

침강장-흐름분획법을 이용한 CMP 분말의 입자크기 분석

김 솔 · 김선태 · 강동영[†] · 이승호*

한남대학교 화학과

[†]연세대학교 공동기기원

(접수 2012. 11. 21; 게재확정 2012. 12. 17)

Particle Size Analysis of Chemical Mechanical Polishing (CMP) Powder Using Sedimentation Field-Flow Fractionation (SdFFF)

Sol Kim, Sun Tae Kim, Dong Young Kang[†], and Seungho Lee*

Department of Chemistry, Hannam University, Daejeon, 305-811, Korea Republic. *E-mail: slee@hannam.kr

[†]Yonsei University center for research facilities, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea Republic

(Received November 21, 2012; Accepted December 17, 2012)

주제어: CMP, 크기분포, 침강장-흐름분획법, 투과전자현미경, 동적광산란

Key words: Chemical Mechanical Polishing (CMP), Size distribution, Sedimentation field-flow fractionation (SdFFF), Transmission Electron Microscopy (TEM), Dynamic Light Scattering (DLS)

서 론

한국의 반도체 산업은 다른 나라에 비하여 시작은 늦었지만 현재 전 세계적인 주목을 받고 있다. 현재 한국 정부는 부가가치가 높은 반도체 산업을 더 빠르게 성장시키고자 노력하고 있다.

지금까지 반도체와 관련된 많은 연구 결과들이 발표되었으며, 그 중에서도 반도체의 생산효율성을 높이기 위한 연구 결과들이 상당수 발표되었다.

반도체 생산 과정에서의 단계 중의 하나로 Chemical mechanical polishing (CMP) 공정이 있는데,¹⁻³ 이 공정은 화학적, 기계적 방법을 이용하여 불필요한 박막층을 고효율적으로 연마/제거하는 과정이다.⁴

CMP는 1 마이크로미터 보다 작은 크기의(submicron scale) 칩(chip)을 제조하는 데에 있어서 반드시 필요한 공정으로서, 층간절연막(Interlayer Dielectric, ILD) CMP와 금속 CMP는 디바이스 층의 모든 표면에 지속적으로 적용되어야 하고, 3차원 형상을 얻기 위한 각 층의 광역적 평탄화에 CMP가 활용된다. CMP슬러리가 유동하면서 슬러리 내부의 연마입자들과 패드(요철의 평탄화를 결정하는 부분)의 표면돌기에 의해 기계적으로 제거되고 슬러리의 화학성분에 의해 화학적으로 제거된다.²⁻⁴

각 층의 표면에 미세한 요철이 존재한다면 회로패턴을 노광(exposure)할 수 없으며, 표면의 요철은 층이 높아질수록 점차 커지므로, 다층화된 층에서는 노광 영역내의

평탄화 공정이 필수적이다. 각 단차 제거 속도에 따라 연마제의 입자크기를 선택하는데, 일반적으로 높은 단차의 공정에서는 비교적 큰 입자를 사용한다. 따라서 슬러리의 경우, 입도 분포의 정확한 분석이 매우 중요한데, 이는 입도분포 정보를 바탕으로 하여 반도체 공정 투입에 선택적으로 사용되기 때문이다.

Ceria slurry는 산화 세륨(CeO_2) 분말을 주성분으로 하는 물질로서, CMP과정에 사용되는 물질 중의 하나이다. Ceria는 다이아몬드 공정에 사용되는 대표적인 연마재로서, 최근에는 다양한 산업용 반도체 연마공정에도 널리 사용되고 있다.

Ceria slurry에는 산화세륨을 비롯한 다양한 종류의 입자들이 함유되어 있는데, 이들 입자들이 응집하지 않고 잘 분산(혹은 확산)되어 있어야 공정 중에 wafer 표면의 scratch 유발을 방지 할 수 있다. 즉 연마재 구성 입자들의 구조적 특징과 크기 등이 공정에 영향을 주므로 잘 알려진 크기 및 모양을 가지는 slurry를 연마재로 사용하는 것이 필요하다. 일반적으로 CMP 용 분말은 입자크기분포가 좁을수록 연마조건의 제어가 수월해지므로 연마효율이 높다.

