

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4097601号  
(P4097601)

(45) 発行日 平成20年6月11日(2008.6.11)

(24) 登録日 平成20年3月21日(2008.3.21)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 S 5/028 (2006.01) HO 1 S 5/028  
 HO 1 S 5/323 (2006.01) HO 1 S 5/323 6 1 0

請求項の数 4 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2003-539145 (P2003-539145)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成14年10月28日 (2002.10.28)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP2002/011136</p> <p>(87) 国際公開番号 W02003/036771</p> <p>(87) 国際公開日 平成15年5月1日 (2003.5.1)</p> <p>審査請求日 平成16年9月7日 (2004.9.7)</p> <p>(31) 優先権主張番号 P-350375</p> <p>(32) 優先日 平成13年10月26日 (2001.10.26)</p> <p>(33) 優先権主張国 ポーランド (PL)</p> <p>(31) 優先権主張番号 P-354739</p> <p>(32) 優先日 平成14年6月26日 (2002.6.26)</p> <p>(33) 優先権主張国 ポーランド (PL)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 502177901                  アンモノ・スブウカ・ジ・オグラニチヨノ                  ン・オドボヴィエドニアウノシツィオン                  AMMONO Sp. z o. o.                  ポーランド00-377ワルシャワ、チェ                  ルヴォネゴ・クシジャ2/31番</p> <p>(73) 特許権者 000226057                  日亜化学工業株式会社                  徳島県阿南市上中町岡491番地100</p> <p>(74) 代理人 100100158                  弁理士 鮫島 睦</p> <p>(74) 代理人 100138863                  弁理士 言上 恵一</p> <p>(74) 代理人 100068526                  弁理士 田村 恭生</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体レーザ素子、及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

n型窒化物半導体層とp型窒化物半導体層との間に、Inを含む窒化物半導体からなる活性層を含む共振器を有する窒化物半導体レーザ素子の製造方法において、

前記レーザ素子にエッチング又はへき開を行い、対向する共振器端面を形成する第1の工程と、

反応容器中において窒化物の単結晶を形成させる高温領域と窒化物の溶解度が高い低温領域を形成して、前記反応容器を前記低温領域である溶解領域と前記高温領域である結晶化領域に区分し、前記溶解領域から前記結晶化領域に窒化物を含む超臨界アンモニアを移動し、前記結晶化領域の前記超臨界アンモニア中で選択的に結晶化させることにより前記活性層に損傷を与えない低温で形成される単結晶  $Al_x Ga_{1-x} N$  ( $0 < x < 0.3$ ) からなる端面膜を、前記レーザ素子の対向する共振器端面の少なくとも出射端面に形成する第2の工程とを備えたことを特徴とする窒化物半導体レーザ素子の製造方法。

【請求項2】

前記第2の工程において、少なくとも共振器のp型コンタクト層の上面に超臨界アンモニアに対して溶解度が端面膜組成と同等又は低いマスクを形成した後、前記端面膜を形成することを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体レーザ素子の製造方法。

【請求項3】

前記マスクは、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、モリブデン、タングステンから成る群から選ばれることを特徴とする請求項2に記載の窒化物半導体レーザ素子の

製造方法。

【請求項 4】

前記高温領域が 900 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体レーザー素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、共振器端面に単結晶  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ ) からなる端面膜を形成してなる窒化物半導体レーザー素子に関する。

背景技術

従来から広く使用されている GaAs 系の半導体を用いた半導体レーザー素子は、その共振器端面に保護膜を形成するウィンドウ構造によってレーザー素子の長寿命化を可能とした。窒化物半導体レーザー素子においても、窒化物半導体は RIE (反応性イオンエッチング) やへき開によって形成された共振器端面はバンドギャップエネルギーが小さいため、出射光の吸収が端面で起こり、この吸収により端面には熱が発生し、100mW 以上の高出力レーザーを実現するには寿命特性の問題が生じる。このため、窒化物半導体レーザー素子におけるウィンドウ構造を形成することが提案され、保護膜としては、AlGaInN 半導体膜を形成する方法 (特開平 7 - 249830)、AlN 等の保護膜を形成する方法 (特開 2002 - 26442) が提案されている。

発明の開示

(発明が解決しようとする技術的課題)

しかしながら、上記に示す保護膜を気相成長法により単結晶で形成するには 1000 以上の成長温度が必要であり、かかる成長温度では In を含む活性層が損傷を受ける。そのため、この保護膜を活性層が損傷しない温度で形成することになると保護膜はアモルファスとなる。このアモルファスの保護膜を半導体レーザー素子のウィンドウ構造に用いると、単結晶ではないため出射光の散乱が生じ、レーザーのビーム形状が均一にならない、またアモルファスは色を持つため光吸収が生じると端面での発熱により端面劣化が起こるといった問題点がある。

そこで、本発明は、上記問題を解決するために活性層に損傷を与えない低温で、しかも上記問題の生じない単結晶  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ ) からなる端面膜を備えた窒化物半導体レーザー素子を提供することを目的とする。

(その解決手段)

本発明に係る窒化物半導体レーザー素子は、n 型窒化物半導体層と p 型窒化物半導体層との間に、In を含む窒化物半導体からなる活性層を含む共振器を有する窒化物半導体レーザー素子において、前記レーザー素子の対向する共振器端面の少なくとも出射端面に、前記活性層に損傷を与えない低温で形成され活性層よりバンドギャップエネルギーの大きい単結晶  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ ) からなる端面膜を有することを特徴とする。

ここで、In を含む窒化物半導体からなる活性層に損傷を与えない低温とは、In を含む窒化物半導体からなる活性層の形成温度以下をいう。In を含む窒化物半導体からなる活性層は通常成長温度 900 で成長させるので、その成長温度以下の温度であれば、上記活性層が分解等により損傷を受けない。したがって、端面膜の成長温度が 900 以下、好ましくは 600 以下、より好ましくは 500 以下であるのがよい。

