

## 電子廻折の應用

光 石 知 國\*

## Application of Electron Diffraction Method

By Tomokuni Mitsuishi

Central Laboratory, Hitachi, Ltd.

## Abstract

The details of the electron diffraction method are explained, and some examples of its applications are discussed. A merit of the method is pointed out, and the directions for requests are stated.

## [I] 緒 言

日立中央研究所で電子廻折試験の依頼を引受けるようになってから2年になる。この間遂行した依頼試験の数もかなりのものとなつたので、こゝに電子廻折の眞の姿を明かにし、やゝもすれば過つて考えられ適用範囲が不當に擴げられていた點を是正し、同時に他の企て及ばないこの方法の特長をはつきりさせたいと思う。そして依頼者各位が正しい利用の仕方をされるとともに、試験者が試験し易いような依頼の仕方をされるよう試験者の要望をも併せ述べさせて頂きたい。

材料分析を大別すれば、

A. 元素及び特定原子群の存在の有無、含有率を調べ併せて原子の結合様式を知る分析。

B. 存在する元素の種類、要すればその含有率が判つていて、それ等の原子の空間的構造（分子構造又は結晶構造）を決める分析。

C. 分析と呼ぶのは不適當かも知れないが材料の粗大構造即ち金屬の組織、微粒子の形態等を調べるもの。

の三つになる。結晶の不規則構造や結晶粒の集合状態を調べることは B, C にまたがる。この分類に對應して方法としては A. 化學分析、分光分析、\*\*放射能測定、質量分析、B. X線廻折、電子廻折、C. 顯微鏡、電子顯微鏡等を擧げることが出来る。勿論實際には之等が総合的に用いられてはじめて目的を達するもので、X線廻折、電子廻折では殊にこの感が深く單獨で得られる知識は限られて居り、特定の目的に用いられるときに效能がある。之が個々の研究方法の運命であつて、唯その時と所を得るときに効果を發揮するものであることを特にこ

こで申述べたい。蛇足乍ら研究者というものもかようなもので、或技術上の問題に對する特效藥的研究は稀であり大抵は長年月かけて育てあげた専門家を総合的に適材適所に動員することによつてはじめて能率よく且つ確實に目的を達成するものであると思う。

以上述べたように X線廻折、電子廻折は本來 B の目的に用いられるものであるが、多數の解析データが集積されると逆に結晶構造に關する知識（廻折像）から物質が何であるかを判定するのに用いられるようになり、實用上はむしろこの方が主流をなしている。

## [II] 結晶構造及び廻折現象の概要

結晶は原子又は原子群が空間的に規則正しく週期的排列をなしているもので、電子線を結晶にあてるとき出来る廻折電子線の方向と強度がその排列によつて定まることから廻折像を手掛りにして結晶構造を決定するのが電子廻折法である。先ず排列の週期的のみを抽象して空間格子の概念が得られる。之は三次元的に結晶と同じ週期を持つた幾何學的點の排列であつて、單位格子の一隅から出る三軸（結晶軸）を興えれば決まり、その三軸の長さや角度の關係から空間格子は6種に分たれ、それに対応してすべての結晶はこの6晶系のいずれかに屬する。同一直線上にない任意の3個の格子點により定まる平面を格子面（結晶面）というが、結晶解析に於て意味をもつのは個々の格子面でなく平行な格子面すべてをひつくるめて一組としてたものを考え、これを單に格子面という。特定の格子面を指定するにはその格子面\*を組成する個格子面のうち原點（にとつた格子點）に最も近いものが格子三軸（長さ  $a, b, c$ ）を夫々  $a/h, b/k, c/l$  で

\* 日立製作所中央研究所

\* 組の意味 \*\* 光及びX線

あるとき  $(hkl)$  で示し  $h, k, l$  を面指數という。格子面  $(hkl)$  のうち隣り合った個面の距離を面間隔  $d_{hkl}$  といい、廻折電子線は入射電子線と格子面  $(hkl)$  の法線を含む平面内にあつて、入射線と  $d_{hkl}$  によつて定まる角をなす。即ち廻折電子線と乾板の交点である廻折点の位置は空間格子によつて決まつてしまう。しかし空間格子は原子群の空間的排列の週期性のみを抽象したもので廻折点の位置を指定するだけであつて、強度を支配するのは単位格子内に於ける原子群の分布状態である。その分布の如何によつては空間格子から豫想される位置に廻折点がないようなことも起り得る。結論として廻折点の位置から空間格子を知ることが出来、強度から単位格子内に於ける各原子の位置を決めることが出来る。しかしこの仕事は相当厄介なもので精緻な技術と努力を要する。最近電氣的解析機の發達により努力は非常に軽減されるがそれ迄は一つの結晶の構造を決定するには2年乃至3年の年月を要したことも珍らしくはなかつたのである。

