



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I550111 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：100124693

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 13 日

(51)Int. Cl. : C23C14/08 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/27 美國 61/368,011

2010/09/10 美國 12/879,578

(71)申請人：康寧公司(美國) CORNING INCORPORATED (US)

美國

(72)發明人：鐘平安 CHONG, PYUNG AN (US)；奎薩達 馬克安 QUESADA, MARK

ALEJANDRO (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

TW 200501340A

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：6 共 25 頁

(54)名稱

自行鈍化機制穩定密閉性薄膜

SELF-PASSIVATING MECHANICALLY STABLE HERMETIC THIN FILM

(57)摘要

一種氣密薄膜包括第一無機層以及第二無機層鄰近於第一無機層；其中第二無機層形成為第一無機層與氧反應之產物以及具有大於第二無機層的莫耳體積約-1%到 15%。第二無機層平衡狀態的厚度至少為第一無機層初始厚度的 10%，但小於第一無機層的初始厚度。

A hermetic thin film includes a first inorganic layer and a second inorganic layer contiguous with the first inorganic layer, wherein the second inorganic layer is formed as a reaction product of the first inorganic layer with oxygen and has a molar volume that is about -1% to 15% greater than a molar volume of the first inorganic layer. An equilibrium thickness of the second inorganic layer is at least 10% of but less than an as-deposited thickness of the first inorganic layer.

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 400 . . . 玻璃基板
 - 402 . . . 鈣貼片
 - 404 . . . 無機氧化薄膜
 - 404A . . . 第一無機層
 - 404B . . . 第二無機層

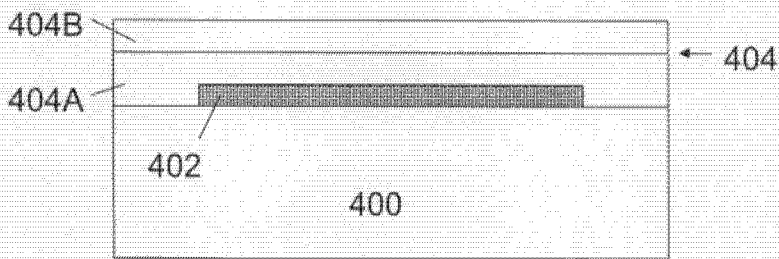


圖2

公告本

105. 2. 02
年 月 日修正替換頁

發明專利說明書

※申請案號：100124693 ※IPC 分類：

※申請日：100. 7. 13

C23C 14/08 (2006.01)

一、發明名稱：

自行鈍化機制穩定密閉性薄膜

SELF-PASSIVATING MECHANICALLY STABLE HERMETIC THIN
FILM

二、中文發明摘要：

一種氣密薄膜包括第一無機層以及第二無機層鄰近於第一無機層；其中第二無機層形成為第一無機層與氧反應之產物以及具有大於第二無機層的莫耳體積約-1%到15%。第二無機層平衡狀態的厚度至少為第一無機層初始厚度的10%，但小於第一無機層的初始厚度。

三、英文發明摘要：

A hermetic thin film includes a first inorganic layer and a second inorganic layer contiguous with the first inorganic layer, wherein the second inorganic layer is formed as a reaction product of the first inorganic layer with oxygen and has a molar volume that is about -1% to 15% greater than a molar volume of the first inorganic layer. An equilibrium thickness of the second inorganic layer is at least 10% of but less than an as-deposited thickness of the first inorganic layer.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖2。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10.0005.玻璃基板400；鈣貼片402；無機氧化^{81.5.01}薄膜404，第一無機層404A；第二無機層404B。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

- [0001] 本項說明大致是關於氣密隔離層，尤其是關於本身不易起化學變化、無機、機械式穩定的氣密薄膜。

【先前技術】

- [0002] 最近的研究顯示，在室溫或接近室溫的無機氧化物單層薄膜通常包含奈米大小的孔隙、針孔和/或缺陷，可能無法成功地作為氣密隔離層。為了解決單層薄膜的這種缺陷，目前已採用多層封裝機制。使用多層可最小化或減輕缺陷引起的擴散，禁止週遭的濕氣和氧氣滲透。多層的方式大致是關於交替的無機和高分子層，無機層一般是形成在緊鄰基板或要保護的工作件，以及作為多層堆疊的終端或最頂層。由於多層的方式一般是複雜且耗成本的，所以我們急需節省的薄膜氣密層，以及其形成方法。

