

カルコゲナイドガラスの合成

古河機械金属株式会社 顧問

石黒三郎

Synthetic Study of Chalcogenide Glasses

Saburo Ishiguro

Adviser: Furukawa Co., Ltd.

Abstract

As Chalcogenide glasses are compounds of S, Se, Te., vacuum sealed quartz bottles or inert gas sealed vessels are used in their synthesis. This paper was reported several methods of synthesis and thin films making. Finally the toxicity of chalcogenide glass was expressed.

1. まえがき

周期律表のVI b族元素のうち、酸素を除くS, Se, Teを銅と化合物を作るという意味からカルコゲンと総称されているが、カルコゲン元素はGe, As, Sbなどと結合するとガラス化し易く、カルコゲナイドガラスとよばれている。カルコゲン元素は通常2配位であり、そのためGeやSiの様な4配位の元素の様に3次元的に強固な結合を作りやすく、GeやAsと結合して1次元や2次元の網目構造をとる場合が多い。従って過冷却の状態に於いて安定したガラスになり易いものと思われる。元素単独でガラス化するのはセレンのみであるが、As-S系、As-Se系、Ge-As-Se系等は広範囲に安定なガラス化範囲を作る。

カルコゲナイドガラスの歴史は比較的長く、自然界に存在する鶏冠石(As_2S_2)や雄黄(As_2S_3)が火山活動の中で昇華して赤ガラスとして得られ、粉碎して黄色顔料として使用されたという記録もある。

ガラスとして最初に実用化されたのは赤外透

過性である。これはアメリカのFrerichsによって開発¹⁾され、Flaschen²⁾, Kolomiets³⁾, Glaze⁴⁾などによって研究され、一時はミサイルの赤外線感知システムのヘッドに使われたと言われる。その後光導電性を利用して撮像管(サチコン)^{5) 6)}や赤外ファイバー⁷⁾、複写機感光体⁸⁾などに使用されている。カルコゲナイドガラスが最も注目されたのはオプシンスキーが発表したスイッチ素子及びメモリー現象⁹⁾であるが、内外の研究機関に於て追試を含めた多くの研究が行われたにも拘らず、工業化は困難であった。これは成分が全く同一のカルコゲナイドガラスであっても、合成条件や冷却の履歴により分子の結合状態が変り特性に差が出てくる場合があり、工業化を妨げたものと思われる。

2. カルコゲナイドガラスのガラス化範囲

カルコゲナイドガラスはGe, As, SbなどとS, Se, Teの化合物がガラス化した物質が主成分であるが、この他にも図1¹⁰⁾に示す様な元素の組合せにより合成される。結晶半導体と異なりカルコゲナイドガラスはストイキオメトリーも

曖昧で、As-S系、As-Se系ならばS, Seリッチの状態に広範囲にガラス化し、特性上の差も余りないガラスが生成する。三元系におけるガラス化領域の例を図2に示す。

融液急冷法によるガラス生成は過冷却状態に於て結晶の生成する速度より冷却速度の早い場合にガラスが生成する。真空蒸着による場合は蒸気又はプラズマ状態から蒸着するので、通常ガラス化しにくい物質もガラス薄膜とすることができる。

3. カルコゲナイドガラスの合成と精製

カルコゲナイドガラスの合成は酸化物ガラスと異なり、蒸気圧が高いので封管又は不活性ガス雰囲気中で行われる。しかし合成の手法としては熔融合成法、スパッタ法、CVD法、稀ではあるがゾルーゲル法など酸化物ガラスに利用される大部分の方法が適用出来る。

3-1 熔融合成急冷法

構成成分は石英管又はパイレックス管に真空封入し、加熱攪拌して熔融合成する。合成温度は融点以上であれば良いが、粘度の高い場合は温度を上げる必要がある。ここで注意しなければならないのは蒸気圧が急に上る場合である。カルコゲナイドガラスは一般に合成後の蒸気圧は低い、各成分元素の蒸気圧が高い場合反応熱により封管中の温度が急に上ると爆発する危険がある。この場合温度を徐々に上げて反応させるか、3-2に述べる二温度法で蒸気圧をコントロールしながら合成する。

