390 ~ 420 nm 发光半导体芯片的稀土有机配合物红色发光材料及其制备方法。

背景技术

半导体白光二极管(white-light-emitting diode, W-LED)固体照明相对于传统的照明技术具有很多优点，例如低能耗、发光效率高、无污染等，被称为新一代照明光源。目前白光 LED 主要通过两种途径实现白光：一种是“荧光转换型”，即用单个 LED 芯片和荧光粉组合发光；另一种方法是采用红、绿、蓝三色 LED 芯片组合发光，即“多芯片白光 LED”。

现在世界各国研究比较活跃的还是第一种方法“荧光转换型”。最早商业化的白光 LED 是日本的 Nichia 公司运用 GaN 基 LED 芯片所发的蓝光（约 450 nm）来激发稀土荧光粉 YAG:Ce³⁺发黄光，但这类白光 LED 由于其缺少红光区域的光谱，导致其显色指数不好，而且其发光效率低。当前半导体芯片的发射波长已经蓝移到近紫外区，能够为荧光粉提供更高的激发能量。

目前应用于 400 nm 左右近紫外 InGaN 芯片上的三基色荧光粉主

要还是传统的荧光粉如：蓝粉为 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ，绿粉为 $\text{ZnS}:(\text{Cu}^+, \text{Al}^{3+})$ ，红粉则是 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 等。这些荧光粉在近紫外区激发的发光效率不高，这当中又以红色荧光粉发光效率最低，并且不稳定，使得白光 LED 发光效率，特别是显色指数，不能提升上去。因此研究能合适于 400 nm 左右近紫外光激发光转换型 LED 用的红色荧光粉具有重要的意义。

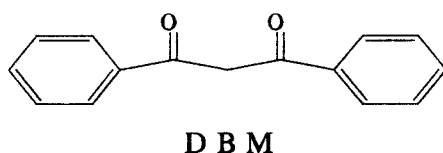
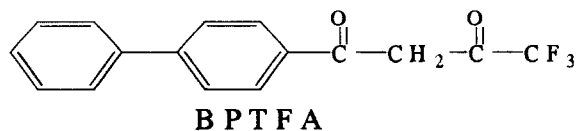
发明内容

本发明的目的是针对现有发 400 nm 附件近紫外光激发光转换型 LED 用的红色荧光粉存在的不足，提供一种光色纯度良好的用于 390 ~ 420 nm 发光半导体芯片的稀土有机配合物红色发光材料。

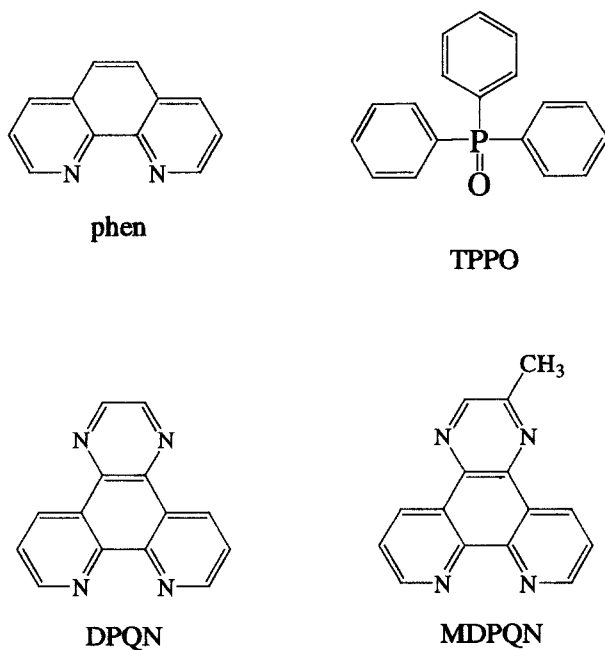
本发明的另一个目的是提供上述稀土有机配合物红色发光材料的制备方法。

本发明的稀土有机配合物红色发光材料，其化学组成式为： $\text{Eu}\beta_3\text{L}_x$ ；其中，Eu 为稀土离子 Eu^{3+} ； β 为第一有机配体 β -二酮；L 为含有 2 个氮原子或 1 个氧原子作配位原子的第二有机配体；下标 3 和 x 为材料化学组成中相应组分 β 和 L 的摩尔比， $x = 1$ 或 $x = 2$ 。

