



# 125 Jahre Flüssigkristalle – die wissenschaftliche Revolution im Wohnzimmer\*\*

Thomas Geelhaar,\* Klaus Griesar und Bernd Reckmann

Displays · Flüssigkristalle · Industrielle Chemie · Materialwissenschaften · Wissenschaftsgeschichte

Im Jahr 2013 feiert nicht nur die *Angewandte Chemie* ihren 125. Geburtstag, auch die Flüssigkristalle können auf 125 Jahre zurückblicken. Heute sind Flüssigkristalle in vielen Bereichen unseres Lebens kaum noch wegzudenken – kaum ein anderes High-Tech-Material hat in den letzten Jahren so schnell eine solche Verbreitung gefunden. Millionen von Nutzern eines Tablet-Computers erfreuen sich heute am brillanten Display, ohne dabei dieses mit den Flüssigkristallen zwischen den Glasplättchen und Polarisatoren in Verbindung zu bringen.

Wie kam es aber 1888 zu deren Entdeckung? Zu dieser Zeit fanden Mikroskope in Kreisen der Wissenschaft, insbesondere in der Botanik und Histologie, weite Verbreitung. In der Mineralogie und Kristallographie wurden Polarisationsmikroskope häufig genutzt.<sup>[1]</sup> Doch nicht nur die Wissenschaft hatte damals Gefallen an der Mikroskopie: Das mikroskopische Studium von Radiolarien (Strahlentierchen) und Diatomeen (Kieselalgen) führte Ernst Haeckel zur Herausgabe seines Buches über „Kunstformen der Natur“, welches mit mehr als 100 Bildtafeln verschiedener Organismen zu dieser Zeit insbesondere die Künstler des Jugendstils beeinflusste und etwa den Optiker Johann Diedrich Möller zu seinen Diatomeen-Präparaten inspirierte.<sup>[2]</sup> Anlässlich von Salonabenden betrachtete man zu dem Zwecke der gehobenen Unterhaltung bürgerlicher Kreise durch das Mikroskop derartige Präparate zwischen Glasplättchen und diskutierte hierbei die Frage der Brücke zwischen Belebtem und Unbelebtem.

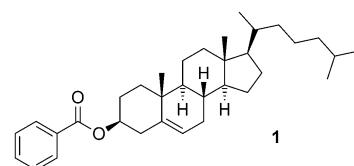
## 1. 1888–1913: Entdeckung

An der Deutschen Technischen Hochschule Prag untersuchte Friedrich Reinitzer (Abbildung 1) 1888 als Professor für Botanik und Technische Mikroskopie Cholesterin-Derivate, insbesondere zunächst Cholesterin,<sup>[3]</sup> das er aus Karot-



**Abbildung 1.** Friedrich Reinitzer (1857–1927). Quelle: Merck (Mit freundlicher Genehmigung von Dr. Sigrid Reinitzer, Graz, Gero Reinitzer, Wien, und Prof. Dr. Heimo Reinitzer, Hamburg).

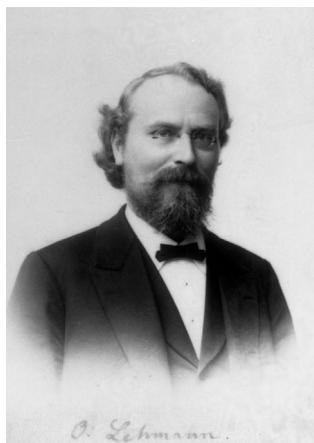
ten extrahiert hatte, und dann auch Cholesterylbenzoat.<sup>[4]</sup> Als Schmelzpunkt bestimmte Reinitzer im Falle des Cholesterylbenzoats **1** 145.5 °C; er fand aber auch bei 178.5 °C einen zweiten Schmelzpunkt und dazwischen eine milchig-trübe, flüssige Phase. Oberhalb von 178.5 °C war die Phase klar.



An beiden Phasenübergängen beobachtete er unter dem Polarisationsmikroskop deutliche violette und blaue Farberscheinungen. Da er auch bei einem weiteren Derivat, dem Cholesterylacetat mit monotoner cholesterischer Phase, ähnliche Beobachtungen machte, kontaktierte er den Physiker Otto Lehmann (Abbildung 2), der zu dieser Zeit als Experte für physikalische Isomerie an Kristallen zunächst in Aachen, dann in Dresden und ab 1889 in Karlsruhe als Lehrbeauftragter tätig war. Lehmann verfügte über ein Polarisationsmikroskop mit Heiztisch und konnte daher die

[\*] Dr. T. Geelhaar, Prof. Dr. K. Griesar, Dr. B. Reckmann  
Technology Office Chemicals, Merck KGaA  
Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt (Deutschland)  
E-Mail: thomas.geelhaar@merckgroup.com  
Homepage: <http://www.merckgroup.com>

[\*\*] Abschnitt 6 ist Bestandteil des Plenarvortrages von Bernd Reckmann: „Gelebte Innovationen für Kundenlösungen in der Chemie“. Wissenschaftsforum 2013, Darmstadt.



**Abbildung 2.** Otto Lehmann (1855–1922). Quelle: Merck (Mit freundlicher Genehmigung des KIT-Archivs, Karlsruhe).

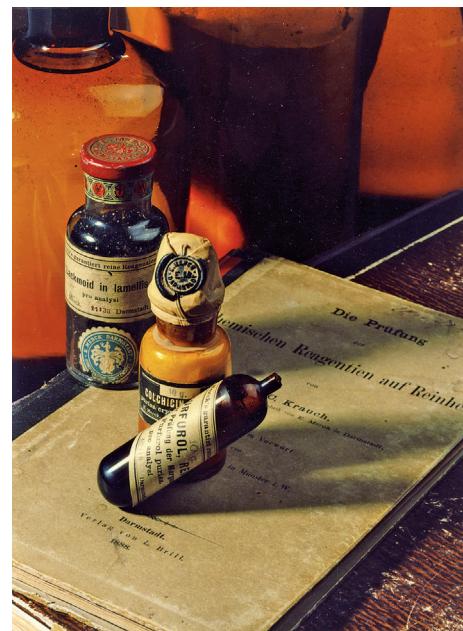
Untersuchungen noch genauer als Reinitzer durchführen. Der lesewerte Briefwechsel zwischen Lehmann und Reinitzer<sup>[5]</sup> führte 1889 zu Lehmanns Veröffentlichung „Über fließende Kristalle“.<sup>[6]</sup> Somit gilt der Biologe Reinitzer als der Entdecker der Flüssigkristalle – der Physiker Lehmann wird als der Begründer der Erforschung der Flüssigkristalle angesehen.

In diesen Jahren wurden Reinitzers und Lehmanns Beobachtungen und Erklärungen angezweifelt, insbesondere die Reinheit der verwendeten flüssigkristallinen Substanzen wurde in Frage gestellt.

Heinrich Emanuel Merck, der Gründer des weltweit ältesten chemisch-pharmazeutischen Unternehmens, der Firma Merck, hatte 1816 als Apotheker die Engel-Apotheke in Darmstadt übernommen und 1827 mit der industriellen Produktion von Alkaloiden begonnen, für deren Reinheit er sich im Jahr 1851 bei seinen Kunden verbürgte. Im Jahr der Entdeckung der Flüssigkristalle durch Reinitzer garantierte das Darmstädter Unternehmen erstmals mit definierten Spezifikationen die Reinheit seiner gelieferten Substanzen. Der Merck-Chemiker Carl Krauch veröffentlichte im gleichen Jahre das erste analytische Standardwerk (Abbildung 3) „Die Prüfung chemischer Reagentien auf Reinheit“.<sup>[7]</sup>

Thomas Geelhaar (geboren 1957) studierte von 1975 bis 1981 Chemie an der Universität Mainz und promovierte dort 1983 bei Prof. Dr. Wolfgang Liptay in Physikalischer Chemie. 1984 kam er zu Merck in Darmstadt in die Flüssigkristall-Forschung und leitete seit 1997 als General Manager den Vertrieb der Sparte Flüssigkristalle. 2000 ging er als Spartenleiter Flüssigkristalle nach Japan. Von 2003 bis 2007 war er als Vice President für die Flüssigkristall-Forschung, die Einheit New Technologies Chemicals sowie seit 2005 als Geschäftsführer für die

Merck OLED Materials GmbH zuständig. 2007 wurde er zum Chief Technology Officer Chemicals und Senior Vice President ernannt. Seit 2007 ist er Mitglied des GDCh-Vorstandes, seit 2010 GDCh-Schatzmeister und seit 2012 Mitglied des Kuratoriums der Angewandten Chemie.



**Abbildung 3.** Erste Auflage des Buches von Carl Krauch *Die Prüfung chemischer Reagentien auf Reinheit* von 1888. Lit. [7] (Quelle: Merck).

Infolge der Arbeiten Reinitzers und Lehmanns erwuchs ein Bedarf an flüssigkristallinen Substanzen mit cholesterischer und nematischer Phase, welcher von Merck durch die Synthese von Substanzen mit entsprechenden Reinheitsgraden gedeckt wurde. Derartige Substanzen wurden bereits 1904 in einem Firmenprospekt für wissenschaftliche Studien angeboten, darunter auch Cholesterylacetat, Cholesterylbenzoat, *p*-Azoxybenzoëureester, *p*-Azoxyphenetol und *p*-Azoxyanisol. Der Briefwechsel zwischen Merck und Lehmann aus dem Jahr 1905 und eine Anzeige von Merck aus dem Jahr 1907 mit Lehmanns Polarisationsmikroskop sind in den Abbildungen 4 und 5 dargestellt. Zur Erinnerung an Krauchs Standardwerk aus dem Jahr 1888 hat Merck 1988 den Heinrich-Emanuel-Merck-Preis für Analytik ins Leben gerufen, der alle zwei Jahre an jüngere Wissenschaftler vergeben wird – auch mit dieser Publikation blicken wir also in diesem Jahr 125 Jahre zurück.

