

## 저전력 Ar 플라즈마를 이용한 MoS<sub>2</sub> 표면 황 공극(S-vacancy) 우선 생성 공정 및 다중분석 기반 공정 윈도우 규명

김진경 · 김준협<sup>†</sup>

부산대학교 나노메카트로닉스공학과  
46241 부산광역시 금정구 부산대학로 63  
(2025년 12월 18일 접수, 2026년 1월 30일 수정본 접수, 2026년 2월 2일 채택)

### Low-Power Ar Plasma Engineering of Sulfur Vacancies on MoS<sub>2</sub>: Defect-Selective Process Window Verified by Multi-Modal Analysis

Jinkyong Kim and Joonhyub Kim<sup>†</sup>

Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University,  
Busandaehak-ro 63 beon-gil 2, Geumjeong-gu, Busan, 46241, Korea  
(Received 18 December 2025; Received in revised form 30 January 2026; Accepted 2 February 2026)

#### 요 약

본 연구는 화학기상증착(CVD)로 성장한 이황화몰리브덴(Molybdenum Disulfide, MoS<sub>2</sub>) 박막을 아르곤(Argon, Ar) 플라즈마를 이용해 표면 황 공극(Sulfur vacancy, S-vacancy)을 선택적으로 도입할 수 있는 공정을 연구하였다. 플라즈마 노출 시간을 2-16 s로 조절하며 라만 분광법(Raman spectroscopy), 원자힘현미경(Atomic Force Microscopy, AFM), X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), 오제 전자 분광법(Auger Electron Spectroscopy, AES)을 적용한 결과, 2-8 s 구간에서 구조 손상 없이 S 원자가 우선적으로 제거되는 결함-우선 영역(defect-first window)이 도출되었다. Raman 및 AFM 분석을 통해 MoS<sub>2</sub>의 결함을 확인하였다. XPS에서 S/Mo 원자비 감소를 통하여 선택적 S 제거가 정량적으로 입증되었으며, AES 분석을 통해 경향성을 확립하였다. 이러한 공정 조건은 문헌에서 보고된 S-vacancy 기반 전기화학 활성도 향상, 전하 전달 저항 감소(charge transfer resistance reduction), 이중층 정전용량 증가(double-layer capacitance, C<sub>dl</sub>), 전기화학적으로 유효 표면적 증가(electrochemically active surface area, ECSA)와 부합하며, MoS<sub>2</sub> 표면 기능화 및 촉매 반응성 향상을 위한 효과적인 전처리 전략으로 활용 가능성을 제시한다.

**Abstract** – This study investigates a plasma-based process for the selective introduction of surface sulfur vacancies (S-vacancies) in molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) thin films grown by chemical vapor deposition (CVD) using argon (Ar) plasma. By varying the plasma exposure time from 2 to 16 s and employing Raman spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Auger electron spectroscopy (AES), a defect-first window was identified in the 2–8 s range, where sulfur atoms are preferentially removed without structural damage. Raman and AFM analyses confirmed defect formation, while XPS revealed a decrease in the S/Mo atomic ratio, quantitatively verifying selective sulfur removal. AES further confirmed the same trend with enhanced surface sensitivity. These conditions are consistent with literature reports on S-vacancy-induced improvements in electrochemical activity, including reduced charge transfer resistance, increased double-layer capacitance (C<sub>dl</sub>), and enlarged electrochemically active surface area (ECSA). This approach provides an effective low-damage pretreatment strategy for MoS<sub>2</sub> surface functionalization and enhanced catalytic reactivity.

Key words: MoS<sub>2</sub>, Sulfur vacancy, Ar plasma

#### 1. 서 론

이황화몰리브덴은 전이금속 칼코겐화합물(transition metal dichalcogenides, TMDs)의 대표적인 2차원 반도체로, 단층에서 다층에 이르기까지 원자층으로 적층된 구조와 층수에 따른 밴드갭 변화라는 특징을 가진다[1-3]. 단층 MoS<sub>2</sub>는 직접 밴드갭(1.8 eV)을 가지는

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kim4539@pusan.ac.kr

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.

