실리콘 슬러지로부터 실리콘의 電解回收

朴濟植* · 張喜棟** · *李喆京*

*金烏工科大学校 新素材시스템工學部
**韓國地質資源研究院 나노物質研究팀

Recovery of Silicon from Silicon Sludge by Electrolysis

Jesik Park*, Hee Dong Jang** and *Churl Kyoung Lee*

*School of Advanced Materials & System Eng., Kumoh National Institute of Technology

**Nano-Materials Group, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

요 약

실리콘 웨이퍼공정에서 발생하는 실리콘 슬러지로부터 실리콘 및 탄화규소를 분리한 다음, 전해법으로 원소형태의 실리콘을 회수하는 연구를 수행하였다. 실리콘 슬러지의 주요 불순물은 절삭유, 금속불순물, 실리콘 및 실리콘 카바이드를 들 수 있다. 기계적 선별법으로 분리한 실리콘, 탄화실리콘 복합물을 1,000°C에 1시간동안 염화·배소하여 응축하고 회수한 사염화실리콘을 이온성액체인 [Bmpy]Tf₂N에 용해하여 전해액으로 사용하였다. 순환전위법으로부터 [Bmpy]Tf₂N의 안정한 전압구간과 사염화실리콘을 용해한 [Bmpy]Tf₂N 전해액에서 실리콘의 환원으로 추정되는 환원피크를 얻을 수 있었다. 정전위법(-1.9 V vs. Pt-QRE)에서 1시간동안 금 전극 상에 전해한 다음, 전극표면을 XRD, SEM-EDS 및 XPS 분석을 통하여 실리콘이 원소형태로 전착되었음을 확인하였으며, 미량의 산소가 검출되는 것은 분석과정에서 시편이 공기 중에 노출되었기 때문으로 판단된다.

주제어 : 실리콘 슬러지, 실리콘, 회수, 전해, 비수계 전해액

Abstract

As a recovery of elemental silicon from the sludge of Si wafer process, a process of mechanical separation-chlorine roasting-electrolysis has been suggested. The silicon sludge consisted of Si, SiC, machine oil, and metallic impurities. The oil and metal impurities was removed by mechanical separation. The Si-SiC mixture was converted to silicon chloride by chlorine roasting at 1,000°C for 1 hr and the silicon chloride was dissolved into an ionic liquid of [Bmpy]Tf₂N as an electrolyte. Cyclic voltammetry results showed an wide voltage window of pure [Bmpy]Tf₂N and a reduction peak of elemental Si from [Bmpy]Tf₂N dissolved SiCl₄ on Au electrode, respectively. The silicon deposits could be prepared on the Au electrode by the potentiostatic electrolysis of -1.9 V vs. Pt-QRE. The elemental silicon uniformly electrodeposited was confirmed by various analytical techniques including XRD, FE-SEM with EDS, and XPS. Any impurity was not detected except trace oxygen contaminated during handling for analysis.

Key words : Silicon sludge, Elemental silicon, Recovery, Electrolysis, Non-aqueous electrolyte

* Received : June 7, 2012 · Revised : July 25, 2012 · Accepted : August 6, 2012

*Corresponding Author : Churl Kyoung Lee (E-mail: cklee@kumoh.ac.kr)

Advanced Materials Engineering and System, Kumoh National Institute of Technology, 1 Yangho-Dong, Gumi, Kyungbuk, Korea
Tel : +82-54-478-7742 / Fax : +82-54-478-7769

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

실리콘 잉고트(ingot)로부터 웨이퍼를 절단하는 공정에서 20 μm 크기의 탄소규소 등을 함유한 절단용 슬러리가 사용되고 있다. 이 과정에서 실리콘, 탄화실리콘, 금속분말 및 절삭유 등이 함유되어 있는 슬러지가 배출되며, 폐슬러지를 효과적으로 분리, 회수하여 유용한 자원으로 재이용 또는 재활용하는 것은 자원의 효율적인 이용은 물론 환경적으로도 의미가 있다고 할 수 있다.¹⁻³⁾

