

イオン液体BMIM-PF₆ イオンビーム照射によるガラス基板の表面改質

竹内 光明[†] 濱口 拓也[†] 龍頭 啓充[†] 高岡 義寛[†]

[†] 京都大学大学院工学研究科附属光・電子理工学教育研究センター

〒 615-8510 京都市西京区京都大学桂

E-mail: †{m-takeuchi, ryuto, gtakaoka}@kuee.kyoto-u.ac.jp

あらまし イオン液体は常温で液体のイオン性化合物であり、1 数百 mS/cm 程度の高い導電性を有し、蒸気圧は極めて低いため、近年注目されている溶媒材料である。本研究では炭素チップを用いたイオン液体イオン源を開発し、イオン液体 BMIM-PF₆ イオンビーム照射によるホウケイ酸ガラス基板の表面改質の可能性を検討した。その結果、加速電圧 ±4 kV、照射量 1×10^{15} ions/cm² にて、ガラス基板表面の算術平均粗さが低下することを見出した。

キーワード イオン液体、イオン照射、ガラス基板、表面平坦化

Surface Modification of Glass Substrate by Ion Beam Irradiation of Ionic Liquid BMIM-PF₆

Mitsuaki TAKEUCHI[†], Takuya HAMAGUCHI[†], Hiromichi RYUTO[†], and Gikan H. TAKAOKA[†]

[†] Photonics and Electronics Science and Engineering Center, Kyoto University

Kyotodaigaku-Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510

E-mail: †{m-takeuchi, ryuto, gtakaoka}@kuee.kyoto-u.ac.jp

Abstract Ionic liquids(ILs) are known to be potential solvents for green chemistry in the recent years, which are molten salt at room temperature with a high ionic conductivity of order of 100 mS/cm and unmeasurably low vapor pressure. In this study, we developed an ionic liquid ion source(ILIS) consisting of carbon tip and investigated irradiation effects on a glass substrate with respect to surface smoothing. As a result, it was found that surface roughness irradiated with ion beam of BMIM-PF₆ at 4 kV and fluence of 1×10^{15} ions/cm² was decreased.

Key words ionic liquid, ion beam irradiation, glass, surface smoothing

1. はじめに

複数の原子から構成される多原子分子(本研究では3つ以上の原子から構成される分子と定義する)からなるイオンビームは、同種原子のイオンビームに比べ等価的に低エネルギー・大電流のイオン照射が可能であるだけでなく、多種多様な分子・様々な官能基による表面反応といった特徴を有するため、幅広い応用が可能な材料プロセスである。一方、イオン液体はこれまでにない様々な特徴を持った多原子分子であり、グリーンケミストリー・合成化学・2次電池などの分野で近年盛んに研究されている液体である[1]。イオン液体は室温で液体の溶融塩であり、1 数百 mS/cm 程度の高い導電性や極低の蒸気圧、約 300°C までの高い化学安定性、水や油といった他の溶媒と不溶といった優れた特徴を有する。このため、新しい反応場としての利用や、2次電池の電解質、真空中での潤滑材などへの応用が研究されている。

中でも電界放出・エレクトロスプレーによるイオン液体イオンビームの形成は、イオン液体中の陽イオン・陰イオンをイオン化過程を経ずに多原子分子イオンビームとして引き出すことが可能という他にはない特徴がある。このため、絶縁物への自己帯電緩和とビーム照射による表面処理やイオン液体の精密堆積、収束イオンビーム化による精密表面加工などへ応用が期待できる。これまでイオン液体イオン源としては、ニードル型[2]、キャピラリー型[3]が報告されてきた。ニードル型は構造が単純であり、化学エッチングにより先鋭なニードル先端が得られるという利点があるが、液体供給量の制御が難しい。一方キャピラリー型は毛細管現象による先端への液体輸送と同時に注射筒による液体供給が可能という利点がある反面、先端形状が液体により決っており電界に対して大きく変化してしまうこと、また液体の変質による目詰まりの問題がある。我々のグループでは含浸型液体金属イオン源にない、多孔構造材料を用いて、含浸型イオン液体イオン源を開発してきた[4]、[5]。含浸型イオ

ン源は、キャピラリー型と同様に毛細管現象により多孔構造中を液体が浸透して先端に供給される仕組みであり注射筒による供給制御が可能である。また、ニードル型と同様に先端形状の加工も容易であり、イオン放出面がキャピラリー型ほど変動しないという特徴も持つ。

