

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 5월 21일 (21.05.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/072650 A1

- (51) 국제특허분류:
C01B 33/06 (2006.01) C01F 7/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/006685
- (22) 국제출원일: 2014년 7월 23일 (23.07.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0136608 2013년 11월 12일 (12.11.2013) KR
- (71) 출원인: 한국기술교육대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY AND EDUCATION INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교), Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 김기영 (KIM, Ki-Yeong); 137-779 서울시 서초구 서초중앙로 200, 6동 1105호 (서초동, 삼풍아파트), Seoul (KR). 신종식 (SHIN, Jong-Sik); 363-170 충청북도 청주시 청원구 공항로 59번길 9-10 (내덕동), Chungcheongbuk-do (KR). 전제범 (JEON, Je-Beom); 690832 제주도 제주시 동광로 19길 20, 203호 (일도이동, 삼오한마음주택), Jeju-do (KR).

(74) 대리인: 나동규 (NA, Dong Kyu); 302-831 대전시 서구 문예로 69 (둔산동, 오성빌딩 402호), Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

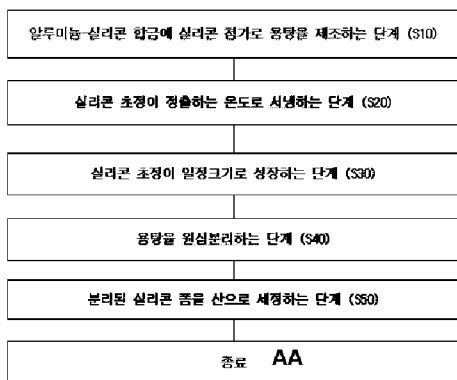
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING HIGH PURITY SILICON FROM ALUMINUM-SILICON ALLOY BY CENTRIFUGATION, AND SILICON FOAM

(54) 발명의 명칭 : 알루미늄-실리콘 합금으로부터 원심분리를 이용하여 고순도 실리콘을 제조하는 방법 및 실리콘 폼



S10 ... Step for preparing melted liquid by adding silicon to aluminum-silicon alloy

S20 ... Step for slow-cooling to temperature at which silicon primary crystal is crystallized

S30 ... Step for growing primary silicon crystals to certain size

S40 ... Step for centrifuging melted liquid

S50 ... Step for cleaning separated silicon foam with acid

AA ... End

(57) Abstract: The present invention is for manufacturing a high purity silicon by adding an appropriate amount of low purity silicon to an aluminum-silicon based alloy and then separating only primary silicon crystals by centrifugation, and relates to a method for manufacturing a high purity silicon from an aluminum-silicon alloy, comprising: a step for preparing a melted liquid by heating an aluminum-silicon alloy in a heating furnace such as an induction furnace; a step for collecting solid phase silicon and the remaining liquid phase components, separately, by centrifugation if silicon crystals grow to a certain size; and a step for cleaning a silicon foam with an acid.

(57) 요약서: 본 발명은, 알루미늄-실리콘 계열 합금에 적정량의 저순도 실리콘을 첨가한 후 원심분리를 이용하여 실리콘 초정만을 분리하여 고순도 실리콘을 제조하기 위한 것으로, 알루미늄-실리콘 합금을 유도로 등 가열로로 가열하여 용탕을 제조하는 단계, 실리콘 결정이 일정한 크기로 성장하면 원심분리를 통하여 고체인 실리콘과 액상인 나머지 성분을 각각 원심분리로 채취하는 단계, 산으로 세정을 하는 단계로 이루어진 알루미늄-실리콘 합금으로부터 고순도 실리콘을 제조하는 방법에 관한 것이다.



WO 2015/072650 A1

명세서

발명의 명칭: 알루미늄-실리콘 합금으로부터 원심분리를 이용하여 고순도 실리콘을 제조하는 방법 및 실리콘 폼

기술분야

- [1] 본 발명은 알루미늄-실리콘 계열의 합금에 적정량의 실리콘을 첨가한 후, 이를 용해하고 용융된 알루미늄-실리콘 합금으로부터 실리콘 초정을 정출한 다음, 실리콘 결정이 일정한 크기로 성장하면 원심분리로 고체와 액체를 분리하여 고순도 실리콘을 제조하는 방법 및 이러한 방법을 이용하여 제조된 고순도 실리콘 폼에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 합금은 두 가지 이상의 원소를 포함한 금속 화합물이기 때문에 이러한 금속 화합물로부터 하나의 원소만으로 이루어진 물질을 분리해 내는 것은 매우 어려운 일이다. 종래에는 합금을 분리하기 위하여 일반적으로, 하나의 원소와 반응하는 화학 용매를 이용하여 합금 중에서 일정한 원소만을 용해하는 방법으로 합금을 서로 분리하거나, 합금원소 중 비점이 낮거나 화학적으로 반응하는 일정한 원소만을 태워버리고 남은 물질만을 선택하여 취하는 방법 등을 사용하기도 하였다. 그러나 이러한 방법들은 제조공정이 복잡하거나, 원하는 물질 이외의 다른 성분금속을 다시 제거해야 등의 문제가 있을 뿐만 아니라, 순도가 높은 단일 금속으로 분리하기 위한 효율이 떨어지는 문제점이 있었다.
- [3] 다른 방법으로는, 합금을 구성하는 물질들 사이에 비중 차를 이용하여 원심분리하는 방법이 사용되기도 하였다. 이와 관련된 대한민국 등록특허 0182230호(이하 '종래기술 1'이라 함)는 원심력을 이용하여 합금을 각각 순금속 및 경사합금으로 분리하여 정제하는 장치 및 그 방법에 대하여 제시하고 있다. 종래기술 1은 가열로 내에서 합금을 용융한 후, 약 1시간 정도 용융된 합금에 원심력을 가하여 합금을 이루는 각 금속의 비중차를 이용하여 금속들을 분리하는 방법에 관한 것이다. 종래기술 1은 합금을 이루는 각 금속들의 비중 차이에 의해 하나의 분리관 내에서 원심분리가 이루어지기 때문에, 도가니 내부에서 원심력을 많이 받은 바깥 부분은 비중이 큰 금속들이 모이고, 원심력을 적게 받은 안쪽 부분에는 비중이 작은 금속들이 모이게 된다. 이러한 원심분리 방법을 이용한 금속의 분리 방법은 하나의 금속 물질만을 분리하기 위하여는 또 다른 공정이 필요할 뿐 아니라, 합금 내에서 순수한 물질을 분리하는 것에 어려움이 있다.
- [4] 또한, 일본 등록특허 2636162호(이하 '종래기술 2'라 함)는 알루미늄 합금재의 탈철법이 기재되어 있다. 종래기술 2는 철 함유량이 높은 알루미늄 합금재를 용융한 후, 이를 원심분리하여 원심분리기 외벽에는 비중이 높은 철을 함유한