일반적으로 실리콘의 제련은 농축된 이산화규소(SiO_2)를 탄소와 같은 환원제를 이용하여 고온에 반응시켜 얻을 수 있는데 대략 98% 순도를 가지게 되므로 그 용도에 한계가 있다. 또한 제련과정에서 많은 에너지를 소모하며, 다량의 이산화탄소를 방출하게 되고 불순물을 포함하게 되는 문제점이 있다. 반도체, 태양광 및 이차전지 산업 등의 고부가가치 산업에 사용되기 위해서는 정제공정이 필수적이다. 실리콘의 정제는 할로겐화합물로의 전환-분별증류-환원에 의하여 99.9% 이상의 순도를 얻을 수 있지만 공정이 매우 복잡하고, 에너지 다소비이면서 유독물질을 취급하는 등의 단점이 있지만 아직 대체공정이 개발되어 있지는 않다.⁴⁾

또한 반도체 혹은 태양전지로 사용되기 위해서는 박막화공정이 필요하게 되는데 이는 용융-응고에 이은 잉고트 절단공정으로 웨이퍼를 만들거나 혹은 화학증착(chemical vapour deposition)이나 스퍼터링(sputtering) 등과 같은 증착법이 필요한데 이러한 공정은 고진공에서 조립하여야 하며 연속공정이 매우 어렵기 때문에 비용이 매우 많이 드는 공정이다.

과거 수십 년 동안에 실리콘 박막을 용이하게 제조할 수 있는 공정에 대한 연구가 많이 이루어지고 있지만 아직 대안이 없는 상태이다.⁵⁻⁷⁾ 전해법은 공정이 간단하고 전압, 전류 등의 간단한 조작으로 원하는 특성의 소재를 얻을 수 있으며, 그 특성상 연속 대량생산이 가능한 공정이다. 하지만 실리콘은 낮은 산화환원평형전위, 높은 환원과전압으로 인하여 보통의 수용액계에서 전해환원이 매우 어렵고 미량의 환원 실리콘도 수용액 중의 산소와 재산화가 일어나 원소형태의 실리콘 전해환원이 불가능하다.

문헌조사에 의하면 비수계 전해질에서의 전해법에 의한 실리콘의 전해환원 대한 방법이 연구되어 왔다. Cohen과 Huggins⁸⁾는 LiH-KF공정에서 전기분해에 의해 SiF_6 를 제조하여 모노실리콘과 다결정 실리콘에 대한 연구가 시작되었다. Elwell 등⁹⁾은 용융상태의 LiF-

KF-NaF- K_2SiF_6 에서 박막실리콘의 연속적인 증착가능성에 대해 검토하였다. 이들은 500~1400°C의 고온에서 용융염을 이용한 전착을 연구하였으며, 복잡한 공정 및 고온공정이 요구되어 많은 비용과 에너지가 소모된다. 비프로톤성 용매(aprotic solvent)¹⁰⁾나 용융염¹¹⁾⁻¹³⁾에서의 실리콘 전해환원에서 실리콘의 공급원으로 K_2SiF_6 , Na_2SiF_6 , SiO_2 등을 사용하여 고온의 용융염에서 실리콘을 환원하였으며, 최대 0.25 μm 두께의 균일 박막 형성이 가능하다고 보고하였다.^{14,15)} 또한 최근 Nicholson 등은 비수계 용매를 이용하여 낮은 온도의 용융염에서도 실리콘을 전착할 수 있다고 하였으나, 이들은 전착된 실리콘이 강한 산화성을 나타내어 실리카를 형성한다고 보고하였다¹⁶⁾.