【發明內容】

- [0003] 依據本項說明形成的氣密隔離層，包含一層沉積無機層，在其和向內擴散的濕氣或氧氣反應形成期間和/或之後，形成本身不易起化學變化、機械式穩定的氣密薄膜。濕氣或氧氣和第一無機層之間的反應產物在沉積層-周圍的介面處形成第二無機層。第一和第二無機層一起隔離並保護下面的基板或工作件。
- [0004] 在實施範例中，可藉著以適當的標靶材料在室溫噴濺，在工作件表面上形成第一無機層。此工作件可以是譬如有機發光二極體的有機電子裝置。第一無機層和濕氣或氧氣的反應是充分壓縮和合作的，形成具有機械完整性的自

我密封結構，真正沒有薄膜翹曲、分離或剝落。

訂
年 月 日修正替換頁
105. 2. 02

[0005] 依據某實施範例，氣密薄膜包括形成在基板的第一無機層和鄰近第一無機層的第二無機層。第一無機層和第二無機層包括真正同等的元素組成，第二無機層的莫耳體積大於第一無機層的莫耳體積約-1%到15%。經由第一無機層氧化作用形成的第二無機層平衡狀態的厚度，至少為第一無機層初始厚度的10%，但小於第一無機層的初始厚度。依據實施範例，第二無機層具有晶狀微結構。

[0006] 本發明其他特性及優點揭示於下列說明，以及部份可由說明清楚瞭解，或藉由實施下列說明以及申請專利範圍以及附圖而明瞭。

[0007] 人們瞭解先前一般說明及下列詳細說明只作為範例性及說明性，以及預期提供概要或架構以瞭解申請專利範圍界定出本發明原理及特性。

【實施方式】

[0008] 形成本身不易起化學變化、機械式穩定的氣密薄膜的方法包括：在基板上形成第一無機層，讓第一無機層的自由表面暴露到氧氣，以形成和第一無機層鄰近的第二無機層，第二無機層的莫耳體積大於第一無機層的莫耳體積約-1%到15%，而且第二無機層平衡狀態的厚度，至少為第一無機層初始厚度的10%，但小於第一無機層的初始厚度。第一無機層可以是非晶型的，而第二無機層至少是部分結晶的

[0009] 在實施範例中，莫耳體積的改變（譬如增加），顯示由於自我密封現象引起層內的一股壓縮力。由於第二無機層的

形成是第一無機層和氧氣自發的反應產物，成功形成氣密薄膜的原沉積層(第一無機層)比對應的第二無機層較少熱力穩定性。熱力穩定性反映在個別形成的吉布士自由能(Gibbs free energies)。

[0010] 可藉著物理蒸氣沉積(噴濺沉積或雷射燒蝕)或以適當的起始材料熱蒸發到工作件或測試件，形成本身不易起化學變化、機械式穩定的氣密薄膜。圖1所示的就是形成這種薄膜的單室噴濺沉積設備100。

[0011] 設備100包括真空室105，具有一個或以上基板112放在其上面的基板台階110，以及一個遮罩台階120，可用來放置陰影遮罩122，在基板上圖案化沉積不同的層。室105配有一個用來控制內部壓力的真空埠140，以及一個水冷卻埠150和氣體入口埠160。真空室可以被低溫抽吸(CTI-8200/Helix; MA, USA)，可在蒸發處理過程($\sim 10^{-6}$ Torr)和RF噴濺沉積處理過程($\sim 10^{-3}$ Torr)適合的壓力下運作。

[0012] 如圖1所示，具有對應陰影遮罩122的多個蒸發夾具180，經由導電引線182連結到個別的電力供應器190，用來蒸發材料到基板112上。用來蒸發的起始材料200可放進每個夾具180。厚度監控器186可併入包括控制器193和控制台195的反饋控制迴路中，以影響沉積材料量的控制。

[0013] 在範例的系統中，每個蒸發夾具180配有一對銅引線182，以大約80-180瓦特的功率，提供DC電流。有效的夾具電阻一般是其幾何形狀的函數，會決定精確的電流和瓦特數

