

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4243350号
(P4243350)

(45) 発行日 平成21年3月25日(2009.3.25)

(24) 登録日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(51) Int.Cl.

H01S 5/347 (2006.01)

F I

H01S 5/347

請求項の数 5 (全 11 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平10-502903 | (73) 特許権者 | 590000422 |
| (86) (22) 出願日 | 平成9年1月16日(1997.1.16) | | スリーエム カンパニー |
| (65) 公表番号 | 特表2000-513146 (P2000-513146A) | | アメリカ合衆国, ミネソタ 55144- |
| (43) 公表日 | 平成12年10月3日(2000.10.3) | | 1000, セント ポール, スリーエム |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US1997/000612 | | センター |
| (87) 国際公開番号 | W01997/050159 | (73) 特許権者 | 507213204 |
| (87) 国際公開日 | 平成9年12月31日(1997.12.31) | | フィリップス エレクトロニクス ナーム |
| 審査請求日 | 平成16年1月16日(2004.1.16) | | ローゼ フェンノートシャップ |
| 審査番号 | 不服2007-17679 (P2007-17679/J1) | | オランダ国, エヌエルーアイントホーフェン, |
| 審査請求日 | 平成19年6月25日(2007.6.25) | | パーエルオーエフ. ホルストラーン |
| (31) 優先権主張番号 | 60/020,893 | | 6 |
| (32) 優先日 | 平成8年6月27日(1996.6.27) | (74) 代理人 | 100099759 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | 弁理士 青木 篤 |
| (31) 優先権主張番号 | 08/726,618 | (74) 代理人 | 100077517 |
| (32) 優先日 | 平成8年10月7日(1996.10.7) | | 弁理士 石田 敬 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 B e を含んだ▲2▼—▲6▼族青・緑色レーザダイオード

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a . B e を含んだII - VI族半導体からなる第 1 の導電型を有する第 1 のクラッド層 (2 0) と、

b . 前記第 1 のクラッド層の上に重なるII - VI族半導体からなる第 1 のガイド層 (1 4) と、

c . 前記第 1 のガイド層の上に重なるII - VI族半導体からなる活性層 (1 8) と、

d . 前記活性層の上に重なるII - VI族半導体からなる第 2 のガイド層 (1 6) と、

e . 前記第 2 のガイド層の上に重なる B e を含んだII - VI族半導体からなる第 2 の導電型を有する第 2 のクラッド層 (2 2) と、

を含み、前記ガイド層の少なくとも 1 つが B e を含み、活性層 (1 8) がガイド層 (1 4 , 1 6) のバンドギャップエネルギーよりも少なくとも 2 0 0 m e V 小さい光学遷移エネルギーを有する、II - VI族化合物半導体レーザダイオード。

【請求項 2】

前記第 1 のクラッド層が $B e_x M g_y Z n_{1-x-y} S e$ ($0 < x < 1$ 、及び、 $0 < y < 1$) を含んで成り、前記第 2 のクラッド層が $B e_x M g_y Z n_{1-x-y} S e$ ($0 < x < 1$ 、及び、 $0 < y < 1$) を含んで成る請求項 1 に記載のII - VI族化合物半導体レーザダイオード。

【請求項 3】

x が 0 . 0 7 5 であり、y が 0 . 1 2 である、請求項 2 に記載のII - VI族化合物半導体レーザダイオード。

10

20

【請求項 4】

前記第 1 のガイド層が $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ ($0 < x < 1$) を含んで成り、前記第 2 のガイド層が $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ ($0 < x < 1$) を含んで成る請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の II - VI 族化合物半導体レーザダイオード。

【請求項 5】

x が 0.03 である請求項 4 に記載の II - VI 族化合物半導体レーザダイオード。

【発明の詳細な説明】

政府の権利

アメリカ国防総省先端技術研究計画局 (Defense Advanced Research Projects Agency) およびアメリカ陸軍省研究所 (Department of the Army / Army Research Office) によって承認された契約書第 DARPA / ARO DAAH04 - 94 - C0049 号に基づいて、米国政府は本発明に所定の権利を有する。

10

発明の背景

本発明は、一般には、半導体レーザダイオードに関する。より詳細には、本発明は、II - VI 族半導体材料から製造される青・緑色レーザダイオードに関する。

従来、レーザダイオードは、赤外線および赤色光を発光するものであった。しかしながら、より短い波長、例えば、緑および青のスペクトル部分 (すなわち、590 ~ 430 nm の波長で) を放射するレーザダイオードを幅広く応用できるならば商業的な多くの利用形態が存在するであろう。さらに、そのような短い波長のレーザダイオードは、現在は赤外線かまたは赤色のレーザダイオードを使用している多くの既存のシステムの性能および能力を増大させる。

