

Fließend und lebendig

125 Jahre Flüssigkristalle: die chemischen Grundlagen
der Flachbildschirm-Technologie

Prof. Dr. Peer Kirsch
Liquid Crystals R&D Chemistry, Merck KGaA, Darmstadt





Wo auch immer man hinsieht, sind wir umgeben von hochauflösenden, farbigen Flachbildschirmen als Interface elektronischer Geräte sowie zum Internet. Die überwiegende Mehrheit der Bildschirme in Fernsehgeräten, PC-Monitoren, Notebooks und Tablet-PCs oder Smartphones sind Flüssigkristall-Displays (Liquid Crystal Display, LCD). Die Funktion dieser Displays beruht auf einer dünnen Schicht einer nematischen Flüssigkristallmischung, typischerweise bestehend aus 5–15 Komponenten. Die Gesamtfläche der derzeit jährlich produzierten LCDs liegt bei ca. 140 km², annähernd der Stadtfläche Frankfurts. Der größte Teil dieser Materialien wird bei Merck in Darmstadt produziert.

„Das Glück begünstigt den vorbereiteten Verstand“ (L. Pasteur)

Diese immense Erfolgsgeschichte ist das Ergebnis einer Zufallsentdeckung vor 125 Jahren: 1888 isolierte der Prager Botaniker Friedrich Reinitzer im Rahmen seiner Untersuchungen zur Zusammensetzung von Karottensaft eine Probe Cholesterylbenzoat (1), die beim Schmelzen bei 145,5°C zunächst eine trübe, irisierende Flüssigkeit bildete, die erst beim weiteren Erhitzen auf über 178,5°C schlagartig in eine klare Schmelze überging [1]. Jeder andere hätte ein solches Verhalten auf Verunreinigungen zurückgeführt und die Probe verworfen. Reinitzers Vertrauen in seine präparativen Fähigkeiten war jedoch so groß, dass er seine Beobachtungen nicht nur publizierte, sondern sich zur weiteren Aufklärung an seinen Physiker-Kollegen Otto Lehmann in Aachen wandte. Lehmann war sofort fasziniert von der eigenartigen, lebendig wirkenden Ästhetik, die die Schmelze unter dem Polarisationsmikroskop an den Tag legte [2]. In den folgenden Jahren beschäftigten sich er und viele andere eingehend mit Physik und Chemie der „fließenden und lebendigen Kristalle“, die im Folgenden als neuartiger Aggregatzustand der Materie erkannt wurden [3].

Vor der Laborkuriosität zur Anwendung

Der Schritt von einer reinen Laborkuriosität zur praktischen Anwendung fand erst 70 Jahre später statt, in den 1960er-Jahren des vergangenen Jahrhunderts [4]. Bei der Radio Corporation of America (RCA) in den USA hatte man schon seit Längerem an neuen Technologien gearbeitet, mit denen man

die schwere und voluminöse Brown'sche Röhre, das Herzstück eines jeden Fernsehgeräts, durch eine flache und leichte Anzeige ersetzen wollte. Auf der Internationalen Flüssigkristallkonferenz 1968 in Kent, Ohio, USA stellte George Heilmeier, ein Mitarbeiter der RCA, den ersten Prototyp eines optischen Anzeigeelements, basierend auf nematischen Flüssigkristallen, vor. Dieser erregte großes Aufsehen und war für viele Industrieunternehmen (u. a. auch für Merck) der Startschuss für die eigentliche LCD-Entwicklung, da er zeigte, dass der flache Fernseher, den man an die Wohnzimmerwand hängen kann, prinzipiell möglich ist. Der