반면, 2층 이상에서는 간접 밴드갭으로 전이하며, 이러한 밴드구조 변화는 광·전기·기계적 물성 조절에 직접적인 영향을 미친다. 라만 분광에서 관찰되는  $E'_{2g}-A_{1g}$  모드 분리( $\Delta\omega$ )는 층수에 따라 단조롭게 증가하는 것으로 알려져 있으며, 단층( $19-20\text{ cm}^{-1}$ ), 2층( $21\text{ cm}^{-1}$ ) 3층( $22-23\text{ cm}^{-1}$ )과 같이 정량적인 기준으로 활용된다. 이러한  $\Delta\omega$ 는 실제 소자 제작에서 층수 판정뿐 아니라, 플라즈마 처리나 결합 도입 후 구조 변화 감지에 있어 필수적인 진단 도구이다.  $\text{MoS}_2$  기반 가스 센서, 전기화학 촉매, 표면 기능화 소자에서는 표면 활성도가 성능을 좌우하는 핵심 요소이다. 이때 기저면은 본질적으로 화학 반응성이 낮은 반면, 황 공극은 국소적인 전자 밀도 재분포를 유도하여 활성 반응 부위로 작용한다[4-8]. 전하 재분포 및 결합 준위 (defect state) 제어는 흡착·반응 사이트를 제공하고, 전극-전해질 계면에서의 전하 전달 저항 감소, 이중층 정전용량 및 유효 전기화학 적 활성 표면적 증가와 직접적으로 연관되는 것으로 보고되어 왔다. 따라서 황 공극의 표면 물성을 정밀하게 제어하는 것은  $\text{MoS}_2$  기반 센서, 촉매, 기능화 소자의 재현성과 신뢰도를 확보하기 위한 필수 조건이다. 황 공극은 전기적·광학적 특성을 조절하는 주요 결함으로 알려져 있으나, 결함의 위치에 따라 성능이 크게 달라질 수 있다. 특히 벌크 영역에 무작위로 형성된 결함은 캐리어 산란 및 재결합 중심으로 작용하여 소자 특성을 저하시킬 수 있는 반면, 표면에 국한된 황 공극은 표면 전하 전달, 흡착 반응, 계면 특성을 효과적으로 제어할 수 있다. 따라서 소자 성능 저하를 최소화하면서 기능적 특성을 향상시키기 위해서는, 벌크 손상을 억제하고 표면 황 공극을 선택적으로 도입할 수 있는 공정 전략이 요구된다. 황 공극을 도입하는 방법으로는 열처리, 습식 화학 환원, 전기화학적 처리, 플라즈마 공정 등이 널리 연구되어 왔다[9-11]. 그러나 고온 열처리는 상변화나 과도한 재결정화를 유발할 수 있고, 습식 화학법은 오염 및 잔류 부산물 문제를 동반하며, 전기화학적 방법은 국부적·비균일 처리 및 공정 이식성 측면에서 제약이 있다. 플라즈마 기반 공정은 비교적 낮은 온도에서 짧은 시간 동안 표면층만 선택적으로 조정할 수 있다는 장점이 있으나, 산소계 플라즈마와 같이 화학 반응성이 높은 경우에는 산화, 과도한 식각, 표면 조성 변질 등이 동시에 발생하여 결함만 우선적으로 형성하는 조건을 확보하기 어렵다. 비활성 기체인 아르곤 플라즈마는 이러한 문제를 완화할 수 있는 대안으로 주목된다. 아르곤 양이온은 주로 물리적 스퍼터링을 통해 표면 원자를 제거하므로, 공정 조건을 적절히 제어할 경우 화학적 산화나 상변화 없이 황 원소만 우선적으로 탈리시키는 것이 가능하다[12-14]. 특히 저전력·초단시간 조건은 층 박리(layer removal) 이전에 표면 결함이 먼저 누적될 수 있으며, 이 구간은 구조를 보존하면서 황 공극의 밀도만 조절할 수 있는 결함-우선적으로 활용될 수 있다. 결함-우선 창이란, 표면 거칠기 증가를 동반하는 일반적인 표면 식각과 달리, 구조적 골격을 유지한 상태에서 표면에서 특정 원자종만을 선택적으로 제거하는 공정을 의미한다. 그러나 이러한 결함-우선 창을 정량적으로 정의하고, 층 제거 없이 S/Mo 조성비 및 초표면 황 농도가 어떻게 변화하는지를 체계적으로 분석한 연구가 필요하다. 한편,  $\text{MoS}_2$  기반 소자 설계에서는 레이어 수 선택 또한 중요한 설계 변수이다. 단층은 매우 높은 민감도와 강한 전계 효과를 제공하지만, 저주파 잡음과 표면 트랩 영향이 커 장기 안정성과 공정 변동성 측면에서 불리하다. 반대로 두꺼운 다층 구조는 운반자 밀도 및 수송 경로 측면에서는 유리하지만, 전계 부피 대비 실제 반응에 기여하는 표면 비율이 감소하여 감도가 희석된다. 여러 선행 연구들은 2-3층에 해당

하는 영역이 감도와 안정성 사이에서 균형 잡힌 특성을 보이며, 실제 가스 센서 및 전기화학 소자 응용에 적합한 것으로 보고된다[15,16]. 이러한 문헌 결과를 고려할 때, 3-layer  $\text{MoS}_2$ 는 표면 기능화 및 결합 공정 두께로 적합하다. 본 연구의 목적은 CVD로 성장한 연속형 3-layer  $\text{MoS}_2$  박막을 대상으로, 10 W 저전력 아르곤 플라즈마를 이용하여 층 박리 없이 황 공극을 우선적으로 도입할 수 있는 공정을 규명하는 것이다. 이를 위해 Raman 분광을 통해 층수 및 격자 강성 변화를 추적하고, AFM으로 실효 두께 및 식각량을 계량화하였으며, XPS로 결합 에너지 및 S/Mo 원자비 변화를 정량 분석하였다. 더 나아가, AES를 이용해 XPS보다 얇은 심도에서 초표면 조성 맵을 확보함으로써 황 공극이 실제로 표면 근방에 집중적으로 형성되는지를 검증하였다. 해당 과정은 10 W에서 아르곤 플라즈마를 2-8 초간 진행한 결과 최적의 조건을 도출하였으며, 이 윈도우가 후속 리간드(-SH) 앵커링 및 전기화학적 활성 향상을 제공함을 확인했다. 본 논문은  $\text{MoS}_2$  기저면의 황 공극을 저손상 방식으로 정밀 제어하기 위한 플라즈마 전처리 지침을 제시하고, 다층 분석 기법을 통해 공정, 구조, 전기화학 활성도 간의 상관관계를 체계적으로 정리함으로써 향후 센서, 촉매, 전기화학 소자에 이식 가능한 표면 제어 및 설계를 제안하는 것을 목표로 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험 재료 및 $\text{MoS}_2$ 분석

