

# 리튬이온 2차전지에서의 미세다공성 고분자 격리막 제조기술

임 창 도

## 1. 서 론

전자기기의 소형화 및 휴대화를 위해 전지관련 기술개발은 필수적이다. 특히 이동이 필요한 휴대폰, 캠코더, 노트북 컴퓨터 등은 장시간 안정적으로 사용할 수 있어야 하므로 기존의 전지 가운데 가장 에너지 밀도가 높은 리튬이온 이차전지(이하 LIB)가 가장 적합한 것으로 평가되고 있으며, 이에 따른 재료의 수요가 급증하고 있다.

전지는 일반적으로 양극, 음극, 전해액 및 다공성 격리막(separator)으로 구성되어 있는데, 이 가운데 격리막은 전지 내의 양극과 음극의 접촉을 방지하여, 단락 현상에 의한 전지온도 상승 및 발화의 위험성을 방지하는 한편, 두 전극 사이에 이온을 통과시키는 역할을 하는 중요한 소재이다.

현재까지 일차전지 및 재충전이 가능한 이차전지에 쓰이고 있는 격리막 재료는 전극재료와 전해액의 종류에 따라서 polyamide계 또는 polypropylene(PP)계로 만들어진 부직포, polyolefin계 다공성 sheet 또는 필름 등 매우 다양하다. 특히 리튬전지의 경우는, 전해액으로서 수용액이 아닌 유기전해액을 사용하고 있는데, 이 때문에 유기전해액에 안정한 PP, polyethylene(PE) 단독 또는 PP/PE/PP 3층으로 이루어진 다공성 필름이 격리막으로 사용되고 있다. 필름 내 기공의 크기는 0.01~0.2  $\mu\text{m}$ 로서, Ni-MH전지에 사용되는 부직포보다 기공의 크기 및 크기 분포가 더 작고 좁도록 제조되고 있으며, 전해액에 젖어 있는 미세한 기공들을 통하여 리튬이온들이 양극과 음극사이를 이동하게 된다.

일반적으로 LIB 1개에 감겨져 있는 격리막의 크기는 두께 약 25  $\mu\text{m}$ , 폭 56 mm, 길이 약 1,300 cm로서 [18650 전지(직경 18 mm, 높이 65 mm) 기준(그림 1)], 전지 1개당 0.07~0.08  $\text{m}^2$ (약 1.2 g)정도 소요된다. Nomura

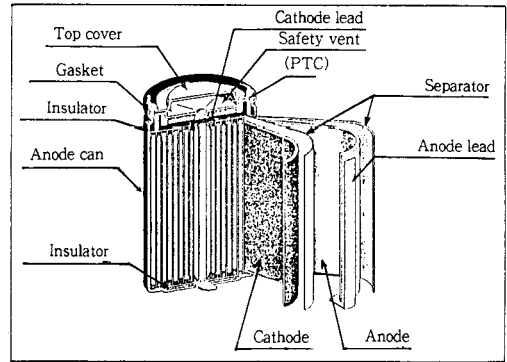
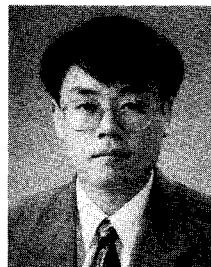


그림 1. 실린더형 전지의 구조.

연구소의 예측에 의하면 2000년 세계 LIB 연간 수요는 5억개이며, 이에 따른 격리막은 연간 약 3,800만 $\text{m}^2$ (약 580톤)이 사용될 것으로 추정되고 있다. 일반적인 수치 생산량의 관점에서 보면 사용량은 미약하나, 엄격한 요구 특성에 맞추기 위한 고난이도의 제조기술이기 때문에 단위 무게당 가격은 일반 수치보다 수백배 이상인 고부가가치 제품이다.