성분들이 모이고, 나머지 성분들은 원심분리기 내측에서 하부의 구멍을 통해 외부로 배출되는 것으로 알루미늄 합금재 내에서 철 성분을 낮추는 방법에 관한 것이다. 종래기술 2는 합금을 구성하는 금속원소의 비중차를 이용하여 알루미늄 합금에서 철을 제거하는 것으로, 비중이 유사한 금속들에는 사용할 수 없으며, 미응고 상태에서 금속들을 분리하기 때문에 하나의 순물질만을 고순도로 얻기에는 어려움이 있다.

- [5] 본 출원인이 출원하여 등록특허된 대한민국 등록특허 1218043호(이하 '종래기술 3'이라 함)는 제1 성분이 포함된 합금을 용융시켜 용탕을 제조하는 단계와 초정을 형성하는 온도로 공기 중에서 냉각하고, 초정이 형성하면 원심분리하는 단계, 원심분리를 이용하여 고체의 제1 성분과 나머지 성분을 채취하는 단계를 포함하는 합금 내 불순물 분리 방법 및 정련방법이 제시되어 있다. 종래기술 3은 단순히 합금을 원심분리로 분리하는 방법만 제시하고 있을 뿐, 기존의 알루미늄-실리콘 계열 합금을 이용하여 성분조성범위 및 결정크기와 관계 등 제조조건과 제조시간을 단축하기 위한 것에 대하여는 제시하고 있지 못하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명의 목적은, 알루미늄-실리콘 계열 합금을 이용하여 고순도 실리콘을 제조하는 것으로 실리콘 조성범위와 실리콘 결정 크기를 제어하는 등 최적의 제조 조건을 제공하고자 하는 것이다. 또한, 알루미늄-실리콘 계열 합금으로부터 고순도 실리콘을 분리함으로써, 알루미늄 스크랩을 재활용할 수 있을 뿐만 아니라, 다양한 분야에서 사용하고 있는 고순도의 실리콘을 간편하게 얻을 수 있는 합금 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

[7]

- [8] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않는다.

과제 해결 수단

- [9] 상기한 과제를 실현하기 위한 본 발명의 일 실시예와 관련되는 원심분리를 이용한 고순도 실리콘 분리 방법은, 기존의 알루미늄-실리콘 합금에 저순도 실리콘을 첨가, 가열하여 용탕을 제조하는 단계와 실리콘이 초정을 정출하는 온도로 용탕을 서냉하는 단계, 일정한 크기의 실리콘으로 성장하면 원심분리를 통하여 고체의 실리콘과 액체 상태의 나머지 성분으로 각각 분리하여 채취하는 단계, 산으로 세정하는 단계로 이루어진 알루미늄-실리콘 합금으로부터 고순도 실리콘을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [10] 상기 실리콘 초정을 형성하는 온도는 알루미늄-실리콘 합금의 상태도에서 상부의 액상선 및 하부의 고상선이 있는 온도 사이인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [11] 상기 실리콘 품의 실리콘 결정 크기는 $400\mu\text{m}$ 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.

- [12] 상기 알루미늄-실리콘 합금은 실리콘이 25중량% 초과, 잔부 알루미늄 및 불가피한 불순물로 이루어진 것을 특징으로 할 수 있다.
- [13] 상기 알루미늄-실리콘 합금은 Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pd, Ti, Zn, Sn, Cr 중의 하나 이상을 더 포함할 수 있으며, 상기 산으로 세정하는 단계는 30분 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [14] 상기 알루미늄-실리콘 용탕을 분리하여 실리콘을 채취하는 단계에서 상기 실리콘은 실리콘 폼 형태로 채취되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [15] 상기 알루미늄-실리콘 합금은 실리콘이 25중량% 초과, 잔부 알루미늄 및 불가피한 불순물로 이루어진 것을 특징으로 할 수 있다.
- [16] 상기 채취된 실리콘 폼의 평균 직경은 10~100mm 인 것을 특징으로 할 수 있으며, 제조된 실리콘 폼을 산(acid)으로 산세 처리하여 얻어지는 실리콘 플레이크를 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