넓은 전기화학창과 우수한 전기전도도를 가지는 이온성액체를 전해질로 사용하여 수용액계 전해질에서 불가능했던 알루미늄, 타이타늄, 마그네슘과 같은 고활성 금속의 전해 환원이 가능하다는 연구가 보고되고 있다.¹⁷⁻²¹⁾ 유기용매를 이용하여 수소발생을 최소화한 고전도성의 전해질이 Austin²²⁾에 의해 연구되었다. 일반적으로 할로겐화 실리콘(silicon halide)과 PC(propylene carbonate)나 THF(tetrahydrofuran)같은 비프로톤성 용매(aprotic solvent)를 이용하여 전해질을 제조하며, 이들은 전도성이 없기 때문에 지지전해질이 필요로 하게 된다. Austin의 연구에서는 할로겐화 실리콘과 지지전해질로 tetrabutylammonium perchlorate(Bu_4NClO_4)를 첨가하여 여러 유기 전해질을 사용하였으며, Buckner와 Amick²³⁾에 의해 설명되어졌다. 최근 Fukunaka 그룹에 의해 PC를 이용한 실리콘의 전해환원 연구²⁴⁾가 보고되었으나, XPS 분석 결과 전착된 실리콘은 공기 중에 노출되어 산화되었고, Munisamy 등²⁵⁾은 아세토나이트릴(acetonitrile)에서 전해법으로 실리콘의 초기성장에 대한 연구를 진행하였다. Abedin 등²⁶⁾은 상온이온성액체를 이용하여 실리콘을 전착하였다고 보고하였고, Mallet 등²⁷⁾은 같은 방법으로 실리콘 나노와이어를 최초로 합성했다고 보고하였다.

본 연구에서는 실리콘 슬러지로부터 분리공정을 통하여 절삭유와 금속 불순물 등을 기계적 선별법으로 제거한 다음, 분리된 실리콘, 탄화실리콘 혼합물을 염화 배소하여 사염화실리콘을 제조하였다. 전도성을 갖는 비수계 용매에 사염화실리콘을 용해하고 전해법으로 원소형태의 실리콘을 직접 환원하였다. 최종 생성된 전착물의 분석으로부터 전착물의 결정질, 조성과 불순물 존재 여부를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실리콘 슬러지로부터 사염화규소의 제조

기존의 연구결과³⁾와 같이 실리콘 웨이퍼 절단공정에서 발생하는 실리콘 슬러지로부터 실리콘 복합물을 분리·회수하였다. 실리콘 슬러지로부터 실리콘의 분리공정은 Fig. 1과 같이 세정에 의한 오일 제거, 자력선별과 산세척으로 금속불순물을 제거한 다음 증액에서 실리콘으로부터 탄화실리콘을 부분적으로 침전·분리하는 공정을 제안하였다. 절삭유와 잘 혼합될 수 있는 유기용매 즉, dichloromethane (CH_2Cl_2)을 폐슬러지와 혼합하였으며 강력한 교반을 실시하여 폐슬러지로부터 절삭유를 선택적으로 용해하였다. 그리고 고상과 액상은 여과와 원심분리에 의해 고상인 실리콘, 탄화실리콘 및 유기성 오일을 분리하였다. 절삭유를 제거한 폐슬러지에는 실리콘과 탄화실리콘 이외에도 소량의 철 분말이 함

유되어 있다. 이 철 분말은 wire saw와 실리콘의 마찰에 의해 생성되는데, 시료 발생 상태나 후처리 상태에 따라 철 함유량은 큰 범위를 갖는다. 따라서 유용성 오일의 분리, 제거된 고상의 혼합물 중 철 분말은 자속 밀도 500 gauss의 자력선별기(Eric manufacturing)를 사용하여 분리하였다. 부분적으로 철을 제거한 혼합물을 1 mol/L 염산, 고액비 1:2, 상온 조건에서 2시간 교반한 다음 침전시키고 증류수로 세척한 후 건조하였다. 그리고 분리 농축된 실리콘, 탄화실리콘 혼합물에 탄소 분말 5 wt% 첨가한 다음 노에 장입하고 염소기체를 주입하면서 1,000°C에서 1시간동안 염화·배소하였으며, 증류되는 기체를 응축하여 사염화 실리콘(SiCl_4) 형태로 회수하였다.

2.2. 실리콘의 전해회수

실리콘의 전해회수를 위한 기본 전해셀 구조는 Fig. 2에서 보는 바와 같으며, 3원계 전극시스템을 사용하였고, 전해액은 사염화실리콘을 용해한 이온성액체를 사용하였다. 또한 실리콘의 산화를 방지하기 위하여 고순도 아르곤 기체(5 N, 산소 함량 1 ppm 이내, 수증기 함량 3 ppm 이내)를 장입한 글러브박스 내에서 모든 실험을 수행하였다. 이온성액체의 안정구간(voltage window) 및 전해조건(전극, 이온성액체, 실리콘 농도 등)이 전기화학적 특성에 미치는 영향은 Potentiostat/Galvanostat(Solartron 1287)을 이용하여 cyclic voltammetry 방법으로 측정하였다. 전압의 범위는 -4~2 V(vs. OCV)이며 주사속도(scan rate)는 10 mV/s로 측정하였다.