최근 국내에서는 LIB의 국산화 노력이 가시적인 성과



### 임창도

- 1987 고려대학교 화학공학과(학사)
- 1990 한국과학기술원 화학공학과(석사)
- 1995 한국과학기술원 화학공학과(박사)
- 1994~ 동부기술원 소재연구소
- 현재 선임연구원

### Preparation Techniques of Microporous Polymer Separators for Lithium Ion Secondary Battery

동부기술원 소재연구소(Chang-Do Ihm, Dongbu Research Council, 103-2 Moonji-dong, Daeduck Science Town, Taejon, Korea)

를 보이기 시작하고 있으나, 우수한 성능을 보이는 LIB를 제조하기 위해서는 우수한 성능을 갖는 재료를 먼저 국산화해야 할 필요성이 있다. 전지의 성능은 우수한 재료의 사용에 따라 좌우될 수 있기 때문이다. 그러므로 LIB 재료로서 격리막의 중요성도 새롭게 인식되고 있으며, 정밀여과막의 일종으로 분류할 수 있는 관계로 분리막 학계에서도 관심이 고조되고 있다.<sup>1</sup>

격리막에 대한 우수한 총설논문이<sup>1</sup> 이미 발표되어 있기 때문에, 본고에서는 특허를 중심으로 제조업체들의 동향을 주로 소개하고자 한다.

## 2. 본 론

### 2.1 LIB용 격리막에 요구되는 특성

격리막의 기본적 역할은 양극과 음극의 직접적인 접촉 방지이다. 그 외에도 여러 가지 특성들이 요구되고 있는데 정리하면 표 1과 같다.

물리적 특성을 예로 들면 첫째는 양극과 음극의 직접 접촉을 방지해야 하며, 둘째는 유기전해액을 매질로 한 리튬이온의 이동을 방해하지 않아야 한다. 그러기 위해서는 유기전해액이 충분히 젖을 수 있을 정도로 다공성이어야 하며, 유기전해액과 친화성이 있을수록 좋다.<sup>2</sup> 또한 이온의 이동경로가 짧아야 하기 때문에 막 두께도 얇을수록 좋다. 막 두께가 얇으면 부가적으로 LIB에서 격리막이 차지하는 부피가 줄어들기 때문에 전지의 소형화라든지, 기존 전지 부피에 양극 또는 음극 물질을 충분히 넣어 높은 전지 용량을 달성할 수 있다. 셋째는 전지 조립의 관점에서 격리막은 충분한 인장강도 및 충분한 찌름강도(puncture strength)를 가져야 한다. 이렇게 해야 전지 조립시 격리막의 찢어짐이나, 전극으로부터의 투과나 손상을 방지할 수 있다(전극의 표면은 거칠다). 그렇지 않으면 전지 조립시 높은 불량률과, 사용시 내부 단락의 가능성을 배제할 수 없다. 물리적으로 격리막에 요구되는 위와 같은 특성, 즉 얇은 두께에 높은 다공성, 강한 찌름강도의 동시 달성은 어려운 문제이므로 적절히 균형을 맞추도록 해야 한다. 또한 기공의 내부 구조(tortuosity)도 리튬이온의 이동성과 전지의 안정성에 영향을 미친다는 점도 고려해야 한다. Abraham은<sup>3</sup> 여러 종류의 격리막 가운데 전지성능을 위해 최적의 것을 선정하는 실험을 하였다.

화학적 특성으로는 격리막의 기공 폐쇄온도(shut down temperature) 및 내열성이 있다. LIB는 전지 내에 비정상적인 전류의 흐름이 있을 경우, 전지의 온도가 심하게 증가하여 리튬전지에 장착된 장치들에 열 손상을 일으키거나 발화할 수 있는 위험성을 가지고 있다. 이러한 돌발적인 이상 온도흐름에 대하여 격리막의 기공이 급격히 폐쇄되어 리튬이온의 이동을 정지시켜서 전기화학적

표 1. LIB의 격리막 요구 특성

	요구 특성	갖추어야 할 조건
물리적	양극과 음극의 직접 접촉방지	1) 전기적 절연성 2) 높은 찌름강도(puncture strength)
	이온전도저항 최소화	1) 다공성 2) 유기전해액과 친화력 향상 3) 얇은 두께
	안정성	1) 전지조립시 및 사용시 찢어짐 방지 위한 일정수준의 기계적 강도 유지
화학적	전지안전성 향상	1) 전지 과열시 미세공 폐쇄에 의한 추가 온도 상승 방지(shut down temperature) 2) Shut down후 단시간 추가 상승하는 온도에도 세퍼레이터 형태를 유지하여 양극·음극의 직접 접촉 방지하는 내열성(melt down temperature)
	안정성	1) 전해액에 대한 안정성 2) 전기화학적 안정성

반응을 정지시켜야 한다. 이것은 리튬의 용융온도 또는 발화점의 훨씬 아래에서 이루어져야 하며,<sup>4</sup> 요구 특성에 맞추기 위해 재료 선정 및 격리막 구조 설계의 측면에서 개발이 진행되어 왔다.