다양한 크기 및 모양을 가지는 입자들의 크기분포를 측정하는데 사용하는 방법으로는 sieving, optical microscopy (OM), photon correlation spectroscopy (PCS, 동적광산란법(dynamic light scattering, DLS)이라고도 함)⁵ 등이 있다. 이들은 각각 장점과 단점을 가지는데, OM의 경우 각 입자의 모양과 크기를 사람의 눈으로 직접 관찰 할 수 있다는

장점은 있으나, 입자크기를 하나 하나 측정해야 하므로 시간이 오래 걸리고 특히 넓은 크기 분포를 가지는 시료의 입자크기 분포를 정확히 결정하기에는 어려움이 있다. DLS의 경우 측정이 간편하고 빨라 널리 사용되고 있으나 입자크기 분포가 넓거나 multimodal 인 경우 정확한 크기 분포를 제공하지 못하는 단점이 있다.⁶

장-흐름 분획법(Field Flow Fractionation, FFF)은 용리를 기반으로 한다는 점에서 크로마토그래피와 유사한 분리 기술이다.^{7,8} FFF에서는 정지상을 이용하는 대신, 시료의 이동방향에 수직으로 외부장(external field)을 걸어주어 외부장이 시료성분과 상호작용하게 함으로써 시료 성분의 이동속도를 조절한다.^{9,10} 외부장과 강하게 상호작용하는 성분은 약하게 상호작용하는 성분보다 늦게 용리되어 분리가 얻어진다.

FFF는 기기장치 면에서 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)와 유사한데, 가장 큰 차이점은 칼럼대신 속이 빈 채널(channel)을 이용한다는 점이다. 즉, 충전된 정지상 없이 유체의 흐름에 의해 시료성분들이 이동하므로 분리과정에서 시료의 흡착이나 변형이 거의 일어나지 않는다.

FFF는 외부장의 종류에 따라 여러 개의 부수기술(subtechnique)로 나뉜다. 침강장 흐름 분획법(sedimentation field-flow fractionation, SdFFF)은 원심력을 외부장으로 이용하며,¹¹⁻¹³ 나노 및 마이크로 크기의 입자들의 유효질량(effective mass)에 따른 분리를 제공한다.¹⁴ SdFFF가 다양한 종류의 콜로이드 입자들을 분리하는 데에 유용하다는 결과들이 다수 발표되었다.¹⁵⁻¹⁹ 그러나 CPM 분말의 분리 및 특성조사를 위하여 FFF를 응용한 논문은 아직 발표된 적이 없다.

본 연구에서는 CMP 분말의 입자크기 분포를 결정하는 데에 SdFFF의 응용가능성을 테스트해 보고자 한다. 우선 SdFFF를 이용하여 CMP 분말 입자들을 크기 별로 분리할 수 있는 실험조건을 최적화하고, 그 결과를 통하여 CMP 입자들의 분산과 입자 간 응집에 관한 정보를 얻고자 한다. 반도체 공정에 사용되는 CMP 입자들이 응집되면 웨이퍼 표면에 상처(scratch)를 유발하므로 입자들의 응집을 피하고자 하는 노력이 요구된다.

또한 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)을 사용하여 입자의 모양과 크기를 관찰하고, DLS를 사용하여 입자크기분포를 결정한 후, 그 결과를 SdFFF 결과와 함께 종합적으로 검토해 보고자 한다.

시료 및 기기장치

CMP 분말 시료

CMP 분말은 반도체 산업에서의 연마 공정에 사용되는 데, 수 나노에서 수백 나노미터 크기의 산화세륨(Cerium

oxide) 분말을 함유하는 혼합물 슬러리이다. 본 연구에서 사용한 시료는 반도체 공정에 사용되는 CMP 분말로서, 경기도 안성에 위치한 (주)케이씨텍으로부터 세가지 종류의 CMP슬러리 시료를 제공받았다. 시료 제공자의 요청으로 시료의 자세한 정보를 공개할 수 없어서 본 논문에서는 이들을 'CMP-1', 'CMP-2', 그리고 'CMP-3'라 각각 명명하였다. 각 시료는 약 10%의 산화세륨 분말과 약 7%의 분산제를 함유한다. SdFFF 분석을 위하여 각 슬러리 시료는 SdFFF운반용매를 이용하여 적당한 농도로 희석하여 사용하였다. SdFFF데이터 처리를 위해서는 시료의 밀도를 알아야 하는데, 시료공급자가 제공한 자료에 의하면 시료의 평균밀도는 1.05 gcm⁻³이다.