### [III] 電子廻折法の概要

電子廻折像を撮るには試料に一定速度の電子細束をあて背後に乾板をおいて廻折電子線を受ける。その原理及び方法は X 線廻折に似ているが X 線廻折が物體内部の構造による廻折像を興えるに反し、電子廻折は物體の極めて表面\* の構造による廻折像を興える。電子線は空気中にとり出せないで操作はすべて真空中で行われる。加速電圧  $V$  は電子波の波長を定めるもので、ヴォルト、オングストロームを単位にとれば  $\lambda^2 = 150/V$  の関係がある。或結晶面による廻折電子線が現われるためには、この結晶面と入射電子線のなす角度  $\theta$  が Bragg の条件  $2d \sin \theta = n\lambda$  ( $n$  は整数) を満足する必要がある。多くの微結晶の集りである普通の金属や粉末試料では多くの結晶粒のうちのどれかの結晶面が Bragg 条件を満足するので理論上可能な廻折点はずべて現われる。しかもかような結晶面の方向は入射電子線を軸としてそのまわりに任意に分布するので、或  $(hkl)$  結晶面による廻折点は原点を中心とする圓周上に分布し、粒数が十分多ければ之等廻折点が集つて一様な環となる。もし結晶粒の空間的配位が任意でなく或規則性をもつてい時には環がきれぎれになつたり、或廻折環の強度が異常に弱くなつたり消えたりするのでその様子から規則性を具體的に知ることが出来る。

次に試験の一般的な手續きについて述べる。試料が十分薄くて電子線が透過する時又は微細粉末でコロジオン膜上に薄く撒布出来る時は透過法により、そうでない時には平滑な表面の一部分に非常に小さい入射角( $1^\circ \sim 3^\circ$ )

\* 物質によるが數十 Å 數百 Å

で電子線をあて、反射法による。一般に透過法の方がきれいな寫眞が得られ従つて精度もよい。試料の形状及び表面の粗さは廻折像の良否を左右し、時には全く廻折像の現われないこともあるのでこれについては改めて後述する。廻折像が得られると各廻折環の半径を測定する。普通のコンパレーターでは倍率が大きすぎて測定しにくいので 1/10 耗刻みの硝子指尺を乾板にあてルーペで覗いて測定する。反射法は透過法にくらべて精度が悪いのであるがその原因は廻折像が半分だけしか現われていないために原点を定めるのが難しいことが第一であるが、そのほかに試料の形状等に起因する廻折像の不明瞭、試料の荷電による電子線のふれ等である。廻折環の半径  $x$  が知れると、試料乾板距離  $L$  とから  $2\theta L = x^*$  によつて  $\theta$  が判り Bragg 条件から  $d_{hkl}$  が求まる。 $\lambda$  は加速電圧によつて定まるものであるが、0.1% 以下の誤差で加速電圧を測定することは容易でないので、既知試料の廻折像を同時に同一乾板上\*\* に撮り  $\lambda$  を決定する。しかし實際には  $L$  を測つたり  $\lambda$  を直接求めたりしなくても、 $d_0 x_0 = dx^{***}$  からすぐ  $d$  が計算される。以上が第一段階でどんな目的の場合でも必ず通らなければならない道である。

次の段階は解析である。之は試験目的によつて異なるが當試験室で扱つているものうち大部分を占める「物質の同定」\*\*\*\* の例をとつてみると、多くの物質についての面間隔のデータを集録したもの<sup>(1)</sup>があるので之と對照して面間隔の値と廻折点の強度から物質の判定をする。しかし X 線廻折の場合よりも測定精度が落ちること、廻折線の強度比がいろいろの原因で變化するので慣れていてもなかなか難しいものである。またこの表に採録されている物質の種類はあまり多くなく (Hanawalt の表で千種) 實際に事に當つてみるとこの表にないことが屢々である。この時には可能性のある物質の見當をつけて、結晶常數表<sup>(2)(3)</sup>から廻折線の位置及び強度を計算して比較するのであるが、これは相當面倒な仕事であつて多大の努力と時間とを要する。

### [IV] 電子廻折の適用範圍と試料についての注意

電子廻折の對象となるのは物體の表面の極めて薄い層又は薄膜の結晶構造であつて、その程度は數十乃至數百オングストローム、薄膜の場合は數千オングストローム迄である。削り落せる位の層ならばむしろ X 線廻折を利