Die deutschen Physikochemiker trafen sich am Christi Himmelfahrts-Wochenende 1905 zur alljährlichen Versammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Karlsruhe, auch um die Ergebnisse der Arbeiten Lehmanns zu diskutieren. Es gab Befürworter und Gegner in der Diskussion um Lehmanns „Flüssigkristalle“, am kritischsten meldete sich Tammann zu Wort: „Weiche Kristalle gibt es zweifellos, meinetwegen mag es auch fließende geben, nur flüssige nicht“.<sup>[8]</sup> Der Diskussionsleiter van't Hoff gab Lehmann keine Möglichkeit, sich dazu zu äußern. Bei der nächsten Sitzung des Ständigen Ausschusses der Bunsengesellschaft wurde beschlossen, eine Kommission zur Klärung der umstrittenen Fragen unter Vorsitz von van't Hoff zu gründen, in die auch Lehmann eingeladen wurde. Sein Rundschreiben aus dem Jahr 1906 an die Kommissionsmitglieder zeigt die damals unbeantworteten Fragen auf:<sup>[5]</sup>

„Zur Vermeidung von Täuschungen durch die eigentümliche Strahlenbrechung (im Polarisationsmikroskop) erscheint

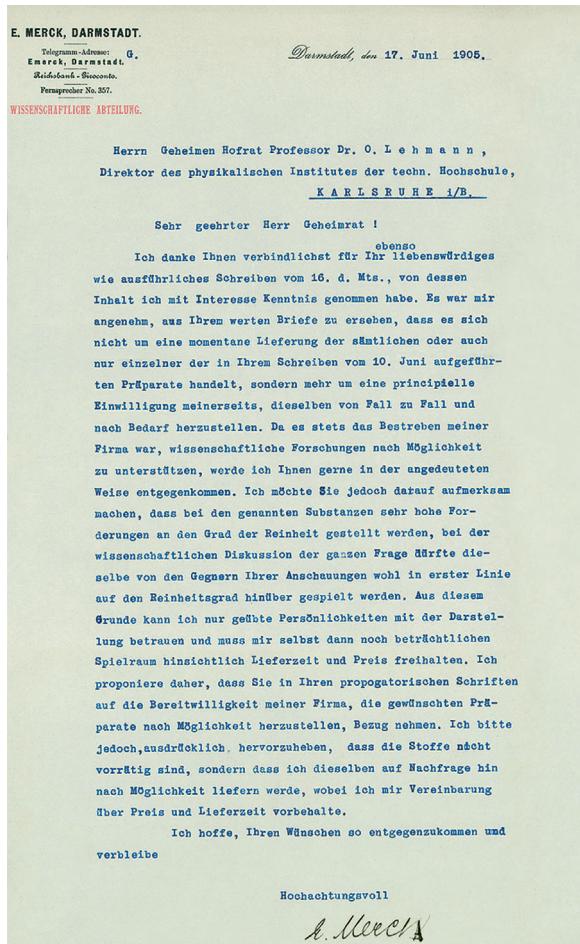


Abbildung 4. Brief Mercks an Otto Lehmann mit der Zusage wissenschaftlicher Unterstützung von 1905 (Quelle: Merck).



Abbildung 5. Polarisationsmikroskop Otto Lehmanns vor Anzeige von Merck für Flüssigkristalle und Präparaten von Merck von 1907 (Quelle: Merck).

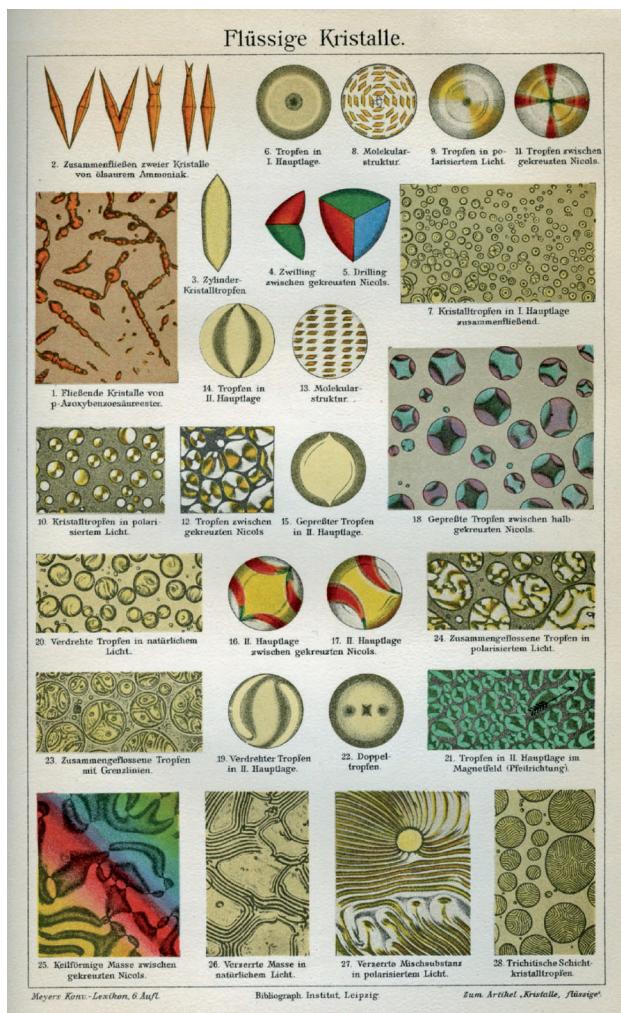
ferner durchaus nötig ein gewisses Maß von Erfahrung auf dem Gebiet der Kristalloptik (und der theoretischen Optik überhaupt). Die Beurteilung des Aggregatzustandes muß sich gründen auf präzise Feststellungen von Begriffen, welche Gegenstand der theoretischen Mechanik und Molekularphysik bilden. Die Entscheidung der Frage, ob auf Grund der vektoriellen Eigenschaften Einreihung in die bestehenden Krystallsysteme möglich ist, gehört in das Gebiet der Krystallographie; das Studium der magnetischen Eigenschaften in das des Elektrikers. Die Grundfrage, ob die Präparate im chemischen Sinne als einheitlich aufzufassen sind, kann mit Sicherheit nur der Chemiker beantworten, das Studium der skalaren Eigenchaften und der thermodynamischen Beziehungen andererseits ist Sache des Physikochemikers. Ob die bei scheinbar lebenden Krystallen beobachteten eigentümlichen Vorgänge nicht nur äußerlich den entsprechenden Vorgängen bei niedrigsten Lebewesen ähnlich sind, sondern auf wirklicher Verwandtschaft der dabei tätigen physikalischen Kräfte beruhen, wird der Physiologe und Biologe zu entscheiden haben. Das Interesse des Physikers wird hauptsächlich dadurch gefesselt, daß eine Ableitung jener Vorgänge aus bisher Bekanntem unmöglich erscheint.“

Leider kam auch die von der Bunsengesellschaft eingesetzte Kommission zu keinem Ergebnis. Auch Lehmanns Vortrag über „Flüssige und scheinbar lebende Kristalle“ auf der Stuttgarter Versammlung der Naturforscher und Ärzte im Jahre 1906, über den in der *Angewandten Chemie*<sup>[9]</sup> ausführlich berichtet wird, stellte den Streit um die Sicht des Biologen Haeckel zu den „Lebenden Kristallen“ (Abbildung 6: Haeckels „Kristallseelen“)<sup>[10]</sup> ausführlich dar – und hatte trotz der interdisziplinären Diskussion zwischen Biologen, Physikern und Chemikern nur zum Ergebnis geführt, dass es unklar sei, wie der Streit enden mag. Lehmann soll nach Veröffentlichung seiner Arbeit „Flüssige Kristalle und ihr (scheinbares) Leben“ gefragt worden sein, „Herr Kollege, fressen sie schon?“<sup>[5]</sup>

Als einer der führenden Synthesechemiker dieser Zeit war Daniel Vorländer in Halle tätig. Dieser beschrieb im Jahre 1906 eine Reihe von „kristallin-flüssigen“ Azoxybenzoaten.<sup>[11]</sup> Durch Substituenten-Variation und Untersuchung homologer Reihen langgestreckter Moleküle stellte er erste Struktur-Eigenschafts-Korrelationen für das Auftreten der doppelbrechenden, „kristallin-flüssigen“ Phase auf, die wir heute als nematisch bezeichnen.

Der französische Mineraloge Charles-Victor Mauguin untersuchte 1911 die Orientierung von flüssigkristallinem *p*-Azoxyanisol im magnetischen Feld und konnte hierbei sehr hohe Doppelbrechungen an einheitlich homogen orientierten Proben in größerer Schichtdicke bestimmen.<sup>[12]</sup> Hiermit begründete er die systematischen Messungen anisotroper physikalischer Eigenschaften an Flüssigkristallen.

So waren die ersten 25 Jahre der Geschichte der Flüssigkristalle von interdisziplinärer Forschung einerseits und von Auseinandersetzungen zwischen den einzelnen Arbeitsgruppen zur Erklärung der Phänomene andererseits gekennzeichnet. Der Streit über die Entdeckung der Flüssigkristalle erinnert an ähnliche Konfrontationen, die Max Planck zur gleichen Zeit mit seiner Quantentheorie erlebt und erfahren hatte. Planck schrieb dazu:<sup>[13]</sup>



**Abbildung 6.** Bildtafel „Flüssige Kristalle“ erschienen in Meyers Großes Konversations-Lexikon, 6. Auflage, Bibliographisches Institut, Leipzig, 1905, Band 11, Seite 708 zum Artikel „Kristalle, flüssige“ von Otto Lehmann und Ernst Haeckels Erklärung in *Kristallseelen* von 1917. Lit. [10] (Quelle: <http://caliban.mpiz-koeln.mpg.de/haeckel/kristallseelen/index.html> in <http://www.BioLib.de>).

