



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월11일
(11) 등록번호 10-0757718
(24) 등록일자 2007년09월05일

(51) Int. Cl.

G02B 5/30 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
G02F 1/13363 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7005767

(22) 출원일자 2005년04월01일

심사청구일자 2005년04월01일

번역문제출일자 2005년04월01일

(65) 공개번호 10-2005-0071540

공개일자 2005년07월07일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/012383

국제출원일자 2003년09월29일

(87) 국제공개번호 WO 2004/036273

국제공개일자 2004년04월29일

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00299938 2002년10월15일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

일본공개특허공보 평14-258041호(2002.09.11)

일본공개특허공보 평11-305217호(1999.11.05)

전체 청구항 수 : 총 7 항

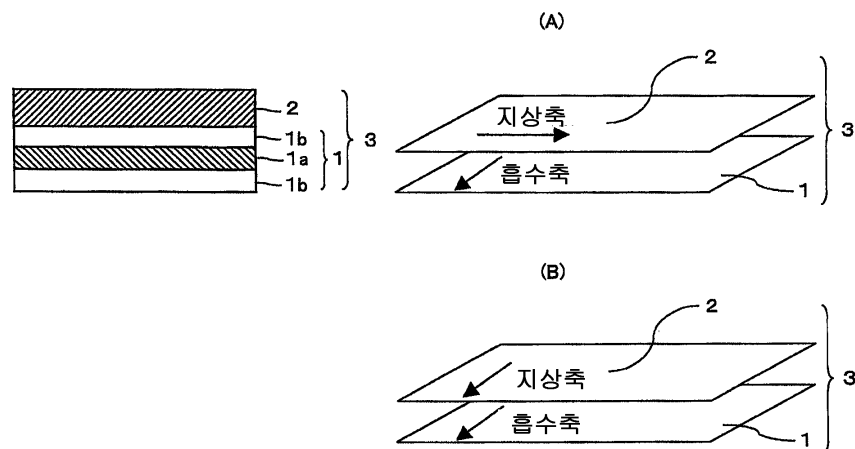
심사관 : 정성용

(54) 광학필름 및 액정표시장치

(57) 요약

본 발명의 액정표시장치용 광학필름은, 편광판의 흡수축과 위상차필름의 지상축이 직교 또는 평행하게 되도록 적층되어 있고, 상기 편광판은, 편광자의 양면에 투명보호필름을 적층하여 이루어지고, 해당 투명보호필름의 면내 위상차 $Re_1 = (nx_1 - ny_1) \times d_1$ 이 10 nm 이하이고, 또한 두께방향 위상차 $Rth = \{(nx_1 + ny_1)/2 - nz_1\} \times d_1$ 이 30 ~ 100 nm 이고, 상기 위상차필름의 $Nz = (nx_2 - nz_2)/(nx_2 - ny_2)$ 로 표시되는 Nz 값이 0.1 ~ 0.8 을 만족하고, 또한 면내 위상차 $Re_2 = (nx_2 - ny_2) \times d_2$ 가 60 ~ 300 nm 인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 광학필름은, IPS 모드에서 동작하는 액정표시장치에 적용한 경우, 광범위에 걸쳐 높은 콘트라스트비를 갖는 보기 쉬운 표시를 실현할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

편광판의 흡수축과 위상차필름의 지상축이 직교 또는 평행하게 되도록 적층한 광학필름에 있어서,

상기 편광판이, 편광자의 양면에 투명보호필름을 적층하여 이루어지고, 해당 투명보호필름 면내의 면내 굴절률이 최대가 되는 방향을 X 축, X 축에 수직인 방향을 Y 축, 필름의 두께방향을 Z 축으로 하고, 각각의 축방향의 550 nm 에서의 굴절률을 n_{x1} , n_{y1} , n_{z1} , 필름의 두께 d_1 (nm) 로 한 경우,

면내 위상차 $Re_1 = (n_{x1} - n_{y1}) \times d_1$ 이 10 nm 이하이고,

또한 두께방향 위상차 $Rth = \{(n_{x1} + n_{y1}) / 2 - n_{z1}\} \times d_1$ 이 30 ~ 100 nm 이고,

상기 위상차필름이, 해당 필름 면내의 면내 굴절률이 최대가 되는 방향을 X 축, X 축에 수직인 방향을 Y 축, 필름의 두께방향을 Z 축으로 하고, 각각의 축방향의 550 nm 에서의 굴절률을 n_{x2} , n_{y2} , n_{z2} , 필름의 두께 d_2 (nm) 로 한 경우,

$Nz = (n_{x2} - n_{z2}) / (n_{x2} - n_{y2})$ 로 표시되는 Nz 값이 0.25 ~ 0.8 을 만족하고,

또한 면내 위상차 $Re_2 = (n_{x2} - n_{y2}) \times d_2$ 가 60 ~ 300 nm (단, 190 nm 이상을 제외한다) 인 것을 특징으로 하는 IPS 모드 액정표시장치용 광학필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 위상차 필름의 면내 위상차 Re_2 가 100~160 nm 인 것을 특징으로 하는 IPS 모드 액정표시장치용 광학 필름.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

550 nm 에서의 위상차값이 전압 무인가 시에 230~360 nm 인 IPS 모드의 액정셀을 사용한 IPS 모드 액정표시장치에 적용하는 것임을 특징으로 하는 IPS 모드 액정표시장치용 광학 필름.

청구항 4

액정층을 협지하는 한 쌍의 기관으로 이루어지는 IPS 모드로써 구동되는 액정셀과, 해당 액정셀의 양측에 직교 상태로 배치되는 한 쌍의 편광판을 갖는 투과형 액정표시장치에 있어서,

일방의 편광판으로서, 제 1 항에 기재된 광학필름을, 해당 광학필름의 위상차필름측이 액정셀측이 되도록 배치한 것을 특징으로 하는 투과형 액정표시장치.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

시인측의 셀기판에는 제 1 항에 기재된 광학필름이 배치되어 있고,

무인가상태에서 액정셀 내의 액정물질의 이상광 굴절률방향과 입사측의 편광판의 흡수축이 평행상태에 있는 것을 특징으로 하는 투과형 액정표시장치.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

입사측의 셀기판에는 제 1 항에 기재된 광학필름이 배치되어 있고,

무인가상태에서 액정셀 내의 액정물질의 이상광 굴절률방향과 상기 광학필름의 편광판의 흡수축이 직교상태에

있는 것을 특징으로 하는 투과형 액정표시장치.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 광학필름은, 편광판의 흡수축과 위상차필름의 지상축이 직교하도록 적층한 것임을 특징으로 하는 투과형 액정표시장치.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은, 편광판과 위상차필름을 적층한 광학필름에 관한 것이다. 본 발명의 광학필름은, 이른바 IPS 모드에서 동작하는 액정표시장치에 적합한, 특히 투과형 액정표시장치에 적합하다.