$\text{SiO}_2$  (300 nm)/Si 기판( $3 \times 3\text{ mm}$ ) 위에 CVD로 성장한 연속형 3층  $\text{MoS}_2$  박막을 사용하였다. 층수 확인은 AFM 단계 높이(3층 기준 층 두께:  $2.0-2.4\text{ nm}$ )와 라만 분광에서의  $\Delta\omega$ (3층 특유의 분리값)를 동시에 고려하여 수행하였다. 단층 두께는 문헌값( $0.65\text{ nm}$ )을 기준으로 해석하였다. 아르곤 플라즈마 처리는 전력 10 W로 고정하고, 노출 시간만 2-16 s 범위에서 조절하여 수행하였다. 비활성 기체인 아르곤에 의한 물리적 스퍼터링을 이용해 화학적 산화 없이 황 원자를 우선적으로 제거함으로써 황 공극을 유도하고, 결합 생성과 층 박리 사이의 임계 조건을 규명하고자 하였다. 플라즈마 챔버 내 전계 형성에 따라 아르곤은 기판 방향으로 가속되어  $\text{MoS}_2$  표면을 충돌 및 에칭하여, 단시간·저전력 조건에서는 층 박리보다 결합 생성이 우선적으로 발생한다. 시료의 표면 형상 및 나노구조 특성은 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM; Gemini 500, ZEISS)을 이용하여 관찰하였으며, 표면 거칠기 및 실효 두께 변화는 원자힘현미경(atomic force microscopy, AFM; XE7, Park Systems)을 통해 정량적으로 계측하였다. 결합 형성 및 구조적 변화 분석을 위해 라만 분광법(Raman spectroscopy; ACRON J0907-11, Uni Nano Tech, South Korea)을 이용하여 특정 피크 간 주파수 차( $\Delta\omega$ )의 변화를 추적하였으며, 이를 통해 층수 변화 및 결함 유도에 따른 격자 진동 특성 변화를 평가하였다. 시료의 화학 결합 상태 및 S/Mo 원자비 변화는 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS; SIGMA PROBE, ThermoVG, UK)을 이용하여 분석하였으며, XPS의 유효 분석 심도가 수 nm( $5-10\text{ nm}$ ) 수준임을 고려하여 표면 근접 영역의 평균 조성 변화를 평가하였다. 더 나아가, 수 nm 이하의 초표면 영역에 대한 민감도가 높은 오제 전자 분광법(Auger electron spectroscopy, AES)을 활용하여 표면 황 공극 형성 여부를 정밀하게 비교·판별하였다. AES 깊이 방향 분석은 직접 전류 모드로 동작하는 STAIB DESA 150 원통형 미러 분석기(cylindrical mirror analyzer,

CMA)를 사용하여 수행하였다.

## 2-2. MoS<sub>2</sub> 전사 및 활성 영역 정의

MoS<sub>2</sub>를 작업 전극에 집적하기 위해 PMMA 기반 dry-transfer 공정을 적용하였다. 전사에 앞서 작업 전극 표면은 피라냐 용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 3:1)에 15 min 동안 처리하여 유기 오염물을 제거하였다. SiO<sub>2</sub> /Si 기판 위에 성장된 3층 MoS<sub>2</sub> 필름에 PMMA를 스핀 코팅하여 지지층을 형성한 후, 다이아몬드 커터를 이용해 작업 전극 크기에 맞게 절단하였다. 이후 HF(48%)와 초순수 물을 1:10 비율로 희석한 용액을 사용하여 SiO<sub>2</sub> 층을 식각함으로써 MoS<sub>2</sub>/PMMA 필름을 기판으로부터 분리하였다. 분리된 필름은 PET 지지 필름을 이용해 초순수 물로 이동시킨 뒤, 정렬 과정을 거쳐 작업 전극 위로 전사하였다. 이후 아세톤 세척을 통해 PMMA 지지층을 제거하였다. 전기화학 측정에 기여하지 않는 비활성 영역의 MoS<sub>2</sub>를 제거하기 위해 negative photoresist를 스핀 코팅한 후 포토리소그래피 공정을 수행하였으며, 이후 아르곤 플라즈마 식각을 통해 작업 전극 영역에 해당하는 MoS<sub>2</sub>만을 남겨 활성 영역을 정의하였다.

## 2-3. 전극 시스템 제작

전기화학 측정을 위해 작업 전극(working electrode), 상대 전극(counter electrode), 기준 전극(reference electrode)으로 구성된 3전극 시스템을 반도체 공정을 이용해 4인치 유리 기판(glass wafer) 위에 제작하였다. 각 전극에는 외부 전기화학 측정 장비와의 전기적 연결을 위한 출력 패드를 형성하였다. 기준 전극의 면적은 0.189 mm<sup>2</sup>로 설계하여 기준 전극을 통한 전류 흐름을 최소화함으로써 IR 강하를 억제하였으며, 상대 전극의 면적은 3.846 mm<sup>2</sup>로 상대적으로 크게 설계하여 작업 전극과의 안정적인 전류 흐름을 확보하였다. 작업 전극과 상대 전극은 크롬/금(Cr/Au, 20 nm/200 nm) 박막을 이용해 형성하였다. 기준 전극 형성을 위해 추가적인 포토리소그래피 공정을 수행한 후 은(Ag) 200 nm를 증착하였으며, lift-off 공정을 통해 선택적으로 은 전극을 형성하였다. 이후 SiO<sub>2</sub> 및 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 보호층(passivation layer)으로 증착하고, 포토리소그래피 공정 및 식각을 통해 각 전극의 반응 영역만 선택적으로 개방하였다. 최종적으로 기준 전극은 1 M HCl 용액에 2 h 침지하여 Ag/AgCl 기준 전극으로 형성하였다.

## 2-4. 전기화학 측정

순환전류전압법(cyclic voltammetry, CV)은 0.1–0.2 V (vs. Reversible Hydrogen Electrode, RHE) 전위 구간에서 주사 속도 5, 10, 15, 20 및 25 mV·s<sup>-1</sup> 조건으로 수행하였다. 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)은 10 kHz–0.1 kHz의 주파수 범위에서 측정하였다. 모든 전기화학 실험은 상기 제작된 3전극 시스템을 이용하여 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

가스-전기화학 센서 응용에서도 2–3층 수준의 MoS<sub>2</sub>가 감도와 안정성 사이의 타협점으로 반복적으로 제시된다. Cho 등은 CVD로 성장한 2–3층 MoS<sub>2</sub> 박막을 이용해 화학 기체 선택적 센서를 구현하면서, 단층 대비 안정적인 전류 레벨과 우수한 신호 재현성을 보고하였고[17], Hao 등은 Pd 나노입자 또는 다른 촉매와 결합된 few layer MoS<sub>2</sub>(대개 2–3층 또는 수 nm 수준)가 H<sub>2</sub> 및 NO<sub>2</sub> 센서에서 단층 또는