\* 電子廻折の場合  $\theta$  は小さいので  $\tan \theta = \theta$  とおいてよい

\*\* 位置はずらす

\*\*\*  $d_0, x_0$  は標準試料

\*\*\*\* Identification

用する方が精度もよくやりやすい。唯 X 線廻折では露出時間が数時間乃至十数時間かかるのに反し電子廻折は数秒ですむので、X 線廻折でやれるものでも電子廻折を利用することがある。いずれにしるその本来の目的は B 即ち結晶構造の決定にあるので、A に近い用い方では仕事もやり難くなる。最もやりやすい問題は含有元素が(出来れば含有率)が判つていて、それ等がどんな化合物を作りどんな結晶状態であるかを知ることであつて例えば(1)金属酸化の問題、温度、気圧等の条件を変えた時出来る酸化物の相違(2)金属の錆の生成過程の研究(3)鍍金条件と鍍金層の結晶状態との関係(4)化学的又は機械的表面処理が表面の結晶構造に及ぼす影響(5)金属蒸着膜の構造、カーボンのグラファイト化の問題、(6)潤滑面に於ける油膜の油分子の排列状態、油分子の

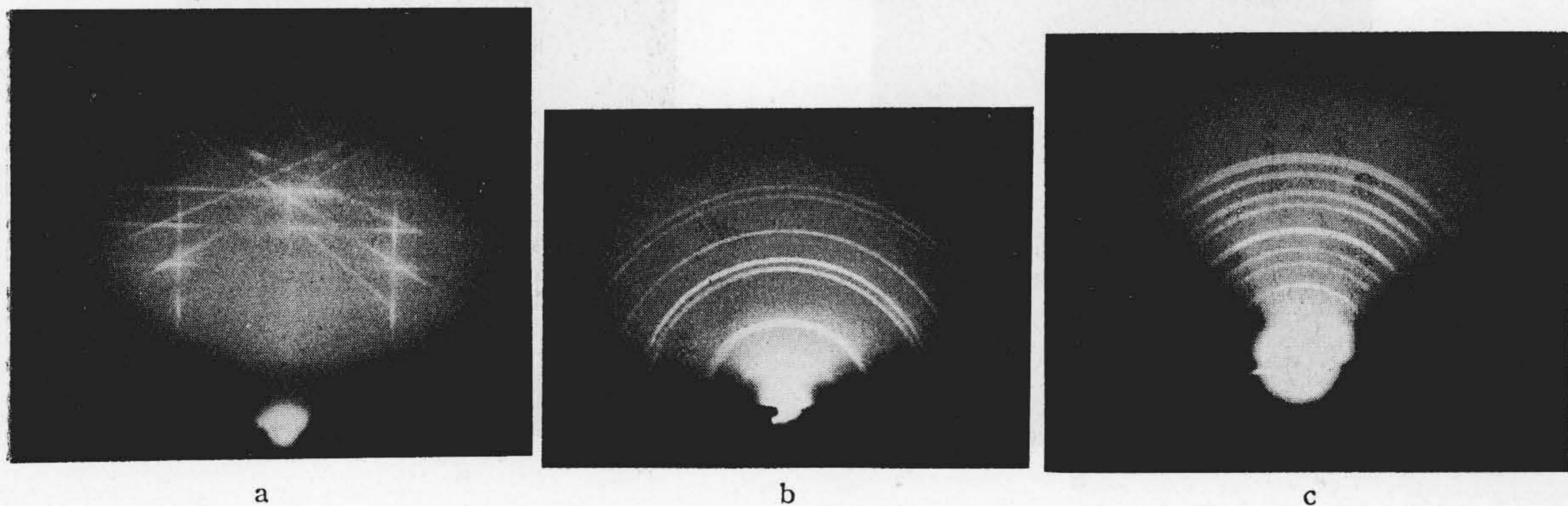
吸着の問題等に適用されて成功を収めている。

ここに注意を喚起したいのは、電子廻折では X 線廻折の場合よりも試料の形状表面状態についての条件が厳しいので出来あいの品物或はその一部を切りとつたものでは甚だやりにくいということである。条件というのは、試料表面に数平方分の範囲で平滑な部分があること、(グラインダーをかけた程度の細かい凹凸は許される)この面に小さい入射角で當る入射電子線及びこの面から出る廻折電子線の邪魔になる突起がないことで、表面は平滑でも端にまくれがあつたりしては困る。最適の形状は幅 3~5 耗、長さ 20~30 耗の矩形板又は直径 4~6 耗の圓板である。次に望ましいのは処理が理想化された状態で行われ、結晶性がよく、汚れのないことで、このために特に電子廻折試験用として、適当な寸法にした小片

