論文特集「薄膜の形成と構造」

(日本化学会誌, 1987, (11), p.1958~1963)

© 1987 The Chemical Society of Japan

ゾル・ゲル法によるリチウムイオン導電性非晶質薄膜の作製

(1987年4月20日受理)

辰巳 砂 昌 弘*・南 努

ゾル・ゲル法を用いて $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系非晶質薄膜を作製した。得られた薄膜は無色透明で、仕込み組成からの組成ずれがなく、Li 濃度が比較的低い場合には、その表面はきわめて平滑であった。薄膜の導電率は熱処理温度に依存しており、熱処理温度が高いほど大きくなる傾向がみられた。結晶化温度付近の熱処理により、対応する組成の超急冷ガラスに近い導電率のものが得られた。このことから、得られた薄膜は超急冷ガラスの構造に比較的近い構造をとっているものと考えられる。また、Li 濃度が比較的低い場合には、有機物の燃焼温度よりも低い熱処理温度で導電率がいったん高くなる現象がみられた。これは、ある程度有機物を含有した状態で、導電に都合のよい構造が形成されるためと考えられる。導電率の組成依存性からは、膜中の Li 濃度を高めても、必ずしも導電率が高くないことがわかった。これは Li 濃度が増すと、乾燥過程で、空気中の CO_2 と反応して Li_2CO_3 が一部生成し、加えられた Li^+ イオンが有効に導電に寄与しなくなるためと考えられる。

1 緒 言

マイクロエレクトロニクス素子を駆動させるための超小型固体電池の出現に期待がもたれており、そのために高いイオン導電性を有する薄膜が最近注目を集めている¹⁾。イオン導電性薄膜の中でも非晶質のものは、対応する結晶よりも一般に高いイオン導電性を示し²⁾、異方性がなく、大面積のものが得られやすいため、種々の方法でその作製が試みられている。非晶質薄膜の作製には真空蒸着³⁾や高周波スパッター⁴⁾などの物理蒸着がもっともよく用いられ、高いイオン導電性を示す薄膜が得られたという研究例も数多くみられる^{5)~7)}。しかし、このような物理蒸着は多成分系の場合、原料組成と薄膜組成がずれるいわゆる組成ずれという現象を起しやすく、とくに、リチウムを多く含む場合には、この傾向が顕著である⁸⁾。

一方、コーティング薄膜の作製法として最近注目を集めているもののひとつにゾル・ゲル法がある⁹⁾。この方法は、基板をゾル溶液に浸漬したのち、引き上げることで基板の上にゲル膜を生成させ、これを適当な温度で加熱処理することにより非晶質薄膜を得るもので、膜の組成ずれが少ないこと、比較的低温で均質な

膜が得られること、物理蒸着のように高価な装置を必要としないことなどの特長がある。本研究では、このゾル・ゲル法を用いて、高いリチウムイオン導電性の期待できる $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系¹⁰⁾について、コーティング薄膜の作製を試みた。得られた薄膜の導電率を測定し、類似組成をもつ超急冷ガラス⁸⁾の結果と比較するとともに、熱処理条件や薄膜の組成が導電率におよぼす影響を検討した。

2 実 験

2.1 薄膜作製法

図1に $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系非晶質薄膜の作製手順をフローチャートで示す。金属リチウムと化学量論量の8~26倍過剰の無水エタノールまたは無水メタノールを乾燥窒素置換した還流管付きフラスコ中で反応させ、 LiOC_2H_5 または LiOCH_3 を合成した。ここでLiとSiの原子比が $[\text{Li}]/([\text{Li}]+[\text{Si}])=0.57, 0.67, 0.75$ となるように計算した量の $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を加えて、十分かきまぜながら約1時間反応させ、3種の組成の溶液を調製した。これらの溶液組成は $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系とした場合、40 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 60 \text{SiO}_2$, 50 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 50 \text{SiO}_2$, 60 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 40 \text{SiO}_2$ 組成(モル%)にそれぞれ相当する。得られた溶液を、溶質(Liと $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)と溶媒(エタノールまたはメタノール)のモル比が一定になるように希釈した。乾燥窒素を満したドライボックス中で、この溶液に無アルカリガラ