„Eine neue große wissenschaftliche Idee pflegt sich nicht in der Weise durchzusetzen, daß ihre Gegner allmählich überzeugt und bekehrt werden – daß aus einem Saulus ein Paulus wird, ist eine große Seltenheit – sondern vielmehr in der Weise, daß die Gegner allmählich aussterben und daß die heranwachsende Generation von vornherein mit der Idee vertraut gemacht wird.“

## 2. 1914–1938: Paradigmenwechsel

Während Haeckel und Lehmann von 1917 bis 1919 noch über die Frage diskutierten, ob es sich bei Flüssigkristallen um „Lebende Kristalle“ handelt – Haeckel war ja weiterhin davon überzeugt, endlich mit den „Kristallseelen“ die lang gesuchte Brücke zwischen toter und lebender Materie gefunden zu haben –, begann sich nun die Wissenschaft in Europa dem ungeklärten Phänomen zu widmen (Abbildung 7).

Einen sehr wichtigen Beitrag zum Verständnis der Flüssigkristalle lieferte der französische Mineraloge und Kristal-

Ernst Haeckel schreibt 1917 in *Kristallseelen* z. B. zur Erklärung von Fig. 2 (links oben):

Kopulation von zwei lebenden Spindelkristallen von ölsaurem Ammoniak. Wenn zwei solche spindelförmige Flüssige Kristalle zufällig in Berührung kommen, legen sie sich der Länge nach aneinander und fließen vollständig zusammen; rechts die neu entstandene „Doppelpyramide“.

und zur Arbeit von Otto Lehmann:

Die Geschichte seiner epochemachenden Entdeckung, die Otto Lehmann in seinem Buch Die scheinbar lebenden Kristalle selbst erzählt, ist sehr lehrreich für die Hindernisse, welche die Anerkennung und Verbreitung tiefgreifender Neuerungen von Seiten der dogmatischen Tradition in den Weg gelegt werden. Viele dreißig Jahre haben die „flüssigen scheinbar lebenden Kristalle“ gebraucht, ehe sie allgemein die gebührende Beachtung der zunächst interessierten „Fachmänner“, der Physiker, Chemiker, und Mineralogen, und Eingang in die Lehrbücher fanden, selbst heute noch werden sie von einigen Physikern ignoriert.

und zu den Lebenserscheinungen der flüssigen Kristalle :

*Wachstum* : Die wichtigste Lebenstätigkeit ... ist ihr Wachstum.

*Ernährung* : Um zu wachsen, muß dem Flüssigkristall flüssiges Nahrungsmittel zugeführt werden. Er kann aber auch direkt „fressen“, die stärkere stabile Form „frisbt“ die labile und wächst auf deren Kosten ...

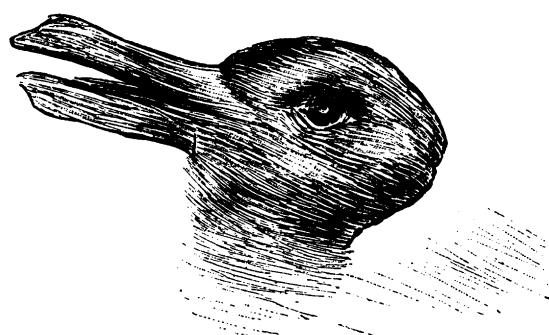
*Kopulation* : Bei vielen Flüssigkristallen fließen zwei Individuen zusammen, sobald sie miteinander in Berührung kommen; das Doppelindividuum nimmt sofort wieder die Form der beiden Paarlinge an ...

*Regeneration* : Viele Kristalle, sowohl feste als flüssige, besitzen die Fähigkeit, Verletzungen auszuheilen und verlorengegangene Teile wieder zu ersetzen ...

*Bewegung* : Zu den auffälligsten Lebenserscheinungen der Flüssigkristalle gehören die lebhaften Bewegungen, welche dieselben bei einer bestimmten Temperatur in der Nährflüssigkeit ausführen. Sie sind mit bedeutenden Formveränderungen und mit Kopulationsvorgängen verknüpft. ... Die zusammengeflossenen Doppelstropfen können sich zu einem bakterienähnlichen Stäbchen umbilden, und dieses sich zu einem langen „schlangenförmigen Körper“ ausdehnen. ... Das lebhafte Gewimmel dieser Nematodenähnlichen Flüssigkristalle gleicht demjenigen von Infusorien, die sich massenhaft in einem Wassertropfen umher tummeln. ...

*Führung* : Die unbefangene Vergleichung der verschiedenen Zustände der Flüssigkristalle und der Veränderungen, welche sie durch ihre Lebenstätigkeit eingehen – besonders aber ihre kritische Vergleichung mit den niederen Organismen führt uns zu der Überzeugung, daß die „lebende Substanz“ der ersten ebenso mit unbewußter Empfindung begabt ist, wie das Plasma der letzteren. Insbesondere fällt hier die Übereinstimmung mit den Radiolarien auf.

## Welche Thiere gleichen einander am meisten?



## Kaninchen und Ente.

**Abbildung 7.** Ente oder Kaninchen? Thomas Kuhn (Lit. [59]) verdeutlichte mit dieser optischen Illusion, dass bei wissenschaftlichen Revolutionen sich die Wahrnehmung der Wissenschaftler plötzlich ändert (Quelle: <http://digi.ub.uni-heidelberg.de/diglit/fb97/0147>, von 1892, Wikimedia Commons, Public Domain).

lograph Georges Friedel,<sup>[14]</sup> der als Professor für Geologie an der Universität in Straßburg wirkte und im Jahre 1922 einen 200 Seiten umfassenden Übersichtsartikel über die „mesomorphen Zustände der Materie“ veröffentlichte, der in Auszügen im Buch *Crystals that flow* von T. Sluckin, D. Dunmur und H. Stegemeyer in englischer Sprache abgedruckt wurde.<sup>[15]</sup> Darin kritisiert Friedel insbesondere die deutschen Physiker, die es über 30 Jahre hinweg nicht verstanden hätten, den flüssigkristallinen Zustand zu erklären. In seiner Arbeit beschrieb er 42 flüssigkristalline Verbindungen, charakterisierte sowohl smektische und nematische als auch cholesterische Phasen durch deren Texturen in homogenen und homöotropen Orientierungen. Er untersuchte auch Mischungen von Flüssigkristallen und deren Phasendiagramme und erklärte die Übergänge zwischen den Mesophasen bei Erwärmung flüssigkristalliner Substanzen und Mischungen.

Das Verhalten von Flüssigkristallen, speziell deren Ausrichtung in Feldern hat der russische Physiker Vsevolod Konstantinovich Freedericksz 1927 beschrieben.<sup>[15]</sup> Seine Theorie erklärt sowohl die parallele Ausrichtung von Flüssigkristallen an Oberflächen in magnetischen und elektrischen Feldern aufgrund ihrer anisotropen diamagnetischen und dielektrischen Eigenschaften als auch deren Reorientierung bei steigender Feldstärke oberhalb einer Schwelle; der Übergang wird nach ihm als Freedericksz-Effekt bzw. Freedericksz-Schwelle benannt und kommt in heutigen Flüssigkristalldisplays (LCDs) zur Anwendung.

Die Theorie der elastischen Eigenschaften von Flüssigkristallen hat der schwedische Physiker Carl Wilhelm Oseen 1933 entwickelt und hierbei mit der Formulierung der elastischen freien Energie unter Verwendung der elastischen Konstanten einen weiteren wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Flüssigkristalle geliefert.<sup>[16]</sup>

Leider konnten an der ersten größeren internationalen Diskussionstagung mit dem Titel „Liquid Crystals and Anisotropic Melts“ der Faraday Society 1933 in London weder Oseen noch Freedericksz teilnehmen, Friedel starb noch im gleichen Jahr. Auch 50 Jahre nach ihrer Entdeckung konnten zwar eine Reihe von Eigenschaften der Flüssigkristalle beschrieben und auch zum Teil theoretisch erklärt werden, trotzdem fehlte noch immer eine vollständige Theorie. Eine Anwendung war zu dieser Zeit nicht absehbar, so urteilte etwa Daniel Vorländer im Jahre 1924: „Man hat mir wohl die Frage gestellt, ob sich die kristallin-flüssigen Substanzen technisch verwerten lassen? Ich sehe keine Möglichkeit dazu.“<sup>[17]</sup>

### 3. 1939–1963: Wiederbelebung der Forschung

Die Herstellung von einheitlich gut orientierten Proben flüssigkristalliner Substanzen auf Objektträgern zur mikroskopischen Untersuchung war zu dieser Zeit nur schwer reproduzierbar. Erst der französische Mineraloge Pierre Chatelain untersuchte 1944 systematisch den Einfluss von Oberflächensubstratbehandlungsmethoden wie Reiben oder Reinigung auf die Orientierung der Flüssigkristalle.<sup>[18]</sup> Die Reinigung der Glassubstrate war ebenso entscheidend wie das zum Reiben verwendete Material (Papier, Wolle, Samt) und

die beim Reiben ausgeübte Kraft oder auch die Zahl der Reibevorgänge. Bis in die heutige Zeit spielt das Reiben der polyimidbeschichteten Glassubstrate mit Samtwalzen bei der Herstellung von Flüssigkristalldisplays eine besondere Rolle.