- [0014] 也提供包括噴濺標靶310的RF噴濺槍300,在基板上形成一層無機氧化物。RF噴濺槍300經由RF電力供應器390和反饋控制器393連結到控制台395。為了噴濺無機、機械式穩定的氣密薄膜,可以將水冷卻式圓柱型RF噴濺槍(Onyx-3■, Angstrom Sciences, Pa)定位在室105內。適當的RF沉積條件包括50-150 W向前功率(<1 W反射功率),對應一般約~ 5 Å/second(Advanced Energy, Co, USA)的沉積速率。在實施範例中,第一無機層的起始厚度(即沉積厚度)小於約50微米(例如約45, 40, 35, 30, 25, 20, 15或10微米)。當第一無機層暴露到可能是周遭空氣、水盆或蒸氣形式的氧氣時,可能會發生第二無機層的形成。
- [0015] 為了評估氣密隔離層的氣密度,可使用單室噴濺沉積設備100,準備鈣貼片測試樣本。在第一步驟中,鈣細粒(庫存#10127; Alfa Aesar)經由陰影遮罩122蒸發,在2.5英吋見方的玻璃基板上形成分布在5 x 5陣列中的25個鈣點(0.25" 直徑,100nm厚)。降低室內的壓力到約 10^{-6} Torr,以使鈣蒸發。在一開始的預先浸漬期間,以大約20 W控制功率給蒸發夾具180大約10分鐘,接著在沉積步驟將功率增加到80-150 W,在每個基板上沉積約100 nm厚的鈣圖案。
- [0016] 依據各種實施範例,在蒸發鈣之後,利用比較無機的氧化物材料以及氣密的無機氧化物材料封裝圖案化的鈣貼片。使用緊壓粉末噴濺標靶的室溫RF噴濺,沉積無機的氧化

物材料。緊壓粉末噴濺標靶是利用人工加熱液壓機分別準備的(Carver Press, Model 4386, Wabash, IN, USA)。加壓通常在20,000 psi運作2小時和200°C。

[0017] 使用RF電力供應器390和反饋控制器393在鈣上面形成厚度約2微米的第一無機氧化物層。不需要使用到後沉積的加熱處理。在RF噴濺期間,室內壓力約1 milliTorr。在測試之前,藉由讓測試樣本暴露到室溫和大氣壓力下,開始在第一無機層上形成第二無機層。

[0018] 圖2是測試樣本的橫截面圖,包括玻璃基板400,圖案化的鈣貼片402(~ 100 nm)和無機氧化薄膜404 (~ 2 μ m)。露在周圍環境後,無機氧化薄膜404包括第一無機層404A和第二無機層404B。為了評估無機氧化薄膜的氣密度,可將鈣貼片測試樣本放入爐中,在固定的溫度和溼度下,一般是85°C和85%相對溼度(85/85測試),進行加速的環境老化。

[0019] 氣密度測試光學監控真空沉積鈣層的樣貌。每個沉積的鈣貼片有高度反射的金屬樣貌。鈣在暴露到水和/或氧氣時會反應,反應產物是不透明,白色薄片狀的。鈣貼片在85/85的爐中超過1000小時相當於封裝薄膜在周遭環境運作下的5-10年。在60°C和90%相對溼度,測試的檢測極限每天大約是 10^{-7} g/m²。

[0020] 圖3顯示的是非氣密密封和氣密密封鈣貼片在暴露至85/85加速老化的測試後的典型行為。在圖3中,左欄顯示直接形成在貼片上的Cu₂O薄膜非氣密行為。所有的Cu₂O

塗層樣本對加速老化測試都失效，鈣點貼片嚴重的剝落證明濕氣穿透 Cu_2O 層。右欄顯示正面的測試結果，接近50%的樣本包括 CuO 沉積氣密層。在右欄的樣本中，有34個（從75個測試樣本）原封不動的鈣點金屬拋光很明顯。

