

高密度ポリエチレン・エレクトレットの 電荷安定性に及ぼす電極金属の影響

石井 孝明*, 池崎 和男*

(1992年5月18日受理)

Electrode-Metal Effect on the Charge Stability of High-Density Polyethylene Electrets

Takaaki ISHII* and Kazuo IKEZAKI*

(Received May 18, 1992)

Electrode-metal effect on the charge stability was examined by observing the thermally stimulated surface potential decay at a heating rate of about 3°C/min in a temperature range from room temperature to about 130°C for positively or negatively corona-charged high density polyethylene film electret on one surface of which different metals were vacuum-deposited for use as an electrode. The charge stability of these electrets remarkably depended on the kind of electrode metals: electrets having Al electrodes were most stable and the charge stability of Bi-electrode electrets was the lowest among three kinds of electrets having different metallic electrodes of Al, Au and Bi. Observed electrode-metal effects can be well explained on the basis of the following model: During vacuum-deposition of metallic electrodes, some crystalline defects are thermally introduced in the high density polyethylene sample films depending on the kind of the deposited metal and these crystalline defects act as deep sites for charge-trapping.

1. はじめに

熱刺激電流 (Thermally stimulated current—TSC) 分析法は極めて感度が高いため、融点や機械的強度が他の物質に比べ比較的低い高分子物質の場合、試料高分子の熱履歴や機械的履歴はその TSC スペクトルに著しい影響を与える。試料高分子の熱履歴が TSC スペクトルに及ぼす影響は、無定形高分子の場合も無視できないが^{1,2)}、ポリエチレンやポリプロピレン (PP) のような結晶性高分子では極めて大きい。したがって、そのような結晶性高分子の TSC スペクトルを観測する場合、TSC 測定のための電極として金属薄膜を真空蒸着する際の熱の影響さえも考慮しなければならない。ポリエチレン及び PP の TSC スペクトルに与える電極用金属蒸

着時の熱的影響の程度は、Al のように融点が高くまた蒸発の際の潜熱の大きな金属ほど大きかった^{3,4)}。それは、そのような金属では、金属蒸気が高分子基板上で固化・薄膜化するときに放出する熱量も多く、試料高分子の高次構造に変化を与えるためであると考えた。このように、TSC スペクトル測定のために試料高分子に真空蒸着した電極用金属の種類に試料高分子の TSC スペクトルが依存するということは、その試料高分子の電荷トラップの構造 (トラップの深さや数など) が電極として用いる金属の種類に依存するということである。その結果、高分子エレクトレットの電荷安定性も使用する電極用金属の種類に依存することが期待される。

実際、片面金属電極付き正帯電高密度ポリエチレン・フィルム・エレクトレットの電荷安定性は用いた電極金属に依存した⁵⁾。すなわち、初期表面電位が、240 V 程度の高密度ポリエチレン・エレクトレットを 75°C で 30 分保持した後の残留表面電位は、Al 電極付きエレクトレットの場合、初期表面電位の約 90% であったのに対し、Bi 電極の場合は初期表面電位の約 50% であった。

このように、結晶性高分子の TSC スペクトルや電荷安定性が使用した電極金属の種類に依存した原因を電極

キーワード：ポリエチレン、電荷安定性、電極効果、熱刺激表面電位減衰

* 慶應義塾大学理工学部計測工学科 (223 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1)

Department of Instrumentation, Faculty of Science and Technology, Keio University, 3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, 223 Japan

† 現在の所属：日本鋼管株式会社

Presently with Nippon Kokan Co. Ltd.

用金属の蒸着時の熱効果を考えたが、それが具体的にはどのような機構によるものか明らかにされてはいない。

そこで、この電極用金属蒸着時の熱効果とは具体的にどのようなものか明らかにするとともに、正帯電の場合だけでなく負帯電の場合も含めて、高密度ポリエチレン・エレクトレットの電荷安定性が電極金属にどのように依存するか、さらに詳しく知ることを試みた。これらの目的のために、Al, Au 及び Bi の 3 種類の金属を電極として真空蒸着した試料及びそれらの金属を真空蒸着した後で種々の条件で熱処理した試料の熱刺激表面電位減衰を測定したので報告をする。

