

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5004597号
(P5004597)

(45) 発行日 平成24年8月22日(2012.8.22)

(24) 登録日 平成24年6月1日(2012.6.1)

(51) Int.Cl.

F 1

H01S 5/028 (2006.01)
H01S 5/343 (2006.01)H01S 5/028
H01S 5/343 610

請求項の数 15 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2007-9282 (P2007-9282)
 (22) 出願日 平成19年1月18日 (2007.1.18)
 (65) 公開番号 特開2007-273951 (P2007-273951A)
 (43) 公開日 平成19年10月18日 (2007.10.18)
 審査請求日 平成22年1月15日 (2010.1.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-59695 (P2006-59695)
 (32) 優先日 平成18年3月6日 (2006.3.6)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005049
 シャープ株式会社
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
 (74) 代理人 100064746
 弁理士 深見 久郎
 (74) 代理人 100085132
 弁理士 森田 俊雄
 (74) 代理人 100083703
 弁理士 仲村 義平
 (74) 代理人 100096781
 弁理士 堀井 豊
 (74) 代理人 100098316
 弁理士 野田 久登
 (74) 代理人 100109162
 弁理士 酒井 將行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】窒化物半導体発光素子および窒化物半導体発光素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光出射部にコート膜が形成されており、前記コート膜はアルミニウムの酸窒化物結晶を含むことを特徴とする、窒化物半導体発光素子。

【請求項2】

前記コート膜はアルミニウムの酸窒化物結晶からなり、

前記コート膜中の酸素の含有量が35原子%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発光素子。

【請求項3】

前記アルミニウムの酸窒化物結晶は、前記光出射部を構成する窒化物半導体結晶と結晶軸が揃っていることを特徴とする、請求項1または2に記載の窒化物半導体発光素子。

10

【請求項4】

前記コート膜の厚さが6nm以上150nm以下であることを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項5】

前記コート膜上に、酸化物、酸窒化物または窒化物からなる膜が形成されていることを特徴とする、請求項1から4のいずれかに記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項6】

前記コート膜上の酸化物からなる膜が、アルミニウムの酸化物膜、酸化シリコン膜、酸化チタン膜、酸化ハフニウム膜、酸化ジルコニウム膜、酸化ニオブ膜、酸化タンタル膜ま

20

たは酸化イットリウム膜であることを特徴とする、請求項5に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項 7】

前記コート膜上の酸窒化物からなる膜が、前記コート膜と組成の異なるアルミニウムの酸窒化物膜またはシリコンの酸窒化物膜であることを特徴とする、請求項5に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項 8】

前記コート膜上の窒化物からなる膜が、アルミニウムの窒化物膜または窒化シリコン膜であることを特徴とする、請求項5に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項 9】

前記コート膜上にフッ化マグネシウム膜が形成されていることを特徴とする、請求項1から4のいずれかに記載の窒化物半導体発光素子。

10

【請求項 10】

前記窒化物半導体発光素子は窒化物半導体レーザ素子であって、前記コート膜は前記窒化物半導体レーザ素子の光出射側の端面に形成されていることを特徴とする、請求項1から9のいずれかに記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項 11】

前記窒化物半導体発光素子は窒化物半導体発光ダイオード素子であって、前記コート膜は前記窒化物半導体発光ダイオード素子の発光面に形成されていることを特徴とする、請求項1から9のいずれかに記載の窒化物半導体発光素子。

20

【請求項 12】

基板に $A1_sGa_tN$ ($s + t = 1, 0 \leq s \leq 1, 0 \leq t \leq 1$) の組成式で表わされる窒化物半導体からなる基板を用いていることを特徴とする、請求項10または11に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項 13】

請求項1から12のいずれかに記載の窒化物半導体発光素子を製造するための方法であって、前記光出射部にアルゴンまたは窒素のプラズマを照射する工程と、前記プラズマを照射した後に前記光出射部に前記アルミニウムの酸窒化物結晶を形成する工程と、を含む、窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 14】

30

前記アルミニウムの酸窒化物結晶の形成温度が 200 以上であることを特徴とする、請求項13に記載の窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 15】

ターゲットに $A1_xO_y$ ($0 < x < 1, 0 < y < 0.6$) の組成式で表されるアルミニウムの酸化物を用いて前記アルミニウムの酸窒化物結晶を形成することを特徴とする、請求項13または14に記載の窒化物半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒化物半導体発光素子、窒化物半導体発光素子の製造方法および窒化物半導体トランジスタ素子に関する。

40

【背景技術】

【0002】

一般に、窒化物半導体発光素子のなかでも窒化物半導体レーザ素子においては、光出射部の劣化を原因とする信頼性不良が知られている。光出射部の劣化は、非発光再結合準位の存在により光出射部が過度に発熱することによって起こるとされている。非発光再結合準位が発生する主要因としては光出射部の酸化が考えられている。

【0003】

そこで、光出射部の酸化を防止すること目的として、光出射部にアルミナ (Al_2O_3) または酸化シリコン (SiO_2) などのコート膜が形成されている(たとえば、特許文

50

献 1 参照)。

【特許文献 1】特開 2002 - 335053 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

我々は、高出力駆動時でも光出射部の劣化を原因とした信頼性不良を起こさないような窒化物半導体レーザ素子の実現を目指して、研究を行なってきた。

【0005】

光出射側の端面にアルミナからなるコート膜を 80 nm の厚さに形成し、光反射側の端面に酸化シリコン膜 / 酸化チタン膜の多層膜を形成して 95 % の反射率とした従来の窒化物半導体レーザ素子について、低温かつ低出力の条件でのエージング試験 (30 °C W 駆動、光出力 30 mW) と高温かつ高出力の条件でのエージング試験 (70 °C W 駆動、光出力 100 mW) の 2 種類のエージング試験を行なった。その結果、低温かつ低出力の条件でのエージング試験では、3000 時間を超えて安定に動作していたが、高温かつ高出力の条件でのエージング試験においては 400 時間を超えたあたりから、光出射部の COD (Catastrophic Optical Damage) により、レーザ光の発振を停止する窒化物半導体レーザ素子が数多く見られた。したがって、従来の窒化物半導体レーザ素子においては、高温かつ高出力の条件では 400 時間という比較的短いエージング時間で光出射部の COD が問題になることがわかった。

【0006】

また、窒化物半導体発光ダイオード素子を高温かつ高出力の条件で駆動させる場合にもその光出射部である発光面が劣化して信頼性が低下することが考えられる。

【0007】

また、窒化物半導体を用いた H F E T (Heterostructure Field Effect Transistor) などの窒化物半導体トランジスタ素子においても信頼性の向上が要望されている。

【0008】

そこで、本発明の目的は、高温かつ高出力の駆動においても十分な信頼性を得ることができる窒化物半導体発光素子およびその窒化物半導体発光素子を製造するための窒化物半導体発光素子の製造方法、ならびに信頼性を向上することができる窒化物半導体トランジスタ素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、光出射部にコート膜が形成されており、コート膜はアルミニウムの酸窒化物結晶を含む窒化物半導体発光素子であることを特徴とする。また、本発明の窒化物半導体発光素子において、コート膜はアルミニウムの酸窒化物結晶からなり、コート膜中の酸素の含有量が 35 原子 % 以下であることが好ましい。

【0010】

また、本発明の窒化物半導体発光素子において、アルミニウムの酸窒化物結晶は、光出射部を構成する窒化物半導体結晶と結晶軸が揃っていることが好ましい。

【0011】

また、本発明の窒化物半導体発光素子においては、コート膜の厚さが 6 nm 以上 150 nm 以下であることが好ましい。

【0012】

また、本発明の窒化物半導体発光素子においては、コート膜上に、酸化物、酸窒化物または窒化物からなる膜が形成されていることが好ましい。

【0013】

また、本発明の窒化物半導体発光素子においては、コート膜上の酸化物からなる膜が、アルミニウムの酸化物膜、酸化シリコン膜、酸化チタン膜、酸化ハフニウム膜、酸化ジルコニア膜、酸化ニオブ膜、酸化タンタル膜または酸化イットリウム膜であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0014】

また、本発明の窒化物半導体発光素子においては、コート膜上の酸窒化物からなる膜が、コート膜と組成の異なるアルミニウムの酸窒化物膜またはシリコンの酸窒化物膜からなることが好ましい。

【0015】

また、本発明の窒化物半導体発光素子においては、コート膜上の窒化物からなる膜が、アルミニウムの窒化物膜または窒化シリコン膜からなることが好ましい。

【0016】

また、本発明の窒化物半導体発光素子においては、コート膜上にフッ化マグネシウム膜が形成されていることが好ましい。

10

【0017】

また、本発明の窒化物半導体発光素子は窒化物半導体レーザ素子であって、コート膜を窒化物半導体レーザ素子の光出射側の端面に形成することができる。

【0018】

また、本発明の窒化物半導体発光素子は窒化物半導体発光ダイオード素子であって、コート膜を窒化物半導体発光ダイオード素子の発光面に形成することができる。

【0019】

ここで、本発明の窒化物半導体発光素子が窒化物半導体レーザ素子または窒化物半導体発光ダイオード素子である場合には、基板に $\text{Al}_s\text{Ga}_t\text{N}$ ($s + t = 1, 0 < s \leq 1, 0 < t \leq 1$) の組成式で表わされる窒化物半導体からなる基板を用いることが好ましい。なお、上記の組成式において、A1はアルミニウムを示し、Gaはガリウムを示し、Nは窒素を示し、sはアルミニウムの組成比を示し、tはガリウムの組成比を示す。