第 1 表

試料	目的	結果	適不適*		
			a	b	c
洋白	錆が何であるか	Cu <sub>2</sub> O である	○	○	△
膠質黒鉛	廻折線のぼけをみる	鮮鋭である	◎	◎	◎
	原料による相違	二種類の型がある	◎	○	○
眞空管用アカダック	無定形炭素か黒鉛か	無定形炭素	◎	○	○
眞空管電極	二次電子放射の原因	寫眞は撮れたが人手不足で未解析	○	△	△
質量分析計電極	汚れの物質判定	Cn の酸化物	○	△	○
リレーフィールピース表面	表面黒化物の物質判定	—	○	×	×
避雷器電極	乾燥中生ずる汚れの物質判定	—	○	×	×
黄銅表面	スパッタリングによる表面生成物	Cn <sub>2</sub> O	○	○	○
ニッケルスリーブ表面	オキサイド黒化物が何か	資料不足	○	△	△
金属化紙	酸化物の有無	極めて薄い酸化物がある	◎	○	○
	方位排列の有無	C 軸が膜に垂直	◎	◎	◎
亜鉛メッキ表面処理	生成物が何か	一種の酸化物	○	△	△
黒化鐵板	黒色層の物質判定	解析中	○	○	△

\* a. 目的 b. 試料の作り方 c. 廻折像の明瞭度 ◎○△×はこの順序に適不適の程度を表わす



第 1 圖 a. SiC 單結晶面 b. 炭素刷子磨耗面 c. 二次電子面の 1 例

Fig. 1. a. Single Crystal of SiC b. Surface of Carbon Brush. c. A Vacuum Tube Electrode Emitting Secondary Electrons

の表面及び端面を平滑に磨き要すれば軽くエッチしたものを普通の製品と一緒に処理をしたものか、出来得れば別個に室内実験的な処理を施して、デシケーターに収めるなり真空中に封入するなりしたものであることが必要である。試験室で思わしい結果が得られないのは問題の難しさにもよるが、大抵は以上の条件を缺いて十分明瞭な廻折像が得られないことによる。第 1 表にこの観点から試験室で取扱った既往の依頼試験と検討してみた。

[V] 應 用 例

前表に記したもののの中から三つを選んで稍詳しく説明する。

(1) 質量分析計電極の汚れ質量分析計のタンタル電

極は以前には使用しているうちに青黒色の汚れを生じて性能が落ちたことがあつた。はじめタングステンフィラメントから蒸着したタングステン被膜であらうと豫想して試験依頼があつたが、廻折像はタングステンのものでなく  $Cu_2O$  によく似たものであつた。しかし完全には一致しないので確めるために空気中で電熱して酸化したものを試験したところ  $CuO$  の廻折像に完全に一致する寫眞を得た。従つてはじめのものは  $Cu_2O$  を主とする銅の酸化物であることを知つた。第 2 表に測定値を示し第 2 圖に寫眞を示す。

(2) 亜鉛メッキの表面処理

鐵の上に亜鉛をメッキしたものを化學處理すると表面に黄金色の美しい防蝕性被膜が出来るが、これが何物で

第 2 表

試 料	$Cu_2O$		加 熱 試 料		$CuO$	
—	3.00	0.03	2.50	S	2.51	1.00
2.42~2.47 M	2.45	1.00	2.32	S	2.31	1.00
2.11~2.04 S	2.12	0.31	1.83	W	1.85	0.20
1.79~1.75 M	—	—	—	—	1.70	0.08
1.46~1.50 M	1.51	0.44	1.56	W	1.57	0.08
1.28~1.25 S	1.283	0.31	1.49	W	1.50	0.15
—	1.228	0.05	1.39	M	1.408	0.20
1.09~1.07 M	1.065	0.03	—	—	1.370	0.20
—	0.977	0.05	1.28	W	1.298	0.05
—	0.953	0.03	—	—	1.258	0.10
—	0.869	0.03	1.15	W	1.159	0.05
0.82 W	0.819	0.03	1.08	W	1.086	0.03

- (註) 1. 左が面間隔 (オングストローム) 右 が廻折點の強度  
 2. S. 強、M. 中等、W 弱—目視による  
 3. 標準の  $Cu_2O$  及び  $CuO$  の數値は文獻 (1) による



第 2 圖 a. 試料そのまま、b. 加熱試料

Fig. 2. a. Surface of a Damaged Electrode in Mass Spectrograph  
 b. The Same Specimen after Heating in the Air

あるかを調べてみた。提供された試料そのままでは廻折像が不明瞭で、辛うじて二つのぼやけた環から成ることが判る。然らばこれに何等かの手を加えて環を鮮鋭にするか、他の判りやすい物質に變えて検出しそれから元の物質を推定するほかはない。そこで試料を空氣中で電熱して、ZnO の明瞭な廻折像が撮れた。このことから被膜は Zn の化合物でしかも Zn のほかには、酸化しない元素を含まないことが推定される。被膜は耐蝕性のものであることや熱したときの表面の變化の様相から推して、下地の亜鉛が擴散して出て来て ZnO を作つたとは考え難い。次にこの酸化試料を研磨して廻折像を撮つてみると偶然であるが最初の試料そのままの廻折像に一致するものが得られた。この廻折像は二つの強い廻折環を主とするものであつて、ZnO の廻折環の或ものに一致する。従つてこの物質は ZnO に密接な關係があるものと思われる。この試料を更に研磨すると亜鉛の廻折像が得られ

