



エレクトロクロミック現象とその応用

山田 祥二

静岡大学電子工学研究所 〒432 浜松市城北 3-5-1

(1987年11月24日受理)

Electrochromic Phenomenon and Its Application

Shoji YAMADA

Research Institute of Electronics, Shizuoka University,
3-5-1, Johoku, Hamamatsu 432

1. はじめに

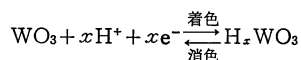
エレクトロクロミズム (Electrochromism, EC) は電氣的に物質の色が可逆的に変化する性質の総称である。この現象自体は古くから知られていたが、色変化に高温を必要とすることなどのために実用的な興味をもたれることはなかった。しかし近年になって酸化タングステンや酸化モリブデンの室温における EC 現象が Deb¹⁾ によって報告されて以来、表示デバイス等への応用を目的とした研究・開発が急速に進められるようになった。

非発光型の表示デバイスとしては液晶が広く用いられている。液晶表示デバイスは消費電力が少ないので、腕時計やポケットコンピュータのような携帯用の装置とくに適している。しかし液晶は偏光を用いているため見る方向によっては見にくい場合があり、表示色に制限があり、また大きなコントラスト比を得ることが困難である。これらの欠点をもたない非発光型表示デバイスとして、EC デバイスの出現が望まれている。

2. 酸化タングステン膜の着色機構

EC 材料の代表は酸化タングステン膜であって、通常は真空蒸着法で作られているが、スパッタ法^{2,3)}で作ることもできる。また化学的ないしは電気化学的作製法⁴⁾も開発されている。このような方法で作られた酸化タングステン膜は多くの場合アモルファスであって、その組成は WO_{3-x} であり、良好な EC 特性を示す膜では O の組成比は一般に 3 より小さい⁵⁾。しかし便宜的に WO_3 と表記されることが多い。

WO_3 膜を EC 膜として用いて図 1 に示すセルを構成したものとする。EC 膜は透明電極 (ITO または SnO_2) 上に付けられ、対極とともに電解質溶液中に浸される。電解質としてはもっとも簡単には H_2SO_4 水溶液でよい。EC 膜側の電極 (表示極) と対極との間に 1 V 程度の電圧を表示極側が負になるように印加する。すると EC 膜中に電解質側から H^+ イオンが、表示極側からは電子が同時注入されて、次の化学反応が右側へ進行する⁶⁾。



WO_3 膜は本来は無色透明であるが、この電気化学的還元反応で生じた H_xWO_3 (タングステンブロンズ) は青色をしている。これが着色反応である。電圧の極性を逆にすれば反応は逆方向に進み、 H_xWO_3 は酸化されてもとの無色透明状態にもどる。これが消色反応である。この種の着消色反応は H^+ イオンのかわりに Li^+ や Na^+ などを用いても起こり、着色はどれも青色である。このことから、着色に直接関係しているものは注入された電子であると推論される。注入陽イオンは WO_3 膜内の電荷を中性に保って多量の電子を膜内に取り込みうるようにする役割を果たしている。

WO_3 膜の光の吸収スペクトルの例を図 2 に示す。消色状態では可視域には吸収帯は認められず、高エネルギー (紫外域) に吸収帯がある。これはバンド間遷移に相当する。着色操作を行なうと近赤外に極大をもつ吸収帯が現われ、注入電荷量に伴ってこの吸収帯は増大する。この吸収帯は幅が広くて可視域にまで大きく裾をひいて