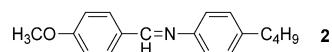
Nach dem Zweiten Weltkrieg führte dann der viel beachtete Übersichtsartikel „The mesomorphic state – liquid crystals“ von Glenn H. Brown, der 1957 in *Chemical Reviews* erschien, zu einer Wiederbelebung der Flüssigkristallforschung – nun auch in den USA.<sup>[19]</sup>

Zu ersten Anwendungen von Flüssigkristallen kam es dann aufgrund der Arbeiten von James Fergason in den Westinghouse Research Labs in Pennsylvania. Er verwendete cholesterische Flüssigkristalle zur bildgebenden Temperaturmessung und meldete 1958 ein diesbezügliches Patent an.<sup>[20]</sup> Die erste praktische Anwendung von Flüssigkristallen war also der Einsatz von cholesterischen Flüssigkristallen als Temperaturindikatoren in der zerstörungsfreien Materialprüfung und in der medizinischen Diagnostik.

Eine verfeinerte theoretische Beschreibung der Eigenschaften von nematischen Flüssigkristallen gelang 1958 durch die Maier-Saupe-Theorie. Die intermolekularen Wechselwirkungen werden hier mit der Molekularfeldtheorie beschrieben, und so kann die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters erklärt werden.<sup>[21]</sup> Alfred Saupe beschäftigte sich in Freiburg mit UV- und später dann auch NMR-spektroskopischen Untersuchungen in flüssigkristallinen Phasen. Durch die Ausrichtung der untersuchten Moleküle in der nematischen Phase konnten auch deren Bindungswinkel und Bindungslängen bestimmt werden.

### 4. 1963–1988: Erfindungen und Anwendungen

In den 60er Jahren gründete Glenn H. Brown in Kent das Liquid Crystal Institute, an dem in den Jahren 1965 und 1968 dann die ersten beiden internationalen Flüssigkristall-Konferenzen stattfanden, auf denen die ersten Anwendungen für Flüssigkristalle diskutiert wurden. George Heilmeier von Radio Corporation of America (RCA) hatte gerade seine Arbeiten zu den ersten elektro-optischen Displays publiziert. Mit den 7-Segment-Anzeigen auf Basis der dynamischen Streuung (DSM) hat Heilmeier die ersten Flüssigkristall-Displays unter Verwendung von Schiffsschen Basen **2** mit negativer dielektrischer Anisotropie entwickelt,<sup>[22]</sup> er wurde dafür 2005 mit dem Kyoto-Preis ausgezeichnet.



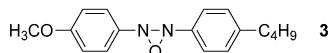
Einen weiteren interessanten elektro-optischen Effekt entdeckte Heilmeier, als er Benzoesäureester mit positiver dielektrischer Anisotropie mit einem dichroitischen Farbstoff dotierte und so die Guest-Host-Zelle erfand.<sup>[23]</sup>

Diese Entdeckung im Jahr 1968 war auch die Geburtsstunde der Flüssigkristallforschung bei Merck, die Ludwig Pohl (Abbildung 8) und Bruno Hampel im analytischen Zentrallabor und Ralf Steinrässer und Dietrich Erdmann in der chemischen Forschung begründeten.<sup>[24]</sup> Die ersten Produkte waren einerseits nematische Lösungsmittel für die



Abbildung 8. Ludwig Pohl im Jahre 1968 (Quelle: Merck).

NMR-Spektroskopie, andererseits die für Segmentanzeigen auf der Basis des DSM-Effekts entwickelte Flüssigkristallmischung Nematiche Phase IV auf der Basis von *p*-Azoxybenzolen **3**.<sup>[25]</sup> Auch andere Chemieunternehmen hatten die Möglichkeiten der Flüssigkristalle erkannt, und so entwickelte Hans Kelker bei Hoechst 1969 auf der Basis von MBBA-Homologen **2** (*N*-(*p*-methoxybenzylidene)-*p*-*n*-butylanilinen) Flüssigkristallmischungen für DSM-basierte Segmentanzeigen.<sup>[26]</sup>

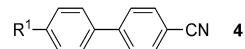


Bereits 1971 hatte Hoechst mit der Anzeigenüberschrift „Was hindert Sie jetzt noch daran, den flachen Bildschirm zu entwickeln?“ juristische Schritte von Fernsehherstellern provoziert, die ihr Geschäft mit den traditionellen TV-Geräten auf Basis der Kathodenstrahlröhren (CRT) angegriffen sahen. Die Flüssigkristallanzeigen fanden dann im Jahre 1973 in einem Taschenrechner von Sharp ihre erste Anwendung. Diese waren an ihren gelblichen Displays zu erkennen, denn die verwendeten *p*-Azoxybenzole absorbierten noch im sichtbaren Licht und wurden durch einen Lichtschutzfilter geschützt.

Ein entscheidender Durchbruch gelang Ende 1970 Wolfgang Helfrich und Martin Schadt mit der Entwicklung des TN-Modes (TN = twisted nematic) bei Hoffmann-La Roche.<sup>[27]</sup> Nahezu gleichzeitig meldete aber neben Schadt und Helfrich auch James Ferguson 1971 an der Kent State University die Erfindung der TN-Zelle an. In dieser TN-Zelle orientieren sich nematische Flüssigkristalle mit positiver dielektrischer Anisotropie zwischen geriebenen Glasplatten aus einer homogenen Orientierung mit einem 90-Grad-Twist durch Anlegen einer kleinen Spannung in Richtung des Feldes senkrecht und ermöglichen dadurch einen deutlichen elektro-optischen Effekt. Einen weiteren Effekt – diesmal unter Verwendung von nematischen Flüssigkristallen mit

negativer dielektrischer Anisotropie – haben im gleichen Jahr Manfred Schiekell und Kurt Fahrenschon bei AEG-Telefunken beschrieben, der als DAP- oder VA-Effekt (DAP = Deformation aufgerichteter Phasen; VA = vertically aligned) bezeichnet wird.<sup>[28]</sup> Dabei wird von einer homöotropen Orientierung durch Anlegen einer Spannung in eine homogene Orientierung geschaltet.

Nach diesen Basisinnovationen lag die Herausforderung zur Entwicklung stabiler Flüssigkristalle bei den Chemikern. Sowohl die hydrolyseempfindlichen Schiffsschen Basen als auch die lichtempfindlichen *p*-Azoxybenzole waren auf Dauer für praktische Anwendungen nicht stabil genug. Durch die Entwicklung der Cyanobiphenyle **4** durch George W. Gray 1973 an der Hull University standen erstmals stabile Flüssigkristalle für TN-Displays zur Verfügung, die dann von BDH Chemicals in Poole und Hoffmann-La Roche in Basel angeboten wurden.<sup>[29]</sup>



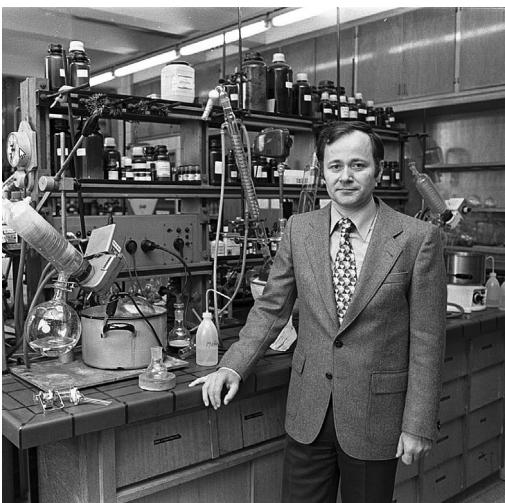
Im Jahr zuvor wurde BDH Chemicals von Merck übernommen, und eine enge Zusammenarbeit zwischen den Forschern bei Merck in Darmstadt, bei BDH in Poole, der Hull University und des Royal Signals and Radar Establishment (RSRE) in Malvern begann. Zu den ersten Produkten mit LCDs auf Basis der TN-Technologie zählte 1973 eine Quarzuhr von Seiko Epson.

Die genauere Untersuchung der Transmission einer TN-Zelle in Abhängigkeit von der Retardation – dem Produkt aus Schichtdicke und Doppelbrechung – durch C. H. Gooch und H. A. Tarry im Jahre 1975 ergab optimale Kontrastwerte bei bestimmten Minima der sogenannten Gooch-Tarry-Transmissionskurve.<sup>[30]</sup> Es wurde nun nach Flüssigkristallen gesucht, die eine deutlich niedrigere Doppelbrechung als die zuvor etablierten Biphenyle aufweisen. Dietrich Demus hatte bereits 1975 in Halle Cyclohexancarbonsäureester hergestellt,<sup>[31]</sup> den Durchbruch aber stellten die 1976 von Rudolf Eidenschink (Abbildung 9) bei Merck synthetisierten Cyanophenylcyclohexane **5** und Cyanobicyclohexane **6** dar.<sup>[32]</sup>

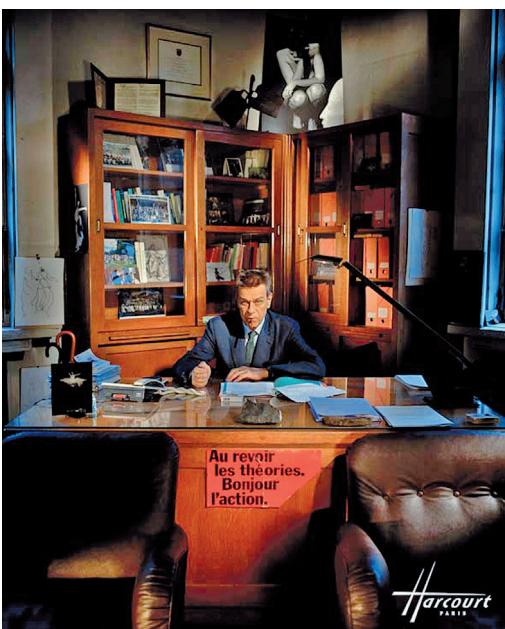


Erst diese Materialien ermöglichten TN-LCDs, die im sogenannten ersten Minimum der Gooch-Tarry-Transmissionskurve eine Reihe von Vorteilen hatten, wie verbesserte Blickwinkelabhängigkeit des Kontrastes und geringere Interferenzfarben, sofern bestimmte Retardationswerte eingehalten werden. Eine aus diesen Überlegungen resultierende Erfindung der Merck-Forscher Ludwig Pohl, Rudolf Eidenschink, Fernando del Pino und Georg Weber aus dem Jahr 1980 wurde als Viewing Angle Independent Panel (VIP) bzw. winkelunabhängige Zelle (WUZ) in den 90er Jahren an alle TFT-LCD-Hersteller lizenziert.<sup>[33]</sup>