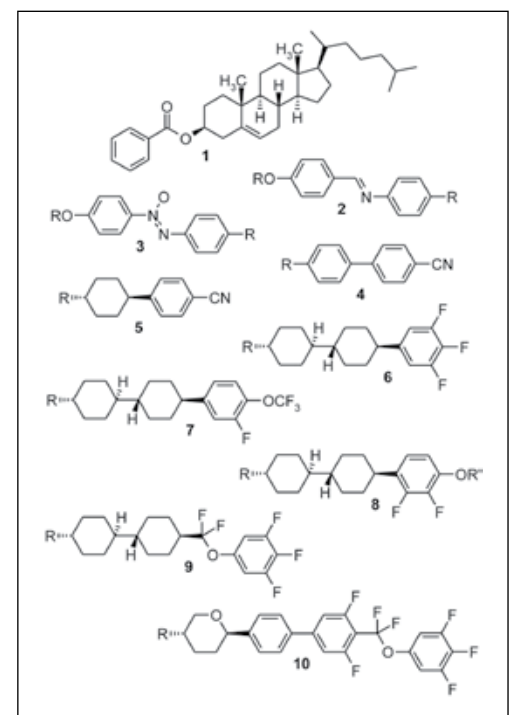


Abb.1 Die Entwicklung flüssigkristalliner Materialien von der Laborkuriosität bis hin zu den Materialien, die in LCD-Fernsehern, Smartphones und Tablet-PCs verwendet werden (die Reste R, R' stehen für Alkylgruppen)

nächste Schlüsselschritt in Richtung auf ein robustes, „fernsehtaugliches“ LCD war die Erfindung des TN-Displays (Twisted Nematic, Prinzip der verdrehten Zelle) durch Martin Schadt, Wolfgang Helfrich, und James Ferguson in 1971. Das TN-Prinzip und davon abgeleitete Technologien sind bis heute eine der zentralen Grundlagen der meisten LCDs.

„Fließende und lebendige Kristalle“

Chemisch handelt es sich bei den in LCDs verwendeten „nematischen“ (griech. νημα, nema für Faden) Flüssigkristallen um lang gestreckte, stäbchenförmige Moleküle (Abb. 1). Ein starrer, aus cyclischen Einheiten aufgebauter „mesogener Grundkörper“ wird von flexiblen Seitengruppen und einer polaren Kopfeinheit flankiert. Bei niedrigen Temperaturen bilden diese Verbindungen gewöhnliche Kristalle, in denen sich die einzelnen Moleküle weitestgehend fixiert an definierten Positionen innerhalb des Kristallgitters befinden (Abb. 2). Die Bausteine des Molekülkristalls zeigen dabei sowohl eine Positions- als auch eine Orientierungsfernordnung. Beim Erhitzen beginnen sich die lang gestreckten Moleküle durch die zugeführte thermische Energie zu bewegen: Zunächst fangen die flexiblen Seitenketten an zu rotieren, später das gesamte Molekül. Am Schmelzpunkt bricht die Positionsfernordnung zusammen, während jedoch die Orientierungsfernordnung erhalten bleibt. Die so erhaltene nematische Mesophase ist fluide wie eine gewöhnliche Flüssigkeit, zeigt aber durch die verbliebene Vorzugsorientierung ihrer molekularen Bausteine eine Anisotropie ihrer physikalischen Eigenschaften, wie man sie sonst nur bei Kristallen kennt – daher die Bezeichnung „flüssige Kristalle“. In der LCD-Technologie macht man sich insbesondere die Anisotropie des Brechungsindex (die Doppelbrechung Δn) sowie der Dielektrizitätskonstante ($\Delta \epsilon$) zu Nutze. Die Doppelbrechung von kleinsten, tröpfchenförmigen Domänen unterschiedlicher Orientierung ist auch für das mit dem Auge erkennbare milchig-trübe Erscheinungsbild nematischer Flüssigkristalle verantwortlich. Beim noch weiteren Erhitzen bricht am so genannten Klärpunkt auch die Orientierungsfernordnung zusammen und man erhält eine vollständig isotrope klare Schmelze.