- [0021] 使用掠射角x-光繞射和傳統的粒子x-光繞射來分別評估非氣密和氣密沉積層的表面附近和整個氧化層。圖4顯示氣密 CuO 沉積層（曲線A和B）和非氣密 Cu_2O 沉積層（曲線C和D）的GIXRD資料（曲線A和C）和傳統的粒子反射（曲線B和D）。一般而言，使用1度的掠射角產生圖4A和4C的GIXRD掃描，探測接近表面的深度大約50-300奈米。
- [0022] 仍然請參考圖4，雖然沉積薄膜的內部（曲線B）顯示的反射率和顯著的非晶型氧化銅含量一致，但氣密 CuO 沉積薄膜（曲線A）顯示接近表面的反射率是副黑銅礦（ Cu_4O_3 ）相。副黑銅礦層對應第二無機層，是經由直接形成在鈣貼片上的第一無機層（ CuO ）的氧化作用而形成。相對地，在兩次掃描中，非氣密 Cu_2O 沉積層顯示x-光反射和 Cu_2O 一致。
- [0023] XRD結果指出，氣密薄膜只在接近表面區域，顯示噴濺（沉積的）材料和濕氣有顯著和合作的反應，而非氣密薄膜整個和濕氣反應，產生明顯的擴散通道，排除了有效的氣密性。以氧化銅系統而言，氣密薄膜資料（沉積的 CuO ）指出，副黑銅礦結晶層形成在未反應噴濺 CuO 非晶形基底的上表面，因而形成機械式穩定且氣密的複合層。
- [0024] 在本項說明的實施範例中，藉著在工作件上先沉積第一無機層，以形成氣密薄膜。接著將第一無機層暴露到濕氣和

/或氧氣，氧化第一無機層接近表面的區域，以形成第二無機層所產生的氣密薄膜因而是沉積的第一無機層和第二無機層的複合體，鄰近第一層形成的第二無機層是第一層和濕氣和/或氧氣的反應產物。

[0025] 數種二元氧化物系統的研究顯示其他材料也可以形成本身不易起化學變化的氣密薄膜。例如在氧化錫的系統，沉積的非晶形SnO會和濕氣/氧氣反應，形成結晶的SnO₂，所產生的複合層顯示良好的氣密性。然而，當沉積SnO₂作為第一無機層時，產生的薄膜是非氣密的。

[0026] 如同參考圖5所看到的是SnO(頂部)和SnO₂沉積薄膜(底部)，在85/85暴露後的GIXRD頻譜，氣密薄膜(頂部)顯示形成在沉積非晶形SnO層上的結晶SnO₂層(不易起化學變化)，而非氣密薄膜則顯示純粹的晶狀型態。

[0027] 依據進一步的實施範例，可非常彈性地選擇氣密薄膜材料，和納入氣密薄膜材料的處理條件，使得工作件不會受到氣密薄膜形成的不良影響。範例的氣密薄膜材料可包括氧化銅、氧化錫、氧化矽、錫磷酸鹽、錫氟磷酸鹽、硫屬玻璃、亞錒酸鹽玻璃、硼酸鹽玻璃，以及其組合。或者，氣密薄膜也可包括一種或以上的摻雜物，包括但不限定是鎢和鈮。

[0028] 適合形成第一無機物之摻雜錫氟磷酸鹽原料的組成份包含35至50莫耳% SnO，30至40莫耳% SnF₂，15至25莫耳% P₂O₅，以及1.5至3莫耳%摻雜劑氧化物例如WO₃及/或Nb₂O₅。

[0029] 在實施範例中，可在室溫下噴濺一種或以上的上述材料或這些材料的先質來產生薄膜，雖說也可以使用其他的薄膜沉積技術。為了容納各種工作件的結構，可使用沉積遮罩產生適當圖案化的氣密薄膜。或者，也可以使用傳統的印刷和蝕刻技術，從均勻的一層形成圖案化的氣密薄膜。

[0030] 適合密閉性薄膜材料揭示於共同申請人之美國第 61/130, 506 號專利申請案中以及美國第 2007/0252526 及 2007/0040501 號專利公告案中，該專利之說明在此加入作為參考。