20

【0020】

また、本発明は、上記のいずれかの窒化物半導体発光素子を製造するための方法であって、光出射部にアルゴンまたは窒素のプラズマを照射する工程と、プラズマを照射した後に光出射部に前記アルミニウムの酸窒化物結晶を形成する工程と、を含む、窒化物半導体発光素子の製造方法である。

【0021】

また、本発明の窒化物半導体発光素子の製造方法においては、アルミニウムの酸窒化物結晶の形成温度が200℃以上であることが好ましい。

30

【0022】

また、本発明の窒化物半導体発光素子の製造方法においては、ターゲットに Al_xO_y ($0 < x < 1, 0 < y < 0.6$) の組成式で表されるアルミニウムの酸化物を用いてアルミニウムの酸窒化物結晶を形成することができる。なお、この組成式において、A1はアルミニウムを示し、Oは酸素を示す。また、xはアルミニウムの組成比を示し、yは酸素の組成比を示す。

【0023】

さらに、本発明は、窒化物半導体層と窒化物半導体層に接するゲート絶縁膜とを含み、ゲート絶縁膜がアルミニウムの窒化物結晶またはアルミニウムの酸窒化物結晶を含む窒化物半導体トランジスタ素子である。

40

【0024】

ここで、本発明の窒化物半導体トランジスタ素子においては、アルミニウムの窒化物結晶またはアルミニウムの酸窒化物結晶は、窒化物半導体層を構成する窒化物半導体結晶と結晶軸が揃っていることが好ましい。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、高温かつ高出力の駆動においても十分な信頼性を得ることができる窒化物半導体発光素子およびその窒化物半導体発光素子を製造するための窒化物半導体発光素子の製造方法、ならびに信頼性を向上することができる窒化物半導体トランジスタ素子を提供することができる。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、本発明の図面において、同一の参考符号は、同一部分または相当部分を表わすものとする。

【0027】

本発明者は、上記の問題を解決するために、低温かつ低出力の条件(30°C、CW駆動、光出力30mW)でのエージング後と高温かつ高出力の条件(70°C、CW駆動、光出力100mW)でのエージング後のそれぞれの上記構成の従来の窒化物半導体レーザ素子のCODレベルの変化を調べた。

【0028】

図8に従来の窒化物半導体レーザ素子のエージング時間とCODレベルとの関係を示す。なお、図8において、横軸はエージング時間を示し、縦軸はCODレベルを示している。ここで、CODレベルは、上記条件においてエージング時間をそれぞれ変化させてエージングした後のそれぞれの窒化物半導体レーザ素子について駆動電流(CW駆動)を徐々に増加させて光出力を増加させていったときに光出射部がCODしたときの光出力値のことをいう。

【0029】

図8に示すように、低温かつ低出力の条件でエージングした後の窒化物半導体レーザ素子においては、エージング時間が50時間程度で光出射部のCODによる劣化が起こるが、エージング時間がそれよりも長くなても、CODレベルはほとんど変化していない。

【0030】

一方、高温かつ高出力の条件でエージングした後の窒化物半導体レーザ素子においてもエージング時間が50時間程度で光出射部のCODによる劣化が起こり、エージング時間が200時間程度まではCODレベルは大きく低下しない。しかしながら、エージング時間が400時間を超えるとCODレベルの大きな低下が見られる。

【0031】

以上の結果から、本発明者は、高温かつ高出力の条件でのエージングにおいてはエージング時間が400時間以降のCODレベルの低下が窒化物半導体レーザ素子の信頼性の低下を引き起こしている原因であることがわかった。

【0032】

本発明者は、大気中の酸素またはO-H基などが光出射側の端面に形成されたアルミナからなるコート膜中を透過して光出射側の端面を構成する窒化物半導体結晶の表面にまで到達し、窒化物半導体結晶を酸化したためにCODレベルの低下を引き起こしたと考えた。すなわち、大気中の酸素またはO-H基などがアルミナからなる80nmの厚さのコート膜中を透過するのに400時間程度かかったものと考えられる。

【0033】

光出射側の端面に形成されるコート膜は、ほとんどの場合、EB(Electron Beam)蒸着法またはスパッタリング法などの方法を用いて成膜される。この場合は、コート膜はほぼアモルファスとなることが知られている。上記の試験を行なった後の窒化物半導体レーザ素子の端面についてTEM(Transmission Electron Microscopy)観察を行ない、コート膜の電子線回折パターンを観察したところ、アモルファス特有のハローパターンが見られ、コート膜がアモルファスであることが確認された。

【0034】

そこで、本発明者は、アモルファスのコート膜は、密度が低く欠陥を多く含んでいるため、大気中の酸素またはO-H基などを透過しやすいのではないかと考えた。そして、本発明者が鋭意検討した結果、窒化物半導体発光素子の光出射部にアルミニウムの窒化物結晶またはアルミニウムの酸窒化物結晶を含むコート膜を形成することによって、高温かつ高出力の駆動において十分な信頼性を得ることができることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0035】

10

20

30

40

50

さらに、本発明者が鋭意検討した結果、コート膜中のアルミニウムの窒化物結晶またはアルミニウムの酸窒化物結晶の結晶軸が光出射部を構成している窒化物半導体結晶の結晶軸と揃っている場合には、高温かつ高出力の駆動においてさらに信頼性を向上することができることを見いだした。

【0036】

また、本発明において、コート膜の厚さは6 nm以上150 nm以下であることが好ましい。コート膜の厚さが6 nm未満の場合にはコート膜の厚さが薄すぎて酸素などがコート膜中を透過するのを十分に抑制することができないおそれがある。また、コート膜の厚さが150 nmを超えている場合には結晶化しているコート膜はアモルファスの場合に比べて強い内部応力を有しているため、コート膜にひび割れなどの問題が発生するおそれがある。10

【0037】

また、本発明において、アルミニウムの酸窒化物結晶からなるコート膜の酸素の含有量がコート膜を構成する原子全体の35原子%よりも多い場合には、コート膜がアルミナの特性に近づき、アルミニウムの酸窒化物結晶の結晶性が崩れてしまい、酸素などがコート膜中を透過するのを十分に抑制することができない傾向にある。したがって、本発明において、アルミニウムの酸窒化物結晶からなるコート膜中の酸素の含有量は35原子%以下であることが好ましく、15原子%以下であることがより好ましい。

【0038】

ここで、本発明の窒化物半導体発光素子としては、たとえば、窒化物半導体レーザ素子または窒化物半導体発光ダイオード素子などがある。また、本発明の窒化物半導体発光素子は、基板上に形成された活性層とクラッド層とがアルミニウム、インジウムおよびガリウムからなる群から選択された少なくとも1種の3族元素と5族元素である窒素との化合物を50質量%以上含む材料から構成されている発光素子のことを意味する。20

【0039】

また、本発明の窒化物半導体トランジスタ素子としては、たとえば、窒化物半導体を用いたH F E Tなどがある。

【0040】

(実施の形態1)

図1に、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の好ましい一例の模式的な断面図を示す。ここで、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子100は、n型GaNからなる半導体基板101上に、n型GaNからなる厚さ0.2 μmのバッファ層102、n型Al_{0.06}Ga_{0.94}Nからなる厚さ2.3 μmのn型クラッド層103、n型GaNからなる厚さ0.02 μmのn型ガイド層104、厚さ4 nmのInGaNと厚さ8 nmのGaNからなる多重量子井戸活性層105、p型Al_{0.3}Ga_{0.7}Nからなる厚さ20 nmのp型電流プロック層106、p型Al_{0.05}Ga_{0.95}Nからなる厚さ0.5 μmのp型クラッド層107およびp型GaNからなる厚さ0.1 μmのp型コンタクト層108が半導体基板101側からこの順序でエピタキシャル成長により積層された構成を有している。なお、上記の各層の混晶比は適宜調節されるものであり、本発明の本質とは関係がない。また、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子から発振されるレーザ光の波長は多重量子井戸活性層105の混晶比によって、たとえば370 nm～470 nmの範囲で適宜調節することができる。なお、本実施の形態においては、レーザ光の波長は405 nmとされた。3040

【0041】

また、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子100は、p型クラッド層107およびp型コンタクト層108の一部が除去されて、ストライプ状のリッジストライプ部111が共振器長方向に延伸するように形成されている。ここで、リッジストライプ部111のストライプの幅は、たとえば1.2～2.4 μm程度であり、代表的には1.5 μm程度である。

【0042】

また、p型コンタクト層108の表面にはPd層とMo層とAu層の積層体からなるp50

電極 110 が設けられ、p 電極 110 の下部にはリッジストライプ部 111 の形成箇所を除いて SiO_2 層と TiO_2 層の積層体からなる絶縁膜 109 が設けられている。また、n 型 GaN 基板 101 の上記の層の積層側と反対側の表面には Hf 層と Al 層の積層体からなる n 電極 112 が形成されている。