과도하게 두꺼운 박막보다 우수한 응답과 반복성을 보인다고 정리하고 있다[15]. 단층은 높은 민감도를 보이거나 저주파 잡음과 표면 트랩 영향이 커 실사용 안정성이 떨어질 수 있으며, 반대로 두꺼운 다층은 캐리어의 밀도 및 경로면에서 유리하나 활성부피 대비 표면 기여가 희석된다. 이러한 결과는 실제 전극 및 센서 구조에서 표면 반응이 지배적인 조건 하에서도 채널 전도 특성과 기계적 안정성이 저하되지 않는 두께 범위가 수 층 수준의 얇은 다층 구조임을 시사한다. 이에 따라, 가스 센싱 두께 의존성과 라만 층수 판정법을 함께 고려해 3 layer를 타겟으로 선정했다. 황의 선택적 제거를 위해 아르곤 플라즈마로 최소 손상 조건의 임계 조건을 조사하였다. MoS<sub>2</sub> 표면에 불필요한 화학적 변성(oxidation, chemical bonding)이나 과도한 층 박리(layer removal)를 유발하지 않으면서, 순수 물리적 충돌에 의해 선택적으로 황 원자를 제거하기 위해 비활성 기체인 아르곤을 플라즈마 소스로 사용하였다. 아르곤 플라즈마는 반응성이 매우 낮은 비활성 플라즈마로, 전기적으로 가속된 아르곤이 표면에 충돌하여 물리적 에너지를 전달함으로써, 최소한의 화학적 손상으로 표면 결합을 생성하기에 적합하다. 플라즈마 챔버 내부에서는 RF 전원에 의해 전계가 형성되며, 바닥 전극(grounded stage)에 음전위가 인가됨에 따라 아르곤은 전기장 방향을 따라 기판 표면으로 가속된다. 이 때 이온의 운동 에너지는 수십 eV 이내로 유지되어 표면의 황 원자만 우선적으로 제거할 수 있다. 이러한 저전력 Ar<sup>+</sup> 충돌은 Mo 원자보다 상대적으로 결합력이 낮고 탈리 에너지가 작은 황 원자가 먼저 제거되는 방향으로 작용하여, 결과적으로 황 공극 중심의 결합 구조가 형성된다.

Fig. 1(a)는 플라즈마 처리 시간에 따른 MoS<sub>2</sub>의 Raman 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 앞서 논의한 바와 같이, MoS<sub>2</sub>는 층수가 감소할수록 E<sub>2g</sub> 모드는 저주파수 방향으로 이동(red shift)하고 A<sub>1g</sub> 모드는 고주파수 방향으로 이동(blue shift)하는 상반 이동을 보인다. 그 결과 두 모드 간의 주파수 차( $\Delta\omega = |A_{1g} - E_{2g}|$ )는 층수가 감소할수록 단조롭게 감소한다. 실험적으로도 동일한 경향이 관찰되었다. 초기 3-layer MoS<sub>2</sub>의  $\Delta\omega$ 는 23.21 cm<sup>-1</sup>이며, 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라  $\Delta\omega$ 가 점진적으로 감소하였다. 문헌 보고에 따르면  $\Delta\omega$  범위는 21–22 cm<sup>-1</sup>로 2-layer MoS<sub>2</sub>의 특성에 해당하며 본 실험에서 8 초간 플라즈마 처리 이후 3 layer에서 2 layer로 단층 식각이 시작된 것을 판단할 수 있다[18]. MoS<sub>2</sub>의 단일층 두께는 문헌상 약 0.7 nm이며, 이 중 황 원자에 해당하는 기여는 약 0.16 nm로 보고된다. 따라서 단층 전체를 제거하지 않으면서 황 원자만 부분적으로 탈리될 수 있도록, 최소한의 플라즈마 전력과 낮은 유량 조건에서 실험을 수행하였다. AFM 결과(그림 1(b))를 토대로 두께 변화를 측정한 결과, 초기 3-layer MoS<sub>2</sub> 박막의 두께는 반데르발스 결합 길이를 포함하여 약 2.3 nm로 측정되었고 이는 기존 문헌값과 일치하였다[19–21]. 아르곤 플라즈마 처리 시간을 16초에서 2초로 단계적으로 줄여가며 두께 변화를 확인한 결과, 2 초에서는 0.15 nm의 두께 감소가 관찰되었으며, 이는 층 박리(layer removal)없이 표면 결합만 형성되었음을 의미한다. 이 때 Raman  $\Delta\omega$ 는 23.21에서 22.69 cm<sup>-1</sup>로 감소하여, 공극 부위에 격자 강성이 부분적으로 약화된 것을 확인할 수 있었다. 추가적으로 8초가 넘어가면, MoS<sub>2</sub>의 단일층이 식각되는 것을 확인하였다. Fig. 1(c)에서 볼 수 있듯이, (a)와 (b)를 기반으로 식각이 발생하여 두께가 얇아질수록  $\Delta\omega$ 에 변화가 생겼음을 확인할 수 있다. 또한, 2 초간 플라즈마 처리 시 MoS<sub>2</sub> 표면에 국소적 황 공극이 생성되었으며, 층 손상 없이 결합만 선택적으로 도입되는 결합-우선 영역