재료 측면에서 보면, PP로 이루어진 격리막은 용융점(약 165℃)이 리튬의 용융점(약 180℃)에 근접해 있다. 그러므로 PE로 이루어진 것(용융점: 약 135℃)이 재료로 적합하다고 인식되어 단층막의 경우, 고밀도폴리에틸렌으로 이루어진 재료가 주로 공급되고 있다. 그러나 고밀도폴리에틸렌은 내열성 및 기계적 강도의 측면에서 보면 PP보다 약하다. 또한 같은 두께로 보면 PE는 PP보다 더 낮은 찌름강도를 나타내, 극재료의 막 투과에 의한 숏트의 위험성을 내포한다. PP와 PE의 장점을 동시에 살리는 방안으로 PP는 막 형태 유지기능을, PE는 기공 폐쇄기능을 담당하기 위해, 다층 다공성 격리막<sup>5-8</sup> 또는 PP 단층위에 PE paste를 균데균데 떨어뜨려서, 과열시에만 PE paste가 PP 필름의 기공을 폐쇄하는<sup>9</sup> 등의 idea가 제안되어 오다가, PP/PE/PP 3층으로 이루어진 격리막이 공급되게 되었다. 그림 2는 단층 및 3층 다공성 필름의 온도상승에 대한 전기적 저항 거동을 보여주고 있다.

### 2.2 제조공정

격리막을 제조하는 공정은 크게 전식법과 습식법 두가지로 나눌 수 있다. 전식법의 대표적 회사는 Hoechst Celanese이며, 습식법의 대표적인 회사는 Asahi Kasei, Tonen Kagaku사이다. 리튬이온 이차전지가 '90년대 이후의 제품으로 활용 초기이기 때문에 어느 방법으로 만든 것이 경쟁력이 우수한지는 판정되지 않았지만, 경쟁이 심화되어감에 따라 곧 우열이 판가름날 것으로 보인다. 그림 3에 각 방법으로 제조된 격리막의 주사전자현미경 사진을 나타내었고, 표 2에는 두 방법의 차이점을 요약했다.

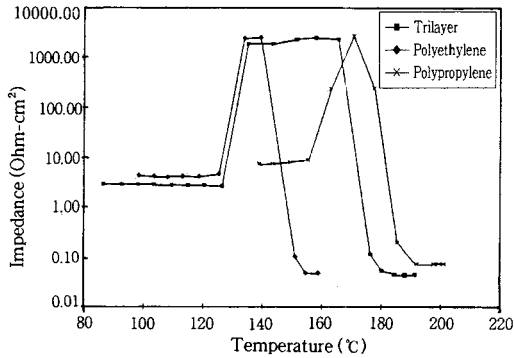


그림 2. Unit cell법에 의한 격리막의 shut down 특성 평가.

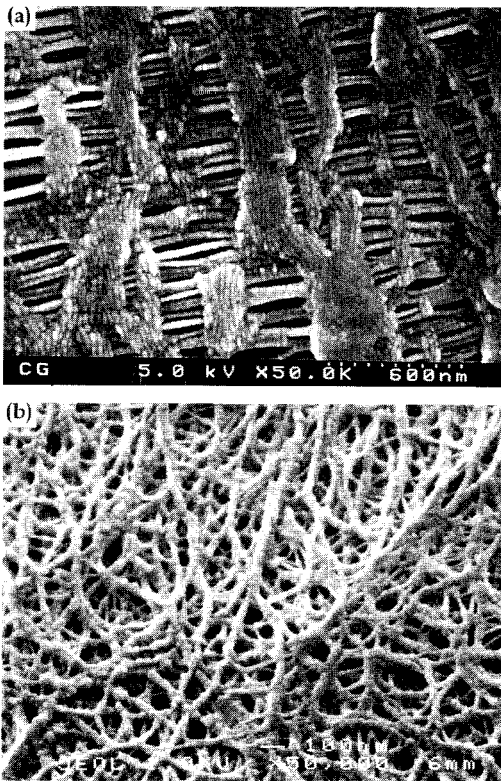


그림 3. 격리막의 주사전자현미경 사진 : a) 건식법으로 제조, b) 습식법으로 제조.

### 2.2.1 건식법에 의한 격리막 제조공정

건식법에 의한 격리막의 제조는 Hoechst Celanese가 처음이며, 유사한 방법으로 Ube Industries, Nitto Denko 등의 특허가 있다.