작동전극(working electrode)은 금(Au)을 기본으로 하고 실리콘의 전기화학적 산화/환원 거동을 조사하였다. 백금선(Pt wire)을 상대전극(counter electrode, 4 cm²)과 기준전극(QRE, quasi reference electrode)으로 각각 사용하였다. 불순물 제거를 위하여 모든 전극과 셀은 실

Fig. 1. Schematic diagram of Si recovery process from Si sludge.

Fig. 2. Schematic diagram for electrochemical test cell.

험 전 황산(H_2SO_4)과 과산화수소(H_2O_2) 50 : 50 vol% 혼합액으로 세척한 다음 실험에 사용하였다.

모든 이온성액체는 실험 전 100°C 진공오븐에서 24 시간 동안 건조하여 미량 포함되어있는 수분을 제거한 다음 전기화학 실험에 사용하였다. 전해법으로 제조한 원소형태의 실리콘의 형상, 조성 및 결정성을 분석하기 위하여 사염화실리콘을 0.5 M 용해한 $[\text{Bmpy}]\text{TiF}_2\text{N}$ 로부터 정전위법(-1.9 V vs. Pt-QRE)에 의하여 원소형태의 실리콘을 직접 환원하는 실험을 수행하였다.

2.3. 분석

실리콘의 형상은 전계방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JEOL, JSM-6500F)을 이용하여 관찰하였고, 전착층의 조성은 FE-SEM에 부착된 X-선 분광분석기(energy dispersive spectrometer, EDS)를 통하여 확인하였다. 전착된 실리콘의 불순물 확인은 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ULVAC-PHI, Quantera SXM)를 이용하여 분석하였으며, 표면분석과 함께 표면으로부터 약 50 nm의 깊이로 depth분석을 병행하였다. 또한 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, XRD, Rigaku D/MAX-2000, Cu-K α)를 이용하여 실리콘의 결정성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리콘 슬러지로부터 사염화 실리콘의 제조

기존의 연구결과³⁾와 같이 실리콘 절단슬러지와 디클로로메탄의 혼합물(중량비 1 : 2)을 3시간 동안 300 rpm 이상으로 교반하여 절삭유를 선택적으로 용해하였고 고상과 액상은 여과와 원심분리에 의해 고상($\text{Si}+\text{SiC}$)과 액상(유기성 오일)을 분리하였다. 절삭유를 제거한 폐슬러지에는 실리콘과 탄화실리콘 이외에도 소량의 철 분말이 함유되어 있다. 따라서 오일을 제거한 혼합물 중 철 분말은 자속밀도 500 gauss의 자력선별기를 사용하여 분리하였다. 자력선별 후 실리콘과 탄화실리콘 혼합잔사는 전체 슬러지 함량 중 96.3 wt%이었다. 일부 철분이 제거된 혼합물을 1 mol/L 염산용액에서 교반상태로 2시간 세척한 다음 증류수로 세척한 후 건조하였다. 고상의 성분을 분석한 결과 철의 함량은 0.1 wt% 이하로 대부분 제거되었다. 최종 혼합분말의 존재상과 형상을 X선 회절과 전자현미경을 이용하여 분석한 결과를 Fig. 3에 도시되어 있는데 철의 peak는 관찰되지 않고

Fig. 3. XRD patterns of the Si-SiC mixture recovered from the Si sludge.³⁾

Fig. 4. Cyclic voltammetry on Au electrode in 0.1 M SiCl_4 and $[\text{Bmpy}]\text{TiF}_2\text{N}$ electrolyte.

실리콘과 탄화실리콘 혼합물로 판정되었다.