20

青・緑色レーザダイオードを製造するための努力が続けられてきた。例えば、1996 年 4 月 30 日に Haase らに発行された発明の名称が “BLUE - GREEN LASER DIODE (青・緑色レーザダイオード)” という米国特許第 5,513,199 号は、そのような例の 1 つである。この参照文献は、II - VI 族分離閉じ込め型ヘテロ構造 (SCH) を用いた青・緑色レーザを開示するものである。典型的には、レーザダイオードは GaAs 基板上に作製され、仮像量子井戸 (pseudomorphic quantum well) および緩和された (relaxed) ZnTe を典型的に含む p 型コンタクトを除けば、すべての層は基板と名目的に格子整合される。そのようなレーザの 1 つにおいては、光出力は 515 nm であり、ガイド層およびクラッド層は、GaAs 基板と名目的に格子整合され、それぞれ、2.72 eV および 2.85 eV のバンドギャップを有する。レーザダイオードは、量子井戸と大きい圧縮ひずみを受けている ZnTe 層とを使用する。

30

この特殊な構造は有望なものと思われ、100 時間を越える室温連続発振レーザ寿命が記録された。しかしながら、青・緑色レーザダイオードの寿命、信頼性、および、出力を延ばすことは望ましいことである。米国特許第 5,422,902 号に開示されるように、Te とともにヘリリウム (Be) を使用してオーミックコンタクトを形成することが提案されている。さらに、BeTe および BeMgZnSe 合金の成長および青色を発光する初歩的な LED の製造が開示されている。しかしながら、この技術には、有益なデバイスを形成するための Be を含むような方法で製造されるレーザダイオードが欠けている。

40

発明の概要

本発明は、pn 接合を形成する II - VI 族半導体からなる複数の層を含んだ II - VI 族化合物分離閉じ込め型ヘテロ構造半導体レーザダイオードである。層は、第 1 の導電型を有する Be を含んだ II - VI 族半導体からなる第 1 のクラッド層を含む。II - VI 族半導体からなる第 1 のガイド層が、第 1 のクラッド層の上に重なる。II - VI 族半導体からなる活性層が第 1 のガイド層の上に重なり、II - VI 族半導体からなる第 2 のガイド層が活性層の上に重なる。活性層は、1 つの量子井戸活性層かまたは複数の量子井戸活性層を備えてもよい。Be を含み第 2 の導電型を有する II - VI 族半導体からなる第 2 のクラッド層が、第 2 のガイド層の上に重なる。

50

【図面の簡単な説明】

図 1 は、本発明による II - VI 族半導体レーザダイオードの構造を示す断面図（縮尺率は一定ではない）である。

図 2 は、様々な組成に対してのバンドギャップと格子定数とのグラフであり、本発明を説明するのに使用される。

図 3 は、図 1 に示されるデバイスの発光 - 電流 - 電圧をプロットしたものである。

図 4 は、本発明のもう 1 つの実施の形態による n 型コンタクトを上方に有する II - VI 族半導体レーザダイオードの構造を示す断面図（縮尺率は一定ではない）である。

好ましい実施の形態の詳細な説明

従来技術によるレーザダイオードの性能は、多くの理由による欠点を有する。従来技術によるレーザダイオードにおいては、構造中に硫黄（S）が存在するために、3 元層および 4 元層からなる組成を制御するのが難しい。同様に、成長室における S の存在は、一般には GaAs / ZnSe 界面で起こる積層欠陥不良を発生させる。さらに、従来技術によるレーザダイオードにおいては、p 型コンタクト寿命が不十分なものであり、それが、ZnTe と GaAs との間の比較的に大きい格子不整合（8 %）を結果としてもたらす。

本発明の 1 つの特徴は、レーザダイオードにベリリウム（Be）を使用することであり、それは、多くの有益な結果を提供する。より詳細には、ガイド層およびクラッド層において S を Be に置き換えることによって、多くの利点が得られる。

本発明によるレーザダイオード 10 の構造が、図 1 に概略的に示される。レーザダイオード 10 は、分子線エピタキシー（MBE）による GaAs 基板上的ヘテロエピタキシャル層成長によって製造された幅の広いバンドギャップを有する II - VI 族デバイスである。レーザダイオード 10 は、GaAs 基板に製造され、CdZnSe 量子井戸活性層 18 によってそれぞれが分離された下部（第 1）および上部（第 2）の BeZnSe 光ガイド層 14 および 16 を含む。活性層 18 を挟んで反対側にある光ガイド層 14 および 16 の表面は、それぞれ、下部（第 1）および上部（第 2）の BeMgZnSe クラッド層 20 および 22 と接する。下部 ZnSe : Cl バッファー層 24 が、光ガイド層 14 の反対側の下部クラッド層 20 表面に配置される。上部 BeTe : N / ZnSe オーミックコンタクト 34 が、光ガイド層 16 の反対側の上部クラッド層 22 表面に配置される。