Polystyrene (PS) Latex Bead

입자크기가 알려진 폴리스티렌 라텍스 입자를 표준입자로 사용하였다. 이들의 명목직경(nominal diameter)은 각각 200, 300, 500, 895 nm이다. 직경이 500 nm인 표준입자는 Fluka사(Continental United State)로부터, 나머지 세 개의 시료는 Duke scientific (Kensington, USA)으로부터 구입하였다. 각 표준입자는 SdFFF 운반용매로 희석하여 사용하였다. 희석한 시료는 SdFFF에 주입하기 직전에 10초 동안 sonication한 후 마이크로 주사기를 이용하여 20 μL 주입하였다. 폴리스티렌 입자의 밀도는 1.05 gcm⁻³이다.²⁰

Sedimentation Field-Flow Fractionation (SdFFF)

SdFFF 시스템은 펌프, 운반용매 용기, 시료 주입기(injector), 채널(channel), 그리고 마지막으로 검출기(detector)의 순으로 이루어진다.^{13,21} 펌프는 M930 HPLC용 펌프(영린기기, 대한민국), 검출기는 UV-106 UV/VIS 검출기(Linear Instruments, Reno, USA)를 사용하였다. 검출기의 검출파장은 254 nm로 고정시켰다.

채널의 두께는 0.0127 cm, 길이는 89.1 cm, 너비는 1.1 cm이고, 채널의 회전반경은 15.1 cm이다. 아세톤을 주입하여 얻은 채널의 부피(void volume)는 1.917 cm³이다. 채널 회전속도의 제어, 검출기 신호의 수신 및 저장, 그리고 데이터 처리를 위하여 FFF용 소프트웨어(Postnova USA, Salt Lake City, Utah, USA)가 장착된 제어용 컴퓨터를 이용하였다.

시료는 마이크로 주사기를 이용하여 고무 격막(rubber septum)을 통하여 채널 안으로 직접 주입하였다. 실험이 완료된 후에는 운반용매를 2 mL/min의 유속으로 약 10분 이상 흘려주어 채널을 세척해준 후, 다음 실험을 진행하였다. 시료는 주입 직전 약 30초 동안 sonication한 후, 20 μL 주입하였다. 모든 실험은 실온에서 수행하였다. 모든 SdFFF 실험에서의 운반용매로는 0.1% FL-70와 0.02% NaN₃를

함유하는 초순수를 사용하였다. 운반용매의 유속은 유속계(Optiflow 1000 Liquid Flowmeter, Agilent Technologies, Palo Alto, USA)를 사용하여 측정하였다.

Dynamic Light Scattering (DLS)

입자크기분포 결정을 위한 DLS 측정에는 DLS-8000HL (Otsuka Electronics, Japan)을 사용하였다.

이 론

FFF채널은 두 개의 편평한 아크릴 블록 사이에 중간부분을 잘라낸 간격띠우개(spacer)를 끼워 제작한다. Spacer의 잘라낸 부분이 채널을 형성하는데, 채널은 입구와 출구 양끝이 삼각형이고 가운데는 긴 직사각형 모양을 가지는 얇은 리본 형태이다. 이 때 채널의 두께는 보통 수백 마이크로 정도이다.

FFF에서는 시료를 주입한 후 운반용매의 흐름을 멈추고, 운반용매의 흐름방향에 수직으로 외부장을 가한다. 운반용매의 흐름이 멈추어진 동안 외부장은 시료 성분들과 상호작용하여 시료성분들을 누적벽(accumulation wall)쪽으로 밀어 이동시킨다. 이와 동시에 각 시료성분들은 브라운운동(Brownian motion)에 의해 반대방향으로 확산된다. 일정시간이 경과하면 각 시료성분은 일정한 두께를 가지는 평형층(equilibrium layer)을 형성한다. 시료성분의 특성에 따라 외부장과 상호작용의 세기가 달라지므로 평형층의 두께가 달라진다. 시료 성분과 외부장 사이의 상호작용의 세기가 강할수록 그 성분의 평형층의 두께는 감소한다.¹⁹

시료성분들이 평형층을 형성한 후에 운반용매를 흘려 주어 시료성분들을 용리시킨다. 채널 내 유속은 중심부분에서 가장 높고, 양쪽 벽 쪽으로 갈수록 느려지는 포물선 모양을(parabolic) 가진다. 따라서 평형층의 두께가 작은 성분은 더 두꺼운 성분보다 느리게 이동하여 용리시간이 증가한다.