#### 2.2.1.1 Hoechst Celanese의 제조공정<sup>10-21</sup>

1960년대 말에 이미 다공성 필름 제조 기술을 개발하여 'breathable medical dressing'으로서 상품화하고,<sup>10</sup> 격리막 용도로는 1970년대 초에 특허 등록했다.<sup>16</sup> 이때의 용

표 2. 격리막 제조공정 특성 비교

종 류	건식법	습식법
특 징	압출된 필름을 연신하여 미세공 형성	압출된 필름을 용매에 통과시켜 미세공 형성
불순물	적음	많음 (filler, 용매 등)
환경문제	없음	폐수처리
세공 형태	실린더형	망목상 구조
Li이온 이동 저항성	작음 (전지의 충방전 특성이 상대적으로 좋음)	큼 (전지의 온도상승시 shut-down을 보다 쉽게 달성)
제품 형태	PP/PE/PP 3층 다공성 필름 PP 단층 다공성 필름	HDPE 단층 다공성 필름
Shut-down 온도	135 °C (PP/PE/PP 3층필름) 170 °C (PP 단층필름)	135 °C (HDPE)
Melt-down 온도	190 °C (PP/PE/PP 3층필름) 190 °C (PP 단층필름)	145 °C (HDPE)
공급사 (제품명)	Hoechst Celanese (Celgard <sup>®</sup> ) Ube Industries (U-Pore <sup>®</sup> )	Asahi Kasei (High-Pore <sup>®</sup> ) Tonen Kagaku (Setela <sup>®</sup> )

도는 알칼리전지용 격리막이었다. 건식법 제조공정에 의한 미세공 형성원리는 이미 상세한 설명자료가<sup>21</sup> 있으며, 간단히 요약하면 다음과 같다.

#### A) 미세공 형성 원리<sup>21,22</sup>

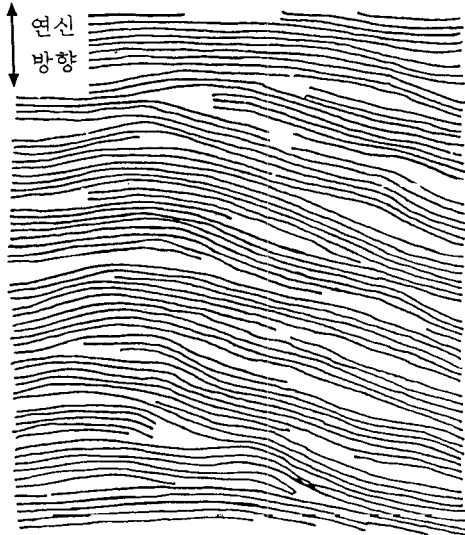
PP나 PE 등의 결정성 고분자를 필름형태로 용융·압출시, 권취(take-up) 속도를 빠르게 하면, 분자쇄는 machine direction(MD 방향)에 수직인 방향으로 배향하여 결정화한다. 다른 조건에 외해서도 영향을 받지만 melt draw 비(MDR)가 증가할수록 구경(spherulite)의 결정형태에서 구경의 편평화가 일어나고 MDR이 일정값을 넘어서면서 분자쇄의 이방성이 극심해진다. 구경의 편평화된 결정은 분자쇄가 일렬로 늘어서 적층된 모습의 라멜라(lamella) 결정형태를 갖고, 라멜라 결정면은 압출 방향에 수직이다. 이와 같이 형성된 라멜라 결정의 배열은 그림 4(a)에 나타나 있다. 이같이 라멜라 결정을 갖는 필름을 '전구체 필름'으로 호칭한다. 전구체 필름내의 라멜라 결정의 유동변형이 일어나지 않는 상태에서 연신하면, 라멜라 사이에 있던 무정형 부분이 개열되어 기공이 형성된다. 그림 4(b)는 연신에 의한 라멜라 결정의 개열을 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이 개열된 라멜라 사이는 퍼브릴로 연결되어 있으며, 퍼브릴 사이는 슬릿상의 미세공으로 되어 있다.

