(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3708213号
(P3708213)
(45)発行日　平成17年10月19日(2005.10.19)　(24)登録日　平成17年8月12日(2005.8.12)

(51)Int.Cl.[7]　F I
H01S 5/347　H01S 5/347
H01S 5/227　H01S 5/227

請求項の数 15　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願平8-96495
(22)出願日　平成8年4月18日(1996.4.18)
(65)公開番号　特開平9-283845
(43)公開日　平成9年10月31日(1997.10.31)
審査請求日　平成15年4月18日(2003.4.18)

(73)特許権者　000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真１００６番地
(74)代理人　100097445
弁理士　岩橋　文雄
(74)代理人　100109667
弁理士　内藤　浩樹
(74)代理人　100109151
弁理士　永野　大介
(72)発明者　横川　俊哉
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内
(72)発明者　熊渕　康仁
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体発光素子及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
II-VI族半導体エピタキシャル層と、
該II-VI族半導体エピタキシャル層の上に設けられたZnO層と、
該ZnO層の上に設けられたZnO以外の絶縁物層と、
を備え、前記II-VI族半導体エピタキシャル層がレーザ構造である、半導体発光素子。
【請求項２】
II-VI族化合物半導体でできている活性層と、
該活性層を上下から挟み込むように設けられ、II-VI族化合物半導体でできている第１のクラッド層及び第２のクラッド層と、
該第１のクラッド層の上に形成されているZnO埋込層と、
該ZnO埋込層の上に形成されているZnO以外の絶縁物層と、
を備える、半導体発光素子。
【請求項３】
基板と、
該基板の上に順次エピタキシャル成長された、それぞれII-VI族化合物半導体からなるn型クラッド層、活性層、p型クラッド層、及びp型コンタクト層と、を備え、
該p型コンタクト層はストライプ状に形成されており、
該p型クラッド層のうちで該ストライプ状p型コンタクト層の両側に位置する部分の上には、ZnOとZnO以外の絶縁物層からなる埋込層がさらに形成されている、半導体発光素子。

【請求項４】
前記絶縁物層がSi、Al、Ti、Zrの酸化物である、請求項２、３に記載の半導体発光素子。
【請求項５】
II-VI族半導体エピタキシャル層の上にプラズマ化した酸素を用いてZnO層とZnO以外の絶縁物層を形成する工程を包含する、半導体発光素子の製造方法。
【請求項６】
NO_3化合物を含有する溶媒の中に金属部材及びII-VI族半導体部材を浸し、該金属部材を正電極ならびに該II-VI族半導体部材を負電極として両部材の間に電圧を印加して、それによって該II-VI族半導体部材の表面にZnO層を形成する工程と、
前記ZnO層上にZnO以外の絶縁物層を形成する工程と
を包含する、半導体発光素子の製造方法。
【請求項７】
基板の上に、それぞれII-VI族化合物半導体からなるn型クラッド層、活性層、p型クラッド層、及びp型コンタクト層を、順次エピタキシャル成長する工程と、
該p型コンタクト層をストライプ状にエッチングする工程と、
該p型クラッド層のうちで該ストライプ状p型コンタクト層の両側に位置する領域の上に、ZnOとZnO以外の絶縁物からなる埋込層を形成する工程と、
を包含する、半導体発光素子の製造方法。
【請求項８】
前記埋込層の形成工程ではプラズマ化した酸素を用いる、請求項７に記載の半導体発光素子の製造方法。
【請求項９】
II-VI族半導体エピタキシャル層と、
該II-VI族半導体エピタキシャル層の上に設けられたZnO層と、
該ZnO層の上に設けられたZnO以外の絶縁性の亜鉛化合物ZnX層と、
を備え、前記II-VI族半導体エピタキシャル層がレーザ構造である、半導体発光素子。
【請求項１０】
II-VI族化合物半導体でできている活性層と、
該活性層を上下から挟み込むように設けられ、II-VI族化合物半導体でできている第１のクラッド層及び第２のクラッド層と、
該第１のクラッド層の上に形成されているZnO埋込層と、該ZnO層の上に設けられたZnO以外の絶縁性の亜鉛化合物ZnX層と、を備える、半導体発光素子。
【請求項１１】
基板と、
該基板の上に順次エピタキシャル成長された、それぞれII-VI族化合物半導体からなるn型クラッド層、活性層、p型クラッド層、及びp型コンタクト層と、
を備え、
該p型コンタクト層はストライプ状に形成されており、
該p型クラッド層のうちで該ストライプ状p型コンタクト層の両側に位置する部分の上には、ZnOとZnO以外の絶縁性の亜鉛化合物ZnX層とからなる埋込層がさらに形成されている、半導体発光素子。
【請求項１２】
前記亜鉛化合物ZnX層がＺｎＳ、ＺｎＳｅ、ＺｅＴｅである、請求項１０、１１に記載の半導体発光素子。
【請求項１３】
基板の上に、それぞれII-VI族化合物半導体からなるn型クラッド層、活性層、p型クラッド層、及びp型コンタクト層を、順次エピタキシャル成長する工程と、
該p型コンタクト層をストライプ状にエッチングする工程と、
該p型クラッド層のうちで該ストライプ状p型コンタクト層の両側に位置する領域の上に

、ZnOとZnO以外の絶縁性の亜鉛化合物ZnXからなる埋込層を形成する工程と、を包含する、半導体発光素子の製造方法。

【請求項１４】

前記埋込層の形成工程ではプラズマ化した酸素を用いる、請求項１３に記載の半導体発光素子の製造方法。

【請求項１５】

前記埋込層の形成工程では、NO_3化合物を含有する溶媒の中に金属部材及びII-VI族半導体部材を浸し、該金属部材を正電極ならびに該II-VI族半導体部材を負電極として両部材の間に電圧を印加して、それによって該II-VI族半導体部材の表面にZnO層を形成して、該ZnO層とZnO以外の絶縁性の亜鉛化合物ZnX層を該埋込層とする、請求項１３に記載の半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光ディスクなどに用いられる半導体レーザや発光ダイオードなどの半導体発光素子に関する。

【０００２】

【従来の技術】

ZnSe系II-VI族化合物半導体は、直接遷移型で広いバンドギャップをもつ半導体材料であることから、近年、この材料を用いて、青色のレーザ光を発する半導体レーザ（以下、「青色半導体レーザ」と称する）の開発が活発に行われている。図１３は、ZnSe系II-VI族半導体材料を用いた従来の青色半導体レーザ１３００の構造の一例を示す断面図である。

【０００３】

具体的には、Siをドープしたn型GaAs基板１３１の上に、Clをドープしたn型ZnSeエピタキシャル層１３２、Clをドープしたn型ZnMgSSeクラッド層１３３、Clをドープしたn型ZnSSe光導波層１３４、ZnCdSe活性層１３５、Nをドープしたp型ZnSSe光導波層１３６、及び、Nをドープしたp型ZnMgSSeクラッド層１３７が、順次積層されている。p型ZnMgSSeクラッド層１３７は、その一部がストライプ状の形状を有するように形成されており、そのストライプ部分の上には、Nをドープしたp型ZnTeコンタクト層１３８が形成されている。一方、ストライプ部分以外のp型ZnMgSSeクラッド層１３７の上には、ストライプ部分を両側から挟み込むように多結晶SiO2埋込層１３９が設けられている。さらに、p型ZnTeコンタクト層１３８及び多結晶SiO2埋込層１３９の上には、p型AuPd電極１３１０が設けられている。一方、n型GaAs基板１３１の下には、n型In電極１３１１が設けられている。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

