

음이온 광중합 반응과 응용

채 규 호

1. 서 론

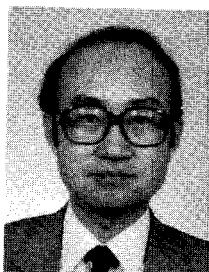
고분자를 합성하는데 응용되는 광화학 반응은 빛에 의한 축중합 반응과 활성 중심(active center) 중합반응의 두가지 종류로 나눌 수 있다. 빛에 의한 축중합 반응은 cinnamate, maleimide 등과 같이 $[2+2]$ 광고리화 반응이 일어나는 그룹을 두 개 가진 단량체에 빛을 쏘이면 광고리화 반응이 연속적으로 일어나 중합이 일어나는 반응이다.¹ 빛에 의한 활성 중심 중합반응은 다시 라디칼, 양이온, 음이온 중합반응으로 나눌 수 있다. 광화학적으로 라디칼이 생성되고 이 라디칼에 의해 사슬중합이 일어나는 라디칼 중합반응에 관한 연구는² 지난 50여년 동안 많은 연구개발이 이루어져 현재 공업적으로 사용되고 있는 광개시제의 주종을 이루고 있다. 특히 이 반응은 자외선 경화분야에 많은 발전을 가져왔고 자외선 인쇄잉크, 페인트, 인쇄제판 재료, 금속과 목재코팅 등의 여러가지 산업에 다양하게 응용되고 있다.

라디칼 중합반응이 오랜기간 동안 연구되어 온 것에 비하여 이온 중합반응은 상대적으로 주목을 받지 못하였다. 이러한 현상의 주된 원인은 효과적으로 이온 광중합을 일으킬 수 있는 적당한 광개시제가 부족했기 때문이다. 그러나 1970년대에 들어와서 광반응성과 산의 생성효율이 좋은 diaryliodonium, triarylsulfonium, ferrocenium 염과 같은 3가지 종류의 새로운 양이온 광중합 개시제가 개발된 이래 많은 발전이 이루어졌으며 산업적으로도 자외선 경화기술에 다양하게 이용되기 시작하였다. 이와같이 양이온 광개시제에 대한 연구가 많은 발전을 가져오게 된 이유를 보면 양이온에 의한 자외선 경화는 종래의 라디칼 경화에서 얻을 수 없는 여러가지 종류의 적절한 용도가 개발되었기 때문이고, 또 최근의 전자공학의 발전과 더불어 극소전자 공학(microelectronics)에서 미세패턴

형성용으로 광산 발생제가 성공적으로 사용될 수 있기 때문이다. 최근의 이러한 산업적인 응용의 성공으로 인하여 학문적으로나 기술적인 면에서 양이온 광개시제에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔다.

양이온 광중합 반응의 장점을 보면 반응이 빠르고 산소에 의한 억제효과가 없으며 라디칼 중합반응에 의해 얻을 수 없는 에폭시, 락톤, 아세탈, 고리에테르 등과 같은 화합물의 중합도 가능하기 때문에 다양한 구조의 고분자를 얻을 수 있다. 또한 라디칼 경화반응에서 관찰되는 부피의 수축이 적으므로 기질과의 접착력이 우수하며 독성과 자극성이 적다는 장점이 있다. 한편, 단점으로는 염기에 의해서 반응이 억제되고 물이 사슬 이동제로 작용하며 중합된 고분자 내에 산이 남아있는 점 등이다.

90년 전에 알려진 diazonium 염을 제외한 현재 사용되고 있는 양이온 광개시제는 지난 20년 동안에 개발되었다. 양이온 광개시제 중에서 가장 중요한 개시제는 Crivello가^{3,4} 처음 개발한 onium 염으로서 현재 사용되고 있는 양이온 광개시제의 99%를 차지하고 있다. Onium 염은 열적 안정성이 있는 화합물로서 특히 가장 중요한 특성은 빛을 쏘이면 쉽게 분해되어 산을 효과적으로 생성시킨다는 점이다.