【0043】

図 2 に、図 1 に示す本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の共振器長方向の模式的な側面図を示す。ここで、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子 100 の光出射側の端面 113 には $\text{Al}_a\text{O}_b\text{N}_c$ ($a + b + c = 1$ 、 $0 < b \leq 0.35$) の組成式で表わされるアルミニウムの酸窒化物からなるコート膜 114 が厚さ 6 nm で形成されており、コート膜 114 上にはアルミニウムの酸化物膜 115 が 80 nm の厚さで形成されている。なお、上記の組成式において、A1 はアルミニウムを示し、O は酸素を示し、N は窒素を示す。また、上記の組成式において、a はアルミニウムの組成比を示し、b は酸素の組成比を示し、c は窒素の組成比を示す。スパッタ法によりコート膜を形成した場合には、アルゴンなどが多少含まれることがあるが、ここでは、A1、O および N 以外のアルゴンなどを除いた組成比で換算して表現している。つまり、A1、O および N の組成比の合計が 1 となるようにしている。10

【0044】

また、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子 100 の光反射側の端面 116 には厚さ 6 nm のアルミニウムの酸窒化物膜 117、厚さ 80 nm のアルミニウムの酸化物膜 118、および、厚さ 71 nm の酸化シリコン膜と厚さ 46 nm の酸化チタン膜とを 1 ペアとして 4 ペア積層（酸化シリコン膜から積層開始）した後に最表面に厚さ 142 nm の酸化シリコン膜が積層された高反射膜 119 がこの順序で形成されている。20

【0045】

なお、上記のコート膜 114、アルミニウムの酸化物膜 115、アルミニウムの酸窒化物膜 117、アルミニウムの酸化物膜 118 および高反射膜 119 は、上記の半導体基板上にバッファ層などの上記の窒化物半導体層を順次積層し、リッジストライプ部を形成した後に、絶縁膜、p 電極および n 電極をそれぞれ形成したウエハを劈開することによって劈開面である端面 113 および端面 116 がそれぞれ露出した試料を作製し、その試料の端面 113 および端面 116 上にそれぞれ形成される。

【0046】

上記のコート膜 114 を形成する前に成膜装置内において端面 113 をたとえば 100 以上的温度で加熱することによって、端面 113 に付着している酸化膜や不純物などを除去してクリーニングすることが好ましいが、本発明においては特に行なわなくてもよい。また、端面 113 にたとえばアルゴンまたは窒素のプラズマを照射することで端面 113 のクリーニングを行なってもよいが、本発明においては特に行なわなくてもよい。また、端面 113 を加熱しながらプラズマ照射することも可能である。また、上記のプラズマの照射に関しては、たとえば、アルゴンのプラズマを照射した後に続けて窒素のプラズマを照射することも可能であり、その逆の順番でプラズマを照射してもよい。アルゴンと窒素以外にも、たとえば、ヘリウム、ネオン、キセノンまたはクリプトンなどの希ガスを用いることもできる。40

【0047】

また、上記のコート膜 114 は、たとえば以下に説明する ECR (Electron Cyclotron Resonance) スパッタ法により形成することができるが、他の各種スパッタ法、または CVD (Chemical Vapor Deposition) 法あるいは EB (Electron Beam) 蒸着法などにより形成することもできる。

【0048】

図 3 に、ECR スパッタ成膜装置の一例の模式的な構成図を示す。ここで、ECR スパッタ成膜装置は、成膜室 200 と、磁気コイル 203 と、マイクロ波導入窓 202 とを備えている。成膜室 200 にはガス導入口 201 およびガス排気口 209 が設置されており、成膜室 200 内には RF 電源 208 に接続された A1 ターゲット 204 とヒータ 205 50

とが設置されている。また、成膜室 200 内には試料台 207 が設置されており、試料台 207 上には上記の試料 206 が設置されている。なお、磁気コイル 203 はプラズマを生成するのに必要な磁場を発生させるために設けられており、RF 電源 208 は A1 ターゲット 204 をスパッタするために用いられる。また、マイクロ波導入窓 202 よりマイクロ波 210 が成膜室 200 内に導入される。

【0049】

そして、ガス導入口 201 から成膜室 200 内に窒素ガスを 5.2 sccm の流量で導入し、酸素ガスを 1.0 sccm の流量で導入し、さらに、プラズマを効率よく発生させて成膜速度を大きくするためにアルゴンガスを 20.0 sccm の流量で導入する。なお、成長室 200 内における窒素ガスと酸素ガスの比率を変更することによって上記のコート膜 114 中の酸素の含有量を変更することができる。また、A1 ターゲット 204 をスパッタするために A1 ターゲット 204 に RF パワーを 500 W 印加し、プラズマの生成に必要なマイクロ波パワーを 500 W 印加した場合には、成膜レートが 1.7 / 秒で、波長 405 nm の光の屈折率が 2.1 であるアルミニウムの酸窒化物からなるコート膜 114 を形成することができる。コート膜 114 を構成するアルミニウム、窒素および酸素の含有量（原子%）はたとえば AES (Auger Electron Spectroscopy) によって測定することができる。また、コート膜 114 を構成する酸素の含有量は、TEM - EDS (Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) によっても測定することができる。

【0050】

上記と同一の条件で別途作製したアルミニウムの酸窒化物を AES により厚さ方向に組成の分析をした結果、このアルミニウムの酸窒化物を構成するアルミニウムの含有量は 34.8 原子%、酸素の含有量は 3.8 原子% および窒素の含有量は 61.4 原子% で厚さ方向にほぼ均一な組成であることがわかった。なお、極微量のアルゴンも検出された。ここで、アルゴンは、A1 ターゲット 204 をスパッタするために成膜室 200 内に導入されたアルゴンガスの一部が取り込まれたものである。また、コート膜 114 中のアルミニウム、酸素、窒素およびアルゴンの総原子数を 100 原子%としたときのコート膜 114 中のアルゴンの含有量は 0 原子% よりも多く 5 原子% 未満の範囲となり、通常は 1 原子% 以上 3 原子% 以下程度となるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0051】

また、光出射側のアルミニウムの酸化物膜 115、光反射側のアルミニウムの酸窒化物膜 117、アルミニウムの酸化物膜 118 および高反射膜 119 も上記のコート膜 114 と同様に ECR スパッタ法などにより形成することができる。また、これらの膜の形成前にも加熱によるクリーニングおよび / またはプラズマ照射によるクリーニングを行なうことが好ましい。ただし、光出射部の劣化が問題となるのは光密度の大きい光出射側であり、光反射側は光出射側に比べて光密度が小さいため、劣化が問題とならない場合が多い。したがって、本発明においては、光反射側の端面 116 にはアルミニウムの酸窒化物膜などの膜は設けなくてもよい。また、本実施の形態においては、光反射側の端面 116 には厚さ 6 nm のアルミニウムの酸窒化物 117 が形成されているが、アルミニウムの酸窒化物 117 の厚さはたとえば 50 nm と厚くしても問題はない。

【0052】

また、端面に上記の膜を形成した後には加熱処理を行なってもよい。これにより、上記の膜に含まれる水分の除去や加熱処理による膜質の向上を期待することができる。

【0053】

以上のようにして、上記の試料の光出射側の端面 113 にコート膜 114 およびアルミニウムの酸化物膜 115 をこの順序で形成し、光反射側の端面 116 にアルミニウムの酸窒化物膜 117、アルミニウムの酸化物膜 118 および高反射膜 119 をこの順序で形成した後にチップ状に分割することによって、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子が得られる。

【0054】

10

20

30

40

50

図4に、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の光出射側の端面近傍のTEM写真を示す。また、図5に、図4に示す領域AのTEMによる電子線回折パターンを示し、図6に、図4に示す領域BのTEMによる電子線回折パターンを示す。図4に示す領域Bは光出射側の端面113とコート膜114の2つの領域にまたがっており、図6ではこの2つの領域からの回折像を分離するために、スポット径を絞っている。

【0055】

図5に示すように、この電子線回折パターンは回折スポットが点在していることから、アルミニウムの酸窒化物からなるコート膜114の領域Aの部分は結晶化していることがわかる。

【0056】

また、図6に示す矢印は領域Bにおけるコート膜114の回折スポットを示しているが、図6に示すように、コート膜114の回折スポットは光出射側の端面113を構成する窒化物半導体結晶の回折スポットとほぼ一致している。したがって、光出射側の端面113を構成する窒化物半導体結晶とコート膜114を構成するアルミニウムの酸窒化物結晶の結晶軸は揃っていることが確認された。

【0057】

ここで、図6は、厳密には、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の光出射部とコート膜114との回折スポットを比較しているわけではないが、光出射側の端面113は窒化物半導体層が順次エピタキシャル成長して形成されたウェハの端面であることから、光出射側の端面113を構成する窒化物半導体結晶の結晶軸はすべて揃っていると考えられる。したがって、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の光出射側の端面113の一部である光出射部を構成する窒化物半導体結晶の結晶軸とコート膜114を構成するアルミニウムの酸窒化物結晶の結晶軸とは揃っていると考えられる。

【0058】

なお、図6においては、コート膜114の回折スポットは光出射側の端面113を構成する窒化物半導体結晶の回折スポットとほぼ一致しているが、光出射側の端面113を構成する窒化物半導体結晶とコート膜114を構成するアルミニウムの酸窒化物結晶とは格子定数が異なるために、これらの回折スポットの位置は多少ずれことがある。また、図6の中央部においては、光出射側の端面113を構成する窒化物半導体結晶の回折スポットが大きく出ており、コート膜114の回折スポットはそれに隠れて見えていない。