- [17] 위에 제시한 과제를 실현하기 위하여, 본 발명의 일 실시예와 관련된 원심분리를 이용한 알루미늄-실리콘 계열 합금으로부터 고순도 실리콘을 분리하는 방법은, 알루미늄-실리콘 합금을 가열하여 용탕을 제조하는 단계와 실리콘이 초정을 정출하는 온도로 용탕을 서냉하는 단계, 실리콘 초정이 일정한 크기로 성장하면 원심분리를 통하여 고체 상태의 실리콘과 나머지 성분을 각각 분리하여 채취하는 단계로 이루어진 알루미늄-실리콘 합금으로부터 고순도 실리콘을 제조하는 방법에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 원심분리를 이용한 알루미늄-실리콘 합금 내 고순도 실리콘 분리 단계 및 정련방법을 순서에 따라 도시한 것이다.
- [19] 도 2는 알루미늄-실리콘 합금의 상태도이다.
- [20] 도 3은 알루미늄-실리콘 합금의 실리콘 함유량에 따른 실리콘 폼의 단면을촬영한 사진이다.
- [21] 도 4는 추출된 실리콘 폼의 전면 및 측면 사진이다.
- [22] 도 5는 알루미늄-실리콘 합금의 실리콘 함유량에 따른 실리콘 폼의 결정크기에 따른 분포를 나타내 그래프이다.
- [23] a)는 실리콘 폼의 내부, b)는 실리콘 폼의 표면에 관한 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [24] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예와 원심분리를 이용한 알루미늄-실리콘 계열 합금 내 실리콘 분리방법 및 합금의 정련방법에 대하여 첨부한 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 본 명세서에서는 서로 다른 실시예라 할지라도 동일○유사한 구성에 대하여는 동일○유사한 참조번호를 부여하고, 그 설명은 처음의 설명으로 갈음한다.
- [25] 알루미늄-실리콘의 합금 상태도를 보면, 공정형으로 알루미늄에 대한

실리콘의 용해도가 매우 적으며 공정점은 11.7%의 실리콘이다. 과공정의 실리콘-알루미늄 합금에 있어서 합금을 서냉하면 초정으로 정출된 실리콘 결정이 판상 또는 침상의 형상으로 조대하게 성장하게 된다. 이와 같이 실리콘이 정출하는 원리를 이용하여 알루미늄-실리콘 합금으로부터 고순도의 실리콘을 용이하게 얻을 수 있다.

- [26] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 원심분리를 이용한 알루미늄-실리콘 계열 합금 내 고순도 실리콘 분리방법 및 합금 정련방법을 순서에 따라 도시한 순서도이다. 도면을 참조하면 먼저 실리콘을 포함하고 있는 기존의 알루미늄 합금에 저순도 실리콘을 첨가한 후 이를 용융시켜 용탕으로 제조한다(S10). 이때 합금은 다양한 성분을 포함할 수 있다. 알루미늄-실리콘 합금은 유도로나 전기로 등 합금을 용융시킬 수 있는 가열로에 장입한 다음, 용점 이상으로 가열하여 액체 상태의 용탕으로 제조한다.
- [27] 알루미늄-실리콘 합금을 구성하는 성분 중 실리콘은, 용탕을 냉각하는 과정에서 급속간화합물을 형성하지 않고 초정으로 정출하며 침상 또는 판상으로 성장하는 물질이다. 또한, 알루미늄 합금을 구성하는 성분 중 실리콘을 제외한 나머지 성분들은 Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pd, Ti, Zn, Sn, Cr일 수 있으며, 이러한 성분 중 하나 이상을 더 선택한 1종 이상일 수 있다. 이에 더하여, 알루미늄-실리콘 합금 중 실리콘 함량에 따라 성장된 실리콘 결정의 크기를 비교하고 최적의 실리콘 함량이 포함된 알루미늄-실리콘 합금을 도출할 수 있다.
- [28] 알루미늄-실리콘 합금에 있어서, 실리콘 함량이 25중량% 초과인 것이 실리콘 품 형성에 유리한 것을 알 수 있다. 25중량% 이하의 실리콘을 함유하는 알루미늄-실리콘 합금에서는 실리콘 결정의 크기가 200~250 μm 로, 이는 실리콘 결정끼리의 적절한 네트워크를 형성하지 못하여 고체와 액체의 분리가 어렵고, 산으로 세척할 시, 실리콘을 알루미늄이나 타 성분금속으로부터의 추출이 매우 어려운 것이다. 이에 따라 알루미늄-실리콘 합금에서의 적절한 실리콘 함량은 25중량%를 초과하는 것이 적절한 것을 알 수 있다. 바람직하게는 실리콘의 용융온도 등 경제적인 면을 고려할 때, 실리콘 함량이 25중량% 초과 80중량% 이하인 것이 더욱 적절한 것을 알 수 있다. 더욱 더 바람직하게는 실리콘 함량이 25중량% 초과 45중량% 이하인 것이 적절한 것으로 알 수 있다.
- [29] 알루미늄-실리콘으로 제조된 합금의 용탕을 합금 내에 포함된 실리콘이 초정을 정출하는 온도까지 서서히 냉각한다(S20). 합금 내에 포함된 실리콘이 초정을 정출하는 온도는 알루미늄-실리콘 합금의 상태도에서 액상선과 고상선 사이의 온도 사이이다. 이러한 실리콘이 초정을 정출하는 온도는 실리콘 함량에 따라 달라지기 때문에 용탕을 냉각하는 속도는 실리콘의 함량에 따라 역시 달라질 수 있다. 초정이 정출할 때, 미세한 크기의 실리콘 분말을 일정량 첨가하면 실리콘 초정이 발생할 수 있는 핵생성 사이트를 알루미늄 용탕에 제공하여 초정을 급속하게 정출시킬 수 있다.
- [30] 알루미늄-실리콘 용탕을 서서히 냉각하면서 일정한 시간이 지나게 되면

정출한 초정이 일정한 크기의 결정으로 성장하게 된다(S30).