本研究では開発した含浸型イオン液体イオン源を用い、イオン液体イオンビームをシリコンおよびホウケイ酸ガラス基板に照射し、表面照射効果について検討を行なった。

2. イオン液体イオン源

2.1 イオン液体とエミッタ材料の選択

図1に使用したイオン液体である 1-butyl-3methylimidazolium hexafluorophosphate(BMIM-PF₆) を示す。BMIM-PF₆ はブチル基とメチル基を持ったイミダゾール環を陽イオン、六フッ化リン酸イオンを陰イオンとした塩であり、分子量 284.2、融点 6.5°C、密度 1.38 g/cc、粘性 3.0 mPa・s、電気伝導率 1.46 mS/cm の透明な液体である。陰イオンに含まれるフッ素およびリンと、基板の Si および SiO₂ との反応を期待し今回 BMIM-PF₆ を選択した。表 1 に各種基板に対するイオン液体 BMIM-PF₆ の接触角を示す。液体金属イオン源のエミッタ材料として一般的なタングステン W は 65.8° と接触角が大きく、濡れ性は良くない。これに比べスレンレス (SUS304) は若干接触角が低く、以下 Si(100) の 34.3°、グラファイト (C) の 32.5°、硼ケイ酸ガラス (松波ガラスのコーニング#7059 相当品) の 29.0° と続く。Si、グラファイト、ガラスは接触角が低く、良好なイオン液体濡れ性を示すことがわかる。しかし、ガラスは絶縁物であるためイオン液体への電圧印加には適さない。従って電気伝導性のある Si とグラファイトがイオン液体イオン源のエミッタ材料に適していると考えられる。グラファイトは形状の加工性が高い特徴があるため、本研究ではエミッタ材料にグラファイトを用いた。

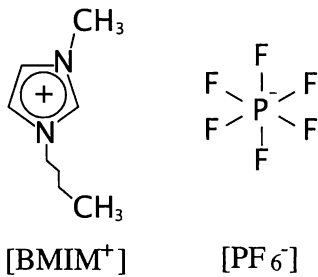


図 1 イオン液体 BMIM-PF₆ の分子構造式。
Fig. 1 Structural formula of BMIM-PF₆.

表 1 各種基板に対するイオン液体 BMIM-PF₆ の接触角
Table 1 Measured contact angles of BMIM-PF₆ on several substrates.

	Glass	C	Si(100)	SUS304	W
BMIM-PF ₆	29.0°	32.5°	34.3°	50.6°	65.8°

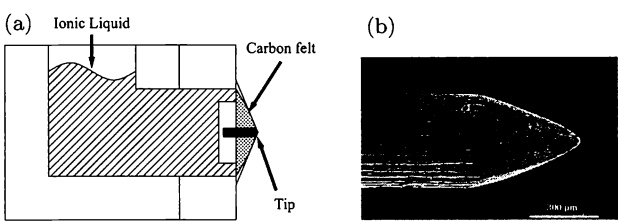


図 2 イオン液体イオン源の (a) 模式図と (b) グラファイト製エミッタチップの SEM 像。

Fig. 2 Developed ionic liquid ion source:(a)Schematic diagram of ionic liquid ion source and (b)SEM image of emitter tip made of graphite rod.

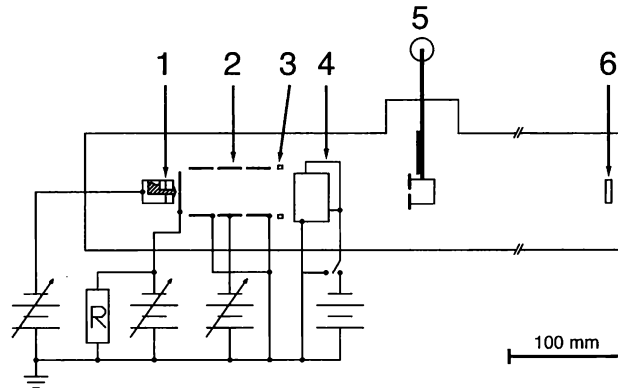


図 3 イオン液体イオンビームの照射・分析装置の模式図。装置の各部分は (1) イオン源, (2) 静電レンズ, (3) 電子除去用磁石, (4) 偏向部, (5) ファラデーカップと基板ホルダー, (6) 質量分析用マルチチャンネルプレートである。

Fig. 3 Schematic diagram of developed (1) ionic liquid ion source with carbon tip, (2) electrostatic lens, (3) electron filter assembled with permanent magnets, (4) beam deflector, (5) Faraday cap and substrate holder, and (6) multi-channel plate for mass spectrometer.