また、本発明に係る窒化物半導体レーザー素子において、In を含む窒化物半導体からなる活性層を含む共振器とは光導波領域を言い、通常活性層と光ガイド層により構成される。したがって、本発明における端面膜は少なくとも上記共振器端面領域を覆うように形成されればよい。前記活性層は、少なくとも 1 つの InGaIn 井戸層または InAlGaIn 井戸層を含み、単一または多重量子井戸構造により構成される。

本発明の端面膜は、単結晶  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ ) から構成される。この混晶比率は端面膜の機能との関係によって決定される。つまり、活性層の出射端面のバンドギャップエネルギーは出射端面形成時に行うエッチングやへき開によって狭くなっているので、端面膜により該端面のバンドギャップエネルギーを光吸収がなくなるバンドギャップ

10

20

30

40

50

エネルギーまで広げることができるように混晶比が決定される。端面膜の結晶性を考慮すると、Al混晶比は0.3以下、好ましくは0.15以下がよい。本発明に係る窒化物半導体レーザ素子において、前記端面膜の膜厚は500Å以上であることが好ましいが、端面膜の均一性を確保するためには1μm以下、好ましくは2000Åであるのがよい。

本発明では、上記単結晶の $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ )を上記低温で形成するためにAMMONO法が適用される。アンモニアの超臨界状態で $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ )単結晶層を所定のシード面(本発明ではレーザ素子の共振器端面)に形成する方法であり、AMMONO法の採用により上記単結晶端面膜は900Å以下、好ましくは600Å以下、より好ましくは500Å以下で単結晶端面膜を形成することができる。AMMONO法を採用すると、通常オートクレイブ組成の影響を受け、前記端面膜はNi、Cr、Co、Ti、Fe、Al、Si、Mnから成る群から選ばれる少なくとも1つを含有する場合がある。また前記端面膜はAMMONO法の特徴としてミネラライザーとして使用する族番号1(IUPAC.1989)元素、Li、K、NaまたはCsを少なくとも1つを含有する。前記端面膜が前記窒化物半導体レーザ素子からの出射光を吸収しないため出射端面での熱吸収もなくなり、100mW以上の窒化物半導体レーザ素子においてもCODの発生は抑制される。

また、前記窒化物半導体レーザ素子はGaN基板、サファイア基板、スピネル基板、ZnO基板、SiC基板、その他にはサファイア基板等の異種基板上にGaNの横方向成長により形成したELO成長基板、表面に凹凸を有する窒化物半導体を成長させた基板からなる群より選ばれる基板上に形成される。ここで、ELO(Epitaxial-Lateral-Overgrowth)基板とはGaNの横方向成長を利用した基板であって、転位欠陥を低減させた基板である。超臨界アンモニア中で $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ )を端面膜として成長させる本発明においてはGaN基板が好ましい。端面膜と異なる組成の異種基板を使用している窒化物半導体レーザ素子の場合、端面膜の形成中に超臨界アンモニア中に溶解して再結晶する端面膜の半導体中に混在し、不純物となる場合を極力避けるためである。前記GaN基板は超臨界アンモニア中で成長させたGaN基板等である。窒化物半導体と異なる基板上に成長させた窒化物半導体レーザ素子はデバイス工程において、へき開を行うのが困難であった。これは、GaNを成長させる異種基板がへき開性を有しないためである。しかしながら、GaN基板はへき開性を有するため、共振器端面を形成する際に、鏡面を得ることに優れたへき開による端面形成が可能になるからである。且つホモエピタキシャル成長であるから、前記レーザ素子を成長後に基板の反りを抑制できる。これにより、クラックの発生はなくなる。さらに、前記GaN基板は通常レーザ素子を形成する成長面がC面となる。気相成長法により得られるGaN基板を得るからである。AMMONO法によれば、超臨界アンモニア中でGaNのバルク単結晶をC軸方向に厚さ2.5cm以上で成長させた後、カットイングすれば1インチ以上であってA面やM面を主面としたGaN基板を得ることができる。A面またはM面は極性がない(non-polar)ため、活性層に分極作用を及ぼすことがなくなる。しかも欠陥密度が $10^4/cm^2$ 程度またはそれ以下のものが得られる。その他に(000-1)面を主面とするGaN基板を極性転換することでC面である(0001)面を主面とすることができる。

前記窒化物半導体レーザ素子がGaN基板のC面上に形成されると、前記端面膜がM面またはA面上に形成され、極性のない端面膜とすることができる。前記窒化物半導体レーザ素子が超臨界アンモニア中で成長させたGaN基板のA面上に形成されると、レーザ素子の活性層に分極作用を与えず、しかも共振器出射面がM面となり、M面上にM面端面膜が形成され、へき開に有利である。前記窒化物半導体レーザ素子が超臨界アンモニア中で成長させたGaN基板のM面上に形成されると、活性層に分極作用が及ぼさず、しかも共振器出射面に極性のないA面端面膜を形成することができる。

本発明は、窒化物半導体レーザ素子の製造方法を提供するものであり、n型窒化物半導体層とp型窒化物半導体層との間に、Inを含む窒化物半導体からなる活性層を含む共振器

10

20

30

40

50

を有する窒化物半導体レーザ素子の製造方法において、前記レーザ素子にエッチング又はへき開を行い対向する共振器端面を形成する第1の工程と、前記レーザ素子の対向する共振器端面の少なくとも出射端面に、前記活性層に損傷を与えない低温で形成される単結晶  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ ) からなる端面膜を形成する第2の工程とを備えたことを特徴とする。