분리 농축된 실리콘, 탄화실리콘 혼합물에 탄소분말 5 wt% 첨가한 다음 노에 장입하고 염소기체를 주입하면서 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 염화·배소하였으며, 증류되는 기체를 응축하여 사염화실리콘을 회수하였다.

3.2. 실리콘의 전해회수

$[\text{Bmpy}]\text{TiF}_2\text{N}$ 전해액과 전극을 Au로 했을 경우 전기화학적 거동은 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 전기화학적으로 안정한 전기화학창은 약 4 V이고 음극전위한계는 -2.5 V vs. Pt-QRE 였다. 0.5 M의 SiCl_4 가 용해된 전해질에서는 $[\text{Bmpy}]\text{TiF}_2\text{N}$ 의 음극한계 전위를 고려할 때 안정적인 -1.9 V vs. Pt-QRE 에서

실리콘의 환원으로 예상되는 강한 환원전류가 나타났으며, 약 1 V(vs. Pt-QRE)에서 산화전류에 해당하는 피크가 나타났다. SiCl_4 가 용해된 전해액에서 순환전위 거동을 살펴보면 0.5 V부터 첫 번째 환원전류가 증가하기 시작하고 약 -1.9 V에서 환원전류밀도가 급격하게 증가하는 두 번째 환원영역이 존재한다. 첫 번째 환원영역에서는 4가의 실리콘 이온이 다른 화합물 형태로 변화하는 구간으로 예상되며, -1.9 V부터 시작되는 두 번째 환원영역에서 이온상태의 실리콘과 중간 단계의 실리콘 화합물이 실리콘으로 환원될 것으로 생각된다. 산화영역에서도 비슷한 거동을 보이며 약 1 V의 첫 번째 산화구간과 약 2 V의 두 번째 구간으로 나누어지며 후자는 전해질을 구성하는 이온이 산화되는 산화환계전위로 볼 수 있다. 주목할 점은 실리콘의 환원전류로 예상되는 피크가 환원한계전위보다 높은 전위에 있어 환원반응에 불순물이 포함되어질 가능성이 낮다는 것이다.

3.3. 전착층의 분석

Fig. 5는 Au전극에서 환원된 실리콘의 SEM-EDS결과이다. 실리콘은 형상은 약 100 nm의 입자형태로 모여 있으며, EDS 분석결과 작동전극인 금과 함께 환원된 실리콘이 확인되었다. 순환전위곡선에서 확인된 안정한 구간에서 얻어진 실리콘이므로 작동전극을 제외한 다른 불순물은 나타나지 않았으나 다량의 산소가 검출되었다. 실리콘의 환원 및 이온성액체의 물성을 측정하는 모든 실험은 아르곤 분위기에서 글로브박스에서 진행되어 실리콘이 산화물로 환원되었을 가능성은 낮다. 또한 이온성 액체를 실험 전 100°C 진공오븐에서 24시간 이상 건조하여 내부에 잔존할 수 있는 수 ppm 단위의 수분을 제거하였다. 따라서 검출된 산소는 시편을 제조하고 분석기기로 이동 중에 외부에 노출되어 표면에서 산화가 발생한 것으로 판단되어 표면 및 불순물 분석을 위해 XPS를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 환원된 실리콘과 산소 이외의 다른 불순물은 확인되지 않았다. 실리콘은 SiO_2 의 형태로 검출되었으며 표면의 변화인지 산화물로 환원이 진행됐는지를 판단하기 위해 depth분석을 통해 확인하였다. 표면에서부터 20 nm내부의 결과를 보면, 표면에서 내부로 갈수록 SiO_2 피크의 강도는 낮아지며 Si 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 20 nm이후에는 완전한 Si의 피크가 나타나며, 이 결과로 SiO_2 는 전해환원 중에 생성된 것이 아니며 분석을 위해 외부에 노출되면서 표면만 산화된 것을 알 수 있다. 또한 전해질의 성분

Fig. 5. SEM-EDS of silicon electrodeposited on Au electrode.

Fig. 6. XPS spectrum of silicon electrodeposited on Au foil.

및 염화이온이 검출되지 않아 순수한 실리콘을 환원했다고 할 수 있다.