上述第一有机配体 β -二酮为联苯甲酰三氟丙酮 (biphenylcarbonyl trifluoroacetone, BPTFA) 或二苯甲酰甲烷 (dibenzoyl methane, DBM)。



上述第二有机配体 L 为邻菲罗啉 (o-phenanthroline, phen)、三苯基氧化膦 (triphenyl phosphine oxide, TPPO)、二吡啶 [3,2-f:2',3'-h] 喹喔啉 (dipyrido[3,2-f:2',3'-h]quinoxaline, DPQN) 或 2-甲基二吡啶 [3,2-f:2',3'-h] 喹喔啉 (2-methyl-dipyrido[3,2-f:2',3'-h]quinoxaline, MDPQN)。



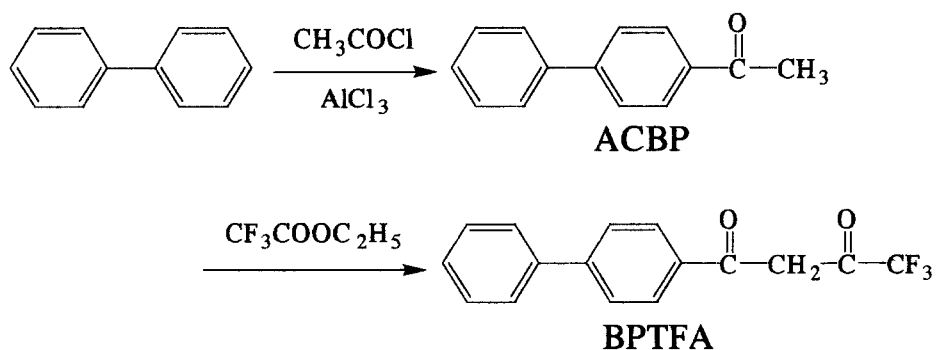
上述稀土有机配合物红色发光材料的制备方法，包括如下步骤：

(1) 合成 $\text{Eu}\beta_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物：将 β -二酮有机配体溶于乙醇中，

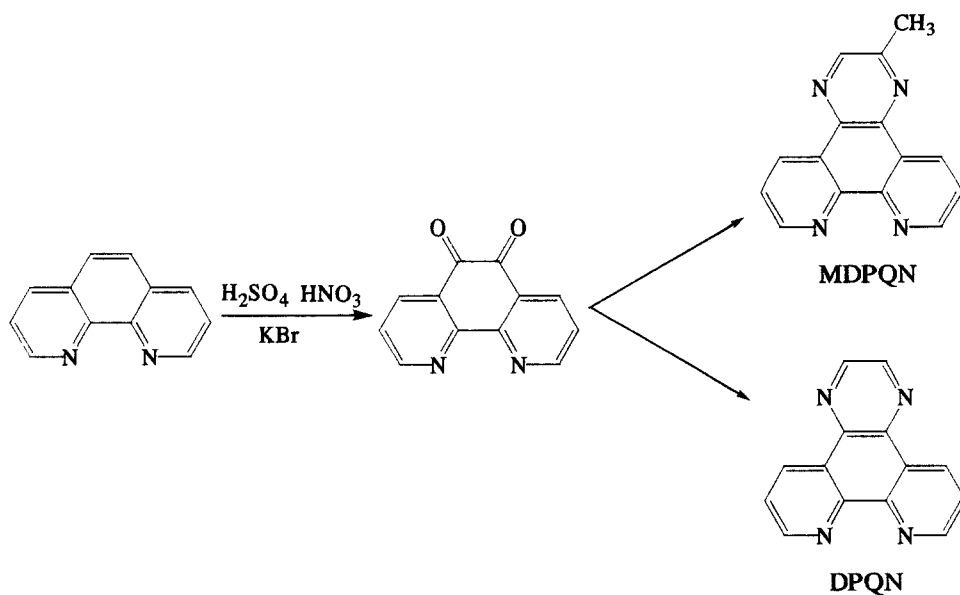
搅拌, 滴入 EuCl_3 水溶液, EuCl_3 与 β -二酮的摩尔比为 1: 3, 调节水溶液 pH 6.0~7.0, 在 60~70 °C 反应, 冷至室温, 过滤, 得到 $\text{Eu}\beta_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物;