채규호

1972 서울대학교 문리대 화학과(B.S)
1975 한국과학원 화학과(M.S)
1979 한국과학원 화학과(Ph.D.)
1982~ Johns Hopkins Univ.
1983 (Post-doc.)
1979~ 전남대학교 고분자공학과 교수
현재

Anionic Photopolymerization and Their Applications

전남대학교 공과대학 고분자공학과(Kyu Ho Chae, Department of Polymer Engineering, Chonnam National University, 300 Yong-bong Dong, Buk-Ku, Kwangju, Chonnam 500-757, Korea)

이러한 onium 염은 빛을 쏘였을 때 강산이 생성되어 광중합 반응의 효율이 좋은 점이 있으나 유기용매에 대한 용해성이 좋지 않고 As, Sb, Se, P, S, 할로젠 등의 중금속이나 독성이 있는 원소를 포함하고 있기 때문에 독성과 공해를 유발하는 단점이 있어 반도체 산업용, 의료용, 의약품, 식품용 등과 같은 분야에 적용하기가 어려운 경우도 있을 것으로 생각된다. 따라서, 빛을 쏘이면 유기산이 생성되는 여러가지 종류의 "latent sulfonic acid"가 개발되었다.

빛을 받아 산이 생성되는 광산 발생제는 에폭시 그룹의 가교에 사용되거나⁶⁻⁸ 관능기를 가진 고분자의 보호기의 제거,^{9,10} poly(phthalaldehyde)의 해중합,¹¹ 그리고 적당한 관능기를 가진 많은 종류의 단량체, 올리고머, 고분자들의 산촉매에 의해 일어나는 여러가지 반응들의 개시반응에 사용되었다.¹² 이와같이 라디칼 광개시제에서는 불가능한 반응이 양이온 광개시제로는 가능하기 때문에 광산 발생제를 사용한 포지형의 새로운 형태의 포토레지스트가 개발되었다. 이것은 양이온 광개시제의 중요한 용도 중의 하나로서 극소전자 공학분야의 산업에서 사용되고 있다.

광산 발생제를 기초로하는 광경화 기술 및 화상형성 기술은 아직은 산업적으로 라디칼 광개시제의 정도에는 이르지 못하였으나 새로운 광개시제의 개발과 이것의 응용을 위한 기능성 레진의 개선에 많은 발전이 이루어졌으며 기존의 라디칼 광중합 반응의 보충기술로서 산업적 중요성이 점차 증대될 것으로 보인다.

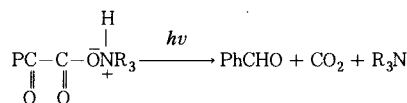
한편, 현재까지 음이온 광중합 반응은 양이온 광중합 반응에 비하여 적당한 광개시제가 그리 많이 연구되어 있지 않다. 광염기 발생제는 광산 발생제가 가지는 장점 이외에도 산에 의해 야기되는 부식성의 염려없이 에폭시 수지를 광가교 시킬 수 있기 때문에 앞으로 유망하게 사용될 것으로 기대된다. 그러나 광염기 발생제나 그것의 응용에 관한 연구는 1990년 이전에는 별로 보고되지 않았다.

이온 중합반응에 관한 연구 중에서도 양이온 중합반응에 사용되는 양이온 광개시제에 관해서는 많은 총설이 발표되었다.³⁻⁵ 따라서 본 총설에서는 양이온 광개시제에 관한 내용 보다는 아직 잘 알려져 있지 않은 음이온 광개시제에 대하여 기술하고자 한다.

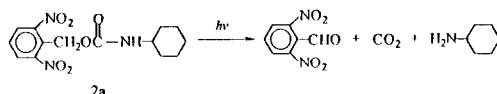
2. 음이온 광중합 반응

2.1 음이온 광중합 개시제

α -Ketocarboxylic acid의 4차 아민염에 자외선을 쏘이면 Scheme 1과 같이 아민이 생성되는데 이것은 polyurethane의 광경화 조성물에 사용되었다.¹³