전해환원된 실리콘의 결정성을 확인하기 위해 XRD를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 작동전극으로 사용한 Au 피크를 기준으로 하여 실리콘 피크를 분석하였으며, 실리콘 결정면이 모두 여러 개가 혼재하는 것으로 보아 다결정 혹은 비정질 형태로 실리콘이 존재하는 것으로 판단된다.

Fig. 7. XRD pattern of silicon electrodeposited on Au foil.

4. 결 론

실리콘 웨이퍼공정에서 발생하는 실리콘 슬러지의 리사이클링 수단으로 슬러지로부터 실리콘 복합물을 분리한 다음 염화배소와 상온 비수계 전해법으로 원소형태의 실리콘을 회수하였으며, 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 실리콘 절단 슬러지를 dichloromethane 용액에 첨가하고 3시간 교반하여 절삭유를 선택적으로 용해한 다음 원심분리에 의하여 오일을 제거하였다. 오일이 제거된 혼합물을 자력선별기와 염산세척에 의하여 철을 98% 이상을 제거할 수 있었다.

2) 미립 실리콘과 탄화실리콘 혼합물을 탄소와 혼합한 다음 1,000°C에서 1시간 동안 염화·배소하여 액상의 사염화실리콘을 제조하였다.

3) 상온 이온성액체인 [Bmpy]Tf₂N의 전기화학적 안정성을 순환전위법으로 측정한 결과, 안정한 구간이 약 4 V(-2.7~1.3 V vs. Pt-QRE)로 넓은 것으로 나타났다. [Bmpy]Tf₂N 용매에 SiCl₄의 최대 용해도는 1.5 M이었으며, 전기화학적 안정성이 우수한 [Bmpy]Tf₂N에서 Au를 작동전극으로 하였을 경우 전해질이 반응하지 않는 범위인 -1.9 V(vs. Pt-QRE)에서 불순물이 포함되지 않는 실리콘의 환원이 가능하였다. 환원된 전착층을 전자현미경으로 분석한 결과, 약 100 nm의 결정들로 이루어져 있음을 확인하였으며, 성분 분석결과, 원소형태의 실리콘 이외에 소량의 산소가 검출되었다. XPS 분석을 통해 표면으로부터 20 nm 깊이 이하에서는 순수 실리콘이 확인되는 것으로 보아 전해 후 분석과정에서 혼입된 것으로 추측되었다.

4) 이상의 연구결과로부터 실리콘을 포함하는 폐기물

로부터 실리콘을 분리농축하고 염화배소 및 상온 전해법으로 원소형태의 실리콘을 직접 회수하는 가능성을 확인하였으며, 전해 공정을 최적화 및 scale-up에 대한 추가 연구를 수행 중에 있다.

감사의 글

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐금속유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호:11-A14-MR).

참고문헌

1. H. D. Jang, H. K. Jnag, K. Cho, D. S. Gil, 2007: Synthesis of TMOS and Silica Nano Powders from Silicon Sludge Waste, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 16, pp. 41-45.
2. K. Park and S. E. Park, 2008: Apparatus and Recycling Method of Silicon Sludge Waste, Korea Patent, 10-0837346.
3. G. Jeong, H. D. Jang, C. K Lee, 2010: Synthesis of Si-SiC-CuO-C Composite from Silicon Sludge as an Anode of Lithium Battery, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 19(4), pp. 51-57.
4. H. Y. Kim, 2008: Preparation of Polysilicon for Solar Cells, Korean Chem. Eng. Res., 46(1), pp. 37-49.
5. H. St. Claire, C.R. DeVile, and Hebd, Seances Acad., 1854: Science, 39, pp. 1854.
6. M. Dodero, C.R. Hebd, and Seances Acad., 1934: Science, 199, pp. 566.
7. D. Elwell and R.S. Feigelson, 1982: Electrodeposition of solar silicon, Sol. Energy Materials, 6, pp. 123-145.
8. U. Cohen and R. A. Huggins, 1976: Silicon Epitaxial Growth by Electrodeposition from Molten Fluorides, J. Electrochem. Soc., 123, pp. 381-383.
9. D. Elwell and G. M. Rao, 1988: Electrolytic production of silicon, J. Appl. Electrochem., 18, pp. 15-22.
10. A. K. Agrawal and A. E. Austin, 1981: Electrodeposition of silicon from solutions of silicon halides in aprotic solvents, J. Electrochem. Soc., 128, pp. 2292-296.
11. K. L. Carleton, J. M. Olson, and A. Kibbler, 1983: Electrochemical nucleation and growth of silicon in molten fluorides, J. Electrochem. Soc., 130, pp. 782-786.
12. R. Boen and J. Bouteillon, 1983: The electrodeposition of silicon in fluoride melts, J. Appl. Electrochem, 13, pp. 277-288.
13. R. C. De Mattei, D. Elwell, and R. S. Feigelson, 1981:

- Electrodeposition of silicon at temperatures above its melting point, J. Electrochem. Soc., **128**, pp. 1712-1714.
14. J. Gobet and H. Tannenberger, 1986: Electrodeposition of silicon from a nonaqueous solvent, J. Electrochem. Soc., **133**, pp. C322.
 15. J. Gobet and H. Tannenberger, 1988: Electrodeposition of silicon from a nonaqueous solvent, J. Electrochem. Soc., **135**, pp. 109-112.
 16. J. P. Nicholson, 2005: Electrodeposition of silicon from nonaqueous solvents, J. Electrochem. Soc., **152**, pp. C795-802.
 17. F. Endres, 2002: Ionic Liquids: Solvents for the electrodeposition of metals and Semiconductors, Phys. Chem. Chem. Phys., **3**, pp. 144-154.
 18. A. P. Abbott and K.J. McKenzie, 2006: Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals, Phys. Chem. Chem. Phys., **8**, pp. 4265-4279.
 19. H. Ohno, 2005: Electrochemical Aspects of Ionic Liquids, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, pp. 100.
 20. T. Tsuda, C.L. Hussey, G.R. Stafford, and J.E. Bonevich, 2003: Electrochemistry of titanium and the electrodeposition of Al-Ti Alloys in the Lewis acidic aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride melt, J. Electrochem. Soc., **150**, pp. C234-243.
 21. J. K. Chang, S. Y. Chen, W. T. Tsai, M. J. Deng, and I. W. Sun, 2007: Electrodeposition of aluminum on magnesium alloy in aluminum chloride(AlCl_3) 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride(EMIC) ionic liquid and its corrosion behavior, Electrochem. Commun., **9**, pp. 1602-1606.
 22. A. E. Austin, 1976: US Pat. 3,990,953 and Nov. 9 (1976) CA 86: 10098c.
 23. E. R. Bucker and J. A. Amick, 1980: US Pat. 4,192,720. Oct. 16 (1980) CA 92: 10098.
 24. Y. Nishimura and Y. Fukunaka, 2007: Electrochemical reduction of silicon chloride in a non-aqueous solvent, Electrochimica Acta, **53**, pp. 111-116.
 25. T. Munisamy and A. J. Bard, 2010: Electrodeposition of Si from organic solvents and studies related to initial stages of Si growth, Electrochimica Acta, **55**(11, 15), pp. 3797-3803.
 26. S. Z. El Abedin, N. Borissenko, and F. Endres, 2004: Electrodeposition of nanoscale silicon in a room temperature ionic liquid, Electrochem. Comm., **6**, pp. 510-514.
 27. J. Mallet, M. Molinari, F. Martineau, F. Delavoie, P. Fricoteaux, and M. Troyon, 2008: Growth of silicon nanowires of controlled diameters by electrodeposition in ionic liquid at room temperature, Nano Lett. **8**(10), pp. 3468-3474.

朴濟植

- 금오공과대학교 정보나노소재공학과 공학사
- 금오공과대학교 대학원 신소재공학과 공학석사
- 현재 금오공과대학교 대학원 신소재공학과 박사과정

張喜棟

- 서강대학교 화학공학과 공학사
- 서강대학교 대학원 화학공학과 공학석사
- 서강대학교 대학원 화학공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원

李喆京

- 서울대학교 자원공학과 공학사
- 서울대학교 대학원 자원공학과 공학박사
- 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 현재 국립금오공과대학교 신소재시스템공학부 교수