又構成元素の蒸気圧が比較的低く、融点も低い場合には不活性雰囲気中で攪拌して合成することも出来る。例えば Se-Te系の場合Seの融点 217℃沸点 680℃、Teの融点 450℃沸点1390℃、なので、不活性ガス雰囲気中で 500~ 600℃に加熱攪拌して合成する。この時セレン酸化

族 周期	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0		
1	H															He		
2	▲Li	Be									▲B	C	N	▲O	F	Ne		
3	▲Na	Mg									Al	●Si	●P	●S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	×Mn	×Fe	×Co	×Ni	×Cu	×Zn	×Ga	●Ge	●As	●Se	●Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	●Ag	▲Cd	▲In	×Sn	●Sb	●Te	●I	Xe
6	Cs	Ba	ラジウム系	Hf	Ta	×W	Re	Os	Ir	Pt	×Au	▲Hg	●Tl	●Pb	▲Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	アクチノイド系															

● ガラス中に多量に含まれるもの、▲ 少量含まれるもの、× 微量含まれるもの

図1 Composite Elements of Chalcogenide Glasses¹⁰⁾

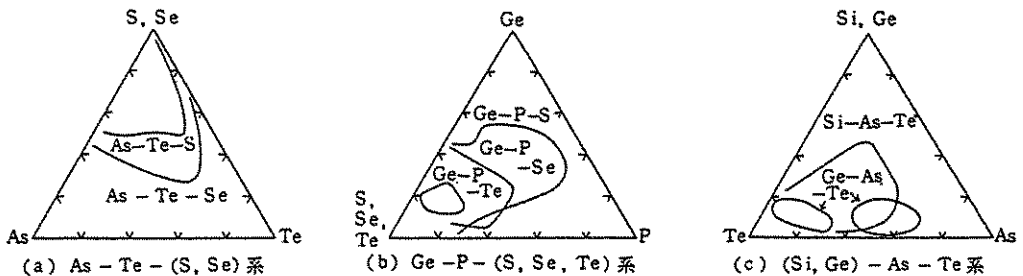


図2 Boundary of Glass Formation in Ternary Phase Diagram^{11) 12) 13)}

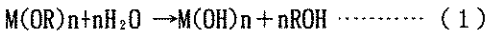
物は蒸気圧が高い(SeO_2 沸点 317°C) ので不活性ガスをセレン溶液中に吹き込めば蒸発除去出来るが、テルル酸化物は(TeO_2 昇華点 450°C) 除去しにくい。

3-2 二温度法

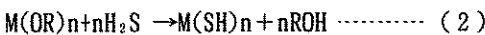
成分元素の一方が融点が高く、片方は蒸気圧が高い場合、同時に加熱すると急激に反応して爆発の危険がある。この場合GaAs合成と同じ方法で蒸気圧制御を行い乍ら合成する方法が安全である。例えばGe-S系ガラスの合成の場合Geの融点が 958.5°C であり Sの沸点が 444.6°C である。これを封管で同時に加熱した場合 Sの蒸気圧は 700°C で約14気圧、 800°C で27気圧、Geの融点 958°C で約60気圧に達する。これを安全に反応させる為Ge側を 960°C S側を 500°C 付近 (2~3気圧) に保つと安全に反応を進めることが出来る。

3-3 ゾルーゲル法

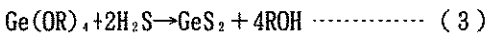
一般にゾルーゲル法は(1)式に示す如く酸化物ガラスの生成に用いられる。



この H_2O の代わりに H_2S を用いると(2)式の如く硫化物が生成する。⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾



実際にMelling⁽¹⁶⁾はこの方法で GeS_2 ガラスを作製した。



室温では GeS_2 ゲルが得られ、反応温度を高くすると結晶化した。ガラス化については一度溶解して急冷する処理が必要である。この反応は通常生成しにくい ZrS_2 、 SrS 、 MgS 、 SiS_2 ⁽¹⁶⁾等に適用する事も可能と思われる。特に高純度の硫化物、セレン化物の合成や薄膜、ファイバーの生成に可能性を秘めている。

3-4 精製法

結晶半導体の場合不純物原子は母体結晶のネットワークに組み込まれ⁽¹⁷⁾ 価電子に影響を与

えるので極めて高純度が要求される。しかしカルコゲナイド半導体では不純物原子はこの様な構造的束縛が小さく、大部分が電気的不活性の形で存在すると思われるので不純物の影響は少くなる。カルコゲナイド半導体は通常P型であるが、不純物を加えてもこの電気的不活性の為中々N型を得ることが難しかった。その後Biを加えてN型を作り、P-N接合により光起電力効果を観測した研究⁽¹⁸⁾があるが、全般的にストイキオメトリーや不純物に鈍感である。この様に不純物の影響が大きい結晶半導体の原料は普通6~7N以上が必要であるが、不純物の影響の少ないカルコゲナイド半導体は、通常4~5N程度の原料が使用されている。カルコゲナイドガラスで最も問題になる不純物は酸素である。酸素を除去するのは図3に示す様に原料別に水素処理により酸素を除去した後、Se及びAsを加熱して中央のGeの石英槽に移し、ガラスを合成する。この方法では水素還元されなくとも原料酸化物の蒸気圧が高いので、酸化物が除去される。

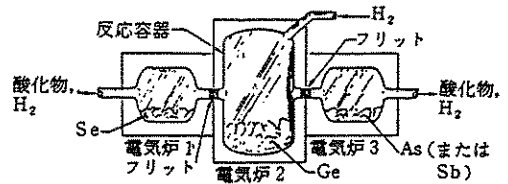


図3 Refining of Raw Elements⁽¹⁹⁾

4. 薄膜とファイバー製造法

カルコゲナイドガラスは蒸気圧が高い物質が多いので薄膜として使用される場合が多いまた赤外透過性を利用して赤外線ファイバーとして利用されている。

4-1 真空蒸着法

普通の真空蒸着装置で充分良い薄膜を得ることが出来る。加熱は抵抗加熱で充分である。但しこの方法では蒸留効果が出て膜の始めは低沸点留分が蒸着し、膜の終りは高沸点留分が蒸着

する。例えば Se-Te系では最初にSeリッチ成分が蒸着し次第にTeが増える膜が出来る。また As_2S_3 の真空蒸着では $As_4S_4 + S_2$ の形で蒸着する。²⁰⁾ その膜の赤外線透過率を測定すると As_4S_4 に基因する吸収 340 と 375cm^{-1} が存在する。この膜を 200°C 1時間熱処理すると As_4S_4 と S_2 が反応して As_2S_3 膜の 310cm^{-1} 吸収が出てくる。

4-2 フラッシュ蒸着法

この方法は高真空中でルツボを前もって加熱しておき、これに原料細粒を少量づつ添加して瞬時に蒸発させる。²²⁾ 従って多成分系でも組成のずれの少ない安定した膜が得られる。フラッシュ蒸着法により As - Te 系²³⁾、 Ge - Se 系²⁴⁾ などの膜が作製された。

但しこの方法は原料粉末が突沸した形で吹き上げられるので膜の特性が悪くなる。これを解決するためU字管の一方を入口、片方を出口として均質な As_2Se_3 - Sb_2Se_3 系²⁵⁾ を作製した例が報告されている。