Scheme 1

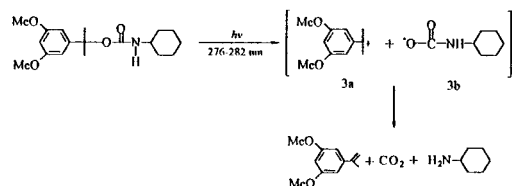


Scheme 2

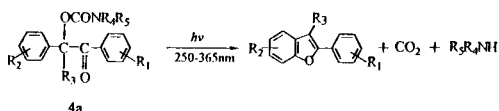
Nitro 그룹에 대하여 ortho 위치에 C-H 결합을 가지고 있는 화합물들은 빛을 쏘이면 분자내 광전위 반응을 일으켜 nitro 그룹은 nitroso 기로 환원되면서 산소가 ortho 위치의 C-H 결합에 끼워들어 가는 반응이 일어난다.¹⁴ *o*-Nitrobenzyl 그룹은 알코올, 아민, 카르복시산, imidazole기 등과 같은 여러가지 관능기들을 빛에 의해 제거시킬 수 있는 보호기로서 사용되어 왔다. 이 그룹을 가진 고분자인 poly(*o*-nitrobenzyl acrylate)는 포지형의 포토레지스트로서의 성질을 나타냈다.¹⁵ 이 보호기를 이용하여 자외선을 쏘이면 아민이 생성되는 여러가지 종류의 광염기 발생제가 합성되었는데 그 중에서도 2,6-dinitrobenzyl기가 치환된 carbamate 유도체 2a의 경우가 염기가 생성되는 양자수득율이 0.62로서 가장 효율이 좋다고 보고되었다(Scheme 2).^{16,17}

(α,α -Dimethyl-3,5-dimethoxybenzyloxy)carbonyl (Ddz) 그룹은 펩타이드의 합성에서 빛에 의해 제거시킬 수 있는 아미노기의 보호기로 사용되었다. 이 carbamate 그룹을 가진 화합물도 광염기 발생제로서 연구되었는데 이 화합물에 250-300 nm의 자외선을 쏘이면 Scheme 3에서와 같이 carbamate 그룹의 C-O 결합에서 불균일 광분해 반응이 일어나 두개의 반응중간체 3a, 3b가 생성되고 이어 제거반응이 일어나 스티렌 유도체와 CO₂, 그리고 아민이 생성되는 반응이 일어난다.¹⁸⁻²⁰

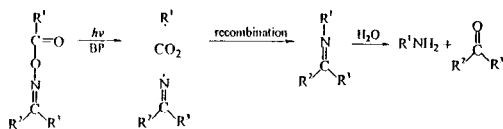
3',5'-Dimethoxybenzoinyl carbamate의 cyclohexyl 유도체 4a에 250-400 nm의 빛을 쏘이면 부반응이 없이 아민이 생성되며 고체상태에서는 0.03-0.08의 양자수득율로 아민이 얻어진다.^{21,22} 이 화합물은 고분자의 경화반응이나 화상형성 재료로서 사용될 수 있으며 유기합성에서 아민기의 보호기로서도 사용될 수 있다(Scheme 4).



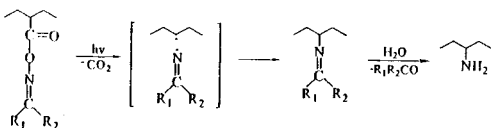
Scheme 3



Scheme 4



Scheme 5



Scheme 6

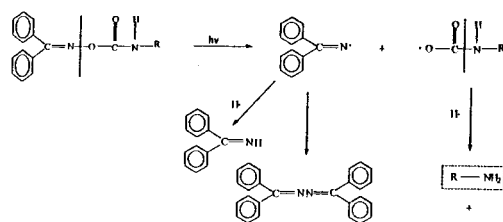
Tsunooka 등은²³⁻²⁵ acyloximino(AOI) 그룹을 가진 화합물들에 빛을 쏘이면 **Scheme 5**에서와 같이 가장 약한 결합인 N-O 결합이 분해되어 라디칼이 생성되고 이 두 라디칼이 재결합하여 이민이 생성되며 이 이민은 물과 반응하여 아민이 생성된다고 보고하였다. 아민의 생성수율은 화합물의 구조에 따라 달라지며²³ 이 생성된 아민에 의해 poly(glycidyl methacrylate) (PGMA) 등과 같은 에폭시 수지의 가교가 일어난다.^{24,25}

또한 **Scheme 6**에서와 같이 AOI 그룹을 끝가지에 가진 고분자를 광분해시키면 AOI 그룹이 광분해되면서 아민이 좋은 수율로 얻어진다.^{26,27} 고분자 내에 생성된 amino 그룹은 산과 반응하여 암모늄 그룹이 생성되므로 산처리에 의해 고분자의 극성이 크게 변화되어 친수성의 고분자 표면이 얻어지며 용해도가 증가하게 된다.^{28,29} 또한 이 고분자 내에 생성된 아미노 그룹은 에폭시 수지를 효과적으로 가교시킬 수 있다.³⁰