Die ersten als nematisch identifizierten Verbindungen (Abb. 1) nach Reinitzers Cholesterylbenzoat (1) waren strukturell recht

divers: beispielsweise langkettige Fettsäuren, Schiff'sche Basen (2) und Azoxybenzole (3). Die meisten dieser Verbindungen hatten nur einen relativ schmalen nematischen Temperaturbereich. Auch die chemische Stabilität dieser Flüssigkristalle ließ zu wünschen übrig: Schiff'sche Basen sind hydrolyseempfindlich und Azoxybenzole sind lichtempfindlich. Die ersten Taschenrechner, die in den frühen 1970er-Jahren auf den Markt kamen, hatten noch eine gelbe Lichtschutzfolie auf der LCD-Anzeige, die den Flüssigkristall vor fotochemischer Zersetzung schützte. Die zweite Generation technisch relevanter Flüssigkristalle waren aromatische und später auch cycloaliphatische Nitrile. Die von George Gray entwickelten Cyano-

biphenyle (4) und verwandte Verbindungen (5) zeichneten sich durch ihre hohe chemische Stabilität und durch ihren breiten nematischen Phasenbereich aus. Die Aufgabe der Nitrilgruppe war es, dem Molekül ein permanentes Dipolmoment in Richtung seiner Längsachse zu verleihen.

Das Prinzip der verdrehten Zelle

Der TN-Mode (Abb. 3) beruht auf einer dünnen Flüssigkristallschicht von etwa 5 mm zwischen zwei Glasplatten. Durch spezielle Orientierungsschichten werden die Flüssigkristallmoleküle an den Glasoberflächen so ausgerichtet, dass die Orientierung auf den gegenüberliegenden Seiten um 90 Grad ver-

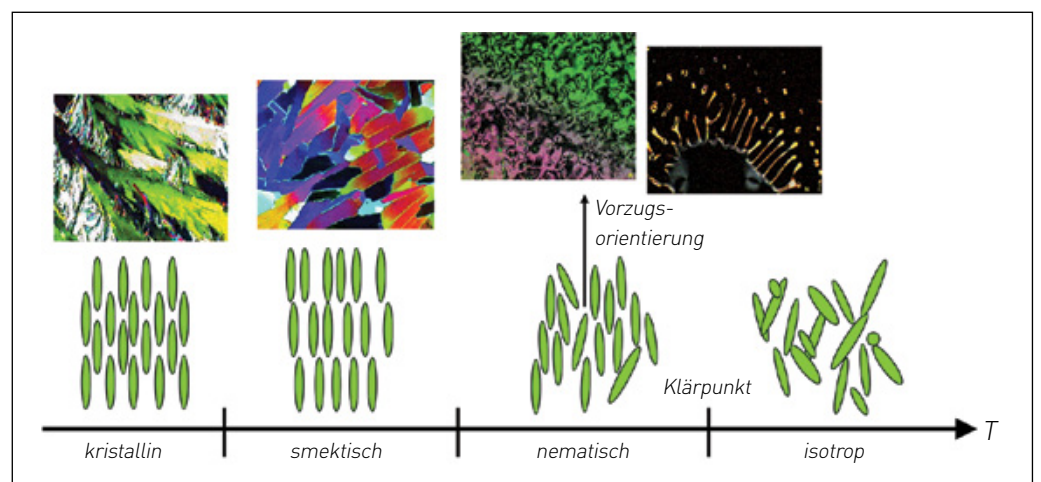


Abb.2 Beim Erhitzen eines thermotropen kalamitischen (stäbchenförmigen) Flüssigkristalls geht die Fernordnung des Kristallverbands schrittweise verloren. Die Bilder über den Mesophasenschemata zeigen die für jede Phase charakteristische Textur, die sich unter dem Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Polarisatoren zeigt. Die Farben entstehen durch die Doppelbrechung der Mesophasen. Am Klärpunkt (Textur ganz rechts) verschwinden diese, und die isotropen Bereiche erscheinen schwarz.