2. 実験方法

使用した高密度ポリエチレン (HDPE) フィルムは、前報¹⁾で使用したものと同じで、三井石油化学(株)製、厚さ 20 μm の Hizex-20 である。このフィルムを 4 × 4 cm² の大きさに切り取り、アセトンで洗浄した後、十分乾燥させて、その片面に電極用金属薄膜を真空蒸着法で付着させた。電極用に使用した金属は、Al, Bi 及び Au の 3 種類である。試料フィルムの、金属電極が付いていない面を、図 1(a)に示したコロナ帶電装置を用いて、室温空気中で 3 分間帶電した。初期表面電位 V_0 は 190 V 程度であった。帶電した試料フィルムを図 1(b)に示す熱刺激表面電位減衰測定装置に移し、1 分間約 3°C の昇温速度で試料エレクトレットの温度 T を室温から約 130°C まで上げていき、その時の表面電位 $V(T)$ を T の関数として X-Y レコーダで記録した。

3. 実験の結果とその考察

Al, Bi 及び Au の 3 種類の金属について、それらを電極にもつ HDPE エレクトレットの熱刺激表面電位減衰を調べた。正帯電及び負帯電試料の熱刺激表面電位減衰曲線を、それぞれ図 2 及び図 3 に示す。正帯電の場合、図 2 に示されているように、Bi 及び Au 電極付き試料は 50°C から表面電位の減衰が始まっているが、Al 電極付き試料では 80°C まで減衰はみられなかった。負帯電の場合も、図 3 からわかるように、正帯電の場合と全く同じであった。本実験で使用した 3 種類の金属については、正負いずれの極性に帶電した場合も、Al を電極とした試料の電荷安定性が最も高く、次に Au 電極付き試料、最も電荷安定性の悪かったものが Bi 電極付き試料であった。また、Al 電極付き試料の、100°C での残留表面電位の値は、正帯電の場合で初期値の 95%，負帯電の場合は 97% であった。このように、HDPE エレクトレットの電荷安定性は、帯電極性にはよらず、電極として使用した金属の種類に著しく依存することがわかつた。

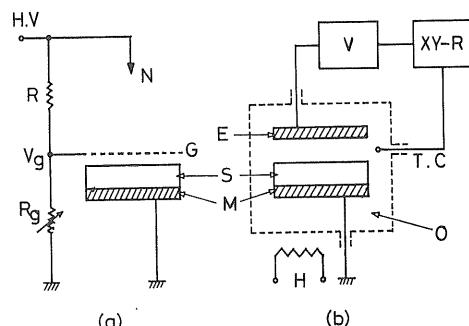


図 1 実験装置の模式図

(a) 帯電装置

H.V.: 高電圧, N: コロナ放電用針電極, G: 帯電電圧制御用グリッド電極, V_g: グリッド電位, R_g: 可変抵抗, R: 抵抗, S: 試料フィルム, M: 試料フィルムに蒸着された金属薄膜電極

(b) 热刺激表面電位減衰測定装置

V: 電位計, E: 電極, XY-R: レコーダ, T.C: 热電対, H: ヒータ, O: 温度制御容器

Fig. 1 Schematic diagrams of the experimental equipment.

(a) charging device.

H.V.: high voltage, N: needle electrode for corona-discharge, G: grid electrode for controlling of charging voltage, V_g: grid voltage, R_g: variable register, R: load register, S: sample, M: metallic thin film electrode which was vacuum-deposited on the sample film.

(b) measuring apparatus for the thermally stimulated surface potential decay.

V: electrometer, E: electrode, XY-R: XY recorder, T.C: thermo-couple, H: heater, O: temperature-controlled chamber.

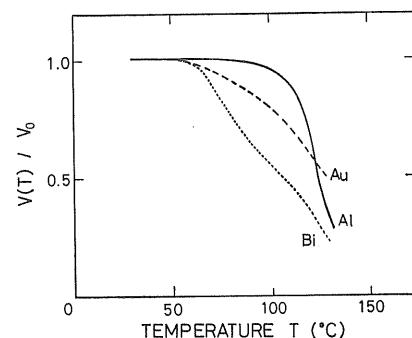


図 2 正コロナ帶電高密度ポリエチレンの熱刺激表面電位減衰特性に及ぼす電極金属の影響

Fig. 2 Electrode-metal effect on the thermally stimulated surface potential decay characteristics of positively corona-charged high density polyethylene.