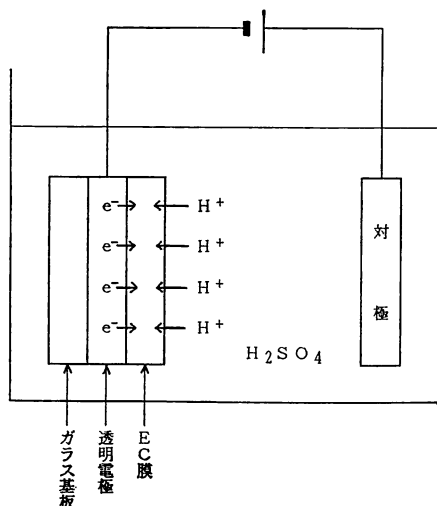


図 1 EC セルの原理図

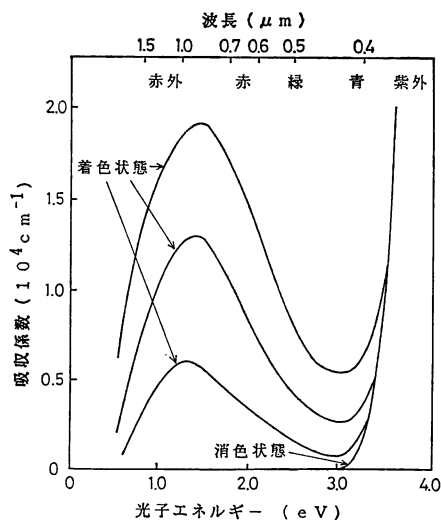
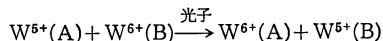


図 2 WO₃ 膜の吸収スペクトル

いるので、着色膜では長波長の光が吸収され、吸収されない可視域の短波長の光だけが目に入るようになって青く見える。

WO₃ はイオン性の結合をしていて、W⁶⁺O₃²⁻ の状態にある。着色操作で WO₃ 膜中に注入された電子は W⁶⁺ イオンを還元して W⁵⁺ にする。これに光が入射すると、この電子は光のエネルギーを受け取って隣の W⁶⁺ イオンの位置に移動する。この結果としても(A位置)の W⁵⁺ イオンは W⁶⁺ イオンとなり、隣り(B位置)の W⁶⁺ イオンは W⁵⁺ となって、原子価を交換したことに相当する。すなわち、次の原子価交換反応が光の吸収に対応する。



この反応はイオン性固体内の比較的局在性の高い電子状態の変化であるから、スモール・ポーロン吸収としてハロゲン化アルカリ等によく知られた配位座標モデルで表現することができる⁷⁾。なお、自由電子によるプラズマ吸収であるとする考え方もないわけではない。

3. EC セルの構造

EC セルの基本的な構成の一例を図 3 に示す。EC セルには透過型と反射型とがあり、図には反射型セルが示されている。EC 膜を透過した光を反射させるには、電解質に白色粉末を混ぜるか白色反射板を設けるかする必要がある。また、対極自体を反射板として用いることもできる。透過型セルの場合は対極にも透過電極を用いる。

透過型セルでは光は EC 膜を一回通過するだけであるが、反射型セルでは光は往復するので EC 膜を二回通過する。したがって反射型のほうがコントラストを大きくすることができる。

3.1 電解質

電解質としては H₂SO₄ などの水溶液を用いることができる。しかしアモルファスの WO₃ はゆっくりとではあるが腐蝕される⁸⁾。また透明電極も長時間後には侵される。

この問題を解決するために考えられたものが非プロトン系電解質溶液であって、LiClO₄ の有機溶液が多く用いられている^{9,10)}。有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、γ-ブチラクトン、アセトニトリルなどが使用されている。これらの非プロトン電解質を用いることによって電解質による溶解の問題は事実上解決された。LiClO₄ を用いた場合の注入陽イオンは Li⁺ である。なお、非プロトン系電解質であっても少量の水分の存在が EC 特性の改善に必要であるという報告もある。また含