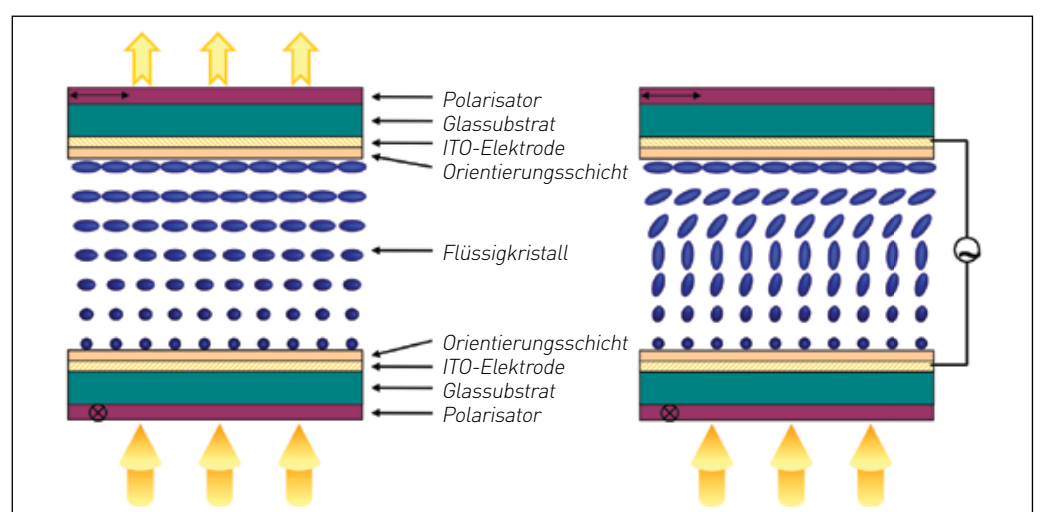


Abb.3 Die Funktionsweise eines TN-Flüssigkristalldisplays (LCD): Der Lichteintritt erfolgt von unten. Links befindet sich das Display im ausgeschalteten Zustand, rechts mit angelegter Spannung. Das Elektrodenmaterial besteht in der Regel aus transparentem Indium-Zinn-Oxid (Indium Tin Oxide, ITO).



DIAGONAL

Ihr Laborfachhandel für Wirtschaftlichkeit und Qualität

drillt ist. Tritt nun von einer Seite her durch einen auf das LCD aufgetragenen Polarisationsfilter linear polarisiertes Licht in die Zelle ein, „folgt“ es dem Verlauf der 90-Grad-Helix und kann einen zweiten, um 90 Grad gedrehten Polarisationsfilter (Analysator) ungehindert passieren. Legt man nun an die Flüssigkristallschicht ein elektrisches Feld an, wird die Helix so deformiert, dass sie mit zunehmender Spannung immer weniger in der Lage ist, die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts zu drehen. Ein größerer Anteil des durchfallenden Lichts wird vom Analysator absorbiert und die optische Transmission des Displays sinkt. Durch eine exakte Kontrolle der angelegten Spannung lassen sich somit Graustufen in der Transmission erzeugen. Werden die einzelnen kleinen Bildelemente (Pixel) mit Farbfiltern in den drei Grundfarben Rot, Grün und Blau kombiniert, erhält man vollfarbige Abbildungen.

Bald stellte sich heraus, dass der TN-Modus den Anforderungen für hochauflösende, vollfarbige und großflächige LCDs nicht gewachsen war. Eine verbesserte Zwischenlösung auf dem Weg zum LCD-Fernseher waren so genannte Supertwisted Nematic (STN)-LCDs, die in den 1990er-Jahren breite Anwendung in Notebook-PCs und Mobiltelefonen fanden. Doch auch hier stiegen bald die Anforderungen an die Bildqualität und erzwangen eine grundlegende Innovation in der Displaytechnologie: Im Aktiv-Matrix-LCD wird die an jedem einzelnen Bildpunkt anliegende Spannung mithilfe eines integrierten Dünnschichttransistors kontrolliert. Diese Technik erlaubt es im Prinzip, hochauflösende LCDs in nahezu unbegrenzter Größe zu konstruieren.

