

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年2月29日(29.02.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/043229 A1

(51) 国際特許分類:

G01N 25/20 (2006.01) G01N 25/00 (2006.01)
G01N 21/27 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/030116

(22) 国際出願日: 2023年8月22日(22.08.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-132341 2022年8月23日(23.08.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社リガク (RIGAKU CORPORATION) [JP/JP]; 〒1968666 東京都昭島市松原町3丁目9番12号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 則武 弘一郎 (NORITAKE Koichiro); 〒1968666 東京都昭島市松原町3丁目9番12号 株式会社リガク内 Tokyo (JP).
松尾 秀一 (MATSUO Shuichi); 〒1968666 東京都昭島市松原町3丁目9番12号 株式会社リガク内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 鷲 健 志, 外 (SAGI Takeshi et al.); 〒2200011 神奈川県横浜市西区高島1-2-5 横濱ゲートタワー3F イグレット知財活用弁理士事務所 Kanagawa (JP).

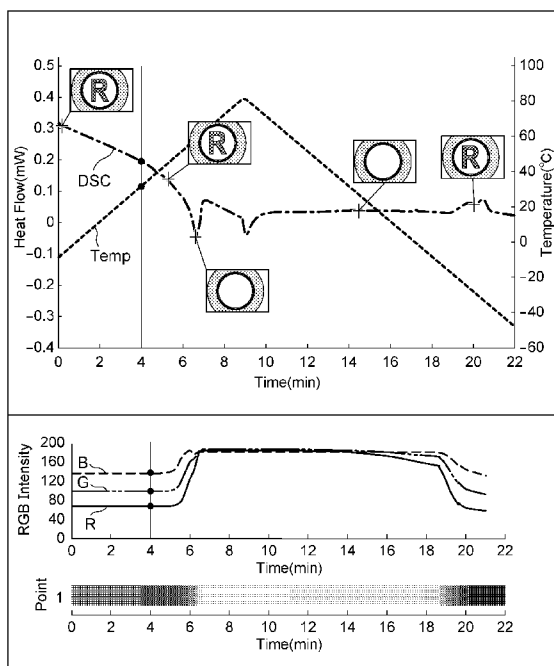
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

(54) Title: THERMAL ANALYSIS DEVICE AND CONTROL SOFTWARE FOR THERMAL ANALYSIS DEVICE

(54) 発明の名称: 熱分析装置及び熱分析装置用制御ソフトウェア

[図12]



(57) Abstract: Provided is a thermal analysis device with which it is possible to easily perform detailed analysis of a change in the state of a specimen, while visually grasping, in detail, the color of the specimen and a change therein which accompanies a change in the temperature of the specimen. Also provided is a control software for the thermal analysis device. This thermal analysis device which acquires thermal analysis data by measuring and calculating the physical properties of a specimen while changing the temperature of the specimen by heating or cooling, and acquires image data by imaging the specimen, comprises: a means for displaying a graph pertaining to the temperature or time of the thermal analysis data; a means for displaying a specimen image which is the image data; a means for generating color information data for a type and range selected from the specimen image; and a means for displaying colors generated on the basis of the color information data as a gradation in which the colors are associated with a temperature or time and arranged.

[続葉有]



TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：試料の温度変化に伴う、試料の色及びその変化を視覚的に詳細に把握しつつ、試料の状態変化を容易に詳細に解析できる熱分析装置及びその制御ソフトウェアを提供する。加熱又は冷却して試料の温度を変化させながら該試料の物理的性質を測定し演算して熱分析データを取得すると共に、該試料を撮影して画像データを取得する熱分析装置は、該熱分析データの温度又は時間に関するグラフを表示させる手段と、該画像データの試料画像を表示させる手段と、該試料画像から選択した範囲及び種類の色情報データを生成する手段と、該色情報データに基づき生成した色を温度又は時間に対応させて並べたグラデーションとして表示させる手段とを備える。

明 細 書

発明の名称：熱分析装置及び熱分析装置用制御ソフトウェア

技術分野

[0001] 本発明は、熱分析装置、特に試料観察型の熱分析装置及びその制御ソフトウェアに関する。

背景技術

[0002] 熱分析は、「物質の温度を一定のプログラムによって変化させながら、その物質（その反応生成物も含む）のある物理的性質を温度又は時間の関数として測定する一連の技法」と定義される。熱分析には、試料を加熱又は冷却して温度を変化させながら、試料の質量変化を測定する熱重量測定（T G）、試料と基準物質との温度差を測定する示差熱分析（D T A）、試料と基準物質との熱流差を測定する示差走査熱量測定（D S C）、試料の寸法変化を測定する熱機械分析（T M A）、その他、試料の種類や測定の目的によって、種々の技法がある。

[0003] 特許文献 1 には、加熱炉内の試料の温度変化に伴う熱的挙動を測定する熱分析装置において、該試料を観察するため、該加熱炉に開口部を設けると共に、該開口部を介して該試料の画像データを撮像する撮像手段を設けたものが開示されている。この熱分析装置は、試料の温度変化に伴う熱的挙動と共に、該画像データから生成した色情報を、温度に対して重畳表示させる。具体的には、温度を横軸として、T Gデータのグラフと、R、G、Bの各値のグラフとを、重畳して表示させる。

[0004] しかし、特許文献 1 の熱分析装置が表示させる R G B 値などの色情報データ及びそのグラフによっては、試料の実際の色を人間が視覚的に判断できないので、温度変化に伴う試料の色やその変化を視覚的に把握することができない。また、熱分析データのグラフと色情報データのグラフが重なって表示されるため、各グラフを判別して解析するのが困難な場合や、縦軸が複数となるためどの縦軸がどのグラフに対応するかが分かり難い場合がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2021-1870号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の一つの目的は、試料の温度変化に伴う、試料の色及びその変化を視覚的に詳細に把握しつつ、試料の状態変化を容易に詳細に解析できる熱分析装置及び熱分析装置用制御ソフトウェアを提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一の態様は、加熱又は冷却して試料の温度を変化させながら該試料の物理的性質を測定し演算して熱分析データを取得すると共に、該試料を撮影して画像データを取得する熱分析装置において、該熱分析データの温度又は時間に関するグラフを表示装置に表示させる熱分析グラフ表示手段と、該画像データの試料の画像を該表示装置に表示させる試料画像表示手段と、該試料画像から選択した範囲及び種類の色情報データを生成する色情報生成手段と、該色情報データから生成した色を温度又は時間に対応させて並べたグラデーションを該表示装置に表示させるグラデーション表示手段と、を備えたことを特徴とする。

[0008] 本発明の熱分析装置は、前記色情報データの温度又は時間に関するグラフを、前記熱分析データの温度又は時間に関するグラフに重畳させずに並べて、前記表示装置に表示させる色情報グラフ表示手段を更に備えてもよい。

[0009] 本発明の熱分析装置において、前記色情報生成手段は、前記試料画像から色情報データを生成する範囲を複数選択できるものであってもよい。

[0010] 本発明の熱分析装置において、前記グラデーション表示手段は、前記色情報データから生成した色を温度又は時間に対応させて並べたグラデーションを、帯状のカラーバーとして前記表示装置に表示させるものであってもよい。

[0011] 本発明の他の態様は、加熱又は冷却して試料の温度を変化させながら該試料の物理的性質を測定し演算して熱分析データを取得すると共に、該試料を撮影して画像データを取得する熱分析装置を制御するコンピュータを、該熱分析の温度又は時間に関するグラフを表示装置に表示させる熱分析グラフ表示手段として、該画像データの試料画像を該表示装置に表示させる試料画像表示手段として、該試料画像から選択した範囲及び種類の色情報データを生成する色情報生成手段として、及び、該色情報データから生成した色を温度又は時間に対応させて並べたグラデーションを該表示装置に表示させるグラデーション表示手段として、機能させることを特徴とする、熱分析装置用制御ソフトウェアである。

[0012] 本発明は、前記の目的又は前記の態様に限定されない。本発明の更なる詳細、特徴、機能、及び／又は効果は、本発明の好ましい例示的な実施形態についての以下の説明によって更に明らかになる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の一の実施例である熱分析装置の全体構成を示す説明図である。