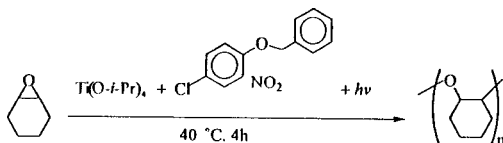
한편, oxime-urethane 그룹은 열을 가하면 isocyanate를 생성하는 “blocked isocyanate” 그룹으로 알려져 있으나³¹ 최근에 Chae 등은³² oxime-urethane 그룹을 가진 화합물에 자외선을 쏘이면 아민이 생성되며 이와같이 생성된 아민은 PGMA, diglycidyl ether of bisphenol A와 같은 에폭시수지를 가교시킬 수 있음을 알아냈다.³³ 이 화합물에 자외선을 쏘이면 **Scheme 7**에서와 같이 가장 약한 N-O 결합이 끊어져 iminyl 라디칼과 carbonate 라디칼이 생성되고 CO₂가 제거되면서 아민이 생성되는 것으로 생각된다.

2.2 금속을 기초로 한 음이온 광개시제

금속을 기초로 한 음이온 광개시제로서 가장 잘 알려져 있는 화합물은 Kutal과 Willson에 의해 보고된³⁴ co-



Scheme 7



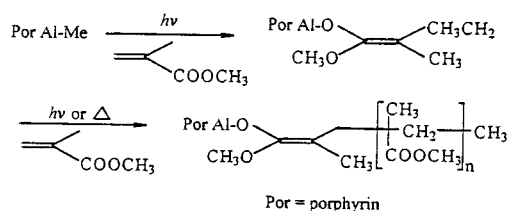
Scheme 8

balt-amine 착물이다. 이 착물을 광분해시키면 암모니아가 생성되고 이 생성된 암모니아에 의해 poly(GMA-co-ethyl acrylate) 공중합체의 열가교가 일어났으며 이 반응을 이용하여 선풍기 1-2 μm인 미세패턴을 얻을 수 있었다.

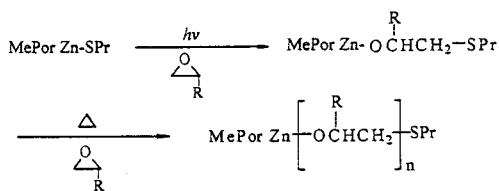
또한 **Scheme 8**과 같이 *p*-chlorophenyl-*o*-nitrobenzyl ether와 titanium tetraisopropoxide의 조합은 cyclohexene oxide의 음이온 중합에 있어 잠재적인 촉매로 작용한다고 보고되었다.^{35,36} 이 에테르에 자외선을 쏘이면 *p*-chlorophenol로 분해되고 이것은 티타늄 유도체와 반응하여 열적으로 활성이 있는 촉매인 음이온이 생성된다. 이 isopropoxy 그룹이 cyclohexene oxide를 공격하여 중합반응이 개시된다고 알려져 있다.

아크릴계 단량체는 (tetraphenylporphyrinato)aluminum methyl과 함께 가시광선을 쏘이면 음이온 광중합반응이 일어난다.^{37,38} 이 화합물에 의한 개시반응은 methyl aluminate가 아크릴레이트에 1,4 부가반응이 일어나 aluminum enolate가 생성되며 계속해서 일어나는 전과단계는 빛에 의해서 가속화된다고 알려져 있다 (**Scheme 9**).

이와 비슷하게 **Scheme 10**에서와 같이 아연의 porphyrin 착화합물은 가시광선을 쏘이면 에폭시 단량체를 음이온 광중합시킬 수 있는 광개시제로 작용한다.³⁹ 에폭



Scheme 9



MePor = methylporphyrin

Scheme 10

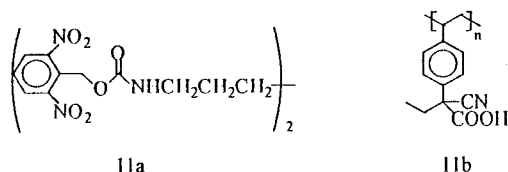
시 단량체와 함께 이 착화합물에 가시광선을 쬐이면 zinc alkoxide가 생성되고 이것과 단량체가 열적 부가반응이 일어나 propylthio와 zinc porphyrin 말단그룹을 가진 고분자가 생성된다. 이 광개시제를 사용하여 에틸렌 옥사이드와 propylene sulphide 사이의 공중합성을 증가시킬 수 있다고 보고되었다.⁴⁰