前記第2の工程は、超臨界アンモニア中で前記端面膜を形成することにより、活性層に損傷を与えない低温で単結晶の  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ ) とすることができる。

前記第2の工程において、少なくとも共振器のp型コンタクト層の上面に超臨界アンモニアに対して溶解度が端面膜と同等または低いマスクを形成した後、前記端面膜を形成することを特徴とする。このマスクを形成することで溶解性の強い超臨界アンモニア中において窒化物半導体レーザ素子の端面膜形成時にレーザ素子の共振器がp型コンタクト層の上面と端面との角から溶解することを抑制することができる。前記マスクは、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、モリブデン、タングステンから成る群から選ばれるのがよい。これらのマスク材は超臨界アンモニア中でGa<sub>2</sub>Nに比べて安定であるため、該マスク材で覆われた領域のコンタクト表面では溶解を抑制することができる。マスクは後工程でリッジの形成時には除去が容易である。

前記窒化物半導体レーザ素子の製造方法において、前記端面膜は、超臨界アンモニア中での成膜温度が1000以上9000以下である。窒化物半導体レーザ素子は活性層をInGa<sub>2</sub>Nを含んだ量子井戸構造をしているため、9000より高い温度で活性層上に層成長すれば該活性層は分解する恐れがある。本発明によれば、9000以下、好ましくは6000以下の温度で端面膜を成長させることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る実施の形態について説明する。

図1は本発明に係る半導体レーザの断面図で、サファイア基板1上にn型窒化物半導体層2とp型窒化物半導体層4とが積層され、その間に、Inを含む窒化物半導体からなる単一、または多重量子井戸構造の活性層3が形成されている。これにより、近紫外から可視光の緑色までの波長領域(370nm以上550nm以下)で発光効率に優れたレーザ素子が得られる。n型窒化物半導体層2は、n-コンタクト層21、クラック防止層22、n型クラッド層23及びn型光ガイド層24とからなる。また、前記クラック防止層22はGa<sub>2</sub>N基板を用いた場合にはウェハーの反りが抑制されるために省略可能となる。p型窒化物半導体層4はキャップ層41、p型光ガイド層42、p型クラッド層43、pコンタクト層44からなる。ここで、前記サファイア基板1上に転位欠陥低減層としてELO層やピット低減を目的としたAlGa<sub>2</sub>N層を介してn-コンタクト層21を形成してもよい。前記上記実施態様では、半導体レーザ素子の共振器は上記活性層3とp型層およびn型層の光ガイド層24、42、またキャップ層41から構成されている。共振器端面の出射端面には、単結晶  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ ) からなる端面膜5が形成されている。この端面膜は共振器端面の光反射側にも形成すれば(図2)、反射光による端面劣化を抑制することができる。

以下、本実施の形態に係る窒化物半導体レーザ素子の代表的な3つの製造方法を説明する。

図2A~Dはマスクを形成することなく、端面膜を共振器両端面に設ける工程を示し、図3A~Eは共振器の出射端面側以外にマスクを設け、出射端面に端面膜を形成する工程を示し、

図5A~Eは共振器の出射端面をM面とし、リッジ、電極を形成後にへき開で出射端面を形成する。次に、その端面側以外にマスクを設け、出射端面にM面端面膜を形成し、その後へき開等によりチップ化することでレーザ素子を形成する工程を示す。

図2に示す第1の方法では、まず、サファイア基板1上に7000以下の低温で成長させたバッファ層11を形成し、そのバッファ層11の上にn型窒化物半導体層2、活性層3及びp型窒化物半導体層4を順次成長させたウェハを準備する(図2A)。ここで、低温バッファ層11上にELO層を介してn型窒化物半導体層2を成長させると欠陥が低減さ

10

20

30

40

50

せることができる。

次に、上記ウェハをエッチングによって共振器端面、及びn-コンタクト層21を露出する(図2B)。その後、共振器端面を露出したウェハにAMMONO法を適用して端面膜5を形成する。

オートクレイブ内に端面膜の原料となるフィードストック、反応促進剤となるミネライザーと共に上記ウェハをセットし、アンモニアを投入し、所定の温度管理を行うことにより超臨界状態とする。

前記ウェハはサファイア基板1にn型窒化物半導体層2、活性層3及びp型窒化物半導体層4を順次成長させたウェハを用いるが、これに代えて、サファイア基板のような異種基板を除去したウェハ、基板1にn型窒化物半導体層2、活性層3及びp型窒化物半導体層4を順次成長させたウェハであって、共振器端面の反射光側のみを超臨界アンモニアに溶解しないか溶解しても端面膜中に混入しない材料、たとえばAg等でマスクング6したウェハ、共振器端面の出射端面以外の全面を前記Ag等でマスクング6したウェハ、前記基板のみをマスクングしたウェハ(図4)を用いることができる。

前記超臨界アンモニア中ではGaNの溶解度も高く、p型窒化物半導体層4の表面にマスクを形成しなければ、最表面と出射端面との角部から窒化物半導体素子が溶解する。そのため、p型窒化物半導体層4の最表面であるp型コンタクト層をマスクングをする。該マスク材は、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、モリブデン、タングステンから選ばれる。これらのマスク材は超臨界アンモニア中でGaNに比べて安定であるため、GaNの溶解を抑制することができる。これによりp型コンタクト層上にマスクを形成するとp型コンタクト層と出射端面との角部が溶解するのを抑制できることを意味する。また端面膜を形成した後の工程で除去が容易なものが好ましい。このマスクの膜厚は1μm以上とする。

上記に示したウェハをオートクレイブ内で反応させた後のウェハは窒化物半導体層の露出面に単結晶 $Al_xGa_{1-x}N$ ( $0 < x < 1$ )からなる端面膜を形成している(図2C)。