- 大阪府立大学工学部応用化学科, 591 堺市百舌鳥梅町
- 1) a) 足立吟也, 柴山恭一, 南 努編, “先端分野における材料技術”, 化学同人(1984) p. 89.
b) 伊藤由喜男, 宮内克己, 工業材料, 31, 61(1983).
 - 2) T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids*, 73, 273(1985).
 - 3) Y. Ito, K. Miyauchi, T. Oi, *ibid.*, 57, 389(1983).
 - 4) K. Miyauchi, K. Matsumoto, K. Kanehori, T. Kudo, *Solid State Ionics*, 9/10, 1469(1983).
 - 5) A. Levasseur, M. Kbal, P. Hagenmuller, G. Couturier, Y. Danto, *ibid.*, 9/10, 1439(1983); M. Kbal, M. Makyta, A. Levasseur, P. Hagenmuller, *ibid.*, 15, 163(1985); T. Minami, H. Kaneko, *ibid.*, 17, 57(1985).

- 6) 山本雄二, 神谷寛一, 作花済夫, 窯協, 90, 328(1982); S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita, Y. Yamamoto, *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 223(1984); N. Tohge, A. Matsuda, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, C-13(1987).
- 7) 黄占杰, 横尾俊信, 神谷寛一, 作花済夫, 窯協, 91, 215(1983).
- 8) M. Tatsumisago, T. Minami, M. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, C-97(1981).

Fig. 1 Preparation procedure for the amorphous $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ films.

ス基板（コーニング #7059）を浸漬させ、一定速度（2.7 mm/s）で引き上げるディップコーティング法により薄膜を形成させた。乾燥は、このままドライボックス中に約 12 時間放置することにより行ない、その後、このゲル薄膜を適当な温度で加熱処理して非晶質薄膜を得た。

得られた薄膜の組成分析は原子吸光光度法により行なった。また、膜厚および中心線平均粗さ（ R_a ）は小坂研究所製 SE-30 C 型表面粗さ計で測定した。示差熱分析（以下 DTA と略記する）および熱重量分析（以下 TG と略記する）は、膜を基板からはく離させた試料について、理学電機製熱分析装置を用いて行なった。昇温速度は 10 K/min、測定温度域は室温から 1000 K までとした。赤外吸収スペクトルは、ステンレス鋼基板にディップコーティングした薄膜に対し、反射測定装置を備えた日立製作所製 260-50 型赤外分光光度計を用いて測定した。

導電率の測定は、薄膜の表面に金をくし形に真空蒸着したものに對し、乾燥窒素気流中、安藤電気製 TR-1 C 型 G-C ブリッジを用いて行なった。測定周波数は 110 Hz から 1 MHz までで、複素インピーダンスプロットにより導電率を算出した。

導電率を比較するための $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系超急冷ガラスは、 Li_2CO_3 と SiO_2 を出発原料とし、赤外線集光加熱炉と双ローラーを組み合わせた超急冷装置により作製した⁹⁾。

3 結果および考察

3.1 コーティング薄膜の作製

Li と $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ のアルコール溶液から得られたコーティング薄膜は、組成や溶媒によらず、すべて無色透明であった。膜厚は 1 回のディップコーティングで 0.1~0.8 μm のものが得られ、エタノールよりもメタノールを用いた場合の方が厚い膜の得られる傾向がみられた。エタノールを用いた場合の膜厚の組成依存性を図 2 に示す。○印はコーティング薄膜を乾燥した直後のもの、

Fig. 2 Composition dependence of the thickness of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ films before (○) and after (□) heat-treatments at 623 K

Fig. 3 Composition dependences of the center-line average of roughness R_a of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ films prepared from methanol (○) and ethanol (△) as a solvent