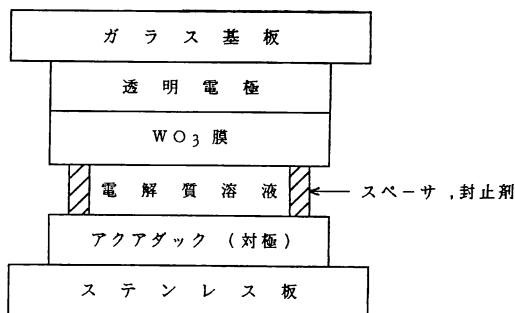


図 3 EC セルの構造(1)基本構成

有水分量が少なければ、寿命に大きく影響することはないようである。

実用的観点からは固体電解質薄膜を用いるのが望ましい。電解質膜としてはイオン伝導性が大きく電子伝導性のないことが要求され、超イオン伝導体を用いるのが理想である。RbAg₄I₃¹¹⁾やM-β-alumina¹²⁾を用いたECセルについての報告があるが、特性はあまり良好とはいえないようである。現在多く用いられているものはSiO₂, MgF₂, Cr₂O₃, ZrO₂, Ta₂O₅, LiF^{13,14)}などの誘電体薄膜である。これらの膜は一般に多孔性であって水分を含んでいる。またLi電解質溶液を含ませることもできる。つまり誘電体膜はそれ自体は電解質ではないが、電解質を保持するスポンジのような役割をしている。またLiI, HUO₂PO₄, p-TsOH^{15,16)}などの電解質薄膜の利用も検討されている。

3.2 対 極

対極として通常の金属電極を用いることもできる。しかし着色時に対極と電解質の界面でも電気化学的反応が起こるためにH₂やO₂ガスの発生の可能性が大きく、実用デバイスとしては適当でない。対極材料としては酸化還元反応によって原子価の変わる物質を用いたほうがよい。この種の対極として、たとえば鉄化合物とグラファイトの混合膜¹⁷⁾が開発されている。

より単純には、対極材料にもWO₃を用いることができる。この種の構造のものを対称セルと呼び、図4に示す¹²⁾。図でM-β-aluminaは電解質層としての役割を果たすとともに光の反射板にもなっている。対極側のWO₃膜にはLiやNaが含まれていて、陽イオンの供給源となっている。なお対称セルであっても、表示極と対極とを位置的に横にずらして配置すれば透過型セルとして用いることができる。また結晶性のWO₃の場合も同様にEC吸収帯を作るがその吸収帯は長波長の赤外域にあるため、対極に結晶性WO₃膜を用いて透過型セルを構成することも可能である。対極は有効表面積を

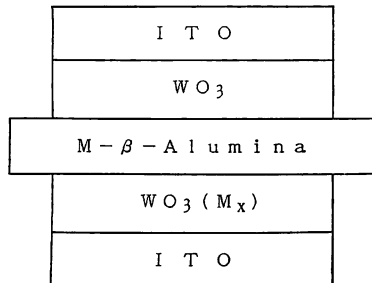


図4 ECセルの構造(2)対称セル

大きくして、対極側の電気化学的反応が着色の応答時間を長くすることのないよう気をつけることが必要である。

4. 各種 EC 材料と相補型セル

WO₃膜はそれが負電極側にあるとき、すなわち還元されたときに着色する。この種のをカソーディックEC材料と呼ぶ。これを表1に示す¹⁸⁻²³⁾。MoO₃はWO₃と性質が似ているが、不可逆的な着色を生じやすい。Au-WO₃はピンク色になる点で興味もたれるが、無色にしにくい。MoO₃/WO₃の混合膜は吸収帯の幅が広く、吸収帯の極大が可視域にある。このため可視域の光に対する吸収効率が高い。これは混合膜ではMo⁵⁺からW⁶⁺への電子遷移があって、この遷移エネルギーがMoO₃やWO₃の単独膜の場合よりも大きいためである。同様の傾向がWO₃とNb₂O₅の混合膜でも見られる。

反対に酸化状態で、換言すれば正電極側にあるときに着色するEC材料もあって、アノード材料と呼ばれている(表2)。その代表は酸化イリジウム膜である。酸化イリジウム膜は通常水合物になっていて、Ir(OH)_nのように表記される。しかし、たとえばIr(OH)₃とIrOOH·H₂Oの区別は今のところはっきりしているわけではない。Ir(OH)_n膜は初めはH₂SO₄水溶液中で陽極酸化法で作られた^{24,25)}。このような膜をAIROF(anodic iridium oxide film)と呼ぶ。AIROFを用いて、1V程度の動作電圧で無色と暗青色の間の可逆的な色変化が観測された。この膜は多孔性であって、