- [31] 원심분리를 하는 최적의 시기는 실리콘 결정 크기가 적절한 크기로 성장하였을 때이다(S40). 실리콘 결정립 크기가 적절한 시기는 결정크기가 $400\mu\text{m}$ 이상으로 존재하는 때 이고, 실리콘 결정 $400\mu\text{m}$ 이하에서는 실리콘 결정이 적절한 네트워크를 형성 하지 못하여 원심분리를 하였을 때, 실리콘 Foam의 형태(다공성의 형태)를 띄지 않아 중앙부가 공간이 없어 산세척을 통해 실리콘을 타 성분과 분리하기 어려우며, 원심분리 시 실리콘 결정의 크기가 $400\mu\text{m}$ 이상 되어야 중앙부에 실리콘 결정들이 잔류하고 그 이하 크기의 결정들과 기타 합금원소들이 포함된 액체상태의 Al이 원심력에 의해 바깥부분으로 빠져나가게 된다.
- [32] 알루미늄-실리콘 합금 용탕을 원심분리할 때는 초정 형성 온도구간에 있는 실리콘이 초정을 정출하면서 타 성분보다 먼저 고체로 된다. 그러므로 실리콘을 채취하는 공간과 나머지 성분들을 분리하여 회수하는 공간을 별도로 구성할 수 있다. 구체적으로 용탕을 소정의 공간에 투입하여 원심력을 가하면 원심분리기 내측에는 고체로 응고되는 실리콘이 응고되어 잔류하게 되고, 원심분리기의 외측에는 원심력에 의하여 실리콘과 분리되어 액체로 빠져나간 타 성분들이 모이게 된다. 이러한 방법으로 실리콘과 이를 제외한 타 성분들을 별도의 공간에서 각각 분리된 형태로 채취할 수 있게 된다.
- [33] 용탕을 원심분리하여 실리콘과 타 성분을 분리하게 되면, 고체로 채취되는 실리콘은 폼(Foam)의 형태로 회수할 수 있게 된다. 실리콘 결정은 침상 또는 관상으로 결정이 성장하므로, 실리콘이 원심분리에 의해 고체로 응고되면서 분리되면, 이러한 결정 형상으로 결정과 결정 사이에 공간이 있는 형태로 응고될 수 있다. 실리콘과 분리된 나머지 타 성분은 원심분리하는 동안과 원심분리 이후 응고되어 별도의 공간에서 고체 덩어리 형태로 채취한다.
- [34] 폼의 형태로 추출된 실리콘 폼의 표면에는 실리콘과 융착되어 완전히 분리하지 못한 타 성분들이 잔류할 수 있다. 그러므로 폼의 형태로 얻어진 실리콘 순도를 더욱 높이기 위하여 산 용액을 이용하여 실리콘 폼을 세척할 수 있다(S50). 이러한 산 세척에 의하여 실리콘 폼에 융착되었던 타 성분들이 용해하여 제거될 수 있다. 산 세척은 산 용액에 침출시키는 방법 등 실리콘을 제외한 타 성분들만을 선택적으로 용해시킬 수 있는 방법이면 어떠한 것이든 가능하며, 이때 산용액은 염산, 황산, 질산 혹은 이러한 산 중 1종 이상의 혼합액을 이용할 수 있다. 도 5에 제시한 바와 같이 산으로 실리콘을 세척하고 플레이크(Flake) 형태로 분리하여 채취할 수 있다. 이때 플레이크 형태로 얻어진 실리콘은 그 순도가 99.9% 이상일 수 있다.

[35]

[36] <실시예>

[37] 이하 도 2 내지 5를 참조하여 본 발명의 실시예에 대하여 자세히 설명하도록 한다. 실시예 및 비교예는 다음의 표 1의 성분조성범위를 가진 합금으로

실시하였다.

[38] 표 1

[Table 1]

(단위 : 중량%)

	Al	Si	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pd	Ti	Zn	Sn	Cr
실시예 1	70	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 2(Ac4c+Si)	잔부	30	0.2	0.4	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1
실시예 3(Adc12+Si)	잔부	36.3	1.2	0.5	0.1	0.1	0.1	-	0.02	0.5	-	0.03
비교예	75	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[39] 실시예 1은 1은 합금은 위의 표 1에서 보듯이 알루미늄-실리콘 계열의 합금이며, 상세하게는 알루미늄-30중량% 실리콘 과공정 합금을 사용하였다. 실시예 2, 3은 각각 기존의 AC4C와 ALDC12 합금에 저순도 실리콘을 추가하여 실리콘 함량을 각각 30중량%, 36중량%로 하고, 이와 같은 알루미늄-실리콘 합금을 유도로에서 가열하여 용탕으로 제조한 후, 이를 원심분리한다. 이때 원심분리 시간은 약 1분 이내로 하였으며, 중력가속도는 72g의 중력가속도로 실시하였다. 이 합금의 용탕을 서서히 냉각시키면서 실리콘 분말을 투입하면 실리콘 성분이 빠르게 초정을 정출하며, 이때 정출된 실리콘 결정은 침상의 형태로 성장하면서 일정한 크기의 실리콘 폼을 얻게 되는 것이다. 원심분리가 완료되면 도 4의 사진에서와 같이 10 내지 100mm 정도의 크기를 갖는 실리콘 폼을 채취할 수 있으며, 실리콘 폼을 제외한 알루미늄 및 기타 나머지 성분들도 고체의 덩어리 형태로 얻어진다.

[40] 본 실시예 1, 2, 3에서 원심분리 회전수에 따른 중력가속도는 32 내지 80g으로, 각각의 회전수로 실험을 진행한 결과, 72g으로 실시하는 것이 실리콘 회수율 및 불순물 등 제반 조건에서 가장 우수한 결과를 나타내어, 72g의 중력가속도로 원심분리를 실시하게 되었다. 도 2의 알루미늄-실리콘 합금의 상태도를 보면, 액상선 이상의 온도에서는 알루미늄과 실리콘 모두 액체로 존재한다. 알루미늄-실리콘 합금이 용해되었다가 냉각될 때 액상선 이하의 온도가 되면 실리콘이 먼저 초정으로 정출되고, 577°C 이하에서 알루미늄의 응고가 시작되는 것을 알 수 있다. 그러므로 알루미늄-실리콘 합금의 경우 용탕을 577 내지 1414°C 이내의 온도에서 서냉하여 실리콘 초정을 정출할 수 있다. 또한, 실리콘 분말을 결정을 정출할 수 있는 시드로서 투입하면 초정이 생성될 수 있는 핵생성 사이트가 많이 제공되므로 실리콘 미세분말을 용탕에 투입할 수 있다.