(2) 合成 $\text{Eu}\beta_3\text{L}_x$ 配合物: 将 $\text{Eu}\beta_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和第二有机配体 L 溶于乙醇中, 搅拌, 60°C 水浴加热下反应, 冷却静置, 过滤并用乙醇洗涤、干燥后得最终产物; $\text{Eu}\beta_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与含有 2 个氮原子作配位原子的第二有机配体 L 的摩尔比为 1: 1, $\text{Eu}\beta_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与含有 1 个氧原子作配位原子的第二有机配体 L 的摩尔比为 1: 2。

以 BPTFA 为例, 说明第一配体的合成路线, 如下所示:



以 DPQN 和 MDPQN 为例, 说明第二配体 L 的合成路线, 如下所示:



本发明的发光材料 $\text{Eu}\beta_3\text{L}_x$, Eu^{3+} 离子充当发光中心; 其发光机理为: 由 β 和 L 吸收半导体芯片发出的 390 - 420 nm 光, 传递给 Eu^{3+} 离子后, 产生 Eu^{3+} 离子的 614 nm 附近为主峰的强的红光发射, 色纯度良好。

与现有技术相比, 本发明具有如下有益效果: 本发明的发光材料在近紫外-蓝光范围内 (250 - 450 nm) 有强的激发带, 在半导体芯片发出的 390 - 420 nm 光激发下, 呈现强的红光发射, 以 Eu^{3+} 离子约 614nm 的红光发射为主, 色纯度良好, 发光材料本身及其组成的发光二极管的 CIE 色坐标均接近 NTSC (National Television Standard Committee) 红光标准值 ($x = 0.67$, $y = 0.33$)。

附图说明

图 1 为发光材料 $\text{Eu}\beta_3\text{L}_x$ 粉末的激发光光谱和在 397 nm 光激发下的发射光谱图;

图 2 为发光材料 $\text{Eu}\beta_3\text{L}_x\text{-LED}$ 在 20 mA 正向电流激发下的发射光谱图;

图 3 为发光材料 $\text{Eu}\beta_3\text{L}_x\text{-LED}$ 在 20 mA 正向电流激发下发光实况照片;

图 4 为 $\text{Eu}\beta_3\text{L}_x\text{-LED}$ 在 20 mA 正向电流激发下发射光谱的色坐标图。

其中,图 1 中,(a)为实施例 6 的发光材料 $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3\text{phen}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 379 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$); (b)为实施例 9 的发光材料 $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3(\text{TPPO})_2$ ($\lambda_{\text{ex}} = 381 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$)。

图 2 中, (a) 为实施例 6 的发光材料 $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3\text{phen}$; (b)为实施例 9 的发光材料 $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3(\text{TPPO})_2$ 。

图 3 中, (a) 为实施例 6 的发光材料 $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3\text{phen}$; (b)为实施例 9 的发光材料 $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3(\text{TPPO})_2$ 。

图 4 中, (a) 为实施例 6 的发光材料 $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3\text{phen}$; (b)为实施例 9 的发光材料 $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3(\text{TPPO})_2$ 。

具体实施方式

实施例 1 $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成:

称取 3.52 g Eu_2O_3 溶在 6 mol/L 盐酸中, 加热除掉多余的盐酸至 $\text{pH} \approx 4.0$, 倒入 100 mL 容量瓶中, 加蒸馏水配成 0.2 mol/L EuCl_3 溶液。

称取 8.76 g 联苯甲酰三氟丙酮 (BPTFA) 加热溶入乙醇中, 搅拌滴入 3 mL 1 mol/L NaOH 溶液, 再滴入 50 mL 0.2 mol/L EuCl_3 溶液, 用 1 mol/L NaOH 溶液调节 $\text{pH} = 6.0 \sim 7.0$, 在 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 反应 3 h, 冷至室温, 过滤得到产物。

实施例2 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成:

称取 3.52 g Eu_2O_3 溶在适量的 6 mol/L 盐酸中, 加热除掉多余的盐酸至 $\text{pH} \approx 4.0$, 倒入 100 mL 容量瓶中, 加蒸馏水配成 0.2 mol/L EuCl_3 溶液。

称取 6.72 g 二苯甲酰甲烷 (DBM) 溶入乙醇中, 搅拌滴入 3 mL 1 mol/L NaOH 溶液, 再滴入 50 mL 0.2 mol/L EuCl_3 溶液, 用 1 mol/L NaOH 溶液调节 $\text{pH} = 6.0 \sim 7.0$, 在 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 反应 3 h, 冷至室温, 过滤得到产物。