Zuverlässigkeit und Robustheit

Die Einführung der Aktiv-Matrix-Technologie zu Beginn der 1990er-Jahre hatte weit reichende Konsequenzen für die Entwicklung flüssigkristalliner Materialien: Die Nitrile besitzen auch in höchster Reinheit kein ausreichendes Spannungshaltevermögen (Voltage Holding Ratio, VHR). Die Solvatisierung kleinster Mengen an ionischen Verunreinigungen durch die Nitrilgruppe mobilisiert Ionen im angelegten elektrischen Feld, was im Laufe der Bildauffrischzyklen zu einem Spannungsabfall am Pixel führt und wiederum eine Änderung der Lichttransmission zur Folge hat. Das Auge registriert dies als unerwünschten Kontrastverlust oder Flimmern. Man fand sehr rasch heraus, dass Verbindungen, die ihr molekulares Dipolmoment aus der hochpolaren Kohlenstoff-Fluor-Bindung beziehen, den Nitrilen in Hinsicht auf ihre anwendungstechnische Zuverlässigkeit (reliability) deutlich überlegen sind. Die erste Generation der so genannten Super Fluorinated Materials (SFM, z. B. 6, 7) verwendete die Fluorsubstitution vor allem in polaren aromatischen Kopfgruppen [5]. Später folgten dann komplexere fluorhaltige polare Gruppen wie z. B. die OCF₃- oder die OCHF₂-Funktion.

In-Plane-Switching (IPS) für Touchpanels

Zu Beginn der 1990er-Jahre basierten Aktiv-Matrix-LCDs immer noch auf dem TN-Modus. Dieser hat jedoch den Nachteil, dass die Transmission des LCDs relativ stark vom Blickwinkel des Betrachters abhängt. Betrachtet man ein TN-LCD schräg von der Seite, beobachtet man einen Kontrastverlust und störende Farbverschiebungen. Dieses Problem lässt sich durch optische Kompensationsfilme aus flüssigkristallinen Polymeren beheben. Zu einer deutlich

Betreuung vor Ort

Unser Fachberatersteam steht Ihnen in ganz Deutschland persönlich zur Seite.

Qualitätsprodukte

Geprüfte Qualität – das gilt bei uns für all unsere Produkte.

Logistik-Center

Wir halten alles für Sie bereit, was Sie „just in time“ benötigen. So können wir Ihre Lager- und Verwaltungskosten senken. Auch Gefahrgut liefern wir sicher und zuverlässig zum gewünschten Zeitpunkt.

Bestell-Service

Deutschlandweit zum Ortstarif. Zusätzlich per Fax oder über unseren Internet-Shop: www.diagonal.de

Liefer-Service

Wir liefern Ihnen vorrätige Ware innerhalb von 24 Stunden bei Bestellung bis 14.00 Uhr frei Haus – ohne Mindestbestellmenge!

Reparatur-Service

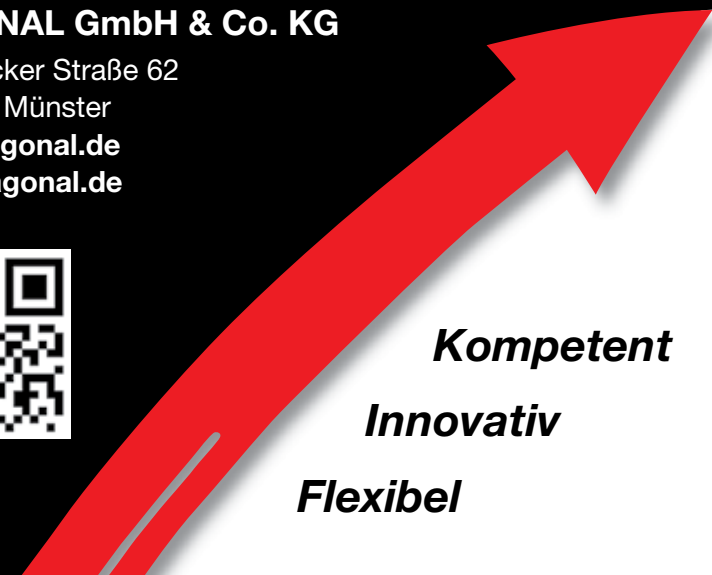
Auch in technischen Fragen steht Ihnen unser Fachpersonal zur Verfügung. Als autorisierte Eppendorf-Vertragswerkstatt prüfen, reparieren und kalibrieren wir Ihre Pipetten.