2.2 イオン液体イオン源の開発

図 2 に作製したイオン液体イオン源の (a) 模式図と (b) エミッタチップの SEM 像を示す。SUS304 ステンレス製容器の先端に、直径 10μm のカーボン繊維からなるフェルトを充填し、その内部にエミッタチップを配置して先端がカーボンフェルトから突き出る構造である。エミッタチップは、直径 0.5mm、先端角度約 30° に研磨加工して使用した。容器内に注入されたイオン液体は、カーボンフェルトの間隙を毛細管現象によりエミッタチップ先端まで供給される仕組みとなっている。

図 3 にイオン液体イオンビームの照射・分析装置の模式図を示す。装置は (1) イオン源と引き出し電極, (2) 静電レンズ, (3) 電子除去用磁石, (4) 偏向部, (5) ファラデーカップと基板ホルダー, (6) 質量分析用マルチチャンネルプレート (MCP) からなる。イオン源のエミッタ, 引き出し電極, 静電レンズにはそれぞれ高圧電源が接続され、正負のイオンビームを放出・輸送する構造であり、図には負イオンビーム放出時の回路構成を示した。引き出し電極電源に並列に接続した 40 MΩ の抵抗は

電源保護用である。負イオン引き出し時に電界放出される可能性のある電子については、2対のネオジウム永久磁石により除去し、照射・分析への影響を排除した。イオンビーム照射偏向部には-2kV、パルス幅 1 μ s、周期 1ms の偏向電圧を印加できるようにし、偏向部から 1.7m 後方の MCP にて飛行時間型質量分析 (TOF) を行なう構成である。イオンビーム電流-引き出し電圧特性 (I-V 特性) およびイオンビーム照射は偏向電極を接地として、測定・照射を行なった。装置はターボ分子ポンプと油回転ポンプにより 1 $\times 10^{-6}$ Torr 台まで真空排気した後に実験を行なっている。

2.3 イオン液体イオンビームの特性評価

一般に電界によるイオン放出は、液体表面に働く静電圧が表面張力を上回ることにより生じ、つりあいの条件としてテラーコーンと呼ばれる半角 49.3° の円錐が見られることが良く知られている [6]。エミッタチップ先端を先端曲率半径 r_t の回転放物面と見做し、単孔の引き出し電極が間隔 d に対向している場合、イオン放出が開始する閾値電圧 V_{th} は次式で表わせる [7]。

$$V_{th} = \sqrt{\frac{\gamma r_t}{\epsilon_0}} \ln \frac{4d}{r_t}. \quad (1)$$

ここで、 γ は液体の表面張力、 ϵ_0 は真空の誘電率である。

図 4 に BMIM-PF₆ 正・負イオンビームの電流-電圧特性を示す。横軸は引き出し電圧の絶対値、縦軸はファラデーカップ電流密度の絶対値を示している。引き出し電極は接地としてエミッタに電圧を印加してイオンビームを引き出し、ファラデーカップ電流が最大となるようレンズ電圧を調整して測定を行なった。ファラデーカップにおけるイオン電流密度は、正イオンビーム・負イオンビームいずれにおいても 4.5kV 付近から観測されはじめ、引き出し電圧の増加と共に増加し、6.5kV 印加時に約 120nA/cm² を示した。 $\gamma=0.049$ N/m、 $d=3$ mm、 $V_{th}=4.5$ kV として先端曲率半径を見積もると、式 1 から先端曲率半径 r_t は 100 μ m 程度と求められる。図 2(a) の SEM 像と比較すると、若干チップ先端の方が曲率が小さいがオーダーとして一致していることがわかる。これは、エミッタチップ先端に付着したイオン液体により実際の曲率半径が増加しているためと考えられる。

図 5 に正負 BMIM-PF₆ イオンビームの TOF 質量電荷比スペクトルを示す。正イオン・負イオン共に 2 つの分布が見られ、150 付近と 800 付近の質量電荷比を持つイオンが多く検出されていることがわかる。陽イオンである BMIM⁺ は分子量が 139、陰イオンである PF₆⁻ は分子量が 145 であり、150 付近の分布に対応していると考えられる。一方 800 付近の分布に対応するイオンについては、 n 個の陰陽イオン対に 1 つの陰イオンまたは陽イオンが付加したクラスターが形成されていると仮定すると、 $n=3$ 、 $n=4$ 程度のクラスターに相当すると考えられる。ニードル型イオン液体イオン源やキャピラリー型イオン液体イオン源でも同様に、陽イオン・陰イオンのモノマーと数分子からなるクラスターがイオンビームとして放出されることが報告されており [2], [8]~[10]、本研究の含浸型イオン液体