3. 음이온 광개시제의 응용

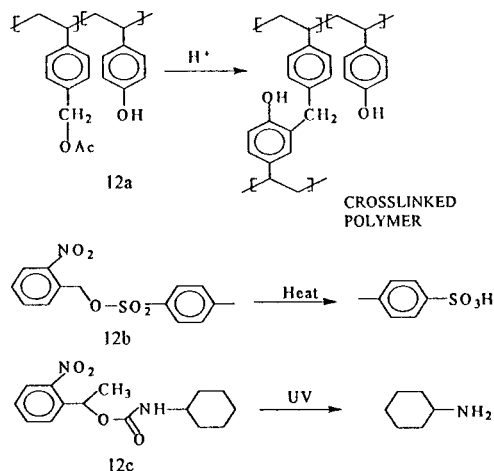
Winkle과 Graziano는⁴¹ *o*-nitrobenzyl carbamate 기를 가진 광염기발생제를 사용하여 산에 의해 경화가 일어나는 포지형의 포토레지스트를 합성하였다. poly(vinylphenol)을 기본 고분자로 사용하고 methoxymethylmelamine을 가교제로, 2-nitrobenzyl tosylate를 열분해에 의한 산발생제로, 그리고 *o*-nitrobenzyl carbamate 또는 sulfonamide를 광염기 발생제로 사용하여 빛을 쬐인 다음 가열하면 빛을 받은 부분은 산-염기 중화반응에 의해 가교가 일어나지 않으나 빛을 받지 않은 부분은 열분해에 의해 생성된 산에 의해 가교가 일어나게 되는 포지형의 포토레지스트를 얻게 된다.

Fréchet는⁴² *o*-nitrobenzyl 그룹을 가진 광염기 발생제와 poly(GMA-*co*-MMA)를 조합시켜 광경화 조성물을 얻을 수 있었고 광반응성이 있는 우레탄 그룹과 디에폭시 화합물의 조합에 의해 화상형성 재료를 얻을 수 있었다.

한편, 미세패턴 형성기술에서 화학 증폭형 포토레지스트는 1980년대 초에 Fréchet, Willson, Ito에 의해서 처음 도입된 개념으로서,⁴³ *t*-butyloxycarbonyl(*t*-BOC) 그룹으로 보호된 관능기를 가진 고분자에 광산 발생제를 넣고 자외선을 쬐이면 생성된 산에 의해 *t*-BOC 그룹이 분해되면서 산이 다시 생성되어 산이 소모되지 않고 연속적으로 *t*-BOC 그룹을 효과적으로 제거시킬 수 있는 유망한 포토레지스트로 알려져 있다. 이때 광산 발생제가 필수적으로 사용되는데 최근에는 광염기 발생제를 사용할 수 있는 화학 증폭형 포토레지스트가 개발되었다.⁴⁴ 즉, 고분자 11b에 11a의 광염기 발생제를 넣고 자외선을 쬐이면 빛을 받은 부분에 탈카르복시 반응이 일어나 염기



Scheme 11



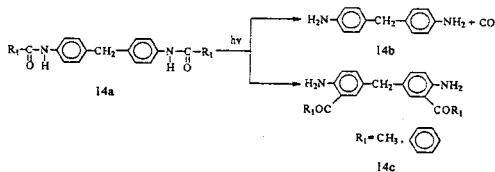
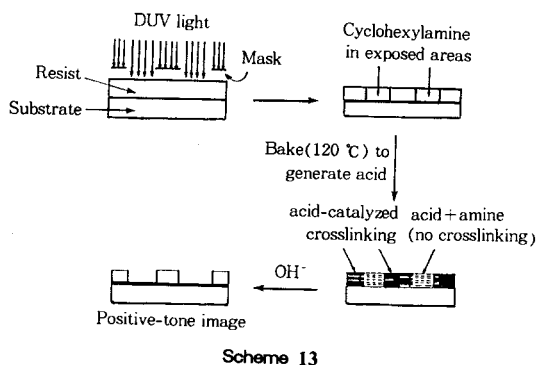
Scheme 12

수용액에 대한 용해도가 감소하게 됨으로서 화상이 얻어지게 된다(Scheme 11).