배경기술

- <2> 종래부터, 액정표시장치로는, 정의 유전율 이방성을 갖는 액정을, 서로 대향하는 기관 사이에 뒤틀림 수평배향한 이른바 TN 모드의 액정표시장치가 주로 사용되고 있다. 그러나, TN 모드에서는 그 구동특성 상, 흑색표시를 하고자 해도 기관 근방의 액정분자에 의해 복굴절이 생기는 결과, 광누설이 생겨 완전한 흑색표시를 하는 것이 곤란하였다. 이것에 대하여, IPS 모드의 액정표시장치는, 비구동상태에서 액정분자가 기관면에 대하여 대략 평행한 호모지니어스배향을 갖기 때문에, 광은 액정층을, 그 편광면을 거의 변화시키지 않고 통과하고, 그 결과 기관의 상하에 편광판을 배치함으로써 비구동상태에서 거의 완전한 흑색표시가 가능하다.
- <3> 그러나, IPS 모드에서는 패널 법선방향에 있어서는 거의 완전한 흑색표시를 할 수 있지만, 법선방향에서 어긋난 방향에서 패널을 관찰하는 경우, 액정셀의 상하에 배치하는 편광판의 광축방향에서 어긋난 방향에서는 편광판의 특성 상 피할 수 없는 광누설이 발생하는 결과, 시야각이 좁아진다는 문제가 있었다. 즉, 일반적으로 사용되고 있는 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 필름을 보호필름으로서 사용한 편광판에서는, TAC 필름이 갖는 복굴절성에 의해 시야각이 좁아진다는 문제가 있었다.
- <4> 이 문제를 해결하기 위해서, 경사방향에서 관찰한 경우에 생기는 편광판의 기하학적인 축 엇갈림을, 위상차필름에 의해 보상한 편광판이 사용되고 있다(예를 들어, 일본 공개특허공보 평4-305602호, 일본 공개특허공보 평4-371903호 참조).
- <5> 상기 특허공보에 기재된 편광판에서는, 편광자의 보호필름으로서 위상차필름이 사용되고 있다. 그러나, 상기 특허공보에 기재된 위상차필름으로는 IPS 모드의 액정표시장치가 충분한 광시야각을 실현하기 어렵다.

발명의 상세한 설명

- <6> (발명의 개시)
- <7> 본 발명은, 편광판과 위상차필름을 적층한 광학필름으로서, IPS 모드에서 동작하는 액정표시장치에 적용한 경우에, 광범위에 걸쳐 높은 콘트라스트비를 갖는 보기 쉬운 표시가 실현가능한 광학필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <8> 또한 본 발명은, 상기 광학필름을 사용한 광범위에 걸쳐 높은 콘트라스트비를 갖는 보기 쉬운 표시가 실현가능한, IPS 모드에서 동작하는 액정표시장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

- <9> 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 이하에 나타내는 광학필름을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- <10> 즉 본 발명은, 편광판의 흡수축과 위상차필름의 지상축이 직교 또는 평행하게 되도록 적층한 광학필름에 있어서,
- <11> 상기 편광판이, 편광자의 양면에 투명보호필름을 적층하여 이루어지고, 해당 투명보호필름 면내의 면내 굴절률이 최대가 되는 방향을 X 축, X 축에 수직인 방향을 Y 축, 필름의 두께방향을 Z 축으로 하고, 각각의 축방향의 550 nm 에서의 굴절률을 n_{x1} , n_{y1} , n_{z1} , 필름의 두께 d_1 (nm) 로 한 경우,
- <12> 면내 위상차 $Re_1 = (n_{x1} - n_{y1}) \times d_1$ 이 10 nm 이하이고,
- <13> 또한 두께방향 위상차 $R_{th} = \{(n_{x1} + n_{y1}) / 2 - n_{z1}\} \times d_1$ 이 30 ~ 100 nm 이고,
- <14> 상기 위상차필름이, 해당 필름 면내의 면내 굴절률이 최대가 되는 방향을 X 축, X 축에 수직인 방향을 Y 축, 필름의 두께방향을 Z 축으로 하고, 각각의 축방향의 550 nm 에서의 굴절률을 n_{x2} , n_{y2} , n_{z2} , 필름의 두께 d_2 (nm) 로 한 경우,
- <15> $N_z = (n_{x2} - n_{z2}) / (n_{x2} - n_{y2})$ 로 표시되는 N_z 값이 0.25 ~ 0.8 을 만족하고,
- <16> 또한 면내 위상차 $Re_2 = (n_{x2} - n_{y2}) \times d_2$ 가 60 ~ 300 nm (단, 190 nm 이상을 제외한다) 인 것을 특징으로 하는 IPS 모드액정표시장치용 광학필름에 관한 것이다.
- <17> 상기 본 발명의 광학필름은, 상기 소정 위상차값의 보호필름을 갖는 편광판을 직교니콜상태로 배치한 경우에, 광축에서 어긋난 방향에서의 광누설을, 상기 특정한 위상차필름에 의해 해소할 수 있어, 예를 들어, IPS 모드의 액정표시장치에 바람직하게 사용된다. 특히 액정층의 경사방향에서의 콘트라스트의 저하를 보상하는 기능을 갖는다. 상기 광학필름은, 편광판의 흡수축과 위상차필름의 지상축이 직교가 되도록 적층되어 있다.
- <18> 상기 편광판의 투명보호필름은, 면내 위상차 Re_1 이 10 nm 이하, 보다 바람직하게는 6 nm 이하이고, 또한 두께방향 위상차 R_{th} 는 30 ~ 100 nm, 바람직하게는 30 ~ 60 nm 이다. 본 발명은, 편광자의 투명보호필름으로서, 이러한 위상차를 갖는 것에 대하여, 위상차필름에 의해 보상효과가 높은 광학필름을 얻는 것이다. 투명보호필름의 두께 d_1 은 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로는 500 μm 이하이고, 1 ~ 300 μm 가 바람직하다. 특히 5 ~ 200 μm 로 하는 것이 바람직하다.
- <19> 위상차필름은 상기 N_z 값이 0.25 ~ 0.8 이고, 또한 면내 위상차 Re_2 가 60 ~ 300 nm (단, 190 nm 이상을 제외한다) 이다. N_z 값은 보상기능을 높이는 점에서 0.25 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, N_z 값은 0.6 이하, 0.55 이하인 것이 더욱 바람직하다. 면내 위상차 Re_2 는 보상기능을 높이는 점에서 123 nm 이상, 128 nm 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 본 발명의 광학필름은, 예를 들어, IPS 모드 액정표시장치에 사용되지만, 해당 광학필름을 IPS 모드 액정표시장치에서의 액정셀의 편측에만 사용하는 경우에는, 위상차필름의 면내 위상차 Re_2 는 100 ~ 160 nm 인 것이 바람직하다. 이 경우, 면내 위상차 Re_2 는 150 nm 이하, 145 nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 후술하지만, 광학필름을 IPS 모드 액정표시장치에서의 액정셀의 양측에 사용하는 경우에는, 입사측에 배치되는 광학필름에 사용하는 위상차필름은, 시인측에 배치된 광학필름에 사용하는 위상차필름보다도 면내 위상차 Re_2 가 작은 것을 사용하는 것이 바람직하다. 위상차필름의 두께 d_2 는 특별히 제한되지 않지만, 통상 40 ~ 100 μm 정도, 바람직하게는 50 ~ 70 μm 이다.
- <20> 상기 광학필름은, 550 nm 에서의 위상차값이 전압 무인가 시에 230 ~ 360 nm 인 IPS 모드의 액정셀을 사용한 IPS 모드 액정표시장치에 적용하는 것이 바람직하다.
- <21> 본 발명의 광학필름은 IPS 모드 액정표시장치에 대한 적용이 적합하다. IPS 모드의 액정셀을 구성하는 재료는 특별히 한정되는 것이 아니라, 통상, 사용되는 것을 적절히 사용할 수 있지만, 액정셀의 550 nm 에서의 위상차값이 전압 무인가 시에 230 ~ 360 nm 인 것에 대한 적용이, 위상차필름에 의한 보상기능을 바람직하게 부여할 수 있는 점에서 바람직하다. 상기 액정셀의 550 nm 에서의 위상차값은 전압 무인가 시에, 보다 바람직하게는 230 ~ 360 nm, 더욱 바람직하게는 250 ~ 280 nm 이다.
- <22> 또한 본 발명은, 액정층을 협지하는 한 쌍의 기관으로 이루어지는 IPS 모드으로써 구동되는 액정셀과, 해당 액정

