Journal of Sensor Science and Technology Vol. 30, No. 4 (2021) pp. 267-272 http://dx.doi.org/10.46670/JSST.2021.30.4.267 pISSN 1225-5475/eISSN 2093-7563

RIE 공정으로 제조된 블랙 실리콘(Black Silicon) 층을 사용한 표면 증강 라만 산란 기판 제작

김형 $\mathbf{7}^1 \cdot \mathbf{1}$ 봉환 $^2 \cdot \mathbf{0}$ 동인 $^3 \cdot \mathbf{0}$ 봉희 $^4 \cdot \mathbf{T}$ 조찬 $\mathbf{d}^{1,+}$

Fabrication of surface-enhanced Raman scattering substrate using black silicon layer manufactured through reactive ion etching

Hyeong Ju Kim¹, Bonghwan Kim², Dongin Lee³, Bong-Hee Lee⁴, and Chanseob Cho^{1,+}

Abstract

In this study, Ag was deposited to investigate its applicability as a surface-enhanced Raman scattering substrate after forming a grasstype black silicon structure through maskless reactive ion etching. Grass-structured black silicon with heights of $2 - 7 \mu m$ was formed at radio-frequency (RF) power of 150 - 170 W. The process pressure was 250 mTorr, the O₂/SF₆ gas ratio was 15/37.5, and the processing time was 10 - 20 min. When the processing time was increased by more than 20 min, the self-masking of Si_xO_yF_z did not occur, and the black silicon structure was therefore not formed. Raman response characteristics were measured based on the Ag thickness deposited on a black silicon substrate. As the Ag thickness increased, the characteristic peak intensity increased. When the Ag thickness deposited on the black silicon substrate increased from 40 to 80 nm, the Raman response intensity at a Raman wavelength of 1507 /cm increased from 8.2×10^3 to 25×10^3 cps. When the Ag thickness was 150 nm, the increase declined to 30×10^3 cps and showed a saturation tendency. When the RF power increased from 150 to 170 W, the response intensity at a 1507/cm Raman wavelength slightly increased from 30×10^3 to 33×10^3 cps. However, when the RF power was 200 W, the Raman response intensity decreased significantly to 6.2×10^3 cps.

Keywords : Surface-enhanced Raman scattering (SERS), RIE, Black silicon, Raman response.



빛이 어떤 매질을 통과할 때 빛의 일부가 진행방향에서 이탈 해 다른 방향으로 진행하는 현상을 산란(scattering)이라고 하며, 산란된 빛 중 원래의 에너지를 그대로 유지하면서 탄성 산란되

⁺Corresponding author: chocs@knu.ac.kr

는 과정을 레일리 산란 (Rayleigh scattering)이라 하고, 에너지 를 잃거나 얻으면서 비탄성 산란되는 과정을 라만 산란 (Raman scattering)이라고 한다 [1,2]. 라만 산란을 이용한 라만 분광법은 Label-free, 비파괴 분석물질 검출 등의 장점이 있어 화학물질 검출 및 분석, 바이오 분야, 환경 모니터링 등의 분야에서 활용 되고 있다 [3-8]. 그러나 라만 산란 효율은 매우 작고 신호의 세 기 또한 매우 약하기 때문에 라만 신호 자체를 검출하는 데는 큰 어려움이 있다. 또한, 낮은 농도에서 분석물질을 분석할 경 우 라만 산란으로 인한 신호강도가 좋지 않은 단점이 있다 [9]. Fleishmann 등은 표면 증강 라만 산란(Surface-enhanced Raman scattering, SERS) 기술을 이용하여 이 문제를 해결하는 논문을 발표하였다 [10-12]. 반도체, 그래핀, Au, 등의 귀금속이 SERS 기판으로 연구되고 있으며, 특히 다양한 방법으로 제조된 귀금 속 기판에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으며, 그 중 Ag계 SERS 기판은 상대적으로 높은 감도 특성을 가진다. SERS 기판 을 만드는 방법과 관련하여 많은 연구가 진행되고 있으며, 습식 식각, 건식 반응성 이온 애칭(Reactive ion etching, RIE), 집속 이온빔(Focused ion beam, FIB) [13], 전자빔 리소그래피(EBL) [14], 심층 UV 리소그래피(Deep UV lithograph)를 [15] 사용한