Unsere Hotline für Sie zum Ortstarif!

Telefon: 0180 / 232 68 68 Fax: +49 (0) 25 34 / 970-223

DIAGONAL GmbH & Co. KG

Havixbecker Straße 62
D-48161 Münster
info@diagonal.de
www.diagonal.de



Kompetent
Innovativ
Flexibel



Peer Kirsch, geb. 1965 in Herford, studierte Chemie an der Universität Heidelberg und promovierte 1992 am Max-Planck-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg. Es folgte ein Postdoc-Aufenthalt bei Tomoya Ogawa am RIKEN-Institut in Wako, Japan. 1995 trat er in die Flüssigkristallforschung von Merck in Darmstadt ein. Von 2005–2010 leitete er bei Merck Japan Ltd. Labors für LCD-Anwendungstechnik und für neue Technologien. Seit seiner Rückkehr nach Darmstadt 2010 beschäftigt er sich mit organischer Elektronik und Photovoltaik sowie mit der Entwicklung neuartiger flüssigkristalliner Materialien für Anwendungen außerhalb des Display-Bereichs. Neben seiner industriellen Tätigkeit habilitierte er sich 2001 an der Universität Bremen und ist seit 2012 außerplanmäßiger Professor an der Universität Freiburg. In seiner Freizeit spielt er Cello in verschiedenen Amateuorchestern und Kammermusikensembles.

Foto: Jürgen Brickmann

besseren Bildqualität mit höherem Kontrast und schnellerer Schaltzeit führten aber vor allem zwei unterschiedliche, neue LCD-Modes: Im In-Plane-Switching (IPS)-Mode wird der Flüssigkristall nicht wie bisher durch ein elektrisches Feld zwischen den beiden Glasplatten, sondern durch auf derselben Seite aufgebraute Interdigital-Elektroden geschaltet. Diese Technik führte zunächst zu dramatischen Qualitätsverbesserungen bei PC-Monitoren. Eine Weiterentwicklung – das so genannte Fringe Field Switching (FFS) – ist mittlerweile Stand der Technik bei nahezu allen Touchpanels, die in Smartphones und Tablet-PCs zum Einsatz kommen.

Tieftemperaturchemie für den LCD-Fernseher

Die zweite TN-Nachfolgetechnologie ist der Vertical Alignment (VA)-Mode: Im Gegensatz zum TN-Mode ist hier der Flüssigkristall senkrecht zum Glassubstrat orientiert. Um im elektrischen Feld schaltbar zu werden, muss sein Dipolmoment senkrecht zur Moleküllängsachse gerichtet sein. Dies führt zu Materialien mit negativer dielektrischer Anisotropie ($\Delta\epsilon$). Die VA-Technologie war es, die dem LCD-Fernsehen endgültig zum Durchbruch verhalf. Auch die Materialien für den VA-Mode (z. B. 8) sind hochgradig fluoriert und beziehen ihr Dipolmoment aus senkrecht zur Moleküllängsachse orientierten Kohlenstoff-Fluor-Bindungen. Die meisten Flüssigkristalle mit negativer dielektrischer Anisotropie basieren auf einer zentralen 2,3-Difluorphenyleneinheit, bei der die beiden C-F-Dipole senkrecht zur

Moleküllängsachse orientiert sind. Die Synthese der Verbindungen (Abb. 4) geht von 1,2-Difluorbenzol (11) aus, das durch eine Sequenz von ortho-Lithierungen schrittweise derivatisiert wird. Diese Chemie, die bei Temperaturen um die -80°C durchgeführt werden muss, um die explosive Zersetzung der primären Lithierungsprodukte zu verhindern, stellte die industrielle Verfahrensentwicklung zu Beginn vor eine neue Herausforderung. Anfangs wurden die Synthesen in Tieftemperaturapparaturen unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff durchgeführt. Mittlerweile kommt auch die Mikroreakorteknik zum Einsatz: Sie gewährleistet eine hocheffiziente Abführung der Reaktionswärme und minimiert das Sicherheitsrisiko dadurch, dass nur kleinste Mengen an reaktiven Intermediaten vorliegen.