[図2]本発明の一の実施例である熱分析装置の加熱炉周辺の構造を示す切り欠き斜視図である。なお、同図では断面部分に付すべきハッチングを一部省略してある。

[図3]本発明の一の実施例である熱分析装置の制御・処理系統を示すブロック図である。

[図4]本発明の一の実施例である熱分析装置により試料の熱分析データ及び画像データを取得するフローチャートの一例を示す図である。

[図5]本発明の一の実施例である熱分析装置により熱分析データ及び画像データなどをグラフなどに表示するフローチャートの一例を示す図である。

[図6]本発明の一の実施例である熱分析装置により表示された、熱分析データ（DSCデータ）のグラフと、グラフ上の所望点の試料画像を示す図である。

[図7]本発明の一の実施例である色情報生成手段により試料画像から色情報デ

ータを生成する範囲を選択する画面を示す図である。

[図8]本発明の一の実施例である色情報生成手段により生成された色情報データを示す表である。

[図9]本発明の一の実施例である色情報グラフ表示手段により表示された色情報グラフを示す図である。

[図10]本発明の一の実施例であるグラデーション表示手段により生成された色を示す表である。

[図11]本発明の一の実施例であるグラデーション表示手段により生成された色を時間に対応させて並べて表示したグラデーションを示す図である。

[図12]本発明の一の実施例である熱分析装置により表示された、熱分析データ（DSCデータ）のグラフと、グラフ上の所望点の試料画像と、色情報データのグラフと、色のグラデーションを示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の一の実施例である熱分析装置として、試料観察型の示差走査熱量測定（DSC）装置について説明する。図1を参照して、熱分析装置1は、示差走査熱量測定（DSC）装置2と、試料自動交換機3と、冷却ユニット4と、観察窓付き蓋体5と、カメラ6と、カメラ移動機構7と、コンピュータ8と、入力装置9と、表示装置10とを備えている。コンピュータ8は、後述する熱分析装置制御用ソフトウェア30をインストールされている。

[0015] 図2を参照して、DSC装置2は、円筒状のケース11内に、断熱材12、13によって側面及び底面を囲まれた加熱炉14が設けられている。加熱炉14は、上面が開口した測定室15と、測定室15の内部に設けられた感熱板16とを備えている。感熱板16上の所定の試料測定位置には、試料を載せた試料容器17が配置される。感熱板16上の所定の基準物質測定位置には、基準物質を載せた試料容器18が配置される。加熱炉14の側壁内には、通電により発熱するヒータ14a（図3を参照）が設けられている。加熱炉14は、ヒータが発熱することにより、測定室15内の試料及び基準物質を加熱する。

- [0016] 図3を参照して、感熱板16の所定の試料測定位置には、該位置に配置された試料容器17の底部に接触又は近接して温度を検出する、熱電対などの試料温度検出手段19が設けられている。感熱板16の所定の基準物質測定位置には、該位置に配置された試料容器18の底部に接触又は近接して温度を検出する、熱電対などの基準物質温度検出手段20が設けられている。加熱炉14の測定室15の底部には、加熱炉14の温度を検出する、熱電対などの加熱炉温度検出手段21が設けられている。DSC装置2は、試料温度検出手段19、基準物質温度検出手段20、及び加熱炉温度検出手段21によって検出された温度を、それぞれ、試料温度信号、基準物質温度信号、及び加熱炉温度信号として、DSC装置2内に備えた記憶部（図示しない）に保存すると共に、無線通信又は有線通信によりコンピュータ8へ送信する。
- [0017] 図2及び図3を参照して、加熱炉14の外周には、冷却ユニット4に2本の導管により接続された冷媒ジャケット22が設置される。冷却ユニット4は、液体窒素などの冷却媒体を、冷媒ジャケット22の内部と冷却ユニット4との間で循環させることにより、加熱炉14並びに測定室15内の試料及び基準物質を冷却する。
- [0018] ケース11の上面を閉塞するケース蓋23には、観察窓付き蓋体5が設置される。観察窓付き蓋体5は、測定室15の上面開口を開閉可能とするように、加熱炉14に着脱自在に取付けられる観察窓付き内蓋24、ケース蓋23上に設置されたスペーサ5aに着脱自在に取付けられる観察窓付き中蓋25、及び、蓋体5に着脱自在に取付けられる観察窓付き外蓋26を備えている。3つの観察窓付き蓋があるのは、冷却ユニット4により冷却したとき等に、観察窓に結露が生じるのを防止するためである。測定する時は、全ての観察窓付き蓋24、25及び26が蓋体5に装着され、測定室15の上面開口が閉塞される。
- [0019] DSC装置2は、熱流束型の示差走査熱量測定装置である。示差走査熱量測定（DSC）とは、「一定の熱を与えながら、基準物質及び試料の双方の温度を測定し、試料の状態変化による吸熱及び発熱を定量的に測定する方法

」である。基準物質は、熱的に安定な材料によって形成されており、温度が変化しても融解、蒸発などの物性変化は生じない。これに対して、試料は、自らの特性に従って温度変化に対応して吸熱反応又は発熱反応を生じると、反応中は温度変化が止まり、試料と基準物質との間に温度差 ΔT が生じる。この温度差 ΔT を緩和するための熱流が感熱板16を通じて試料に流入する。この試料に流入する単位時間当たりの熱量（熱流）は、試料と基準物質との温度差 ΔT に比例する。したがって、温度差 ΔT を時間について積分した値を、温度依存性を考慮して補正し装置定数 k で割ることにより、試料の熱量（エネルギー）が求められる。このように、試料と基準物質の温度差に基づいて試料に流れ込む熱流束、従って熱量を演算する。演算により得られた熱量は、該試料の示差走査熱量測定（DSC）により得られた熱分析データ（DSCデータ）である。

[0020] 図1から図3を参照して、カメラ6は、蓋体5の3つの観察窓付き蓋24, 25及び26の観察窓を通して、測定室15内の所定の試料測定位置に配置された試料容器17にある試料を撮影する。カメラ6が撮影した試料の画像データは、カメラ6又はカメラ移動機構7に備えられた記憶部（図示しない）に保存されると共に、コンピュータ8へ送信される。

[0021] カメラ移動機構7は、カメラ6による試料の撮影位置を調整する。蓋体5から観察窓付き蓋24, 25及び26が外されて、試料又は基準物質が測定室15内に設置又は交換されるときは、カメラ移動機構7に水平軸で軸支されたカメラ6が、上方且つ後方に回動し、蓋体5の周辺から退避する。

[0022] カメラ移動機構7に軸支されたカメラ6が上方且つ後方に回動して退避しており、観察窓付き蓋24, 25及び26が蓋体5から外されているときに、試料自動交換機3は作動する。試料自動交換機3は、測定室15の上面開口を通して、試料を載せた試料容器17を所定の試料測定位置に配置し又は該位置から外部へ取り出すことができる。試料自動交換機3は、更に、基準物質を載せた試料容器18を所定の基準物質測定位置に配置し又は該位置から外部へ取り出すことが可能な構成にしてもよい。

- [0023] 図3を参照して、コンピュータ8は、本発明の一の実施例である、熱分析装置用制御ソフトウェア30をインストールされている。コンピュータ8は、中央処理装置（CPU）27、画像処理装置（GPU）28、HDD・SSDなどの記憶装置29、などを備えている。コンピュータ8は、DSC装置2、試料自動交換機3、冷却ユニット4、カメラ6、カメラ移動機構7、入力装置9、及び、表示装置10との間で、有線通信又は無線通信により各種の信号を送信及び受信する。
- [0024] 入力装置9は、操作者が、試料の測定条件や各機器の操作指示などをコンピュータ8に入力する装置である。入力装置9は、キーボードやマウスなどからなるが、タッチパネルや、音声による入力手段を含んでもよい。
- [0025] 表示装置10は、コンピュータ8にインストールされたソフトウェア30による制御や、入力装置9からの入力に従って、各種の情報を表示する。表示装置10は、液晶モニタなどからなる。
- [0026] 熱分析装置1は、ソフトウェア30をインストールされたコンピュータ8により制御されて、加熱炉14により加熱又は冷却ユニット4により冷却し、測定室15内の試料の温度を変化させながら、該試料の物理的性質を測定し演算して熱分析データを取得すると共に、カメラ6により該試料を撮影して画像データを取得する。
- [0027] ソフトウェア30をインストールされたコンピュータ8は、該熱分析データの温度又は時間に関するグラフを表示装置10に表示させる熱分析グラフ表示手段31としての構成及び機能を有する。
- [0028] ソフトウェア30をインストールされたコンピュータ8は、該画像データの試料の画像を表示装置10に表示させる試料画像表示手段32としての構成及び機能を有する。
- [0029] ソフトウェア30をインストールされたコンピュータ8は、該試料画像から選択した範囲及び種類の色情報データを生成する色情報生成手段33としての構成及び機能を有する。
- [0030] ソフトウェア30をインストールされたコンピュータ8は、前記色情報デ

ータの温度又は時間に関するグラフを、前記熱分析データの温度又は時間に関するグラフに重畳させずに並べて、表示装置 10 に表示させる色情報グラフ表示手段 34 としての構成及び機能を有する。