【0059】

表1に、図5に示すコート膜114の回折スポットからコート膜114を構成するアルミニウムの酸窒化物結晶の各方向の面間隔を求めた結果を示す。レファレンスとしてJCPDSカードに示されたアルミニウムの窒化物結晶の面間隔と一緒に記載している。ここで、本実施の形態で作製したコート膜114のC軸方向の面間隔は2.48オームストロング()であった。

【0060】

【表1】

アルミニウムの酸窒化物結晶 測定値(Å)	アルミニウムの窒化物結晶(JCPDS #25-1133)		
	d(Å)	hkl hkiI	晶帶軸
2.48	2.49	002 0002	
1.19	1.19	022 02-22	<100> <2-1-10>
1.33	1.35	020 02-20	

【0061】

10

20

30

40

50

また、コート膜114上のアルミニウムの酸化物膜115の結晶系についてもTEMにより調べたところアモルファスであることが確認された。

【0062】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子のエージング前とエージング(70°CW駆動、光出力100mW)後のCODレベルについて調査した。その結果を図7に示す。図7に示すように、エージング前のCODレベルは400mW程度であり、エージング時間が400時間を超えた場合でもCODレベルはほとんど低下していないことがわかる。

【0063】

これは、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子においては、コート膜114を構成するアルミニウムの酸窒化物結晶は、光出射側の端面113を構成する窒化物半導体結晶上にエピタキシャル成長したと思われるような非常に結晶性の高い膜となっており、この結晶性の高さが、欠陥を多く含むと考えられるアモルファスのコート膜に比べて酸素の透過を抑制する膜として有効に機能しているためと考えられる。10

【0064】

なお、上記において、 $A1_aO_bN_c$ ($a + b + c = 1$ 、 $0 < b \leq 0.35$)の組成式で表わされるアルミニウムの酸窒化物からなるコート膜114の形成方法としては、図3に示すA1ターゲット204の代わりに、ターゲットに $A1_xO_y$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.6$)の組成式で表されるアルミニウムの酸化物からなるターゲットを用いて、成膜室200内に窒素を導入し反応性スパッタ法によって形成することも可能である。この場合は、意図的に酸素などを成膜室200に導入しなくとも、コート膜114の形成が可能である。20 アルミニウムは比較的酸化性が高いため、酸素を導入した場合、酸素含有量の少ないコート膜114の組成制御および再現性は難しい。しかしながら、ターゲットに $A1_xO_y$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.6$)の組成式で表されるアルミニウムの酸化物を用い、成膜室200に酸素を導入せず、窒素のみ導入する場合には、比較的容易に酸素含有量の低いコート膜114を形成することができる。なお、酸素含有量の低いアルミニウムの酸窒化物からなるターゲットを用いても同様の結果を得ることができる。

【0065】

なお、反応性スパッタリング装置を用いる場合には、アルミニウムの酸化物からなるターゲットを用いなくても、アルミニウムからなるターゲットを成膜室に設置して酸素ガスを導入した状態でマイクロ波を印加して酸素プラズマを生成し、酸素プラズマによりアルミニウムからなるターゲットの表面を酸化させることによって、アルミニウムからなるターゲットの表面にアルミニウムの酸化物からなるターゲットを作製することができる。30

【0066】

また、たとえば、以下のようなステップ1およびステップ2により、アルミニウムからなるターゲットを用いて、アルミニウムの酸窒化物膜を形成することも可能である。

【0067】

ステップ1

アルミニウムからなるターゲットが設置された反応性スパッタリング装置の成膜室に酸素ガスを導入し、マイクロ波を印加して、酸素プラズマを生成し、アルミニウムからなるターゲットをその酸素プラズマに曝すことにより、アルミニウムからなるターゲットの表面から数nm程度の深さだけアルミニウムを酸化させ、アルミニウムからなるターゲットの表面にアルミニウムの酸化物からなるターゲットを形成する。40

【0068】

ステップ2

その後、成膜室に窒素ガスとアルゴンガスとを導入し、マイクロ波を印加しプラズマ状態にして、ステップ1で作製したアルミニウムの酸化物からなるターゲットをスパッタすることによって、アルミニウムの酸窒化物膜を形成することが可能となる。

【0069】

なお、上記においては、ステップ1とステップ2との間に、アルゴンガス、窒素ガス、若しくはアルゴンガスと窒素ガスとの混合ガスのプラズマに窒化物半導体の表面を曝して50

クリーニングする工程を追加してもよい。

【0070】

(実施の形態2)

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子は、光出射側の端面113に形成される膜の構成および光反射側の端面116に形成される膜の構成を変更したこと以外は、実施の形態1の窒化物半導体レーザ素子と同様の構成を有している。

【0071】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子においては、光出射側の端面113にアルミニウムの窒化物からなる厚さ20nmのコート膜114が形成されており、その上に厚さ200nmのアルミニウムの酸化物膜115が形成されている。

10

【0072】

また、光反射側の端面116には厚さ12nmのアルミニウムの窒化物膜が形成され、そのアルミニウムの窒化物膜上に厚さ80nmのアルミニウムの酸化物膜が形成され、そのアルミニウムの酸化物膜上に厚さ81nmの酸化シリコン膜と厚さ54nmの酸化チタン膜とを1ペアとして4ペア積層(酸化シリコン膜から積層開始)した後に最表面に厚さ162nmの酸化シリコン膜が積層された高反射膜が形成されている。

【0073】

ここで、実施の形態1と同様にして、TEMの電子線回折パターンにより、コート膜114の結晶系を調査したところ、コート膜114はアルミニウムの窒化物結晶から構成されていることが確認された。また、TEMの電子線回折パターンにより、光出射側の端面113を構成する窒化物半導体結晶とコート膜114を構成するアルミニウムの窒化物結晶の結晶軸が揃っていることも確認された。

20

【0074】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子についても、実施の形態1と同様にして、エージング(70°C、CW駆動、光出力100mW)後のCODレベルを調査した。その結果、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子のCODレベルは、400時間のエージング後においてもほとんど低下していないことが確認された。

【0075】

(実施の形態3)

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子は、光出射側の端面113に形成される膜の構成および光反射側の端面116に形成される膜の構成を変更したこと以外は、実施の形態1の窒化物半導体レーザ素子と同様の構成を有している。

30

【0076】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子においては、光出射側の端面113にAl_{0.33}O_{0.11}N_{0.56}の組成式で表わされるアルミニウムの酸窒化物からなる厚さ40nmのコート膜114が形成されており、その上に厚さ240nmのアルミニウムの酸化物膜115が形成されている。

【0077】

また、光反射側の端面116には厚さ12nmのアルミニウムの窒化物膜が形成され、そのアルミニウムの窒化物膜上に厚さ80nmのアルミニウムの酸化物膜が形成され、そのアルミニウムの酸化物膜上に厚さ81nmの酸化シリコン膜と厚さ54nmの酸化チタン膜とを1ペアとして4ペア積層(酸化シリコン膜から積層開始)した後に最表面に厚さ162nmの酸化シリコン膜が積層された高反射膜が形成されている。

40

【0078】

ここで、実施の形態1と同様にして、TEMの電子線回折パターンにより、コート膜114の結晶系を調査したところ、コート膜114はアルミニウムの酸窒化物結晶から構成されていることが確認された。また、TEMの電子線回折パターンにより、光出射側の端面113を構成する窒化物半導体結晶とコート膜114を構成するアルミニウムの酸窒化物結晶の結晶軸が揃っていることも確認された。

【0079】

50

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子についても、実施の形態1と同様にして、エージング(70°C、CW駆動、光出力100mW)後のCODレベルを調査した。その結果、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子のCODレベルは、400時間のエージング後においてもほとんど低下していないことが確認された。

【0080】

(実施の形態4)

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子は、光出射側の端面113に形成される膜の構成および光反射側の端面116に形成される膜の構成を変更したことならびに発振されるレーザ光の波長を460nmとしたこと以外は、実施の形態1の窒化物半導体レーザ素子と同様の構成を有している。

10

【0081】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子においては、光出射側の端面113にアルミニウムの酸窒化物からなる厚さ50nmのコート膜114のみが形成されており、その反射率は10%程度とされている。

【0082】

また、光反射側の端面116には厚さ6nmのアルミニウムの酸窒化物膜が形成され、そのアルミニウムの酸窒化物膜上に厚さ80nmのアルミニウムの酸化物膜が形成され、そのアルミニウムの酸化物膜上に厚さ81nmの酸化シリコン膜と厚さ54nmの酸化チタン膜とを1ペアとして4ペア積層(酸化シリコン膜から積層開始)した後に最表面に厚さ162nmの酸化シリコン膜が積層された高反射膜が形成されている。

20

【0083】

ここで、実施の形態1と同様にして、TEMの電子線回折パターンにより、コート膜114の結晶系を調査したところ、コート膜114はアルミニウムの酸窒化物結晶から構成されていることが確認された。また、TEMの電子線回折パターンにより、光出射側の端面113を構成する窒化物半導体結晶とコート膜114を構成するアルミニウムの酸窒化物結晶の結晶軸が揃っていることも確認された。

【0084】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子についても、実施の形態1と同様にして、エージング(70°C、CW駆動、光出力100mW)後のCODレベルを調査した。その結果、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子のCODレベルは、400時間のエージング後においてもほとんど低下していないことが確認された。