Fluorhaltige Brücken

Die Entwicklung der LCD-Technologie ist ganz wesentlich von zwei Zielen geprägt: Zum einen benötigt man für die Darstellung bewegter Bilder schnelle Ansprechzeiten im unteren Millisekundenbereich. Zum anderen ist eine kritische Voraussetzung für die Herstellung von LCDs als kostengünstigen Massenartikeln eine extrem hohe Produktionsausbeute, die immense Anforderungen an die Zuverlässigkeit und Robustheit aller Komponenten stellt. Beides lässt sich wiederum mithilfe der Fluorchemie adressieren. Insbesondere fluorhaltige, aliphatische Brückenelemente innerhalb des mesogenen Grundkörpers verbessern das Spannungshaltevermögen und senken gleichzeitig die Viskosität, was zur Beschleunigung der Ansprechzeiten führt.

Die wichtigste dieser fluorierten Brückenstrukturen ist die CF_2O -Funktion. Zum Zeitpunkt der ersten Evaluierung von Materialien mit diesem neuen Bauelement (z. B. 9, 10) gab es keine skalierbare und sicherheitstechnisch akzeptable Methode zum Aufbau von Difluorethern. Inzwischen sind Flüssigkristalle mit CF_2O -Brücke eine der wichtigsten Mischungskomponenten und vor allem in Touchpanels für Smartphones und Tablet-PCs zu finden. Die technische Synthese (Abb. 5) beruht auf der oxidativen Fluorodesulfurierung einer labilen, in situ erzeugten Dithioorthoester-Zwischenstufe bei -78°C mit einem Fluorwasserstoff-Amin-Komplex und elementarem Brom.

Was bringt die Zukunft?

Die Zukunft der LCD-Technologie liegt in der immer lebensechteren Abbildung der Realität. 3-D-LCD-Fernsehgeräte befinden sich zwar schon auf dem Markt, aber es gibt dabei noch offenkundigen Verbesserungsbedarf. Ein möglicher Weg zu mehr Realismus ist echte Holografie, die aber noch deutlich höhere Anforderungen an die Ansprechzeit des flüssigkristallinen Materials stellt, als dies zurzeit der Fall ist. Ein weiterer Trend sind unzerbrechliche oder flexible Displays. Aber auch über die Bildgebung hinaus finden Flüssigkristalle mehr und mehr Anwendungen. Ein prominentes Beispiel dafür sind „Smart Windows“, realisiert im Hochgeschwindigkeitszug ICE3, bei dem das Cockpit vom Fahrgastraum durch ein von transparent auf milchig schaltbares Fenster abgetrennt ist. Durch Flüssigkristalle