表1 カソーディックEC材料

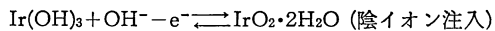
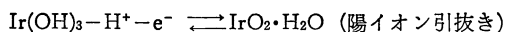
物質	色変化
WO ₃	無色 ↔ 青色
MoO ₃	無色 ↔ 濃青色
Mo _x W _{1-x} O ₃	無色 ↔ 暗青色
TiO ₂	無色 ↔ 黒色
V ₂ O ₅	黄色 ↔ 緑色
Nb ₂ O ₅	無色 ↔ 暗青色
Au-WO ₃	青色 ↔ 桃色

表2 アノード材料

物質	色変化
Ir(OH) _n	無色 ↔ 暗青色
Ni(OH) _n	無色 ↔ 暗褐色
Rh(OH) _n	淡黄色 ↔ 暗緑色
Cr ₂ O ₃	赤紫色 ↔ 黒灰色

応答時間は短く 40 ms 程度であった。しかし電解質溶液への溶解があるため、動作寿命は 10^5 の着消色回数の程度であった。なお、85°C で 15 分間の熱処理を行なうことで応答速度と動作寿命の若干の改善がみられた。

着消色の反応機構として次の二つが考えられる。



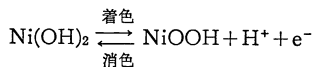
(消色状態)

(着色状態)

今のところどちらの反応モデルが正しいかは必ずしも明確ではないが、 OH^- イオン注入のモデルのほうが有力のように思われる²¹⁾。いずれにせよ Ir^{3+} が消色状態で、 Ir^{4+} が着色状態とする点では同じである。

AIROF に続いてスパッタ法でも酸化イリジウム膜が作られるようになった(SIROF)²⁶⁾。また熱酸化による方法も検討されている (TOIROF)²⁷⁾。これらの AIROF, SIROF, TOIROF が同じ構造をしているかどうかははっきりしないが、着色膜には青色のものや黒色のものがあり、着色状態が同じとは限らない可能性もある。

最近水和酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ がアノード EC 材料として研究が進められている^{28,29)}。着消色反応は



と考えられ、1 V 程度の動作電圧で黒褐色に着色する。

WO_3 のようなカソード材料と $\text{Ir}(\text{OH})_n$ のようなアノード材料の両者の膜を組み合わせ、図 5 に示す構造の EC セルを構成することができる。これを積層型または相補型セルという。 WO_3 膜を負に $\text{Ir}(\text{OH})_n$ 膜を正にバイアスすれば両者は同時に着色し、電圧の極性を逆にすれば同時に消色する。したがって着色効率は加算されて大きくなり、コントラスト比も大きくなる。

この場合の着消色反応は次のようになっていると考え

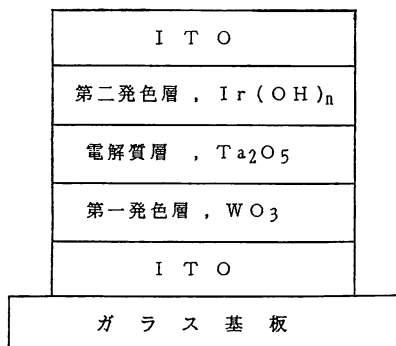
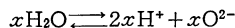
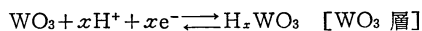
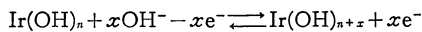


図 5 EC セルの構造(3)相補型セル

られる。



[Ta_2O_5 層]



[$\text{Ir}(\text{OH})_n$ 層]

(消色状態)

(着色状態)

この反応が両 EC 層で起こるので、前に述べた対極での電気化学的反応に関する問題が軽減される点も相補型セルの特長の一つである。

5. デバイス特性

5.1 消費電力

EC セルでは着色状態または消色状態を保持するにはリーク電流を除いては何ら電力を消費しない。換言すれば、EC デバイスはメモリ機能をもっている。電力は着色時と消色時のみに消費される。