上記のような構造を有する従来の青色半導体レーザ１３００には、以下のような解決すべき課題が存在している。

【０００５】

第１に、従来の青色半導体レーザ１３００で用いられている多結晶SiO2埋込層１３９は、化学蒸着法等によって形成される。しかし、一般にZnSe系II-VI族化合物半導体材料の結晶成長温度は、約２５０℃と非常に低い。そのために、ZnSe系II-VI族化合物半導体材料からなる層の形成後に行われる多結晶SiO2埋込層１３９の形成工程において、先に形成されているZnSe系II-VI族化合物半導体層の結晶劣化を生じさせないためには、ZnSe系II-VI族化合物半導体層の成長温度よりも低い温度で、多結晶SiO2埋込層１３９を形成しなければならない。

【０００６】

しかし、このような低温で形成されたSiO2は、ポーラスな多結晶となる。その結果、ZnSe層などに対する密着性がきわめて悪くなり、容易にはがれなどを生じる。従って、絶縁埋込層としてSiO2を用いることには問題が多い。また、多結晶SiO2埋込層１３９をエッチングにおけるマスクとして用いる場合も、密着性の悪さやそのポーラスな性質からサイドエ

ッチなどを生じやすく、マスク材としての利用価値も低い。

【０００７】

第２に、多結晶SiO2の熱伝導率は大変低いため、発生した熱の放散が効率的になされない。その結果、レーザ発振のしきい値を増大させるとともに、発光素子の寿命も短くなる。

【０００８】

本発明は、上記課題を鑑みて行われたものであり、その目的は、（１）II-VI族半導体レーザ構造のエピタキシャル層の上で密着性良く形成され、熱伝導率が高いとともに光閉じ込めに利用可能な低屈折率を有する材料を用いて埋込層を形成する半導体発光素子、ならびに（２）そのような半導体発光素子の製造方法、を提供することである。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明の半導体発光素子は、II-VI族半導体エピタキシャル層と、該II-VI族半導体エピタキシャル層の上に設けられたZnO層と、該ZnO層上にZnO以外の酸化物XO層（絶縁物層）または亜鉛化合物ZnX層と、を備えており、そのことによって上記目的が達成される。ある実施形態では、前記II-VI族半導体エピタキシャル層がレーザ構造である。

【００１０】

本発明の他の局面によれば、半導体発光素子が、II-VI族化合物半導体でできている活性層と、該活性層を上下から挟み込むように設けられ、II-VI族化合物半導体でできている第１のクラッド層及び第２のクラッド層と、該第１のクラッド層の上に形成されているZnO埋込層と、該ZnO層上にZnO以外の酸化物XO層（絶縁物層）または亜鉛化合物ZnX層と、を備えており、そのことによって上記目的が達成される。

【００１１】

本発明のさらに他の局面によれば、半導体発光素子が、基板と、該基板の上に順次エピタキシャル成長された、それぞれII-VI族化合物半導体からなるn型クラッド層、活性層、p型クラッド層、及びp型コンタクト層と、を備え、該p型コンタクト層はストライプ状に形成されており、該p型クラッド層のうちで該ストライプ状p型コンタクト層の両側に位置する部分の上には、ZnOとZnO以外の酸化物XO層または亜鉛化合物ZnX層とからなる埋込層がさらに形成されていて、そのことによって上記目的が達成される。

【００１２】

本発明のさらに他の局面によれば、半導体発光素子が、II-VI族半導体エピタキシャル層を備え、該II-VI族半導体エピタキシャル層が酸素原子を１×１０14ｃｍ-3以上含有する埋込層をさらに含んでいて、該埋込層上に酸化物XO層または亜鉛化合物ZnX層を備えており、そのことによって上記目的が達成される。ある実施形態では、前記II-VI族半導体エピタキシャル層がレーザ構造である。

【００１３】

本発明の半導体発光素子の製造方法は、II-VI族半導体エピタキシャル層の上にプラズマ化した酸素を用いてZnO層を形成する工程を包含しており、そのことによって上記目的が達成される。

【００１４】

本発明の他の局面によれば、半導体発光素子の製造方法が、NO3化合物を含有する溶媒の中に金属部材及びII-VI族半導体部材を浸し、該金属部材を正電極ならびに該II-VI族半導体部材を負電極として両部材の間に電圧を印加して、それによって該II-VI族半導体部材の表面にZnO層を形成する工程を包含しており、そのことによって上記目的が達成される。

【００１５】

本発明のさらに他の局面によれば、半導体発光素子の製造方法が、基板の上にそれぞれII-VI族化合物半導体からなるn型クラッド層、活性層、p型クラッド層、及びp型コンタクト層を、順次エピタキシャル成長する工程と、該p型コンタクト層をストライプ状にエッチングする工程と、該p型クラッド層のうちで該ストライプ状p型コンタクト層の両側に位置する領域の上に、ZnOとZnO以外の酸化物XO層または亜鉛化合物ZnX層とからなる埋込層を

形成する工程と、を包含しており、そのことによって上記目的が達成される。ある実施形態では、前記埋込層の形成工程でプラズマ化した酸素を用いる。他の実施形態では、前記埋込層の形成工程で、NO3化合物を含有する溶媒の中に金属部材及びII-VI族半導体部材を浸し、該金属部材を正電極ならびに該II-VI族半導体部材を負電極として両部材の間に電圧を印加して、それによって該II-VI族半導体部材の表面にZnO層を形成して、該ZnO層を該埋込層とする。

【００１６】

本発明のさらに他の局面によれば、半導体発光素子が、II-VI族化合物半導体でできている活性層と、該活性層を上下から挟み込むように設けられ、該II-VI族化合物半導体でできている上部クラッド層及び下部クラッド層と、該上部クラッド層の上に形成された酸素イオンが注入されている埋込層と、該埋込層上に酸化物XO層または亜鉛化合物ZnX層と、を備えており、そのことによって上記目的が達成される。

【００１７】

本発明のさらに他の局面によれば、半導体発光素子が、基板と、該基板の上に順次エピタキシャル成長された、それぞれII-VI族化合物半導体からなるn型クラッド層、活性層、p型クラッド層、及びp型コンタクト層と、を備え、該p型コンタクト層はストライプ状に形成されており、該p型クラッド層のうちで該ストライプ状p型コンタクト層の両側に位置する部分の上には、酸素イオンが注入されている埋込層がさらに形成されていて、該埋込層上に酸化物XO層または亜鉛化合物ZnX層そのことによって上記目的が達成される。