[0031] ソフトウェア 30 をインストールされたコンピュータ 8 は、該色情報データから生成した色を温度又は時間に対応させて並べたグラデーションを表示装置 10 に表示させるグラデーション表示手段 35 としての構成及び機能を有する。

[0032] 図 4 を参照して、本発明の一の実施例である熱分析装置により試料の熱分析データ及び画像データを取得するフローチャートの一例を説明する。

[0033] ステップ S 101 では、熱分析装置 1 の測定条件及び温度プログラムの設定画面を開いて、試料名、試料重量、設定温度範囲、測定時間、測定間隔などを入力手段 9 によりコンピュータ 8 に入力して設定する。

[0034] ステップ S 102 では、熱分析装置 1 の試料撮影条件の設定画面を開いて、撮影時間、撮影間隔などを入力手段 9 によりコンピュータ 8 に入力して設定する。

[0035] ステップ S 103 では、測定を開始し、所定の測定条件及び所定の温度プログラムに従って、ソフトウェア 30 をインストールしたコンピュータ 8 により温度を制御されて、加熱炉 14 は、ヒータに通電されて発熱し、測定室 15 の所定の試料測定位置に配置された試料容器 17 に載せた試料を加熱し、又は、冷却ユニット 4 は、冷却媒体を 2 本の導管を通じて冷媒ジャケット 22 内部との間で循環させ、加熱炉 14 並びに測定室 15 の所定の試料測定位置に配置された試料容器 17 に載せた試料を冷却する。そして、測定間隔などの所定の測定条件に従って、試料温度検出手段 19 により試料の温度を測定し、基準物温度検出手段 20 により基準物質の温度を測定する。

[0036] ステップ S 104 では、コンピュータ 8 は、測定した試料温度と基準物質温度との温度差に基づいて、試料に流れ込む熱流束、すなわち熱量を演算して、試料の熱分析データ（DSC データ）を取得する。

[0037] ステップ S 201 では、所定の試料撮影条件に従って、ソフトウェア 30

をインストールしたコンピュータ 8 により制御されて、熱分析装置 1 のカメラ 6 により、測定室 15 の所定の試料測定位置に配置された試料容器 17 に載せた試料を、測定中に撮影する。

[0038] ステップ S 202 では、コンピュータ 8 は、測定中の試料の画像データを取得する。

[0039] ステップ S 105 では、コンピュータ 8 が取得した試料の熱分析データと試料の画像データとが、コンピュータ 8 の記憶装置 29 に保存される。

[0040] 次に、試料の温度変化に伴う状態変化を解析するために、本発明の一の実施例である熱分析装置により熱分析データ及び画像データなどをグラフなどに表示するフローチャートの一例を説明する。

[0041] 図 5 を参照して、ステップ S 301 では、熱分析装置 1 は、ソフトウェア 30 をインストールされたコンピュータ 8 により制御されて、加熱炉 14 により加熱し又は冷却ユニット 4 により冷却して、測定室 15 内の試料の温度を変化させながら、該試料の物理的性質を測定し演算して熱分析データを取得すると共に、測定中の該試料をカメラ 6 により撮影して画像データを取得する。例えば、図 4 に示すフローチャートに従って、試料の測定及び撮影を行って、熱分析データ及び画像データを取得することができる。また、熱分析データ及び画像データは、コンピュータ 8 の記憶装置 29 に保存されたデータを読み出して取得してもよい。

[0042] 図 6 は、試料の温度を 80℃まで上昇させた後に−50℃まで下降させる過程で、試料の温度と基準物質の温度を測定し、試料と基準物質との温度差に基づいて演算して取得した DSC データのグラフの一例を示している。具体的には、熱分析グラフ表示手段 31 により、試料の温度と時間に関するグラフが、横軸を時間 (Time。単位 min。)、縦軸を温度 (Temperature。単位℃。) として表示されている。また、熱流束と時間に関するグラフが、横軸を時間 (Time。単位 min。)、縦軸を熱流束 (Heat Flow。単位 mW。) として表示されている。

[0043] 図 6 には、試料画像表示手段 32 により、熱分析データ (DSC データ)

の熱流束と時間に関するグラフ上の任意に選択した点の試料画像が表示されている。試料画像表示手段32は、熱分析データのグラフ上の複数の点を選択して、又は、記憶装置29に保存している画像データの中から複数の試料画像を選択して、表示装置10に複数の試料画像を表示することが可能である。

[0044] 図5を参照して、ステップS302では、色情報生成手段33は、試料画像から生成する色情報の範囲及び種類を選択することができる。図7は、色情報生成手段33により開かれた、試料画像から生成する色情報の範囲及び種類を選択するための試料観察色情報ウインドウの一例を示している。試料観察色情報ウインドウには、試料画像表示手段32により試料画像が表示される。図7の試料観察色情報ウインドウでは、試料画像から生成する色情報の範囲（対象範囲）として、「四角で選択」するか、「丸で選択」するかを選択するチェック欄が設けてある。図7では、「丸で選択」にチェックが入っているので、試料観察色情報ウインドウに表示された試料画像の中に、破線の丸が表示されている。破線の丸で表示される対象範囲は、キーボードやマウスなどの入力装置9により大きさ及び位置を変更することができる。

[0045] 図7には示されていないが、生成する色情報の種類を選択するための試料観察色情報ウインドウも存在する。色情報とは、カメラ6が撮影した画像データの色を数値化した情報である。生成する色情報の種類は、「光の三原色」とされるレッド（Red）、グリーン（Green）、ブルー（Blue）の組合せで色を表現する「RGB」、「色の三原色」とされるシアン（Cyan）、マゼンタ（Magenta）、イエロー（Yellow）の3色とブラック（Black）との組合せで色を表現する「CMYK」、国際照明委員会（CIE）が定義した「CIE Lab」、色相（Hue）、彩度（Saturation）、明度（Value）の組合せで色を表現する「HSV」、などを選択することができる。

[0046] 図5を参照して、ステップS303では、色情報生成手段33は、試料画像から選択した範囲及び種類の色情報データを生成する。図7を参照して、

試料観察色情報ウインドウに表示された「生成」をマウスでクリックすると、色情報生成手段33は、生成する色情報の範囲及び種類の選択を確定して、色情報データを生成する。図8には、色情報生成手段33により生成された色情報データの一例が表に示されている。図8に示すように、熱分析データ（Temp、DSC）、画像データ（観察画像）、及び、色情報データ（R値、G値、B値）は、測定時間（Time）と対応させて保存される。

[0047] 図5を参照して、ステップS303では、更に、色情報グラフ表示手段34により、色情報データの温度又は時間に関するグラフを表示装置に表示させるようにしてもよい。図9には、色情報グラフ表示手段34により表示された、色情報データであるR値、G値、B値の時間に関するグラフの一例が示されている。これらの色情報のグラフによれば、測定開始から5分から7分頃の間、及び、14分から20分（特に19分前後）頃の間、色情報が大きく変化していることが把握できる。このように、色情報のグラフによれば、試料の色変化の時期や変化量を正確に把握することができる。しかし、色情報のグラフによっては、試料の実際の色やその変化を視覚的に把握することができない。また、試料温度との関係が把握できない。

[0048] 図5を参照して、ステップS304では、グラデーション表示手段35は、色情報データから色を生成する。図10には、グラデーション表示手段35により色情報データのR値、G値及びB値から生成された色が、「Color」欄に表示されている。図10に示すように、熱分析データ、画像データ、色情報（R値、G値、B値）、及び、生成された色は、測定時間及びその時の試料の温度と紐づけされている。したがって、生成された色によれば、各測定時間や試料の温度に対応する試料の色を視覚的に把握できる。

[0049] 図5を参照して、ステップS305では、グラデーション表示手段35は、生成された色を、温度又は時間に対応させて並べたグラデーションで表示装置に表示する。図11には、生成された色が、測定時間に対応させて並べたグラデーションで表示された一例が示されている。図11に示されたグラデーションは、色情報データから生成した色を時間に対応させて並べたグラ

レーションが帯状又は棒状に表示されているので、「カラーバー」と言える。図11に示されたグラデーション又はカラーバーによれば、試料の色が、測定開始から5分頃までは濃いブルー（白黒の図11では濃色）であったが、5分頃から7分頃までの間にブルー（濃色）からグレー（淡色）へと変化し、7分頃から14分頃までグレー（淡色）であり続け、14分頃から18分過ぎまでの間にグレー（淡色）からブルー（濃色）へと変化してゆき、19分前後で大きく変化して20分頃以降は濃いブルー（濃色）となっており、試料の色の変化を視覚的に詳細に把握することができる。