Erst dem französischen Festkörperphysiker Pierre-Gilles de Gennes (Abbildung 10) gelang 1971 in Orsay durch die Einführung des Ordnungsparameter-Tensors in der Landau-de-Gennes-Theorie eine vollständige Beschreibung der freien



**Abbildung 9.** Rudolf Eidenschink (1938–2012) im Jahre 1978 (Quelle: Merck).

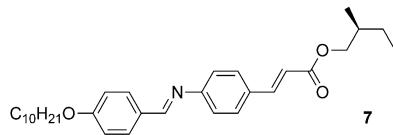


**Abbildung 10.** Physik-Nobelpreisträger Pierre Gilles de Gennes (1932–2007) (Quelle: Studio Harcourt Paris, Wikimedia Commons).

Energie der Flüssigkristalle, die auch die Phasenübergänge erklärte.<sup>[34]</sup> Ausgehend von seinen Untersuchungen zu Ordnungsphänomenen in einfachen Systemen wie Supraleitern konnte er auch komplexere Systeme wie Flüssigkristalle beschreiben und erhielt hierfür 1991 den Physik-Nobelpreis – mehr als 100 Jahre nach Reinitzers Entdeckung.

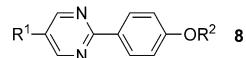
In Orsay hatte auch der amerikanische Physiker Robert B. Meyer mit der Vorhersage von Ferroelektrizität in chiral smektischen C-Phasen 1975 einen weiteren Durchbruch erzielt und diese an der Schiffschen Base **7** nachgewiesen.<sup>[35]</sup> Noel Clark und Sven Lagerwall konnten dann 1980 in einem Versuchsaufbau unter Verwendung von **7** in sehr dünnen Zellen in der ferroelektrischen chiralen smektischen C-Phase einen bistabilen elektro-optischen Effekt mit

Schaltzeiten von Mikrosekunden erzielen – im Vergleich zu Schaltzeiten der TN-Zellen im Bereich von mehreren Millisekunden war dies eine Steigerung um mehrere Größenordnungen.<sup>[36]</sup>



Neben niedermolekularen Flüssigkristallen wurden in den 70er Jahren flüssigkristalline Polymere erforscht. Erstmals gelangen dies Helmut Ringsdorf und Heino Finkelmann 1978 in Mainz durch Einführung von Spacergruppen zwischen der Polymerhauptkette und den mesogenen Seitengruppen.<sup>[37]</sup> Mit den Polymer Dispersed Liquid Crystals (PDLC) wurde in den 80er Jahren versucht, neue Anwendungen für Flüssigkristalle in schaltbaren Gläsern und Fenstern zu finden, doch verbreitete sich diese Technologie nicht und blieb auf wenige Anwendungen wie Glastrennwände (wie etwa im neuen ICE) oder das schaltbare PDLC-Glasdach (wie beim Luxusfahrzeug Maybach) beschränkt.

In den 80er Jahren entwickelte sich die LCD-Technologie weiter: ausgehend von ihrer Anwendung in einer einfachen Flüssigkristall-Segmentanzeige zum monochromen Passiv-Matrix-LCD, das zunächst im japanischen Word Processor und später dann in den ersten Laptop-Computern zum Einsatz kam. Dazu wurde die Matrixansteuerung für LCDs entwickelt, die Flüssigkristalle mit besonderen elastischen Eigenschaften benötigten – insbesondere Phenylpyrimidine **8** stellten sich hierbei als geeignet heraus.



Doch wären auch hiermit keine größeren Displays mit mehr als 120 Zeilen möglich gewesen – dies ermöglichte erst die Erfindung von Terry Scheffer und Jürgen Nehring im Jahr 1984, welche bei BBC in der Schweiz den SBE-Mode (SBE = super birefringence effect) entwickelten, bei dem der Twist nicht wie in der TN-Zelle 90° sondern 270° beträgt.<sup>[38]</sup> Ausgehend von dieser Erfindung entwickelten sich die in den 80er und 90er Jahren weit verbreiteten STN-Displays (STN = super twisted nematic) zunächst für Laptops, später dann für Mobiltelefone. Hoffmann-La Roche entwickelte dafür speziell die Alkenylphenylcyclohexane, die durch die Alkenyl-Seitenkette besonders günstige elastische Eigenschaften zeigten.<sup>[39]</sup>

Die nächste Herausforderung für die Chemiker lag in der Entwicklung von Flüssigkristallen mit negativer dielektrischer Anisotropie, die sowohl für die VA- bzw. ECB-Displays (ECB = electrically controlled birefringence) als auch für die FLC-Displays (FLC = ferroelectric liquid crystals) benötigt wurden. Merck-Forscher synthetisierten eine breite Palette von 2,3-Difluorbenzolderivaten, die auf der Internationalen Flüssigkristallkonferenz in Freiburg 1988 vorgestellt wurden.<sup>[40]</sup> Damit war die Grundlage für den späteren Erfolg bei den VA-Displays gelegt. Zu dieser Zeit blieben sowohl Canon bei der Entwicklung der FLC-Displays als auch Stanley bei

der Entwicklung der CSH-Displays (CSH = color-superhomeotropic) technische und kommerzielle Durchbrüche versagt.

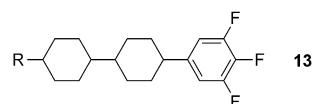
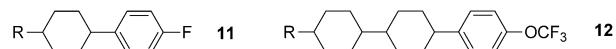
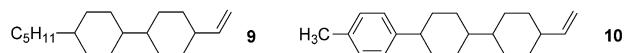
Im Herbst 1988 gelang Sharp mit der Vorstellung des ersten 14"-TFT-LCD-Prototyps (TFT = Dünnfilmtransistor) auf einer Displaykonferenz in den USA ein Paukenschlag bei Farb-LCDs,<sup>[41]</sup> bei der damals allerdings die Vertreter der etablierten Kathodenstrahl-Bildröhren-Technologie bezweifelten, dass es die japanischen TFT-Entwickler jemals schaffen würden, das durch eine Matrix von  $640 \times 480$  Dünnfilmtransistoren angesteuerte Display mit einer geringen Rate an Pixeldefekten herzustellen. Ob sich nun die STN-Displays oder die TFT-Displays durchsetzen würden, war Ende der 80er Jahre völlig unklar. Noch immer wurden Flüssigkristalle innerhalb des Unternehmens Merck oft als „Überflüssige Kristalle“ verspottet, denn nach 20 Jahren Forschung im Unternehmen rechtfertigten die immer noch geringen Umsätze nicht die Kosten eines Teams von 80 Chemikern, Physikern und Technikern. Doch wer das erste Sharp TFT-LCD 1988 gesehen hatte, war von der Realisierbarkeit des Bildschirms an der Wand überzeugt und vertraute hierbei auf die wichtigsten Erfolgsfaktoren, die es zu dieser Zeit galt aufzubauen und aktiv zu nutzen: Interdisziplinarität, Kooperation mit den japanischen Display-Entwicklern vor Ort, sowie ein technologieoffener Ansatz mit Materialentwicklungen für alle erfolgversprechenden Flüssigkristall-Display-Modes waren die Voraussetzungen für den weiteren Erfolg von Merck.

## 5. 1989–2013: Erfolge und Anerkennungen

Der Durchbruch für die Anwendung von Flüssigkristallen kam mit dem Erfolg der Notebook-PCs zu Beginn der 90er Jahre, einer Anwendung, die erst und allein durch LCDs möglich wurde. Zunächst noch mit monochromen Displays, doch sehr bald schon mit Farb-Displays setzten sich in der ersten Hälfte der 90er Jahre die STN-Displays durch und wurden dann in der zweiten Hälfte der 90er Jahre durch die TN-TFT-Displays (Abbildung 11) abgelöst.<sup>[42]</sup>

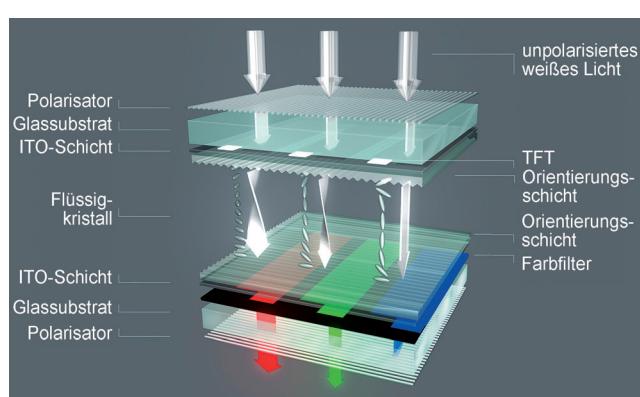
Während für die STN-Displays Flüssigkristalle mit besonderen elastischen Eigenschaften wie den Alkenylbicyclo-

hexanen **9** oder den Alkenyl-Phenylbicyclohexanen **10** benötigt wurden, erforderten die TFT-Displays aufgrund ihrer besonderen Anforderungen an Stabilität und Widerstand. Während die TN- und STN-Displays der 80er und 90er Jahre mit polaren cyano-substituierten Flüssigkristallen betrieben wurden, war für TFT-Displays der Einsatz von fluorierten Flüssigkristallen notwendig. Die 1990 von Merck vorgestellten fluorierten Flüssigkristalle **11**, **12** und **13** sind Beispiele für die nächste Generation von Flüssigkristallen nach den Cyanobiphenylen **4** und Cyanophenylcyclohexanen **5** der 70er Jahre.<sup>[43]</sup>