GaAs バッファー層 28 が、下部 ZnSe : Cl バッファー層 24 から基板 12 を分離して、コンタクト層およびそれに続く成長層の高い結晶品質を保証する。ZnSe : N 層 26、ZnSe / BeTe : N グレーディング層（grading layer）36、および、BeTe : N 層 38 によって p 型コンタクト 34 が形成される。電極 41 は層 38 と電氣的に接触する。さらに、電極 40 が下部バッファー層 24 の反対側に提供され、GaAs 基板 12 と接触する。層 20 および 24 は、いずれも Cl をドーピングされた n 型である（すなわち、第 1 の導電型である）。さらに、層 22 および 26 は、N をドーピングされた p 型である（すなわち、第 2 の導電型である）。活性層 18 は、CdZnSe 半導体からなるドーピングがなれていない量子井戸層である。

本発明の特徴の 1 つは、ガイド層、クラッド層、および、上部コンタクト層に Be が使用されることである。

ベリリウムは、基板温度の広い範囲にわたりほぼ均一な固着確率（sticking coefficient）を提供する。ほぼ均一な固着確率は、組成制御を大きく向上させる。さらに、Be を含んだ 4 元合金は、横方向に偏析することがないので、比較的均一な横方向の組成を有する。さらに、Be は、製造中に使用されるような MBE システムにおいて容易に制御することができるので、従来技術において典型的に使用される S よりも MBE システムのシャッターの周囲から漏れる心配が少ない。したがって、Be の使用は、構造における積層欠陥を減少させる。さらに、BeTe は、従来技術の ZnSe よりも高い積層欠陥エネルギーを有するので、GaAs 基板上に成長した BeTe バッファー層は、典型的な従来技術による設計よりも低い積層欠陥密度を提供する。

さらに、本発明は、p 型コンタクト 34 のコンタクト寿命を改善する。より詳細には、ZnTe の代わりに、BeTe が p 型コンタクト 34 に使用される。BeTe および GaA

10

20

30

40

50

s は、ほんの 0.35% だけ不整合するので、約 1000 の BeTe 層 36 および 38 は、仮像のままである。結晶の品質を同時に維持しようとするのではなく、正孔注入を助けるために p 型コンタクト 34 がデジタル的にグレーディングされ、ZnSe / BeTe 層 36 はもっぱらこの目的だけのためにチューニングされてもよい。さらに、BeTe の格子定数は GaAs よりも小さいので、仮像を残しながら、コンタクト 34 のこのグレーディングされた領域を所望の厚さにまで名目的に成長させてもよい。

図 2 は、湾曲効果 (bowing effect) を無視した様々な材料に対してのバンドギャップ対格子定数のグラフである。図 2 は、3 元ガイド層および 4 元クラッド層に使用される、従来技術による S に基づいた $Mg_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$ ($0 \leq y \leq 1$) 系および本発明による Be 基づいた $Be_xMg_yZn_{1-x-y}Se$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$) 系の成分化合物のエネルギーギャップを示す。いずれの系においても、ガイド層およびクラッド層は、GaAs 基板と格子整合がとられて成長させることができる。S に基づく系は、理論的には、バンドギャップにおけるより高い上限を有するが、横方向の組成変調 (composition modulation) が有効バンドギャップを約 3.0 eV に制限する。したがって、本発明の改善された横方向のコンシステンシー (consistency) のために、Be に基づいた 4 元は、同じバンドギャップ領域に効果的に伸びることができる。図 2 において、すべての可能なバンドギャップと格子定数との対は、S を含む 4 元の場合には菱形の領域に存在し、Be を含んだ 4 元の場合には三角形の領域に存在する。しかしながら、GaAs との格子整合を残すためには、組成は、図 2 に示される垂直線上に留まらなければならない。Be 系および S 系の場合の結果として得られるバンドギャップ領域が、同様に図 2 に示される。また、515 nm のレーザの場合のクラッド層およびガイド層の組成も図 2 に示される。

図 1 に示されるレーザ構造は、Be を含んだ 3 元のガイド層 14、16 および 4 元のクラッド層 20、22 と、BeTe / ZnSe がデジタル的にグレーディングされた p 型コンタクト 34 とを含む。4 元 (クラッド層 20 および 22) は、それぞれ、1 μm の厚さにまで成長させ、ガイド層 14 および 16 は、それぞれ、0.13 μm の厚さにまで成長させた。n 型および p 型である 4 元の層 20 および 22 は、それぞれ、 $2 \times 10^{15} cm^{-3}$ および $2 \times 10^{17} cm^{-3}$ の濃度でドーピングされた。4 元クラッド層 20 および 22 のバンドギャップは、2.84 eV であった。3 元ガイド層 14 および 16 のバンドギャップは、2.75 eV であった。4 元および 3 元の場合の X 線ピークは、それぞれ、-60 アークセカントおよび +100 アークセカントであった。量子井戸 18 の厚さは、成長速度に基づいて 55 Å であることが計算され、Cd 組成は、約 25% (すなわち、 $Cd_{0.25}Zn_{0.75}Se$) であった。

この試料から製造された典型的なデバイスは、530 A / cm^2 のしきい値電流密度 (500 A / cm^2 において) を呈し、電圧は 4.5 V (最小電圧は 3.8 V) であった。本発明の典型的な利得ガイド型デバイスにおいて光電力および電圧を電流の関数としてプロットしたグラフが図 3 に示される。CW レーザ波長は 511 nm である。