[0050] 例えば、図12には、消せるボールペンで文字を書いた紙を試料容器に入れ、 N_2 雰囲気では80℃まで10℃/minで昇温した後、-50℃まで降温したとき、試料観察型のDSC装置である熱分析装置1で測定した熱分析データ（DSCデータ）のグラフが、横軸を時間（測定時間）として、表示されている。また、時間（測定時間）と試料温度との関係を示すグラフ（Temp）も表示されている。

[0051] 図12には、熱分析データ（DSCデータ）のグラフと共に、熱分析データ（DSCデータ）のグラフ上の5か所の点における試料画像が表示されている。試料画像の表示は、試料の実際の色を把握することができるが、表示できる試料画像の数に限界があるので、試料の局所的な色変化を評価することや、複数個所の色変化を比較評価することが困難である。

[0052] 図12には、熱分析データ（DSCデータ）のグラフと共に、横軸を測定開始からの時間とし且つ目盛りの大きさも合わせて、試料画像の中央付近の文字部分から生成した色情報データ（RGB値）のグラフが、上記の熱分析データ（DSCデータ）のグラフと重畳させずに下方に並べて表示されている。熱分析データのグラフと色情報データのグラフとが重畳せずに並べて表示されるので、各グラフが見易くなり、解析し易くなる。色情報データ（RGB値）のグラフは、色変化の時期や変化量を把握することはできるが、試料の色やその変化を視覚的に把握することができない。

[0053] 図12には、熱分析データ（DSCデータ）のグラフと共に、横軸を測定

開始からの時間とし且つ目盛りの大きさも合わせて、色情報データ（RGB値）から生成した色を並べたグラデーション（カラーバー）が表示されている。色情報データ（RGB値）から生成した色を並べたグラデーション（カラーバー）は、試料の実際の色やその変化を視覚的に容易に且つ詳細に把握できる。従って、熱分析データのグラフを表示すると共に、試料の色の変化をグラデーション（カラーバー）で表示することにより、試料の温度変化に伴う、試料の色やその変化を視覚的に詳細に把握しつつ、試料の状態変化を容易に詳細に解析することができる。

[0054] 本発明は、上記の実施例に限定されるものではなく、本発明及び本発明の各構成要素の技術的思想の範囲に含まれる様々な変形例や均等物も含まれる。

[0055] 例えば、色情報生成手段33は、試料画像から色情報データを生成する範囲を複数選択できるものであってもよい。試料画像の中の複数の範囲を選択して、各範囲の色情報データを生成することにより、試料画像の中の複数の個所について色の変化などを比較評価することができる。

[0056] また、本発明の熱分析装置は、色情報データの温度又は時間に関するグラフを、熱分析データの温度又は時間に関するグラフに重畳させずに並べて、前記表示装置に表示させる色情報グラフ表示手段を備えなくてもよい。

[0057] また、グラデーション表示手段は、色情報データから生成した色を温度又は時間に対応させて並べたグラデーションを、帯状のカラーバーとして表示装置に表示させるものに限定されない。例えば、熱分析データの温度又は時間に関するグラフの色を、色情報データから生成した色を温度又は時間に対応させて並べたグラデーションで表示したものでもよい。

[0058] また、本発明の熱分析装置は、示差走査熱量測定（DSC）装置の他に、冷却ユニット、制御ソフトウェアをインストールされたコンピュータ、入力装置、表示装置などの複数の装置から構成されるものに限定されず、これらの装置の一部又は全部が一体に構成されるものであってもよい。また、制御ソフトウェアをインストールされたコンピュータは、複数の示差走査熱量測

定（DSC）装置やその他の熱分析装置を制御するものであってもよい。また、制御ソフトウェアの一部又は全部が、クラウド上のサーバーにインストールされていてもよい。

[0059] 本発明の熱分析装置は、示差走査熱量測定（DSC）装置に限定されるものではなく、熱重量測定（TG）装置、示差熱分析（DTA）装置、示差走査熱量測定（DSC）装置、熱機械分析（TMA）装置、その他の各種熱分析装置であってもよい。

産業上の利用可能性

[0060] 本発明は、試料の温度変化に伴う、試料の色及びその変化を視覚的に詳細に把握しつつ、試料の状態変化を容易に詳細に解析できる熱分析装置、及び、そのような熱分析装置を実現するための制御ソフトウェアを提供することに利用することができる。

符号の説明

[0061] 1：熱分析装置、
2：示差走査熱量測定（DSC）装置、
3：試料自動交換機、
4：冷却ユニット、
5：観察窓付き蓋体、
6：カメラ、
7：カメラ移動機構、
8：コンピュータ、
9：入力装置、
10：表示装置、
11：ケース、
12, 13：断熱材、
14：加熱炉、
14a：ヒータ、
15：測定室、

- 16 : 感熱板、
- 17, 18 : 試料容器、
- 19 : 試料温度検出手段、
- 20 : 基準物質温度検出手段、
- 21 : 加熱炉温度検出手段、
- 22 : 冷媒ジャケット、
- 23 : ケース蓋、
- 24 : 観察窓付き内蓋、
- 25 : 観察窓付き中蓋、
- 26 : 観察窓付き外蓋、
- 27 : 中央処理装置 (CPU)、
- 28 : 画像処理装置 (GPU)、
- 29 : 記憶装置、
- 30 : 制御ソフトウェア、
- 31 : 熱分析グラフ表示手段、
- 32 : 試料画像表示手段、
- 33 : 色情報生成手段、
- 34 : 色情報グラフ表示手段、
- 35 : グラデーション表示手段

請求の範囲

- [請求項1] 加熱又は冷却して試料の温度を変化させながら該試料の物理的性質を測定し演算して熱分析データを取得すると共に、該試料を撮影して画像データを取得する熱分析装置において、
- 該熱分析データの温度又は時間に関するグラフを表示装置に表示させる熱分析グラフ表示手段と、
- 該画像データの試料画像を該表示装置に表示させる試料画像表示手段と、
- 該試料画像から選択した範囲及び種類の色情報データを生成する色情報生成手段と、
- 該色情報データから生成した色を温度又は時間に対応させて並べたグラデーションを該表示装置に表示させるグラデーション表示手段と、を備えたことを特徴とする熱分析装置。
- [請求項2] 前記色情報データの温度又は時間に関するグラフを、前記熱分析データの温度又は時間に関するグラフに重畳させずに並べて、前記表示装置に表示させる色情報グラフ表示手段を更に備えたことを特徴とする請求項1に記載の熱分析装置。
- [請求項3] 前記色情報生成手段は、前記試料画像から色情報データを生成する範囲を複数選択できることを特徴とする請求項1に記載の熱分析装置。
- [請求項4] 前記グラデーション表示手段は、前記色情報データから生成した色を温度又は時間に対応させて並べたグラデーションを、帯状のカラーバーとして前記表示装置に表示させることを特徴とする請求項1に記載の熱分析装置。
- [請求項5] 加熱又は冷却して試料の温度を変化させながら該試料の物理的性質を測定し演算して熱分析データを取得すると共に、該試料を撮影して画像データを取得する熱分析装置を制御するコンピュータを、
- 該熱分析データの温度又は時間に関するグラフを表示装置に表示さ