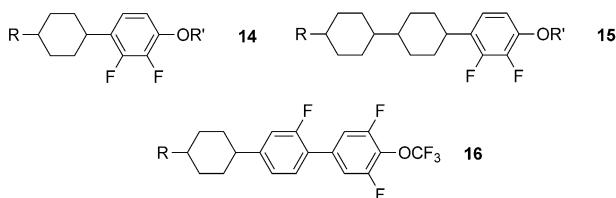


Mit zunehmender Größe der Notebook-Displays wurde von allen Display-Herstellern nicht nur an verbesserten Schaltzeiten und erniedrigten Ansteuerspannungen, sondern vor allem auch an der weiteren Verbesserung der Blickwinkelabhängigkeit der TN-TFT-Displays gearbeitet, die nun alle unter das erwähnte Merck-VIP-Patent fielen; die für Merck anfallenden Lizenzentnahmen ermöglichten den weiteren Ausbau der Flüssigkristallforschung im Unternehmen. Neben dem Erfolg des LCD-Notebooks wurde ab Mitte der 90er Jahre an der Entwicklung von LCD-Monitoren für Desktop-PCs gearbeitet. Desktop-PCs stellten bis dahin neben dem Fernseher den wichtigsten Markt für CRT-Bildschirme dar. Als LCD-Technologien mit verbessertem Blickwinkel wurden sowohl IPS-TFT-LCDs (IPS = in-plane switching) von Hitachi<sup>[44]</sup> als auch VA-TFT-LCDs von Fujitsu<sup>[45]</sup> entwickelt. Während der ECB- bzw. VA-Mode ja schon aus den 70er Jahren bekannt war, wurde der IPS-Mode 1990 von Günter Baur am Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik in Freiburg erfunden.<sup>[46]</sup> Beim IPS-Mode schalten die Flüssigkristalle in der Displayebene zwischen Kammelektroden und ermöglichen dadurch eine hervorragende Blickwinkelabhängigkeit im IPS-TFT-LCD. Für VA-TFT-LCDs konnten nun die Ende der 80er Jahre entwickelten Flüssigkristalle mit negativer dielektrischer Anisotropie **14** und **15** eingesetzt werden, für IPS-TFT-LCDs wurden wie für TN-TFT-LCDs Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie wie **13** oder **16** verwendet.<sup>[47]</sup> Darüber hinaus wurden auch LCD-Projektoren mit TFT-LCDs entwickelt, die sowohl für die direkte Projektion als auch in Rückprojektionsfernsehern eingesetzt wurden.

Die entscheidende Verbesserung der Schaltzeiten aller TFT-LCDs gelang durch die Einführung der niedrigviskosen Alkenylbicyclohexane **9**, die Merck durch die Übernahme des Flüssigkristallgeschäfts von Hoffmann-La Roche 1996 zugänglich wurden.<sup>[48]</sup> Zuvor hatte Merck sein FLC-Patent-



**Abbildung 11.** Aufbau eines TN-TFT-LCDs. Der Aufbau von IPS-TFT-LCDs und VA-TFT-LCDs ist im *LCD-Explorer* erklärt unter [http://cc-special.merck.de/lcd\\_explorer/kryptisch.htm](http://cc-special.merck.de/lcd_explorer/kryptisch.htm) (Quelle: Merck).



portfolio 1995 an Hoechst verkauft, da ein kommerzieller Erfolg dieser Technologie trotz schnellerer Schaltzeiten nach dem Siegeszug der TFT-LCDs nicht mehr möglich erschien. Mit den IPS-LCDs, den VA-LCDs und den normalen TN-TFT-LCDs begann dann Mitte der 90er Jahre der Ersatz der Desktop-PC-CRT-Monitore, der zum Verschwinden der Braunschen Röhre innerhalb von weniger als 10 Jahren führte. Die wesentliche Anerkennung für die Durchbrüche in Physik und Chemie der Flüssigkristalle erhielten dann mehr als 100 Jahre nach deren Entdeckung Pierre-Gilles de Gennes 1991 mit dem Nobelpreis für Physik und George W. Gray 1995 mit dem Kyoto-Preis für Materials Science and Engineering (Abbildung 12).



**Abbildung 12.** Kyoto-Award Preisträger George Gray (1926–2013) (sitzend, 2. von links) inmitten befundeter britischer Wissenschaftler und Merck-Führungskräften (Quelle: Merck).

Die Erfolgsfaktoren der 90er Jahre für Merck waren auf der Materialseite eine breite Patentierung mit mehr als 2000 Flüssigkristall-Patenten bei gleichzeitiger Offenheit zu Kreuzlizenzen mit der japanischen Konkurrenz (Chisso), eine klare Strategie zum besseren Verständnis der Displaytechnologie durch Joint Ventures mit europäischen LCD-Komponentenherstellern (Balzers) und Displayherstellern (Philips), sowie die kontinuierliche Unterstützung von Projektionsorten aus industriellen Partnern und Forschungsinstituten durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung.

Ab dem Jahre 2000 erfolgte mit immer größer werdenden Bildschirmdiagonalen neben dem Ersatz der Desktop-PC-CRT-Monitore auch die Entwicklung von TFT-LCD-Fernsehern, vor allem mit der VA-Technologie, aber zum Teil auch mit der IPS-Technologie. Für den Durchbruch der Flüssig-



**Abbildung 13.** Deutscher Zukunftspreis 2003 des deutschen Bundespräsidenten Johannes Rau für die Merck-Forscher (von rechts nach links) Kazuaki Tarumi, Melanie Klasen-Memmer und Matthias Bremer; links Wolf von Lojewski (ZDF) (Quelle: Merck).

kristalle im VA-TFT-LCD für den Fernseher wurde 2003 der Deutsche Zukunftspreis des Bundespräsidenten an die drei Merck-Forscher Kazuaki Tarumi, Melanie Klasen-Memmer und Matthias Bremer verliehen (Abbildung 13). Bis heute ist damit Merck in den 16 Jahren der Vergabe dieses Preises der einzige Chemiekonzern, der diesen Preis erhalten hat. Der Ersatz der Braunschen Röhre durch VA-TFT-LCDs für die Fernsehanwendung führte dann zu einem gewaltigen Bedarfsanstieg an Flüssigkristallen mit negativer dielektrischer Anisotropie, die über viele Jahre lang aufgrund der Patentlage ausschließlich von Merck hergestellt werden konnten.

Um auch den zukünftigen Bedarf der inzwischen in Korea und Taiwan stark expandierenden TFT-LCD-Hersteller zu decken, erfolgte im Jahre 2004, in dem die Flüssigkristalle bei Merck ihren 100. Geburtstag feiern konnten, eine große Investition von 250 Mio. EUR in Produktionsanlagen in Darmstadt. Der wichtigste Erfolgsfaktor in dieser Phase der Expansion des Flüssigkristallgeschäfts mit Hunderten verschiedenen Flüssigkristallen und Tausenden kundenspezifischen Flüssigkristall-Mischungen war „Operational Excellence“ – kontinuierliche Verbesserung und nachhaltige Prozessoptimierung in einer kundenorientierten Prozessorganisation.

Weitere wichtige Erfolgsfaktoren für das für Merck wirtschaftlich sehr erfolgreiche Geschäft haben die beiden ehemaligen Vorsitzenden der Geschäftsleitung von Merck Bernhard Scheuble (2004) in *Die Geschichte der Zukunft*<sup>[24]</sup> und Michael Römer (2009) in *Die Welt wird flacher* in der Zeitschrift *Chemie in unserer Zeit* beschrieben.<sup>[49]</sup> Beide Unternehmensführer hatten in den letzten Jahrzehnten einen Teil der über 100-jährigen Geschichte mitgeschrieben:

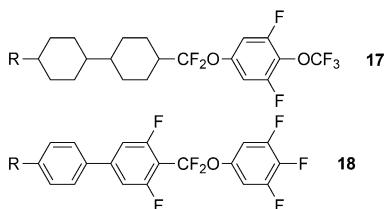
„Der beachtliche Erfolg der Flüssigkristalle ist nicht das Werk Einzelner, sondern das eines Teams. Dazu war ein langer Atem notwendig.“<sup>[49]</sup>

Mit zu diesem Erfolg beigetragen hat auch unsere Geschäftphilosophie: Forschung sollte vor Ort stattfinden, das heißt in unmittelbarem Kontakt zum Kunden. Dies war der Beweggrund, schon sehr früh ein Forschungs- und Entwicklungszentrum für Flüssigkristalle und deren Mischungen in

Japan und später auch in Korea und Taiwan zu errichten. Mit sehr viel Humor, Enthusiasmus und dem Willen zu größter Leistung wurde damals und wird heute in diesem Bereich gearbeitet.<sup>[24]</sup>

Für die Anwendung im Fernseher wurden in den letzten Jahren von Merck für VA-Technologie als spezielle Additive photopolymerisierbare Bisacrylatmonomere eingesetzt, die in Polymer Stabilized Vertical Alignment (PSVA) zu weiter verbesserten Blickwinkeln führen. Diese Materialien waren zunächst in den 90er Jahren für LCD-Kompensationsfolien entwickelt worden, den kommerziellen Durchbruch erlebten sie aber erst vor zwei Jahren durch den Einsatz in 3D-LCD-TVs und den PSVA-TFT-LCD-Fernsehern.