【００１８】

本発明のさらに他の局面によれば、半導体発光素子の製造方法が、II-VI族半導体エピタキシャル層の所定の領域に酸素イオンを注入して埋込層を形成する工程を包含しており、そのことによって上記目的が達成される。

【００１９】

本発明のさらに他の局面によれば、半導体発光素子の製造方法が、基板の上にそれぞれII-VI族化合物半導体からなるn型クラッド層、活性層、p型クラッド層、及びp型コンタクト層を、順次エピタキシャル成長する工程と、該p型コンタクト層をストライプ状にエッチングする工程と、該p型クラッド層のうちで該ストライプ状p型コンタクト層の両側に位置する所定の領域に酸素イオンを注入して埋込層を形成する工程と、該埋込層上に酸化物XO層または亜鉛化合物ZnX層を形成する工程と、を包含しており、そのことによって上記目的が達成される。

【００２０】

具体的には、本発明では、青色半導体レーザ構造に含まれるII-VI族半導体エピタキシャル構造の上にZnO層を形成し、その上にZnO以外の酸化物XO層または亜鉛化合物ZnX層を形成し、それを絶縁埋込層とする。このZnO層は、例えば、プラズマ化した酸素を用いることにより形成することができる。或いは、ＮＯ3化合物を含有する溶媒の中に金属部材及びII-VI族半導体部材を浸し、金属部材を正電極ならびにII-VI族半導体部材を負電極として両部材の間に電圧を印加して、それによってII-VI族半導体部材の表面にZnO層を形成することもできる。

【００２１】

或いは、本発明によれば、青色半導体レーザ構造に含まれるII-VI族半導体エピタキシャル構造中に酸素を１×１０14ｃｍ-3以上含有した層を設けて、その上に酸化物XO層または亜鉛化合物ZnX層を形成して、それを絶縁埋込層とすることもできる。この場合には、加速酸素イオンを用いて酸素を添加することができる。

【００２２】

以下、作用について説明する。

本発明で絶縁埋込層の材料として使用するZnO層は、II-VI族化合物半導体材料の一つであって、ZnSe、ZnSSe、ZnMgSSeなどの材料に対する密着性が極めて良い。また酸化物であるためAl2O3やSiO2などの酸化物に対する密着性も良い。また、耐酸性及び耐酸化性に優れている。さらに、吸水性がほとんどなく、形状や寸法の安定性に優れている。

【００２３】
また、ZnOは、熱伝導性が極めて良く、その熱伝導率の値はSiO2の値の約30倍近い。従って、ZnOを絶縁埋込層として用いることにより、活性層で発生した熱が、ZnO絶縁埋込層を通して効率的に放散される。
【００２４】
さらに、ZnOは、ZnSe、ZnSSe、ZnMgSSeなどに比べて屈折率が低いが、その差は適切な範囲である。
【００２５】
具体的には、例えばクラッド層の屈折率が典型的には約２．５～２．６であるのに対して、絶縁埋込層を構成するZnO層の屈折率は約２．２である。クラッド層と絶縁埋込層との間に存在する屈折率差がこの程度の値である場合には、クラッド層のストライプ部分の幅を５～１０μｍ程度にまで大きくしても、単一横モードレーザ発振が良好に実現される。これに対して、従来のSiO2による絶縁埋込層では屈折率が約１．４であって、クラッド層との間の屈折率差が大きい。そのため、安定した単一横モードレーザ発振を実現するためには、クラッド層に形成するストライプ幅を２μｍ程度にまで小さくしなければならない。しかし、そのような小さい幅のストライプの形成は、困難を伴う。
【００２６】
このように、ZnO層からなる絶縁埋込層は、横方向の光閉込め層として有効に機能する。
【００２７】
【発明の実施の形態】
（第１の実施の形態）
本発明の第１の実施形態を、図面に基づいて説明する。
【００２８】
図１は、本発明の第１の実施形態による、ZnSe系II-VI族半導体を用いた青色半導体レーザ１００の構造を示す断面図である。
【００２９】
半導体レーザ１００では、Siをドープしたn型GaAs基板１１の上に、Clをドープしたn型ZnSeエピタキシャル層１２（厚さ０．０３μｍ）、Clをドープしたn型ZnMgSSeクラッド層１３（Zn0.9Mg0.1S0.1Se0.9、厚さ１．０μｍ）、Clをドープしたn型ZnSSe光導波層１４（ZnS0.06Se0.94、厚さ０．１２μｍ）、ZnCdSe活性層１５（Zn0.8Cd0.2Se、厚さ０．００６μｍ）、及び、Nをドープしたp型ZnSSe光導波層１６（ZnS0.06Se0.94、厚さ０．１２μｍ）が、順次積層されている。
【００３０】
p型ZnSSe光導波層１６の上には、p型ZnMgSSeクラッド層１７が、その一部がストライプ状の形状を有するように形成されており、そのストライプ部分の上には、Nをドープしたp型ZnTeコンタクト層１８が形成されている。一方、ストライプ部分以外のp型ZnMgSSeクラッド層１７の上には、ストライプ部分を両側から挟み込むように多結晶ZnOとAl2O3との積層構造でなる埋込層１９が設けられている。さらに、p型ZnTeコンタクト層１８及び多結晶ZnO１９ｚ（２０００Ａ）とAl2O3１９ａ（２０００Ａ）の積層構造の埋込層１９の上には、p型AuPd電極１１０が設けられている。一方、n型GaAs基板１１の下には、n型In電極１１１が設けられている。
【００３１】
以上のように積層される各層のうちで、n型ZnSeエピタキシャル層１２は、GaAs基板１１には格子整合しないが、GaAs基板１１とII-VI族半導体材料から構成される上部構造との間のバッファ層として機能する。一方、n型ZnSeエピタキシャル層１２の上に積層されるn型ZnMgSSeクラッド層１３及びn型ZnSSe光導波層１４は、GaAs基板１１と格子整合している。また、n型ZnSSe光導波層１４の上に積層されるZnCdSe活性層１５は、GaAs基板１１に格子整合しないが、その厚さが０．００６μｍと薄く臨界膜厚以下であるので、格子不整合に起因する転位は発生しない。
【００３２】

このように、本実施形態の半導体レーザ１００では、多結晶ZnOとAl2O3とからなる積層構造でなる埋込層１９が設けられて、電流狭窄及び光閉込めの役割を担っている。ZnOおよびAl2O3は熱放散が良いことから、しきい値電流密度の低減と素子の長寿命化が実現できる。また、効果的な光閉込めにより、単一横モードレーザ発振が得られる。

【００３３】

なお、本実施形態では埋込層１９を多結晶のZnOとAl2O3から構成しているが、単結晶のZnOとAl2O3で構成しても同様の効果を得ることができる。またAl2O3のかわりにSiO2、 ZnO、TiO2、ZrO2などの酸化物を用いても同様の効果を得ることができる。要は、絶縁物層であればよい。さらにAl2O3のかわりにZnS、ZnSe、ZnTeなどの亜鉛化合物を用いても同様の効果を得ることができる。