¹경북대학교 전자공학부 (School of Electronics Engineering, Kyungpook National University) Daegu 41566, Korea

² 대구가톨릭대학교 전자전기공학부 (School of Electronic and Electrical Engineering, Daegu Catholic University) Gyeongsangbuk-do 38430, Korea

³ 영남대학교 정보통신공학과 (Department of Information and Communication Engineering, Yeungnam University) Gyeongsangbuk-do 38541, Korea

⁴ 포항대학교제철산업과 (Department of Steel Industry, Pohang University) Phohang 37655, Korea

⁽Received: Jul. 13, 2021, Revised: Jul. 28, 2021, Accepted: Jul. 30, 2021)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(https://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.

자기조립 및 표면 나노패터닝 기술이 연구되고 있다. 습식 식각 의 경우 상대적으로 넓은 면적의 기판에서 작은 구조를 얻을 수 있지만 넓은 면적에 걸쳐 균일한 구조를 얻기 어렵고, FIB와 EBL은 작은 크기의 기판에 선명한 패턴을 생성할 수 있지만, 넓은 면적을 제작하기 위해서는 많은 비용과 시간이 요구된다 [4,17]. RIE는 플라즈마(plasma)를 이용하여 물체 표면을 물리 화학

적으로 식각하는 방법이며, SF₆, O₂, Ar, CF₄, Cl₂ 등의 가스가 사용 된다. RIE를 이용한 표면 식각공정에서 SF₆/O₂ 가스를 이 용하면 높은 식각율과 self-masking mechanism에 의해 낮은 반 사율을 가지는 블랙 실리콘 구조(Black silicon structure)가 형성된 다 [18-21]. 이때 생성된 블랙 실리콘은 수백 nm 폭의 Grass(또는 needle) 구조가 수 um 깊이로 형성되는 것이 특징이며, 10% 이 하의 낮은 반사율, 넓은 접촉 표면적, 날카로운 팁과 같은 특성 과 특징을 가지고 있다 [18-20]. 블랙 실리콘의 낮은 반사율을 이용한 태양전지(Solar cell) 및 grass 형상의 나노구조를 이용한 SERS 기판 제조에 대한 연구가 진행되었다 [21-23]. 본 연구에 서는 Maskless RIE 공정을 통해 grass(또는 needle) 형태의 블 랙 실리콘 구조를 형성한 후, E-beam 증착에 의해 나노 입자 (nano-particle) 형태의 Ag를 증착하여 SERS 기판의 응답 특성 을 향상시키는 방법을 연구하였다. RIE 공정의 다양한 매개변 수를 조정하여 높이와 너비가 다른 블랙 실리콘 구조를 형성하 고 구조에 따른 Ag 증착 형태와 이에 따른 SERS 응답 특성을 측정하였다.

2.실 험

실리콘 표면에 균일한 미세 요철구조를 형성하기 위한 식각 방법으로, 본 연구에서는 RIE 식각법을 이용하여 실리콘 표면 에 블랙 실리콘 형상의 미세 요철구조를 형성하였다. RIE를 이 용한 건식 식각공정은 주로 SF₆, O₂, Ar, CF₄, Cl₂ 등을 이용하 여 진행된다. 이중 SF₆/O₂ 가스를 이용하면 높은 식각율과 selfmasking mechanism에 의해 낮은 반사율을 가지는 블랙 실리콘 구조가 형성된다. 생성된 블랙 실리콘은 수백 nm 폭의 grass 또 는 바늘 구조가 수 µm 깊이로 형성되는 것이 특징이며, 10% 이하의 반사율을 가지게 된다. RIE 공정으로 블랙 실리콘을 형 성하는 중요한 변수는 SF₆/O₂ 가스비율, RF전력, 공정압력, 공 정온도로 블랙 실리콘을 형성하기 위해서는 적절한 조절이 필 요하다. 본 연구에서는 여러 번의 사전 실험을 통하여 적절한 공정조건 범위를 구하였다. 공정압력 250 mTorr, 공정온도 10 ℃, SF₆/O₂ = 37.5/15 sccm에서 RF power 150 - 200 W, 공정시간 10 - 20 분을 변화시키면서 공정을 진행하여 블랙 실리콘 형성특성 을 실험하였다.