Bei der Materialentwicklung für TN-TFT-LCDs und auch IPS-TFT-LCDs konnten Flüssigkristalle mit positiver dielektrischer Anisotropie durch Einführung der CF<sub>2</sub>O-Brücke in **17** und **18** weiter verbessert werden.<sup>[50]</sup>

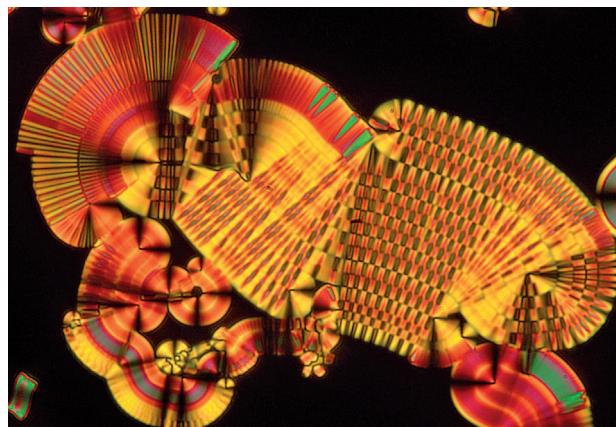


Nur die für die IPS-Technologie sowie speziell deren Variante der FFS-Technologie (FFS = fringe field switching) entwickelten Flüssigkristall-Mischungen ermöglichen dann den Durchbruch bei Tablet-PCs, auf denen Sie nun dank der von Merck entwickelten Flüssigkristalle auch die *Angewandte Chemie* lesen können.

Wie wird sich die LCD-Technologie weiter entwickeln? Seit einigen Jahren wird in der Merck-Forschung intensiv an schnell schaltenden Blue-Mode-LCDs gearbeitet,<sup>[51]</sup> die durch Einsatz von RGB-LEDs dann sogar ohne Farbfilter auskommen könnten, doch gibt es bisher nur Prototypen solcher Displays.<sup>[52]</sup> Da Reinitzer als Erster 1888 die Blaue Phase gesehen hatte – auf das Jahr ihrer Entdeckung hatte Horst Stegemeyer zur 100-Jahr-Feier der Flüssigkristalle 1988 hingewiesen<sup>[53]</sup> – können wir 2013 nicht nur 125 Jahre *Angewandte Chemie* und 125 Jahre Flüssigkristalle feiern, sondern auch 125 Jahre Blaue Phase.

Welches sind 125 Jahre nach der Entdeckung die unge lösten Probleme, denen sich die akademische Flüssigkristallforschung widmet? Jede (mehr oder weniger willkürliche) Auswahl aus den aktuellen Forschungsthemen ist – gerade auch im Kontext eines Essays – natürlich kritisch zu hinterfragen. Trotzdem sollen hier zwei aktuelle Beispiele genannt werden, die sich insbesondere durch ihre außergewöhnlich ästhetischen Texturen im Polarisationsmikroskop auszeichnen.

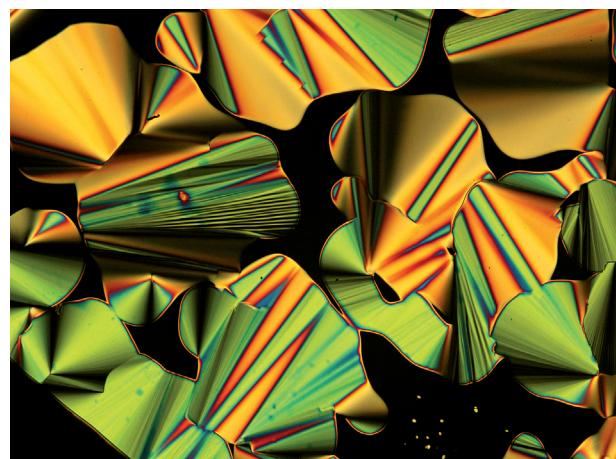
Zum einen gibt es eine Vielzahl von smektischen Phasen. Diese stehen der kristallinen Phase näher als die praktisch relevante nematische bzw. cholesterische Phase und werden, falls sie noch nicht richtig verstanden und zugeordnet wurden, der Einfachheit halber durchnummieriert.<sup>[54]</sup> Innerhalb dieser Reihe von smektischen Phasen findet man die sogenannte B7-Phase bei bananenförmigen (bent-core) Flüssigkristallen,



**Abbildung 14.** Textur einer smektischen B7-Phase eines Bent-core-Flüssigkristalls. (Mit freundlicher Genehmigung von Dr. Rajdeep Deb, JRE Group of Institutions, Greater Noida, Lit. [55]).

deren Texturen sich durch spektakuläre Effekte wie Spiralen oder Schachbrett-Muster auszeichnen (Abbildung 14).<sup>[55]</sup>

Zum anderen zeigen längere DNA-Sequenzen der Kettenlänge von etwa 10 Nukleotiden in konzentrierten wässrigen Lösungen kolumnare flüssigkristalline Phasen, die ebenfalls durch ihre künstlerische Schönheit begeistern (Abbildung 15).<sup>[56]</sup>



**Abbildung 15.** Textur einer kolumnaren Phase kurzer DNA-Doppelstrang-Helices aus 12 Nukleotiden (CGCGAATTCGCG) in wässriger Lösung. (Mit freundlicher Genehmigung von Dr. Giuliano Zanchetta, Universität Mailand, Lit. [56]).

Schließt sich mit diesen Arbeiten an kurzkettigen DNA-Helices aus den Labors der molekularen Biophysik komplexer Flüssigkeiten der Kreis zu den Gedanken von Lehmann und Haeckel vor 100 Jahren – die Flüssigkristalle als Brücke zwischen toter und lebender Materie? Wir wissen heute natürlich, dass nicht nur thermotrope, sondern auch lyotrope Flüssigkristalle (wie z.B. DNA-Helices) nematische und cholesterische Phasen mit ähnlichen Texturen bilden.

Die Flüssigkristalle sind also auch nach 125 Jahren noch für viele Herausforderungen gut. Oft bleiben Forscher ihrem

Thema ein Leben lang verbunden wie Lehmann und Vorländer. Der Entdecker Reinitzer widmete sich jedoch schon bald in Graz als Rektor der Universität anderen Fragen. Häufig kann die Chemie, wie Ostwald in seiner Gedenkrede auf Robert Bunsen sagt,<sup>[57]</sup> selbst viele Antworten finden: „*Ein Chemiker, der kein Physiker ist, ist gar nichts*“. Dann steht aber manchmal die Chemie nach George Whitesides,<sup>[58]</sup> der den Wissenschaftsphilosophen Thomas Kuhn mit seinem Werk *Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen* zitiert,<sup>[59]</sup> nicht nur vor Problemen der Normalwissenschaft, sondern vor wissenschaftlichen Revolutionen. Im Falle der Flüssigkristalle hat nach 30 Jahren der Diskussion erst der Mineraloge Friedel nicht nur im Sinne von Kuhn das Paradigma artikuliert, sondern hat den ersten Schritt zum Paradigmenwechsel eingeleitet. Letztlich hat erst der Physiker de Gennes, den das Nobel-Komitee als „Isaac Newton unserer Zeit“ beschreibt,<sup>[60]</sup> mit seiner Theorie den Paradigmenwechsel vollzogen. De Gennes zog dann nach weniger als 10 Jahren von den Flüssigkristallen zu den nächsten wissenschaftlichen Herausforderungen und daneben auch in die Industrie zum Spezialchemiekonzern Rhodia in den Aufsichtsrat.

## 6. Ausblick für Merck

In den letzten Dekaden hat das Chemieunternehmen Merck kontinuierlich wertvolle Pionierbeiträge für die wissenschaftliche und kommerzielle Entwicklung der Flüssigkristalle erbracht und konnte so ein äußerst erfolgreiches Spezialchemie-Geschäft aufbauen. Um auch den zukünftigen Erfolg zu sichern, gilt es jedoch, sich nicht auf den Lorbeeren des vergangenen Erfolges auszuruhen, sondern weiter aktiv die Geschäftsstrategien an die Herausforderungen der Zukunft anzupassen – dies gilt insbesondere auch in einem so dynamischen Umfeld wie dem Displaymarkt. Jedes erfolgreiche Geschäft ist inhärent bedroht – das Damoklesschwert hat zwei Schneiden: die der nacheilenden Konkurrenz durch andere Unternehmen und die der möglichen Substitution durch andere Technologien.

Um im Bereich der LCD-Technologie weiter eine herausragende Rolle zu spielen, verlässt Merck zum einen mit seiner Symposiumreihe „Displaying Futures“<sup>[61]</sup> bewusst den Weg der herkömmlichen industriellen Forschung & Entwicklung mit seinem linearen technologieorientierten Ansatz. Diese Initiative ist ein von Merck ins Leben gerufenes innovatives Konzept, um Experten aus verschiedenen Bereichen (Künstler, Architekten, Wissenschaftler, Städteplaner) zusammenzubringen, damit sie aus ihren jeweiligen Blickwinkeln ein Bild der Zukunft entwerfen. Die Initiative soll einen fachübergreifenden Dialog ermöglichen und inspirierende Ideen liefern zu den zukünftigen Eigenschaften, Anforderungen und Anwendungen von Displays. Das Augenmerk gilt etwa neuen, revolutionären Architekturkonzepten, in welchen verschiedene innovative Technologien mit umfangreichen Display-Anwendungen kombiniert sind, oder der Frage, wie Mobilität in den Großstädten in 20 Jahren aussehen könnte und welche Rolle Displays hierbei spielen könnten.