시료입자의 크기가 작을수록 브라운 확산이 증가하여 평형층의 두께가 증가하고, 따라서 더 빨리 용리된다. 즉 입자크기에 기초한 분리를 얻는다. FFF의 특징 중의 하나는 이론이 잘 개발되어 있어서 실험 데이터로부터(예: 용리시간) 시료의 물리적 성질을 직접 계산할 수 있다는 점이다.^{7,8}

SdFFF에서는 시료입자의 용리시간(t_r)을 측정함으로써 입자의 직경(d)을 계산할 수 있는데, 그 관계식은 다음과 같다.

$$d = \left[\left(\frac{36kT}{\pi G w \Delta \rho l} \right) t_r \right]^{1/3} \quad (1)$$

Eq. (1)에서 k 는 Boltzmann 상수, T 는 절대온도(K), G 는 원심가속도(centrifugal acceleration, ms^{-2}), w 는 채널두께, t_o 는 채널의 void time (s), $\Delta \rho$ 는 입자와 용매 사이의 밀도차이(kgm^{-3})이다. SdFFF를 이용하여 미지시료의 t_r 을 측정하면 Eq. (1)으로부터 입자크기를 결정할 수 있다.

Power-Programming in SdFFF

SdFFF에서 시료의 입자크기분포가 넓은 경우, 모든 입자들을 용리시키기 위해서는 지나치게 긴 시간을 요구하기도 한다. 이런 경우에는 외부장의 세기(채널회전속도)를 점차 감소시키거나(field-programming 혹은 power-programming^{22,23}) 운반용매의 유속을 점차 증가시킴으로써(flow-programming^{24,25}) 분석시간을 단축시킬 수 있다.

Power programming에서의 외부장의 세기는 아래 식으로 표현된다.

$$S(t) = S_0 \left(\frac{t_1 - t_a}{t - t_a} \right)^p \quad (2)$$

Eq. (2)에서 $S(t)$ 는 시간(t)의 함수로 나타낸 외부장의 세기, S_0 는 초기 외부장의 세 ($t=0$), t_1 은 초기에 외부장이 일정하게 유지되는 기간, t_a 는 감소상수(decay constant), 그리고 p 는 함수의 차수이다.²⁰

결과 및 고찰

SdFFF Analysis of CMP Powder at Constant Field Strength

CMP분말시료의 분석을 위한 SdFFF의 최적조건을 찾기 위하여 유속을 2 mL/min로 일정하게 유지하면서 외부장을 변화시켜 보았다. Fig. 1은 외부장의 세기(채널회전속도)를 700 °C에서 1400 rpm까지 변화시키면서 얻은 CMP-1 시료의 SdFFF fractogram들을 보여준다.

Fig. 1(a)에서 보면, 채널회전속도가 700 rpm일 때에는 시료의 용리가 너무 빨라서, 용리띠(elution band)가 void peak로부터 분리되지 않는다. 시료의 머무름을 증가시키기 위해 Fig. 1(b)에서는 채널회전속도를 1,000 rpm으로 높여주었으나 여전히 용리띠가 void peak로부터 분리되지 않았으며, 35분이 지나도 시료의 용리가 완료되지 않았다. Fig. 1(c)는 1200 rpm, Fig. 1(d)는 1400 rpm에서 얻은 결과를 보여주는데, 이들은 Fig. 1(b)의 결과와 별 차이를 보이지 않는다. Fig. 1의 결과는 CMP-1 시료의 입자크기 분포가 너무 넓어서, 일정한 외부장 조건에서는 시료의 전체 성분을 완전히 용리시킬 수 없음을 보여준다.

Separation of PS Beads by Field-Programmed SdFFF

일정한 외부장 조건에서는 시료를 용리시킬 수 없었으므로

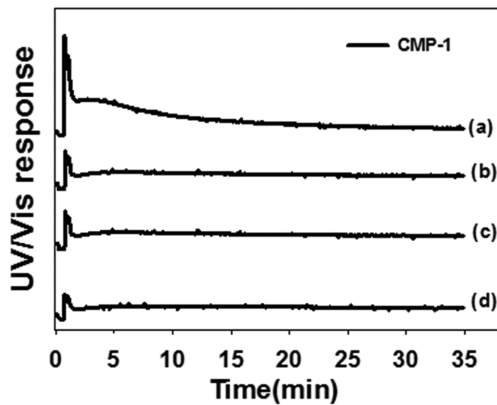


Fig. 1. SdFFF fractograms of CMP-1 obtained at flow rate of 2 mL/min with channel rotation rate of 700 (a), 1,000 (b), 1,200 (c), and 1,400 rpm.