ついで、p型半導体層4上の端面膜を取り、出射端面に上記保護膜を、反対側には反射膜を形成し、溝部で切り出してレーザ素子を得る。ここで、上記保護膜と反射膜とは同一材料であってもよく、保護作用と反射作用を有する $SiO_2$ や $TiO_2$ 、又はこれらの複数膜で形成される。

図3に示す第2の方法では、まず、GaN基板1のC面上にn型窒化物半導体層2、すなわちn-コンタクト層21、クラック防止層22、n型クラッド層23及びn型光ガイド層24、次いで活性層3、p型窒化物半導体層4、すなわちキャップ層41、p型光ガイド層42、p型クラッド層43、pコンタクト層44を順次成長させたウェハを準備する(図3A)。ここで、GaN基板を使用するので、第1法のように低温バッファ層11上にELO層を介してn型窒化物半導体層2を成長させることなく、エピ層の欠陥を低減させることができる。

次に、上記ウェハをエッチングによって共振器端面、及びn-コンタクト層21を露出し、共振器端面の出射面側を除いてマスク7を形成する(図3B)。その後、共振器端面を露出したウェハにAMMONO法を適用して端面膜5を形成する(図3C)。

次に、端面膜を形成した後、マスク7を取って、通常のデバイス工程によりリッジを形成する(図3D)。光導波を行うリッジストライプは共振器方向に形成される。リッジの幅は1.0~2.0μmであって、リッジの深さはp型クラッド層またはp型ガイド層まで到達している。その後、リッジを覆うように、 $ZrO_2$ 膜からなる埋め込み層70を形成する。リッジの最上部のp型コンタクト層43に接触するようにpオーミック電極80を形成する。前記リッジの数は単数だけでなく、複数形成してマルチストライプ型レーザ素子とすることもできる。次に、n型コンタクト層21の表面にn電極90をp電極と平行に形成する。次に、p-パッド電極110、n-パッド電極120を形成する。さらに、 $SiO_2$ と $TiO_2$ とを交互に形成しパターンニングすることによりp電極及びn電極の上を除く素子全体を覆うように、 $SiO_2/TiO_2$ 絶縁膜をレーザ発振のための反射膜1

10

20

30

40

50

00として機能するように形成する。最後に、ウエハからスクライピングにより、個々の窒化物半導体レーザ素子に分割する。以上のようにして窒化物半導体レーザ素子を作製することができる(図3E, 図1)。

また、前記端面膜上に共振を効率よく行うための保護膜を設けてもよい。該保護膜は端面膜であるAlGaNと屈折率差を有するものである。具体的にはNb、Ni、Cr、Ti、Cu、Fe、Zr、Hf、W、Rh、Ru、Mg、Al、Sc、Y、Mo、Ta、Co、Pd、Ag、Au、Pt、Ga、更にはこれらの酸化物、窒化物、フッ化物などの化合物である。

図5A~Eは第3の方法として、基板としてGaN基板1のA面を用い、出射端面をM面としてへき開によりレーザ素子を得る工程を示す。このGaN基板1上に第2法と同様に窒化物半導体レーザ素子を形成する。同一部材には同一番号を付して説明を省略する。次に、エッチングによりn型コンタクト層21を露出させる(図5A)。その後、リッジを形成し(図5B)、さらにリッジの最上部のp型コンタクト層43に接触するようにpオーミック電極80を形成する。次に、n型コンタクト層21の表面にn電極90を形成する。次に、p-パッド電極110、n-パッド電極120を形成する(図5C)。次に、出射端面をへき開により形成する。これにより、ウエハはバー状になる。その後、超臨界アンモニア中で端面膜5を形成する(図5D)。これをへき開してレーザ素子を作製することができる(図5E)。

超臨界アンモニアを使用したAMMONO法とは、超臨界状態のアンモニア中で窒化ガリウム系化合物が負の溶解度曲線を示すことを利用した窒化物半導体の成長方法で、ポーランド出願(P-347918号およびP-350375号)およびPCT出願(PCT/IB02/04185)に詳細が記載しており、当業者は以下の要約および実施例を参照して容易に本件発明を実施することができる。

かかる方法について、要約すると、上記負の溶解度曲線とは反応系内において、高温領域における窒化物半導体の溶解度が低く、低温領域は窒化物半導体の溶解度が高いことを意味し、オートクレーブ中において高温領域と低温領域を形成してその温度差を適切に管理すると、低温領域では窒化物の溶解が生じる一方、高温領域では窒化物の再結晶が起き、低温領域から高温領域に対流を行わせることにより高温領域で窒化物を所定の濃度に維持し、窒化物成長をシード上に選択的に行うものである。

したがって、上記ウエハは上記オートクレーブ反応系内において高温領域に配置され、フィードストックは低温領域に配置される。これにより、まず低温領域のフィードストックが溶解し、過飽和状態を形成する。次に反応系内では対流が起こり、溶解したフィードストックは高温領域に流れる。この高温領域は溶解度が低いいため、溶解したフィードストックはシードであるウエハ上に再結晶する。この再結晶によって、本発明は端面膜を形成する。また、この方法は窒化物半導体の気相成長のような900以上で窒化物半導体を成長させるのではなく、900以下、好ましくは600以下、より好ましくは500以下の低温で窒化物半導体を成長させることが特徴であるため、高温領域に配置されたウエハのInを含む活性層は熱による分解は発生しない。