[0031] 圖 6A-6H 顯示一系列的 GIXRD 圖，而圖 6I 顯示 CuO 沉積氣密薄膜在加速老化後的 Bragg XRD 頻譜。整個薄膜體積的 Bragg 繞射有非晶形的特性，在接近薄膜表面呈現副黑銅礦相。使用 6.31 g/cm^3 的 CuO 密度， $44.65 \text{ cm}^2/\text{g}$ 的質量衰減係數，和 281.761 cm^{-1} 的衰減係數，從圖 6 的 GIXRD 圖中估計副黑銅礦深度。在圖 6A-6H 中，以個別的 1° ， 1.5° ， 2° ， 2.5° ， 3.0° ， 3.5° ， 4° 及 4.5° 入射角得到連續的掠射入射 x-光繞射頻譜顯示，暴露到 85°C 和 85% 相對溼度 1092 小時後，氧化的表面（副黑銅礦）包含原先 2 微米噴濺 CuO 的 31%（619 nm）和 46% 之間。每個 GIXRD 角度計算的表面深度（探索深度）摘要顯示於表格 1。

[0032] 在實施範例中，第二無機層的平衡厚度是第一無機層開始厚度的至少 10%（即至少 10，15，20，25，30，35，40，45，50，55，60，65 或 75%）。

[0033] 表1 副黑銅礦深度分佈

[0034]

圖	GIXRD 角度 (度)	探測深度(nm)
6A	1	300
6B	1.5	465
6C	2	619
6D	2.5	774
6E	3	929
6F	3.5	1083
6G	4	1238
6H	4.5	1392
6I	n/a	2000

表格2強調由於表面水化產物的薄膜應力，圍繞中央金屬離子體積變化的影響。我們發現對應莫耳體積變化增加約15%或以下的窄頻帶會導致有效氣密的壓縮力。在實施範例中，第二無機層的莫耳體積是大於第一無機層的莫耳體積的約-1%到15%(即 -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 或15%)。產生的自我密封行為(即氣密性)顯示和體積擴展有關。

[0035] 表2 計算各種材料莫耳體積變化

[0036]

噴濺標的材料 / 第一無機層	第二無機層	Δ 莫耳體積 [%]	密閉層?
SnO	SnO_2	5.34	是
FeO	$\text{Fe}_2\text{O}_3^\dagger$	27.01	否
(senar Sb_2O_3 moni-	$\text{Sb}_2\text{O}_5^\dagger$	63.10	否

tite)			
Sb_2O_3 (銻華)	$\text{Sb}_2\text{O}_5^\dagger$	67.05	否
Sb_2O_3 (銻華)	$\text{Sb}+3\text{Sb}+5\text{O}_4$ (黃銻礦)	-9.61	否
Sb_2O_3 (銻華)	$\text{Sb}_3\text{O}_6(\text{OH})$ (黃銻華) †	-14.80	否
TiO_3	$\text{TiO}_2^\dagger$	17.76	否
SiO	SiO_2 (β -石英) †	12.21	是
SiO	SiO_2 (玻璃) †	35.30	否
Cu_2O	$\text{Cu}^+{}_2\text{Cu}^{2+}{}_2\text{O}_3$ (副黑銅礦) †	12.30	否
CuO	$\text{Cu}^+{}_2\text{Cu}^{2+}{}_2\text{O}_3$ (副黑銅礦)	0.97	是

表格3顯示形成氣密薄膜的無機氧化物是最不熱力穩定的氧化物, 如在某元素對形成Gibbs自由能所反映的。這指出沉積的無機氧化物薄膜是準穩定狀態, 因而是容易水解和/或氧化反應的。

[0037] 表3 各種氧化物Gibbs形成能量(G° formation)

[0038]

標的材料	G° [kJ/mol formation]	密閉層
SnO	-251.9	是
Sn_2O	-515.8	否
SiO	-405.5	是

SiO ₂	-850.9	否
CuO	-129.7	是
Cu ₂ O	-146.0	否

為了實用的目的，氣密層被認為是真正對空氣緊密，而且真正不滲透濕氣的。舉例而言，可設計氣密薄膜來限制氧氣的蒸散(擴散)到小於約 $10^{-2}\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$ (譬如小於約 $10^{-3}\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$)，並限制水的蒸散(擴散)到約 $10^{-2}\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ (譬如小於約 10^{-3} ， 10^{-4} ， 10^{-5} or $10^{-6}\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)。在實施範例中，氣密薄膜是真正可以禁止空氣和水接觸到底下的工作件。