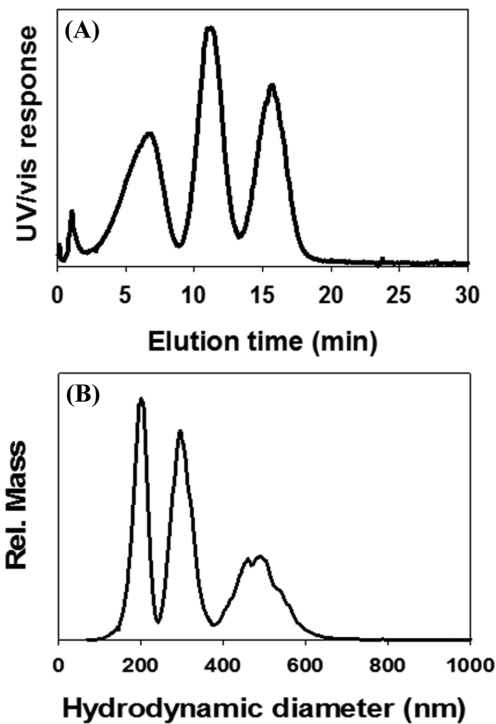


Fig. 2. Programmed SdFFF fractograms (A) and size distributions (B) obtained for a mixture of PS beads. Programming parameters, initial rpm: 1600, t_i : 5 min, t_a : -40, p : 8. Flow rate was 2 mL/min.

외부장-프로그래밍을 시도하였다. Fig. 2는 외부장-프로그래밍을 이용하여 얻은 200, 300, 500 nm PS 라텍스입자 혼합물의 분리 fractogram (A)과 그로부터 얻은 입자크기 분포(B)를 보여준다. Fig. 2(A)는 SdFFF의 입자크기별 분리능을 잘 보여준다. Eq. (1)을 이용하여 계산한 각 입자의 평균직경을 Table 1에 정리하였다. 명목직경(nominal diameter)와 측정치와의 상대오차가 약 2% 이내로 잘 일치함을 볼 수

Table 1. Mean diameters measured from fractogram shown in Fig. 1(A)

Nominal diameter (nm)	Measured diameter (nm)	Relative error (%)
200 ± 6	204.1	2.05
300 ± 9	299.3	0.23
485 ± 25	490.9	1.22

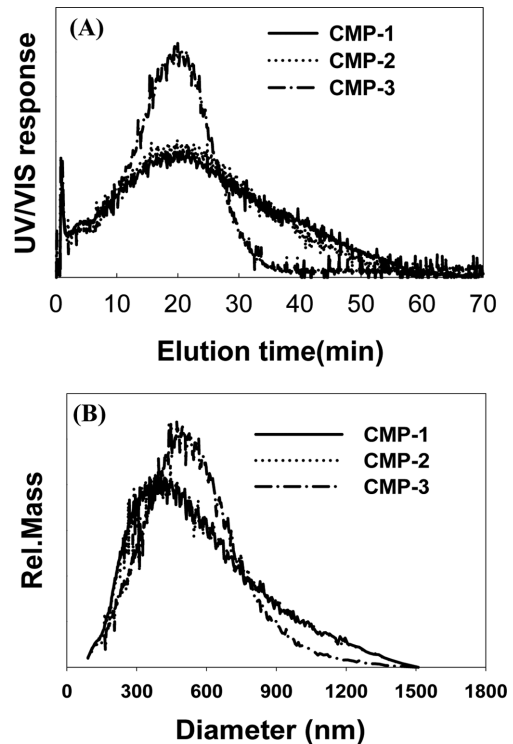


Fig. 3. SdFFF fractograms (A) and size distributions of CMP samples.

있다. 이는 SdFFF가 크기별 분리에는 물론 입자크기 결정에도 유용한 기술임을 보여준다.