【００３４】

さらに、以上の説明では埋込層１９の材料としてZnOを用いているが、或いは多結晶ZnSを埋込層１９の材料として用いることもできる。但し、多結晶ZnSは吸水性が強く、吸水による変質を起こしやすい。また、材料強度的にもろいことから、ZnSeなどに対する密着性が悪い。従って、絶縁埋込層やエッチングマスク材料としての利用価値も、あまり高いとは言えない。それに対して、以上で説明した本実施形態のように埋込層１９をZnOから構成することで、吸水性が低く、またII-VI族化合物半導体材料に対する密着性がよい埋込層１９を得ることができて、しきい値が低い半導体レーザを実現することができる。

【００３５】

次に、本実施形態における半導体レーザ１００の製造工程の一例を、図２（ａ）～図２（ｅ）を参照して説明する。以下に説明する本実施形態における製造工程では、ZnSe系II-VI族半導体材料の成長方法として、分子線エピタキシー法を用いている。

【００３６】

まず、図２（ａ）に示すようにn型GaAs基板１１を用意して、図２（ｂ）に示すようにGaAs基板１１の上に、Clをドープしたn型ZnSeエピタキシャル層１２、Clをドープしたn型ZnMgSSeクラッド層１３、Clをドープしたn型ZnSSe光導波層１４、ZnCdSe活性層１５、Nをドープしたp型ZnSSe光導波層１６、Nをドープしたp型ZnMgSSeクラッド層１７、そしてNをドープしたp型ZnTeコンタクト層１８を、順次エピタキシャル成長する。

【００３７】

次に、フォトリソグラフ法によってストライプ状のレジスト１１２のパターンを、エピタキシャル成長で得られたエピタキシャル層の上、具体的には最上層のp型ZnTeコンタクト層１８の上に形成し、それをマスクとして用いて、エピタキシャル層をストライプ状にエッチングする。具体的には、図２(ｃ）に示すように、レジストマスク１１２で覆われていない領域で、Nをドープしたp型ZnMgSSeクラッド層１７とNをドープしたp型ZnTeコンタクト層１８とを飽和臭素水液を用いてエッチングする。エッチャントは、飽和臭素水：燐酸：水＝１：２：３の混合溶液である。

【００３８】

その後、スパッタ法を用いて、室温でウエハ全面にZnO層そして次にAl2O3層を蒸着して、埋込層１９を形成する。多結晶ZnOとAl2O3との積層構造でなる埋込層１９を形成後に、アセトンによるリフトオフを用いて、レジスト層１１２及びレジスト層１１２の上に堆積したZnOとAl2O3層を除去する（図２（ｄ）参照）。そして、その後に、ウエハの上面の全体に渡って、蒸着法を用いて図２（ｅ）に示すようにp型AuPd電極１１０を形成する。さらに、その後、GaAs基板１１の裏面側に、やはり蒸着法によってn型In電極１１１を堆積する。これによって、半導体レーザ１００が形成される。

【００３９】

以上の説明では、ZnOとAl2O3層の形成にスパッタ法を用いているが、プロセス温度が十分に低い場合でもZnOとAl2O3層の堆積速度を大きくするためには、プラズマ化した酸素をスパッタ装置に導入することが効果的である。図３は、プラズマ化した酸素を用いてZnOとAl2O3層を形成する際に用いられる装置３００の概略図を示す。

【００４０】

図３の構成において、真空容器３０の中に設けられた電極３６の上に、II-VI族半導体材料のウエハ３１を配置する。また、ウエハ３１に相対するように、他の電極３７の上にZnOまたはAl2O3ターゲット３２を配置する。さらに、真空容器３０には、アルゴンガス導入管３３、酸素ガス導入管３４、及び排気系３５が設けられている。

【００４１】

具体的には、ZnOまたはAl2O3ターゲット３２をウエハ３１に対して負電位に保った状態で、真空容器３０の中に導入した放電ガス、例えばArガスを減圧して、放電を起こす。これによって、Arイオンを、負電位に保ってあるZnOまたはAl2O3ターゲット３２に向かって加速衝突させる。この衝突で、ターゲット３２から離脱したZnOまたはAl2O3がその近くに位置するII-VI族半導体ウエハ（基板）３１の上に堆積する。

【００４２】

図３に示す装置３００の構成では、アルゴンガス導入管３３からArガスを真空容器３０の中に導入すると同時に、酸素ガス導入管３４より酸素を真空容器３０の中に導入する。放電によってプラズマ化した酸素は、II-VI族半導体基板３１の上に堆積するZnOまたはAl2O3膜の中に取り込まれる。これによって、堆積されるZnOまたはAl2O3膜の中の酸素の抜けを防ぐことができ、良質なZnOまたはAl2O3膜を得ることができる。さらに、低いプロセス温度においても、従来技術の堆積方法に比べて、ZnOまたはAl2O3膜の堆積速度は数倍程度増加する。

【００４３】

以上で説明した本発明の第１の実施形態の製造方法においては、ZnO膜の形成にスパッタ法を用いているが、電気化学的にII-VI族半導体基板を酸化してZnO膜を得る方法も有効である。

【００４４】

図４は、ZnO膜の電気化学的な形成に用いられる装置４００の概略図である。

電解液４２の中に、II-VI族半導体ウエハ（基板）４１と電極４３とを浸す。電解液４２としては、エチレングリコール或いはN-メチルアセトアミドなどの溶媒に、KNO3或いはNH4NO3などの塩を加えたものを用いる。そして、II-VI族半導体基板４１を負電極とし、白金などの金属からなる電極４３を正電極として、両電極４１及び４３の間に電圧を印加し、半導体基板４１の表面を酸化する。

【００４５】

その酸化の機構は、ZnSeとZnOとの界面を離れたZnイオンがZnO膜中を電界で移動拡散し、酸化膜の表面で酸素と反応するものである。酸化膜の成長速度は回路を流れる電流密度にほぼ比例する。従って、一定電流で酸化する場合には、両電極４１及び４３の間の電圧が次第に上昇してZnO膜の絶縁破壊が起こるため、成長できる膜厚に制限がある。典型的には、約２００ｎｍ程度が限界である。

【００４６】

この方法により、II-VI族半導体基板４１にダメージを与えることなく、室温で良質のZnO膜を形成することができる。

【００４７】

（第２の実施の形態）

以下に、本発明の第２の実施形態を図面を参照して説明する。

【００４８】

図５は、ZnSe系II-VI族半導体を用いた本実施形態の青色半導体レーザ５００の構造を示す断面図である。

【００４９】

半導体レーザ５００では、Siをドープしたn型GaAs基板５１の上に、Clをドープしたn型ZnSeエピタキシャル層５２、Clをドープしたn型ZnMgSSeクラッド層５３、Clをドープしたn型ZnSSe光導波層５４、ZnCdSe活性層５５、Nをドープしたp型ZnSSe光導波層５６、及び、Nをドープしたp型ZnMgSSeクラッド層５７が、順に積層されている。