셀의 양측에 직교상태로 배치되는 한 쌍의 편광판을 갖는 투과형 액정표시장치에 있어서,

- <23> 일방의 편광판으로서, 상기 광학필름의 위상차필름층이 액정셀층이 되도록 배치한 것을 특징으로 하는 투과형 액정표시장치에 관한 것이다.
 - <24> 상기 투과형 액정표시장치에 있어서, 시인측의 셀기판에만 상기 광학필름을 배치하는 경우에는, 무인가상태에서 액정셀 내의 액정물질의 이상광 굴절률방향과 입사측의 편광판의 흡수축을 평행상태로 하는 것이 바람직하다.
 - <25> 상기 투과형 액정표시장치에 있어서, 입사측의 셀기판에만 상기 광학필름을 배치하는 경우에는, 무인가상태에서 액정셀 내의 액정물질의 이상광 굴절률방향과 상기 광학필름의 편광판의 흡수축이 직교상태에 있는 것이 바람직하다.
 - <26> 상기한 바와 같이, 시인측 또는 입사측의 셀기판에 상기 광학필름을 배치하는 경우에는, 편광을 제어하기 위한 위상차필름의 파장분산의 영향을 저감하는 점에서, 상기 광학필름은, 편광판의 흡수축과 위상차필름의 지상축이 직교하도록 적층한 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- 본 발명의 IPS 모드의 액정표시장치에서는, 편광판과 위상차필름을 적층한 본 발명의 광학필름을 IPS 모드의 액정셀의 일방의 표면에 배치함으로써, IPS 모드의 액정표시장치에서 종래 발생했던 흑색표시 시의 광누설을 저감할 수 있다. 이러한 IPS 모드의 액정표시장치는, 전방위에 걸쳐 높은 콘트라스트비를 가져서 광시야각으로 보기 쉬운 표시가 실현가능하다.
- <27> 삭제
 - <28> 삭제
 - <29> 삭제
 - <30> 삭제

실시예

- <35> (발명을 실시하기 위한 최선의 형태)
- <36> 이하 본 발명의 광학필름 및 화상표시장치를 도면을 참조하면서 설명한다. 도 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 광학필름 (3) 은, 편광판 (1) 에, 위상차필름 (2) 이 적층되어 있다. 편광판 (1) 으로는, 편광자 (1a) 의 양면에 투명보호필름 (1b) 이 적층된 것이 사용된다. 편면에, 위상차필름 (2) 이 적층되어 있는 경우의 예이다. 편광판 (1) 의 흡수축과 위상차필름 (2) 의 지상축은 직교 또는 평행하게 되도록 적층되어 있다. 도 1(A) 가 직교, 도 1(B) 가 평행하게 되도록 적층한 경우이다.
- <37> 편광자는, 특별히 제한되지 않고, 각종의 것을 사용할 수 있다. 편광자로는, 예를 들어, 폴리비닐알코올계 필름, 부분 포르말화 폴리비닐알코올계 필름, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체계 부분 비누화 필름 등의 친수성 고분자 필름에, 요오드나 2 색성 염료 등의 2 색성 물질을 흡착시켜 1 축 연신한 것, 폴리비닐알코올의 탈수처리물이나 폴리염화비닐의 탈염산처리물 등 폴리엔계 배향필름 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 폴리비닐알코올계 필름과 요오드 등의 2 색성 물질로 이루어지는 편광자가 바람직하다. 이들 편광자의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로, 5 ~ 80 μm 정도이다.
- <38> 폴리비닐알코올계 필름을 요오드로 염색하여 1 축 연신한 편광자는, 예를 들어, 폴리비닐알코올을 요오드의 수용액에 침지함으로써 염색하고, 원래 길이의 3 ~ 7 배로 연신함으로써 제작할 수 있다. 필요에 따라 붕산이나 황산아연, 염화아연 등을 함유하고 있어도 되는 옥화 칼륨 등의 수용액에 침지할 수도 있다. 또한 필요에 따라 염색 전에 폴리비닐알코올계 필름을 물에 침지하여 수세해도 된다. 폴리비닐알코올계 필름을 수세함으로써 폴리비닐알코올계 필름 표면의 오염이나 블로킹 방지제를 세정할 수 있는 것 외에, 폴리비닐알코올계 필름을 팽윤시킴으로써 염색의 얼룩 등의 불균일을 방지하는 효과도 있다. 연신은 요오드로 염색한 후에 행해도 되고, 염색하면서 연신해도 되고, 또한 연신하고 나서 요오드로 염색해도 된다. 붕산이나 옥화 칼륨

등의 수용액 중이나 수욕 중에서도 연신할 수 있다.