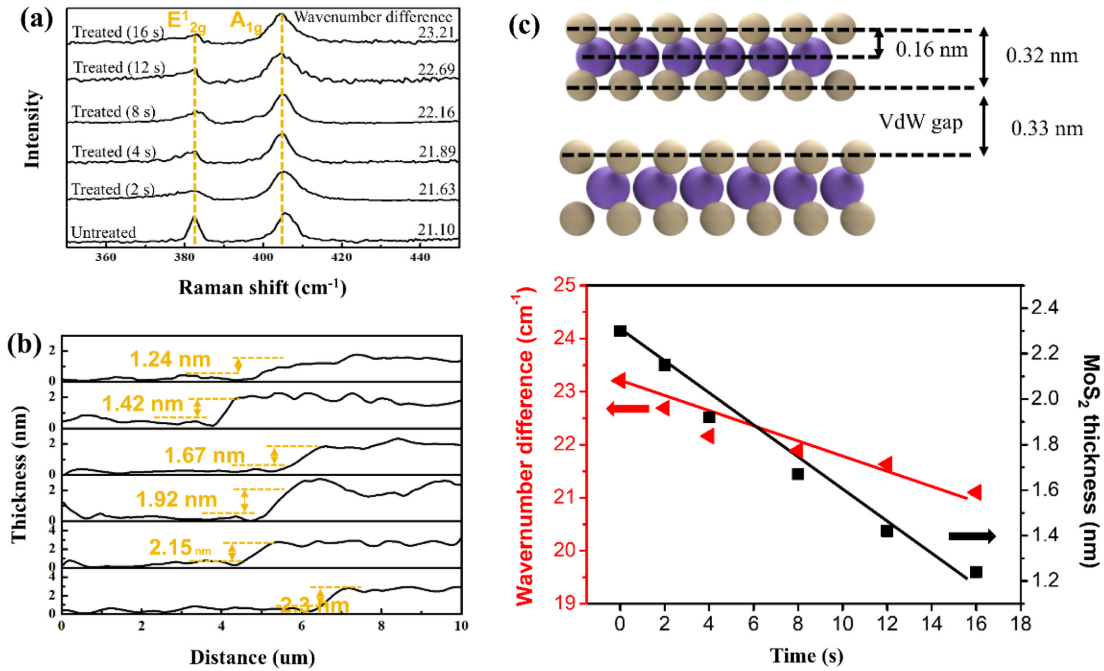


Fig. 1. (a) Raman spectra of 3-layer MoS<sub>2</sub> under Ar plasma exposure (2-16 s). (b) AFM line profiles of MoS<sub>2</sub> after plasma treatment for each exposure time. (c) Correlation between Raman wavenumber difference and AFM-measured thickness, with a schematic of the MoS<sub>2</sub> layer structure.

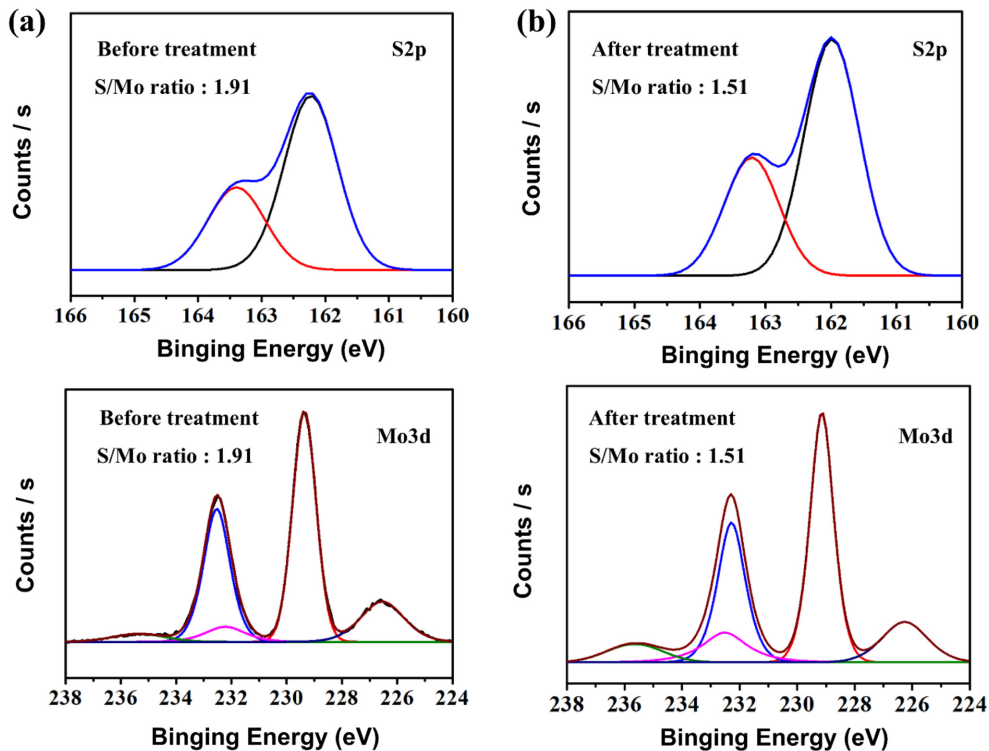


Fig. 2. XPS spectra of the S2p and Mo 3d regions for MoS<sub>2</sub> before Ar plasma treatment (a) and after 2 s low-power Ar plasma exposure (b).

(defect-first region)임을 뒷받침한다.

Fig. 2는 2 초동안 플라즈마 처리 전후의 MoS<sub>2</sub>에 대해 XPS로 측정된 S2p 및 Mo3d 스펙트럼을 나타낸 것이다. 각 피크는 Voigt 함수 기반 deconvolution을 통해 구성 성분별로 분리하였다. XPS 신호의 면적(피크 적분값)은 결합에너지 축을 기준으로 정량화되며, 이를

통해 표면의 원자비를 산출할 수 있다. MoS<sub>2</sub>의 이상적 조성비 S/Mo = 2.0을 기준으로 비교한 결과, 플라즈마 처리 전 시료의 S/Mo 비는 1.91로 거의 이상적 조성에 근접하였다. 반면, 2 s 처리 후 S/Mo 비는 1.51로 유의미하게 감소하였다. 이는 저전력 Ar<sup>+</sup> 이온이 MoS<sub>2</sub> 표면의 S 원자에 물리적 충격을 가하여 황공극을 선택적으로