る。

ポリエチレンの室温以上での TSC スペクトルについて

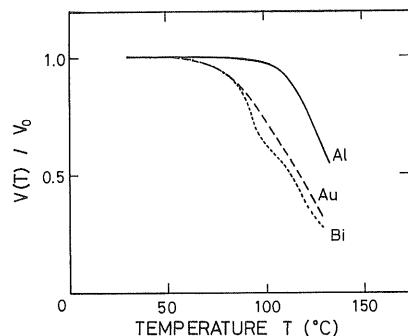


図 3 負コロナ帶電高密度ポリエチレンの熱刺激表面電位減衰特性に及ぼす電極金属の影響

Fig. 3 Electrode-metal effect on the thermally stimulated surface potential decay characteristics of negatively corona-charged high density polyethylene.

では、多くの研究者により報告⁵⁻¹³されているが、それらは報告者によりかなり異なっている^{5,7,9}。我々が行った観測では、室温以上の温度領域内には、大まかにいって、低温バンド B_1 と高温バンド B_h の 2 つの TSC バンドが存在した。低温バンド B_1 のピーク位置は、試料初期表面電位 V_0 が増加すると低温側にシフトする¹⁴が、高温バンド B_h は V_0 にはほとんど依存せず、125°C 付近にピークをもつ。この高温 TSC バンドの出現温度域と、示差走査熱量分析で観測された結晶融解にもとづく吸熱バンドの出現温度域がほぼ一致することから、本実験で用いた高密度ポリエチレンの高温 TSC バンド B_h は試料高分子の結晶相に関係しているとみてよい。すなわち、 B_h は試料高分子中の結晶相中にある電荷トラップ・サイトからの電荷開放にもとづく TCS であると思われる。そして、HDPE の電荷安定性はこれら 2 つの TSC バンドの相対的強度によって決定される。

図 2 及び図 3 に示した HDPE の電荷安定性の電極金属依存性は、先に報告した⁴ TSC スペクトルの挙動から予測されるものと一致している。すなわち、 B_1 バンドがほとんど観測されず B_h の相対的強度が大きい。Al 電極付き試料の電荷安定性は、 B_1 強度が大きくしたがって B_h の相対的強度が小さい。Bi 電極付き試料の電荷安定性よりも高い。

また、蒸着時の熱効果が Al, Bi の間にある Au を電極にしたエレクトレットは、正帯電及び負帯電いずれの場合も、図 2 及び図 3 に示されているように、Al 電極付き試料と Bi 電極付き試料との間の電荷安定度をもっていた。このように、Al, Au 及び Bi を電極にもつエレクトレットの電荷安定度の順序はこれらの金属を真空蒸着するときの基板への熱放出の大きさの順序⁸ に一致

している。

さらに、HDPE エレクトレットの電荷安定性の電極金属依存性は帶電極性によらないから、その原因はポリエチレン/電極金属界面の電気的特性の違いによるものではないことも確認された。

以上のような実験事実から、本実験で観測された熱刺激表面電位減衰特性の電極金属依存性の原因是、先に報告した PP や HDPE の TSC スペクトルに及ぼす電極金属の影響の原因と同じで、電極金属蒸着時の熱効果であることがわかる。

PP の場合、室温以上の TSC スペクトルには、 HDPE の場合と同じように、2 つの TSC バンドが現れる。低温バンド B_1' は 70°C 付近にピークをもち、高温バンド B_h' は 140°C 付近にピークをもつ。これらの 2 つの TSC バンドに対するエッティング効果を調べてみると、エッティングして非晶相を選択的に除去した PP 試料からの TSC スペクトルでは、低温バンド強度が著しく減少したが、高温バンドに対するエッティングの影響は比較的小さかった¹⁵。