40 - 150 nm 범위의 다양한 두께의 Ag를 E-beam 증착기를 사용하여 0.1 Å/sec의 증착속도로 블랙 실리콘 기판에 증착하여 블랙 실리콘의 형상에 따른 SERS 응답 특성을 측정하였다. SERS 응답 특성을 조사하기 위한 모델 분자로는 크리스탈 바 이올렛(crystal violet), 로다민 6G(Rhodamine 6G, R6G), 벤조트 리아졸 염료(benzotriazole dye), 벤조트리아졸(BTA) 등이 널리 사용되며, 이중 R6G는 가시광선에 의해 여기될 때 매우 강한 형광특성을 나타낸다. 본 실험에서는 바이오센서의 라만 응답특 성 측정에 주로 사용되는 R6G에 대한 라만 응답특성을 측정하 였다. 실험에 사용된 R6G는 Sigma Aldrich사의 제품으로 탈이 온수(deionized water)로 희석하여 1mM 수용액으로 제조하였다. Ag가 증착된 블랙 실리콘 기관에 R6G 수용액 2 µl(2 × 10⁹ mol) 를 떨어뜨린 후 1시간 동안 완전히 자연 건조시켰다. 라만 측정 은 용액을 떨어뜨린 중심부의 주위 25개 지점을 측정하여 평균 값을 구하였다. 측정에 사용된 라만 측정기는 컴팩트 라만 분광 계(NS-Raman)이며, 레이저 파장과 출력전력은 785 nm 와 15 mW 이다.





Fig. 1. Cross-Sectional SEM image of Black Silicon with the RIE process time of (a) 10 min and (b) 20 min. The other RIE process conditions are as follows: RF power of 150 W, the pressure of 250 mTorr, O_2/SF_6 ratio of 15/37.5, and temperature of 10 °C.

Fabrication of surface-enhanced Raman scattering substrate using black silicon layer manufactured through reactive ion etching

3. 결과 및 고찰

RIE 공정시간에 따른 블랙 실리콘 형성특성을 실험하였다. Fig. 1은 공정압력 250 mTorr, 공정온도 10 °C, SF₆/O₂ = 37.5/15 sccm, RF전력 150 W 에서 공정시간을 10 - 20분간 변화시키 면서 공정을 진행하여 블랙 실리콘을 형성한 시편의 SEM 사진 이다. 공정시간이 5분인 경우 블랙 실리콘 구조가 형성되지 않 았으며, 10분인 경우 Fig. 1(a)와 같이 높이 2 - 3 μm인 grass 형 태의 블랙 실리콘 구조가 Si 표면에 형성되었다. RIE 내부에 플 라즈마가 발생되고, 실리콘 표면에 도달된 플라즈마 이온들은 Si 표면을 충돌하여 표면을 손상시키고, 표면 실리콘과 반응하 여 S_xO_yF_z, SiF₄, Si_xO_yF_z 화합물을 형성한다. S_xO_yF_z 와 SiF₄ 는 휘발하고 Si_xO_yF_z는 표면에 잔류하여 마스크 역할을 하는 selfmasking mechanism 에 의해 블랙 실리콘 구조가 형성된다. 공 정시간이 증가하면 grass 구조의 높이가 증가하여 15분 공정에 서는 4 - 5.5 μm, 20분 공정에서는 Fig. 1(b)와 같이 6 - 7 μm 높이의 grass 형태의 블랙 실리콘 구조가 형성되었다. 또한, 공 정시간이 증가할수록 구조물의 높이 증가와 더불어 인접하는



grass 구조가 식각되어 grass 사이의 거리는 넓어짐을 확인하였 다. 공정시간이 20분 이상 증가하면 grass 구조는 더욱 식각되 어 Si_xO_yF_z의 self-masking 이 되지 않아 블랙 실리콘 구조가 형 성되지 않음을 확인하였다. 따라서, 블랙 실리콘 형성을 위한 공 정시간은 10 - 20분 이었으며, grass 구조의 높이는 2 - 7 μm 사이로 변함을 확인하였다.