4-3 スパッタ蒸着法

スパッタ法はアルゴンなどの不活性ガスをターゲットに高速で衝突させて、ターゲットの成分を飛び出させ、それを基板に蒸着させる方法で多成分系に適した方法である。不活性ガスをイオン化し、加速するのにグロー放電が利用されるが、放電の種類により直流スパッタ法と高周波スパッタ法に分けられる。スパッタ蒸着法を生かして As - Se 系²⁶⁾、 Ge - Se - Te 系、 $(As_2Te_3)_{1-x}M_x$ ($M=Mn, Ni, Cu, Ge, Pt, Pb$) 系²⁸⁾ などの薄膜が作製された。

4-4 多源蒸着法

多源蒸着法は構成原料を別々の蒸発源に入れ、その温度を別々に制御することにより任意の組成の薄膜を作製する方法である。図4に二源蒸着装置の一例²⁹⁾ 示す。組成制御には夫々の蒸発源の上に設置された水晶膜厚計を用いて制御

する。この方法により Sb - Se 系³⁰⁾、 Sb - Te 系³¹⁾ の膜が生成された。この方法は膜厚方向の組成変化を制御出来ることが特徴であって、撮像管サチコンの多層膜製造³²⁾ にも生かされている。

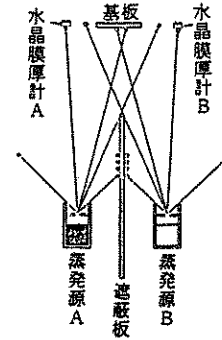


図4 Two Evaporator in Vacuum System

4-5 CVD法

原料気体を基板上で化学分解させてカルコゲナイド薄膜を生成させる方法で $Smid$ ら³²⁾ は AsH_3 と H_2S あるいは H_2Se を用いて $As_{2-x}S_{3+x}$ 及び $As_{2-x}Se_{3+x}$ ガラス薄膜を合成した。しかし得られた薄膜には $S-H$ と $Se-H$ の吸収が見られた。

4-6 赤外ファイバー製造法

カルコゲナイドガラスは安定なガラス状態で得られ、赤外線透過率も高いのでファイバーに引いて温度計測用に一部実用化されている。 As - S 系⁷⁾、 As - Se 系³⁴⁾、 Ge - Sb - Se 系³⁵⁾、 Ge - As - Se 系³⁵⁾、³⁶⁾ の報告がある。また $Blanc$ ³⁷⁾ らは、赤外光ファイバーとして Ge - Se 系ガラスを $GeCl_4$ と S_2Cl_2 でプラズマCVD法で試みた。

5. カルコゲナイドガラスの毒性

カルコゲナイドガラスは砒素とセレンを含む場合が多いので毒性が問題である。しかしガラス状態で存在する場合水や油脂分に難溶で、特に微粉碎したり酸化したりしなければ体液中に溶け込むことはない。一般に毒性が発現するのは毒物が体液中に溶け込み、呼吸・循環・代謝など