实施例3 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的合成

准确称取 1 mmol $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 溶于乙醇, 滴入 1 mmol 第二配体 phen 的乙醇溶液, 60°C 水浴加热下反应 2 h, 冷却静置, 过滤并用乙醇洗涤后得产物。所得产物为黄色固体, 产率 73%。 $\text{EuC}_{55}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_6$ 元素分析值 (计算值), %: C 67.76 (67.55), H 4.21 (4.23), N 3.01 (2.87)。

实施例4 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{DPQN}$ 的合成

准确称取 1 mmol $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 溶于乙醇, 滴入 1 mmol 第二配体 DPQN 的乙醇溶液, 60°C 水浴加热下反应 2 h, 冷却静置, 过滤并用乙醇洗涤后得产物。所得产物为黄色固体, 产率 68%。 $\text{EuC}_{59}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{O}_6$ 元素分析值 (计算值), %: C 67.36 (67.24), H 4.18 (3.92), N 5.15 (5.32)。

实施例5 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{MDPQN}$ 的合成

准确称取 1 mmol $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 溶于乙醇, 滴入 1 mmol 第二

配体 **MDPQN** 的乙醇溶液, 60 °C 水浴加热下反应 2 h, 冷却静置, 过滤并用乙醇洗涤后得产物。所得产物为黄色固体, 产率 71%。
 $\text{EuC}_{60}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_6$ 元素分析值 (计算值), %: C 67.74 (67.48), H 4.29 (4.06), N 5.18 (5.25)。

实施例 6 $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3\text{phen}$ 的合成

准确称取 1 mmol $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 溶于乙醇, 滴入 1 mmol 第二配体 phen 的乙醇溶液, 60 °C 水浴加热下反应 2 h, 冷却静置, 过滤并用乙醇洗涤后得产物。所得产物为微黄色固体, 产率 71%。
 $\text{EuC}_{58}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{F}_9\text{O}_6$ 元素分析值 (计算值), %: C 59.16 (58.94), H 3.09 (3.24), N 2.11 (2.37)。

实施例 7 $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3\text{DPQN}$ 的合成

准确称取 1 mmol $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 溶于乙醇, 滴入 1 mmol 第二配体 **DPQN** 的乙醇溶液, 60 °C 水浴加热下反应 2 h, 冷却静置, 过滤并用乙醇洗涤后得产物。所得产物为微黄色固体, 产率 69%。
 $\text{EuC}_{62}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{F}_9\text{O}_6$ 元素分析值 (计算值), %: C 59.32 (59.20), H 3.05 (3.05), N 4.29 (4.45)。

实施例 8 $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3\text{MDPQN}$ 的合成

准确称取 1 mmol $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 溶于乙醇, 滴入 1 mmol 第二配体 **MDPQN** 的乙醇溶液, 60 °C 水浴加热下反应 2 h, 冷却静置, 过滤并用乙醇洗涤后得产物。所得产物为微黄色固体, 产率 78%。
 $\text{EuC}_{63}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{F}_9\text{O}_6$ 元素分析值 (计算值), %: C 59.15 (59.49), H 3.19 (3.17), N 4.38 (4.41)。

实施例 9 $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3(\text{TPPO})_2$ 的合成

准确称取 1 mmol $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 溶于乙醇, 滴入 2mmol 第二配体 **TPPO** 的乙醇溶液, 60 °C 水浴加热下反应 2 h, 冷却静置, 过滤并用乙醇洗涤后得产物。所得产物为微黄色固体, 产率 63%。

$\text{EuC}_{84}\text{H}_{60}\text{F}_9\text{P}_2\text{O}_8$ 元素分析值 (计算值), %: C 63.07 (63.76), H 3.99 (3.82)。

以实施例 6 和 9 所制得的发光材料为例, 发光材料的激发光谱和在 397 nm 光激发下的发射光谱如图 1。由图 1 可见: 样品在 250 - 450 nm 范围显示强而宽的激发带, 在 400 nm 附近有很高的激发强度, 表明适合于被约 400 nm 发光的半导体芯片激发; 样品的发射是以红光发射为主, 其色坐标 CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) 为: $x = 0.66$, $y = 0.34$ (实施例 6 $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3\text{phen}$) 和 $x = 0.66$, $y = 0.33$ (实施例 9 $\text{Eu}(\text{BPTFA})_3(\text{TPPO})_2$)。作为对比, 目前应用于 400 nm 左右紫管 InGaN 芯片用红粉 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 发射光谱的 CIE 坐标值为: $x = 0.63$, $y = 0.35$, 我们的样品 CIE 值更接近于 NTSC (National Television Standard Committee) 红光标准值 ($x = 0.67$, $y = 0.33$)。