- <39> 상기 편광자에 형성되는 투명보호필름으로는, 상기 면내 위상차 Re_1 이 10 nm 이하이고, 또한 두께방향 위상차 R_{th} 가 30 ~ 100 nm 인 것을 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 이러한 투명보호필름을 형성하는 재료로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 폴리머, 디아세틸셀룰로오스나 트리아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 폴리머, 폴리메틸메타크릴레이트 등의 아크릴계 폴리머, 폴리스티렌이나 아크릴로니트릴·스티렌 공중합체(AS 수지) 등의 스티렌계 폴리머, 폴리카보네이트계 폴리머 등을 들 수 있다. 또한, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 시클로계 내지는 노르보르넨 구조를 갖는 폴리올레핀, 에틸렌·프로필렌 공중합체와 같은 폴리올레핀계 폴리머, 염화비닐계 폴리머, 나일론이나 방향족 폴리아미드 등의 아미드계 폴리머, 이미드계 폴리머, 술폰계 폴리머, 폴리에테르술폰계 폴리머, 폴리에테르에테르케톤계 폴리머, 폴리페닐렌술폰계 폴리머, 비닐알코올계 폴리머, 염화비닐리덴계 폴리머, 비닐부티랄계 폴리머, 아릴레이트계 폴리머, 폴리옥시메틸렌계 폴리머, 에폭시계 폴리머, 또는 상기 폴리머의 블랜드물 등도 상기 투명보호필름을 형성하는 폴리머의 예로서 들 수 있다. 투명보호필름은, 아크릴계, 우레탄계, 아크릴우레탄계, 에폭시계, 실리콘계 등의 열경화형, 자외선경화형 수지의 경화층으로 형성할 수도 있다. 상기 투명보호필름의 재료로는, 일반적으로 편광자의 투명보호필름으로서 사용되고 있는 트리아세틸셀룰로오스가 적합하다. 이들 투명보호필름은, 상기 면내 위상차 R_e , 두께방향 위상차 R_{th} 가 되도록 적절히 연신처리할 수 있다.
- <40> 상기 투명보호필름의 편광자를 접촉시키지 않은 면에는, 하드코트층이나 반사 방지처리, 스티킹 방지나, 확산 내지 안티글레이어를 목적으로 한 처리를 실시한 것이더라도 된다.
- <41> 하드코트처리는 편광판 표면의 스크래치 방지 등을 목적으로 실시되는 것이며, 예를 들어 아크릴계, 실리콘계 등의 적당한 자외선경화형 수지에 의한 경도나 미끄러짐 특성 등이 우수한 경화피막을 투명보호필름의 표면에 부가하는 방식 등으로써 형성할 수 있다. 반사 방지처리는 편광판 표면에서의 외광의 반사 방지를 목적으로 실시되는 것이며, 종래에 준한 반사 방지막 등의 형성에 의해 달성할 수 있다. 또한, 스티킹 방지처리는 인접층과의 밀착방지를 목적으로 실시된다.
- <42> 또한 안티글레이어처리는 편광판의 표면에서 외광이 반사하여 편광판 투과광의 시인을 저해하는 것의 방지 등을 목적으로 실시되는 것이며, 예를 들어 샌드블라스트 방식이나 엠보스가공 방식에 의한 조면화 방식이나 투명미립자의 배합 방식 등의 적당한 방식으로써 투명보호필름의 표면에 미세 요철구조를 부여함으로써 형성할 수 있다. 상기 표면 미세 요철구조의 형성에 함유시키는 미립자로는, 예를 들어 평균입경이 0.5 ~ 50 μm 의 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 산화주석, 산화인듐, 산화카드뮴, 산화안티몬 등으로 이루어지는 도전성을 가질 수도 있는 무기계 미립자, 가교 또는 미가교의 폴리머 등으로 이루어지는 유기계 미립자 등의 투명미립자가 사용된다. 표면 미세 요철구조를 형성하는 경우, 미립자의 사용량은, 표면 미세 요철구조를 형성하는 투명수지 100 중량부에 대하여 일반적으로 2 ~ 50 중량부 정도이고, 5 ~ 25 중량부가 바람직하다. 안티글레이어층은 편광판 투과광을 확산하여 시각 등을 확대하기 위한 확산층(시각 확대기능 등)을 겸하는 것이더라도 된다.
- <43> 또, 상기 반사 방지층, 스티킹 방지층, 확산층이나 안티글레이어층 등은, 투명보호필름 그 자체에 형성할 수 있는 것 외에, 별도 광학층으로서 투명보호필름과는 별개의 것으로서 형성할 수도 있다.
- <44> 상기 편광자와 투명보호필름과의 접촉처리에는, 이소시아네이트계 접착제, 폴리비닐알코올계 접착제, 젤라틴계 접착제, 비닐계 라텍스계, 수계 폴리에스테르 등이 사용된다.
- <45> 위상차필름으로는, 상기 N_z 값이 0.25 ~ 0.8 이고, 면내 위상차값 Re_2 가 60 ~ 300 nm (단, 190 nm 이상을 제외한다) 인 것을 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 고분자 폴리머필름의 복굴절성 필름, 액정폴리머의 배향필름 등을 들 수 있다.
- <46> 고분자 폴리머로는, 예를 들어, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리노르보르넨 등의 지환식 폴리올레핀, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리메틸비닐에테르, 폴리히드록시에틸아크릴레이트, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 폴리아릴레이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리알릴술폰, 폴리비닐알코올, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리염화비닐, 셀룰로오스계 중합체, 또는 이들의 2 원계, 3 원계 각종 공중합체, 그래프트 공중합체, 블랜드물 등을 들 수 있다. 위상차필름은, 고분자 폴리머필름을 면방향으로 2 축으로 연신하는 방법, 면방향으로 1 축 또는 2 축으로 연신하고, 두께방향으로도 연신하는 방법 등에 의해 두께방향의 굴절률을 제어함으로써 얻어진다. 또한 고분자 폴리머필름에 열수축필름을 접착

하여 가열에 의한 그 수축력의 작용 하에 폴리머필름을 연신처리 또는/및 수축처리하여 경사배향시키는 방법 등에 의해 얻어진다.