Size Analysis of CMP Powder by Programmed SdFFF

Fig. 3는 Fig. 2에서와 동일한 프로그래밍 조건에서 얻은 CMP 시료들의 fractogram (A)과 입자크기분포(B)를 보여준다.

Field-programming을 이용할 때에는, 일정한 외부장을 이용하였던 Fig. 1에서와는 달리 세가지 시료 모두 잘 분리되었다. Fig. 3는 세 가지 시료 모두 비교적 넓은 입자크기분포를 보이며, 서로 다른 입자크기분포를 가짐을 보인다. CMP-1과 CMP-2는 비슷한 크기분포를 보이는 반면, CMP-3시료는 다른 두 시료에 비해 상대적으로 좁은 크기분포를 가짐을 보여준다.

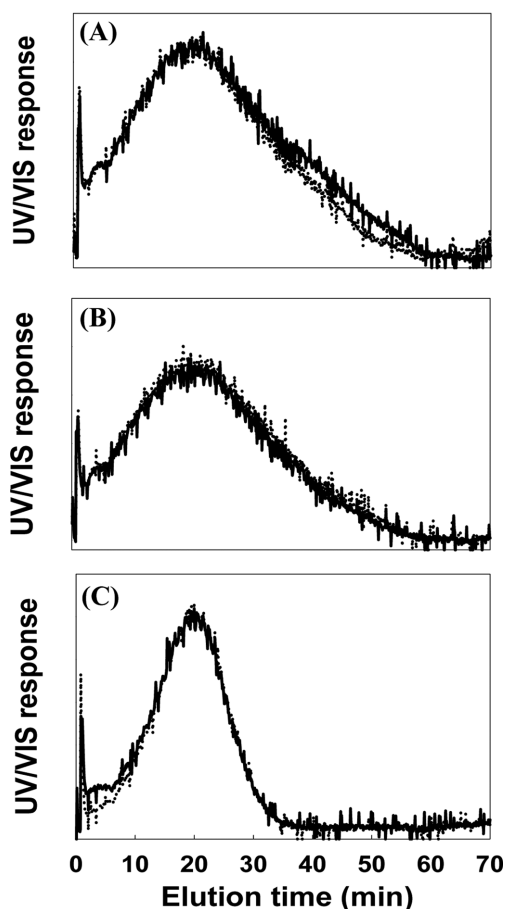


Fig. 4. SdFFF fractograms of CMP-1(A), CMP-2(B), and CMP-3(C).

Reproducibility of SdFFF for Analysis of CMP Powder

CMP 시료 분석에서의 SdFFF의 재현성을 테스트하기 위하여 세가지 시료를 동일한 조건에서 반복 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 보여준다. Fig. 4는 SdFFF가 모든 시료에 대하여 높은 재현성을 보임을 보여준다.

Size Analysis of CMP Powder by DLS

Fig. 5는 DLS로부터 얻은 CMP 분말 시료들의 입자크기분포를 보여준다. SdFFF결과와는 달리, DLS 결과는 모든 시료들이 bimodal 입자크기분포를 가짐을 보인다. SdFFF와 DLS의 데이터 처리 시 모든 입자는 구형이라고 가정한다. SdFFF의 경우, 유효질량을 결정한 후 동일한 유효질량을 가지는 구형입자의 크기를 계산하며, DLS의 경우 확산계수를 결정한 후 동일한 확산계수를 가지는 구형입자의 크기를 계산한다. 크기분포가 비교적 좁은 구형입자의 경우에는 SdFFF결과와 DLS결과가 잘 일치하지만 입자가 구형이 아닌 경우에는 SdFFF와 DLS결과가 일치하지 않을 수도 있다. 크기분포가 매우 넓거나 multimodal인

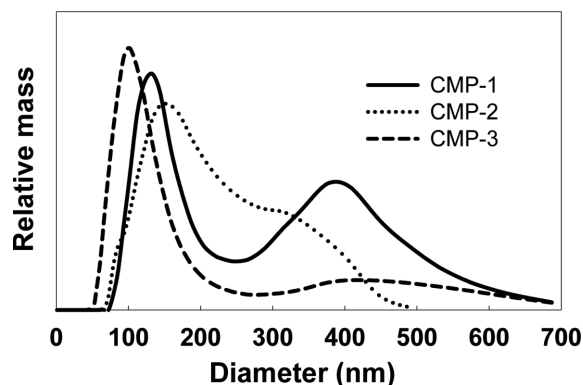


Fig. 5. Size distributions of CMP samples obtained by DLS.