[41] 도 3은 추출된 실리콘 폼의 단면을 절단하여 관찰한 결과이다. 도 3의 b와 c는

실리콘을 30 중량% 첨가한 실리콘과 기타 다른 성분들을 첨가한 실리콘 폼의 단면으로 실리콘 폼의 중앙부에는 침상의 형태로 성장한 실리콘 결정들로 이루어지고 표면부에는 미세한 실리콘 결정들로 구성되어 있는 것이 보인다. 도 3의 a)는 실리콘 25중량%의 실리콘을 첨가한 알루미늄-실리콘 합금에서 추출한 실리콘 폼의 단면으로 실리콘 폼의 중앙부도 표면부와 같이 실리콘 결정이 성장하지 않고 미세한 결정 상태로 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 이와 같이 실리콘 결정이 성장하지 않고 미세하게 분포되어 있는 것은 실리콘 초정미 정출한 다음 실리콘의 네트워크를 형성할 만한 양이 되지 않으므로 실리콘 함량은 적어도 30중량% 이상이 되어야 한다고 판단된다. 도 3의 b)에서 얻어진 실리콘 폼을 1시간 동안 산세를 통하여 얻어진 실리콘 플레이크 샘플을 분석한 결과 알루미늄 0.01 중량%, 실리콘 99.987 중량%, 잔부는 불가피한 불순물이었으며, 순도는 산세 시간이 증가할수록 높아짐을 알 수 있었다.

[42] 도 5는 원심분리 이후 얻어진 실리콘-Foam과 Foam으로부터 분리된 Al과 나머지 성분을 포함하고 있는 고체의 실리콘 결정의 크기별 분포를 살펴본 것이다. 도 5의 a)는 실리콘 Foam의 실리콘 결정의 크기별 분포이고, b)는 고체로 얻어진 것의 실리콘 결정의 크기별 분포이다. 도 5의 a)에서 25 중량%의 실리콘을 함유한 알루미늄-실리콘 합금은 입자 크기가 $400\mu\text{m}$ 이하로 분포 하고 있는 것을 보여주고 있으며, 30wt%의 실리콘을 갖는 경우에는 모두 $400\mu\text{m}$ 이상의 실리콘 결정들이 분포되어 있는 것을 알 수 있다.

[43] 표 1에서 보여준 실시예 1, 2, 3 및 비교예의 실리콘 폼의 결정의 평균크기는 표2와 같다. 결정의 크기는 광학 현미경을 사용하여 그 크기를 측정하였다.

[44] 표 2

[Table 2]

	Al-25중량%Si	Al-30중량%Si	Ac4c+Si
Si 결정크기(내부)(μm)	204.1695	1149.391	1013.414
Si 결정크기(표면)(μm)	226.5625	50.52201	88.89831

[45] 위의 표 2에서 보는 바와 같이, 25중량%의 실리콘을 함유한 알루미늄-실리콘 합금에서 추출한 실리콘 폼의 중심부나 표면부의 결정입 크기는 각각 204 및 $226\mu\text{m}$ 로 서로 차이가 없는 것을 보여주고 있으며, 30중량%의 실리콘과 기타 다른 성분을 함유하고 있는 알루미늄-실리콘 합금으로부터 형성된 실리콘 폼의 결정들은 중심부와 표면부에서의 크기가 10배 이상의 차이가 나는 것을 알 수 있다.

[46] 이와 같이 원심분리를 이용한 알루미늄-실리콘 합금으로부터 실리콘 결정의 분리방법은 실리콘 함량을 조절하여 순물질을 용이하게 분리할 수 있으므로 스크랩으로 버려지는 알루미늄 합금으로부터 부가가치가 높은 물질을 회수하여 재활용할 수 있는 효과가 있다. 또한, 원심분리를 이용하면 합금 내에 존재하는

물질을 고순도로 정련함으로써 부가가치를 높일 수 있는 효과가 있다. 특히, 합금물질로부터 단일원소로 구성된 금속의 분리속도를 높이기 위하여 실리콘 분말을 첨가하면 실리콘 결정의 생성 및 결정성장 속도를 높여 정련시간을 크게 단축할 수 있는 효과가 있다.

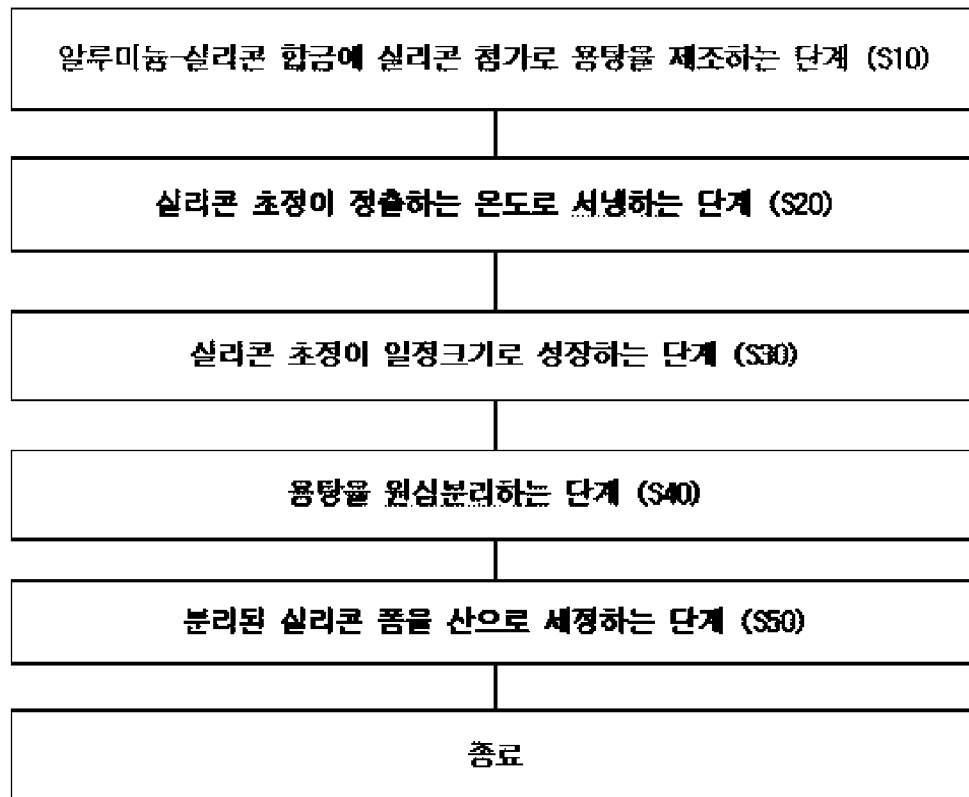
- [47] 상기와 같이 원심분리하는 방법은 위에서 설명된 실시예들의 구성과 작동방식에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시예들은 각 실시예들의 전부 또는 일부가 선택적으로 조합되어 다양한 변형이 이루어질 수 있도록 구성될 수도 있다.