- <47> 액정성 폴리머로는, 예를 들어, 액정배향성을 부여하는 공액성 직선형 원자단 (메소겐) 이 폴리머의 주쇄나 측쇄에 도입된 주쇄형이나 측쇄형의 각종의 것 등을 들 수 있다. 주쇄형 액정성 폴리머의 구체예로는, 굴곡성을 부여하는 스페이서부에서 메소겐기를 결합한 구조의, 예를 들어 네마틱 배향성 폴리에스테르계 액정성 폴리머, 디스코틱 폴리머나 콜레스테릭 폴리머 등을 들 수 있다. 측쇄형 액정성 폴리머의 구체예로는, 폴리실록산, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 또는 폴리말로네이트를 주쇄 골격으로 하고, 측쇄로서 공액성 원자단으로 이루어지는 스페이서부를 사이에 두고 네마틱 배향 부여성 파라치환 고리형 화합물 단위로 이루어지는 메소겐부를 갖는 것 등을 들 수 있다. 이들 액정성 폴리머의 배향필름은, 예를 들어, 유리판 상에 형성한 폴리이미드나 폴리비닐알코올 등의 박막의 표면을 러빙처리한 것, 산화규소를 사방증착한 것 등의 배향처리면 상에 액정성 폴리머의 용액을 전개하여 열처리함으로써, 액정폴리머를 배향시킨 것, 특히 경사배향시킨 것이 바람직하다.
- <48> 상기 위상차필름과 편광판의 적층법은 특별히 제한되지 않고, 점착제층 등에 의해 행할 수 있다. 점착층을 형성하는 점착제는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 아크릴계 중합체, 실리콘계 폴리머, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리에테르, 불소계나 고무계 등의 폴리머를 베이스 폴리머로 하는 것을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 특히, 아크릴계 점착제와 같이 광학적 투명성이 우수하고, 적당한 습윤성과 응집성과 점착성의 점착특성을 나타내어 내후성이나 내열성 등이 우수한 것을 바람직하게 사용할 수 있다.
- <49> 광학필름이나 점착제층 등의 각 층에는, 예를 들어 살리실산에스테르계 화합물이나 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물이나 시아노아크릴레이트계 화합물, 니켈착염계 화합물 등의 자외선 흡수제로 처리하는 방식 등의 방식에 의해 자외선 흡수능을 갖게 한 것 등이라도 된다.
- <50> 본 발명의 광학필름은 IPS 모드의 액정표시장치에 바람직하게 사용된다. IPS 모드의 액정표시장치는, 액정층을 협지하는 한 쌍의 기관과, 상기 한 쌍의 기관의 일방에 형성된 전극군과, 상기 기관 사이에 협지된 유전 이방성을 갖는 액정조성물질층과, 상기 한 쌍의 기관의 대향에 형성되어 상기 액정조성물질의 분자배열을 소정의 방향으로 배열시키기 위한 배향제어층 및 상기 전극군에 구동전압을 인가하기 위한 구동수단을 구비한 액정셀을 갖는다. 상기 전극군은 상기 배향제어층 및 상기 액정조성물질층의 계면에 대하여, 주로 평행한 전계를 인가하는 것 같이 배치된 배열구조를 갖고 있다. 해당 액정셀은, 전술한 바와 같이, 550 nm 에서의 위상차값이 전압 무인가 시에 230 ~ 360 nm 인 것이 바람직하다.
- <51> 본 발명의 광학필름 (3) 은 액정셀의 시인측, 입사측의 적어도 일방에 배치된다. 도 2 는 광학필름 (3) 을 시인측에, 도 3 은 광학필름 (3) 을 입사측에 배치한 경우이다. 또한 도 2, 도 3 에 나타내는 바와 같이 광학필름 (3) 은, 위상차필름 (2) 측을 액정셀 (4) 측으로 하는 것이 바람직하다.
- <52> 도 2, 도 3 에서는, 광학필름 (3) 으로서, 편광판 (1) 의 흡수축과 위상차필름 (2) 의 지상축이 직교하도록 적층한 것이 사용되고 있다. 광학필름 (3) 이 배치된 액정셀 (4) 의 반대측에는 편광판 (1) 이 배치된다. 액정셀 (4) 의 기관의 양측에 배치한 편광판 (1) 의 흡수축과 광학필름 (3; 편광판 (1)) 의 흡수축은 직교상태로 배치되어 있다. 편광판 (1) 은 광학필름 (3) 에 사용한 것과 같은 편광자 (1a) 의 양면에 투명보호필름 (2b) 을 적층한 것이 사용된다.
- <53> 도 2 와 같이, 광학필름 (3) 을 IPS 모드의 액정셀 (4) 의 시인측에 배치하는 경우에는, 시인측에 대하여 반대측 (광입사측) 의 액정셀 (4) 의 기관에는, 편광판 (1) 을 전압 무인가상태에서 액정셀 (4) 내의 액정물질의 이상광 굴절률방향과 편광판 (1) 의 흡수축이 평행상태가 되도록 배치하는 것이 바람직하다.
- <54> 또한 도 3 과 같이, 광학필름 (3) 을 IPS 모드의 액정셀 (4) 의 광입사측에 배치하는 경우에는, 시인측의 액정셀 (4) 의 기관에는 편광판 (1) 을 배치하고, 전압 무인가상태에서 액정셀 (4) 내의 액정물질의 이상광 굴절률방향과 광학필름 (3) 의 편광판 (1) 의 흡수축이 직교상태가 되도록 배치하는 것이 바람직하다.
- <55> 삭제
- <56> 상기 광학필름, 편광판은, 실용에 있어서 다른 광학층을 적층하여 사용할 수 있다. 그 광학층에 관해서는 특별히 한정은 없지만, 예를 들어 위상차판 (1/2 이나 1/4 등의 과장판을 포함한다) 등의 액정표시장치 등의 형성에 사용될 수 있는 광학층을 1 층 또는 2 층 이상 사용할 수 있다. 특히, 편광판에 추가로 휘도향상필름

이 적층되어 이루어지는 편광판이 바람직하다.