또한 Scheme 12에서 고분자 12a와 같은 산촉매에 의한 친전자성 치환반응을 이용한 화학 증폭형 포토레지스트도 개발되었는데 고분자 12a에 열분해에 의한 산발생제 12b와 광염기 발생제 12c를 첨가하고 빛을 쬐이면 Scheme 13에서와 같이 빛을 받은 부분에 아민이 생성된다. 이것을 가열하면 열분해에 의해 산이 생성되는데 빛을 받은 부분에는 아민과 중화반응이 일어나 반응성이 없어지는 반면, 빛을 받지 않은 부분에는 생성된 산에 의해 가교가 일어나며 이것을 염기성 현상액으로 처리하면 빛을 받은 부분이 용해되어 포지형의 화상이 얻어진다.⁴⁵

최근에 Fréchet는 결가지에 *t*-BOC 그룹을 가진 포토레지스트가 산에 의해 제거반응이 일어나는 화학 증폭형 포토레지스트와 비슷하게 염기에 불안정한 보호기를 가진 화학 증폭형 포토레지스트를 합성하였다.⁴⁶ 이 고분자는 보호기가 염기 촉매에 의해 β -제거반응이 일어나 탈보호되어 poly(*p*-hydroxystyrene)이 생성이 되며 공기 중의 이물질에 저장력이 있는 화상형성 재료나 레지스트 물질로서 사용할 수 있다.

한편, 다관능성 아민류는 접착제, 페인트, 코팅, 복합재료 등에 사용되는 에폭시 수지나 말단에 isocyanate기를 가지고 있는 폴리우레탄 올리고머의 경화제로 중요한 물질이다. 그러나 에폭시 수지 또는 폴리우레탄 올리고머

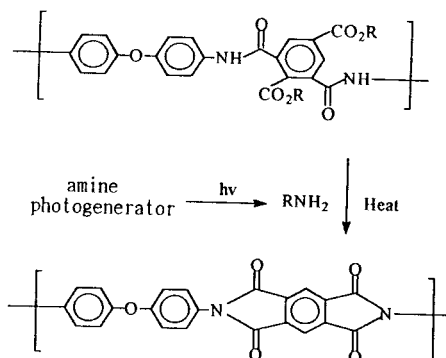


와 다관능성 아민의 혼합물은 아민의 높은 반응성으로 인하여 실온에서 저장 안정성이 좋지 못하다. 따라서 보호된 다관능성 아민에 자외선을 쬌어 아민이 생성이 되는 화합물은 에폭시 레진과 폴리우레탄 올리고머의 경화성 조성물에 매우 유용하게 사용할 수 있다. Nishikubo 등은^{47,48} 이중 관능기를 가진 **14a**와 같은 formanilide, 2-nitrobenzyl carbamate, 그리고 acetanilide 등의 유도체에 자외선을 쬌으면 **14b**, **14c**와 같은 아민이 생성이 되는 반응을 이용하여 에폭시 레진과 폴리우레탄 올리고머의 경화반응에 대하여 연구하였다(Scheme 14).

Polyamic ester의 이미드화 반응은 아민에 의해 반응이 빠르게 진행되므로 광염기 발생체를 감광성 폴리이미드의 제조에 사용할 수 있다.⁴⁹ Scheme 15에서 polyamic ester와 광염기 발생체가 들어있는 고분자 필름에 자외선을 쬌으면 생성된 아민이 노광된 부분의 이미드화를 촉진하여 부분적으로 이미드화가 일어난다. 노광되지 않은 부분은 노광된 부분보다 용해도가 높기 때문에 현상액에 의해 선택적으로 제거시킬 수 있다. 현상 후에 얻어진 네가형의 화상을 가진 고분자 필름을 높은 온도에서 가열하면 폴리이미드가 얻어진다.

Fréchet는⁵⁰ 위와 비슷하게 poly(styrene-maleic anhydride) 공중합체에 광염기 발생체를 첨가하여 염기촉매에 의한 이미드화 반응을 연구하였으며 매우 묽은 염기 수용액에 현상시켜 네가형의 화상을 얻을 수 있었다.