EC 膜の光学密度を OD と書くことにすると、 WO_3 膜では波長にもよるが OD を 1 だけ変えるのに要する注入電荷量は 20 mC/cm^2 の程度である。表示対象を目で認識するのに必要な OD 変化を 0.4 とすれば、1 回の着色または消色に要する注入電荷は 8 mC/cm^2 の程度になる。動作電圧は 1 V 程度であるから、着消色に要する電気エネルギーも 8 mJ/cm^2 となる。そこで 1 秒 1 回の着消色は 8 mW/cm^2 の電力消費に相当し、液晶に比して 1~2 桁大きい。したがって秒表示の腕時計を EC セルを用いて作ったとすれば、数カ月で電池の電力を消費してしまうことになる。もし分表示の時計で考えれば、十分に実用に耐える期間電池がもつことになる。この意味からすると、腕時計で液晶表示と競争することは困難であろう。むしろ EC セルは着消色回数のあまり多くない用途に向いているといえよう。

5.2 応答時間

WO_3 膜では着消色の応答時間は現在のところ 0.1 秒程度またはそれよりも長い。 $\text{Ir}(\text{OH})_n$ 膜の場合には 0.1 秒以下にすることができる。EC セルはイオンの注入・注出により動作するので、電子の移動により動作する発光型の表示デバイスに比して応答時間は長くなる。

WO_3 の着色時間は WO_3 と電解質との界面を通じての陽イオン注入または WO_3 膜内の陽イオンの拡散の速さで決まり、消色時間は WO_3 膜内の陽イオンによる空間電荷制限電流で決まるといわれている³⁾。応答時間の短縮を目的として、EC 膜の斜め蒸着などの方法で電解質との実効的な接触面積を大きくすることも試みられて

いる³⁰⁾。

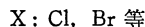
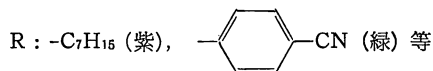
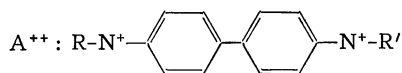
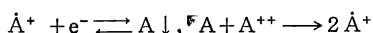
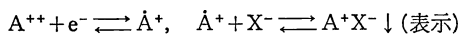
5.3 表示の明瞭さ

表示の明瞭さを表わす要素の一つは明暗のコントラストである。WO₃膜では10~15程度のコントラスト比が得られ、これは液晶と同程度である。現在では相補型セルが開発されつつあって、コントラストは大幅に改善されようとしている。

第二は表示の色のにじみである。ECセルではイオン拡散があるために、非常に細かい模様を表示するにはいくぶん困難がつきまとう。しかし適切な微細加工を施すことによって改善することは可能であろう。ECデバイスの一つの特長は大型画面を比較的容易に構成できる点にあって、大型のドットマトリクス表示は可能であるから、この意味では色にじみは問題とはならない。

表示色については青、暗青色、黒褐色などの比較的明瞭な色が得られ、またこれらを組み合わせると黒色にすることもできる。この点からは鮮明な表示が得られるといえる。

次段階としては多色化が重要な問題である。それには有機物を含めたより多様なEC材料の開発が必要である³¹⁾。現在フタロシアニンおよびその誘導体、スチリル類似化合物、プルシャンブルーなどについて研究が進められている。なおEC材料としては以前から研究されているピオロゲン誘導体³²⁾がある。これらは同じような電気化学的反応に基づくものであり、その反応式は次式で表わされる。



この還元反応によって生成したラジカルカチオンが可逆的に電極上に析出して表示をする。この溶解・析出の過程を含む点でこれまで述べてきた無機材料のECデバイスとは動作機構に違いがある。

5.4 デバイス寿命

ECデバイスの寿命は棚ざらし寿命と動作寿命とに区別して考える必要がある。棚ざらし寿命は動作をさせないで保存している場合の寿命である。WO₃と電解質水溶液とを用いた初期のデバイスでは、WO₃蒸着膜が電解質溶液で腐蝕されるために長期間にわたる保存が困難