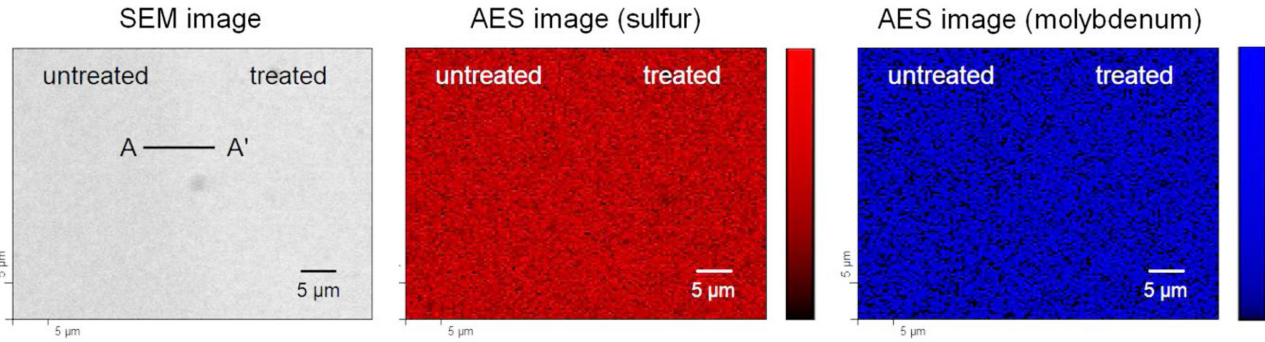


Fig. 3. SEM image and AES elemental maps of MoS<sub>2</sub> before and after Ar plasma treatment.

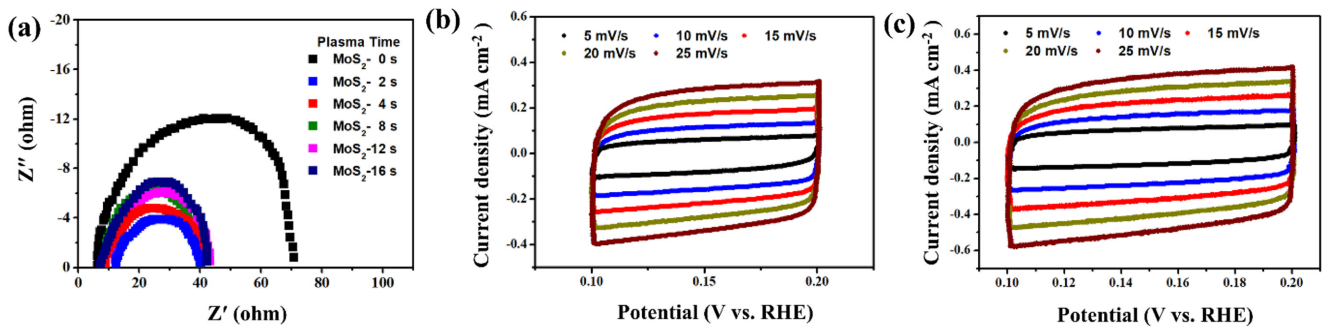


Fig. 4. (a) Nyquist plots of MoS<sub>2</sub> samples subjected to different Ar plasma exposure times. Cyclic voltammograms of (b) pristine and (c) plasma-treated MoS<sub>2</sub> recorded at various scan rates (5-25 mV·s<sup>-1</sup>).

유도했음을 나타낸다. 즉, 이온 충돌은 표면에서 황 원자를 탈리시키지만 Mo-S 결합을 화학적으로 재배열하거나 새로운 화합물을 형성하지 않기 때문에, 플라즈마 반응은 비화학적·물리적 결합 생성으로 해석된다. 생성된 황 공극 표면에 비공유 전자쌍 및 dangling bond 상태를 형성하여, 이후 머캅토프로피온산(MPA)의 -SH 기가 공유결합으로 고정될 수 있는 활성 앵커로 기능한다[22-25]. 표면 근접 조성을 추가로 확인하기 위해, 문헌에서 제시된 분석 절차를 바탕으로 AES mapping을 수행하였다[26].

Fig. 3은 2초간 플라즈마 처리 후 시료의 황 및 몰리브덴 분포를 나타낸 것으로, 황 원소 AES 분석에서는 처리 영역과 비처리 영역 간 경계가 명확하게 관찰되었다. 이는 초표면(수 nm 이하)에 위치한 황 원자가 플라즈마에 의해 우선적으로 제거되었음을 반영한다. 반면, 몰리브덴은 두 영역 간 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다. 이는 아르곤 이온 충돌이 황 원자의 결합에 더 큰 영향을 미치며, 2초간의 짧은 플라즈마 조건에서는 몰리브덴의 골격층에 유의미한 식각이나 구조적 손상이 발생하지 않았음을 의미한다.

전기화학 임피던스 분광법(EIS) 측정은 전극과 전해질의 계면에서 발생하는 HER 반응 속도를 이해하기 위해 10 kHz - 0.1 kHz의 주파수 범위에서 수행했다[27]. Fig. 4(a)는 황 공극에 대한 나이퀴스트 플롯을 보여주며, 전기화학적 반응 속도를 이해하기 위해 10-0.1 kHz의 주파수 범위에서 수행되었다. 이전 연구에서 황 공극이 도입된 MoS<sub>2</sub>가 순수 MoS<sub>2</sub> 대비 전하 전달 저항(R<sub>ct</sub>)이 감소하며, 이는 결합 부에서의 국소 전자 농도 증가와 전하 이동 경로 개방에 기인하는 것으로 알려져 있으며, 결합 밀도 증가에 따라 C<sub>dl</sub> 및 ECSA가 증가하여 활성 부위 수가 확장되는 경향도 보고된다[28-30]. 이러한 경향은 본 연구에서 설정한 저전력·초단시간 플라즈마 조건이 결합 증가