上記フィードストックには端面膜の組成によって変るが、端面膜をGaNで形成する場合は一般に、GaN単結晶または多結晶を用いるか、またはGaNの前駆体やGaメタルを用い、一旦GaN単結晶または多結晶を形成し、これを再結晶させることができる。GaNはHVPE法やMOCVD法の気相成長法によって形成されたものやAMMONO法、フラックス法や高圧法によって形成されたものを用いることができる。GaNの前駆体にはガリウムアジド、ガリウムイミド、ガリウムアミドまたはこれらの混合物を用いることができる。

AlNの場合は、GaNと同様にAlN単結晶または多結晶を用いるか、またはAlNの前駆体やAlメタルを用い、一旦AlN単結晶または多結晶を形成し、これを再結晶させることができる。

AlGaNの場合は、AlNとGaNの共晶であるから、両者のフィードストックを適宜混合して用いるが、メタルと単結晶または多結晶(例えば、AlメタルとGaN単結晶ま

10

20

30

40

50

たは多結晶)を用い、好ましくはミネライザーを2種以上用いるなどにより所定の組成を得ることが可能である。

上記ミネライザーには、アルカリ金属(Li、Na、K、Cs)または、アルカリ金属錯体(アルカリ金属アミド、アルカリ金属イミド)を用いることができる。ここで、前記アルカリ金属はアンモニアとのモル比が1:200~1:2であって、好ましくはLiを用いる。Liは溶解度が低いミネライザーであるため、露出させた端面が溶解することを抑制することができ、しかも50以上1μm以下という薄い端面膜形成に都合が良い。

上記オートクレイブは主にNi、Cr、Coからなる合金で構成されているが、その他には、Ti、Fe、Al、Si、Mn等を含む含有している。

ここで、単結晶 $Al_xGa_{1-x}N$ からなる端面膜5の膜厚は、50以上とすることが好ましい。この膜厚が50より薄いとエッチング端面を平坦化する効果が小さくなるためである。また、膜厚の上限としては、当業者が実施可能な膜厚であればよい。尚、本発明では、端面膜は、ストライプの側面と端面、及びn型コンタクト層21の表面に成長させるが、少なくともn型コンタクト層21の表面上に成長する膜が、ストライプの活性層を埋めることがないように1μm以下で成長を中止することが好ましい。

また、端面膜5において、効果的に平坦化するためにAlの混晶を低くすることが好ましい。しかしながら、本発明のように窓構造の効果を高めるにはAlを少量だけ混晶させる。そのため、Al混晶がゼロでもよく、端面膜5は $Al_xGa_{1-x}N$ であり、より好ましくは、 $0 < x < 0.3$ であり、さらに好ましくは、 $0 < x < 0.15$ である。

また、エッチング後のストライプの側面と端面に端面層を成長させると、ストライプの側面と端面を滑らかなミラー面に近い状態の面にできる。すなわち、エッチング直後において、ストライプの側面と端面は比較的凹凸の多い面であるが、端面膜を成長させることによりその凹凸が解消され滑らかな面になる。尚、端面膜は単一膜であっても良いし、Alの組成の異なる複数の層からなる多層膜であってもよい。

以下に本発明に係る実施例を示す。

尚、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

まず、2インチ、C面を主面としたサファイア基板1をMOCVD反応容器内にセットし、温度を510にして、キャリアガスとして水素、原料ガスとしてアンモニアとTMG(トリメチルガリウム)を用いて、サファイア基板上にGaNよりなる低温成長バッファ層11を200オングストロームの膜厚で成長させる。

バッファ層を成長させた後、

(1) n型コンタクト層としてSiを $3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープしたGaNを4μm、  
 (2) クラック防止層としてアンドープ $In_{0.06}Ga_{0.94}N$ を1.5μm、  
 (3) n型クラッド層として、アンドープ $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ を25と、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたn型GaN層とを交互に繰り返し積層して総膜厚1.2μmの超格子、

(4) n型光ガイド層としてアンドープGaNを0.2μm、  
 (5) 活性層としてSiドープ $In_{0.05}Ga_{0.95}N$ よりなる障壁層100とアンドープ $In_{0.1}Ga_{0.9}N$ よりなる井戸層40とを交互に積層した、障壁層/井戸層/障壁層/井戸層/障壁層からなる総膜厚380の量子井戸層、

(6) p型キャップ層としてMgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたp型 $Al_{0.3}Ga_{0.7}N$ を300、

(7) p型光ガイド層としてアンドープGaN層を0.2μm、

(8) p型クラッド層としてアンドープ $Al_{0.16}Ga_{0.84}N$ 25とアンドープGaN25とを交互に積層した総膜厚0.6μmの超格子層、

(9) p型コンタクト層としてMgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたp型GaN層を150、順次積層する。

積層後、MOCVD反応装置内を窒素雰囲気として、700でウェハをアニーリングし

10

20

30

40

50

、p型の窒化物半導体層を更に低抵抗化する。

アニーリング後、ウエハを反応容器から取り出し、最上層のp型コンタクト層の表面にストライプ状の $\text{SiO}_2$ よりなる保護膜(マスク)を形成して、RIEによりエッチングを行いストライプを形成して共振器端面及びn型コンタクト層の表面を露出させる。p型コンタクト層の表面に形成された $\text{SiO}_2$ 保護膜(マスク)はウェットエッチングにより除去する。

次に、ウエハを系内が超臨界アンモニアである反応容器(オートクレーブ)内に配置させる。オートクレーブ( $36\text{cm}^3$ )内には、ウエハの他にはフィードストックとしてGaNを $0.5\text{g}$ 、アンモニアを $14.7\text{g}$ 、またミネライザーとしてLiを $0.036\text{g}$ 、準備して密閉する。このオートクレーブ内の温度は $500$ 以下であって、高温領域と低温領域とを形成する。 $550$ の高温領域にはウエハを配置させ、 $450$ の低温領域にはフィードストックのGaN、Gaメタルを配置させる。このオートクレーブ内を密閉した状態で3日間放置する。