30

【0085】

(実施の形態5)

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子は、光出射側の端面113に形成される膜の構成および光反射側の端面116に形成される膜の構成を変更したこと以外は、実施の形態1の窒化物半導体レーザ素子と同様の構成を有している。

【0086】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子においては、光出射側の端面113にAl_{0.30}O_{0.25}N_{0.45}の組成式で表わされるアルミニウムの酸窒化物からなる厚さ50nmのコート膜114が形成されており、そのコート膜114上に厚さ110nmの窒化シリコン膜が形成されている。

40

【0087】

また、光反射側の端面116には厚さ50nmのアルミニウムの酸窒化物膜が形成され、そのアルミニウムの酸窒化物膜上に厚さ50nmの酸化シリコン膜が形成され、その酸化シリコン膜上に厚さ71nmの酸化シリコン膜と厚さ50nmの窒化シリコン膜とを1ペアとして6ペア積層(酸化シリコン膜から積層開始)した後に最表面に厚さ142nmの酸化シリコン膜が積層された高反射膜が形成されている。

【0088】

窒化シリコン膜は酸化シリコン膜よりも防湿性が高く、酸素透過性が低い(すなわち、O-H基および酸素が酸化シリコン膜中よりも拡散しにくい)ため、コート膜114上に

50

窒化シリコン膜を形成することによって酸素などの透過による光出射側の端面 113 の酸化を抑制することができる傾向が大きくなる。

【0089】

ここで、コート膜 114 上の窒化シリコン膜の厚さは 5 nm 以上であることが好ましく、80 nm 以上であることがより好ましい。コート膜 114 上の窒化シリコン膜の厚さが 5 nm 未満である場合にはコート膜 114 の表面内において均一に成膜することが困難となる傾向にあり、80 nm 以上である場合には酸素の拡散の抑制効果がより高くなる傾向にあるためである。

【0090】

ここで、実施の形態 1 と同様にして、TEM の電子線回折パターンにより、コート膜 114 の結晶系を調査したところ、コート膜 114 はアルミニウムの酸窒化物結晶から構成されていることが確認された。また、TEM の電子線回折パターンにより、光出射側の端面 113 を構成する窒化物半導体結晶とコート膜 114 を構成するアルミニウムの酸窒化物結晶の結晶軸が揃っていることも確認された。

【0091】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子についても、実施の形態 1 と同様にして、エーディング (70 °、CW 駆動、光出力 100 mW) 後の COD レベルを調査した。その結果、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の COD レベルは、400 時間のエーディング後においてもほとんど低下していないことが確認された。

【0092】

(実施の形態 6)

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子は、光出射側の端面 113 に形成される膜の構成および光反射側の端面 116 に形成される膜の構成を変更したこと以外は、実施の形態 1 の窒化物半導体レーザ素子と同様の構成を有している。

【0093】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子においては、光出射側の端面 113 に $\text{Al}_{0.31}\text{O}_{0.03}\text{N}_{0.66}$ の組成式で表わされるアルミニウムの酸窒化物からなる厚さ 30 nm のコート膜 114 が形成され、そのコート膜 114 上に厚さ 140 nm の窒化シリコン膜が形成されており、その窒化シリコン膜上に厚さ 140 nm の酸化シリコン膜が形成されている。ここで、コート膜 114 上の窒化シリコン膜およびその窒化シリコン膜上の酸化シリコン膜の厚さはそれぞれ 5 nm 以上であることが好ましい。これらの膜の厚さが 5 nm 未満である場合には面内に均一に成膜することが困難である傾向にあるためである。

【0094】

また、光反射側の端面 116 には厚さ 50 nm のアルミニウムの酸窒化物膜が形成され、そのアルミニウムの酸窒化物膜上に厚さ 50 nm の酸化シリコン膜が形成され、その酸化シリコン膜上に厚さ 71 nm の酸化シリコン膜と厚さ 50 nm の窒化シリコン膜とを 1 ペアとして 6 ペア積層（酸化シリコン膜から積層開始）した後に最表面に厚さ 142 nm の酸化シリコン膜が積層された高反射膜が形成されている。

【0095】

ここで、実施の形態 1 と同様にして、TEM の電子線回折パターンにより、コート膜 114 の結晶系を調査したところ、コート膜 114 はアルミニウムの酸窒化物結晶から構成されていることが確認された。また、TEM の電子線回折パターンにより、光出射側の端面 113 を構成する窒化物半導体結晶とコート膜 114 を構成するアルミニウムの酸窒化物結晶の結晶軸が揃っていることも確認された。

【0096】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子についても、実施の形態 1 と同様にして、エーディング (70 °、CW 駆動、光出力 100 mW) 後の COD レベルを調査した。その結果、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の COD レベルは、400 時間のエーディング後においてもほとんど低下していないことが確認された。

【0097】

10

20

30

40

50

また、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の光出射側の端面113側の最表面層である酸化シリコン膜を厚さ140nmのアルミニウムの酸化物膜に代えて上記と同様にしてエージング(70°C、CW駆動、光出力100mW)後のCODレベルを調査したところ、上記と同様に400時間のエージング後においてもほとんど低下していないことが確認された。

【0098】

(実施の形態7)

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子は、光出射側の端面113に形成される膜の構成および光反射側の端面116に形成される膜の構成を変更したこと以外は、実施の形態1の窒化物半導体レーザ素子と同様の構成を有している。

10

【0099】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子においては、光出射側の端面113に $\text{Al}_{0.32}\text{O}_{0.08}\text{N}_{0.60}$ の組成式で表わされるアルミニウムの酸窒化物からなる厚さ30nmのコート膜114が形成され、そのコート膜114上に厚さ140nmの窒化シリコン膜が形成されており、その窒化シリコン膜上に厚さ160nmのアルミニウムの酸化物膜が形成されている。

【0100】

また、光反射側の端面116には厚さ50nmのアルミニウムの酸窒化物膜が形成され、そのアルミニウムの酸窒化物膜上に厚さ50nmの酸化シリコン膜が形成され、その酸化シリコン膜上に厚さ71nmの酸化シリコン膜と厚さ50nmの窒化シリコン膜とを1ペアとして6ペア積層(酸化シリコン膜から積層開始)した後に最表面に厚さ142nmの酸化シリコン膜が積層された高反射膜が形成されている。

20

【0101】

ここで、実施の形態1と同様にして、TEMの電子線回折パターンにより、コート膜114の結晶系を調査したところ、コート膜114はアルミニウムの酸窒化物結晶から構成されていることが確認された。また、TEMの電子線回折パターンにより、光出射側の端面113を構成する窒化物半導体結晶とコート膜114を構成するアルミニウムの酸窒化物結晶の結晶軸が揃っていることも確認された。

【0102】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子についても、実施の形態1と同様にして、エージング(70°C、CW駆動、光出力100mW)後のCODレベルを調査した。その結果、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子のCODレベルは、400時間のエージング後においてもほとんど低下していないことが確認された。

30

【0103】

また、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の光出射側の端面113側の最表面層であるアルミニウムの酸化物膜を厚さ140nmのシリコンの酸化物膜に代えて上記と同様にしてエージング(70°C、CW駆動、光出力100mW)後のCODレベルを調査したところ、上記と同様に400時間のエージング後においてもほとんど低下していないことが確認された。

【0104】

40

(実施の形態8)

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子は、光出射側の端面113に形成される膜の構成および光反射側の端面116に形成される膜の構成を変更したこと以外は、実施の形態1の窒化物半導体レーザ素子と同様の構成を有している。

【0105】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子においては、光出射側の端面113に $\text{Al}_{0.32}\text{O}_{0.08}\text{N}_{0.60}$ の組成式で表わされるアルミニウムの酸窒化物からなる厚さ60nmのコート膜114が形成され、そのコート膜114上に厚さ230nmのシリコンの酸窒化物膜が形成されている。ここで、コート膜114上のシリコンの酸窒化物膜は $\text{Si}_{0.348}\text{O}_{0.04}\text{N}_{0.612}$ の組成式で表わされ、シリコンの含有量は34.8原子%、酸素の含有量は4.