및 층 손상 최소화의 균형점을 제공한다는 실험적 결론과 일치한다. 추가적으로 샘플의 유효 전기화학적 활성 표면적을 추정하기 위해 순환 전압전류법(CV)으로 확인했다. Fig. 4(b)와 (c)는 0.1-0.2 V 대 RHE 영역에서 다양한 주사 속도(5, 10, 15, 20 및 25 mV·s<sup>-1</sup>)에서의 최적의 조건인 황 공극을 가지거나 가지지 못한 샘플의 CV 곡선을 보여준다. 황 공극을 가진 MoS<sub>2</sub>의 ECSA는 34 mF/cm<sup>2</sup>로 측정되었으며, 이는 순수한 MoS<sub>2</sub>의 ECSA (24 mF/cm<sup>2</sup>)보다 크다. 이는 황 공극을 가진 MoS<sub>2</sub>가 높은 ECSA를 가지고 있으며 더 효과적인 활성 부위가 황 공극을 가진 MoS<sub>2</sub>에 노출될 수 있음을 나타내며, 이는 가장 높은 촉매 활성으로 이어진다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 CVD로 성장한 3-layer MoS<sub>2</sub>에 대해 10 W의 저전력 플라즈마를 이용하여 황 공극을 선택적으로 생성할 수 있는 결합-우선 공정 윈도우를 확립하였다. 비활성 기체인 아르곤은 비화학적·물리적 스퍼터링 특성으로 인해, 플라즈마 조건을 적절히 제어하면 산화나 구조적 열화를 유발하지 않으면서 황 원자만 우선적으로 제거할 수 있음을 확인하였다. Raman, AFM, XPS, AES를 결합한 다중 분석을 통해 결합 형성과 단층 식각 사이의 경계를 nm 수준에서 정밀하게 규명하였다. Raman 분석에서는 플라즈마 시간이 증가함에 따라 Δω가 단조롭게 감소하였으며, 약 8초 조건에서 Δω가 2-layer 범위에 수렴하여 단층 제거가 시작됨을 시사하였다. AFM 결과에 따르면 2초 처리에서는 두께 감소가 약 0.15 nm 수준에 불과하여 결정 구조를 훼손하지 않고 표면 결합만 도입된 것을 확인하였다. XPS에서는 S/Mo 비가 1.91에서 1.51로 감소하여 선택적 황 원자 탈

리를 정량적으로 입증하였고, AES mapping에서는 몰리브덴 층의 구조는 유지된 채 표면 근방의 황 신호만 감소함을 시각적으로 확인하였다. 이러한 결과를 종합하여 2초에서 8초 구간을 MoS<sub>2</sub>의 층 구조를 유지하면서 황 공극의 밀도를 조절할 수 있는 결합-우선 공정 윈도우로 정의하였다. 전기화학적 측정에서도 결합이 도입된 MoS<sub>2</sub>는 순수 MoS<sub>2</sub>보다 낮은 전하 전달 저항, 증가된 정전용량, 더 큰 전기화학적 활성 표면적을 보여, 황 공극이 전기화학적 활성 향상에 직접 기여함을 확인하였다. 본 연구는 저전력 플라즈마 처리를 통해 MoS<sub>2</sub> 표면에 황 공극을 재현성 있게 도입할 수 있는 비화학적·저손상 공정을 제시하였으며, 다중 분석 기법을 기반으로 결합 형성과 층 손상 경계를 명확히 규명하였다. 제시된 공정 윈도우는 향후 MoS<sub>2</sub> 기반 센서, 촉매, 전기화학 소자에서의 표면 기능화 및 활성 향상을 위한 실용적인 가이드라인을 제공하며, 다른 칼코겐화물 2D 소재에도 확장 가능하다.

## 감 사

This work was supported by a 2-Year Research Grant of Pusan National University.