イオン源においても同様の傾向であった。次節にて述べるがイオンビーム照射を行なった基板の表面では、液体の付着が確認されている。このため、モノマー・数分子のクラスターイオンと同時に帯電液滴も放出されていると考えられる。しかしながら、MCP は巨大分子の検出感度は高くなく、また飛行距離も 1.7 m と長いと帯電液滴は MCP に殆ど到達せず検出されなかったと思われる。

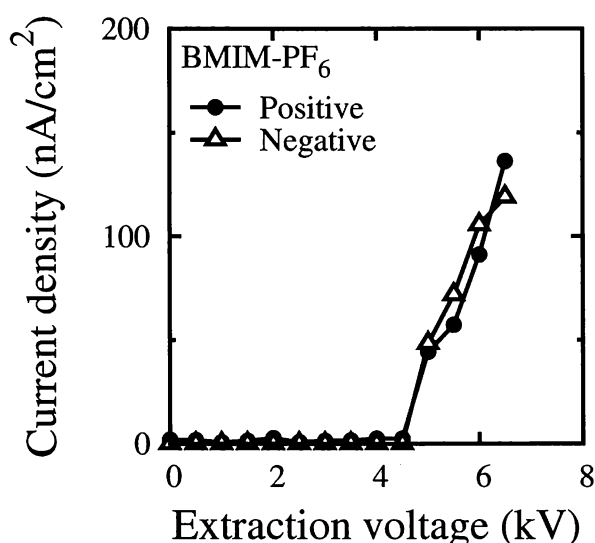


図 4 BMIM-PF₆ 正・負イオンビームの電流-電圧特性。

Fig. 4 Current - voltage characteristics of BMIM-PF₆ ion beams for each of the positive and negative extractions.

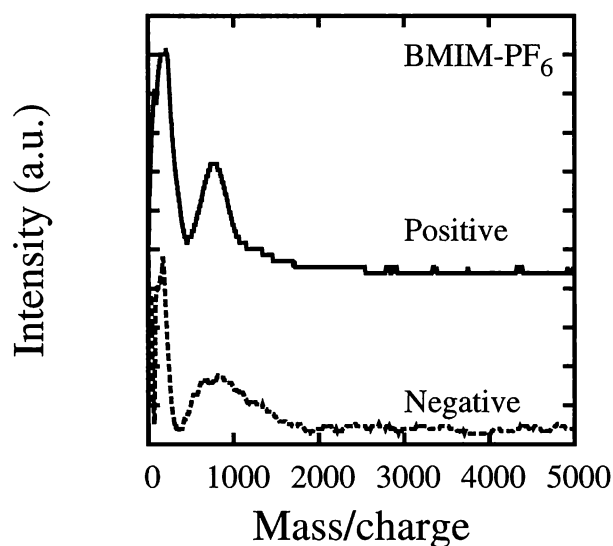


図 5 正負 BMIM-PF₆ イオンビームの TOF 質量電荷比スペクトル。

Fig. 5 TOF mass/charge spectrum of BMIM-PF₆ ion beam for positive and negative.

表 2 BMIM-PF₆ イオンビーム照射条件.

Table 2 Conditions for irradiation of BMIM-PF₆ion beams.

Substrate	Non-alkaline glass (Matsunami, #7059 compatible) Single crystalline Si(100)
Substrate temperature	Room temperature
Source liquid	BMIM-PF ₆ (Sigma Aldrich, >97%)
Beam polarity	Positive or Negative
Acceleration voltage	+4, +6, +8 kV (positive) -4, -6, -8 kV (Negative)
Fluence	1×10^{15} ions/cm ²
Pressure	$< 1.0 \times 10^{-5}$ Torr