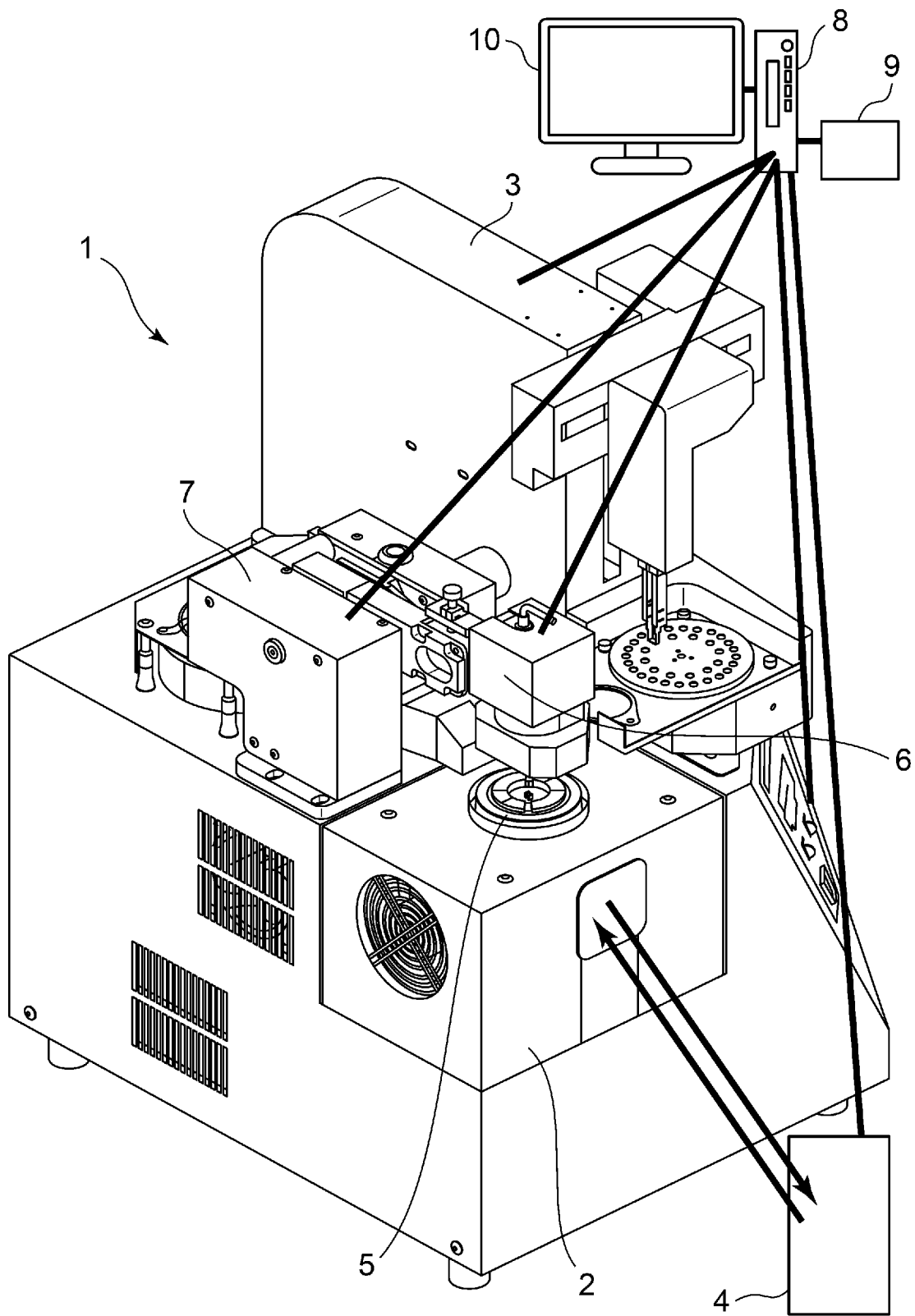
せる熱分析グラフ表示手段として、

該画像データの試料画像を該表示装置に表示させる試料画像表示手段として、

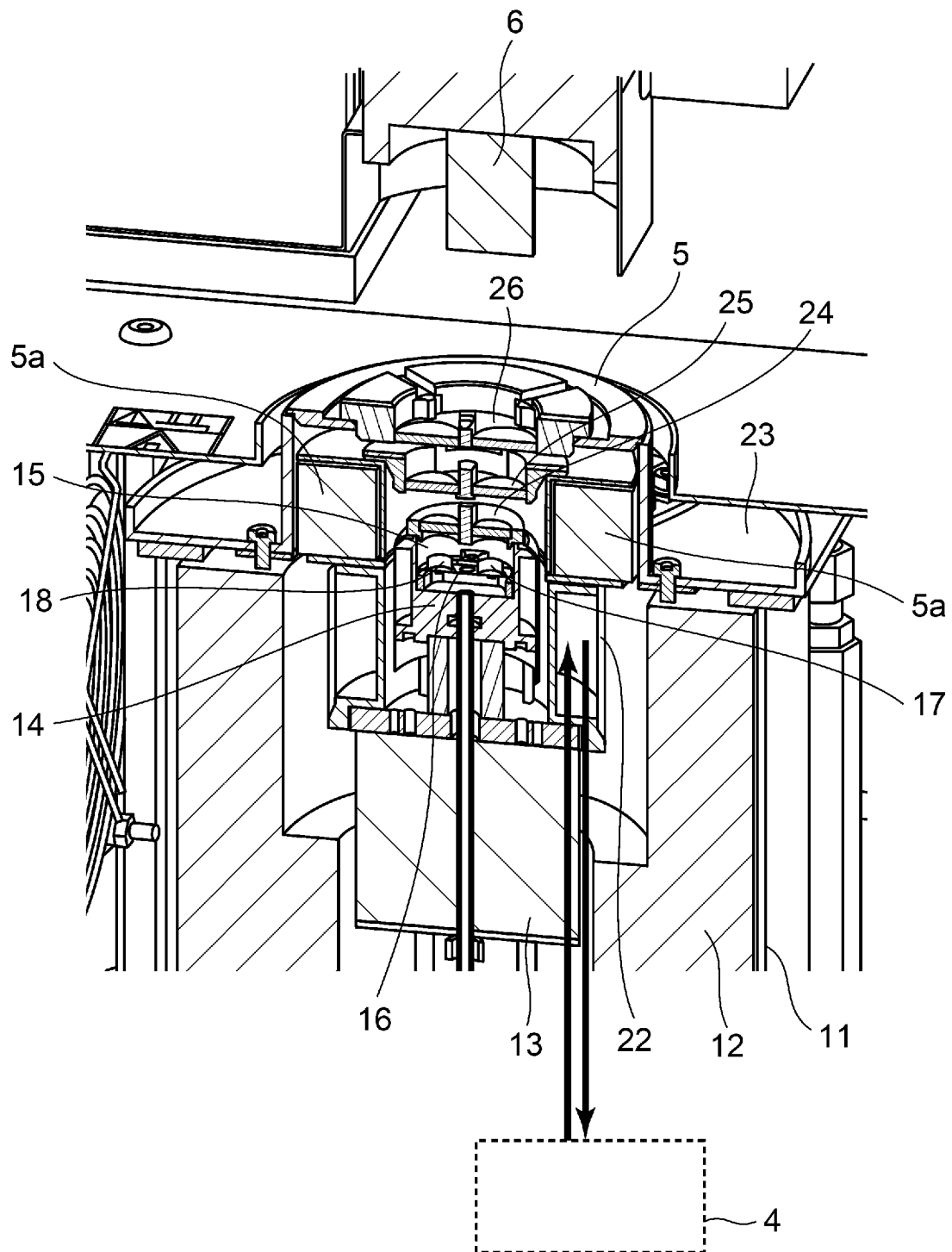
該試料画像から選択した範囲及び種類の色情報データを生成する色情報生成手段として、及び、

該色情報データから生成した色を温度又は時間に対応させて並べたグラデーションを該表示装置に表示させるグラデーション表示手段として、機能させることを特徴とする、熱分析装置用制御ソフトウェア。

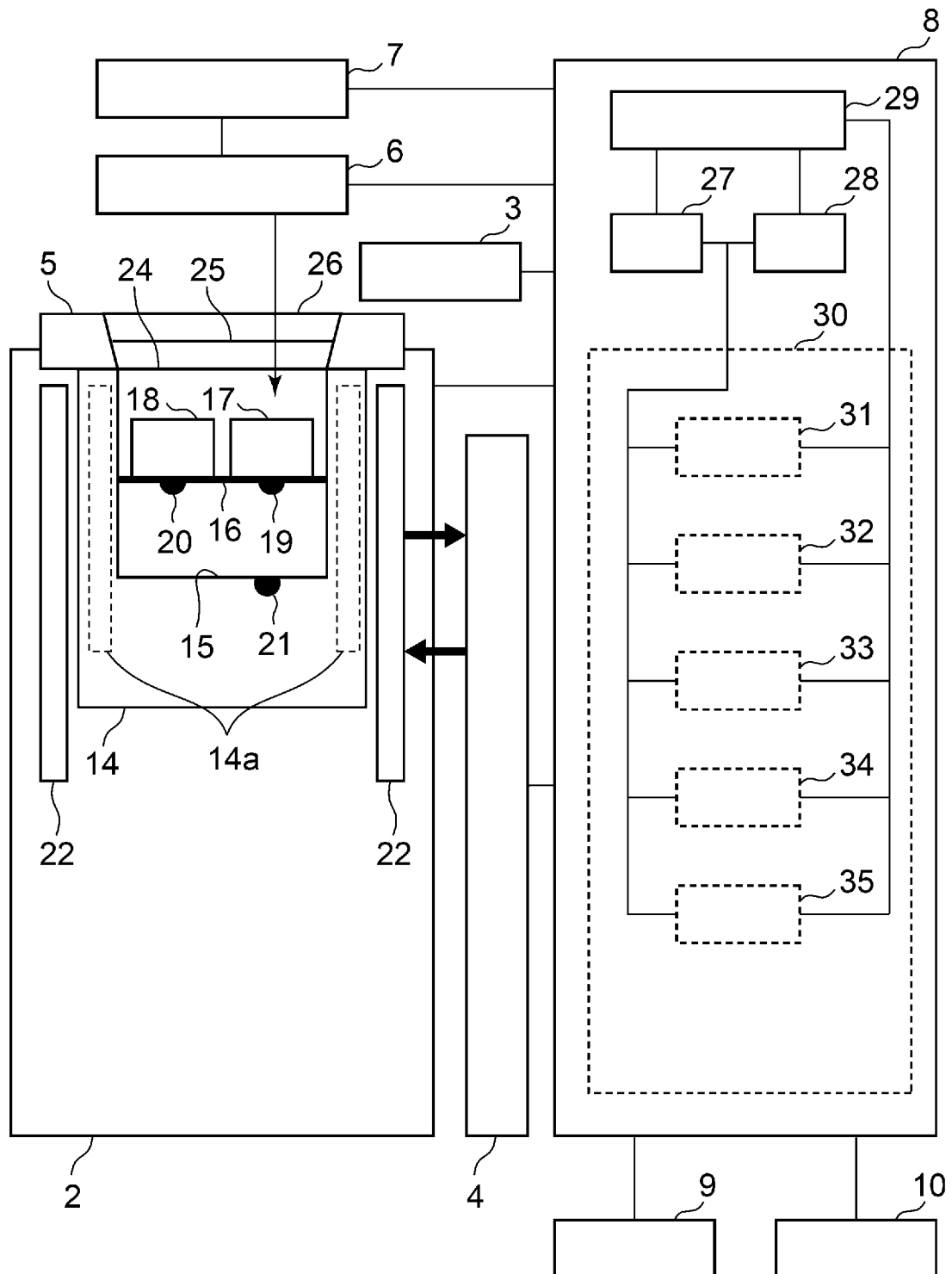
[図1]