□印はこれを 623 K で加熱処理したものである。いずれの組成の場合も加熱処理により、0.1~0.45 μm 程度の膜厚の減少がみられる。これは、後に述べるが、乾燥直後の膜中に存在するアルコールやアルキル基などの有機物が加熱により分解し、膜が緻密化するためと考えられる。加熱処理後の薄膜をさらに 1100 K まで加熱し、これに対して組成分析を行なったところ、Li と Si の原子比は誤差範囲内で仕込み組成と一致することが確認できた。一方、図 2 からは、Li 含量の増加にともなって膜厚が減少する傾向がみられる。ディップコーティング用の溶液は、溶質（Li と $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）と溶媒（エタノールまたはメタノール）のモル比を一定にするという条件で調製しているため、Li 含量の増加にともなって $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の絶対量が減少しており、膜厚の減少はこのことと関係していると考えられる。すなわち、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 濃度の減少にともなって溶液粘度が減少し、このため膜厚が減少したと考えられる。

図 3 に、得られた薄膜の表面粗さを組成に対してプロットしたものを示す。ここで、表面粗さは中心線平均粗さ R_a ⁹⁾ で表わしている。またすべての結果は 623 K で熱処理した薄膜に対するものである。エタノールを用いた膜よりメタノールを用いた膜の方が R_a の値は小さく、とくに Li 含量の比較的小さい場合には、

9) 峠 登, 松田厚範, 南 努, 窯協, 95, 182(1987); JIS B 0601-1982.

基板ガラスよりも R_s の小さい非常に平滑な薄膜が得られることがわかる。このことは、Li のアルコキシドのアルコールに対する溶解度が、エタノールよりもメタノールの方が大きいことと関係があるように思われる。本実験においては、バルク状ゲルを製作するさいに通常加えられるアルコキシド加水分解用の水を加えていない。これは Li のアルコキシドの加水分解速度が Si (OC_2H_5)₄ とくらべてきわめて大きいことを考慮したため、今回の加水分解は膜をディップコートした直後からドライボックス中に存在するきわめてわずかの水分を使って徐々に進行しているものと考えられる。したがって、エタノールの場合、メタノールにくらべて Li のアルコキシドの溶解度が小さく、ディップコーティング直後に膜中にこの Li のアルコキシドが析出しやすいため、膜の表面粗さが大きくなったものと考えられる。

3.2 コーティング薄膜の熱分析

コーティング薄膜の熱分析例としてメタノールを用いて作製した $[\text{Li}]/([\text{Li}]+[\text{Si}])=0.57$ の組成のゲル薄膜の DTA および TG 曲線を図 4 に示す。DTA 曲線にみられる 350 K 付近の吸熱ピークは 20 wt% 近くの重量減少をとまっており、これは溶媒であるメタノールや加水分解で生成したエタノールの蒸発によるものと考えられる。また、670 K 付近にみられる重量減少をとまなう発熱ピークは、残存するアルキル基などの有機物の燃焼によるものと考えられる。このピークより低温側の 500~600 K 付近で重量減少の少ない安定な温度域が存在する。さらに、835 K にも比較的鋭利な発熱ピークが観測される。この組成に相当する $40 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 60 \text{ SiO}_2$ 超急冷ガラスにおいても 856 K に結晶化による発熱ピークが観測される¹⁰⁾ので、ゲル薄膜における 835 K の発熱ピークも結晶化によるものと考えられる。実際、X線回折の測定を行なうと、この温度以下では非晶質特有のハローパターンを与えるのに対し、835 K 以上では結晶化合物の回折線がみられた。析出結晶はこの組成の場合は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ と Li_2SiO_3 の混合相であった。

Fig. 4 Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG) curves for the $40 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 60 \text{ SiO}_2$ films ($[\text{Li}]/([\text{Li}]+[\text{Si}])=0.57$)

The arrows indicate the heat-treatment temperatures for the conductivity measurements