であった。このためECデバイスの実用化は困難と考えられた時期があった。しかしこの問題は非プロトン系電解質や固体電解質の使用によって事実上解決されたと考えてよい。

EC現象は電気化学的反応によって起こるものであるから、きわめて多数回の着消色操作の間に物質の状態が変化して電流が流れにくくなったり副反応が起こりやすくなったりする危険性がある。これが動作寿命であって、たとえば同じ着消色電圧パルスを繰り返し加えたときのODの変化量の低下を測定して決定することができる。現在WO₃膜とIr(OH)₃膜(SIROF)の動作寿命としては10⁷サイクル程度まで保証されている。

いま1秒1回の着消色をするとすれば1年で3×10⁷サイクルとなり、ECデバイスの寿命は1年を越えないことになる。しかし1分1回の着消色であれば動作寿命は10年を越えることになる。この点からも、ECデバイスはあまり着消色頻度の高くない用途に向いているといえよう。

6. おわりに

以上述べてきたようにECデバイスの応答速度は必ずしも速くない。また消費電力の点からもデバイス寿命の点から見ても、あまりに多数回の着消色を要求されるような用途には向いていない。一方で表示が鮮明であること、大面積化が容易であること、メモリ性をもつことなどがECデバイスの長所である。

最初の実用化は表示デバイスとしてよりもむしろ調光ガラスとしてであろう。光の透過率や反射率の自動変調が可能な自動車のドアミラーやルームミラーあるいはフロントガラスなどが実用化の第一段階となる。第二段階としては建物の窓ガラスへの利用が考えられる。これは単なるブラインドとしてだけでなく、省エネルギーの観点からも重要と考えられる。

表示デバイスとしては、腕時計やテレビの分野は少なくとも当面は無理と考えるべきであろう。それよりも各種の表示板、看板、黒板などやインジケータが考えられる。この分野では電力会社での漏電表示器としての開発が進められている。また、金融界での店頭表示への実用化が始まりつつある。将来は大形画面のドットマトリクス表示を用いたより広汎な用途が開けていくものと期待されている。また水素ガスの検知や水素イオン濃度の測定への応用も考えられてよいであろう。