図 4 は、もう 1 つの実施の形態によるレーザダイオード 50 を示し、n 型コンタクトが上方にある。すなわち、基板は p 型である。レーザダイオード 50 は、層の導電型 (p 型かまたは n 型) が逆にされていることを除けば、図 1 のレーザダイオード 10 に類似する。ダイオード 50 は、上述したような本発明による Be を含む。

ここで説明される具体的な実施の形態における変形が、本発明の範囲内において考えられる。例えば、レーザは、p 型かまたは n 型のいずれかの基板を含んでもよい。p 型の基板の場合には、基板と II-VI 族の層との間での正孔の輸送を容易にするために、デジタル的にグレーディングされた ZnSe - BeTe コンタクトが使用されてもよい。その他の基板材料は、GaAs、GaP、あるいは、ZnSe を含む。ガイド層またはクラッド層に使用することのできるその他の合金は、GaAs 基板かまたは ZnSe 基板のいずれかと格子整合がとられて成長させた BeCdTe あるいは BeMgTe を含む。好ましくは、1 つの量子井戸かまたは複数の量子井戸である活性層は、CdZnSSe、ZnSe、BeCdSe、あるいは、BeCdZnSe のような別の II-VI 族の半導体を含んでもよ

10

20

30

40

50

い。

M B E 成長の詳細

1つの実施の形態において使用される分子線エピタキシー (M B E) システムは、超高真空 (U H V) 輸送管によって接続された2つのM B E室からなる。それぞれの室は、ゲートバルブによってシステムの他の部分から分離される。第1の室は、少なくともGa、Si、および、Beのためのクヌーセン噴散セル (K n u d s e n e f f u s i o n c e l l)、Asのためのバルブ式クラッカーセル (v a l v e d c r a c k e r c e l l)、および、基板ヒーターを備える。さらに、第1の室は、成長中の表面を評価するための反射高速電子線回折 (R H E E D) システムを備える。温度そのものに依存して2つの異なる手段によって基板温度が測定される。500 以上の温度に対しては、光高温計によって測定がなされる。500 以下の温度に対しては、基板ヒーターからの赤外線

10

のGaAsバンドギャップ吸収端を測定することによって温度は間接的に測定される。そして、測定された吸収端エネルギーを、GaAsに対するバンドギャップ対温度データと比較することによって温度が得られる。

第2のM B E室は、Mg、Zn、Be、Te、Cd、および、ZnCl₂のためのクヌーセン噴散セル、Seのためのバルブ式クラッカーセル、N (O x f o r d A p p l i e d R e s e a r c h , C a m b r i d g e , E n g l a n d) によって供給される) のためのRFプラズマ供給源、および、基板ヒーターを備える。この室もまたR H E E D システムを備える。基板温度は、上述の吸収端測定によって測定される。

20

図1のn型が下方にある構造10を成長させるためには、Siをドーピングされた(001) GaAs基板12が、第1のM B E室の基板ヒーター上に配置される。成長の準備として、基板からそれに吸着している酸素を脱離するために、Asの過剰圧力下において約580 の温度にまで基板12が加熱される。酸素が基板から除去された後、それはR H E E D パターンから判断されるが、基板12は約630 までさらに加熱され、ウェーハおよびウェーハホルダーから十分にガスを放出させ、完全に酸素を除去する。

30

数分後、基板12は580 まで冷却され、温度が安定してしまえば、SiをドーピングされたGaAsバッファ層28が成長する。バッファ層28の成長は、GaおよびSiのシャッターを同時に開くことによって開始する (Asのバルブおよびシャッターはあらかじめ開かれている)。バッファ層28は、1 μm / 時の速度で約0.2 μmの厚さにまで成長する。成長中のR H E E D パターンは(2 × 4) となり、Asに富む表面であることを示す。

バッファ層28が成長したら、Asのバルブおよびシャッターを開いたままで、GaおよびSiのシャッターを同時に閉じることによって成長を終了させる。表面は、Asが流れる中で2 ~ 10分またはそれよりも長い時間だけ成長温度でアニールされてもよい。アニリング期間の最後で、第1のM B E室から第2のM B E室へ移送する準備として、580 から約300 まで基板温度がランプダウンされる。基板温度が約550 に到達すれば、Asバルブが閉じられ、それによって、表面再構成 (s u r f a c e r e c o n s t r u c t i o n) を安定したAs (2 × 4) から安定したGa (3 × 1) に瞬間的に変化させる。この時点で、基板温度はさらにランプダウンされ、温度が500 ~ 520

40

の範囲に入れば、温度ランプをすぐに停止し、As供給源からのAsの流れがないために表面はその安定したAs (2 × 4) 再構成を回復する。(2 × 4) 表面が十分に回復したら(数分後)、基板温度のランプダウンが再開される。ランプダウンの残り部分におけるR H E E D パターンは、安定したAs (2 × 4) 表面のパターンである。