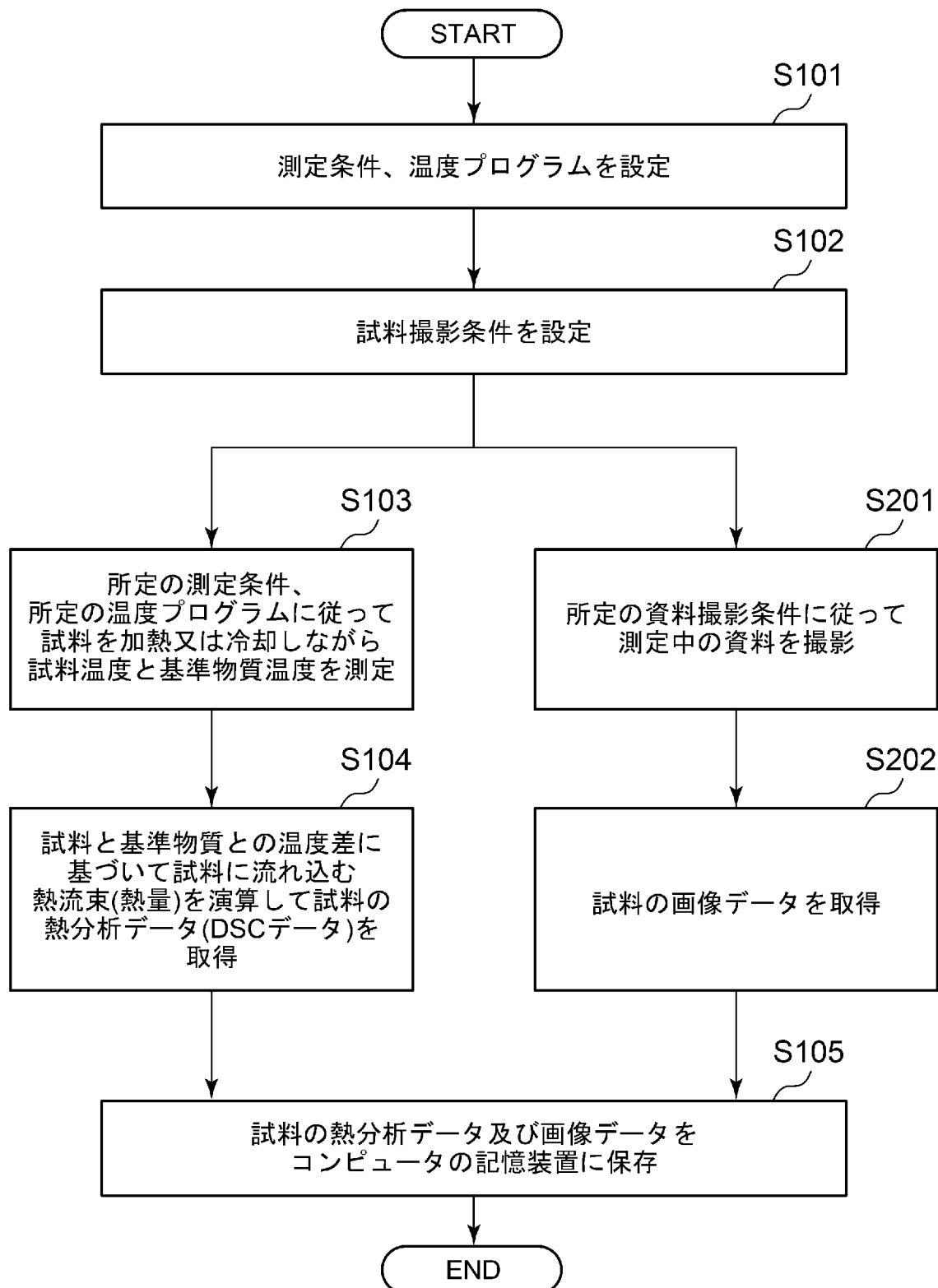
[図2]



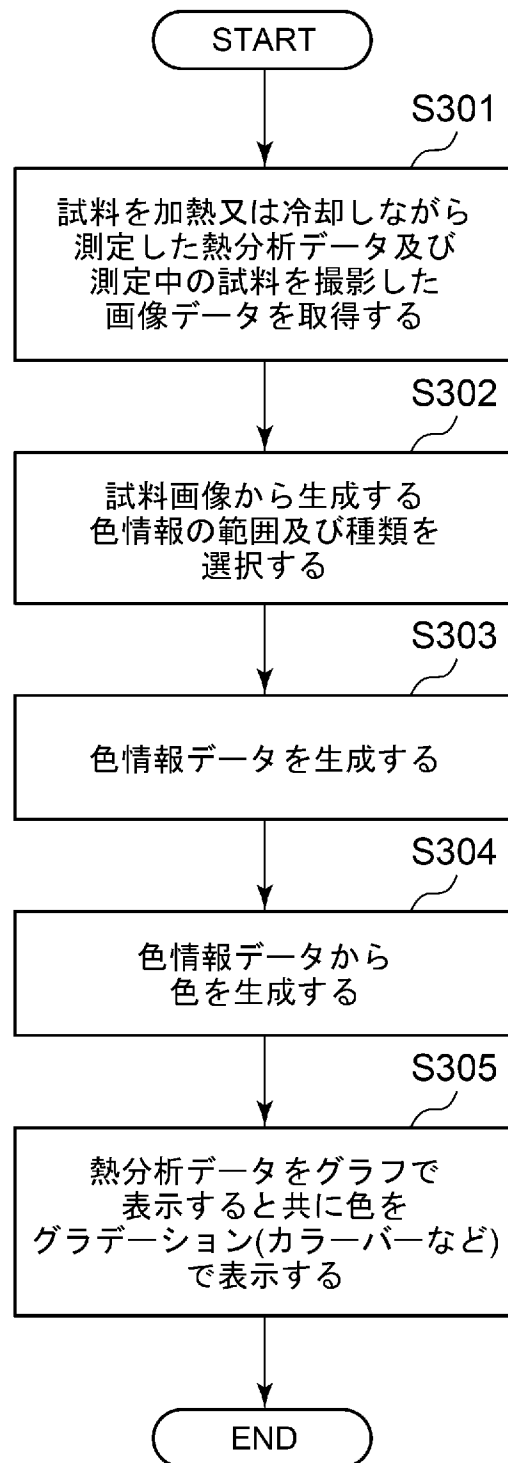
[図3]