他の組成の薄膜もほぼ同様の熱分析結果を与えた。ただ、Li 含量の増加にともなう、結晶化温度が減少するのに対し有機物の燃焼温度はむしろ増大する傾向にあり、 $[\text{Li}]/([\text{Li}]+[\text{Si}])=0.75$ と Li 含量の非常に多い場合には有機物の燃焼と結晶化が同時に起こるといふ現象がみられた。

いずれにしても、結晶化温度よりも低い温度で加熱処理することにより非晶質薄膜が得られるので、それぞれの組成の膜について、いくつかの熱処理温度を選んで加熱処理を施した。 $[\text{Li}]/([\text{Li}]+[\text{Si}])=0.57$ の場合には、図 4 の図中 ↓ で示した温度で熱処理を行なった。

3.3 導電率と熱処理温度との関係

図 5 に、得られたコーティング薄膜の導電率の温度依存性を示す。ここでは、一例としてメタノールを用いて作製した $[\text{Li}]/([\text{Li}]+[\text{Si}])=0.57$ の組成の薄膜を種々の温度で加熱処理したものに対する結果を示した。また図中には、対応する組成の $40 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 60 \text{ SiO}_2$ 超急冷ガラスの結果も比較のために示した。いずれの薄膜においても、導電率 σ の対数値と絶対温度 T の逆数との間には直線関係が成立しており、Arrhenius 式 $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/RT)$ を満足することがわかる。ここで σ_0 は前指数項、 E は導電の活性化エネルギーである。さらに、導電率は熱処理温度によって 1 ケタ以内で変化すること、500 K において $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度と酸化化物薄膜としてはかなり大きな値を示すことがわかった。また、対応する組成の $40 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 60 \text{ SiO}_2$ 超急冷ガラスと薄膜の σ が近い値をとることから、薄膜における導電種は超急冷ガラスと同様 Li^+ イオンであると考えられる。

$[\text{Li}]/([\text{Li}]+[\text{Si}])=0.57$ の組成の薄膜の導電率と熱処理温度の関係を図 6 に示す。図中に示した数値は導電率の測定温度で、実線はメタノールを、破線はエタノールを用いて作製した薄膜に対する結果である。また、図中 ▲ は対応する組成の $40 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 60 \text{ SiO}_2$ 超急冷ガラスの導電率の値である。いずれの測定温度においても、メタノールを用いた場合の導電率が 1 ケタ程度高いことがわかる。この差には、さきに示した表面粗さのような膜質の違いが関係しているものと思われる。また、表面粗さは膜中のポロ

Fig. 5 Temperature dependences of the conductivity for the $40 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 60 \text{ SiO}_2$ films heated to various temperatures and the corresponding glass quenched rapidly

Fig. 6 Relationship between the conductivity (at 300, 400, 500 K) and the heat-treatment temperature of the 40 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 60 \text{SiO}_2$ films prepared from methanol (○) and ethanol (△) as a solvent respectively

The data of the rapidly quenched glass are also shown (▲)

Fig. 7 Relationship between the activation energy for the conduction (E) or the preexponential factor (σ_0) and the heat-treatment temperature of the 40 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 60 \text{SiO}_2$ films prepared from methanol as a solvent

The data of rapidly quenched glass are also shown (▲)

シティーの量とも関係しているの、エタノールを用いて作製した膜の密度が低く、見かけ上導電率が低くなったとも考えられる。しかし、溶媒が異なっても導電率の熱処理温度による変化の傾向は非常によく類似していることは注目値する。いずれも 600 K 付近の熱処理で導電率がかなり高くなるが、その後 670 K でいったん低下し、さらに熱処理温度を高くするとふたたび導電率が増加するという傾向がみられた。熱処理温度 723 K における導電率は図中▲で示した超急冷ガラスの値に近く、この程度の熱処理温度で対応する組成のガラス状態にかなり近づいていることがわかる。一方、600 K 付近の熱処理で、導電率がいったん高くなり、670 K 付近で減少したことについては、薄膜中に残存する有機物の量と関係が深いように思われる。図 4 を見ると、600 K 付近までは TG 曲線は平坦で、膜中に有機物がかなり残存するのに対し、670 K では DTA における発熱にともなう TG 曲線に急激な減少がみられ、有機物は大部分が燃焼していると考えられる。したがって、ある程度有機物の残存する状態で、導電に都合のよい構造がいったん形成されるものと考えられる。