以上より、低温条件で超臨界アンモニア中で単結晶GaNよりなる端面膜を $100$ の膜厚でストライプの端面と側面及び露出されたn型コンタクト層の表面、p型コンタクト層の表面に成長させる。

次に、単結晶GaNからなる端面膜を形成した後、最上層のp型コンタクト層の上面に形成した単結晶GaNをエッチング除去した後、このp型コンタクト層の上面に幅 $1.5\mu\text{m}$ のストライプ形状の $\text{SiO}_2$ マスクを形成し、p型クラッド層の途中までエッチングすることにより、ストライプ部においてさらにリッジを形成する。このエッチングは、エッチング後のリッジの両側のp型クラッド層の膜厚が $0.1\mu\text{m}$ になるように行う。

以上のようにして幅 $1.5\mu\text{m}$ のリッジ部を形成する。

次に、スパッタ法を用いて、 $\text{SiO}_2$ マスクの上から、ストライプ部の上面を覆うように $\text{ZrO}_2$ 膜を $0.5\mu\text{m}$ の膜厚で形成する。

その熱処理後、ストライプ部の上面において、リッジ部の側面及びリッジ部の両側のpクラッド層の表面に $\text{ZrO}_2$ 膜から成る埋め込み層 $70$ を形成する。この $\text{ZrO}_2$ 膜によってレーザ発振時の横モードを安定させることができる。

次に、p型コンタクト層にオーミック接触するようにNi/Auからなるp電極 $80$ を形成し、n型コンタクト層の上にTi/Alからなるn電極 $90$ を形成する。次に、ウエハを $600$ で熱処理する。その後、p,n電極上にNi( $1000$ )-Ti( $1000$ )-Au( $8000$ )からなるパッド電極をそれぞれ形成する。そして、 $\text{SiO}_2$ と $\text{TiO}_2$ からなる反射膜 $100$ を形成した後、最後に、ウエハからスクライビングにより、個々の窒化物半導体レーザ素子に分割する。

以上のようにして得られる窒化物半導体レーザ素子にそれぞれヒートシンクを設けて、レーザ発振を行えば、CODレベルの向上によりしきい値 $2.0\text{kA}/\text{cm}^2$ 、 $100\text{mW}$ 、好ましくは $200\text{mW}$ の出力での発振波長 $405\text{nm}$ の連続発振時間の向上が期待できる。

実施例2.

実施例1において、ストライプ部の一方の出射端面のみに、単結晶GaNからなる端面膜を膜厚 $1\mu\text{m}$ で成長させ、その他の点は実施例1と同様にして窒化物半導体レーザ素子を作製した。

以上のようにして得られたレーザ素子にそれぞれヒートシンクを設けて、レーザ発振させたところ、実施例1と同様、しきい値 $2.0\text{kA}/\text{cm}^2$ 、 $100\text{mW}$ の出力で発振波長 $405\text{nm}$ の連続発振での長寿命を期待できる。

実施例3.

実施例1において、サファイア基板上にバッファ層を形成した後、HVPE法によって、膜厚 $100\mu\text{m}$ のGaNを形成する。その後、実施例1と同様にn型窒化物半導体層、活性層、p型窒化物半導体層を形成し、サファイア基板を除去することで単体GaN基板となる。その他の点は実施例1と同様にして共振器端面を形成し、その後、超臨界アンモニア中で単結晶GaNを $100$ の膜厚で端面膜に形成する。

10

20

30

40

50

作製された窒化物半導体レーザ素子は、実施例 1 と同様の効果が期待できる。

実施例 4 .

実施例 1 において、サファイア基板の上にバッファ層を形成した後、E L O 層を介して H V P E 法によって、膜厚  $100\ \mu\text{m}$  の G a N を形成する。その後、実施例 1 と同様に n 型窒化物半導体層、活性層、p 型窒化物半導体層を形成し、サファイア基板を除去することで単体 G a N 基板の上に窒化物半導体レーザ素子が形成される。前記単体 G a N 基板はへき開性を有するため、端面膜の形成面をへき開で得る。その後、端面膜として単結晶 G a N を超臨界アンモニア中で膜厚  $1\ \mu\text{m}$  で出射端面に形成する。その他の点は実施例 1 と同様にして共振器端面を形成し、その他の点は実施例 1 と同様にして窒化物半導体レーザ素子を作製する。

10

作製された窒化物半導体レーザ素子は、実施例 1 と同様の効果が期待できる。

実施例 5 .

実施例 1 において、サファイア基板に A g コートを行う。その他の点は実施例 1 と同様にして窒化物半導体レーザ素子を作製する。

実施例 6 .

実施例 1 において、最上層の p 型コンタクト層の表面に格子パターン状の S i O <sub>2</sub> よりなる保護膜を形成して、R I E によりエッチングを行い共振器端面及び n 型コンタクト層の表面を露出させる。次に、p 型コンタクト層の表面に形成された前記 S i O <sub>2</sub> マスクを膜厚  $0.5\ \mu\text{m}$  で有する状態で、ウエハを系内が超臨界アンモニアである反応容器（オートクレーブ）内に配置させる。その他の点は実施例 1 と同様にして窒化物半導体レーザ素子を作製した。

20

以上のようにして得られたレーザ素子にそれぞれヒートシンクを設けて、レーザ発振させたところ、実施例 1 と同様、しきい値  $2.0\ \text{kA}/\text{cm}^2$ 、 $100\ \text{mW}$  の出力で発振波長  $405\ \text{nm}$  の連続発振での長寿命を期待できる。

実施例 7 .