【００５０】

p型ZnMgSSeクラッド層５７は、その一部がストライプ状の形状を有するように形成されており、そのストライプ部分の上には、Nをドープしたp型ZnTeコンタクト層５８が形成されている。一方、ストライプ部分以外のp型ZnMgSSeクラッド層５７の上には、ストライプ部分を両側から挟み込むように酸素をイオン注入した埋込層５９が設けられている。そして酸素をイオン注入した埋込層５９上にAl2O3層５１４が形成されている。さらに、p型ZnTeコンタクト層５８及び埋込層５９および５１４の上には、p型AuPd電極５１０が設けられている。一方、n型GaAs基板５１の下には、n型In電極５１１が設けられている。

【００５１】

このように、本実施形態の半導体レーザ５００では、酸素をイオン注入した層５９とAl2O3層５１４とを埋込層として設けて、電流狭窄及び光閉込めの役割を担っている。このような層は熱放散が良いことから、しきい値電流密度の低減と素子の長寿命化が実現できる。

【００５２】

また、第１の実施形態におけるZnO層による埋込層の場合と同様に、クラッド層に対して適切な範囲の屈折率の差を確保することができる。これによって、効果的な光閉込めが実現されて、良好な単一横モードレーザ発振が得られる。

【００５３】

なお、本実施形態では埋込層５１４を多結晶のAl2O3から構成しているが、単結晶のAl2O3で構成しても同様の効果を得ることができる。またAl2O3のかわりにSiO2、 ZnO、TiO2、ZrO2などの酸化物を用いても同様の効果を得ることができる。さらにAl2O3のかわりにZnS、ZnSe、ZnTeなどの亜鉛化合物を用いても同様の効果を得ることができる。

【００５４】

本構造の半導体レーザ５００では、波長約５００ｎｍにおいて、室温での連続発振が実現される。図６は、クラッド層５７のストライプ幅が５μｍである場合について、室温で連続発振した場合に得られる電流－光出力特性のグラフの一例である。

【００５５】

次に、本実施形態における半導体レーザ５００の製造工程の一例を、図７（ａ）～図７（ｄ）を参照して説明する。以下に説明する本実施形態における製造工程では、ZnSe系II-VI族半導体材料の成長方法として、分子線エピタキシー法を用いている。

【００５６】

まず、図７（ａ）に示すようにn型GaAs基板５１を用意して、図７（ｂ）に示すようにGaAs基板５１の上に、Clをドープしたn型ZnSeエピタキシャル層５２、Clをドープしたn型ZnMgSSeクラッド層５３、Clをドープしたn型ZnSSe光導波層５４、ZnCdSe活性層５５、Nをドープしたp型ZnSSe光導波層５６、Nをドープしたp型ZnMgSSeクラッド層５７、そしてNをドープしたp型ZnTeコンタクト層５８を、順次エピタキシャル成長する。

【００５７】

次に、フォトリソグラフ法によってストライプ状のレジスト５１２のパターンを、エピタキシャル成長で得られたエピタキシャル層の上、具体的には最上層のp型ZnTeコンタクト層５８の上に形成し、それをマスクとして用いて、図７(ｃ）に示すように、エピタキシャル層に酸素イオン５１３を注入する。

【００５８】

その後、スパッタ法を用いて、室温でウエハ全面にAl2O3層５１４を蒸着し形成する。多結晶Al2O3層５１４を形成後に、アセトンによるリフトオフを用いて、レジスト層５１２及びレジスト層５１２の上に堆積したAl2O3層５１４を除去する（図７（ｄ）参照）。そして、その後に、ウエハの上面の全体に渡って、蒸着法を用いて図７（ｄ）に示すようにp型AuPd電極５１０を形成する。さらに、その後、GaAs基板５１の裏面側に、やはり蒸着法によってn型In電極５１１を堆積する。これによって、半導体レーザ５００が形成される。

【００５９】

イオン注入条件は、例えば、加速電圧９０Ｖ、ドーズ量１×１０13ｃｍ-2に設定する。こ

の場合に、ＬＳＳ理論から計算される飛程は、Ｒｐ＝０．１４μｍである。これによって、p型ZnMgSSeクラッド層５７及びp型ZnTeコンタクト層５８のうちでレジスト５１２で覆われていない部分に酸素イオン５１３が注入されて、注入層５９が形成される。

【００６０】

ZnSe系II-VI族半導体に酸素をイオン注入する場合、ドーズ量は１×１０14ｃｍ-2以下であり、かつ５×１０12ｃｍ-2以上であることが望ましい。この範囲のドーズ量であれば、深さ２Ｒｐ（０．２８μｍ）の領域における酸素不純物濃度は１×１０14ｃｍ-3以上となり、この領域は高抵抗になる。しかし、この範囲より大きなドーズ量においては、II-VI族半導体材料に特有の照射損傷欠陥による活性層への影響が大きくなり、レーザ発振を得ることが困難である。また、この範囲より小さなドーズ量においては、高抵抗化が困難となり、絶縁埋込層として用いることができなくなる。

【００６１】

図８には、酸素をイオン注入した層５９の絶縁性を示す目的で、その層５９における電流－電圧特性を示している。これより、－２０Ｖ～＋２０Ｖの範囲の電圧を層５９に印加しても全く電流は流れず、有効な絶縁性を有していることがわかる。なお、本実施形態では、イオン注入後に２７５℃で１０分間の熱処理を行なうが、これはドーズ量によっては省略可能である。

【００６２】

（第３の実施の形態）

青緑色半導体レーザにおいては、高密度光ディスクメモリやレーザプリンタへの適用のためには、非点隔差が小さく安定した基本横モードレーザ発振の実現が要求される。埋め込みリッジ構造におけるインデックスガイド効果は、そのような特性を実現するために効果的である。以下では、本発明の第３の実施形態として、ZnO埋込層を用いてビーム非点隔差を小さくし、安定した横モードレーザ発振を実現した、実インデックスガイド型青緑色半導体レーザを説明する。

【００６３】

図９（ａ）は、本実施形態のZnCdSe/ZnSSe/ZnMgSSeＳＣＨインデックスガイド型レーザ９００の構成を示す断面図である。

【００６４】

半導体レーザ９００では、Siをドープしたn型GaAs基板９１の上に、Clをドープしたn型ZnSeエピタキシャル層９２（厚さ０．０１μｍ）、Clをドープしたn型ZnMgSSeクラッド層９３（Zn0.9Mg0.1S0.1Se0.9、厚さ２．０μｍ）、Clをドープしたn型ZnSSe光導波層９４（ZnS0.06Se0.94、厚さ０．１１μｍ）、ZnCdSe活性層９５（Zn0.8Cd0.2Se、厚さ０．００６μｍ）、Nをドープしたp型ZnSSe光導波層９６（ZnS0.06Se0.94、厚さ０．１２μｍ）、及びp型ZnMgSSeクラッド層９７が、順次積層されている。