한편, 광산을 발생시키는 그룹과 광염기를 발생시키는 그룹을 동시에 가진 공중합체에 자외선을 쬌고 극성용매에 담그면 겔과 같은 물질이 생성된다.⁵¹ 이 고분자는 생성된 산과 염기의 그룹끼리 이온쌍을 형성하여 겔이 생



성된다고 생각된다. 이와같은 고분자는 자외선을 쬌기 전에는 소수성의 고분자이기 때문에 염색이 잘 일어나지 않으나 자외선을 쬌은 후에는 물에 녹는 염료와 같은 친수성 화합물을 잘 받아들일 수 있게 되어 염색이 잘 일어난다.⁵²

Tsnooka는^{53,54} AOI 그룹을 가진 고분자들의 노광부위에 아민이 생성되어 산성염료에 의해서 쉽게 염색이 일어나는 반응을 이용하여 이 고분자를 자연의 빛을 삼원색으로 분리할 수 있는 카메라 튜브의 컬러 필터용 필름으로 사용할 수 있다고 제안하였다. 또한 이 고분자는 dual-tone 포토레지스트로서의 기능을 가지고 있으며 에폭시나 isocyanate 수지의 가교제로 사용될 수 있다고 보고하였다.

4. 맺는말

이온 광중합 반응은 라디칼 광중합 반응이 갖지 않는 여러가지 특성이 있기 때문에 라디칼 광중합 반응에 의해서는 적용이 불가능한 분야로 응용범위를 넓혀가고 있으며 새로운 기술로서 기존의 라디칼 광중합 반응과 마찬가지로 산업적 중요성이 점차 증대될 것으로 보인다. 양이온 광중합 개시제에 관한 연구는 1970년대에 시작되어 지금까지 많은 발전을 하였으나 음이온 광중합 개시제에 관한 연구는 주로 1990년대 이후에 시작되었기 때문에 그 종류가 별로 많이 보고되어 있지 않다. 따라서 이것의 개발과 응용에 관한 연구도 양이온 광개시제에 비하여 그리 많이 보고되어 있지 않다. 그러나 음이온 광개시제도 양이온 광개시제와 비슷하게 포토레지스트, 자외선 경화, 고분자의 광화학적 개질 등의 분야에 적용되기 시작하였으며 앞으로 점차 발전하여 참신한 새로운 기술로서 그 응용범위가 널리 확대될 것으로 기대한다.