#### B) 제조공정

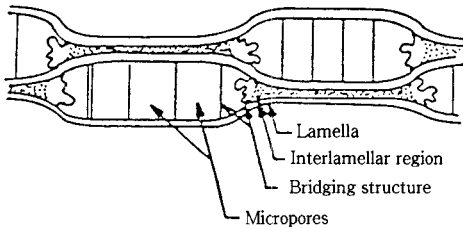
Hoechst Celanese사의 특허들을 살펴보면 비교적 자세하게 그려진 제조공정도를 수록하고 있다. 그 중 가장 최근의 특허를 살펴보면, PP/PE/PP의 다공성 3층 필름을 제조하는 공정도가 나타나 있으며,<sup>20</sup> 이것을 그림 5에 소개했다. 제조 순서를 살펴보면,

1) Blown film으로의 용융·압출 단계로서, 압출시 고분자 melt가 고형화되면서 결정이 row 라멜라 형태를 유지하도록 한다. T-die를 이용하여 압출하는 것도 가능하다.

2) 권취되어 있는 상태 그대로의 필름을 열처리함으로



(a)



(b)

그림 4. 연신에 의한 미세 기공 형성: a) 적층된 라멜라 결정 구조, b) 연신으로 생긴 비결정 영역의 미세 기공.

써 결정크기를 더 증가시키고, 결점을 없게 한다. 이때 온도는 고분자의 용융온도 부근에서 한다. 이 단계까지 처리된 필름은 일반 필름과 달리 매우 탄성적이다.

3) Cold stretching을 행한다. 온도는 보통 상온이다. 결정화도와 고분자재료의 종류에 따라서 연신비와 연신 속도는 약간 다르겠지만, 보통 투명한 필름이 흰색 불투명할 때까지 연신을 행한다. 필름이 불투명해진다는 것은 무정형 부분에 기공의 핵이 형성되었음을 의미한다. 연속해서 열처리시의 온도로 hot stretching을 행하여 기공 구조를 형성한다. 연신이 끝나면 그 상태로 heat setting을 한 후, 냉각하여 권취한다.

4) 만들어진 다공성 필름을 단층으로 사용할 수도 있으나 PP/PE의 2층 그리고 PP/PE/PP의 3층으로 만들기 위해서 라미네이션을 행한다.

Hoechst Celanese사는 다공성 단층 PP 필름을 'Celgard 2400<sup>®</sup>'으로, PP/PE/PP의 3층 필름을 'Celgard 2300<sup>®</sup>'으로 전지조립 업체에 공급하고 있다.

### 2.2.1.2 Ube Industries의 제조공정<sup>23-25</sup>

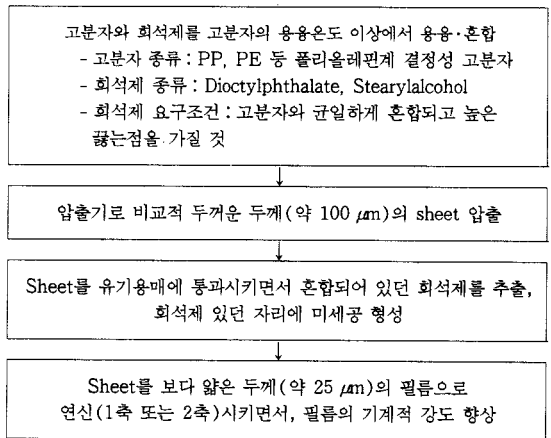
전체적인 제조공정은 Hoechst Celanese와 동일하다. 단 cold stretching을 액체질소 온도에서 행할 수 있다고 주장하는 점이 다를 뿐이다. 단층 필름 및 다층 필름이 'U-PORE'란 상품명으로 공급되고 있다. Ube는 다공성 다층 필름의 제조법으로 국내에도 특허 출원중이다.<sup>25</sup>

### 2.2.1.3 Nitto Denko사의 제조공정<sup>26-28</sup>

상기 공정들이 PP, PE 단일 필름을 만든 후 라미네이션 등의 방법으로 다층화한다면, Nitto Denko는 PP, PE 원료수지를 미리 혼합하여, 블렌드 상태로 압출하고 다공화 한다는 점이 다르다. 단층 필름으로서도 PP/PE의 장점들을 나타낸다고 주장하고 있으나, 안정된 품질의 상품을 만드는데는 약간 문제가 있는 것으로 알려져 있다.