約300 にまで試料が冷却されたら、II - VI族の層を成長させるための第2のM B E室に移送される準備が完了する。表面に汚染物質が凝縮する確率が減少するので、より高い温度で移送するのが都合がよい。しかしながら、ここで使用されるシステムの制約から、移送する前には試料は冷却されなければならない。

試料を第2のM B E室に移送すると、試料は、基板ヒーター上に配置され、第1のII - VI族層24 (Z n S e : C l) の成長に適した温度にまで直ちに加熱される。この期間において、試料およびヒーターは、熱源に背を向けており、見通し内汚染を減少させる。試料

50

温度が第1の層の成長温度(200)に安定したら、試料を回転させて熱源に向ける。表面がそのまま安定したAs(2×4)であることを確認するためにRHEEDパターンが検査される。第1の層24の成長は、表面をZnに暴露することによって開始される。10~20秒以内に、表面再構成が、(2×4)から(1×4)に変化し、完全なZn処理を指示する。この完全な転移に必要な時間に注意して、Zn処理は、転移時間の2倍に等しいさらなる時間だけ継続される。そして、Znシャッターが閉じられ、250にまで基板が加熱される。温度が安定すれば、単原子層エピタキシー(MEE)によるZnSe:Cl成長が開始される。MEEによるZnSe:Cl成長が25サイクルした後、通常のMBEによってZnSe:Clバッファ層24が完全に成長するように、試料が約300にまでさらに加熱される。ZnSe:Cl層24全体の厚さは約500となる。

10

ZnSe:Clバッファ層24が成長した後、MgおよびBeのシャッターを開くことによって、下部クラッド層20の成長が休止することなく開始される。層20は、約1μm/時の成長速度で厚さ1μmまで成長させられる。Be_xMg_yZn_{1-x-y}Se層20の組成は、約x=0.075およびy=0.12であり、これは、約2.85eVの室温バンドギャップエネルギーを与え、GaAs基板12と(仮像の)名目的に格子整合される。層20は、濃度が約2×10¹⁸/cm³になるまでn型にドーピングされる。別の実施の形態においては、BeMgZnSeクラッド層20のバンドギャップは、2.75eVかまたはそれ以上であってもよい。良好な光閉じ込めおよびキャリア閉じ込めを提供するために、クラッド層20および22のバンドギャップは、ガイド層14および16のバンドギャップよりも少なくとも50meVは大きいものでなければならず、好ましくは、ガイド層14および16のバンドギャップよりも少なくとも100meVは大きい。

20

下部クラッド層20が成長した後、成長は中断される(Be、Mg、Zn、および、Seのシャッターを閉じることによって、かつ、Seのバルブを閉じることによって)。Beのセル温度は、Be_xZn_{1-x}Se導波層14の成長のために下げられる。層14の組成は、x=0.03であり、これは、GaAs基板12に格子整合される。Beのセル温度が安定したら、まず、Seのバルブを開き、次に、Be、Zn、および、Seのシャッターを開くことによって、下部ガイド層14の成長が開始される。層14の成長速度は、約0.9μm/時であり、約0.15μmの厚さにまで成長させられる。層14が成長した後、Beのシャッターを閉じるのとCdのシャッターを開くのを同時に行うことによって、

30

休止することなくCdZnSe量子井戸18が成長させられる。層18のCdの組成は約25%であり、厚さは約50であり、これらは515nmの波長を放射させる。別の実施の形態においては、Cd組成および量子井戸の幅を調整することによって、550~465nmの範囲で放射波長を選択することができる。室温動作における良好なキャリア閉じ込めを提供するために、活性層(典型的には量子井戸)光学遷移エネルギーは、ガイド層バンドギャップよりも少なくとも200meVだけ小さいものでなければならず、好ましくは、ガイド層バンドギャップよりも少なくとも300meVだけ小さい。

40

量子井戸18が成長した後、Cdのシャッターを閉じるのとBeのシャッターを開くのを同時に行うことによって、中断されることなく上部導波層16の成長を開始させる。上部導波層16は、0.15μmの厚さにまで成長させられる。上部および下部の導波層14および16の両方はドーピングされない。

上部クラッド層22(下部クラッド層20と同じ組成および同じ厚さ)を成長させる前に、Beセルの温度を上昇させNプラズマを開始するために、成長は中断される。温度が安定するとすぐに、Seのバルブを開き、それから、Mg、Be、Zn、Se、および、Nのシャッターを同時に開くことによって、上部クラッド層22の成長を開始させる。層22へのドーピング(N_A-N_D)は、約2×10¹⁷cm⁻³である。

50

1つの実施の形態においては、選択エッチを使用してその後のインデックスガイド式レーザの製造を改善するために、エッチング阻止層が含まれる。この方法は、本願と同一日付で出願された発明の名称が“SELECTIVE ETCH FOR II-VI SEMI CONDUCTORS(II-VI族半導体のための選択エッチ)”という同時係属出願に説