[0039] 在此所使用單數形式之不定冠詞"a"，"an"係指"至少一個"以及不應限制於"只有一個"，除非明確地表示相反情況。因而，例如所謂"層"包含一個或兩個層之實施例，除非內容明確地表示其他情況。

[0040] 範圍能夠以"大約"為一個特定數值及/或至"大約"另一特定值表示。當以該範圍表示時，另一項包含由一個特定數值及/或至另一特定數值。同樣地，當數值藉由前面加上"大約"表示為近似值，人們了解該特定值形成另外一項。人們更進一步了解每一範圍之每一端點值表示與另一端點關係以及不受另一端點支配兩種意義。

[0041] 除非另有說明，在此所揭示方法並不預期視為需要依照特定順續實施。因而申請專利範圍方法並不實際說明步驟依循次序或在申請專利範圍中特定地說明或說明步驟限制於特定次序，並不預期推斷按照任何特定順序。

[0042] 應該要注意的是，其中本發明以特定方式"配置"元件，"配置"來具體化特定性質或特定方式功能都是結構性的列舉，而不是預期使用的列舉。更明確地說，其中元件被"配置"的參考方式是指元件目前的物理情況，可拿來作為此元件結構化特性明確的列舉。

[0043] 本發明固有及顯著之其他優點為熟知此技術者了解。人們了解特定特性及次組合為具有多種用途以及能夠加以使用而並不涉及其他特性或次組合。其已加以考慮到以及在本發明範圍內。由於本發明能夠作出許多可能的實施例而並不會脫離其範圍，人們了解所有在此所揭示內容或顯示出附圖中內容只視為解說用途以及並不作為限制用。

【圖式簡單說明】

[0044] 圖1示意性地顯示出形成本身不易起化學變化、機械式穩定的氣密薄膜之單槽室噴濺沉積器具。

[0045] 圖2顯示出加速評估氣密之鈣貼片測試樣本的橫截面圖。

[0046] 圖3顯示出非氣密密封(左邊)以及氣密密封(右邊)鈣貼片接續加速測試之測試結果。

[0047] 圖4顯示出氣密形成薄膜材料(上部系列)以及非氣密形成薄膜材料(底部系列)之觀察角度(A, C)以及薄膜(B, D)X光繞射(XRD)頻譜。

[0048] 圖5顯示出一系列氣密(上部)以及非氣密(底部)接續加速測試之觀察角度X光繞射頻譜。

[0049] 圖6A-6I顯示出一系列氣密接續加速測試之觀察角度X光

繞射頻譜。

【主要元件符號說明】

[0050] 設備100；真空室105；；基板112；陰影遮罩122；真空埠140；水冷卻埠150；氣體入口埠160；蒸發夾具180；引線182；厚度監控器186；電力供應器190；控制器193；控制台195；噴濺槍300；噴濺標靶310；電力供應器390；反饋控制器393；控制台395；玻璃基板400；鈣貼片402；無機氧化薄膜404；第一無機層404A；第二無機層404B。

105. 2. 02
年 月 日修正本

七、申請專利範圍：

1. 一種氣密薄膜，其包括：第一無機層，其具有開始厚度形成在基板上；以及第二無機層，其鄰近於第一無機層；其中第一無機層和第二無機層包括同等的元素組成；第二無機層的莫耳體積大於第一無機層的莫耳體積 -1% 到 15%；且

第二無機層平衡狀態的厚度至少為第一無機層初始厚度的 10%，但小於第一無機層的初始厚度；

其中用於第一無機層與第二無機層之材料組合係選自 (i) SnO 與 SnO₂、(ii) SiO 與 SiO₂ (β-石英)、(iii) CuO 與副黑銅礦 (paramelconite)。