Chemieforschung in Darmstadt

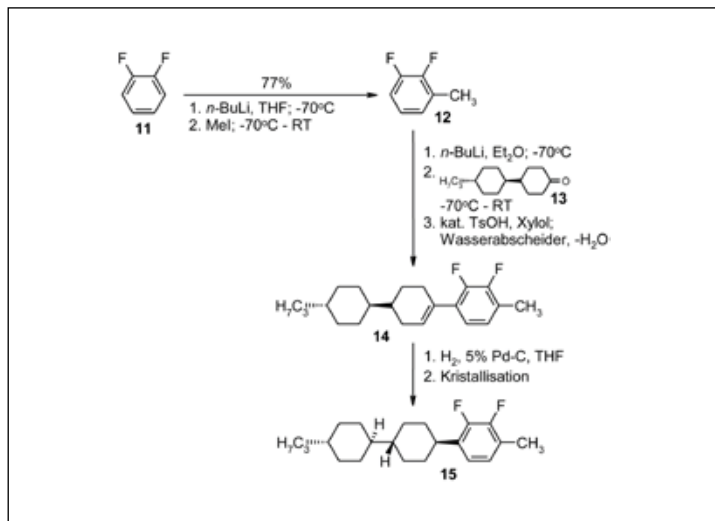


Abb. 4 Die Synthese von Flüssigkristallen für VA-LCDs mithilfe der ortho-Lithierung als Schlüsselschritt

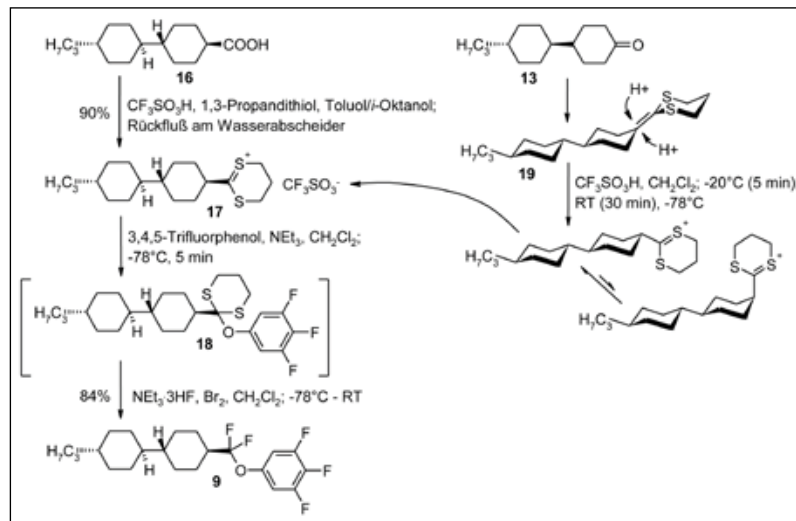


Abb. 5 Die Synthese von Flüssigkristallen mit einer Difluoretherbrücke

automatisch abtönbare Fenster ermöglichen eine Kontrolle des Energieeintrags in großflächige Glasfassaden. Hierdurch wird der Energieverbrauch von Klimaanlage reduziert und Flüssigkristalle leisten somit einen Beitrag zur ökologischen Nachhaltigkeit.

→ peer.kirsch@merckgroup.com

Literatur

- [1] Reinitzer, F. (1888), *Monatsb. Chem.* 9, 421–441
- [2] Lebmann, O. (1889), *Z. Phys. Chem.* 4, 462–472
- [3] Dunmur, D.A. & Sluckin, T. J. (2011), *Soap, Science, and Flat-Screen TVs: A History of Liquid Crystals*, Oxford University Press, Oxford
- [4] Castellano, J. A. (2005), *Liquid Gold: The Story of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry*, World Scientific, Singapore
- [5] Kirsch, P. & Bremer, M. (2000), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 4216–4235

Kirsch, P. (2013), *Modern Fluoroorganic Chemistry: Design, Synthesis, Applications*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim

Foto: © istockphoto.com | mgkaya

UV-transparente Mikrotiterplatten

Einzelmessung- oder Screening:

BRAND bietet die passende Mikrotiterplatte für die Bestimmung von Protein- und Nukleinsäurekonzentrationen.

- 96-well Polystyrol-Platten mit besonders dünnem, UV-transparentem Folienboden* (Transmission 80% bei 240 nm)
- Mikrotiterplatten im ANSI/SLAS-Standard
- DNase-, DNA- und RNase-frei

*Nicht erhältlich in USA und Japan

Weitere Mikrotiterplatten oder kostenlose Muster unter: www.brand.de

BRAND GMBH + CO KG
97861 Wertheim (Germany)
Tel.: +49 9342 808-0
www.brand.de · info@brand.de

DNA und Proteinen auf der Spur!

220 nm

NEU!