참 고 문 헌

1. W. L. Dilling, *Chemical Reviews*, **83**, 1 (1983).
2. R. S. Davidson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **73**, 81 (1993).
3. J. V. Crivello, "UV Curing: Science and Technology", ed. by S. P. Pappas, p. 23, Technology Marketing Corp., Norwalk, USA, 1983.
4. J. V. Crivello and K. K. Dietliker, "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", ed. by P. K. T. Oldring, vol. III, p. 327, SITA Tech., London, 1994.
5. "Radiation Curing in Polymer Science and Technology-Vol. II: Photoinitiating Systems", eds. by J. P. Fouassier and J. F. Rabek, Elsevier Science Publishers LTD., London and New York, 1993.
6. J. V. Crivello and J. H. W. Lam, *J. Radiat. Curing.*, **5**, 2 (1978).
7. K. H. Chae, K. M. Park, W. C. Choi, and J. T. Gwag, *Polymer (Korea)*, **17**, 292 (1993).
8. K. H. Chae, I. K. Park, and M. H. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **14**, 614 (1993).
9. H. Ito and C. G. Willson, "Polymers in Electronics", ed. by T. Davidson, p. 11, ACS Symposium Series 242, American Chemical Society, Washington DC, 1984.
10. K. H. Chae and Y. J. Oh, *J. Photopol. Sci. & Tech.*, **7**, 183 (1994).
11. H. Ito and C. G. Willson, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 1012 (1983).
12. K. H. Chae, "RadTech Asia '93 Conference Proceedings", ed. by RadTech Japan, p. 143, Tokyo, 1993.
13. T. Fuji, *Jpn. Kokai Tokyo Koho*, 63189427: *Chem. Abstr.*, **110**, 116014 (1988).
14. V. N. R. Pillai, "Org. Photochem.", ed. by A. Padwa, vol. 9, chapter 3, p. 225, Marcel Dekker Inc., New York, 1987.
15. H. Barzynski and D. Sanger, *Angew. Makromol. Chem.*, **93**, 131 (1981).
16. W. Mayer, H. Rudolf, and E. De Cleur, *Angew. Makromol. Chem.*, **93**, 83 (1981).
17. J. F. Cameron and J. M. J. Fréchet, *J. Amer. Chem. Soc.*, **113**, 4303 (1991).
18. W. Mayer, H. Rudolf, and E. De Cleur, *Angew. Makromol. Chem.*, **93**, 83 (1981).
19. J. F. Cameron and J. M. J. Fréchet, *J. Org. Chem.*, **55**, 5919 (1990).
20. J. E. Beecher, J. F. Cameron, and J. M. J. Fréchet, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **64**, 71 (1991).
21. J. F. Cameron, C. G. Willson, and J. M. J. Fréchet, *Polym. Mat. Eng. Sci.*, **74**, 323 (1996).
22. J. M. J. Fréchet, J. F. Cameron, and C. G. Willson, *Report*, 14 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 101656c (1996).
23. K. Ito, M. Nishimura, M. Sashio, and M. Tsunooka, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **32**, 2177 (1994).
24. K. Ito, M. Nishimura, M. Sashio, and M. Tsunooka, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1793 (1994).
25. K. Ito, Y. Shitaka, Y. Kawata, K. Ito, and M. Tsunooka, *Can. J. Chem.*, **73**, 1924 (1995).
26. K. H. Song, M. Tsunooka, and M. Tanaka, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **44**, 197 (1988).
27. K. H. Song, M. Tsunooka, and M. Tanaka, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **9**, 519 (1988).
28. K. H. Song, A. Iwamoto, M. Tsunooka, and M. Tanaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 519 (1990).
29. K. H. Song, S. Tonogai, M. Tsunooka, and M. Tanaka, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **49**, 269 (1989).
30. K. H. Song, A. Urano, M. Tsunooka, and M. Tanaka, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **5**, 417 (1987).
31. Z. W. Wicks, *Prog. Org. Coatings*, **9**, 3 (1981).
32. K. H. Chae, *Macromol. Rapid Commun.*, submitted (1997).
33. K. H. Chae et al, unpublished results.
34. C. Kotal and C. G. Willson, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2280 (1987).
35. Y. Fukuchi, T. Takahashi, H. Noguchi, M. Saburi, and Y. Uchida, *Macromolecules*, **20**, 2316 (1988).
36. Y. Fukuchi, T. Takahashi, H. Noguchi, and M. Saburi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Edn.*, **26**, 401 (1988).
37. M. Kuroki, T. Aida, and S. Inoue, *J. Amer. Chem. Soc.*, **109**, 4737 (1987).
38. T. Kodaira and K. Mori, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **11**, 645 (1990).
39. Y. Watanabe, T. Aida, and S. Inoue, *Macromolecules*, **23**, 2612 (1990).
40. Y. Watanabe, T. Aida, and S. Inoue, *Macromolecules*, **24**, 3970 (1991).
41. M. R. Winkle and K. A. Graziano, *J. Photopol. Sci. Technol.*, **3**, 419 (1990).
42. J. M. J. Fréchet, *Pure Appl. Chem.*, **64**, 1239 (1991).
43. S. A. MacDonald, C. G. Willson, and J. M. J. Fréchet, *Acc. Chem. Res.*, **151** (1994).
44. M. K. Leung, J. M. J. Fréchet, J. F. Cameron, and C. G. Willson, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **68**, 30 (1993).
45. J. M. J. Fréchet, S. Matuszczak, S. M. Lee, and J. Fahey, *Polym. Eng. & Sci.*, **32**, 1471 (1992).
46. J. M. J. Fréchet, E. J. Uranker, I. Brehm, Q. J. Niu, and K. J. Wynne, *Report (1996): Chem. Abstr.*, **125**, 312282m (1996).
47. T. Nishikubo, E. Takehara, and A. Kameyama, *Polym. J.*, **25**, 421 (1993).
48. T. Nishikubo, E. Takehara, and A. Kameyama, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **31**, 3013 (1993).
49. D. R. McKean, G. M. Wallraff, W. Volksen, N. P. Hacker, M. I. Sanchez, and J. W. Labadie, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **66**, 237 (1992).
50. J. M. J. Fréchet, J. F. Cameron, C. M. Chung, S. A. Haque, and C. G. Willson, *Polym. Bull.*, **30**, 369 (1993).
51. K. Suyama and M. Tsunooka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, in press.
52. K. Suyama and M. Tsunooka, *J. Photopol. Sci. & Tech.*, **10**, 299 (1997).
53. M. Tsunooka, *Polym. News*, **19**, 73 (1994).
54. M. Tsunooka, "Polymeric Materials Encyclopedia", ed. by J. C. Salamone, vol. 7, p. 5224, CRC Press Inc., New York, 1996.