このことから、PP の低温バンド B_1' 及び高温バンド B_h' はそれぞれ PP の非晶相及び結晶相中に存在するトラップからの電荷開放によるものであることがわかる。また、高温で十分アニールすることにより結晶欠陥を修復し結晶完全性を増加させたことを、X 線回折ピークの線幅の減少や示差走査熱量分析スペクトルに現れる結晶融解吸熱バンド幅の狭化で確認した PP 試料の TSC スペクトルを観測すると、熱処理の結果結晶化度は増加しているにもかかわらず、 B_h' 強度はむしろ減少していた¹⁶。したがって、PP の高温 TSC バンドに関する電荷トラップは結晶相中の欠陥であると結論される。

本実験で使用した HDPE の TSC スペクトルの電極金属依存性が PP のものと極めて類似していることを考慮すると、HDPE の場合も、PP の場合と同じように、結晶欠陥が高温 TSC バンドに関係した電荷トラップ・サイトとして機能しているものと思われる。したがって、HDPE の電荷安定性を向上させる要因としては、

- 1) 高温 TSC バンドに関係する結晶欠陥の増加
- 2) 低温 TSC バンドに関係する浅いトラップの減少

の 2 つが考えられる。

一般に、絶縁性高分子中にエネルギー的に深さの異なる複数の種類のトラップ・サイトが存在するとき、それらトラップ・サイトへの電荷捕獲は競合過程となるが、初期表面電位が低い場合は高温バンド強度は比較的大きく、初期表面電位を増加させていくと、高温バンドの相対的強度は減少していく場合が多い^{14,15,17}。すなわち、深い方のトラップ・サイトに優先的に電荷が捕獲され、

その結果、高温バンドの相対的強度は浅いトラップ・サイトよりも深いトラップ・サイトの数の変化に、より敏感に依存する。

また、PP の TSC の高温バンド強度は表面電位を高くすると飽和したが、使用した実験装置で帶電できる上限の表面電位内では低温バンドを飽和させることはできなかった¹⁵⁾。このことは、低温バンドに関係するトラップ数が極めて多いことを意味する。したがって、電極金属蒸着時の熱により浅いトラップの数が多少変化したとしても、高温バンドの相対的強度の変化をもたらすほどの減少は考えにくい。

以上のことを考慮すると、高温バンドの相対的強度を増加させる要因としては、1) の結晶欠陥の増加が妥当であると思われる。

そこで、本実験で観測された HDPE の熱刺激表面電位減衰特性が、用いた電極金属の種類に依存する機構として、次のような考えを提案する。すなわち、電極金属蒸着時に基板である高分子試料フィルムに熱を放出し、熱擾乱を与える。その結果、試料高分子中に多くの結晶欠陥が導入される。そして、その結晶欠陥が電荷トラップとして機能するため、高温 TSC バンドの相対的強度は増加する。

電極金属蒸着時の熱効果の具体的な機構として、上述の機構が妥当であることを確かめるために、電極用金属蒸着時の熱放出が多く、試料高分子中への結晶欠陥導入の程度が最も著しいと考えられる Al を試料 HDPE フィルムに真空蒸着した後で種々の温度で熱処理をしてからコロナ帶電した試料の熱刺激表面電位減衰特性を調べた。

一般に、結晶性高分子を熱処理すると、処理温度に応じて結晶欠陥が修復されて結晶完全性が増すとともに結晶化度も増加することが知られている¹⁶⁾。ポリエチレンの場合、80~110°C での熱処理で結晶欠陥の修復が徐々に進行し、110~127°C の熱処理では大規模な分子運動が起こってラメラ晶の厚化¹⁹⁾がみられるようになり、さらに処理温度を上げていけば、ラメラ晶の融解・再結晶化を経て試料全体の融解に至ることが、種々の温度で熱処理したポリエチレンの微小硬度の測定からも確認されている²⁰⁾。したがって、試料フィルムに電極用金属を蒸着した後で、そのフィルムを種々の温度で熱処理すると、処理温度と処理時間に応じて、電極金属蒸着時に試料フィルムに導入された結晶欠陥は修復され、結晶相中に存在する電荷トラップ・サイト (HDPE の高温 TSC バンドに関係する) の分布が変化するはずである。この結果、電荷安定性もまた熱処理条件に応じて以下のように変化するはずである。