- <57> 편광판에 추가로 위상차판이 적층되어 이루어지는 타원편광판 또는 원편광판에 대해 설명한다. 직선편광을 타원편광 또는 원편광으로 바꾸거나, 타원편광 또는 원편광을 직선편광으로 바꾸거나, 혹은 직선편광의 편광방향을 바꾸는 경우에, 위상차판 등이 사용된다. 특히, 직선편광을 원편광으로 바꾸거나, 원편광을 직선편광으로 바꾸는 위상차판으로는, 이른바 1/4 파장판 ($\lambda/4$ 판이라고 하기도 한다) 이 사용된다. 1/2 파장판 ($\lambda/2$ 판이라고 하기도 한다) 은, 통상, 직선편광의 편광방향을 바꾸는 경우에 사용된다.
- <58> 타원편광판은 액정표시장치의 액정층의 복굴절에 의해 생긴 착색 (청색 또는 황색 등) 을 보상 (방지) 하여, 상기 착색이 없는 흑백표시하는 경우 등에 유효하게 사용된다. 추가로, 3 차원의 굴절률을 제어한 것은, 액정표시장치의 화면을 경사방향에서 보았을 때에 생기는 착색도 보상 (방지) 할 수 있어 바람직하다. 원편광판은, 예를 들어 화상이 컬러표시가 되는 반사형 액정표시장치의 화상의 색조를 조정하는 경우 등에 유효하게 사용되고, 또한, 반사 방지의 기능도 갖는다.
- <59> 편광판과 휘도향상필름을 접합시킨 편광판은, 통상 액정셀의 안측 사이드에 형성되어 사용된다. 휘도향상필름은, 액정표시장치 등의 백라이트나 안측에서의 반사 등에 의해 자연광이 입사하면 소정 편광축의 직선편광 또는 소정 방향의 원편광을 반사하고, 다른 광은 투과하는 특성을 나타내는 것으로, 휘도향상필름을 편광판과 적층한 편광판은, 백라이트 등의 광원으로부터의 광을 입사시켜 소정 편광상태의 투과광을 얻음과 함께, 상기 소정 편광상태 이외의 광은 투과하지 않고 반사된다. 이 휘도향상필름 면에서 반사한 광을 추가로 그 뒤측에 형성된 반사층 등을 사이에 두고 반전시켜 휘도향상필름에 재입사시키고, 그 일부 또는 전부를 소정 편광상태의 광으로서 투과시켜 휘도향상필름을 투과하는 광의 증량을 도모함과 함께, 편광자에 흡수시키기 어려운 편광을 공급하여 액정표시 화상표시 등에 이용할 수 있는 광량의 증대를 도모하는 것에 의해 휘도를 향상시킬 수 있는 것이다. 즉, 휘도향상필름을 사용하지 않고, 백라이트 등으로 액정셀의 안측에서 편광자를 통해서 광을 입사한 경우에는, 편광자의 편광축과 일치하지 않는 편광방향을 갖는 광은, 거의 편광자에 흡수되어 편광자를 투과하여 오지 않는다. 즉, 사용한 편광자의 특성에 따라서도 다르지만, 약 50 % 의 광이 편광자에 흡수되고, 그 만큼, 액정화상표시 등에 이용할 수 있는 광량이 감소하여 화상이 어둡게 된다. 휘도향상필름은, 편광자에 흡수되는 것 같은 편광방향을 갖는 광을 편광자에 입사시키지 않고 휘도향상필름으로 일단 반사시키고, 추가로 그 뒤측에 형성된 반사층 등을 사이에 두고 반전시켜 휘도향상필름에 재입사시키는 것을 반복하고, 이 양자 사이에서 반사, 반전하고 있는 광의 편광방향이 편광자를 통과할 수 있을 것 같은 편광방향이 된 편광만을, 휘도향상필름은 투과시키고 편광자에 공급하기 때문에, 백라이트 등의 광을 효율적으로 액정표시장치의 화상의 표시에 사용할 수 있어 화면을 밝게 할 수 있다.
- <60> 휘도향상필름과 상기 반사층 등의 사이에 확산판을 형성할 수도 있다. 휘도향상필름에 의해서 반사한 편광상태의 광은 상기 반사층 등으로 향하지만, 설치된 확산판은 통과하는 광을 균일하게 확산함과 동시에 편광상태를 해소하여 비편광상태가 된다. 즉, 확산판은 편광을 원래의 자연광상태로 되돌린다. 이 비편광상태, 즉 자연광상태의 광이 반사층 등으로 향하고, 반사층 등을 사이에 두고 반사하고, 다시 확산판을 통과하여 휘도향상필름에 재입사하는 것을 되풀이한다. 이와 같이 휘도향상필름과 상기 반사층 등의 사이에, 편광을 원래의 자연광상태로 되돌리는 확산판을 형성함으로써 표시화면의 밝기를 유지하면서, 동시에 표시화면의 밝기의 불균일을 적게 하여 균일하고 밝은 화면을 제공할 수 있다. 이러한 확산판을 형성함으로써, 첫회의 입사광은 반사의 반복 횟수가 알맞게 증가하고, 확산판의 확산기능과 맞물려 균일한 밝은 표시화면을 제공할 수 있는 것으로 생각된다.
- <61> 상기 휘도향상필름으로는, 예를 들어 유전체의 다층박막이나 굴절률 이방성이 상이한 박막필름의 다층 적층체와 같은, 소정 편광축의 직선편광을 투과하여 다른 광은 반사하는 특성을 나타내는 것 (3M 사 제조, D-BEF 등), 콜레스테릭 액정폴리머의 배향필름이나 그 배향액정층을 필름기재 상에 지지한 것 (닛토덴코사 제조, PCF350 이나 Merck 사 제조, Transmax 등) 과 같은, 좌회전 또는 우회전 중 어느 일방의 원편광을 반사하고 다른 광은 투과하는 특성을 나타내는 것 등의 적당한 것을 사용할 수 있다.
- <62> 따라서, 상기한 소정 편광축의 직선편광을 투과시키는 타입의 휘도향상필름에서는, 그 투과광을 그대로 편광판에 편광축을 가지런히 하여 입사시키는 것에 의해, 편광판에 의한 흡수 로스를 억제하면서 효율적으로 투과시킬 수 있다. 한편, 콜레스테릭 액정층과 같이 원편광을 투과하는 타입의 휘도향상필름에서는, 그대로 편광자에 입사시킬 수도 있지만, 흡수 로스를 억제하는 점에서 그 원편광을 위상차판을 사이에 두고 직선편광화하여 편광판에 입사시키는 것이 바람직하다. 또, 그 위상차판으로서 1/4 파장판을 사용함으로써 원편광을 직선편광으로 변환할 수 있다.