50

0原子%および窒素の含有量は61.2原子%であった。

【0106】

また、光反射側の端面116には厚さ50nmのアルミニウムの酸窒化物膜が形成され、そのアルミニウムの酸窒化物膜上に厚さ50nmの酸化シリコン膜が形成され、その酸化シリコン膜上に厚さ71nmの酸化シリコン膜と厚さ50nmの窒化シリコン膜とを1ペアとして6ペア積層(酸化シリコン膜から積層開始)した後に最表面に厚さ142nmの酸化シリコン膜が積層された高反射膜が形成されている。

【0107】

ここで、実施の形態1と同様にして、TEMの電子線回折パターンにより、コート膜114の結晶系を調査したところ、コート膜114はアルミニウムの酸窒化物結晶から構成されていることが確認された。また、TEMの電子線回折パターンにより、光出射側の端面113を構成する窒化物半導体結晶とコート膜114を構成するアルミニウムの酸窒化物結晶の結晶軸が揃っていることも確認された。10

【0108】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子についても、実施の形態1と同様にして、エージング(70°C、CW駆動、光出力100mW)後のCODレベルを調査した。その結果、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子のCODレベルは、400時間のエージング後においてもほとんど低下していないことが確認された。

【0109】

(実施の形態9)

20

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子は、光出射側の端面113に形成される膜の構成および光反射側の端面116に形成される膜の構成を変更したこと以外は、実施の形態1の窒化物半導体レーザ素子と同様の構成を有している。

【0110】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子においては、光出射側の端面113にAl_{0.32}O_{0.08}N_{0.60}の組成式で表わされるアルミニウムの酸窒化物からなる厚さ40nmのコート膜114が形成され、そのコート膜114上に厚さ100nmの酸化ジルコニウム膜が形成されている。

【0111】

また、光反射側の端面116には厚さ50nmのアルミニウムの酸窒化物膜が形成され、そのアルミニウムの酸窒化物膜上に厚さ50nmの酸化シリコン膜が形成され、その酸化シリコン膜上に厚さ71nmの酸化シリコン膜と厚さ50nmの窒化シリコン膜とを1ペアとして6ペア積層(酸化シリコン膜から積層開始)した後に最表面に厚さ142nmの酸化シリコン膜が積層された高反射膜が形成されている。30

【0112】

ここで、実施の形態1と同様にして、TEMの電子線回折パターンにより、コート膜114の結晶系を調査したところ、コート膜114はアルミニウムの酸窒化物結晶から構成されていることが確認された。また、TEMの電子線回折パターンにより、光出射側の端面113を構成する窒化物半導体結晶とコート膜114を構成するアルミニウムの酸窒化物結晶の結晶軸が揃っていることも確認された。40

【0113】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子についても、実施の形態1と同様にして、エージング(70°C、CW駆動、光出力100mW)後のCODレベルを調査した。その結果、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子のCODレベルは、400時間のエージング後においてもほとんど低下していないことが確認された。

【0114】

(実施の形態10)

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子は、光出射側の端面113に形成される膜の構成および光反射側の端面116に形成される膜の構成を変更したこと以外は、実施の形態1の窒化物半導体レーザ素子と同様の構成を有している。50

【0115】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子においては、光出射側の端面113にアルミニウムの窒化物からなる厚さ50nmのコート膜114が形成され、そのコート膜114上に厚さ140nmの窒化シリコン膜が形成されている。

【0116】

また、光反射側の端面116には厚さ50nmのアルミニウムの窒化物膜が形成され、そのアルミニウムの窒化物膜上に厚さ50nmの酸化シリコン膜が形成され、その酸化シリコン膜上に厚さ71nmの酸化シリコン膜と厚さ50nmの窒化シリコン膜とを1ペアとして6ペア積層（酸化シリコン膜から積層開始）した後に最表面に厚さ142nmの酸化シリコン膜が積層された高反射膜が形成されている。

10

【0117】

ここで、実施の形態1と同様にして、TEMの電子線回折パターンにより、コート膜114の結晶系を調査したところ、コート膜114はアルミニウムの窒化物結晶から構成されていることが確認された。また、TEMの電子線回折パターンにより、光出射側の端面113を構成する窒化物半導体結晶とコート膜114を構成するアルミニウムの窒化物結晶の結晶軸が揃っていることも確認された。

【0118】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子についても、実施の形態1と同様にして、エーディング（70°C、CW駆動、光出力100mW）後のCODレベルを調査した。その結果、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子のCODレベルは、400時間のエーディング後においてもほとんど低下していないことが確認された。

20

【0119】

本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子のように、窒化物半導体結晶からなる光出射側の端面113上に、光出射側の端面113を構成する窒化物半導体結晶と結晶軸が揃った状態で結晶化しているアルミニウムの窒化物結晶からなるコート膜114を形成した場合には、そのコート膜114上に形成される膜は酸化物からなる膜よりも、窒化シリコン膜、シリコンの酸窒化物膜、またはアルミニウムの酸窒化物膜であることが信頼性の向上の観点からは好ましい。

【0120】

また、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の端面部分の外観検査（チップ状に分割した後の窒化物半導体レーザ素子の端面上に形成された膜の剥がれ状態を実体顕微鏡などによって観察する）を行なった。このとき、本実施の形態の窒化物半導体レーザ素子においては、アルミニウムの窒化物からなるコート膜114上にアルミニウムの酸化物膜を形成した実施の形態2の窒化物半導体レーザ素子よりも光出射側の端面上に形成された膜の剥がれの発生が低減できていることが確認された。

30

【0121】

ここで、アルミニウムの窒化物からなるコート膜114上に酸化物からなる膜を形成した場合に膜の剥がれが発生しなかった（以下、「膜の剥がれの歩留まり」という）のは全体の88%であり、アルミニウムの窒化物膜からなるコート膜114上に窒化物または酸窒化物からなる膜を形成した場合には膜の剥がれの歩留まりは全体の94%であった。

40

【0122】

このような膜の剥がれは、チップ状に分割する際に、たとえば図10の模式的断面図に示す窒化物半導体レーザ素子のCで示される領域で数多く発生し、その後のマウント工程および/またはエーディング試験において膜の剥がれがさらに進行して、不良品が生産される原因となる。なお、図10に示す窒化物半導体レーザ素子は、電流狭窄を行なうためのSiO₂層とTiO₂層の積層体からなる積層体からなる絶縁膜78を有しているとともに電流を注入するためのp側電極79を有している。

【0123】

以上の観点からは、コート膜114がアルミニウムの窒化物からなる場合には、そのコート膜114上に形成する膜は、窒化物または酸窒化物であることがより好ましい。コー

50

ト膜 114 がアルミニウムの酸窒化物からなる場合には上記のようなコート膜 114 上の膜の材質の相違に起因する膜の剥がれの歩留まりの差異は見られなかつたため、コート膜 114 を構成するアルミニウムの酸窒化物が熱膨張係数差および内部応力を緩和しているとも考えられる。

【 0124 】

また、電流狭窄を行なうための図 1 に示す絶縁膜 109 および図 10 に示す絶縁膜 78 を上記の実施の形態 1 ~ 10 の工程で作製することによって、上述した窒化物半導体レーザ素子の端面における膜の剥がれの歩留まりを向上することができる。

【 0125 】

窒化物半導体レーザ素子においてはリッジストライプ部付近の膜の剥がれが最も問題となるが、リッジストライプ部の脇に形成された絶縁膜と端面上に形成された膜とが接している場合には、リッジストライプ部付近の膜の剥がれの発生を有効に防止することができることがわかった。これは、絶縁膜と端面上に形成された膜とが接している部分で歪みが緩和されることによるものと考えられる。なお、絶縁膜と端面上に形成された膜とが接していない場合には膜の剥がれの歩留まりは全体の 60 % 程度に低下した。

【 0126 】

リッジストライプ部の脇に形成される絶縁膜としては、たとえば、酸化物（シリコン、ジルコニウム、タンタル、イットリウム、ハフニウム、アルミニウム、またはガリウムなどの酸化物）、窒化物（アルミニウムまたはシリコンなどの窒化物）、または酸窒化物（アルミニウムまたはシリコンなどの酸窒化物）からなる膜を用いることができる。

【 0127 】

なお、上記の実施の形態 1 ~ 10 においては、リッジストライプ部 111 のストライプの幅を 1.2 ~ 2.4 μm 程度と例示しているが、本発明は、照明用途などで使用されるプロードエリア（リッジストライプ部 111 のストライプの幅が 2 ~ 100 μm 程度）型の窒化物半導体レーザ素子についても好適に適用することができる。

【 0128 】

また、上記の実施の形態 1 ~ 10 において、コート膜 114 の形成温度は 200 以上であることが好ましい。この場合には、コート膜 114 を構成するアルミニウムの窒化物結晶またはアルミニウムの酸窒化物結晶の結晶性を向上することができる。

【 0129 】

また、上記の実施の形態 1 ~ 10 のように電極構造および電流狭窄構造を作製した後にコート膜 114 を形成する場合には、これらの構造の破壊を防止する観点からコート膜 114 の形成温度を 500 以下とすることが好ましい。

【 0130 】

上記で説明したように、窒化物半導体レーザ素子の窒化物半導体結晶からなる光出射部に形成するコート膜 114 に、アルミニウムの窒化物だけでなく、アルミニウムの酸窒化物のように酸素を含有する材料を用いた場合であっても、これらの材料を結晶化して、光出射部の窒化物半導体結晶と結晶軸が揃ったアルミニウムの窒化物結晶またはアルミニウムの酸窒化物結晶とすることによって、窒化物半導体レーザ素子の COD レベルが向上し、光出射部の劣化を長期にわたり有効に抑制することができるようになる。

【 0131 】

また、上記の実施の形態 1 ~ 10 においては、半導体基板 101 として n 型 GaN 基板を用いているが、本発明は窒化物半導体結晶からなる光出射部に光出射部の窒化物半導体結晶と結晶軸が揃ったアルミニウムの窒化物結晶またはアルミニウムの酸窒化物結晶からなるコート膜 114 を形成することによって、窒化物半導体レーザ素子の信頼性を向上させることを特徴の 1 つとするものである。したがって、半導体基板 101 に Al_sGa_tN (s + t = 1, 0 < s < 1, 0 < t < 1) の組成式で表わされる窒化物半導体からなる基板を用いることが好ましく、コート膜 114 との格子不整合を小さくし、欠陥や歪みを緩和する観点からは、半導体基板 101 としてはたとえば AlN 基板または AlGaN 基板のようなアルミニウムを含む窒化物半導体基板を用いることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0132】