実施例 1 において、基板に厚さが  $100\ \mu\text{m}$  の単結晶 G a N 基板を用いる。また、共振器端面を形成するために端面をへき開により露出させ、S i O <sub>2</sub> からなるマスクを形成し、その後、端面膜を成長させる。その他の点は実施例 1 と同様にして窒化物半導体レーザ素子を作製した。

以上のようにして得られたレーザ素子にそれぞれヒートシンクを設けて、レーザ発振させたところ、実施例 1 と同様、しきい値  $2.0\ \text{kA}/\text{cm}^2$ 、 $100\ \text{mW}$  の出力で発振波長  $405\ \text{nm}$  の連続発振での長寿命を期待できる。

30

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明に係る窒化物半導体レーザ素子は、n 型窒化物半導体層と p 型窒化物半導体層の間に I n を含む窒化物半導体からなる活性層を備える共振器を有する窒化物半導体レーザ素子において、前記レーザ素子の対向する共振器端面の少なくとも出射端面に、前記 I n を含む窒化物半導体からなる活性層より低温で形成される単結晶 A <sub>1-x</sub> G a <sub>x</sub> N (  $0 < x < 1$  ) からなる端面膜を有しているため、出射端面のバンドギャップエネルギーを広げることができる。そのため端面での光吸収を抑制し、C O D レベルを向上することができる。これにより、本発明によれば信頼性が高く寿命特性がよく出力  $100\ \text{mW}$  以上の窒化物半導体レーザ素子を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

図 1 は、本発明に係る窒化物半導体レーザ素子の端面切断図である。

図 2 A ~ 2 D は、両端面に端面膜をマスクなしで形成する場合の製造工程を示す断面図である。

図 3 A ~ 3 E は、本発明に係る実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の端面膜の製造工程を示す断面図である。

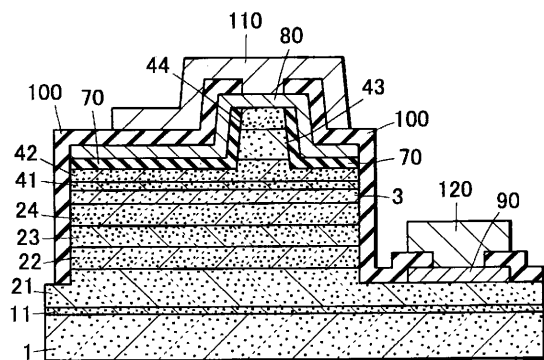
図 4 は、基板に保護膜を形成して本発明を適用する場合の実施の形態のウエハの断面図である。