ることからも被膜は或種の亜鉛酸化物であらう。

(3) 亜鉛真空蒸着膜の方位排列

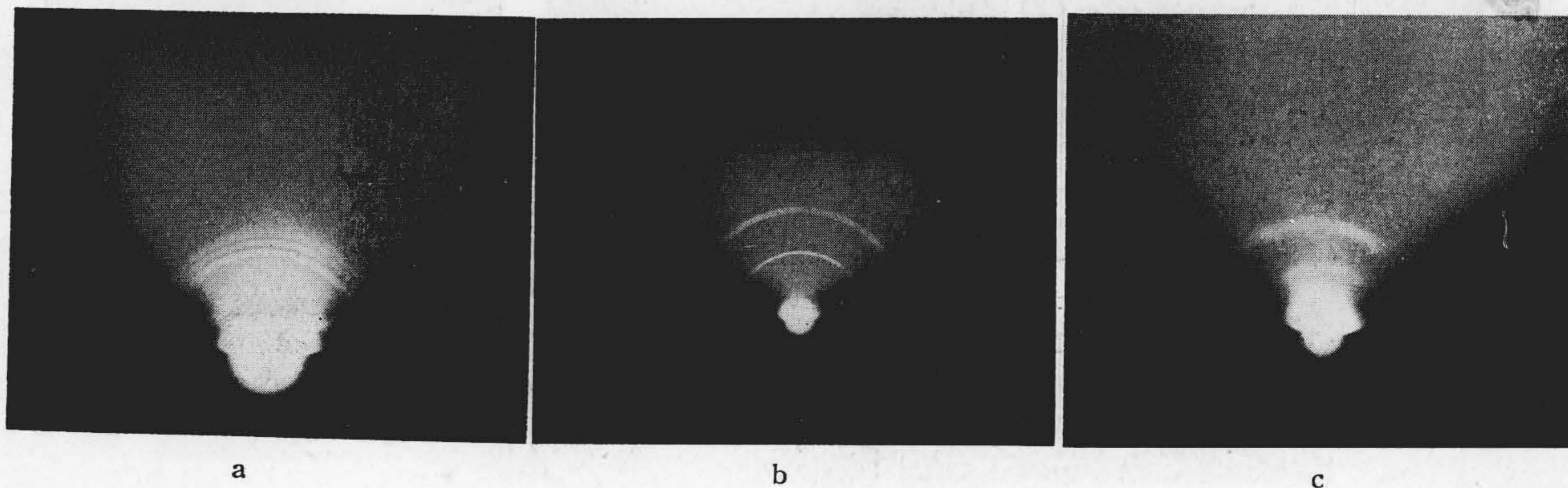
スチロール膜上に亜鉛を真空蒸着したものの方位排列の有無及び表面酸化の有無を調べてみた。スチロール膜は溶劑に溶けるので溶かし去つて、亜鉛膜を試料保持器にすくい上げて、透過の廻折像を撮つた。先ず膜面に垂直に電子線をあてると連続環が現われるが、(00, l) に相當する環は消失し、(hk, 0) の環が強く出ている。(第4表)。このことから大多數の亜鉛結晶粒の C 軸\*が膜面に垂直に立つたような方位排列をもつていることが判る。膜面を傾けて電子線が斜めに當るようにすると、連続環はきれぎれの弧に變り、前に消失していた環が弧状に出現する。このことは方位排列があることを確證する(方位排列がない場合にも結晶が薄片晶癖をもつとき

\* 亜鉛は六方晶系で六角格子網面内にある軸を a, b 軸にこれに垂直な軸を c 軸にとる。

第 3 表

a		b		c		ZnO	
—	—	—	—	2.92	M	2.81	0.50
—	—	—	—	—	—	2.61	0.30
2.47	M	2.51	S	2.43	S	2.46	1.00
—	—	—	—	2.06	W	1.91	0.16
—	—	—	—	1.62	S	1.61	0.30
1.48	S	1.47	S	1.48	S	1.47	0.30
—	—	—	—	—	—	1.40	0.02
—	—	—	—	1.36	S	1.38	0.20

- (註) 1. 廻折像が鮮鋭でないので著しく精度が悪い。  
 2. a. 試料をベンゾールで洗つたもの  
 b. 電熱した試料 (c とは別の試料) を軽く研磨したもの  
 c. a を空氣中で電熱したもの  
 3. 標準の ZnO の數値は文献 (1) による。



第3圖 a. 試料面 b. 電熱後研磨 c. 電熱後 (第3表参照)