図 7 に前指数項 σ_0 と導電の活性化エネルギー E の熱処理温度による変化を図 6 と同じ試料について示す。ここでは、メタノールから作製したものに対してのみ示してあり、▲は対応する組成の超急冷ガラスに対する値である。 σ_0 と E の熱処理温度に対する変化は類似しており、熱処理温度の増加にともなう減少する傾向がみられた。また、いずれも熱処理温度が高くなると超急冷ガラスの値に近づく傾向があり、薄膜は熱処理により 40 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 60 \text{SiO}_2$ ガラスに構造的に近づくものと推察される。図 6 では 600 K 付近で導電率がいったん高くなる現象がみられたが、これは図 7 において E がこの熱処理温度付近で低くなっていることと対応

Fig. 8 Composition dependences of the conductivities for the $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ films (○) and the rapidly quenched glasses (▲) at 500 K

している。しかし、 σ_0 と E の両者が熱処理温度によって大幅に変化していることは、導電機構そのものが変化していることを意味しており、有機物がかなり残存する薄膜と超急冷ガラスとでは導電機構が異なることを示唆している。

他の組成の薄膜の場合も、結晶化の起こらない温度域では、熱処理温度の増加にともなう、導電率は増加し、 σ_0 , E は減少する傾向がみられた。また、 $[\text{Li}]/([\text{Li}]+[\text{Si}])=0.67$ の場合にも

570K 付近で導電率がいったん増加する現象がみられた。

3.4 導電率の組成依存性

組成の異なる薄膜に対する 500 K における導電率 σ_{500} を図 8 に示す。▲は超急冷ガラスの導電率である。熱処理は $[\text{Li}]/([\text{Li}]+[\text{Si}])=0.57, 0.67, 0.75$ の組成の薄膜に対して、それぞれ 723, 673, 623 K で行なった。この熱処理温度は結晶化しない範囲内でもっとも高い温度を選んでいる。したがって、ここで示した薄膜のデータは、それぞれの組成で残存有機物の少ない、もっともガラス状態に近い薄膜に対するものと考えてよい。通常ガラスをはじめとする非晶質においては Li^+ イオン濃度の高いものほど導電率は高くなる傾向がみられる。ただし、結晶の場合には必ずしもこの傾向がみられるとはかぎらない。超急冷ガラスの導電率はこの傾向どおり Li^+ イオン濃度の増加とともに単調に増大している。これに対し、薄膜の導電率は $[\text{Li}]/([\text{Li}]+[\text{Si}])=0.67$ までは超急冷ガラスの場合とほぼ同じ値をとり、 Li^+ イオン濃度の増加とともに増大するのにに対し、 $[\text{Li}]/([\text{Li}]+[\text{Si}])=0.75$ では超急冷ガラスよりもかなり小さな値をとっている。このことは、一つには Li^+ イオン濃度が増加すると結晶化温度が低下するため、低い熱処理温度を余儀なくされ、その結果、膜中の残存物が多く、膜が十分緻密化していないことに由来していると思われる。また、他方図 3 で示した Li^+ イオン濃度の増加とともに膜質の低下や、これに関連したボロシティーの量の増加とも関係があるものと思われる。

Fig. 9 Infrared spectra of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ films ($[\text{Li}]/([\text{Li}]+[\text{Si}])=0.57, 0.67, 0.75$)