Table 2. Mean diameters of CMP samples measured by SdFFF and DLS

Sample	Mean diameter (nm)	
	SdFFF	Measured by DLS
CMP-1	469.2	226.5 ± 28.5
CMP-2	481.9	182.4 ± 10.4
CMP-3	431.5	191.3 ± 60.3

경우 DLS 결과가 부정확한 경향이 있다는 점을 고려할 때⁶ 본 연구에서 사용한 시료들에 대해서는 DLS결과보다 SdFFF결과와 신뢰도가 더 높을 것으로 예상된다.

또한 SdFFF에서는 모든 시료들의 입자크기가 약 1,000 nm까지 분포함을 보였으나 DLS의 경우에는 약 700 nm 이상의 입자들은 검출되지 않았는데, 이러한 차이의 이유는 넓은 크기분포를 가지는 시료에 대한 DLS의 응용한 계성과 더불어, DLS 측정에서의 입자들의 침강현상도 생각해볼 수 있다. DLS에서는 시료를 cell에 넣고 정적인 상태에서 측정하므로 상대적으로 빨리 침강하는 큰 입자들이 측정에서 배제될 수 있다.

Table 2에 SdFFF와 DLS결과를 요약하였다. SdFFF결과를 보면, CMP-2의 mean diameter가 가장 크고, CMP-1, CMP-3의 순으로 감소한다. 이와는 달리DLS결과는 CMP-1이 가장 크고, CMP-1, CMP-2의 순으로 감소한다. 또한 모든 시료에 대하여, SdFFF로부터의 입자크기는 DLS로부터의 입자크기보다 크다. 이는 DLS 측정에서 상대적으로 큰 입자들이 빠른 침강으로 인하여 측정에서 배제되었기 때문으로 보여지며, 따라서 CMP 시료와 같이 매우 넓은 입자크기분포를 가지는 시료의 측정을 위해서는 DLS에 비해 SdFFF가 더 유용함을 알 수 있다.

Transmission Electron Microscopy (TEM)

Fig. 6는 CMP시료들의 TEM 이미지를 보여준다. 대부분의 입자들이 비구형이며, 일부 입자들이 응집되어 있는

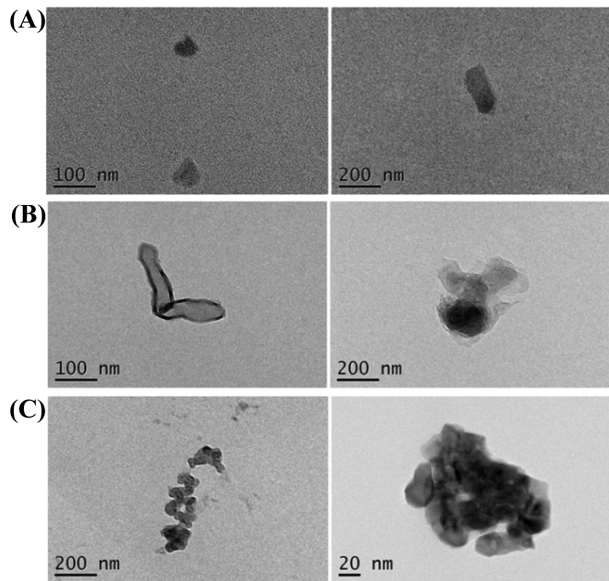


Fig. 6. TEM images of CMP-1(A), CMP-2 (B), and CMP-3 (C).

것으로 보인다. 앞에서 언급하였듯이, 입자들이 비구형이거나, 응집되어 있다면 SdFFF나 DLS 결과는 정확하지 않을 수 있다. 따라서 어느 측정방법을 선택하든지 입자 크기분포를 정확히 결정하기 위해서는 입자들을 잘 분산시킬 수 있는 조건을 찾아야 한다. 입자의 분산에는 영향을 미치는 파라미터로는 입자의 표면전위, 용매의 이온세기, 용매에 첨가하는 계면활성제의 종류 및 농도, 등이 있다. 정확한 입자 크기분포 결정을 위해서는 이들 파라미터들의 최적화가 요구된다.