3. イオン液体イオンビーム照射による表面改質

3.1 イオン液体イオンビーム照射

イオンビーム照射条件を表.2 に示す. 正負の BMIM-PF₆ イオンビームを硼ケイ酸ガラス基板 (松波ガラス, コーニング #7059 相当品) および単結晶 Si(100) 基板に照射した. 基板温度は室温である. ガラス基板はアセトン, エタノール, 純水による超音波洗浄を施し窒素ガスブローを行い基板洗浄とした. Si 基板は前記洗浄に加えて過酸化水素水・硫酸によるホットリンスおよび5%フッ酸による自然酸化膜除去を行い, 純水による超音波洗浄の後に窒素ガスブローの行程で洗浄を施した. イオン液体には BMIM-PF₆(シグマアルドリッチ社製, 純度 97%) を使用した. イオンビームの加速電圧は, エミッタに印加する電圧により決り, 正イオンビーム照射では+4 kV, +6 kV, +8 kV とし, 負イオンビーム照射では-4 kV, -6 kV, -8 kV とした. イオンビームの照射量は, すべて 1 価のイオンと仮定してファラデーカップ電流から計算し, 1×10^{15} ions/cm² とした. イオンビーム照射前に照射真空槽を 10^{-6} Torr 台まで真空排気した後に照射を開始し, 照射中の圧力は常に 1×10^{-5} Torr 以下であった.

3.2 試料の評価方法

正イオン・負イオンビーム照射のいずれにおいても, 照射直後の基板はガラス・Si を問わず液体の付着が肉眼により確認された. イオン電流密度と TOF 質量電荷比スペクトルから見積もられる BMIM-PF₆ 堆積量からでは, 肉眼で確認できるほどの付着を説明できない. したがって, TOF では測定されない帯電液滴の付着が原因であると考えられる. この付着物は後の表面分析の妨げとなるため, 後処理としてアセトンによる超音波洗浄 30 分を 2 回および純水による超音波洗浄により除去し, 分析に用いた. また比較用に, 大気中にて BMIM-PF₆ を塗布し, 同様の洗浄を行なった基板 (以下, 比較用試料) を作製した. 照射試料は原子間力顕微鏡 (AFM) により表面モフォロジーを観察し, 算術平均表面粗さを求めた. 照射によるエッチング深さはマスク領域と照射領域の段差を触針式表面段差計を用いて測定した. また, Si 基板については X 線光電子分光 (XPS) により表面の N, P, F についての元素組成分析を行なった.

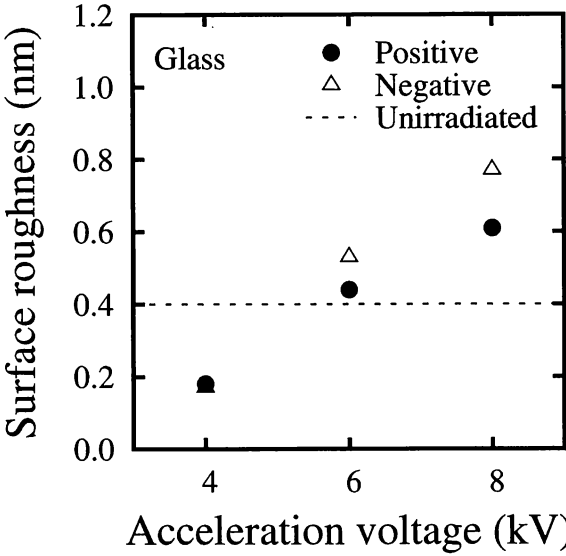


図 6 BMIM-PF₆ イオンビームを照射したガラス基板の表面粗さ.
Fig.6 Surface roughness of glass substrates irradiated with BMIM-PF₆ion beam for positive or negative polarities.

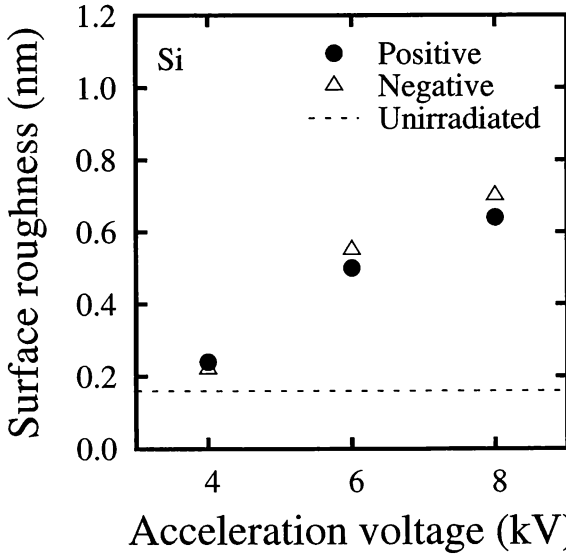


図 7 BMIM-PF₆ イオンビームを照射した Si 基板の表面粗さ.
Fig.7 Surface roughness of Si substrates irradiated with BMIM-PF₆ion beam for positive or negative polarities.