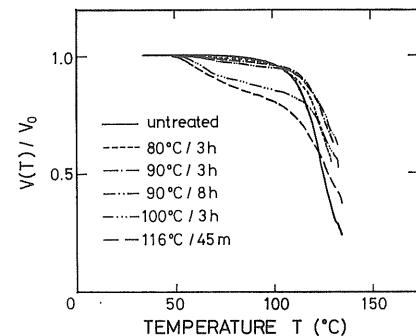


図 4 Al 電極蒸着後種々の条件で熱処理された、正コロナ帶電高密度ポリエチレンの熱刺激表面電位減衰特性

Fig. 4 Thermally stimulated surface potential decay characteristics of positively corona-charged high density polyethylene which was heat-treated at different conditions after vacuum-deposition of Al electrode.

(1) 比較的低い温度での短時間熱処理の場合、その処理温度で修復することができる欠陥のみが少しだけ消滅するので、エネルギー的に浅い（高温バンドに関係するトラップ・サイトのうちエネルギー的に浅いものであって、低温バンドに関係するほど浅いものではない）トラップ・サイトの数が少しだけ減少する。また、処理温度が低いため深いトラップの数は変化しないので、熱処理をしていない試料の電荷安定性と比較して、処理温度近くの温度域での電荷安定性は少し低下するが、高温域の電荷安定性はむしろ向上する。

(2) 処理温度は変えずに処理時間を長くすると、消滅するトラップ・サイトの数が増加するので電荷安定性はそれだけ低下する。

(3) 高温で熱処理すると、エネルギー的に深い電荷トラップ・サイトまで消滅してしまうので、高温バンド全体の強度が減少し、その結果、電荷安定性は著しく低下する。

ポリエチレン結晶相の熱処理による変化から期待される上記(1)~(3)の予測をもとにして、HDPE エレクトレットの電荷安定性が電極金属に依存する原因として、電極金属蒸着時の結晶欠陥導入であるという、先に述べた考えが妥当であるかどうか以下で検討する。

まず、Al 電極を真空蒸着した後種々の条件で熱処理をした HDPE の熱刺激表面電位減衰特性の、正帶電試料及び負帶電試料についての結果を、それぞれ図 4 及び図 5 に示す。

正帶電の場合、図 4 からわかるように、熱処理温度が 90°C 以下の比較的低温の場合は、前記(1)の予測どおり、処理温度付近の温度域で、熱処理をしていない試料と比較してわずかに電荷安定性が低下するが、処理温度

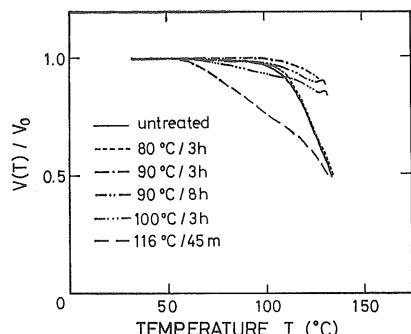


図 5 Al 電極蒸着後種々の条件で熱処理された、負コロナ帶電高密度ポリエチレンの熱刺激表面電位減衰特性

Fig. 5 Thermally stimulated surface potential decay characteristics of negatively corona-charged high density polyethylene which was heat-treated at different conditions after vacuum-deposition of Al electrode.

より高い温度域ではむしろ電荷安定性は向上している。また、90°C/8 h と熱処理時間を長くすると、(2) で述べたように、電荷安定性はさらに低下した。しかし、低下の程度は極めてわずかであった。これは、熱処理効果は処理温度に主に依存し、時間の因子は対数的にしか影響を与えない^{21,22}ためと思われる。しかし、熱処理温度が100°C 及び 116°C と高温の場合は、50°C くらいの温度から著しい表面電位減衰がみられ、電荷安定性は(3) で予測したとおり著しい低下を示した。