## Reference

- Splendiani, A., Sun, L., Zhang, Y., Li, T., Kim, J., Chim, C. Y., and Wang, F., "Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS<sub>2</sub>," *Nano Lett*, **10**(4), 1271-1275(2010).
- Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. and Heinz, T. F., "Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-gap Semiconductor," *Phys Rev Lett*, **105**(13), 136805(2010).
- Lee, C., Yan, H., Brus, L. E., Heinz, T. F., Hone, J. and Ryu, S., "Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS<sub>2</sub>," *ACS Nano*, **4**(5), 2695-2700(2010).
- Voiry, D., Fullon, R., Yang, J., de Carvalho Castro e Silva, C., Kappera, R., Bozkurt, I. and Chhowalla, M., "The Role of Electronic Coupling Between Substrate and 2D MoS<sub>2</sub> Nanosheets in Electrocatalytic Production of Hydrogen," *Nature Materials*, **15**(9), 1003-1009(2016).
- Li, H., Du, M., Mleczko, M. J., Koh, A. L., Nishi, Y., Pop, E. and Zheng, X., "Kinetic Study of Hydrogen Evolution Reaction over Strained MoS<sub>2</sub> with Sulfur Vacancies Using Scanning Electrochemical Microscopy," *Journal of the American Chemical Society*, **138**(15), 5123-5129(2016).
- Garcia-Esparza, A. T., Park, S., Abroshan, H., Paredes Mellone, O. A., Vinson, J., Abraham, B. and Sokaras, D., "Local Structure of Sulfur Vacancies on the Basal Plane of Monolayer MoS<sub>2</sub>," *ACS Nano*, **16**(4), 6725-6733(2022).
- Li, G., Zhang, D., Qiao, Q., Yu, Y., Peterson, D., Zafar, A. and Cao, L., "All The Catalytic Active Sites of MoS<sub>2</sub> for Hydrogen Evolution," *Journal of the American Chemical Society*, **138**(51), 16632-16638(2016).
- Zhao, N., Wang, L., Zhang, Z. and Li, Y., "Activating the MoS<sub>2</sub> Basal Planes for Electrocatalytic Hydrogen Evolution by 2H/1T' Structural Interfaces," *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**(45), 42014-42020(2019).
- Donarelli, M., Bisti, F., Perrozzì, F. and Ottaviano, L., "Tunable Sulfur Desorption in Exfoliated MoS<sub>2</sub> by Means of Thermal Annealing in Ultra-high Vacuum," *Chemical Physics Letters*, **588**, 198-202(2013).
- Geng, S., Yang, W., Liu, Y. and Yu, Y., "Engineering Sulfur Vacancies in Basal Plane of MoS<sub>2</sub> for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction," *Journal of Catalysis*, **391**, 91-97(2020).
- Tsai, C., Li, H., Park, S., Park, J., Han, H. S., Nørskov, J. K. and Abild-Pedersen, F., "Electrochemical Generation of Sulfur Vacancies in the Basal Plane of MoS<sub>2</sub> for Hydrogen Evolution," *Nature Communications*, **8**(1), 15113(2017).
- Rajput, M., Mallik, S. K., Chatterjee, S., Shukla, A., Hwang, S., Sahoo, S. and Rahman, A., "Defect-engineered Monolayer MoS<sub>2</sub> with Enhanced Memristive and Synaptic Functionality for Neuromorphic Computing," *Communications Materials*, **5**(1), 190(2024).
- Kropp, J. A., Sharma, A., Zhu, W., Ataca, C. and Gougousi, T., "Surface Defect Engineering of MoS<sub>2</sub> for Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub> Films," *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**(42), 48150-48160(2020).
- Zhao, G. Y., Deng, H., Tyree, N., Guy, M., Lisfi, A., Peng, Q. and Lan, Y., "Recent Progress on Irradiation-Induced Defect Engineering of Two-Dimensional 2H-MoS<sub>2</sub> Few Layers," *Applied Sciences*, **9**(4), 678(2019).
- Hao, L., Liu, Y., Du, Y., Chen, Z., Han, Z., Xu, Z. and Zhu, J., "Highly Enhanced H<sub>2</sub> Sensing Performance of Few-Layer MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si Heterojunctions by Surface Decoration of Pd Nanoparticles," *Nanoscale Research Letters*, **12**(1), 567(2017).
- Zribi, R., Foti, A., Donato, M. G., Gucciardi, P. G. and Neri, G., "Electrochemical and Sensing Properties of 2D-MoS<sub>2</sub> Nanosheets Produced via Liquid Cascade Centrifugation," *Electrochimica Acta*, **436**, 141433(2022).
- Samnakay, R., Jiang, C., Rumyantsev, S. L., Shur, M. S. and Balandin, A. A., "Selective Chemical Vapor Sensing with Few-layer MoS<sub>2</sub> Thin-film Transistors: Comparison with Graphene Devices," *Applied Physics Letters*, **106**(2), 023115(2015).
- Liu, Y., Nan, H., Wu, X., Pan, W., Wang, W., Bai, J. and Ni, Z., "Layer-by-Layer Thinning of MoS<sub>2</sub> by Plasma," *ACS Nano*, **7**(5), 4202-4209(2013).
- Li, X. and Zhu, H., "Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: Properties, Preparation, and Applications," *Journal of Materiomics*, **1**(1), 33-44(2015).
- Xu, J., Chen, L., Dai, Y. W., Cao, Q., Sun, Q. Q., Ding, S. J. and Zhang, D. W., "A Two-dimensional Semiconductor Transistor with Boosted Gate Control and Sensing Ability," *Science Advances*, **3**(5), e1602246(2017).
- Kim, Y., Song, J. G., Park, Y. J., Ryu, G. H., Lee, S. J., Kim, J. S. and Kim, H., "Self-Limiting Layer Synthesis of Transition Metal Dichalcogenides," *Scientific Reports*, **6**(1), 18754(2016).
- Chen, X. and McDonald, A. R., "Functionalization of Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides," *Advanced Materials*, **28**(27), 5738-5746(2016).
- Nan, H., Wang, Z., Wang, W., Liang, Z., Lu, Y., Chen, Q. and Ni, Z., "Strong Photoluminescence Enhancement of MoS<sub>2</sub> Through Defect Engineering and Oxygen Bonding," *ACS Nano*, **8**(6), 5738-5745(2014).
- Backes, C., Berner, N. C., Chen, X., Lafargue, P., LaPlace, P., Freeley, M. and McDonald, A. R., "Functionalization of Liquid-Exfoliated Two-Dimensional 2H-MoS<sub>2</sub>," *Angewandte Chemie International Edition*, **54**(9), 2638-2642(2015).
- Makarova, M., Okawa, Y. and Aono, M., "Selective Adsorption

- of Thiol Molecules at Sulfur Vacancies on MoS<sub>2</sub>(0001), Followed by Vacancy Repair via S–C Dissociation,” *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**(42), 22411-22416(2012).
26. Walter, T. N., Kwok, F., Simchi, H., Aldosari, H. M. and Mohny, S. E., “Oxidation and Oxidative Vapor-phase Etching of Few-layer MoS<sub>2</sub>,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **35**(2), 021203(2017).
27. Guo, X., Li, M., Liu, Y., Huang, Y., Geng, S., Yang, W. and Yu, Y., “Hierarchical Core-shell Electrode with NiWO<sub>4</sub> Nanoparticles Wrapped MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowire Arrays on Ni Foam for High-performance Asymmetric Supercapacitors,” *J. Colloid Interface Sci.*, **563**, 405-413(2020).
28. Zhang, J., Wu, J., Guo, H., Chen, W., Yuan, J., Martinez, U. and Lou, J., “Unveiling Active Sites for the Hydrogen Evolution Reaction on Monolayer MoS<sub>2</sub>,” *Advanced Materials*, **29**(42), 1701955(2017).
29. Xie, J., Zhang, H., Li, S., Wang, R., Sun, X., Zhou, M. and Xie, Y., “Defect-Rich MoS<sub>2</sub> Ultrathin Nanosheets with Additional Active Edge Sites for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution,” *Advanced Materials*, **25**(40), 5807-5813(2013).
30. Park, S., Park, J., Abroshan, H., Zhang, L., Kim, J. K., Zhang, J. and Zheng, X., “Enhancing Catalytic Activity of MoS<sub>2</sub> Basal Plane S-Vacancy by Co Cluster Addition,” *ACS Energy Letters*, **3**(11), 2685-2693(2018).

#### Authors

**Jinkyong Kim:** Ph.D. student, the Department of Nanomechanics Engineering, Pusan National University, Busandaehak-ro 63 beon-gil 2, Geumjeong-gu, Busan 46241, Republic of Korea; wlsrud0022@gmail.com

**Joonhyub Kim:** Professor, the Department of Nanomechanics Engineering, Pusan National University, Busandaehak-ro 63 beon-gil 2, Geumjeong-gu, Busan 46241, Republic of Korea; kim4539@pusan.ac.kr