表1 セレン化砒素の亜急性（1ヶ月）経口投与動物実験³⁴⁾

		無投与・ 対象群	500mg/kg日 投与群	1000mg/kg日 投与群	2000mg/kg日 投与群
ラット数		10匹	9匹(1匹事故死)	10匹	10匹
投与方法		オリーブ油(10ml/kg)のみ同じ回数投与した	各対象群毎にセレン化砒素粉末(40~100 μ m)をオリーブ油(10ml/kg)で懸濁し、1日1回週5日1ヶ月間計23回投与した。		
一般状況		外観、行動、呼吸、糞便等に異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
体重		有意差なし	有意差なし	有意差なし	他群に比べ約5%減
食事・飲水量		有意差なし	有意差なし	有意差なし	有意差なし
血液検査		赤血球数、白血球数、血色素、血球容積異常なし。	異常なし	異常なし	異常なし
生化学検査		GOT, GPT, Al-P, BUN, TP, Ch-E, コレステロール異常なし。	異常なし	異常なし	異常なし
尿検査		PH, 蛋白質、ブドウ糖、ケトン体、ビリルビン、潜血、カリウム異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
臓器重量と体重比		有意差なし	有意差なし	有意差なし	有意差なし
病理組織	肝臓	軽度の脂肪化 2例	軽度の脂肪化 1例	軽度の脂肪化 2例	軽度の脂肪化 1例
	腎臓	腎盂の拡張1例 軽度のリンパ球浸潤1例	腎盂の拡張1例 軽度のリンパ球浸潤1例	腎盂の拡張1例 軽度のリンパ球浸潤2例	腎盂の拡張1例 軽度のリンパ球浸潤2例
	脾臓、心臓、胃腸管、骨髄、精巣には各群共変化なし				
血中セレン濃度		0.5 \pm 0.07 PPM	0.5 \pm 0.13 PPM	0.49 \pm 0.13 PPM	0.6 \pm 0.16 PPM
血中砒素濃度		1.58 \pm 0.68 PPM	5.35 \pm 1.59 PPM	14.1 \pm 4.2 PPM	22.4 \pm 0.6 PPM

於 中央労働災害防止協会

生活反応を行なっている酵素などの反応を阻害し、更に各臓器に沈積して毒性を発現する為とされている。

カルコゲナイドガラスの一例として、As₂Se₃の亜急性（1ヶ月）の経口投与動物実験を中央労働災害防止協会に依頼した結果³⁴⁾を表1に示す。この実験ではラットを10匹づつ4群に分け、無投与の対象群、500mg/kg投与群、1,000mg/kg、2,000mg/kg投与群にセレン化砒素を投与し飼育した。セレン化砒素粉末(40~100 μ m)

はオリーブ油で懸濁し、経口投与により1日1回投与した。無投与対象群にも同量のオリーブ油だけ投与し、1週間5回、1ヶ月23回投与した後、各種の検査を行った。一般生活状況、体重、食事量、血液検査、生化学検査、尿検査などは全く異常はなかった。又病理組織学検査では1部に肝臓、腎臓に軽度の症状が見られたが、対象群始め全群に平均的に出ており、セレン化砒素の原因とは考えにくい由である。1回2,000mg/kgという投与量は50kgの人間に単純

換算すると 100 g のセレン化砒素粉末を 1 日食べると同じ量であって、それで 1 ヶ月経過して異常ないという事は、前述の如くセレン化砒素が水に溶けない為に毒性が発現しなかったものと思われる。しかし血中砒素濃度が毒物添加濃度に比例して上って入る事は注目する必要がある。

Levander³⁹⁾ らは砒素の吸収、排泄がセレンによって如何に影響されるかを検討した。その結果を表 2 に示す。2 群のラットに $H_3^{76}AsO_4$ を投与し、50 分後一方に Na_2SeO_3 、

片方に生理的食塩水を投与して 3 時間後に臓器の砒素量を分析した。胆汁にはセレンを投与した方が約 2 倍排泄され、肝臓に残るのは半分近くに減ることが分かる。これは砒素中毒に対しセレンは新陳代謝を促進することが分かる。

またこの逆に表 3 ではセレン中毒に対し砒素を加えると胆汁へは 10 倍の排泄量となり、肝臓に残る量は半分以下に減ることが示されている。

この様にセレン化砒素では水に難溶の為毒性発現せず、又酸化して水溶性になっても砒素とセレンは共存すると新陳代謝を促進するので肝

表 2 砒素の体内分布に及ぼすセレン投与の影響³⁹⁾

実験条件：2 群のラットに $H_3^{76}AsO_4$ を投与（注射）50 分後 1 群のラットには生理的食塩水、他方の群には Na_2SeO_3 を投与（注射）した。3 時間後、各臓器の砒素含有量の投与量に対する割合（%）を示す。