3.3 表面形状

段差計によるエッチング深さの測定の結果, 段差は検出限界以下でありエッチングは生じていなかった. この原因の一つとして, イオン液体付着物による基板表面の保護が挙げられ, 実質的なイオン照射量は設定した 1×10^{15} ions/cm² を下回っていたと考えられる.

図 6 にガラス基板表面粗さの加速電圧依存性を示す. 図中点

線は未照射ガラス基板の表面粗さを示している。6 kV 以上の加速電圧による正負イオンビーム照射で表面粗さは増加するのに対し、4 kV の正負イオンビーム照射では未照射ガラス基板に比べて表面粗さが減少しており、表面平坦化が生じていることがわかる。TOF 測定からわかるように、正イオンビーム・負イオンビーム共に陰陽イオン対のクラスターを含むため正負両方で同様な表面粗さを示したと考えられる。比較用試料のガラス基板の表面粗さは 0.42 nm であり、未照射ガラス基板とほぼ同じ表面粗さであった。したがって、BMIM-PF₆ イオンビーム照射による表面粗さの変化は物理的なイオン液体の付着および後処理による除去とは異なり、イオンビームの運動エネルギー由来の効果であると考えられる。

図 7 に Si 基板表面粗さの加速電圧依存性を示す。図中点線は未照射 Si(100) 基板の表面粗さである。ガラス基板の結果と同様に、加速電圧の増加と共に表面粗さも増加していく傾向であることがわかる。また、正イオン・負イオンいずれにおいても各加速電圧にてほぼ同じ値を得た。Si 基板では未照射基板と比較して表面粗さの減少は見られていない。Si 基板においても比較用試料 Si 基板の表面粗さの影響を見たところ、未照射 Si 基板と同様の約 0.2 nm であった。このことから、Si 基板においても表面粗さの変化はイオンビームの運動エネルギー由来の効果であると考えられる。

ガラス基板、Si 基板の表面粗さを比較すると、ガラス基板では負イオンの方が正イオンよりも加速電圧の増加に対する表面粗さ増加の割合が高い傾向にある。一方で Si 基板では同じ加速電圧において、正イオン・負イオンでもほぼ同じ表面粗さを示していることがわかる。この原因の一つとして、絶縁性基板であるガラス基板のチャージアップが考えられる。正イオンビーム照射では、イオンによる正電荷の供給に加え基板表面からの 2 次電子放出により負電荷が基板から奪われチャージアップが進行しやすい。これに対し負イオンビーム照射では、イオンによる負電荷の蓄積を 2 次電子による負電荷の放出が打ち消す働きをするため、一般にチャージアップが生じにくい。これが、ガラス基板と Si 基板に違いをもたらしているのかもしれない。

3.4 純水接触角測定

図 8 に BMIM-PF₆ イオンビームを照射したガラス基板の純水との接触角を示す。未照射ガラス基板の 20° に比べ、BMIM-PF₆ イオンビームを照射した試料は正イオン・負イオン共に 40° ~50° の値を示すことがわかる。また、比較用試料は未照射基板とほぼ同じ接触角であった。これらのことから、イオンビーム照射により基板の表面エネルギーが変化し、純水の接触角に影響を与えていることがわかる。前述の表面粗さは加速電圧の上昇に伴う増加を示していたのに対し、接触角は正イオン・負イオンいずれにおいても顕著な依存性は見られていない。したがって、この接触角の増加は表面形状の変化に起因したものというよりも、BMIM-PF₆ イオンビーム照射由来の表面化学状態変化が主な原因であると考えられる。

図 9 に BMIM-PF₆ イオンビームを照射した Si 基板の純水と

の接触角を示す。未照射 Si 基板の 74° に比べ、正負 BMIM-PF₆ イオンビームを照射した試料は接触角が 10° ~20° 減少し、60° 前後の値を示している。比較用試料の接触角 52° と比較すると、負イオン照射 6 kV ではほぼ同様の値を示すものの、それ以外では比較用試料より 10° ほど高い。また、表面粗さで測定された様な加速電圧に対する明確な依存性は見られないことから、表面化学状態が接触角変化をもたらしていると推測される。