RF전력에 따른 블랙 실리콘 형성특성을 실험하였다. Fig. 2는 공정압력 250 mTorr, 공정온도 10 °C, SF_θ/O₂ = 37.5/15 sccm, 공 정시간을 10분으로 고정하고 RF전력을 150 W - 200 W로 변 화시켜 블랙 실리콘을 형성한 시편의 SEM 사진이다. RF전력이 증가함에 따라 일부 grass 구조가 식각되어 불규칙한 블랙 실리 콘 구조가 형성되고 grass 구조의 높이 또한 감소하였다. Grass 구조의 높이는 150 W에서 2 - 3 μm, 170 W에서 2 - 2.5 μm, 200 W에서 0.6 - 1 μm이었다. 또한, Grass 구조 사이의 거리는 150 W인 경우 0.5 - 0.6 μm의 비교적 일정한 폭을 갖는 반면, 170 W 에서 0.5 - 1.5 μm, 200 W 에서 0.5 - 1 μm의 불규칙한 분포 를 형성하였다. 이는 RF전력이 증가함에 따라 실리콘 표면에 도 달하는 플라즈마 이온의 운동량이 증가하여 Si 표면에 잔류하



(a)

Fig. 2. Cross-sectional SEM image of Black Silicon with the RF power of (a) 170 W and (b) 200 W. The other RIE process conditions are as follows: The pressure of 250 mTorr, O_2/SF_6 ratio of 15/37.5, process time of 10 min, and temperature of 10 °C.

(b)

DNI 5.0kV 8.6mm x10.0k

5um



여 self-masking 역할을 하는 Si_xO_yF_z를 식각하여 grass 구조를 식각하기 때문이다.

Fig. 3은 RIE 공정으로 블랙 실리콘을 형성한 기판에 Ag를 E-beam 증착한 시편의 SEM 사진이다. 공정압력 250 mTorr, 공 정온도 10 °C, SF₆/O₂ = 37.5/15 sccm, RF전력 150 W 에서 10분 간 공정하여 블랙 실리콘을 형성하였다. Fig. 3(a)의 40 nm Ag 를 증착한 경우, Ag는 grass 구조의 경사면과 윗부분에 작은 나 노 입자 형태로 증착되었으며, 이러한 나노 입자의 형태는 라만 신호를 증폭하는 핫스팟 (Hot spot) 이 되며 SERS 응답 특성에 큰 영향을 미칠 수 있다. Ag 두께가 증가할수록 나노 입자의 크 기가 증가하고 덩어리 형태로 증착되며, Ag 두께가 150 nm인 경우 Fig. 3(b)와 같이 나노 입자의 형태를 가진다. Ag 두께가 더 증가하게 되면 나노 입자들은 성장하고 합쳐져 덩어리 형태 의 증착이 증가하여 비드(bead)를 형성하게 된다

Fig. 4는 블랙 실리콘과 Bulk Si에 각각 40 nm의 Ag를 증착 한 시편의 1 mM R6G 용액에 대한 라만 응답 특성을 측정한 그림이다. 40 nm 두께의 Ag 증착한 Bulk Si 기판의 경우 R6G 용액에 대한 특성 피크는 관찰되지 않았으나 507, 1360 /cm 라 만 파장에서 아주 미약한 응답이 나타났으며, 500 /cm 라만 파 장에서 나타나는 Si 피크도 관찰되지 않았다. 40 nm 두께의 Ag 를 증착한 블랙 실리콘 기판의 라만 응답은 R6G의 특징적인 피 크인 1648, 1507, 1360, 1310, 1183, 773, 611 /cm 라만 파장에 서 아주 큰 응답 특성을 보였다. 이는 블랙 실리콘의 거친 표면 구조에 증착된 Ag 나노 구조가 핫스팟을 형성하여 전자기 메커 니즘의 효과를 통한 라만 응답이 증폭되었기 때문이다. 따라서 논문에서 제안한 Ag 를 증착한 블랙 실리콘 기판은 SERS 기 판으로 사용될 수 있음을 확인하였다.

블랙 실리콘 기판에 증착된 Ag 두께에 따른 라만 응답 특성 을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 공정압력 250 mTorr, 공정온 도 10°C, SF₆/O₂ = 37.5/15 sccm, RF전력 150 W 에서 10분간 공 정하여 블랙 실리콘을 형성하였으며, 40 - 150 nm의 Ag를 E-



Fig. 4. Raman response characteristics of specimens deposited with 40 nm Ag on the Black silicon and the bulk silicon substrate. Raman measurement was performed by dropping 2 μ l of a 1 mM aqueous R6G solution (2 × 10^{.9} mol) and then drying.