청구범위

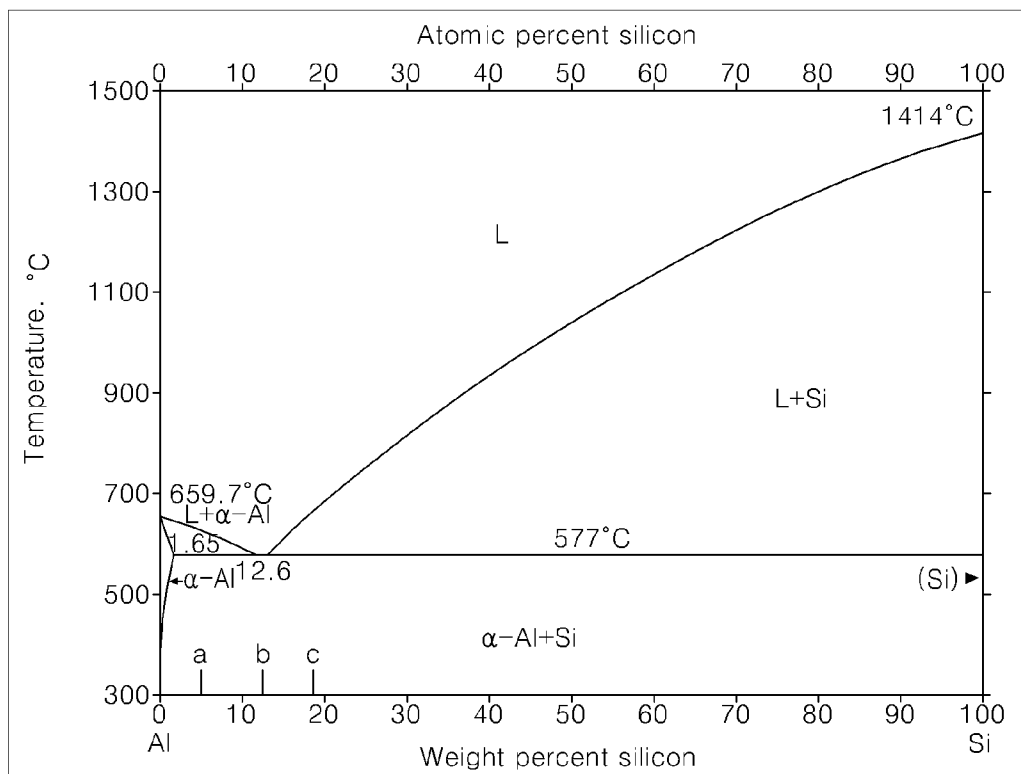
- [청구항 1] 알루미늄-실리콘 합금으로부터 원심분리를 이용하여 제조된 실리콘 폼에 있어서,
실리콘 폼의 실리콘 결정크기는 $400\mu\text{m}$ 이상으로 이루어진 순도 3N 이상의 실리콘 폼.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
실리콘 폼은 기공율 50% 이상인 다공성인 것을 특징으로 하는 실리콘 폼.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 알루미늄-실리콘 합금은 실리콘이 25중량% 초과, 잔부 알루미늄 및 불가피한 불순물로 이루어진 것을 특징으로 하는 실리콘 폼.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서,
상기 알루미늄-실리콘 합금은 Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pd, Ti, Zn, Sn, Cr 중의 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 폼.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 실리콘 폼의 평균 직경은 10-100mm 인 것을 특징으로 하는 실리콘 폼.
- [청구항 6] 청구항 1 내지 5의 실리콘 폼을 산(acid)으로 산세 처리하여 얻어지는 실리콘 플레이크.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서,
상기 실리콘 폼을 산세 처리하는 산은 황산, 질산, 염산 중의 하나이거나 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는 실리콘 플레이크.
- [청구항 8] 기존의 알루미늄-실리콘 합금에 저순도 실리콘을 첨가, 가열하여 용탕을 제조하는 단계,
실리콘 초정이 정출하는 온도로 서냉하면서 실리콘 초정을 정출시키는 단계,
실리콘 결정을 일정한 크기로 성장시킨 후, 원심분리를 이용하여 실리콘 폼을 얻는 단계,
상기 실리콘 폼을 산으로 세정하는 단계;를 포함하는 실리콘을 제조하는 방법.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서,
상기 실리콘 초정을 형성하는 단계에서 실리콘 분말을 추가로 투입하는 것을 특징으로 하는 실리콘을 제조하는 방법.
- [청구항 10] 청구항 8에 있어서,
상기 실리콘 초정을 형성하는 온도는 알루미늄-실리콘 합금의 상태도에서 액상선 및 고상선이 있는 온도 사이인 것을 특징으로

- 하는 실리콘을 제조하는 방법.
- [청구항 11] 청구항 8에 있어서,
상기 성장된 실리콘 결정 크기는 $400\mu\text{m}$ 이상인 것을 특징으로 하는
실리콘을 제조하는 방법.
- [청구항 12] 청구항 8에 있어서,
상기 알루미늄-실리콘 합금은 실리콘이 25 중량% 초과, 잔부
알루미늄 및 불가피한 불순물로 이루어진 것을 특징으로 하는
실리콘을 제조하는 방법.
- [청구항 13] 청구항 12에 있어서,
상기 알루미늄-실리콘 합금은 Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pd, Ti, Zn, Sn, Cr
중 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘을
제조하는 방법.
- [청구항 14] 청구항 8에 있어서,
상기 산으로 세정하는 단계는 30분 이상인 것을 특징으로 하는
실리콘을 제조하는 방법.
- [청구항 15] 청구항 8에 있어서,
상기 실리콘 폼을 세정하는 단계에서 산은 황산, 질산, 염산 중의
하나이거나 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는 실리콘을 제조하는
방법.