- <63> 가시광역 등이 넓은 파장범위에서 1/4 파장판으로서 기능하는 위상차판은, 예를 들어 파장 550 nm 의 담색광에 대하여 1/4 파장판으로서 기능하는 위상차층과 다른 위상차특성을 나타내는 위상차층, 예를 들어 1/2 파장판으로서 기능하는 위상차층을 중첩하는 방식 등에 의해 얻을 수 있다. 따라서, 편광판과 휘도향상필름 사이에 배치하는 위상차판은, 1 층 또는 2 층 이상의 위상차층으로 이루어지는 것이라도 된다.
- <64> 또, 콜레스테릭 액정층에 관해서도, 반사파장이 상이한 것의 조합으로 하여 2 층 또는 3 층 이상 중첩한 배치구조로 하는 것에 의해, 가시광영역 등이 넓은 파장범위로 원편광을 반사하는 것을 얻을 수 있고, 그것에 기초하여 넓은 파장범위의 투과원편광을 얻을 수 있다.
- <65> 또한 편광판은, 상기 편광분리형 편광판과 같이, 편광판과 2 층 또는 3 층 이상의 광학층을 적층한 것으로 이루어져 있어도 된다. 따라서, 상기 반사형 편광판이나 반투과형 편광판과 위상차판을 조합시킨 반사형 타원편광판이나 반투과형 타원편광판 등이라도 된다.
- <66> 상기 광학층을 적층한 광학필름, 편광판은, 액정표시장치 등의 제조과정에서 순서대로 별개로 적층하는 방식으로 형성할 수 있지만, 미리 적층하여 광학필름으로 한 것은, 품질의 안정성이나 조립작업 등이 우수하고 액정표시장치 등의 제조공정을 향상시킬 수 있는 이점이 있다. 적층에는 점착층 등의 적당한 접착수단을 이용할 수 있다. 상기 편광판과 다른 광학층의 점착에 있어서, 그들 광학층은 목적으로 하는 위상차특성 등에 따라 적당한 배치각도로 할 수 있다.
- <67> 액정표시장치의 형성은, 종래에 준하여 행할 수 있다. 액정표시장치는, 일반적으로 필요에 따라 조명시스템 등의 구성부품을 적절히 조립하여 구동회로를 조합하는 것 등에 의해 형성되지만, 본 발명에 있어서 상기 광학필름을 사용하는 점을 제외하고 특별히 한정되지 않아 종래에 준할 수 있다. 액정셀에 관해서는, 상기 예시의 IPS 모드외의 것 외에, 예를 들어 VA 형, π 형 등의 임의의 타입의 것을 사용할 수 있다.
- <68> 액정표시장치는, 조명시스템 또는 반사판을 사용한 것 등의 적당한 액정표시장치를 형성할 수 있다. 나아가서는 액정표시장치의 형성에 있어서는, 예를 들어 확산판, 안티글레어층, 반사 방지막, 보호판, 프리즘어레이, 렌즈어레이시트, 광확산판, 백라이트 등의 적당한 부품을 적당한 위치에 1 층 또는 2 층 이상 배치할 수 있다.
- <69> (실시예)
- <70> 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- <71> 투명보호필름의 550 nm 에서의 굴절률 n_x , n_y , n_z 를 자동 복굴절 측정장치 (오시계측기기주식회사 제, 자동복굴절계 KOBRA21ADH) 에 의해 계속하여, 면내 위상차 Re_1 , 두께방향 위상차 R_{th} 를 산출하였다. 또한, 위상차필름에 관해서 동일하게 계속하여, N_z , 면내 위상차 Re_2 를 산출하였다. 또한 액정셀의 550 nm 에서의 전압 무인가 시의 위상차값은 시너먼트법에 의해 측정하였다.
- <72> 실시예 1
- <73> (편광판의 제작)
- <74> 폴리비닐알코올계 필름에 요오드를 흡착시켜 연신한 필름 (편광자:20 μm) 의 양면에, 트리아세틸셀룰로오스 (TAC) 필름 (투명보호필름:80 μm) 을, 접착제를 사용하여 적층하였다. TAC 필름은, 면내 위상차 Re_1 :4 nm, 두께방향 위상차 R_{th} :50 nm 이었다.
- <75> (광학필름)
- <76> 폴리카보네이트필름을 연신함으로써, 두께 45 μm , 면내 위상차 Re_2 가 140 nm, $N_z=0.5$ 인 위상차필름을 얻었다. 이 위상차필름과 상기 편광판을, 위상차필름의 지상축과 편광판의 흡수축이 직교상태가 되도록 점착제를 사용하여 적층하여 광학필름을 제작하였다.
- <77> (액정표시장치)
- <78> 550 nm 에서의 위상차값이 280 nm 인 IPS 모드의 액정셀을 사용하여, 도 3 에 나타내는 바와 같이, 광학필름의 위상차필름층을, IPS 모드의 액정셀의 광입사측의 면이 되도록 점착제로 적층하였다. 한편, 액정셀의 반대측의 면에는 편광판을 점착제로 적층하여 액정표시장치를 제작하였다. 입사측의 편광판 (광학필름) 의 흡수축과 액정셀 내의 액정이 갖는 이상광 굴절률방향을 직교가 되도록 적층하였다. 위상차필름 (광학필름) 의 지상축은 시인측 편광판의 흡수축과 평행하게 되었다. 입사측 편광판 (광학필름) 의 흡수축과 시인측 편광

판의 흡수축은 직교상태로 하였다.

- <79> (평가)
- <80> 이 액정표시장치를 백라이트 위에 설치하고, 직교하는 편광판의 광축에 대한 방위방향 45 도에 있어서 법선방향에서의 경사 70 도 방향의 콘트라스트비를 측정한 결과, 콘트라스트비=50 이었다. 콘트라스트비의 측정은, EZ Contrast (ELDIM 사 제조) 를 사용하여 행하였다.
- <81> 실시예 2
- <82> (광학필름)
- <83> 폴리카보네이트필름을 연신함으로써, 두께 46 μm , 면내 위상차 Re_2 가 140 nm, $\text{Nz}=0.3$ 인 위상차필름을 얻었다.
이 위상차필름과 실시예 1 에서 사용한 것과 동일한 상기 편광판을, 위상차필름의 지상축과 편광판의 흡수축이 직교상태가 되도록 점착제를 사용하여 적층하여 광학필름을 제작하였다.
- <84> (액정표시장치)
- <85> 550 nm 에서의 위상차값이 280 nm 인 IPS 모드 액정셀을 사용하고, 도 2 에 나타내는 바와 같이, 광학필름의 위상차필름층을, IPS 모드 액정셀의 시인측의 면이 되도록 점착제로 적층하였다. 한편, 액정셀의 반대측의 면에는 편광판을 점착제로 적층하여 액정표시장치를 제작하였다. 입사측 편광판 (광학필름) 의 흡수축과 액정셀 내의 액정이 갖는 이상광 굴절률방향을 평행하게 되도록 적층하였다. 위상차필름 (광학필름) 의 지상축은 입사측 편광판의 흡수축과 평행하게 되었다. 시인측 편광판 (광학필름) 의 흡수축과 입사측 편광판의 흡수축은 직교상태로 하였다.
- <86> (평가)
- <87> 이 액정표시장치를 백라이트 위에 설치하고, 직교하는 편광판의 광축에 대한 방위방향 45 도에 있어서 법선방향에서의 경사 70 도 방향의 콘트라스트비를 측정한 결과, 콘트라스트비=45 이었다.
- <88> 삭제
- <89> 삭제
- <90> 삭제
- <91> 삭제
- <92> 삭제
- <93> 삭제
- <94> 삭제
- <95> 삭제
- <96> 삭제

<97>	삭제
<98>	삭제
<99>	삭제
<100>	삭제
<101>	삭제
<102>	삭제
<103>	삭제
<104>	삭제
<105>	삭제
<106>	삭제
<107>	삭제
<108>	삭제
<109>	삭제
<110>	삭제
<111>	비교예 1
<112>	(액정표시장치)
<113>	실시예 1 에서 제작한 편광판을, 실시예 1 과 같은 IPS 모드 액정셀의 양면에 점착제로 적층하여 액정표시장치를 제작하였다. 또한 액정셀의 양면에 배치한 편광판은 흡수축이 서로 직교하도록 배치하였다.
<114>	(평가)
<115>	이 액정표시장치를 백라이트 위에 설치하고, 직교하는 편광판의 광축에 대한 방위방향 45 도에 있어서 법선방향에서의 경사 70 도 방향의 콘트라스트비를 측정한 결과, 콘트라스트비=10 이었다.
<116>	비교예 2