【００６５】

p型ZnMgSSeクラッド層９７は、その一部がストライプ状の形状を有するように形成されている。ストライプ部分の厚さは０．７４μｍであり、それ以外の部分の厚さは０．２３μｍである。ストライプ部分の上には、GaAs基板９１に格子整合するp型ZnSSe層９８（ZnS0.06Se0.94、厚さ０．４５μｍ）、p型ZnSe層９９、及びp型ZnTeとp型ZeSeとの多重量子井戸層９１１を介して、Nをドープしたp型ZnTeコンタクト層９１２が形成されている。一方、ストライプ部分以外のp型ZnMgSSeクラッド層９７の上及びストライプ部分の側面には、ZnOとＡｌ2O3とからなる埋込層９１３が設けられている。さらに、p型ZnTeコンタクト層９１２及び多結晶ZnOとＡｌ２Ｏ3との埋込層９１３の上には、p型AuPd電極９１４が設けられている。一方、n型GaAs基板９１の下には、n型In電極９１５が設けられている。

【００６６】

以上のように積層される各層のうちで、n型ZnSeエピタキシャル層９２は、GaAs基板９１には格子整合しないが、GaAs基板９１とII-VI族半導体材料から構成される上部構造との間のバッファ層として機能する。一方、n型ZnSeエピタキシャル層９２の上に積層されるn型ZnMgSSeクラッド層９３及びn型ZnSSe光導波層９４は、GaAs基板９１と格子整合してい

る。また、n型ZnSSe光導波層９４の上に積層されるZnCdSe活性層９５は、GaAs基板９１に格子整合しないが、その厚さが０．００６μｍと薄く臨界膜厚以下であるので、格子不整合に起因する転位は発生しない。

【００６７】

さらに、p型ZnMgSSeクラッド層９７の上のp型ZnSSe層９８は、P型ZnMgSSe層９７とP型ZnSe層９９との間の急激なバンドオフセットの変化を緩和するために挿入されている。また、多重量子井戸層９１１は、図９（ｂ）に示すようにZnSe層とZnTe層とが交互に積層されて、結果として、下層のZnSe層９９から上層のZeTe層９１２への組成変化が徐々に起こるようになっている。

【００６８】

このように、本実施形態の半導体レーザ９００では、屈折率が約２.２であるZnOとＡｌ２Ｏ３からなる埋込層９１３が設けられていて、電流狭窄及び光閉込めの役割を担っている。ZnOは熱放散が良いことから、しきい値電流密度の低減と素子の長寿命化が実現できる。また、効果的な光閉込めにより、単一横モードレーザ発振が得られる。

【００６９】

上記各層のエピタキシャル成長は、約２７０℃の成長温度で行われる。また、リッジ型導波路構造は、load-locked型電子サイクロトロン共鳴（ＥＣＲ）プラズマエッチングシステムを用いて、形成される。レーザ構造は、Cl2ガスとH2ガスの放電を使用して形成される。ＥＣＲプラスマエッチングの異方性特性によって、リッジ部分の側壁を垂直にするとともに表面を平滑化することができ、高精度でリッジパターンを形成することができる。

【００７０】

本実施形態の半導体レーザ９００について、室温でパルス駆動された場合の特性を以下に説明する。典型的には、光出力－電流特性は、２００ｍＡ以上の範囲までキンクフリーである。しきい電流値は、約２００ｍＡである。

【００７１】

さらに、レーザ発振モードにおける遠視野パターンの検討結果を以下に述べる。図１０は、幅５μｍのリッジを設けた場合における横方向遠視野パターン特性を示すグラフである。

【００７２】

これより、注入電流を広い範囲で変化させて出力を変化させても、出力ビームは非点隔差を有さず、一定の遠視野全角を有していることがわかる。これより、横方向での実インデックスガイドモードが成立していることがわかる。さらに、注入電流が変化しても横方向の形状が一定であることは、出力１８ｍＷまでの範囲で、単一横モードレーザ発振が成立していることを意味している。横方向の遠視野放射角は、しきい値よりも上の範囲で約７度と狭くなっている。

【００７３】

図１１は、出力３ｍＷの場合の、接合面に平行な面内で測定された、レーザ出力端の近傍におけるレーザスポットサイズを示している。

【００７４】

一般に、レーザビームのビームウエスト（すなわち、レーザスポット径が最も小さくなっている箇所）とレーザ出力端との間の距離を非点隔差と称する。図１１に示すように、従来技術による構造を有する半導体レーザでは非点隔差が約２５μｍであるのに対して、本実施形態では、その実インデックスガイド型構造によって、非点隔差は０．５μｍ以下である。従って、本実施形態によれば、図１２（ａ）及び（ｂ）に示すように、レーザビームを横からみても（図１２（ａ））、或いは上からみても（図１２（ｂ））、ビームウエストがレーザ出射端面に位置している。これによって、レーザをレンズによって絞る場合に、そのビームスポット径を最小値にすることが可能になる。