[Fig. 1]

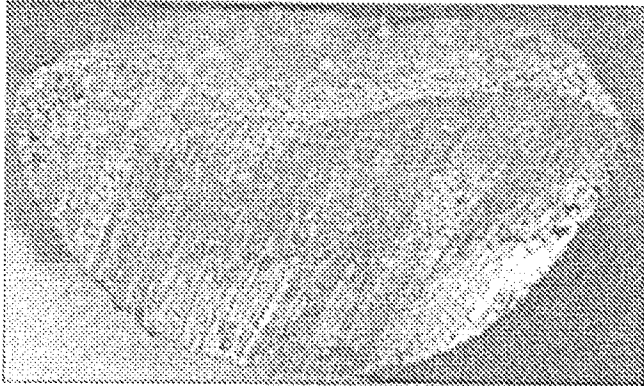


[Fig. 2]



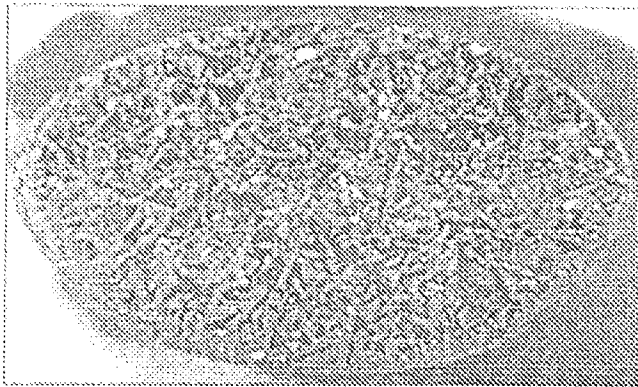
[Fig. 3]

a)



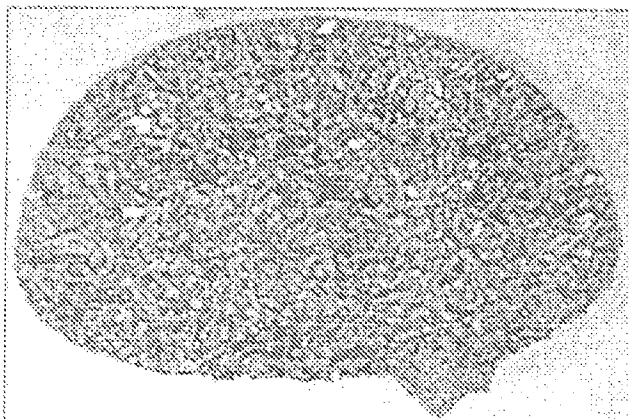
Al-25wt.%Si Foam

b)



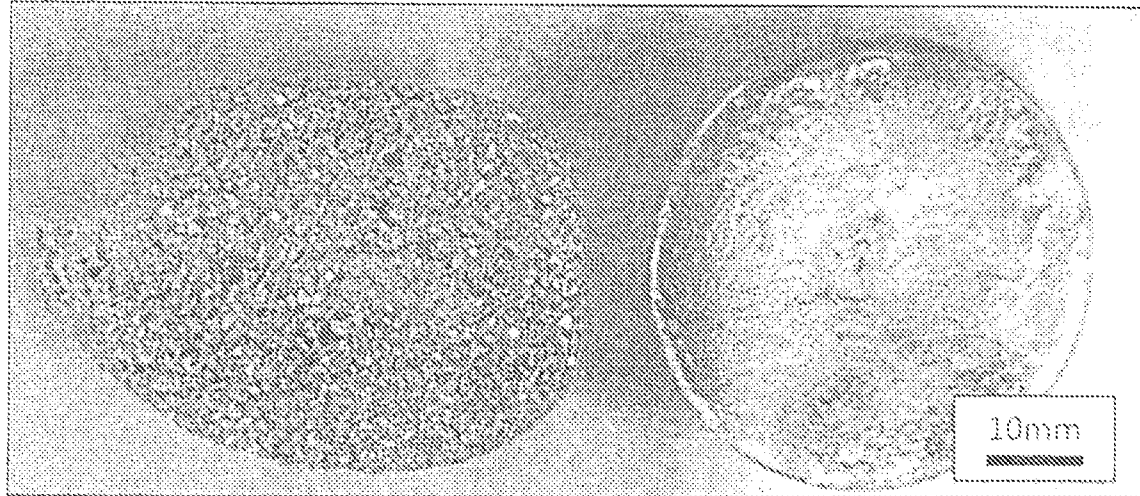
Al-30wt.%Si Foam

c)



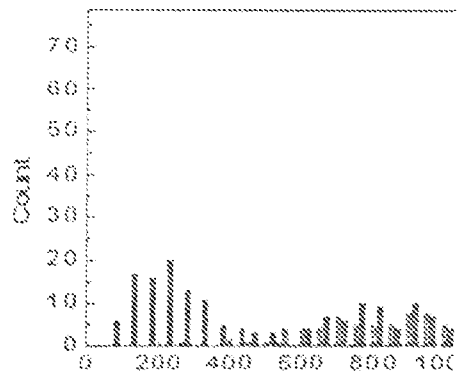
AC4C+Si Foam

[Fig. 4]