また、上記の実施の形態1～10においては、窒化物半導体からなる半導体基板101上に窒化物半導体層を順次積層して窒化物半導体レーザ素子を作製しており、半導体基板101の窒化物半導体層の成長面に応じて、半導体基板101の成長面上に積層された窒化物半導体層の表面状態も変化し、窒化物半導体層の側面に形成されるコート膜114の結晶性も変化し得る。そのため、窒化物半導体レーザ素子の半導体基板101の成長面がコート膜114の結晶性に影響を与えることがわかった。ここで、窒化物半導体からなる半導体基板101の窒化物半導体層の成長面はC面{0001}、A面{11-20}、R面{1-102}またはM面{1-100}であることが好ましく、その成長面のオフ角はこれらの結晶面のうちいずれかの結晶面から2°以内であることが好ましい。

10

【0133】

なお、結晶面および方向を表わす場合に、本来であれば所要の数字の上にバーを付した表現をするべきであるが、表現手段に制約があるため、本明細書においては、所要の数字の上にバーを付す表現の代わりに、所要の数字の前に「-」を付して表現している。

【0134】

また、上記の実施の形態1～3においては、反射率を制御するために、コート膜114上にアルミニウムの酸化物膜115を形成しているが、たとえば、アルミニウムの酸化物膜、酸化シリコン膜、酸化チタン膜、酸化ハフニウム膜、酸化ジルコニウム膜、酸化ニオブ膜、酸化タンタル膜若しくは酸化イットリウム膜などの酸化物膜、アルミニウムの窒化物膜若しくは窒化シリコン膜などの窒化物膜およびコート膜114と組成の異なるアルミニウムの酸窒化物膜若しくはシリコンの酸窒化物膜などの酸窒化物膜からなる群から選択された少なくとも1種が形成されていてもよく、コート膜114上に膜を形成しなくてよい。また、コート膜114上にはフッ化物からなる膜としてフッ化マグネシウム(MgF)膜が形成されてもよい。

20

【0135】

たとえば、一例として、コート膜114に厚さが20nmで酸素の含有量が10原子%のアルミニウムの酸窒化物膜を用い、コート膜114上に厚さ150nmの窒化シリコン膜を形成する。上述したように、窒化シリコン膜は防湿性が高く、酸素透過性が低いため、アルミニウムの酸窒化物膜からなるコート膜114上に窒化シリコン膜を形成した場合には、酸素などの透過による光出射部の酸化を抑制することができると考えられる。

30

【0136】

また、本発明において、窒化物半導体発光素子が窒化物半導体ダイオード素子である場合には、アルミニウムの窒化物結晶またはアルミニウムの酸窒化物結晶を含むコート膜は窒化物半導体ダイオード素子の発光面(光取り出し面)に形成される。ここで、発光面とは、窒化物半導体ダイオード素子から光が取り出される面を指し、窒化物半導体ダイオード素子の上面、下面または側面のいずれであってもよい。また、窒化物半導体ダイオード素子の発光波長(発光強度が最も大きい光の波長)には制限がなく、360nm程度の紫外域の波長または可視領域の波長においても問題なく適用することができる。また、上記と同様の理由で、コート膜のアルミニウムの窒化物結晶またはアルミニウムの酸窒化物結晶は発光面を構成する窒化物半導体結晶と結晶軸が揃っていることが好ましく、コート膜の厚さは6nm以上150nm以下であることが好ましい。本発明の窒化物半導体ダイオード素子においては、たとえば、アルミニウムの酸窒化物結晶を含むコート膜は6nmの厚さに形成され、その上に厚さ80nmのアルミニウムの酸化物膜を形成することなどもできる。

40

【0137】

また、本発明において、コート膜がアルミニウムの酸窒化物結晶からなる場合には、酸素の含有量がグレーデッド(光出射部とコート膜との界面からコート膜の最表面に向かって酸素の含有量が次第に減少または増加すること)状に変化していてもよい。実際には、コート膜中で酸素の含有量は多少のばらつきを有する。また、コート膜中の酸素の含有量は35原子%以下の範囲内でばらつくことが好ましい。

50

【0138】

(実施の形態11)

図9に、本発明の窒化物半導体トランジスタ素子の一例であるMIS型のHFEトランジスタ素子の好ましい一例の模式的な断面図を示す。ここで、MIS型のHFEトランジスタ素子は、半導体基板71上に、GaN層72およびAlGaN層73が順次積層された構成を有している。そして、AlGaN層73上にはソース電極74およびドレイン電極75が互いに所定の間隔を空けて設置されており、ソース電極74とドレイン電極75との間にはゲート絶縁膜77が形成されており、ゲート絶縁膜77上にはゲート電極76が形成されている。なお、GaN層72およびAlGaN層73はそれぞれ本発明における窒化物半導体の一例である。

10

【0139】

ここで、本実施の形態のMIS型のHFEトランジスタ素子においては、ゲート絶縁膜77としてAlGaN層73を構成する窒化物半導体結晶と結晶軸が揃っているアルミニウムの窒化物結晶またはアルミニウムの酸窒化物結晶からなる膜を用いていることに特徴がある。これにより、リーク電流の発生を抑制することができるとともに信頼性を向上することができる。なお、ゲート絶縁膜77の厚さは、たとえば10nm程度とすることができます、2nm以上50nm以下の範囲とすることが好ましい。

【0140】

このようなゲート絶縁膜77としては、たとえば、 $Al_dO_eN_f$ ($d + e + f = 1, 0 < e \leq 0.35$) の組成式で表わされるアルミニウムの酸窒化物からなる膜を用いることができる。上記の組成式において、dはアルミニウム(Al)の組成比を示し、eは酸素(O)の組成比を示し、fは窒素(N)の組成比を示す。

20

【0141】

また、ゲート絶縁膜77は、実施の形態1のコート膜114と同様の方法で形成することができる。

【0142】

今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

30

【産業上の利用可能性】

【0143】

本発明によれば、高温かつ高出力の駆動においても十分な信頼性を得ることができる窒化物半導体発光素子およびその窒化物半導体発光素子を製造するための窒化物半導体発光素子の製造方法、ならびに信頼性を向上することができる窒化物半導体トランジスタ素子を提供することができる。

【0144】

また、本発明は、光出射部を含む端面部分に窓構造(たとえばGaN系の半導体レーザ素子で用いられている端面付近の活性層の組成を平均化してバンドギャップを大きくし、CODレベルを向上させた構造)を有する窒化物半導体レーザ素子にも適用可能であると考えられる。

40

【図面の簡単な説明】

【0145】

【図1】本発明の窒化物半導体レーザ素子の好ましい一例の模式的な断面図である。

【図2】図1に示す窒化物半導体レーザ素子の共振器長方向の模式的な側面図である。

【図3】ECRスパッタ成膜装置の一例の模式的な構成図である。

【図4】実施の形態1の窒化物半導体レーザ素子の光出射側の端面近傍のTEM写真である。

【図5】図4に示す領域AのTEMによる電子線回折パターンである。

【図6】図4に示す領域BのTEMによる電子線回折パターンである。

50

【図7】実施の形態1の窒化物半導体レーザ素子のエージング前とエージング後のC O D レベルについて調査した結果である。

【図8】従来の窒化物半導体レーザ素子のエージング時間とC O D レベルとの関係を示す図である。

【図9】本発明の窒化物半導体トランジスタ素子の好ましい一例の模式的な断面図である。

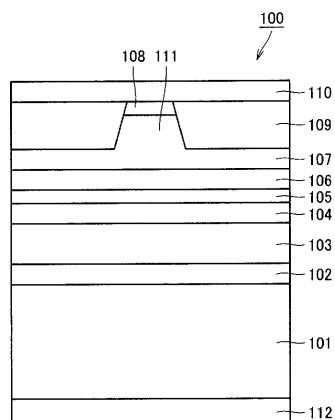
【図10】窒化物半導体レーザ素子の端面の膜の剥がれの一例を図解する模式的な断面図である。

【符号の説明】

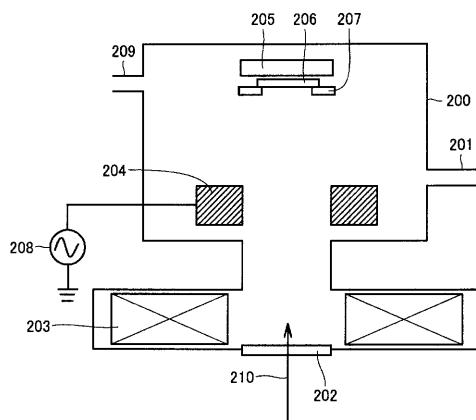
【0146】

71 半導体基板、72 G a N層、73 A l G a N層、74 ソース電極、75 ドレイン電極、76 ゲート電極、77 ゲート絶縁膜、78 絶縁膜、79 p側電極、100 窒化物半導体レーザ素子、101 半導体基板、102 バッファ層、103 n型クラッド層、104 n型ガイド層、105 多重量子井戸活性層、106 p型電流プロック層、107 p型クラッド層、108 p型コンタクト層、109 絶縁膜、110 p電極、111 リッジストライプ部、112 n電極、113, 116 端面、114 コート膜、115, 118 アルミニウムの酸化物膜、117 アルミニウムの酸窒化物膜、119 高反射膜、200 成膜室、201 ガス導入口、202 マイクロ波導入窓、203 磁気コイル、204 A l ターゲット、205 ヒータ、206 試料、207 試料台、208 R F電源、209 ガス排気口、210 マイクロ波。