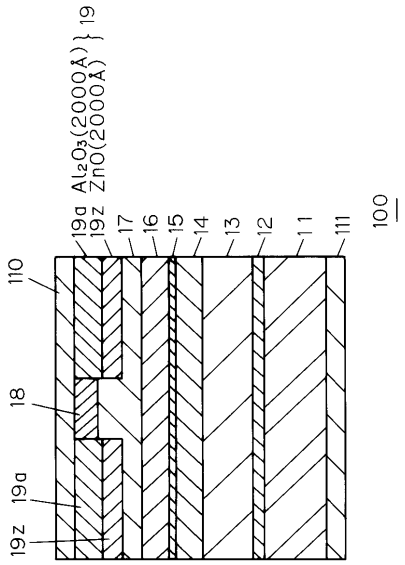
【００７５】

以上に説明した各実施形態における半導体レーザでは、クラッド層に設けられるストライプの幅は、典型的には約５μｍである。

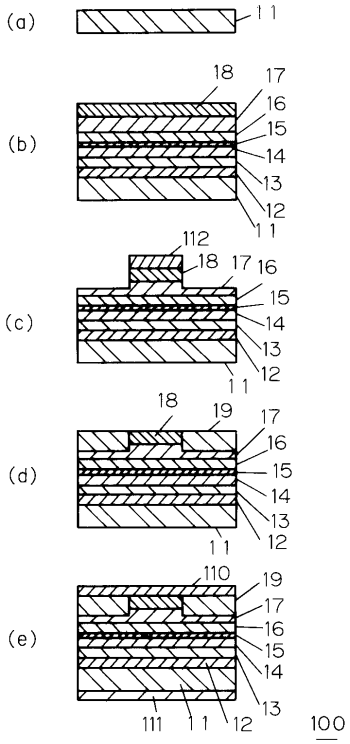
【００７６】
なお、上記の本実施形態の説明では、ZnSe系II-VI族半導体レーザを例に示しているが、ZnS系II-VI族半導体レーザにおいても本発明が利用できるのは言うまでもない。
【００７７】
また、各層の組成や厚さは、上記の説明の中で言及した特定の値に限られるわけではない。
【００７８】
【発明の効果】
本発明では、ZnO層または酸素を添加したZnSe系半導体層を半導体レーザの埋込層に用いる。これにより、埋込層のZnSe系半導体層への密着性が向上し、熱放散が向上する。そのため、ZnSe系青色半導体レーザにおいて、従来にない、低しきい値電流密度、長寿命、高パワー、高温動作などが得られ、工業的価値は極めて高い。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の第１の実施形態における青色半導体レーザの断面図
【図２】（ａ）～（ｅ）は図１に示す青色半導体レーザの製造工程を示す断面図
【図３】本発明の実施形態にて使用される、プラズマ化した酸素を用いたZnO膜の形成装置の構成を示す断面図
【図４】本発明の実施形態にて使用される電気化学的なZnO膜の形成装置の構成を示す断面図
【図５】本発明の第２の実施形態における青色半導体レーザの構造を示す断面図
【図６】図５に示す青色半導体レーザの電流－光出力特性を示すグラフ
【図７】（ａ）～（ｄ）は図５に示す青色半導体レーザの製造工程を示す断面図
【図８】図５に示す半導体レーザに含まれる酸素をイオン注入した層（埋込層）における電流－電圧特性を示すグラフ
【図９】（ａ）は本発明の第３の実施形態における青色半導体レーザの断面図
（ｂ）は（ａ）に示す半導体レーザに含まれる多重量子井戸層の構成を示す拡大された断面図
【図１０】図９（ａ）に示す半導体レーザにおける横方向遠視野パターン特性を示す図
【図１１】図９（ａ）に示す半導体レーザのレーザ端面の近傍における接合面に平行な面で測定した出力３ｍWの際のビームスポット径の変化を示すグラフ
【図１２】図９（ａ）に示す本発明の半導体レーザにおけるビームウエストの形状を模式的に示す図
（ａ）はビームを横からみた図
（ｂ）はビームを上から見た図
【図１３】従来の青色半導体レーザの構造を示す断面図
【符号の説明】
１００　半導体レーザ
１１　Siをドープしたn型GaAs基板
１２　Clをドープしたn型ZnSeエピタキシャル層
１３　Clをドープしたn型ZnMgSSeクラッド層
１４　Clをドープしたn型ZnSSe光導波層
１５　ZnCdSe活性層
１６　Nをドープしたp型ZnSSe光導波層
１７　Nをドープしたp型ZnMgSSeクラッド層
１８　Nをドープしたp型ZnTeコンタクト層
１９　多結晶ZnOとAl2O3との積層構造からなる埋込層
１１０　p型AuPd電極
１１１　n型In電極
１１２　レジスト
３１　II-VI族半導体ウエハ（基板）

３２　ZnOまたはAl2O3ターゲット
３３　アルゴンガス導入管
３４　酸素ガス導入管
３５　排気系
３６，３７　電極
４１　II-VI族半導体ウエハ（基板）
４２　電解液
４３　白金電極
５００　半導体レーザ
５１　Siをドープしたn型GaAs基板
５２　Clをドープしたn型ZnSeエピタキシャル層
５３　Clをドープしたn型ZnMgSSeクラッド層
５４　Clをドープしたn型ZnSSe光導波層
５５　ZnCdSe活性層
５６　Nをドープしたp型ZnSSe光導波層
５７　Nをドープしたp型ZnMgSSeクラッド層
５８　Nをドープしたp型ZnTeコンタクト層
５９　酸素をイオン注入した層
５１０　p型AuPd電極
５１１　n型In電極
５１２　レジスト
５１３　酸素イオン
５１４　Al2O3層
９００　半導体レーザ
９１　Siをドープしたn型GaAs基板
９２　Clをドープしたn型ZnSeエピタキシャル層
９３　Clをドープしたn型ZnMgSSeクラッド層
９４　Clをドープしたn型ZnSSe光導波層
９５　ZnCdSe活性層
９６　Nをドープしたp型ZnSSe光導波層
９７　Nをドープしたp型ZnMgSSeクラッド層
９１１　p型ZnTe／ZnSe多重量子井戸層
９１２　Nをドープしたp型ZnTeコンタクト層
９１３　ZnO埋込層
９１４　p型AuPd電極
９１５　n型In電極

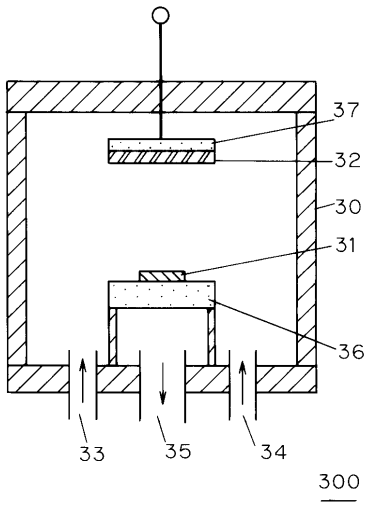
【図１】


19 {Al2O3(2000Å) ZnO(2000Å)}
19a
19z
17
16
15
14
13
12
11
111
100
110
18

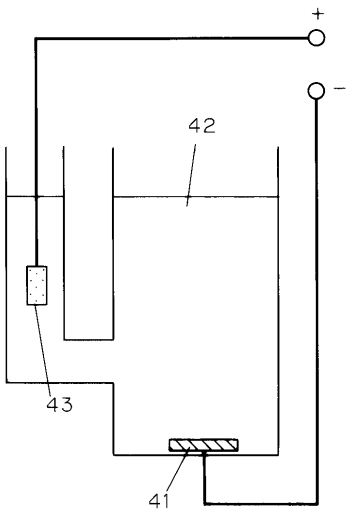
【図２】


(a)
11
(b)
18
17
16
15
14
13
12
11
(c)
112
18
17
16
15
14
13
12
11
(d)
18
19
17
16
15
14
13
12
11
(e)
110
19
17
16
15
14
13
111
11
12
100