### 2.2.2 습식법에 의한 격리막의 제조공정

일본의 Asahi Kasei, Tonen Kagaku사 등에서 습식법으로 격리막을 만들어 전지업체에 공급하고 있다. 재료는 보통 HDPE 단독 또는 PP와의 블렌드로서, 다층 필름화 하지는 않고, 분자량이 서로 다른 원료들을 혼합하여 요구되는 물성을 맞추고 있다. 이 방법은 원래 자동차용 납 축전지에 사용되는 격리막<sup>29</sup> 제조방법에서 더 발전된 형태인 것으로 생각되며, 특허에 소개된 대부분의 공정들은 아래와 같이 진행된다.



### 2.2.2.1 Asahi Kasei사의 제조공정<sup>30</sup>

Asahi Kasei는 미세공 형성제로서 미분실리카와 dioctylphthalate를 같이 사용하고 있다. 제조 순서를 살펴보면,

- 1) 1마이크론 이하의 실리카 분말을 혼합기(예: super mixer)를 사용하여 dioctylphthalate로 코팅한 후 PE, PP 수지와 다시 혼합기로 혼합한다.
- 2) Twin screw 압출기를 통해 sheet 상으로 압출한다.
- 3) 1,1,1-trichloroethane에 통과시켜 dioctylphthalate

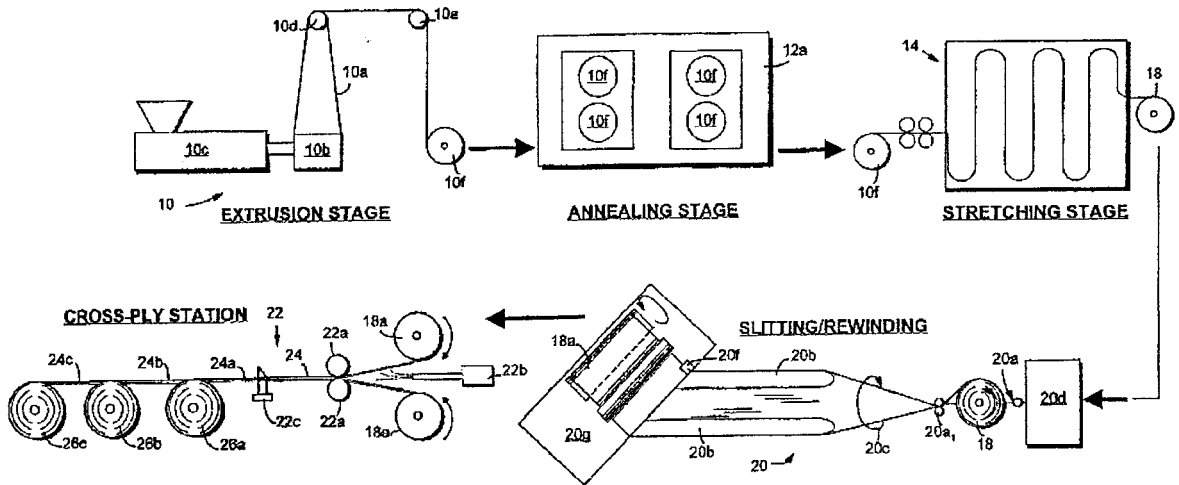


그림 5. 건식법에 의한 다층 다공성 필름의 제조공정(Hoechst Celanese, US Patent 5667911. 10: extrusion stage, 10a: tubular non-polar film parison, 10b: circular extrusion die, 10c: extruder, 10d: roller, 10e: roller, 10f: collected film as a roll, 12: annealing stage, 12a: heat treating oven, 14: stretching stage, 18-18a: roll of the microporous film, 20: slitting-rewinding stage, 20a: unwinding support, 20a1: nip roller, 20b: support mandrel, 20c: arrow, 20d: unwind motor, 20f: cutting station, 20g: winding unit, 22: cross-ply station, 22a: nip roller, 22b: adhesive applicator, 22c: knife blade, 24: cross-ply laminated film, 24a-24c: individual cross-ply microporous separator, 26a-26c: roll of the separator).

를 추출 후 건조한다.

4) 다시 NaOH 수용액에 통과시켜 미분실리카를 추출 후, 물로 씻는다.

5) 건조 후 hot stretching을 행하고, 연속하여 열처리를 한다.

제조된 격리막의 melt down temp.를 높이기 위한 방법으로서, 초고분자량 PE 및 PP를 첨가하고, 분자쇄를 일정한 방향으로 배향토록 한 것이 특징이다.