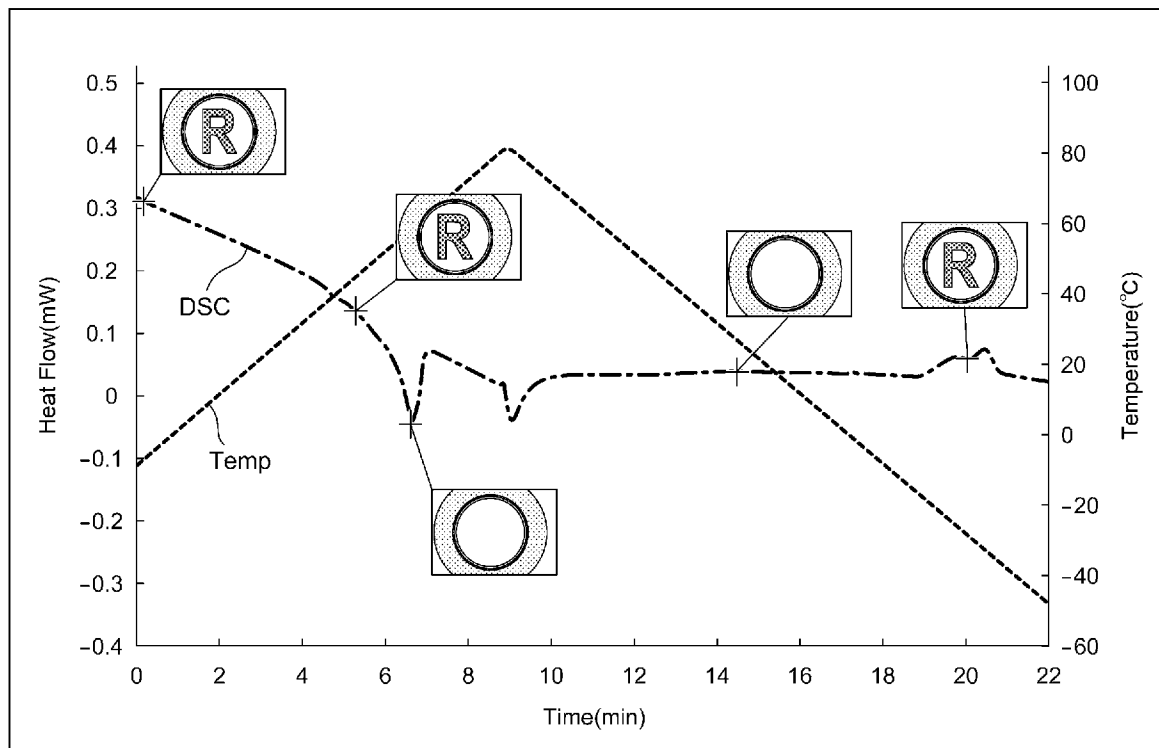
[図4]



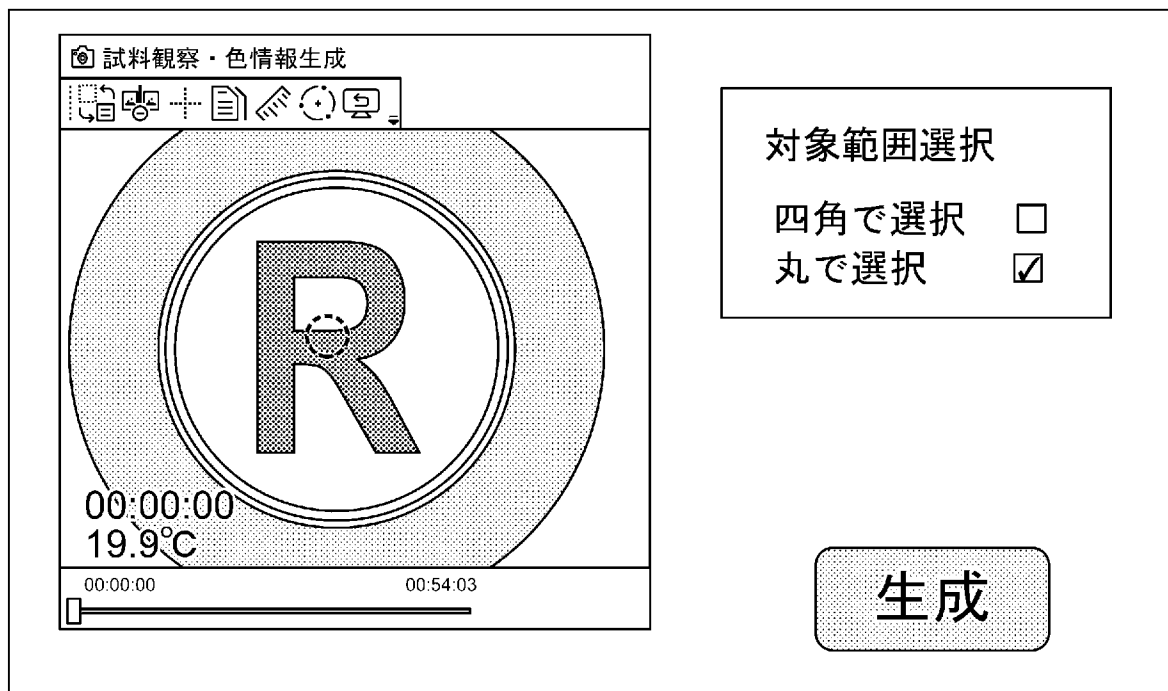
[図5]



[図6]



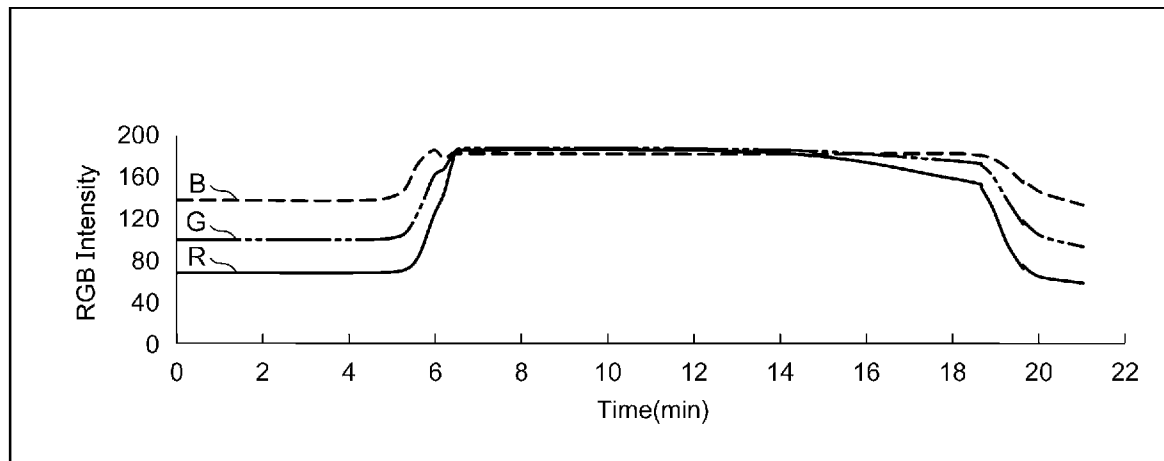
[図7]



[図8]

レコード No.	熱分析データ			観察 画像	色情報		
	Time(s)	Temp.(°C)	DSC(mW)	画像 No.	R	G	B
1	0	-8.67	0.316041	1	68	100	138
2	10	-6.952	0.310533	2	68	100	138
3	20	-5.229	0.305181	3	68	100	138
4	30	-3.489	0.300626	4	68	100	138
5	40	-1.752	0.295459	5	68	100	138
6	50	-0.03	0.291045	6	68	100	138
7	60	1.674	0.286063	7	68	100	138
8	70	3.352	0.281335	8	68	100	138
9	80	5.035	0.277145	9	68	100	138
10	90	6.716	0.272717	10	68	100	138
11	100	8.404	0.267599	11	68	100	138
12	110	10.086	0.262871	12	68	100	138
13	120	11.773	0.257803	13	68	100	138
14	130	13.464	0.253075	14	68	100	138
15	140	15.148	0.248155	15	68	100	138
16	150	16.836	0.242933	16	68	100	138
17	160	18.519	0.238465	17	68	100	138
18	170	20.214	0.232844	18	68	100	138
19	180	21.896	0.227599	19	68	100	138
20	190	23.58	0.22231	20	68	100	138

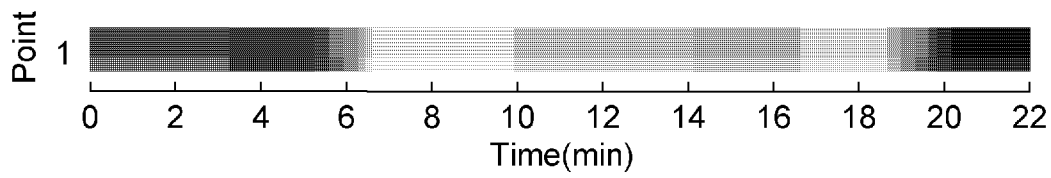
[図9]