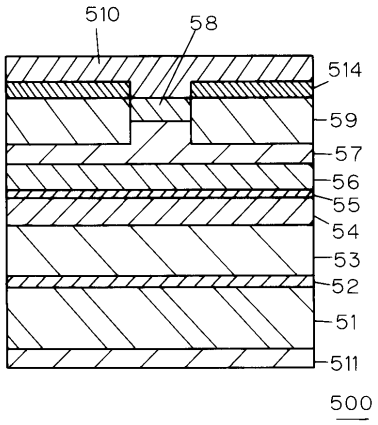
【図３】


37
32
30
31
36
33
35
34
300

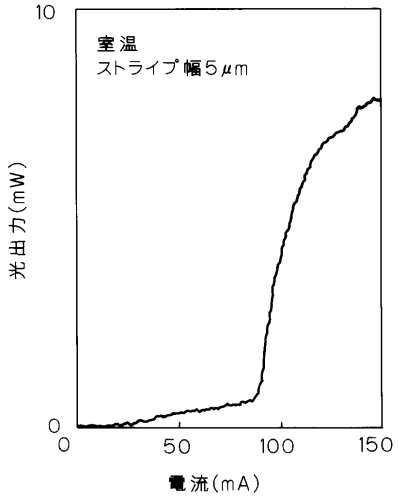
【図４】


+
−
42
43
41

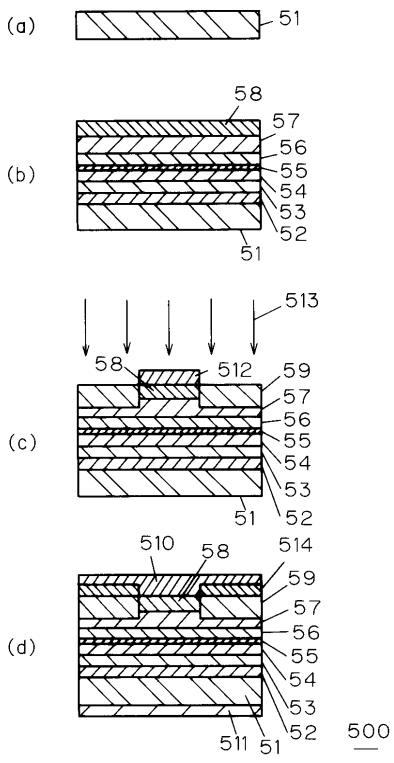
【図５】


510
58
514
59
57
56
55
54
53
52
51
511
500

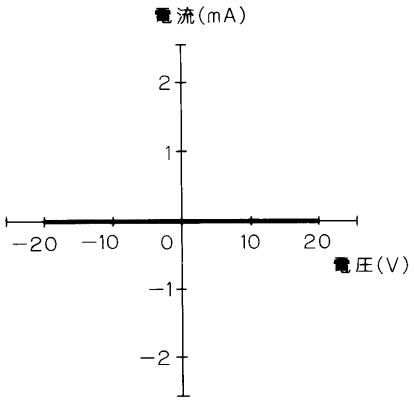
【図６】


10
室温
ストライプ幅５μm
光出力(mW)
0
0
50
100
150
電流(mA)

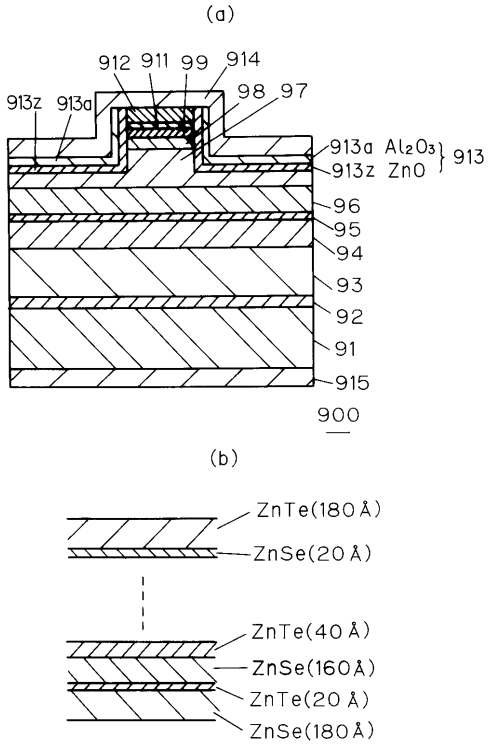
【図７】


(a)
51
(b)
58
57
56
55
54
53
52
51
(c)
513
58
512
59
57
56
55
54
53
52
51
(d)
510
58
514
59
57
56
55
54
53
52
511
51
500

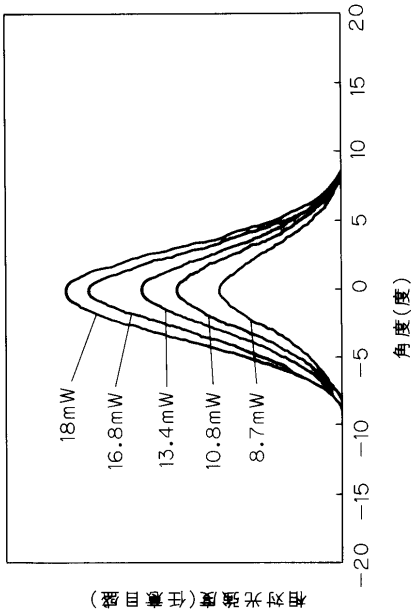
【図８】


電流(mA)
2
1
−20
−10
0
10
20
電圧(V)
−1
−2

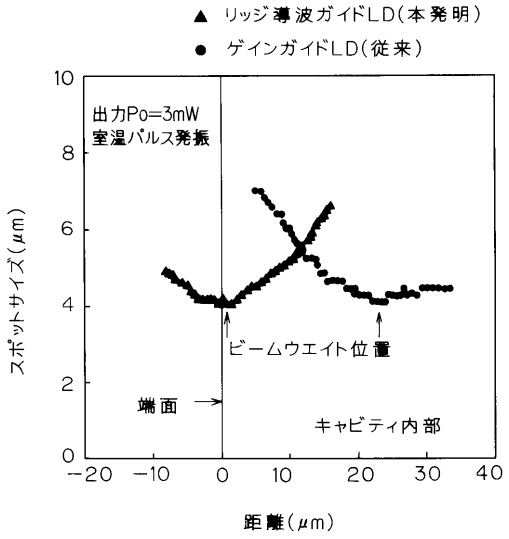
【図９】



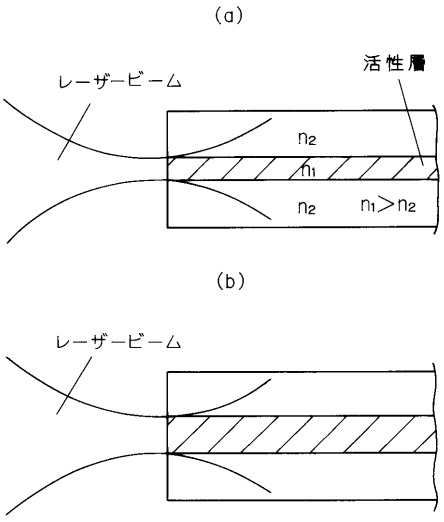
【図１０】



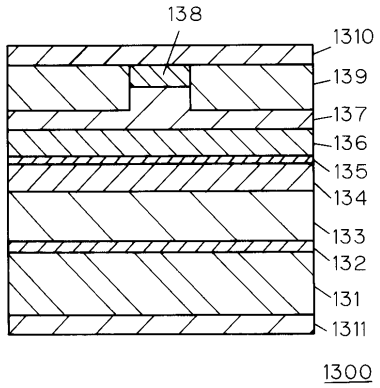
【図１１】



【図１２】



【図１３】



フロントページの続き

審査官　笹野　秀生

(56)参考文献　実開昭６２－１９７８７０（ＪＰ，Ｕ）
特開平０６－０２１５１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２５４７３２（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１９９７５２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３４２９６０（ＪＰ，Ａ）
HAASE, M.A. et al., Low-threshold buried-ridge II-VI laser iodes, Applied Physics Letters, １９９３年１０月２５日, Vol.63, No.17, pp.2315-2317
NAKAYAMA, N. et al., Continuous-wave operation of 489.9nm blue laser diode at room temperature, Electronics Letters, １９９３年１２月　９日, Vol.29, No.25, pp.2194-2195

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}, ＤＢ名)
H01S 5/00 - 5/50
H01L 21/205
33/00