### 2.2.2.2 Tonen Kagaku사의 제조공정<sup>31</sup>

Tonen Kagaku사는 희석제로서 액상 파라핀을 사용한다. 제조 순서를 살펴보면,

1) 분자량 수백만 단위의 PE와, 수십만 단위의 PE 그리고 유동 파라핀을 용융·혼합한다.

2) 압출기로 sheet 상태로 압출한다.

3) 겹상의 sheet를 동시 이축연신하여 필름화한다.

4) Methylene chloride에 통과시켜 액상 파라핀을 추출함으로써, 미세공을 형성한 후 건조한다.

습식법으로 격리막을 제조하는 정확한 제조 순서는 아직 알려져 있지 않고, 단지 특허로만 그 개략적인 면을 엿볼 수 있을 뿐이다. 각 제조사별로 약간의 차이점이 있음을 알 수 있지만, 실제적인 공정과는 차이가 있을 수 있다. 개인적으로 최적의 제조 순서를 추정해보면, PE를 희석제와 혼합 후 압출→이축연신→추출→중연신→heat setting→권취의 순서로 진행될 것으로 생각한다. Sheet 상태로 압출한 것은 너무 두꺼워서 100%의 추출이 매우 힘들기 때문에, 일단 연신하여 두께를 감소시키고 난 후에야 제대로된 추출이 이루어질 것으로 생각된다.

## 3. 격리막 수요 및 공급 동향

현재 세계 LIB 및 LIB 재료시장은 일본이 독점하고 있기 때문에 일본의 격리막 업체 동향을 살펴보는 것은 중요하다.

격리막은 필름 및 격리막을 생산하고 있는 전문화학회사 제조하여 LIB업체에 공급하고 있으며, 제조에는 많은 know-how가 있는 것으로 알려져 있다. 일본의 격리막 공급 3대 메이커로는 Hoechst Celanese, Asahi Kasei, Tonen Kagaku사가 있으며, 기타 제조사로는 Mitsubishi Kagaku, Ube Industries 등이 있다. 표 3에 일본의 LIB업체에 공급하는 주요 격리막 제조업체들의 동향을 정리했다.

Asahi Kasei사는 기존의 LIB용 격리막 제조공장에 50억엔을 투자하여 증설(현재 제조용량; 300만 m<sup>2</sup>/년 → 3,000만 m<sup>2</sup>/년)하고 있으며, 2,000년에 100억엔의 매출을 목표로 하고 있다. 특히 Asahi Kasei사와 도시바전지와의 합작사인 A&TB사에 안정적으로 공급할 수 있는 장점이 있다.

Tonen Kagaku는 LIB의 세계최고업체인 Sony Energy Tech.사에 격리막의 장기 공급계약을 체결하고 있으며, Sony에 가장 많이 공급하고 있는 것으로 알려져 있다.

Hoechst Celanese사는 독일의 Hoechst사가 미국의 Celanese사와 합병하여 만들어진 회사이며, 주생산품인 Celgard<sup>®</sup>는 다공성 PP, PE 필름으로서, 합병이전의 미국의 Celanese사에서 1960년대 말에 처음 개발했다. 최

표 3. 일본내 주요 격리막 공급업체 동향

국가	주요 업체	점유율 (%)	주요 공급처	비 고
일본	Hoechst Celanese	46	Sony Energy Tec. 日本電池 等	상품명 : Celgard 제조공정 : 건식법
	Asahi Kasei	28	A & T Battery 三洋電機	상품명 : High-Pore 제조공정 : 습식법
	Tonen Kagaku	25	Sony Energy Tec.	상품명 : Setela 제조공정 : 습식법
계		99		

자료 : Nomura 연구소('96년 기준).

근에는 PP/PE 다층 필름도 생산하고 있다.

위에 수록된 업체 이외에도 최근 일본의 Ube Industries가 생산능력 480만 m<sup>2</sup>/년의 제조공장을 증설하기로 발표했다.