以实施例 6 和 9 所制得的发光材料为例, 发光材料 $\text{Eu}\beta_3\text{L}_x$ 与 390 - 420 nm 发光的 InGaN 半导体芯片结合制备的发光二极管 (LED) 在 20 mA 正向电流激发下的发射光谱图如图 2。由图 2 可见, 半导体芯片发出的 390 - 420 nm 光几乎完全被发光材料 $\text{Eu}\beta_3\text{L}_x$ 吸收, 并转化为 Eu^{3+} 离子的特征红色线状发光, 主发射峰在 614 nm, 显示高的色

纯度，达 98.7% [Eu(BPTFA)₃phen-LED]和 89.6% [Eu(BPTFA)₃(TPPO)₂-LED]。

图 3 为实施例 6 和 9 的发光材料与 390 - 420 nm 发光的 InGaN 半导体芯片结合制备的发光二极管 (LED) 在 20 mA 正向电流激发下发光的实况照片。

图 4 为实施例 6 和 9 的发光材料与 390 - 420 nm 发光的 InGaN 半导体芯片结合制备的发光二极管 (LED) 在 20 mA 正向电流激发下发射光谱对应的色坐标 CIE 图。图中 x 点表示色坐标位置，对 Eu(BPTFA)₃phen-LED 为 ($x = 0.661, y = 0.334$)，对 Eu(BPTFA)₃(TPPO)₂-LED 为 ($x = 0.642, y = 0.32$)，接近 NTSC ($x = 0.67, y = 0.33$) 或 PAL ($x = 0.64, y = 0.33$) 的红光标准值。

实施例 1~9 所得发光材料与 390 - 420 nm 发光的 InGaN 半导体芯片结合制备的发光二极管 (LED) 在 20 mA 正向电流激发下发射光谱对应的色坐标值，如表 1。

表 1 EuB₃L_x-LED 在 20 mA 正向电流激发下发射光谱对应的色度坐标值

Complex	x	y	Complex	x	y
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂	0.407	0.403	Eu(BPTFA) ₃ (H ₂ O) ₂	0.576	0.309
Eu(DBM) ₃ DPQN	0.639	0.359	Eu(BPTFA) ₃ DPQN	0.65	0.335
Eu(DBM) ₃ MDPQN	0.642	0.357	Eu(BPTFA) ₃ MDPQN	0.65	0.333
Eu(DBM) ₃ phen	0.581	0.36	Eu(BPTFA) ₃ phen	0.661	0.334
			Eu(BPTFA) ₃ (TPPO) ₂	0.642	0.32