明されている。典型的には、500 の第1のBeMgZnSeクラッド層が成長させられ、それから、典型的には厚さが200 のZnSeまたはBeZnSeであるエッチング阻止層がその上に成長させられる。そして、BeMgZnSeクラッド層の残り部分が成長させられる。

上部クラッド層22を成長させた後、上部p型コンタクト34が成長させられる。コンタクトの成長は、ZnSe:Nからなる1000 の層26から開始し、交互に現れるBeTe:NとZnSeとからなるデジタル的にグレーディングされた層36がそれに続く。このグレーディングされた領域においては、BeTe層だけがNをドーピングされ、ZnSe層の成長中には、Nのシャッターは閉じられる。デジタル的にグレーディングされた層36は、16対のBeTe/ZnSe層からなり、それらの対は厚さが20~23 である。第1の対の第1のBeTe層は厚さが1~2 であり(20~23 の残りの部分はZnSe)、BeTe層の厚さは残りの対全体にわたってほぼ線形に増加する。同様に、ZnSe層の厚さはほぼ線形に減少し、最後のZnSe層は厚さが1~2 である。デジタル的にグレーディングされた層36が成長したら、BeTe:Nからなる500 の層38が成長させられる。どのp型コンタクト層間においても成長は中断されない。

同様に、図4に示されるように、p型コンタクトが下方にある構造を成長させてもよい。この場合には、p型のGaAs基板が使用される。まず最初に、上述の成長手順によってBeをドーピングされたGaAsバッファ層が成長させられる。

p型バッファ層が第2の室に移送されると、試料は、基板ヒーター上に配置され、第1のII-VI族層を成長させるのに適した温度にまで直ちに加熱される。成長させられる第1の層は、上述したものと同一方法でMEEによって成長させたドーピングされていないZnSeであり、200 におけるGaAs表面のZn処理から開始する。しかしながら、この場合には、層は、ほんの4つかまたは5つの単分子層(monolayer)の厚さである。この層が成長したら、BeTe:Nからなる500 の層が成長させられ、その直後に、BeTe:N/ZnSeからなるデジタル的にグレーディングされたp型コンタクト層が成長させられる。デジタル的にグレーディングされた層の後にZnSe:Nからなる1000 の層が続く。このp型コンタクト構造は、n型が下方にある構造と同じであるが、層の成長順序が逆である。別の実施の形態においては、GaAsバッファ層に成長させられる第1の層は、最初のGaAs表面のZn処理を伴うかまたは伴わない500 のBeTe:N層である。

p型コンタクト構造が成長したら、クラッド層、導波層、および、量子井戸が、n型が下方にある構造と同じ温度、組成、および、タイミングで成長させられるが、層の順序は逆である。上部n型クラッド層が成長したら、電氣的に接触するのを助けるためにZnSe:Clからなる1000 の層が成長させられる。さらに、この層へのClのドーピングは、約 $2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ から約 $10^{19} / \text{cm}^3$ にまでランプアップされる。

設計ガイドライン

さらにより短い波長動作(500nm以下)を効果的に提供するには、デバイス10のガイド層14、16およびクラッド層20、22の両方のバンドギャップエネルギーを増大させなければならない。これは、BeMgZnSeからなる2つの異なる組成をガイド層14、16およびクラッド層20、22に使用することによって実現される。クラッド層20および22のバンドギャップが、ガイド層14および16のバンドギャップよりも100meVかまたはそれ以上大きければ、良好な光閉じ込めを達成することができる。この設計においては、活性層18は、例えば、CdZnSe、ZnSe、BeCdSe、BeMgZnSe、または、BeZnCdSeであってもよい。活性層18の光学遷移エネルギーは、ガイド層20および22のバンドギャップエネルギーよりも少なくとも200meVは小さくしなければならず、好ましくは、ガイド層20および22のバンドギャップエネルギーよりも少なくとも300meVは小さい。

クラッド層およびガイド層の適切な厚さは、主として、層の屈折率の差によって決定され、それはバンドギャップに関連する。ガイド層のバンドギャップがクラッド層のバンドギ

10

20

30

40

50

ャップよりも 100 meV だけ小さければ、2つのガイド層の合計の厚さは $0.1 \sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあり、好ましくは約 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ である。基板および上部電極によるレーザー光の吸収を最小限にするためには、クラッド層の厚さは、それぞれ、少なくとも $0.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは少なくとも $1.0\text{ }\mu\text{m}$ である。