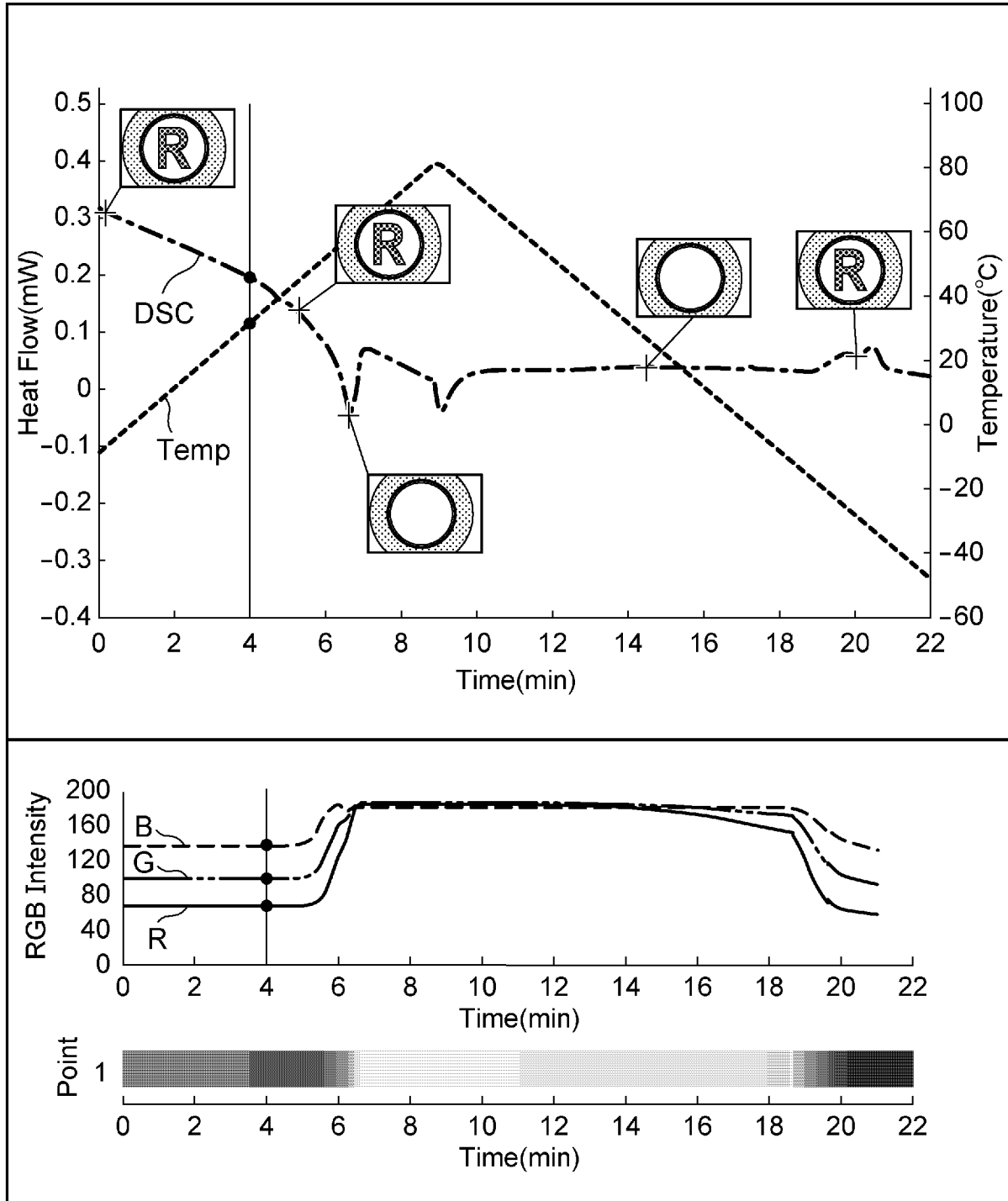
[図10]

レコード No.	熱分析データ			観察 画像	色情報			カラーバー
	Time(s)	Temp.(°C)	DSC(mW)	画像 No.	R	G	B	Color
1	0	-8.67	0.316041	1	68	100	138	
2	10	-6.952	0.310533	2	68	100	138	
3	20	-5.229	0.305181	3	68	100	138	
4	30	-3.489	0.300626	4	68	100	138	
5	40	-1.752	0.295459	5	68	100	138	
6	50	-0.03	0.291045	6	68	100	138	
7	60	1.674	0.286063	7	68	100	138	
8	70	3.352	0.281335	8	68	100	138	
9	80	5.035	0.277145	9	68	100	138	
10	90	6.716	0.272717	10	68	100	138	
11	100	8.404	0.267599	11	68	100	138	
12	110	10.086	0.262871	12	68	100	138	
13	120	11.773	0.257803	13	68	100	138	
14	130	13.464	0.253075	14	68	100	138	
15	140	15.148	0.248155	15	68	100	138	
16	150	16.836	0.242933	16	68	100	138	
17	160	18.519	0.238465	17	68	100	138	
18	170	20.214	0.232844	18	68	100	138	
19	180	21.896	0.227599	19	68	100	138	
20	190	23.58	0.22231	20	68	100	138	
21	200	25.27	0.216925	21	68	100	138	
22	210	26.962	0.211807	22	68	100	138	
23	220	28.648	0.206213	23	68	100	138	
24	230	30.339	0.200534	24	68	100	138	
25	240	32.027	0.19473	25	68	100	138	
26	250	33.717	0.188448	26	68	100	138	
27	260	35.406	0.181572	27	68	100	138	
28	270	37.093	0.173928	28	68	100	138	
29	280	38.782	0.163949	29	68	100	138	
30	290	40.475	0.155426	30	68	100	138	
31	300	42.159	0.150112	31	68	100	138	
32	310	43.851	0.142169	32	68	100	138	
33	320	45.541	0.131716	33	70	104	146	
34	330	47.228	0.118808	34	70	104	146	
35	340	48.919	0.104125	35	83	126	173	
36	350	50.606	0.089923	36	83	126	173	
37	360	52.294	0.075947	37	123	161	186	
38	370	53.985	0.058369	38	123	161	186	
39	380	55.663	0.032805	39	144	168	178	
40	390	57.349	-0.006049	40	174	181	183	
41	400	59.035	-0.039094	41	186	188	183	
42	410	60.733	0.019961	42	186	188	183	
43	420	62.428	0.068964	43	186	188	183	
44	430	64.116	0.068999	44	186	188	183	
45	440	65.808	0.064137	45	186	188	183	

[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/030116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 25/20**(2006.01)i; **G01N 21/27**(2006.01)i; **G01N 25/00**(2006.01)i

FI: G01N25/20 F; G01N25/00 P; G01N21/27 A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N25/20; G01N21/27; G01N25/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2021-001870 A (HITACHI HIGH-TECH SCIENCE CORP.) 07 January 2021 (2021-01-07) paragraphs [0015]-[0037], fig. 1-3, 5, 6	1-5
Y	WO 2017/033526 A1 (RIGAKU CORP.) 02 March 2017 (2017-03-02) paragraph [0045], fig. 11	1-5
Y	JP 2016-118397 A (SCREEN HOLDINGS CO., LTD.) 30 June 2016 (2016-06-30) paragraphs [0088]-[0090], fig. 5	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 September 2023

Date of mailing of the international search report

03 October 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/030116

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-001870	A	07 January 2021	US 2020/0400510 A1 paragraphs [0027]-[0078], fig. 1-3, 5, 6	
WO	2017/033526	A1	02 March 2017	(Family: none)	
JP	2016-118397	A	30 June 2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 25/20(2006.01)i; G01N 21/27(2006.01)i; G01N 25/00(2006.01)i FI: G01N25/20 F; G01N25/00 P; G01N21/27 A										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G01N25/20; G01N21/27; G01N25/00										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2023年									
日本国実用新案登録公報	1996-2023年									
日本国登録実用新案公報	1994-2023年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
Y	JP 2021-001870 A（株式会社日立ハイテクサイエンス）07.01.2021（2021-01-07） 段落[0015]-[0037], 図1-3, 5-6	1-5								
Y	WO 2017/033526 A1（株式会社リガク）02.03.2017（2017-03-02） 段落[0045], 図11	1-5								
Y	JP 2016-118397 A（株式会社SCREENホールディングス）30.06.2016（2016-06-30） 段落[0088]-[0090], 図5	1-5								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 20.09.2023	国際調査報告の発送日 03.10.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 鴨志田 健太 2J 2578 電話番号 03-3581-1101 内線 3252									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/030116

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2021-001870	A	07.01.2021	US 2020/0400510 A1 段落[0027]-[0078], 図 1-3, 5-6	
WO	2017/033526	A1	02.03.2017	(ファミリーなし)	
JP	2016-118397	A	30.06.2016	(ファミリーなし)	