결 론

본 연구에서는 CMP용 연마제 분말의 크기분포를 측정하기 위한 방법으로 SdFFF를 테스트하였다. SdFFF가 CMP용 연마제와 같이 비교적 넓은 크기분포를 가지는 분말시료의 입자 크기분포를 결정하기 위한 비교적 빠르고 유용한 기술임을 확인하였다. 기존의 CMP 분말의 특성조사용 분석방법과 상호보완적으로 SdFFF를 활용한다면 더욱 정확한 정보를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 본 논문은 CMP 분말의 분리 및 특성조사를 위하여 SdFFF를 응용한 첫 번째 논문이며, CMP 공정을 위한 분말 개발과 CMP 연마과정이 요구되는 산업 공정에서의 품질관리 및 공정효율 제고에 유용한 정보를 제공할 것으로 기대한다.

REFERENCES

1. Lee, S. H.; Lu, Z.; Babu, S. V.; Matijević, E. *J. Mater. Res.* **2002**, *17*(10), 2744.
2. Lee, W. S.; Kim, S. Y.; Seo, Y. J.; Lee, J. K., *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2001**, *12*(1), 63.
3. Seo, Y. J.; Kim, S. Y. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* **2002**, *41*(11), 6310.
4. Seo, Y. J.; Lee, W. S.; Kim, S. Y.; Park, J. S.; Chang, E. G., *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2001**, *12*(7), 411.
5. Regnault, S.; Thiebaud, M.; Dumay, E.; Cheftel, J. C., *International Dairy Journal* **2004**, *14*(1), 55.
6. Lee, S.; Prabhakara Rao, S.; Moon, M. H.; Calvin Giddings, J. *Anal. Chem.* **1996**, *68*(9), 1545.
7. Giddings, J. C. *Science* **1993**, *260*(5113), 1456.
8. Giddings, J. C. *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*(10), 667.
9. Myers, M. N. *J. Microcolumn Sep.* **1997**, *9*(3), 151.
10. Williams, P. S.; Moon, M. H.; Xu, Y.; Giddings, J. C. *Chem. Eng. Sci.* **1996**, *51*(19), 4477.
11. Yang, F. J.; Myers, M. N.; Giddings, J. C. *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, *60*(3), 574.
12. Giddings, J. C.; Caldwell, K. D.; Jones, H. K.; Myers, M. N. In *Determination of particle size distribution of simple and complex colloids by sedimentation field-flow fractionation*; ACS: Chicago, IL, U.S.A., 1985; p 246.
13. Kim, W. J.; Ahn, S. Y.; Kim, J. H.; Chun, J. H.; Yu, J. S.; Jung, E. C.; Lee, S. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2012**, *12*(1), 610.
14. Lee, S.; Giddings, C. *J. Anal. Chem.* **1988**, *60*(21), 2328.
15. Jussila, M. A.; Yohannes, G.; Riekkola, M. L. *J. Microcolumn Sep.* **1997**, *9*(8), 601.
16. Udabage, P.; McKinnon, I. R.; Augustin, M. A. *Journal of Dairy Research* **2003**, *70*(4), 453.
17. You, S.; Stevenson, S. G.; Izydorczyk, M. S.; Preston, K. R. *Cereal Chem.* **2002**, *79*(5), 624.
18. Giddings, J. C.; Karaiskakis, G.; Caldwell, K. D.; Myers, M. N. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *92*(1), 66.
19. Beckett, R.; Nicholson, G.; Hart, B. T.; Hansen, M.; Giddings, J. C. *Water Res.* **1988**, *22*(12), 1535.
20. Saeseaw, S.; Shiowatana, J.; Siripinyanond, A. *Food Research International* **2005**, *38*(7), 777.
21. Kim, S. T.; Rah, K.; Lee, S. *Langmuir* **2012**, *28*(29), 10672.
22. Williams, P. S.; Giddings, J. C. *Anal. Chem.* **1987**, *59*(17), 2038.
23. Kim, S. T.; Kang, D. Y.; Lee, S.; Kim, W. S.; Lee, J. T.; Cho, H. S.; Kim, S. H. *J. Liq. Chromatogr. Related Technol.* **2007**, *30*(17), 2533.
24. Plocková, J.; Chmelík, J. *J. Chromatogr. A* **2001**, *918*(2), 361.
25. Plocková, J.; Chmelík, J. *J. Chromatogr. A* **2000**, *868*(2), 217.