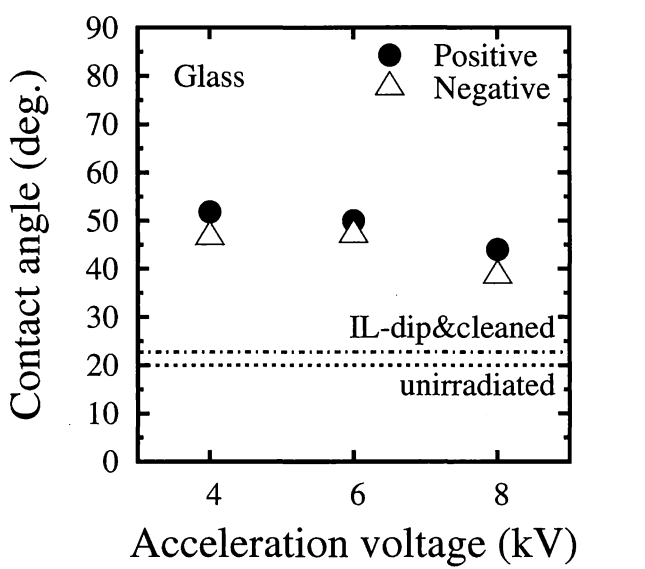


図 8 BMIM-PF₆ イオンビームを照射したガラス基板の純水との接触角。
Fig. 8 Contact angle of water on glass substrate irradiated with BMIM-PF₆ ion beams.

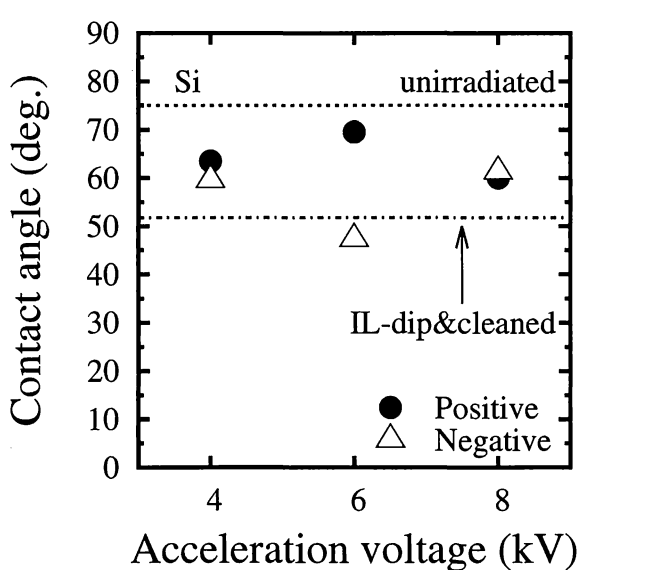


図 9 BMIM-PF₆ イオンビームを照射した Si 基板の純水との接触角。
Fig. 9 Contact angle of water on Si substrate irradiated with BMIM-PF₆ ion beams.

表 3 BMIM-PF₆ イオンビームを 6 kV で照射した Si 基板の表面元素組成. N, P, F 元素組成の総和で規格化している.

Table 3 Elemental concentrations of Si substrates irradiated with BMIM-PF₆ ion beams at 6 kV. All values were normalized by summation of elemental concentrations.

Element	Theoretical	Positive ion beam	Negative ion beam
N	0.22	0.41	0.39
P	0.11	0.25	0.30
F	0.67	0.34	0.31

3.5 表面元素組成

表 3 に BMIM-PF₆ イオンビームを加速電圧 6 kV で照射した後処理を施した Si 基板の表面元素組成を示す. C は、後処理のアセトンに多量に含まれており、イオンビーム照射の影響が判断できなかったため、N, P, F についてのみ表記した. また表中の値は N, P, F 元素組成の総和を 1 として規格化したものであり、理論値は分子式から求めた. N を基準として比較すると、理論値では $N : P = 1 : 0.5$ であるのに対して、正イオン照射では $1 : 0.61$ となっており、陰イオン成分の P が若干多く基板表面に存在していることがわかる. その反面、P と F の比が理論値の $P : F = 1 : 6$ と比べ、 $1 : 1.36$ となっており F が大きく減少している. 一方負イオン照射では、N 基準で比較すると $N : P = 1 : 0.77$ であり、正イオン照射よりもさらに陰イオン成分の P が多い. また、負イオン照射では $P : F = 1 : 1.03$ となっており、正イオン照射よりもさらに F が少なくなっている.