2. 依據申請專利範圍第 1 項之氣密薄膜，其中第一無機層為非晶質的。

3. 依據申請專利範圍第 1 項之氣密薄膜，其中第二無機層為晶質的。

4. 依據申請專利範圍第 1 項之氣密薄膜，其中第一無機層包含摻雜錫之氟磷酸鹽玻璃。

5. 依據申請專利範圍第 4 項之氣密薄膜，其中摻雜錫之氟磷酸鹽玻璃的組成份包含 35 至 50 莫耳% SnO、30 至 40 莫耳% SnF₂、15 至 25 莫耳% P₂O₅、以及 1.5 至 3 莫耳% 選自 WO₃ 及 Nb₂O₅ 所組群組的摻雜劑氧化物。

6. 依據申請專利範圍第 1 項之氣密薄膜，其中第二無機層實質上對空氣、氧氣、以及水份擴散為不能滲透的。

7. 依據申請專利範圍第 1 項之氣密薄膜，其中第二無機層包含第一無機層及氧的反應產物。

8. 依據申請專利範圍第 1 項之氣密薄膜，其中第一無機層的開始厚度為小於 50 微米。

9. 一種裝置，該裝置至少部份由申請專利範圍第 1 項之氣密薄膜所密封。

10. 一種氣密薄膜，其包括：第一無機層，其具有開始厚度形成在基板上；以及第二無機層，其鄰近於第一無機層；其中第一無機層和第二無機層包括同等的元素組成；第二無機層的莫耳體積大於第一無機層的莫耳體積 -1% 到 15%；且

第一無機層包含銅的第一氧化物以及第二無機層包含銅的第二氧化物；

其中用於第一無機層與第二無機層之材料組合係選自 (i) SnO 與 SnO₂、(ii) SiO 與 SiO₂ (β-石英)、(iii) CuO 與副黑銅礦 (paramelconite)。

11. 一種形成氣密薄膜之方法，其包括：由原料形成第一無機層於基板上，該第一無機層具有一開始厚度；以及讓第一無機層的表面暴露到氧氣以形成和第一無機層鄰近的第二無機層，其中第二無機層的莫耳體積大於第一無機層的莫耳體積 -1% 到 15%，且

第二無機層平衡狀態的厚度，至少為第一無機層初始厚度的 10%，但小於第一無機層的初始厚度；

其中用於第一無機層與第二無機層之材料組合係選自 (i)

SnO 與 SnO_2 、(ii) SiO 與 SiO_2 (β -石英)、(iii) CuO 與 副黑銅礦 (paramelconite)。

12. 依據申請專利範圍第 11 項之方法，其中第一無機層為非晶質的。

13. 依據申請專利範圍第 11 項之方法，其中第二無機層為晶質的。

14. 依據申請專利範圍第 11 項之方法，其中暴露到氧氣包含第一無機層暴露到至少一種元素氧、分子氧或包含氧之化合物。

15. 依據申請專利範圍第 11 項之方法，其中暴露到氧氣包含第一無機層暴露到空氣或水至少一者。

16. 依據申請專利範圍第 11 項之方法，其中暴露到氧氣包含將第一無機層浸漬至水浴或暴露第一無機層於蒸汽。

17. 依據申請專利範圍第 11 項之方法，其中暴露到氧氣以及第二無機層之形成發生於室溫及大氣壓力下。

18. 依據申請專利範圍第 11 項之方法，其中第一無機層包含摻雜錫之氟磷酸鹽玻璃。

19. 依據申請專利範圍第 18 項之方法，其中摻雜錫之氟磷酸鹽玻璃的組成份包含 35 至 50 莫耳% SnO 、30 至 40 莫耳% SnF_2 、15 至 25 莫耳% P_2O_5 、以及 1.5 至 3 莫耳%選自 WO_3 及 Nb_2O_5 所組群組的摻雜劑氧化物。

20. 依據申請專利範圍第 11 項之方法，其中第一無機層的開始厚度為小於 50 微米。

21. 依據申請專利範圍第 11 項之方法，其中形成無機層的

方法係選自由噴濺沉積、雷射燒蝕及熱蒸發所組群組。

22.依據申請專利範圍第 11 項之方法，其中原料之組成份等於第一無機層之組成份。

23.依據申請專利範圍第 11 項之方法，其中原料為固體、液體或氣體。

24.依據申請專利範圍第 11 項之方法，其中原料為非晶質的或晶質的。

25.依據申請專利範圍第 11 項之方法，其中原料為第二無機層包含第一無機層及氧的反應產物。