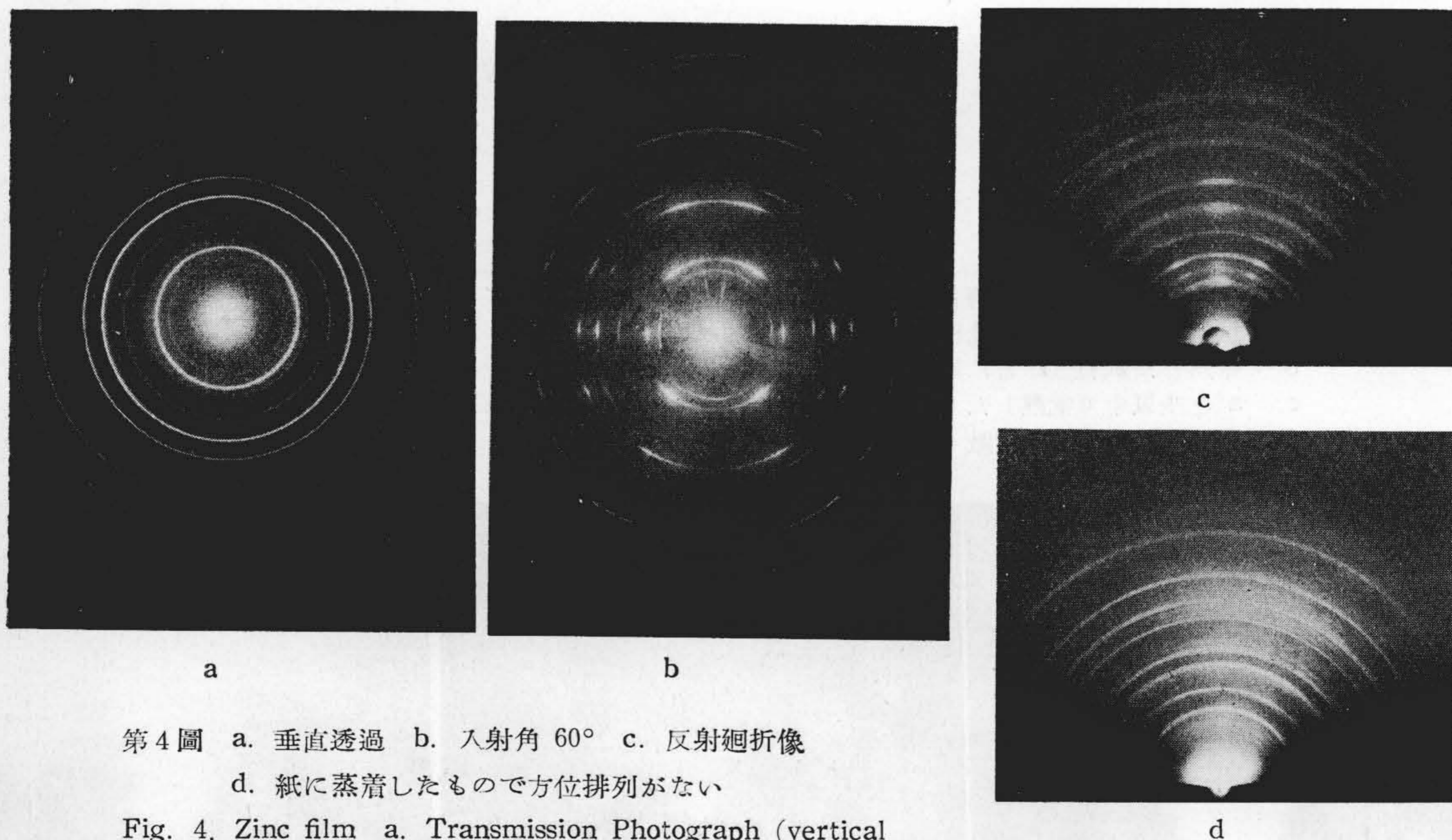
Fig. 3. a. Chemically Treated Surface of a Zinc Coating.  
 b. The Specimen Polished after Heating in the Air.  
 c. The Specimen Unpolished in the Air

第 4 表

$h$	$k$	$l$	Zn 計 算 値**	Zn *	試 料 垂 直 透 過
0	0	1	4.94	—	—
0	0	2	2.47	2.46	0.25
1	0	0	2.33	2.30	0.20
1	0	1	2.09	2.08	1.00
1	0	2	1.683	1.68	0.14
0	0	3	1.646	—	—
1	0	3	1.34	—	—
1	1	0	1.33	1.33	0.18
0	0	4	1.235	—	—
1	1	2	1.17	1.169	0.12
2	0	0	1.153	—	1.15
2	0	1	1.12	1.120	0.08
1	0	4	1.09	—	—
2	0	2	1.04	1.040	0.02
1	1	4	0.903	0.905	0.02
2	1	0	0.87	—	0.87