文 献

- 1) S. K. Deb: "Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide," *Philos. Mag.*, **27** (1973) 801-822.
- 2) H. Kaneko, K. Miyake and Y. Teramoto: "Electrochromism of rf reactively sputtered tungsten-oxide films," *J. Appl. Phys.*, **53** (1982) 4416-4421.
- 3) H. Akram, H. Tatsuoka, M. Kitao and S. Yamada: "Preparation and aging of sputtered tungstic oxide films," *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) 2039-2043.
- 4) B. Reichman and A. J. Bard: "The electrochromic process of WO_3 electrodes prepared by vacuum evaporation and anodic oxidation of W," *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 583-591.
- 5) P. Gerard, A. Deneuville and R. Courths: "Characterization of a- WO_3 thin films," *Thin Solid Films*, **71** (1980) 221-236.
- 6) B. W. Faughnan, R. S. Crandall and P. M. Heyman: "Electrochromism in WO_3 amorphous films," *RCA Rev.*, **36** (1975) 177-197.
- 7) O. F. Schirmer, V. Wittwer, G. Baur and G. Brandt: "Dependence of WO_3 electrochromic absorption on crystallinity," *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977) 749-753.
- 8) J. P. Randin: "Chemical and electrochemical stability of WO_3 electrochromic films in liquid electrolytes," *J. Electron. Mater.*, **7** (1978) 47-63.
- 9) H. Morita: "Electrochromic memory degradation in WO_3 -LiClO₄/PC cells," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982) 655-658.
- 10) N. Yoshiike, Y. Mizuno and S. Kondo: "Behavior of the evaporated WO_3 film in Li-salt PC electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 2634-2641.
- 11) M. Green, W. C. Smith and J. A. Weimer: "A thin film electrochromic display based on the tungsten-bronzes," *Thin Solid Films*, **38** (1976) 89-100.
- 12) M. Green and K. S. Kang: "Solid state electrochromic cells: the M- β -alumina/ WO_3 system," *Thin Solid Films*, **40** (1977) L19-L21.
- 13) M. Shizukuishi, I. Shimizu and E. Inoue: "Solid-state electrochromic device consisting of amorphous WO_3 and various thin oxide layers," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19** (1980) 2121-2126.
- 14) T. Yoshimura, M. Watanabe, Y. Koike, K. Kiyota and M. Tanaka: "Effect of surface state of WO_3 on the operating characteristics of thin film electrochromic devices," *Thin Solid Films*, **101** (1983) 141-151.
- 15) A. T. Howe, S. H. Sheffield, P. E. Childs and M. G. Shilton: "Fabrication of films of hydrogen uranyl phosphate tetrahydrate and their use as solid electrolytes in electrochromic displays," *Thin Solid Films*, **67** (1980) 365-370.
- 16) M. Shizukuishi, E. Kaga, I. Shimizu, H. Kokado and E. Inoue: "Electrochromic display device based on amorphous WO_3 and solid proton conductor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20** (1981) 581-586.
- 17) K. Yamanaka: "New counter electrides made of iron compound-graphite mixtures for WO_3 /liquid electrolyte electrochromic devices," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982) 926-929.
- 18) E. K. Sichel, J. I. Gittleman and J. Zelez: "Electrochromism in the composite material Au- WO_3 ," *Appl. Phys. Lett.*, **31** (1977) 109-111.
- 19) A. I. Gavriluk and F. A. Chudnovskii: "Electrochromism in V_2O_5 films," *Sov. Tech. Phys. Lett.*, **3** (1977) 69-70.
- 20) B. W. Faughnan and R. S. Crandall: "Optical properties of mixed WO_3 /MoO₃ electrochromic films," *Appl. Phys. Lett.*, **31** (1977) 834-836.
- 21) W. C. Dautremont-Smith: "Transition metal oxide electrochromic materials and displays, a review," *Displays*, **3** (1982) 3-22 and 67-80.
- 22) S. Yamada, Y. Hiruta, N. Suzuki, K. Urabe, M. Kitao and K. Toyoda: "Electrochromic absorption spectra of Mo- $W_{1-x}O_3$ films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24** (1985) Suppl. 24-3, 142-144.
- 23) N. Machida, I. Sakono, M. Tatsumisago and T. Minami: "Electrochromism of glasses and sputtered amorphous films in the system Li₂O- WO_3 -Nb₂O₅," *Chem. Lett.* (1985) 1501-1502.
- 24) S. Gottesfeld, J. D. E. McIntyre, G. Beni and J. L. Say: "Electrochromism in anodic iridium oxide films," *Appl. Phys. Lett.*, **33** (1978) 208-210.
- 25) S. Gottesfeld and J. D. E. McIntyre: "Electrochromism in anodic iridium oxide films, II. pH effects on corrosion stability and the mechanism of coloration and bleaching," *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 742-750.
- 26) S. Hackwood, W. C. Dautremont-Smith, G. Beni, L. M. Schiavone and J. L. Shay: "Volume changes induced by the electrochromic process in sputtered iridium oxide films," *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 1212-1214.
- 27) Y. Sato, K. Ono, T. Kobayashi, H. Wakabayashi and H. Yamanaka: "Electrochromism in iridium oxide films prepared by thermal oxidation of iridium-carbon composite films," *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 570-575.
- 28) J. S. E. M. Svenson and C. G. Granqvist: "Electrochromic hydrated nickel oxide coatings for energy efficient windows: optical properties and coloration mechanism," *Appl. Phys. Lett.*, **49** (1986) 1566-1568.
- 29) S. Yamada, T. Yoshioka, M. Miyashita, K. Urabe and M. Kitao: "Electrochromic properties of sputtered nickel oxide films," to be published in *J. Appl. Phys.*, Feb (1988).
- 30) S. A. Agnihotry, K. K. Saini, T. K. Saxena and S. Chandra: "Electrical properties and morphology of obliquely deposited electrochromic WO_3 films," *Thin Solid Films*, **141** (1986) 183-192.
- 31) H. Yamamoto, M. Noguchi and M. Tanaka: "Electrochromism of Er-phthalocyanine complex films in all solid display cells," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) L 221-L 223.
- 32) 松本正一: 電子ディスプレイデバイス (オーム社, 東京, 1984) pp. 94-97.