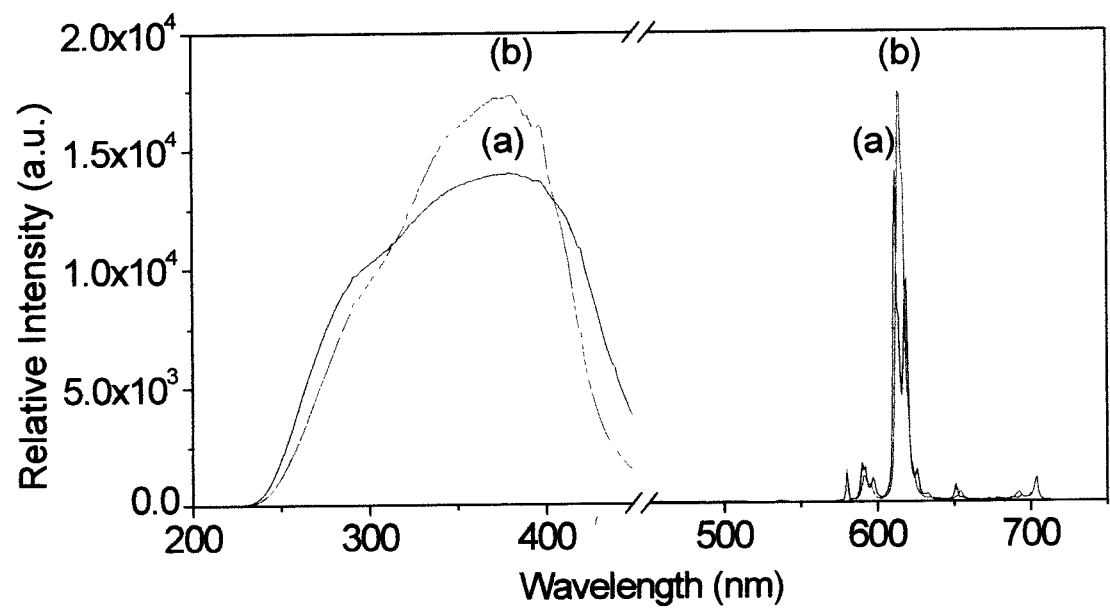


图 1

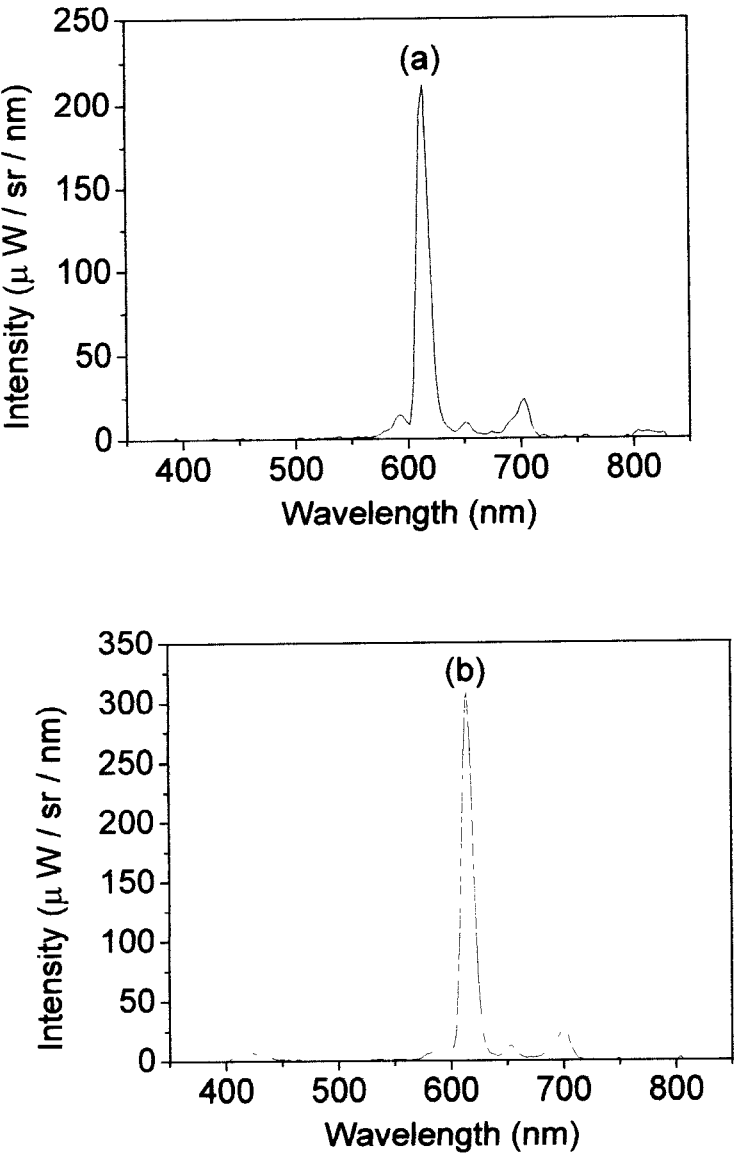


图 2



图 3

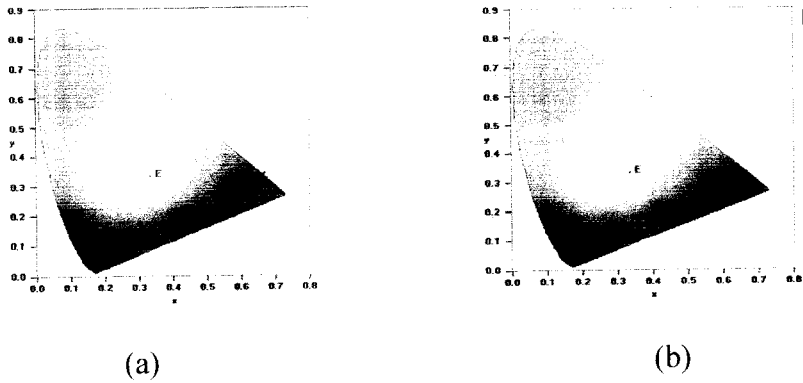


图 4