\* 文献 (1) による X 線廻折データ

\*\* R. Wyckoff, Crystal Structures の結晶常数から計算した。



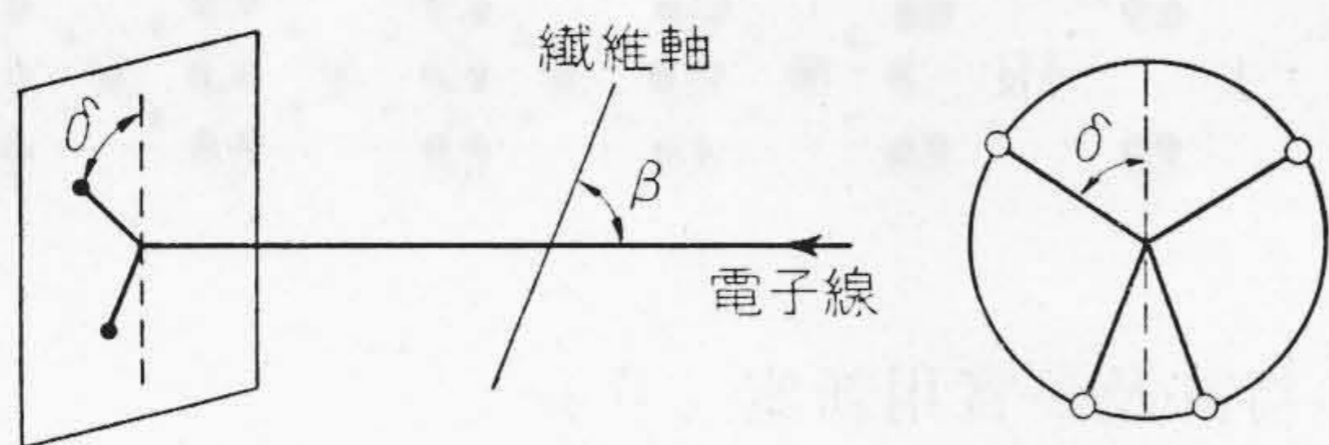
第 4 圖 a. 垂直透過 b. 入射角 60° c. 反射廻折像  
d. 紙に蒸着したもので方位排列がない

Fig. 4. Zinc film a. Transmission Photograph (vertical incidence) b. The Same(60° incidence) c. Reflection Photograph d. Refl. photo. honorientated

(00  $l$ ) が消えることがある) ので廻折寫真上での弧の並び具合から結晶のどの軸が繊維軸 (後述) であるかを計算してみる。以下第 5 圖を参照されたい。

各結晶粒の特定軸が空間的に一定方向に揃って向いて

いるとき、繊維構造といい、その一定方向 (試料に refer した) を繊維軸という。繊維軸は試料に固定したものである。繊維軸と入射電子線のなす角を  $\beta$ , 計算に用うる廻折環 (實は弧) に對應する結晶面の法線と繊維軸のな



第5圖 纖維構造圖  
Fig. 5. The Figure of Filer Structure

す角を  $\rho$ , その結晶面に對する Bragg 角を  $\theta$ , 廻折像に於て弧と原點とを結ぶ直線が纖維軸と入射電子線の定める平面となす角を  $\delta$  とすれば次の關係式がある<sup>(5)(7)</sup>。

$$\cos \rho = \sin \beta \cos \theta \cos \delta + \cos \beta \sin \theta$$

試料面を電子線に  $60^\circ$  傾けて撮つた寫眞 (第4圖 b) の (10.0) 及び (10.1) の廻折弧について  $\rho$  を計算してみる。

1. (10.1) について。

寫眞によれば (10.1) の廻折環の半徑  $x$  は 7.5 耗で  $L$  は 250 耗であるから、 $2\theta = x/L = 0.030$ 。又弧の位置が  $\delta = 35^\circ$ 。纖維軸は膜面に垂直であることが垂直透過の寫眞から判つているから  $\beta = 30^\circ$ 。従つて

$$\cos \rho = 0.985 \times 0.5 \times 0.819 + 0.866 \times 0.015 = 0.423$$

$$\therefore \rho_{101} \approx 64^\circ 57'$$

2. (10.0) について。

$\beta = 30^\circ$   $\theta = 3.5/250 = 0.014$   $\delta = 94^\circ$  から

$$\cos \rho = 0.0466 \quad \therefore \rho_{100} \approx 87^\circ 20'$$

計算によれば (10.1) の法線は C 軸と約  $65^\circ$  の角をなし、(10.0) の法線は C 軸に垂直であるから、上の計算の結果は纖維軸が C 軸であることを示す。