きわめて短い波長を放射させるために、GaP 基板が使用されてもよい。これは、より大きなバンドギャップの BeMgZnSe を基板に格子整合させて成長させる。

製造の詳細説明

これらのエピタキシャル層からレーザダイオードを製造するために、GaAs 基板 12 の下部表面を短い時間（例えば、2 分間）だけエッチングして基板 12 の裏面から数 μm を除去することによって、n 型 GaAs 基板 12 とのオーミックコンタクトが形成される。通常 GaAs エッチ液（例えば、 $5\text{ H}_2\text{O} - 1\text{ H}_2\text{O}_2 - 1\text{ NH}_4\text{OH}$ ）がこのために使用されてもよい。5 nm の Pd、25 nm の Ge、200 nm の Au が、基板のエッチングされた下部表面に次々に蒸着される。そして、Pd 層、Ge 層、および、Au 層を含むウェーハは、180 で約 2 分間だけ窒素中かまたは形成ガス（forming gas）中においてアニーリングされる。別の実施の形態においては、基板表面は、それがエッチングされる前に、約 $150\text{ }\mu\text{m}$ の厚さにラッピングされ、滑らかにポリシングされる。

利得ガイド型レーザダイオードデバイスは、まず、p 型半導体コンタクト 34 に金属コンタクトを提供することによって、エピタキシャル成長させた構造から製造される。5 nm のパラジウム、50 nm の金、および、1 nm の Ti（Ti はフォトレジストの密着性を向上させる）が、II-VI 族コンタクト層の表面に次々に真空蒸着される。そして、蒸着された金属表面に幅が $20\text{ }\mu\text{m}$ の線を規定するために、一般的なマイクロエレクトロニクスリソグラフィーが実行される。そして、 $20\text{ }\mu\text{m}$ の線の領域の外側にあるコンタクト 34 および上述の金属層が、Xe + イオンミリング（ion-milling）によって除去される。そして、2500 の ZnS が、表面に熱蒸着される。この蒸着された多結晶 ZnS は絶縁体となる。そして、 $20\text{ }\mu\text{m}$ のフォトレジスト線の上に蒸着された ZnS は、アセトンかまたは適切なフォトレジスト溶剤によって、フォトレジストとともに除去される。最後に、金属電極（典型的には、100 nm の Ti、200 nm の Au）が、表面に蒸着される。これらの電極は、典型的には、 $20\text{ }\mu\text{m}$ の線を中心にして幅が $200\text{ }\mu\text{m}$ のストライプとして形成される。劈開面ミラーを用いてレーザ共振器が形成される。

別の実施の形態においては、米国特許第 5,404,027 号 “BURIED RIDGE II-VI LASER DIODE（リッジ埋め込み型 II-VI 族レーザダイオード）”、および、本願と同一日付で出願された発明の名称が “SELECTIVE ETCH FOR II-VI SEMICONDUCTORS（II-VI 族半導体のための選択エッチ）” という同時係属出願に説明されるような技術を用いて、リッジ埋め込み型インデックスガイド式レーザが製造される。この製造プロセスは、まず最初に、II-VI 族コンタクト層に 5 nm の Pd、50 nm の Au、および、1 nm の Ti を真空蒸着することによって開始する。一般的な技術を用いて、幅が $4\text{ }\mu\text{m}$ のフォトレジストストライプが規定される。金属全部をエッチングし、かつ、上部 BeMgZnSe クラッド層を部分的にエッチングするのに Xe + イオンエッチングが使用される。そして、試料は濃 HCl 溶液でエッチングされる。HCl 溶液は、BeZnSe ガイド層よりも BeMgZnSe クラッド層をきわめて速くエッチングすることができるので、エッチングは上部ガイド層で選択的に阻止される。オプションとして、上部 BeMgZnSe クラッド層内において典型的にはガイド層の 50 nm 上方にさらなるエッチ阻止層を成長させてもよい。この場合には、選択的な HCl エッチングの後、50 nm の BeMgZnSe 層とエッチ阻止層そのもののが残る。この実施の形態は、光学モードをより精密に制御することを可能にし、また、デバイスの動作中における表面再結合（surface recombination）を最小限に抑える。エッチ阻止層そのものは、BeMgZnSe クラッド層よりもかなりゆっくりとエッチングされる例えば ZnSe、BeZnSe、あるいは、クラッド層よりも少ない Mg を含んだ BeMgZnSe のようななどのような II-VI 族の材料であってもよい。よりゆっくりとした選択エッチングを提供するために、HCl の代わりとして HBr 溶液が

10

20

30

40

50

使用されてもよい。

選択エッチングの後、多結晶 ZnS が、試料に真空蒸着される。 ZnS の厚さはエッチングによってクラッド層が除去された領域をふさぐのに十分なものである。そして、アセトンかまたは適切なフォトリソ剤および超音波を用いて、 $4\mu m$ のフォトリソ線の上に蒸着された ZnS が、フォトリソ剤とともに除去される。そして、最終的な金属電極（典型的には、 $100nm$ の Ti 、 $200nm$ の Au ）が、表面に蒸着される。これらの電極は、典型的には、 $4\mu m$ の埋め込みリッジを中心にして幅が $200\mu m$ のストライプとして形成される。劈開面ミラーを用いてレーザ共振器が形成される。

製造されたレーザダイオードをインジウムはんだを用いてヒートシンクにはんだ付けすることによって、デバイスから熱が除去される。レーザは、基板電極かまたはヒートシンクにはんだ付けされた上部（エピタキシー側）電極のいずれかを取り付けられてもよい。