Fig. 5. Raman response characteristics according to Ag thickness of specimen deposited on the Black silicon substrate. The Black silicon formation conditions are as follows: RF power of 150 W, the pressure of 250 mTorr, O2/SF₆ ratio of 15/37.5, process time of 10 min, and temperature of 10 °C.

beam 증착하여 1 mM R6G수용액에 대한 라만 응답 특성을 측 정하였다. Ag가 증착되지 않은 블랙 실리콘 기판에서는 500 / cm 의 라만 파장에서 Si피크만 측정되었으며, Ag 두께가 증가 하면 강도는 감소하였다. 40 nm 두께의 Ag를 증착한 경우 R6G 의 특징적인 피크인 1648, 1507, 1360, 1310, 1183, 773, 611 /cm 라만 파장에서 아주 큰 응답 특성을 보였으며, Ag 두께가 증가 함에 따라 특성 피크 강도는 증가하였다. Ag 두께가 40 nm일 때 라만 파장 1507 /cm 와 1360 /cm에서 라만 응답강도는 각 각 8.2 × 10³ cps 와 7.6 × 10³ cps 이었으며, Ag 두께가 80 nm일 때 그 크기는 25 × 10³ cps 와 21 × 10³ cps 로 크게 증가하였다. Ag 두께가 150 nm 일 때 1507 /cm 와 1360 /cm 라만 파장에 서 응답 강도는 30 × 10³ cps 와 27 × 10³ cps로 증가 폭이 둔화 하며 포화되는 경향을 보였다. 이는 Fig. 3의 SEM 사진에서와 같이 grass 구조의 경사면과 윗부분에 Ag가 작은 나노 입자의 형태로 증착되어 라만 신호를 증폭하는 핫스팟을 형성하며, 증 착두께가 증가함에 따라 Ag 나노 입자의 크기가 증가하고 덩어 리 형태로 증착되어 핫스팟이 증가되어 라만 응답 강도는 증가 한다. 증착두께가 150 nm로 증가될 때는 블랙 실리콘 구조의 경사면 및 상부에 증착된 나노 입자의 증가가 둔화되어 라만 신 호 강도는 포화되는 것으로 여겨진다. 따라서 본 실험에서는 80 - 150 nm의 Ag증착이 최적이라 여겨지며, 블랙 실리콘 구 조에 따른 최적 Ag 두께를 얻기 위한 추가적인 연구가 필요하 다고 판단된다.

RF전력을 변화시켜 제조한 블랙 실리콘 구조에 150 nm 의 Ag를 증착하여 라만 응답 특성을 측정하여 Fig. 6에 나타내었 다. 공정압력 250 mTorr, 공정온도 10°C, SF₆/O₂ =37.5/15 sccm, 공정시간을 10분으로 고정하고 RF전력을 150 W - 200 W로 변 Fabrication of surface-enhanced Raman scattering substrate using black silicon layer manufactured through reactive ion etching



Fig. 6. Raman response characteristics by depositing 150 nm Ag on the Black silicon structure manufactured by changing the RF power. The other RIE process conditions are as follows: The pressure of 250 mTorr, O_2/SF_6 ratio of 15/37.5, process time of 10 min, and temperature of 10 °C.

화시켜 블랙 실리콘을 형성하였다. RF전력이 150 W일 때 1507 /cm 와 1360 /cm 라만 파장에서 응답 강도는 30×10³ cps 와 27×10³ cps 이었으며, RF전력이 170 W로 증가한 경우는 33×10³ cps 와 31×10³ cps 으로 다소 증가하였다. 그러나, RF전력이 200 W 인 경우 라만 응답 강도는 6.2×10³ cps 와 5.3×10³ cps 로 크게 감소하였다. 이는 Fig. 2와 같이 RF전력이 200 W로 증 가하면 Si 표면에 높이 0.6 - 1 µm, 거리 0.5 - 1 µm의 불규칙 한 구조가 형성되고, 낮은 높이의 구조가 증착된 Ag에 의해 매 몰되어 핫스팟이 감소되기 때문인 것으로 판단된다. 따라서, 블 랙 실리콘에 Ag를 증착하여 SERS 기판을 제조할 경우 블랙 실 리콘의 형상이 가장 중요한 변수인 것으로 나타났으며, 낮은 높 이의 완만한 불규칙 Si 구조보다 크기가 높은 grass 구조의 블 택 실리콘이 더 좋은 라만 응답 특성을 가짐을 확인하였다.