図 5 A ~ 5 E は、へき開による窒化物半導体レーザ素子の製造方法に本発明を適用した場

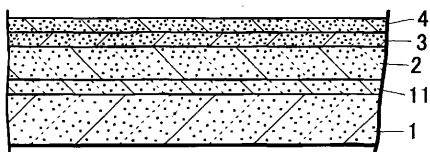
50

合の工程説明図である。

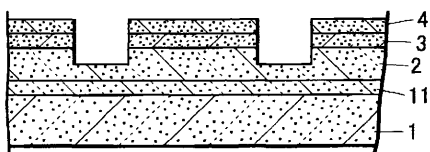
【図1】  
図1



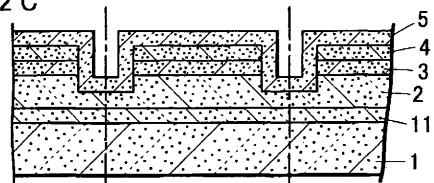
【図2A】  
図2A



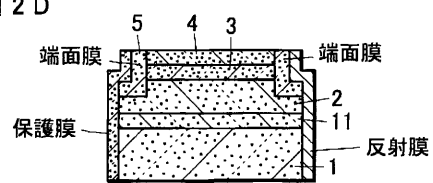
【図2B】  
図2B



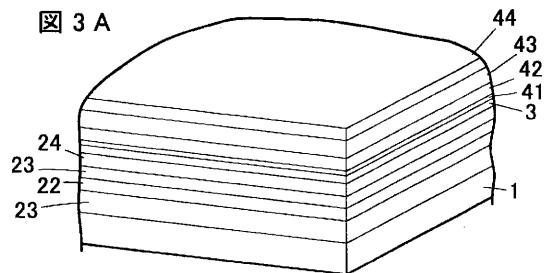
【図2C】  
図2C



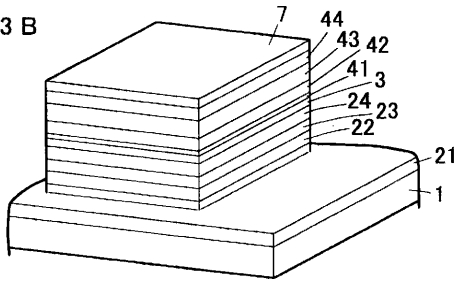
【図2D】  
図2D



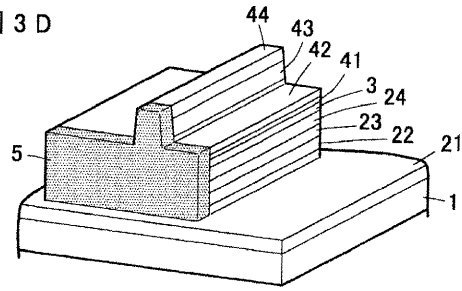
【図3A】  
図3A



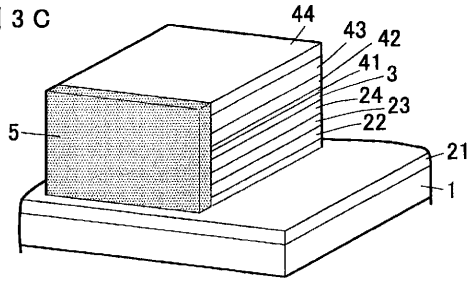
【図 3 B】  
図 3 B



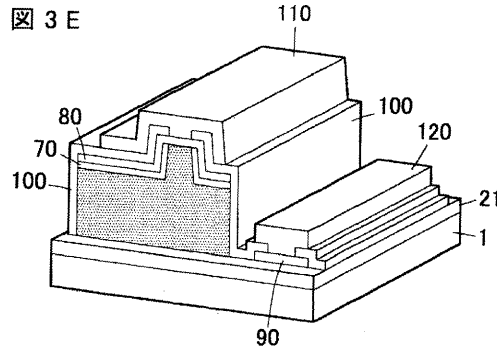
【図 3 D】  
図 3 D



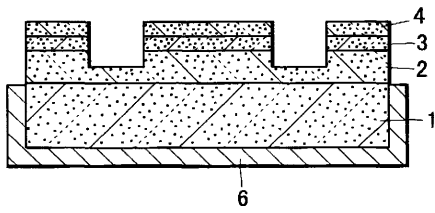
【図 3 C】  
図 3 C



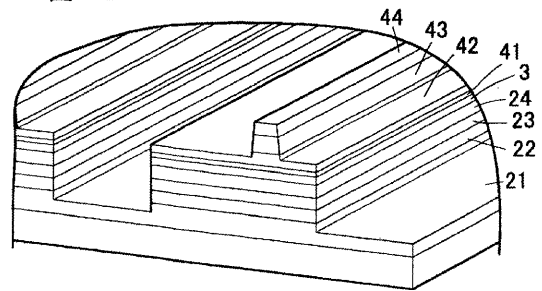
【図 3 E】  
図 3 E



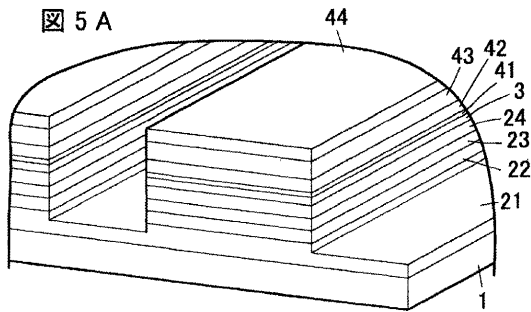
【図 4】  
図 4



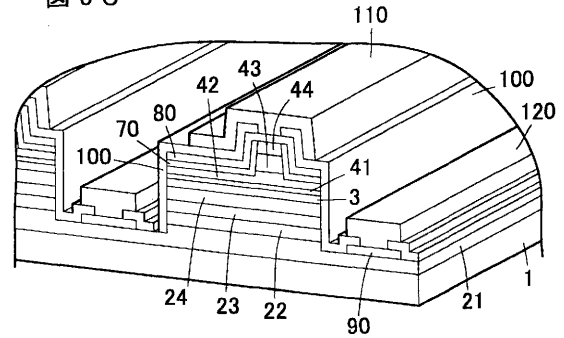
【図 5 B】  
図 5 B



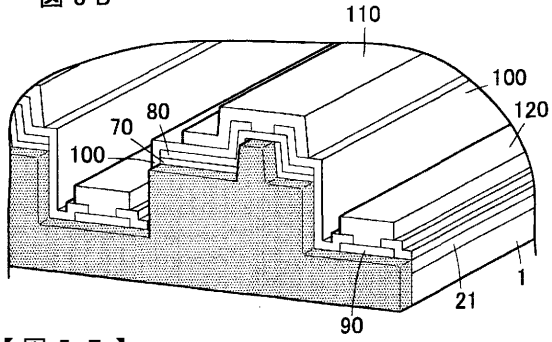
【図 5 A】  
図 5 A



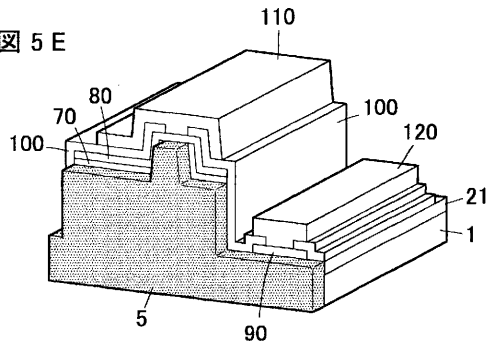
【図 5 C】  
図 5 C



【図 5 D】  
図 5 D



【図 5 E】  
図 5 E



## フロントページの続き

- (74)代理人 100091465  
弁理士 石井 久夫
- (74)代理人 100118681  
弁理士 田村 啓
- (72)発明者 ロベルト・ドヴィリニスキ  
ポーランド01 - 875ワルシャワ、ウーリツァ・ズグルボヴァニャ・ジミヤ23 / 12番
- (72)発明者 ロマン・ドラジニスキ  
ポーランド02 - 793ワルシャワ、ウーリツァ・ベルグラズカ4 / 115番
- (72)発明者 イエジ・ガルチニスキ  
ポーランド05 - 092ウオミャンキ、ウーリツァ・パチニスキェゴ20 / 7番
- (72)発明者 レシェック・シェシュプトフスキ  
アメリカ合衆国07083 - 7944ニュージャージー州ユニオン、ハンティングトン・ロード304番
- (72)発明者 神原 康雄  
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

審査官 柏崎 康司

- (56)参考文献 特開平11 - 054847 (JP, A)  
特開平10 - 084161 (JP, A)  
特開2000 - 082867 (JP, A)  
特開平10 - 070338 (JP, A)  
特開2000 - 082863 (JP, A)  
R. Dwilinski, et al., AMMONO method of GaN and AlN production, Diamond and Related Materials, 1998年, Vol.7, 1348-1350
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01S 5/00-5/50