図 8 で示した三つの組成の薄膜の赤外吸収スペクトルを図 9 に示す。いずれの場合も 1000 cm^{-1} 付近に幅広い吸収帯がみられるが、これは $\text{Si}-\text{O}$ 伸縮振動に帰属でき、薄膜の骨格を構成している結合に由来するものである。 Li^+ イオン濃度が増加するにつれて 1420 および 860 cm^{-1} の吸収帯が急激に増大してくる。これは、 CO_3^{2-} イオンに基づくものと考えられ、 Li^+ イオン濃度の増加にともなって膜中の CO_3^{2-} イオン濃度が増大するものと考えられる。とくに、 Li^+ イオン濃度のもっとも多い $[\text{Li}]/([\text{Li}]+[\text{Si}])=0.75$ の組成の薄膜では、ゲル薄膜乾燥後の熱処理過程において、空気中の CO_2 を吸収することにより Li_2CO_3 が一部生成し、加えられた Li^+ イオンが有効に導電に寄与しなくなるため、導電率が低下したと考えることができる。また、図 3 で示した膜質の低下も、このような Li_2CO_3 の生成がひとつの原因となっていることが考えられる。

4 総 括

(1) Li と $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ のアルコール溶液を基板にディップコーティングすることによりゲル薄膜を作製し、この薄膜を適当な温度で熱処理することにより無色透明の $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系非晶質薄膜を得た。

(2) ディップコーティング溶液の溶媒はエタノールよりもメタノールの方が良好な膜質の非晶質薄膜が得られることがわかった。これは Li のアルコキシドの溶解度と関係していると考えられる。

(3) 得られた非晶質薄膜の導電率は熱処理温度に依存しており、熱処理温度が高いほど大きく、対応する組成の超急冷ガラスの値に近づいてゆくことがわかった。

(4) Li 濃度の比較的低い組成の薄膜においては、有機物が燃焼するよりも低い温度で熱処理することにより、導電率がいったん高くなる現象が観察された。ある程度有機物が残存する状態で、導電に都合のよい構造がいったん形成されるものと考えられる。

(5) ゼル・ゲル法によって得られた $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系非晶質薄膜では、膜中の Li 濃度を増やしても、必ずしも導電率は増加しなかった。これは Li 濃度が増すと、 Li_2CO_3 が一部生成し、加えられた Li^+ イオンが有効に導電に寄与しなくなったためと考えられる。

本研究において実験の遂行に御協力いただいた大阪府立大学工学部応用化学科、深江名緒子氏、境 浩司氏に深く感謝します。また本研究の一部は文部省科学研究費 (No. 62604597) の援助を受けました。記して謝意を表します。

**Special Articles on
Thin Films—Preparation, Structure and Properties**

**Preparation of Lithium Ion Conducting Amorphous
Films by the Sol-Gel Method**

Masahiro TATSUMISAGO* and Tsutomu MINAMI

*Department of Applied Chemistry, University of Osaka Prefecture ;
Sakai-shi 591 Japan*

Transparent amorphous films in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ were prepared from silicon tetraethoxide and lithium alkoxide by the sol-gel method. The surface roughness was dependent on the species of solvent used in the preparation and the composition of the films. The surface roughness was smaller for the films prepared using methanol as a solvent than for those using ethanol. The electrical conductivity for the films with relatively small amounts of lithium was found to increase with an increase in the heat-treatment temperatures below the crystallization temperature T_c although a small hump was observed. The observation of such a hump in conductivity suggests that the films containing some residual organics would have a favorable structure for the conduction of Li^+ ions. The conductivity value at 500 K of $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, which was as high as that of the corresponding rapidly quenched $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses, was obtained when the heat-treatment was carried out slightly below T_c . The activation energy for conduction and the preexponential factor were also found to approach those values of the rapidly quenched glasses with increasing the heat-treatment temperatures below T_c . The conductivity of the films with large amounts of lithium oxide was found to be much smaller than that of the corresponding rapidly quenched glass at any heat-treatment temperatures; this result is considered to be caused mainly by the formation of Li_2CO_3 in these films.