Seit den bahnbrechenden Arbeiten von Tang und Van Slyke, die im Jahre 1987 erstmals (bei der Eastman Kodak

Company) Elektrolumineszenz an niedermolekularen Verbindungen im Dioden-Aufbau realisierten,<sup>[62]</sup> wird die OLED-Technologie als attraktive Alternative zur LCD-Technologie angesehen. Als einer der führenden Hersteller bietet Merck ein komplettes Material-Portfolio für OLED-Displays an. Dazu gehören Kleine Moleküle für die Vakuumprozessierung wie auch lösliche Materialsysteme für Druckverfahren.

Gerade in der gegenwärtigen Phase der OLED-Kommerzialisierung manifestiert sich ein wesentlicher Trend heutiger industrieller Materialforschung: Der Schwerpunkt liegt nicht mehr alleine auf dem De-novo-Design neuer Materialien oder Moleküle – zunehmend stehen Systeminnovationen und integrierte Lösungen im Vordergrund. Strategische Partnerschaften entlang der gesamten Wertschöpfungskette in neuen Wertschöpfungs-Clustern sind daher mehr und mehr der zentrale Garant für den ökonomischen Erfolg – denn immer weniger sind Unternehmen allein fähig, die entscheidenden Innovationen im Markt durchzusetzen. Ganz in diesem Sinne haben Merck und Seiko Epson Ende 2012 eine Kooperations- und Lizenzvereinbarung für Inkjet-Drucktinten zur Verwendung bei der Herstellung von Displays mit organischen Leuchtdioden (OLEDs) unterzeichnet. Die Verwendung der Inkjet-Technologie zum Drucken von OLED-Displays erfordert eine Kombination von langlebigen OLED-Materialien und Tintentechnologie zum schnellen und präzisen Drucken der OLED-Materialien. Die Partnerschaft verbindet die Fähigkeiten von Merck im Hinblick auf hochwertige und langlebige OLED-Materialien für die Inkjet-Herstellung mit der Expertise von Epson in Bezug auf die Technologie zur Umwandlung von OLED-Materialien in Drucktinten, die mit Inkjet-Drucksystemen aufgebracht werden können.

Im Marktsegment Smartphone-Displays konnte sich die OLED-Technologie erfolgreich etablieren und ist in prominenten Produkten vertreten. Auch die ersten 55"-OLED-Fernseher sind seit Februar dieses Jahres in Korea bereits erhältlich. Dies sind bislang jedoch nur Einzelerfolge, denn heute nutzen über vier Milliarden Menschen bei ihrer mobilen Kommunikation Flüssigkristalldisplays, und „*bis zum Ende der Dekade wird LCD die absolut dominierende Technik bleiben*“.<sup>[63]</sup> 125 Jahre nach Reinitzers Entdeckung sind Flüssigkristalle dank ihres Erfolges in der Displayanwendung ein schönes Beispiel angewandter Chemie.

Eingegangen am 19. Februar 2013  
Online veröffentlicht am 6. Juni 2013

- 
- [1] D. Gerlach, *Geschichte der Mikroskopie*, Harry Deutsch, Frankfurt, 2008.
  - [2] a) E. Haeckel, *Die Radiolarien*, Georg Reimer, Berlin, 1862;  
b) E. Haeckel, *Kunstformen der Natur*, Bibliographisches Institut, Leipzig, 1904; c) M. Burba, *Mikrokosmos* 2007, 96, 7–17.
  - [3] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1886**, 7, 597–608.
  - [4] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421–441.
  - [5] P. M. Knoll, H. Kelker, Otto Lehmann: *Erforscher der flüssigen Kristalle*, 1988.
  - [6] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462–472.

- [7] C. Krauch, *Die Prüfung chemischer Reagentien auf Reinheit*, Brill, Darmstadt, **1888**.
- [8] R. Schenck-Marburg, *Z. Elektrochem.* **1905**, *11*, 951–955.
- [9] *Z. Angew. Chem.* **1906**, *19*, 1637–1641.
- [10] E. Haeckel, *Kristallseelen*, Alfred Kröner, Leipzig, **1917**, S. 23–38.
- [11] D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 803–810.
- [12] C. Mauguin, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1911**, *34*, 71–117.
- [13] M. Planck, *Zeitschr. VDI* **1933**, *77*, 185–190.
- [14] G. Friedel, *Ann. Phys.* **1922**, *18*, 273–474.
- [15] T. Sluckin, D. Dunmur, H. Stegemeyer, *Crystals that flow*, Taylor & Francis, London, **2004**, S. 163–233.
- [16] C. W. Oseen, *Trans. Faraday Soc.* **1933**, *29*, 883–900.
- [17] D. Vorländer, *Chemische Kristallographie der Flüssigkristalle*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1924**, S. 89.
- [18] P. Chatelain, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1944**, *66*, 105–130.
- [19] G. H. Brown, W. G. Shaw, *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 1049–1157.
- [20] J. Fergason (Westinghouse), US 3,114,836, **1963**.
- [21] a) W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch. A* **1959**, *14*, 882–889;  
b) W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch. A* **1960**, *15*, 287–292.
- [22] G. H. Heilmeier, L. A. Zanoni, L. A. Barton, *Proc. IEEE* **1968**, *56*, 1162–1171.
- [23] G. H. Heilmeier, L. A. Zanoni, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, *13*, 91–93.
- [24] Merck KGaA, *The history of the future – 100 years liquid crystals at Merck*, **2004**.
- [25] R. Steinräßer, L. Pohl, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 706–720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 617–630.
- [26] H. Kelker, B. Scheurle, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 903–904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 884–885.
- [27] M. Schadt, W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.* **1971**, *18*, 127–128.
- [28] M. F. Schiekel, K. Fahrenschon, *Appl. Phys. Lett.* **1971**, *19*, 391–393.
- [29] G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, *Electron. Lett.* **1973**, *9*, 130–131.
- [30] C. H. Gooch, H. A. Tarry, *J. Phys. D* **1975**, *8*, 1575–1584.
- [31] D. Demus, H. J. Deutscher, F. Kuschel, H. Schubert, DE 24 29 093, **1975**.
- [32] a) R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 100;  
b) R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 133–134.
- [33] L. Pohl, R. Eidenschink, F. del Pino, G. Weber, (Merck), US 4,398,803, **1983**.
- [34] P. G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1971**, *12*, 193–214.
- [35] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Phys. Lett.* **1975**, *36*, 69–71.
- [36] N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 899–901.
- [37] H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 273–276.
- [38] T. J. Scheffer, J. Nehring, *Appl. Phys. Lett.* **1984**, *45*, 1021–1023.
- [39] M. Schadt, M. Petrzilka, P. R. Gerber, A. Villiger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *122*, 241–260.
- [40] a) V. Reiffenrath, J. Krause, H. J. Plach, G. Weber, *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 159–170; b) V. Reiffenrath, J. Krause, A. Wächtler, T. Geelhaar, (Merck), EP 0332024, **1989**; c) T. Geelhaar, *Ferroelectrics* **1988**, *85*, 329–349.
- [41] T. Nagayasu, M. Hijikawa, I. Washizuka, *Proc. Int. Display Res. Conf.* **1988**, 56–58.
- [42] T. Geelhaar, *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 91–98.
- [43] H. J. Plach, G. Weber, B. Rieger, *Proc. SID* **1990**, 91–94.
- [44] M. Oh-e, M. Ohta, S. Aratani, K. Kondo, *Asia Display* **1995**, 577–580.
- [45] K. Ohmuro, S. Kataoka, T. Sasaki, Y. Koike, *SID Dig.* **1997**, 845–848.
- [46] R. Kiefer, B. Weber, F. Windscheid, G. Baur, *Proc. Jpn. Display* **1992**, 547–550.
- [47] K. Tarumi, M. Bremer, T. Geelhaar, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27*, 423–441.
- [48] D. Pauluth, T. Geelhaar, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, *45*, 9–15.
- [49] M. Römer, W. Becker, *Chem. Unserer Zeit* **2009**, *43*, 94–99.
- [50] a) P. Kirsch, M. Bremer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4384–4405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4216–4235; b) P. Kirsch, M. Bremer, A. Taugerbeck, T. Wallmichrath, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1528–1532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1480–1484.
- [51] M. Heckmeier, M. Czanta, A. Goetz, P. Kirsch, L. D. Farrand, A. Taugerbeck, E. Montenegro, (Merck), US 7,440,160, **2003**.
- [52] H. Kikuchi, H. Higuchi, Y. Haseba, T. Iwata, *SID Dig.* **2007**, *38*, 1737–1740.
- [53] H. Stegemeyer, H. Kelker, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1988**, *36*, 360–364.
- [54] G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 707–724.
- [55] R. Deb, R. K. Nath, M. K. Paul, N. V. S. Rao, F. Tuluri, Y. Shen, R. Shao, D. Chen, C. Zhu, I. I. Smalyukh, N. A. Clark, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7332–7336.
- [56] M. Nakata, G. Zanchetta, B. D. Chapman, C. D. Jones, J. O. Cross, R. Pindak, T. Bellini, N. A. Clark, *Science* **2007**, *318*, 1276–1279.
- [57] W. Ostwald, *Gedenkrede auf Robert Bunsen*, *Gesammelte Abhandlungen*, Engelmann, Leipzig, **1904**.
- [58] G. M. Whitesides, *Chem. Eng. News* **2007**, *85*, 12–25.
- [59] T. S. Kuhn, *The Structure of Scientific Revolutions*, 3rd ed., University of Chicago Press, Chicago, **1996**.
- [60] [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1991/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1991/).
- [61] *Displaying futures*, Trademark Publishing, Frankfurt am Main, **2011**.
- [62] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [63] K.-L. Kley in *Frankfurter Allgemeine Zeitung*, 25.10.2012.