表面酸化の點については入射角を出来るだけ小さくして撮つた結果酸化物の極めて薄い層があることが判つた

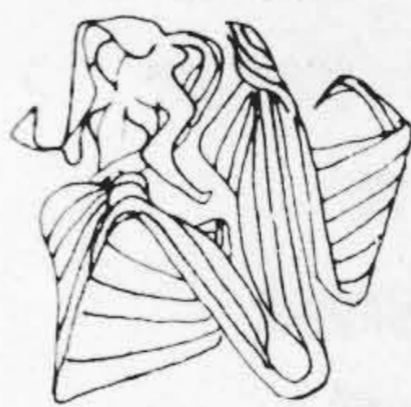
このように非常に薄い表面層をみるとときには平滑な試料を用い。入射角を小さくしないと檢知出来ない。

### [VI] 結 言

以上電子廻折の概要を紹介し、適用例を示した。この稿を終るに當り、電子廻折法は一つの研究方法でありしかも多くの場合或一つの研究の主役ではなく脇役であつて、部分的な或はまた派生的な事柄の解明に役立つに過ぎぬことを繰返し強調したい。試験依頼者は試験結果から早急に結論を下すべきでなく、試験結果を一つのデータとして他のデータとつきあわせて総合的判斷を下すべきである。尙また依頼者にお願いしたいことは試料の作り方に氣をつけ關聯資料を出来るだけ多く添付して頂きたい。

### 参 考 文 獻

- (1) J. D. Hanawalt, H. W. Rinn and L. K. Frevel : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10 457 (1938)  
邦譯久保輝一郎、X 線廻折による化學分析法、(修教社)
- (2) Ralph W. G. Wyckoff : The Structure of Crystals, (Reinhold Pub.) : Crystal Structures, (Interscience Pub.)
- (3) International Tables for the Determination of Crystal Structures, (G. Bell and Sons, Ltd. London)
- (4) G. P. Thomson and W. Cockrane : Theory and Practice of Electron Diffraction, (MacMillan & Co.)
- (5) Clark : Applied X Rays, (McGraw Hill)
- (6) 物性論叢書 第2卷 實驗技術 上(朝倉書店)
- (7) 化學實驗學 物理化學 V (河出書房)
- (8) 物理實驗學 第9卷 ( // )



最近登録された日立製作所の特許及び實用新案 (3)

區 分	登録番号	名 稱	工場名	發 明 考 案 者	登録年月日
實用新案	385618	水素冷却回轉電機	日 立	高 林 乍 人	26~10~17
//	385619	電壓調整裝置	"	豐 田 隆 太 郎	"
//	385620	外扇型電動機	龜 戸	{梅 山 克 己 友 貞 陸 夫	"
//	385621	昇降機減速裝置	多 賀	益 江 紀 吉	"
//	385622	リード線引出裝置	日 立	高 林 乍 人	"
//	385623	操作電動機制動裝置	"	中 村 熊 次 郎	"
//	385624	操作電動機の油壓制動裝置	"	中 村 熊 次 郎	"
//	385625	電動機の油切り裝置	多 賀	安 島 忠 義	"
//	385626	直流式制御裝置	日 立	西 一 郎	"
//	385627	パワーレーキの起伏裝置	龜 有	平 栗 保 平	"
//	385628	界磁調整器	日 立	豐 田 隆 太 郎	"
//	385629	電動機用ステーターコアの自動揃え装置	龜 戸	白 井 博	"
//	385630	低速密閉電機冷却裝置	日 立	甲 賀 正 三	"
//	385631	回轉電機子	"	祭 主 穰 夫	"
//	385632	電機子巻線	"	{井 上 利 夫 祭 主 穰 夫	"
//	385633	パワーレーキ	龜 有	平 栗 保 平	"
//	385634	電機子巻線	日 立	菅 野 政 雄	"
//	385635	電機子鐵心締付當板	"	菅 野 政 雄	"
//	385636	直流機整流子ライザー支持裝置	"	菅 野 政 雄	"
//	385637	整流子用ライザー接續裝置	"	{木 菅 田 眞 吉 菅 野 政 雄	"
//	385638	巻上機に於ける副制動機の制御裝置	龜 有	{木 菅 田 眞 吉 菅 野 政 雄	"
//	385639	巻上機に於ける副制動機の制御裝置	"	{木 菅 田 眞 吉 菅 野 政 雄	"
//	385640	誘導電動機の世界速度制御裝置	龜 戸	森 泉 袈 裟 彌	"
//	385641	誘導電動機プログラム制御裝置	日 立	泉 千 吉 郎	"
//	385642	載荷車輛の通荷數計算裝置	龜 有	氏 原 良 男	"
意匠登録	97531	卓上電氣扇風機の形状 (6 類)	多 賀	{山 藤 家 正 道 四 井 俊 雄 鹽 倉 原 輝 夫	"
商標登録	404453	トカコ (20 類)	日 立		26~16~17