	生理的食塩水投与群	Na_2SeO_3 投与群
胆汁	砒素投与量の 9.2 ± 1.2 %	砒素投与量の 18.3 ± 1.7 %
肝臓	" 19.0 ± 1.5 %	" 11.6 ± 0.6 %
消化器	" 1.6 ± 0.2 %	" 1.7 ± 0.2 %
屠体	" 54.0 ± 1.5 %	" 52.7 ± 1.3 %
腎臓	" 4.5 ± 0.0 %	" 5.2 ± 0.1 %
血液 (1 ml)	" 0.57 ± 0.08 %	" 1.56 ± 0.06 %
胆汁量 ml	" 1.17 ± 0.07 ml	" 1.22 ± 0.14 ml

表 3 セレンの体内分布に及ぼす砒素投与の影響³⁹⁾

実験条件：2 群のラットに $Na_2^{76}SeO_3$ を投与（皮下注射）50 分後 1 群のラットには生理的食塩水、他方の群には Na_3AsO_4 を投与（注射）した。3 時間後に各臓器のセレン含有量の投与量に対する割合（%）を示す。

	生理的食塩水投与群	Na_3AsO_4 投与群
胆汁	セレン投与量の 4.0 ± 0.4 %	セレン投与量の 40.8 ± 7.2 %
肝臓	" 51.3 ± 3.0 %	" 20.9 ± 3.0 %
消化器	" 1.7 ± 0.3 %	" 1.5 ± 0.3 %
屠体	" 33.5 ± 1.2 %	" 29.7 ± 2.8 %
腎臓	" 2.8 ± 0.3 %	" 7.4 ± 1.2 %
血液 (1 ml)	" 0.29 ± 0.02 %	" 0.84 ± 0.15 %
胆汁量 ml	" 3.07 ± 0.2 ml	" 3.8 ± 0.5 ml

臓への沈積を防ぐことが分かった。しかし血中砒素は増加する傾向があるので注意が必要である。

6. あとがき

カルコゲナイドガラスの合成法薄膜生成方法について詳述した。このガラスは薄膜としての用途が広く、固体よりガラス化範囲が広いので薄膜としての用途開発が計られている。またカルコゲナイドガラスで問題となるのは毒性である。砒素とセレンの毒性は拮抗性があり、共存するとお互いの毒性を打ち消し合うという性質がある。しかも水に難溶という事もあって、動物実験では意外に毒性が発現しにくい結果となった。しかし法的には厳しい規制があり、安全管理を厳重にする必要がある。