4.결 론

본 연구에서는 Maskless RIE 공정을 이용하여 grass 형태의 블랙 실리콘 구조를 형성한 후, E-beam 증착에 의해 나노 입자 형태의 Ag를 증착하여 SERS 기판으로서의 적용가능성을 연구 하였다. RIE 공정조건을 변화시켜 높이와 너비가 다른 블랙 실 리콘 구조를 형성하고 블랙 실리콘 구조에 따른 Ag 증착 형태 와 이에 따른 SERS 응답 특성을 측정하였다.

RIE 공정시간이 증가할수록 grass 구조물의 높이 증가와 더 불어 인접하는 grass 구조가 식각되어 grass 사이의 거리는 넓 어짐을 확인하였다. RIE 공정시간이 10 - 20분 일 때, 2 - 7 μm 높이의 grass 구조의 블랙 실리콘이 형성되었고, 공정시간이 20 분 이상 증가하면 Si_xO_yF_z의 self-masking 이 되지 않아 블랙 실 리콘 구조가 형성되지 않음을 확인하였다. RF전력이 증가함에 따라 일부 grass 구조가 식각되어 불규칙한 블랙 실리콘 구조가 형성되고 grass 구조의 높이 또한 감소하여 RF전력이 200 W 일 때는 grass 구조가 식각되어 불규칙한 표면을 형성하였다.

블랙 실리콘 기판에 증착된 Ag 두께에 따른 라만 응답 특성 을 측정하였다. Ag 두께가 증가함에 따라 특성 피크 강도는 증 가하였다. Ag 두께가 40 nm 와 80 nm 일 때 라만 파장 1507 /cm 에서 라만 응답 강도는 각각 8.2 × 10³ cps 와 25 × 10³ cps 로 크게 증가하였으며, Ag 두께가 150 nm 인 경우는 30 × 10³ cps로 증가 폭이 둔화하며 포화되는 경향을 보였다. RF전력이 150 W와 170 W일 때 1507/cm 라만 파장에서 응답 강도는 30 력이 150 W와 170 W일 때 1507/cm 라만 파장에서 응답 강도 는 30 × 10³ cps 와 33 × 10³ cps 으로 다소 증가하였으나, RF전 력이 200 W 인 경우 라만 응답 강도는 6.2 × 10³ cps 로 크게 감소하였다.

따라서 블랙 실리콘에 Ag를 증착하여 SERS 기판을 제조할 경우 낮은 높이의 완만한 불규칙 Si 구조보다 크기가 높은 grass 구조의 블랙 실리콘에 80 - 150 nm의 Ag 증착했을 때 높은 라 만 응답 특성을 나타내었으며, 블랙 실리콘 구조에 따른 최적 Ag 두께를 얻기 위한 추가적인 연구가 필요하다고 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2019년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단 의지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2019R1F1A1062538). 이 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지 원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2020R111A3A04037802). 이 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지 원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2020R111A3061814).

REFERENCES

- A. T. Young, "Rayleigh scattering", *Appl. Opt.*, Vol. 20, No. 4, pp. 533-535, 1981.
- [2] D. C. Harris and M. D. Bertolucci, Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy, Dover Publications, New York, 1989.
- [3] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, Wiley, Chichester, 2019.
- [4] H. Cho, B. Lee, G. L. Liu, A. Agarwalc, and L. P. Lee, "Label-free and highly sensitive biomolecular detection using SERS and electrokinetic preconcentration", *Lab on a Chip*, Vol. 9, No. 23, pp. 3360-3363, 2009.
- [5] R. Haldavnekar, K. Venkatakrishnan, and B. Tan, "Next generation SERS-atomic scale platform for molecular level detection", *Applied Materials Today*, Vol. 18, pp.

Hyeong Ju Kim, Bonghwan Kim, Dongin Lee, Bong-Hee Lee, and Chanseob Cho

100529(1)-100529(18), 2020.