- <117> (광학필름)
- <118> 폴리카보네이트필름을 연신함으로써, 두께 50 μm , 면내 위상차 Re_2 가 140 nm, $\text{Nz}=1$ 인 위상차필름을 얻었다.
이 위상차필름과 실시예 1 에서 제작한 편광판을, 위상차필름의 지상축과 편광판의 흡수축이 직교상태가 되도록 점착제를 사용하여 적층하여 광학필름을 제작하였다.
- <119> (액정표시장치)
- <120> 실시예 1 에 있어서, 광학필름으로서, 상기에서 제작한 광학필름을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 같이 하여 액정표시장치를 제작하였다.
- <121> (평가)
- <122> 이 액정표시장치를 백라이트 위에 설치하고, 직교하는 편광판의 광축에 대한 방위방향 45 도에 있어서 법선방향에서의 경사 70 도 방향의 콘트라스트비를 측정한 결과, 콘트라스트비=11 이었다.

산업상 이용 가능성

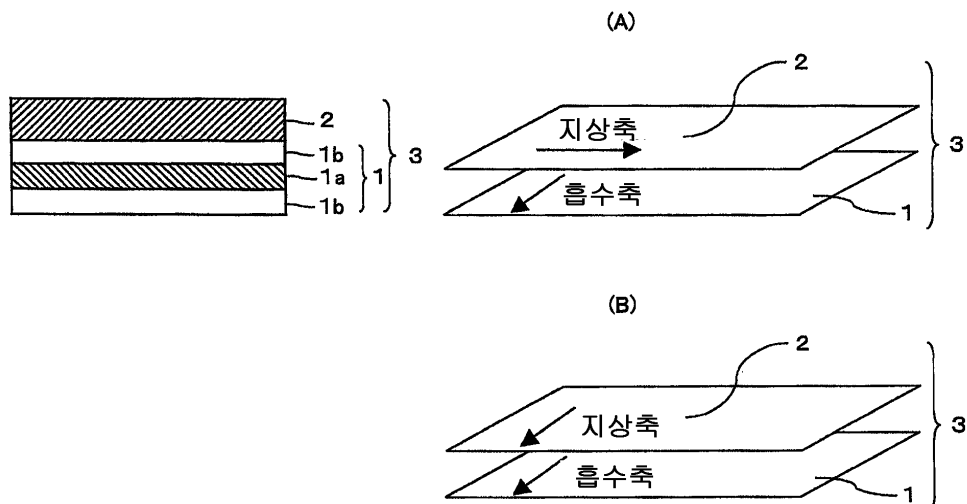
- <123> 본 발명은 광학필름으로서 유용하고, 해당 광학필름은, 이른바 IPS 모드에서 동작하는 액정표시장치에 적합한, 특히 투과형 액정표시장치에 적합하다.

도면의 간단한 설명

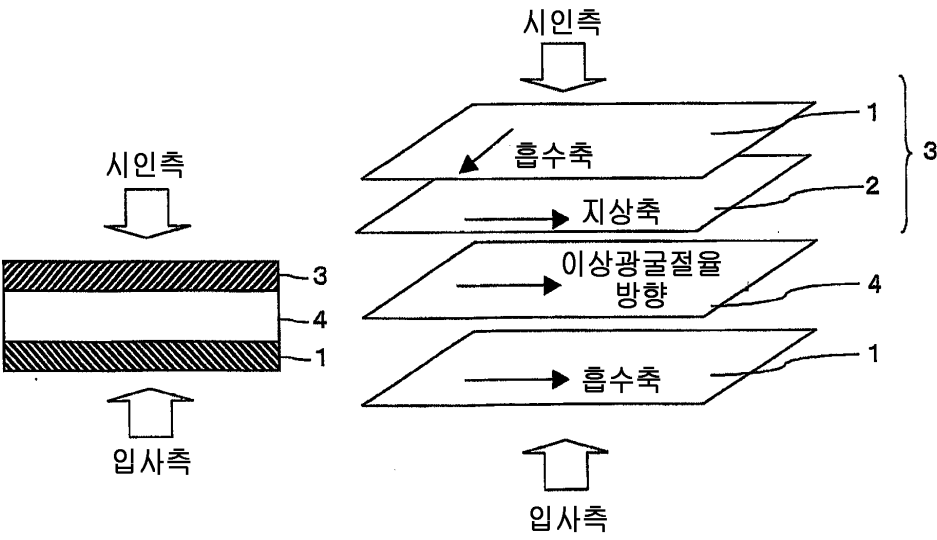
- <31> 도 1 은 본 발명의 광학필름의 단면도의 일례이다.
- <32> 도 2 는 본 발명의 액정표시장치의 개념도이다.
- <33> 도 3 은 본 발명의 액정표시장치의 개념도이다.
- <34> 삭제

도면

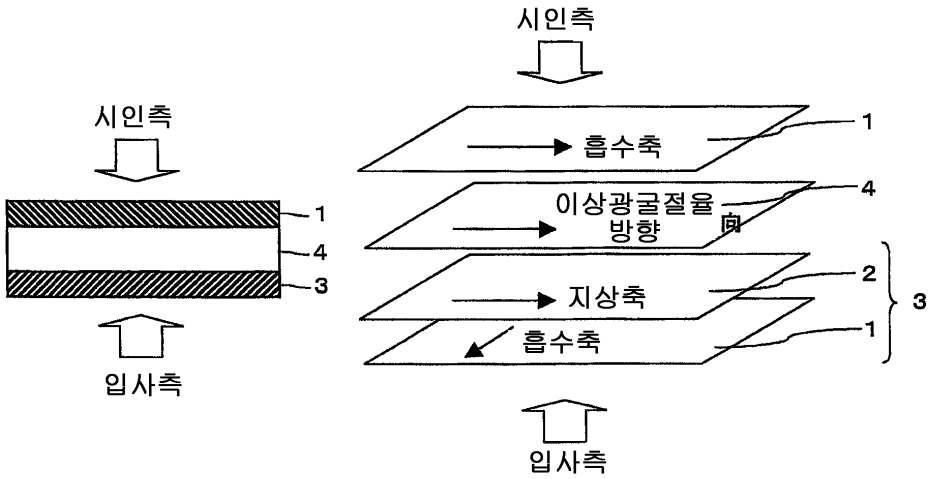
도면1



도면2



도면3



도면4

삭제