正イオンビーム照射において陰イオン成分が、また負イオンビーム照射においても陽イオン成分が検出される原因は、本研究のイオンビームが陰陽イオン対のクラスターを含むものであるためと推察される. また、正イオン・負イオンいずれにおいても F が理論値よりも大幅に減少していることについては、蒸気圧の高い Si フッ化物が形成され基板表面に残留していない可能性が考えられる. この Si フッ化物の生成による微小なエッチングや、P, N の反応・堆積・注入がガラス基板表面の平坦化や、接触角変化を引き起した可能性が推察される. 一方でここでは、BMIM-PF₆ 分子に最も多く含まれる C の影響を考慮していない. したがって、ガラス基板の表面平坦化メカニズムの解明にはさらなる検討が必要である.

4. ま と め

本研究では、カーボンエミッタチップとカーボンフェルトからなるイオン液体イオン源を開発し、BMIM-PF₆ イオンビームの特性を評価した. また、生成した正・負イオンビームをガラス基板および Si 基板に照射して表面形状・化学状態への影響を検討した.

開発したイオン液体イオン源は、ターゲット位置において 100-200 nA/cm² のイオン電流密度を示し、正イオンビームおよび負イオンビームをそれぞれ放出可能であることを明かとした. また TOF 質量分析の結果から、放出される正イオンビームは BMIM-PF₆ 中の陽イオンおよび低サイズ ($n = 3 \sim 4$) の

陰陽イオン対のクラスターから構成されていることが示唆された. 一方、負イオンビームについても BMIM-PF₆ 中の陰イオンと低サイズの陰陽イオン対のクラスターが主な成分であることがわかった.

BMIM-PF₆ イオンビームを照射したガラス基板では、加速電圧に依存した表面粗さの変化が観測され、正イオン照射・負イオン照射いずれにおいても加速電圧 4 kV の条件で表面粗さの減少、表面表面平坦化が引き起されることがわかった. この表面平坦化は、純水との接触角測定や XPS による元素組成分析の結果から、Si フッ化物物生成による微小なエッチングや、リン、窒素の反応・堆積・注入による表面修飾を伴っている可能性が示唆された. より明確なメカニズムの解明には炭素の影響を詳細に検討する必要があることがわかった.

謝 辞

本研究は JSPS 科研費 22760252 の助成を受けて実施された. ここに謝意を表する.

文 献

[1] S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, and Ö. Hortaçsu, "A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol.43, no.1, pp.150-180, 2007.

[2] P. Lozano and M. Martínez-Sánchez, "Ionic liquid ion sources: characterization of externally wetted emitters," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.282, no.2, pp.415-421, Feb. 2005.

[3] I. Romero-Sanz, R. Bocanegra, J. Fernandez de laMora, and M. Gamero-Castaño, "Source of heavy molecular ions based on Taylor cones of ionic liquids operating in the pure ion evaporation regime," *J. Appl. Phys.*, vol.94, no.5, p.3599, 2003.

[4] G.H. Takaoka, M. Takeuchi, and H. Ryuto, "Sources of polyatomic ions of organic liquids,," *Rev. Sci. Instrum.*, vol.81, no.2, p.02B302, 2010.

[5] M. Takeuchi, H. Ryuto, and G.H. Takaoka, "Fabrication of Impregnated · Electrode · Type Polyatomic Ion Source with Ionic Liquid," *AIP Conference Proceedings*, vol.1321, p.456, 2011.

[6] G. Taylor, "Disintegration of Water Drops in an Electric Field," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol.280, no.1382, pp.383-397, July 1964.

[7] R. Gomer, "On the mechanism of liquid metal electron and ion sources," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol.19, no.4, pp.365-375, 1979.

[8] Y.H. Chiu, G. Gaeta, D.J. Levandier, R.A. Dressler, and J.A. Boatz, "Vacuum electrospray ionization study of the ionic liquid, [Emim][Im]," *International Journal of Mass Spectrometry*, vol.265, no.2-3, pp.146-158, Sept. 2007.

[9] C. Larriba, S. Castro, J. Fernandez de laMora, and P. Lozano, "Monoenergetic source of kilodalton ions from Taylor cones of ionic liquids," *J. Appl. Phys.*, vol.101, no.8, p.084303, 2007.

[10] D. Garoz, C. Bueno, C. Larriba, S. Castro, I. Romero-Sanz, J. Fernandez de laMora, Y. Yoshida, and G. Saito, "Taylor cones of ionic liquids from capillary tubes as sources of pure ions: The role of surface tension and electrical conductivity," *J. Appl. Phys.*, vol.102, no.6, p.064913, 2007.