국내에서는 아직 제품은 생산되지 않고 있지만, '97년 하반기부터 추진된 공업기반기술 중기저점과제의 세부과제로서 전극재료의 개발 뿐만 아니라, 건식법 및 습식법에 의한 격리막의 제조가 몇몇 회사에 의해 진행되고 있는 것으로 알려져 있다. 국내 분리막 학계에도 이미 건식법<sup>22</sup> 및 습식법에<sup>32</sup> 대한 기반기술이 잘 마련되어 있고, 전지용 격리막에도 점차 관심을 가지고 있기 때문에,<sup>1</sup> 조만간 외국사에 견줄 수 있는 격리막이 상품화될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

이상 LIB용 격리막에 요구되는 특성 및 제조방법을 소개했다. 고성능 및 고안전성을 달성하기 위한 LIB 제조기술의 발전에 따라 이에 요구되는 격리막의 물리적, 전기화학적 특성도 계속 변화하겠지만, 현시점에서 볼 때 전지의 안전성을 최우선적으로 고려하는데는 그다지 큰 변화가 없을 것으로 사료된다. 향후 전지의 가격저하에 따른 격리막의 생산비용 절감 및 전지의 생산성 향상에 기여하도록 막의 물성 변화 등이 점차 중요하게 고려될 것으로 예측된다.

#### 참 고 문 헌

1. Y. M. Lee and B. Oh, *Membrane Journal*, **7**(3), 123 (1997).
2. J. L. Gineste and G. Pourcelly, *J. Membrane Science*, **107**, 155 (1995).

3. K. M. Abraham, *Electrochimica Acta.*, **38**(9), 1233 (1993).
4. F. C. Laman, M. A. Gee, and J. Denovan, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L51 (1993).
5. M. Anderman and S. L. Johnson, US Patent 4735875 (1988).
6. H. J. Troffkin, B. M. Rein, R. M. Spotnitz, R. T. Giovannoni, and Y. Guo, US Patent 5281491 (1994), 5240655 (1993).
7. J. T. Lundquist, C. B. Lundsager, N. I. Palmer, and H. J. Troffkin, US Patent 4650730 (1987), 4731304 (1988).
8. T. Takauchi, M. Yamazaki, and Y. Mori, US Patent 5453333 (1996).
9. H. T. Taskier, S. T. Mullins, E. A. Langford, and R. J. Fleming, US Patent 4973532 (1990).
10. H. S. Bierenbaum, R. B. Isaacson, and P. R. Lantos, US Patent 3426754 (1969).
11. R. B. Isaacson and H. S. Bierenbaum, US Patent 3558764 (1971).
12. R. B. Isaacson, US Patent 3666517 (1972).
13. M. L. Druin, J. T. Loft, and S. G. Plovon, US Patent 3679538 (1972), US Patent 3801404 (1974).
14. D. Zimmerman, US Patent 3801692 (1974).
15. H. S. Bierenbaum, L. R. Daley, D. Zimmerman, and I. L. Hay, US Patent 3843761 (1974).
16. H. T. Taskier, US Patent 3853601 (1974).
17. I. Brazinsky, W. M. Cooper, and A. S. Gould, US Patent 4138459 (1979).
18. E. A. G. Hamer, US Patent 4620956 (1986).
19. W. Yu and M. W. Geiger, US Patent 5565281 (1996).
20. W. Yu and C. F. Dwiggins, US Patent 5667911 (1997).
21. H. S. Bierenbaum, R. B. Isaacson, M. L. Druin, and S. G. Plovon, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **13**(1), 2 (1974).
22. J. J. Kim et al., "Preparation of Microporous Polyolefin Membranes (I)", Ministry of Science and Technology, 1989.
23. E. Kamei, H. Ashitaka, and T. Takahashi, US Patent 4994335 (1991).
24. Ube Industries, Ltd., Japan Patent 06-20671.
25. Ube Industries, Ltd., Korea Patent 95-31502.
26. H. Higuchi, K. Matsushita, M. Ezo, and T. Shinomura, US Patent 5385777 (1995), European Patent 565938A1 (1993).
27. S. Nishiyama, H. Higuchi, K. Matsushita, and R. Matsushima, US Patent 5480745 (1996).
28. Nitto Denko, Japan Patent 05-331306, 04-206257, 04-181651.
29. Y. Doi, S. Kaneko, T. Hanamura, O. Fujii, K. Yoshitake, T. Hirata, and Y. Tanabe, US Patent 4335193 (1982), 4331622 (1982).
30. Asahi Kasei, Japan Patent 05-234578, 05-9332, 04-212265, 03-245457, US patent 5641565 (1997).
31. Tonen Kagaku, Japan Patent 06-263930, 05-222237, 05-222236, 05-156058, 05-25305, 04-261441, 03-105851, 03-64334, US patent 5051183 (1991).
32. J. J. Kim, J. R. Hwang, U. Y. Kim, and S. S. Kim, *J. Membrane Sci.*, **108**, 25 (1995).