- [6] R. Moldovan, B. C. Iacob, C. Farcău, E. Bodoki, and R. Oprean, "Strategies for SERS detection of organochlorine pesticides", *Nanomaterials*, Vol. 11, No. 2, p. 304, 2021.
- [7] K. Xu, R. Zhou, K. Takei, and M. Hong, "Toward flexible surface-enhanced raman scattering (SERS) sensors for point-of-care diagnostics", *Adv. Sci.*, Vol. 6, No. 16, pp. 1900925(1)-1900925(23), 2019.
- [8] B. Yang, S. Jin, S. Guo, Y. Park, L. Chen, B. Zhao, and Y. M. Jung, "Recent development of SERS technology: semiconductor-based study", *ACS Omega*, Vol. 4, No. 23, pp. 20101–20108, 2019.
- [9] C. L. Haynes, A. D. McFarland, and R. P. Van Duyne, "Surface-enhanced Raman Spectroscopy", *Anal. Chem.*, Vol. 77, No. 17, pp. 338-346, 2005.
- [10] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, "Raman spectra from electrode surfaces", J. Chem. Soc., Chem. Commun., Vol. 3, pp.80-81, 1973.
- [11] B. Sharma, R. R. Frontiera, A. I. Henry, E. Ringe, and R. P.Van Duyn, "SERS: materials, applications, and the future", *Materials today*, Vol. 15, No. 1-2, pp. 16-25, 2012.
- [12] L. Guerrini and D. Graham, "Molecularly-mediated assemblies of plasmonic nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy applications", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 41, No. 7, pp. 7085–7107, 2012.
- [13] Y. Fu and N. K. Ann Bryan, "Fabrication and characterization of slanted nanopillars array", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 23, No. 3, pp. 984-989, 2005.
- [14] Q. Yu, S. Braswell, B. Christin, J. Xu, P. M. Wallace, H. Gong, and D. Kaminsky, "Surface-enhanced Raman scattering on gold quasi-3D nanostructure and 2D nanohole arrays", *Nanotechnology*, Vol. 21, No. 35, pp. 355301(1)-355301(9), 2010.
- [15] U. S. Dinish, F. C. Yaw, A. Agarwal, and M. Olivo, "Development of highly reproducible nanogap SERS substrates: Comparative performance analysis and its application for glucose sensing", *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 26,

No. 5, pp. 1987-1992, 2011.

- [16] S. K. Srivastava, D. Kumar, M. Sharma, R. Kumar, and P. K. Singh, "Silver catalyzed nano-texturing of silicon surfaces for solar cell applications", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 100, pp. 33-38, 2012.
- [17] Y. Su, G. Zhao, Z. Wu, Y. Yang, W. Li, and Y. Jiang, "Optical properties of black silicon prepared by wet etching", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 23, No. 8, pp. 1558-1561, 2012.
- [18] H. V. Jansen, M. J. de Boer, K. Ma, M. Gironès, S. Unnikrishnan, M. C. Louwerse, and M. C. Elwenspoek, "Black silicon method XI: Oxygen pulses in SF₆ plasma", *J. Micromech. Microeng*, Vol. 20, No. 7, pp. 075027(1)-075027(12), 2010.
- [19] H. Jansen, M. de Boer, J. Burger, R. Legtenberg, and M. Elwenspoek, "The black silicon method II: The effect of mask material and loading on the reactive ion etching of deep silicon trenches", *Microelectronic Engineering*, Vol. 27, No. 1-4, pp. 475-480, 1995.
- [20] H. Jansen, M. de Boer, R. Legtenberg, and M. Elwenspoek, "The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control", *J. Micromech. Microeng*, Vol. 5, No. 2, pp. 115-120, 1995.
- [21] J. Lv, T. Zhang, P. Zhang, Y. Zhao, and S. Li, "Review Application of Nanostructured Black Silicon", *Nanoscale Research Letters*, Vol. 13, No. 1, pp.1-10, 2018.
- [22] I. Talian, K. B. Mogensen, A. Orinák, D. Kaniansky, and J. Hübner, "Surface-enhanced Raman spectroscopy on novel black silicon-based nanostructured surfaces", *J. Raman Spectrosc.*, Vol. 40, No. 8, pp. 982–986, 2009.
- [23] H. J. Kim, B. Kim, D. Lee, B. H. Lee, and C. Cho, "Improvement of surface-enhanced raman spectroscopy response characteristics of nanoporous ag metal thin film with surface texture structures", *J. Sens. Sci. Tech.*, Vol. 29, No. 4, pp.255-260, 2020.