好ましい実施の形態に関連して本発明が説明されたが、この分野に精通した者には、本発明の精神と範囲を逸脱することなく形式的にそして詳細に変更できることがわかるであろう。本発明の Be を含む II-VI 族半導体ダイオードは、電子装置、電子システム、光学データ記録システム、通信システム、電子表示システム、レーザポインターなどに利用できる。

10

【図 1】

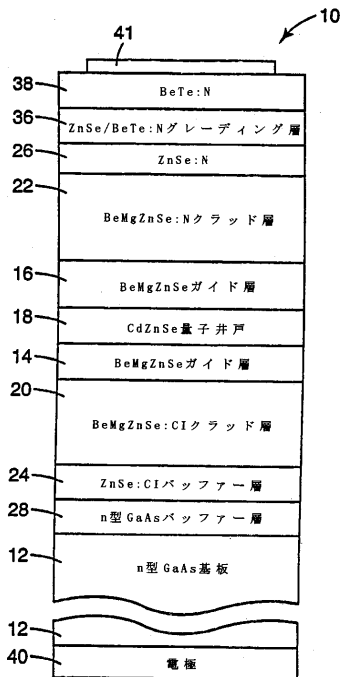


Fig. 1

【図 2】

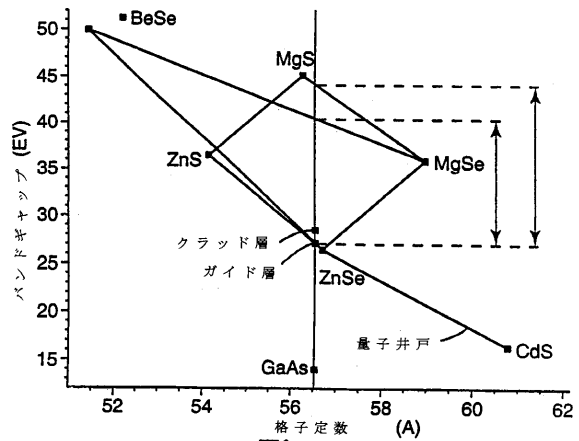
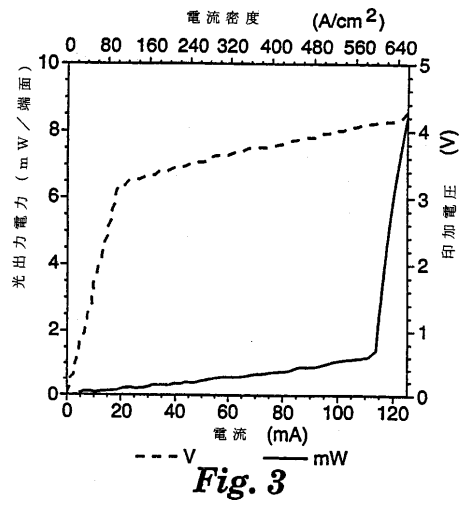
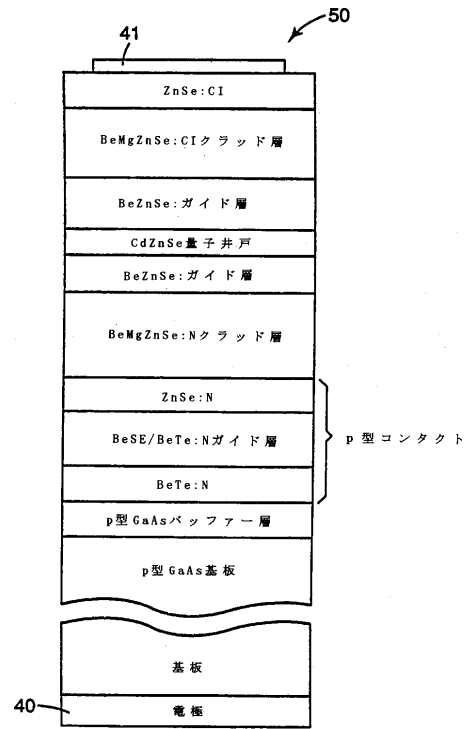


Fig. 2

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(74)代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(72)発明者 ミラー, トーマス ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 3 4 2 7, セント ポール, ピー.オー.ボックス 3
3 4 2 7

(72)発明者 ハース, マイケル エイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 3 4 2 7, セント ポール, ピー.オー.ボックス 3
3 4 2 7

(72)発明者 バウド, ポール エフ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 3 4 2 7, セント ポール, ピー.オー.ボックス 3
3 4 2 7

(72)発明者 パシュリー, マイケル ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 3 4 2 7, セント ポール, ピー.オー.ボックス 3
3 4 2 7

合議体

審判長 吉野 公夫

審判官 三橋 健二

審判官 小牧 修

(56)参考文献 特開平07-066494(JP, A)

特開平06-152061(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01S 5/00-5/50

H01L 33/00