参考文献

- 1) Frerichs R.; J. Opt. Soc. Am., 43(1953) 1153 ~ 7
- 2) Flaschen S.S. et al; J. Appl. Phys., 31(1960)219
- 3) Kolomiets B. T.; J. Tech. Phys., (U.S.S.R.) 25 (1955)2069
- 4) Glage F.W. et al; J. Res. of Nat. Bureau of Standard, 59(1957) 83 ~ 92
- 5) 平井忠明; エレクトロセラミックス, 12 (1981)66 ~ 71
- 6) 丸山瑛一; アモルファス電子材料技術集成、桜井良文・浜川圭弘監修 P527 ~ 33
- 7) Kanamori T., Terunuma Y. and Miyashita T.; Rev. Elect. Commun. Lab, 32(1984)469 ~ 77
- 8) 田中一宜編著、アモルファス半導体の基礎 (1982) P192 ~ 4 オーム社
- 9) Ovshinsky S. R.; Phy. Rev. Letter, 21(1968) 1450 ~ 53
- 10) 南 努; カルコゲンガラスの組成: ガラスの事典 (作花済夫編)(1985)P42 ~ 45
- 11) 南 努、服部 信、田中雅美; 窯業協会誌 78(1970) 101 ~ 7
- 12) 南 努、吉田昭彦、田中雅美; 窯業協会誌 78(1970) 299 ~ 306
- 13) Hilton A.R., Jones C.E. and Brau M.; Phys. Chem. Glasses, 7(1966) 105 ~ 26
- 14) 南 努、峠 登; 新素材プロセス総合技術 (1987)P586 ~ 600
- 15) Dislich H.; J. Non-Cry. Solids, 48 (1983) 371 ~ 88
- 16) Melling P.J.; Am. Ceramic Soc Bull., 63(1984) 1427 ~ 9
- 17) Robertson J.; Phys. Rev. B., 31(1985)381
- 18) Tohgo N., Kanda K. and Minami T.; Appl. Phys. Lett., 48(1986) 1739 ~ 41
- 19) Hilton A. R., Hayes D. J. and Rechten M. D.; J. Non-Cry. Solids 17(1975)319 ~ 38
- 20) Tohge N., Kimoto M., Minami T. and Tanaka M.; J.J.A.P.; 19(1980) 213 ~ 14
- 21) Tohge N., Kimoto M., Minami T. and Tanaka M.; 窯業協会誌 90(1982)133 ~ 8
- 22) 麻蒔立男; 薄膜作成の基礎 (1977)P116 日刊工業新聞社
- 23) Cornet J. and Rossier D.; J. Non-Cry. Solids, 12 (1973)85 ~ 93
- 24) Molnar B.J. and Dove D.B.; J. Non-Cry. Solids, 16(1974)149 ~ 60
- 25) Platakis N. S. and Gatos H. C.; J. Electrochem. Soc. 123(1976)211 ~ 14
- 26) Rechten M. D. and Averbach B. L. ; J. Non-Cry. Solids, 12(1973) 391 ~ 421
- 27) Surrach D. J. and De Neubville J. P.; J. Non-Cry. Solids, 22(1976) 245 ~ 67
- 28) Hausser J. J., Hutton R. S. and Staudinger A., Phil. Mag. B. 44(1981) 109 ~ 5
- 29) 高原: 薄膜の基本技術 (1976) P42 東京大学出版会
- 30) Mueller R. and Gilbert L. R.; J. Non-Cry. Solids, 12(1973) 295 ~ 313
- 31) Garner C.M., Gilbert L.R. and Wood C.; J. Non-Cry. Solids, 15(1974)63 ~ 73
- 32) Smid V. and Fritzsche H., Solid State Commun., 33(1980) 735 ~ 49
- 33) Saito M., Takizawa M. Sakurai S. and Tanei F.,

- Appl. Optics, 24(1985)2304 ~ 8
- 34) Bornstein A., Croitoru N. and Marom E.; J. Non-Cry. Solids, 74(1985)57 ~ 65
- 35) Hilton A. R., Hayes D. J. and Rehtin M. D.; J. Non-Cry. Solids, 17(1975)319 ~ 3
- 36) Brehm C., Mornebois M., Le Sergent C. and Parant J. P.; J. Non-Cry. Solids, 47(1982) 251 ~ 54
- 37) Blanc D. and Wilson J.I.B; J.Non-Cry. Solids, 77/78(1985)1129 ~ 32
- 38) セレン化砒素の亜急性（1ヶ月）経口投与動物実験：中央労働災害防止協会（1979）未発表
- 39) Levander O.A. et al; Toxicol. Appl. Pharmacol., 9(1996)106 ~ 115

（社）ニューガラスフォーラムにおいて、インターネット・メール（電子メール）が開設になりました。

「NEW GALASS」ご購入の皆様にご連絡申し上げます。

下記に事務局別電子メールアドレスを記載いたしましたのでご用の説には電子メールをご利用してください。

（社）ニューガラスフォーラム電子メールアドレス一覧表

1. 森川 武 E-mail:t-morika @mxk.meshnet.or.jp
2. 藤村 寛 E-mail:fu-murah @mxj.meshnet.or.jp
3. 西岡 崇宗 E-mail:nishioka @mxk.meshnet.or.jp
4. 山口 眞男 E-mail:masayama@mxh.meshnet.or.jp
5. 山口 悦子 E-mail:y-etsuko @mxj.meshnet.or.jp