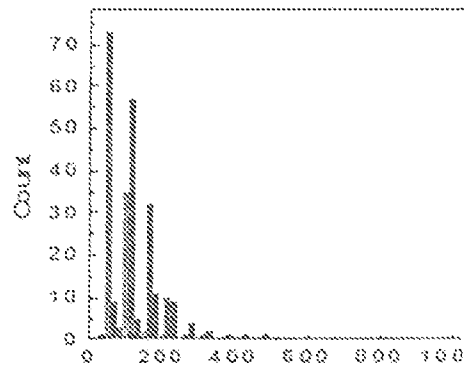


[Fig. 5]

a)



b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/006685**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01B 33/06(2006.01)i, C01F 7/00(2006.01)i***

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)

C01B 33/06; C01B 33/037; C22B 34/12; C22B 21/06; C22B 9/02; C01B 33/02; C01F 7/00

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

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: aluminum-silicon, alloy, centrifugation, high purity, silicon

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KIM, Ki-Young et al., Centrifugation, extraction of pure silicon from the Al-Si alloy yungche, Metals & Materials Society, vol.49, no.11, pages 874-881, November 2011. See table 1; figures 2, 7 and 8; page 876, right line 4; page 875, 2. experimental method.	1-9,11-15
X	KR 10-2012-0124330 A (KOREA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY AND EDUCATION INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 13 November 2012 See claims 6 and 8; figures 3 and 7(b); paragraphs [0032]-[0033]; example 1; tables 1 and 2.	1,3-15
A	JP 08-035021A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL) 06 February 1996 See the entire document.	1-15
A	KR 10-2008-0108151 A (6N SILICON INC.) 11 December 2008 See the entire document.	1-15



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

27 OCTOBER 2014 (27.10.2014)

Date of mailing of the international search report

29 OCTOBER 2014 (29.10.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

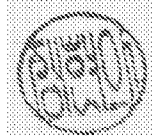
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/006685

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0124330 A	13/11/2012	NONE	
JP 08-035021A	06/02/1996	JP 2636162 B2	30/07/1997
KR 10-2008-0108151 A	11/12/2008	AU 2007-234343 A1	11/10/2007
		AU 2007-234343 B2	06/10/2011
		CA 2648288 A1	11/10/2007
		CN 101460399 A	17/06/2009
		CN 101460399 B	14/03/2012
		CN 103030148 A	10/04/2013
		EP 2024285 A1	18/02/2009
		EP 2024285 A4	28/03/2012
		EP 2024285 B1	11/06/2014
		EP 2749533 A1	02/07/2014
		IA 29794 B	11/03/2014
		JP 05374673 B2	25/12/2013
		JP 2009-532316 A	10/09/2009
		JP 2009-532316 T	10/09/2009
		KR 10-1061530 B1	01/09/2011
		KR 20080108151 A	11/12/2008
		NO 20084616 A	22/12/2008
		PI 0710313 A2	09/08/2011
		RU 2008-143439 A	10/05/2010
		RU 2445258 C2	20/03/2012
		TW 200801262 A	01/01/2008
		US 07727503 B2	01/06/2010
		US 07883680 B2	08/02/2011
		US 2009-0274607 A1	05/11/2009
		US 2010-0233064 A1	16/09/2010
		US 2011-0129405 A1	02/06/2011
		US 2012-255485 A1	11/10/2012
		WO 2007-112592 A1	11/10/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 33/06(2006.01)i, C01F 7/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 33/06; C01B 33/037; C22B 34/12; C22B 21/06; C22B 9/02; C01B 33/02; C01F 7/00 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:알루미늄-실리콘, 합금, 원심분리, 고순도, 실리콘		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	김기영 외 2명, Al-Si합금 용체로부터 순 실리콘의 원심분리 추출, 대한금속재료 학회지, 제49권, 제11호, 페이지 874-881, 2011년 11월. 표 1; 도면 2, 7 및 8; 페이지 876, 우측 라인 4; 페이지 875, 2. 실험방법 참조.	1-9,11-15
X	KR 10-2012-0124330 A (한국기술교육대학교 산학협력단) 2012.11.13 청구항 6 및 8; 도면 3 및 7(b); 단락 [0032]-[0033]; 실시예 1; 표 1 및 2 참조.	1,3-15
A	JP 08-035021A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL) 1996.02.06 전문내용 참조.	1-15
A	KR 10-2008-0108151 A (6엔 실리콘 아이엔씨.) 2008.12.11 전문내용 참조.	1-15
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 10월 27일 (27.10.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 10월 29일 (29.10.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 정현아 전화번호 +82-42-481-5559 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0124330 A	2012/11/13	없음	
JP 08-035021A	1996/02/06	JP 2636162 B2	1997/07/30
KR 10-2008-0108151 A	2008/12/11	AU 2007-234343 A1	2007/10/11
		AU 2007-234343 B2	2011/10/06
		CA 2648288 A1	2007/10/11
		CN 101460399 A	2009/06/17
		CN 101460399 B	2012/03/14
		CN 103030148 A	2013/04/10
		EP 2024285 A1	2009/02/18
		EP 2024285 A4	2012/03/28
		EP 2024285 B1	2014/06/11
		EP 2749533 A1	2014/07/02
		IA 29794 B	2014/03/11
		JP 05374673 B2	2013/12/25
		JP 2009-532316 A	2009/09/10
		JP 2009-532316 T	2009/09/10
		KR 10-1061530 B1	2011/09/01
		KR 20080108151 A	2008/12/11
		NO 20084616 A	2008/12/22
		PI 0710313 A2	2011/08/09
		RU 2008-143439 A	2010/05/10
		RU 2445258 C2	2012/03/20
		TW 200801262 A	2008/01/01
		US 07727503 B2	2010/06/01
		US 07883680 B2	2011/02/08
		US 2009-0274607 A1	2009/11/05
		US 2010-0233064 A1	2010/09/16
		US 2011-0129405 A1	2011/06/02
		US 2012-255485 A1	2012/10/11
		WO 2007-112592 A1	2007/10/11