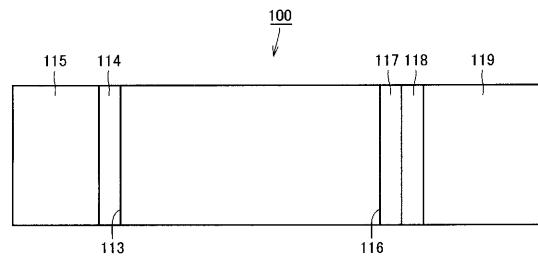
【図1】



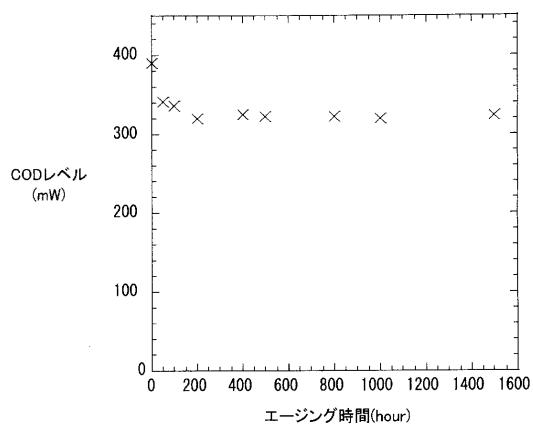
【図3】



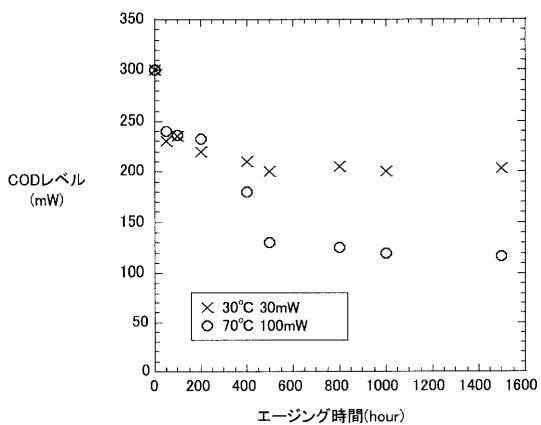
【図2】



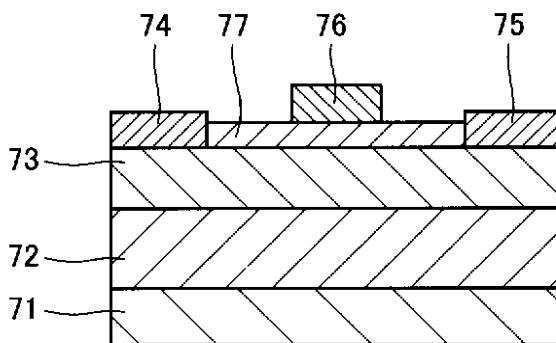
【図7】



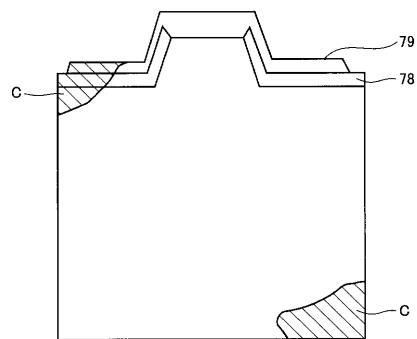
【図8】



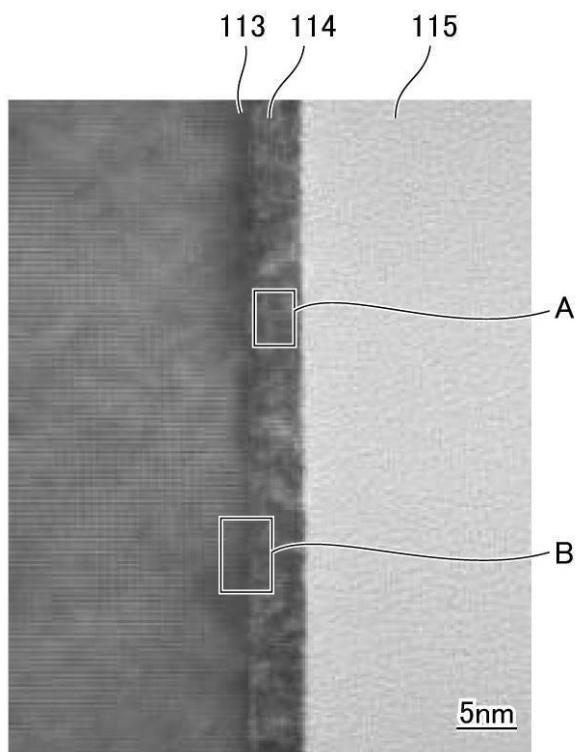
【図9】



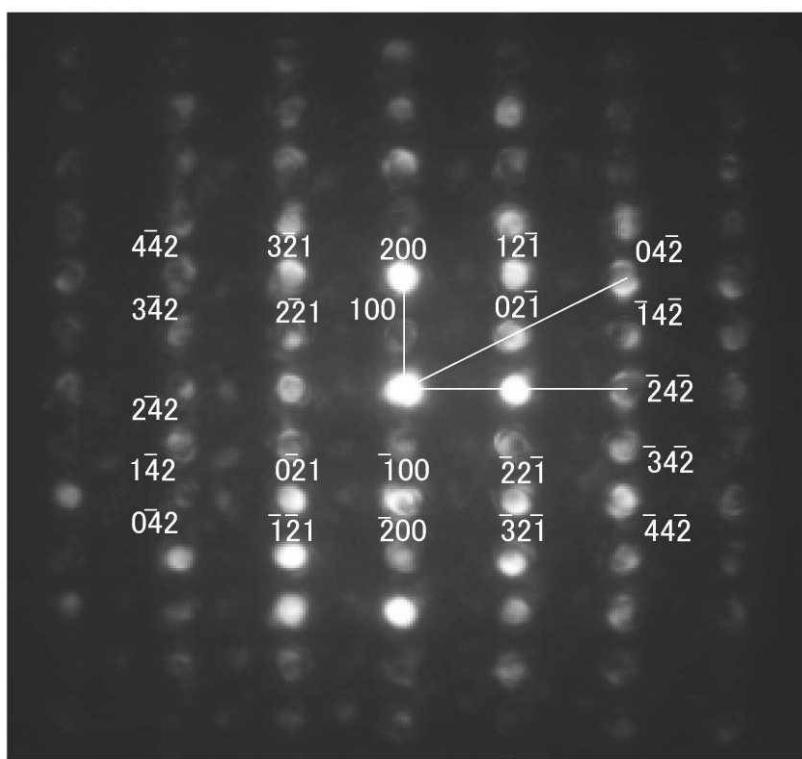
【図10】



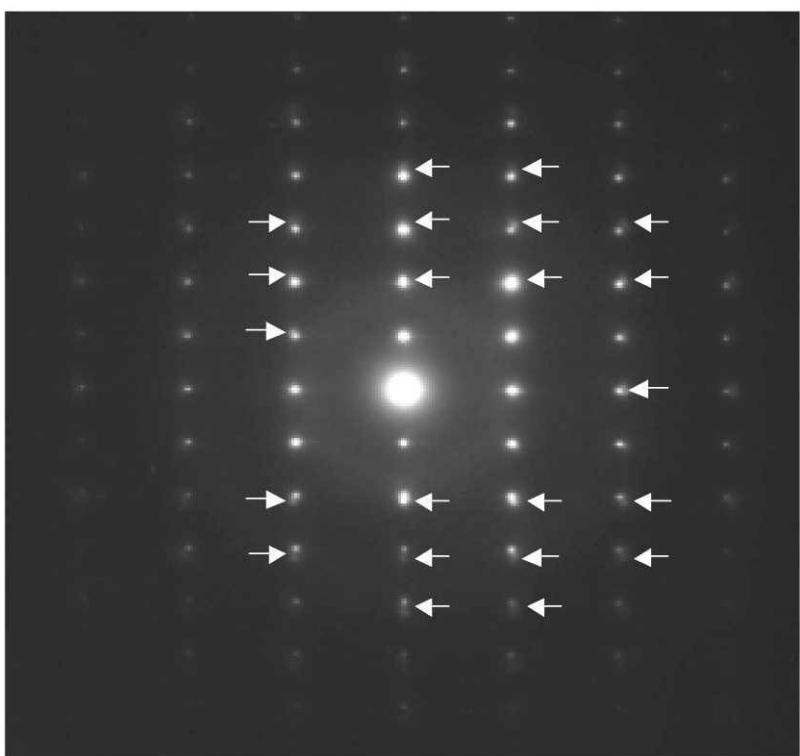
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 神川 剛

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

(72)発明者 川口 佳伸

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

審査官 松崎 義邦

(56)参考文献 特開2002-335053(JP,A)

特開2007-189207(JP,A)

特開2005-340625(JP,A)

特開2002-100830(JP,A)

特開2004-281686(JP,A)

特開平03-209895(JP,A)

特開平01-183472(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01S5/00 - 5/50