一方、負帯電試料の場合も、前記(1)~(3) の予測によく一致していた。

このように、正負いずれの帶電極性の場合も、蒸着後種々の温度で熱処理された HDPE 試料の電荷安定性が、ポリエチレン結晶相の熱的挙動から推定された電荷安定性とよく一致したことは、「HDPE 試料の電荷安定性が用いた電極金属に依存する機構は電極金属蒸着時の結晶欠陥導入である」という前述の考えが妥当であることを示すものである。また、80°C での熱処理は、HDPE の低温 TSC バンドの出現温度より高い温度での熱処理であるにもかかわらず、熱刺激表面電位減衰曲線は未処理試料のものとほとんど同じであった(とくに、負帯電の場合)。このことからも、電極金属蒸着時の熱により HDPE の高温 TSC バンドの相対的強度を増加させる要因としては、低温 TSC バンドに關係した浅い電荷トラップ・サイトの減少ではなく、結晶欠陥導入という機構の妥当性が支持される。

負帯電熱処理試料の熱刺激表面電位特性は、前述したように基本的には正帯電試料のものと同じであった。しかし、細かな点では正帯電の場合と少し異なった特性が観測された。すなわち、図 5 に示されているように、負

帯電試料で電荷安定性がはっきりと低下したのは 116°C で熱処理した試料だけであり、100°C の熱処理では電荷安定性低下の程度はそれほど大きくはなかった。また、90°C 及び 100°C の熱処理試料は、110°C 以上の温度域で正帯電の場合とかなり異なる電荷安定性を示し、(1) の特徴がよく現れていた。すなわち、負帯電試料では 120°C における相対残留表面電位が、90°C/3 h の熱処理では 0.98、100°C/3 h の熱処理では 0.88 であるのに対し、同じ条件で熱処理をした正帯電試料の相対残留表面電位はそれぞれ 0.83 及び 0.75 であった。

負帯電熱処理試料で観察されたこれらの大きな残留表面電位は、負帯電試料にトラップされている電荷が、正帯電試料の場合と比較して、より深い方に分布している結果であると考えられる。

以上のように、Al を電極に用いると、Al 蒸着時に導入される結晶欠陥のため深い電荷トラップの数が増加し、これが電荷安定化に寄与することがわかった。しかし、Al 電極を蒸着後 116°C で熱処理をした試料は、正帯電の場合は 70°C 以上の温度域で、また負帯電の場合は 89°C 以上の温度域で、Bi 電極付き未処理試料よりも高い残留表面電位をもっていた。また、Au 電極付き未処理試料の表面電位減衰特性と比較すると、正帯電及び負帯電いずれの場合も、95°C 程度以上の高温域では、Au 電極付き未処理試料より Al 電極を蒸着後 116°C で熱処理をした試料の方が高い表面電位を示した。

これらのこととは、Al 蒸着後 116°C で 45 分間熱処理した試料の方が、Bi や Au 電極付き未処理試料よりも、結晶欠陥にもとづく深い電荷トラップの数が多いことを示している。この場合、116°C の熱処理は結晶欠陥を修復するだけでなく、処理時間とともに結晶化度を増加させることも考慮しなければならない。しかし、高温で熱処理した後徐冷した PP では、結晶化度は増加しているにもかかわらず、結晶欠陥にもとづく深い電荷トラップはむしろ減少した¹⁸ことを考慮すると、Al 蒸着後 116°C で 45 分間熱処理した HDPE 試料の残留表面電位が、前述したように、ある温度以上では Bi や Au 電極付き未処理試料の表面電位より高い値を示したこと、116°C/45 分間の熱処理だけでは、Al 蒸着時に導入された結晶欠陥のすべては熱消滅できないことを示している。

4. 結論

(1) 高密度ポリエチレン・エレクトレットの電荷安定性は、正負いずれの帶電極性の場合も、使用した電極金属の種類に依存した。

(2) 本実験で使用した 3 種類の金属、Al, Au 及び Bi

では、Al を使用したものが最も電荷安定性が高く、Bi を使用したものが最も低かった。

(3) 高密度ポリエチレン・エレクトレットの電荷安定性が使用した電極金属に依存する機構は次のようなものである。

電極用金属蒸気が基板ポリエチレン上で固化・薄膜化するときに熱を放出し試料高分子に熱擾乱を与える。その結果、試料高分子の結晶相中には欠陥が導入され、その結晶欠陥が深い電荷トップとして機能する。このトップの増加量は熱擾乱の程度に応じて(電極金属の種類に依存して)変化するので、電荷安定性は用いた電極金属に依存する。

(4) したがって、電極金属蒸着時に試料ポリエチレン中に導入された結晶欠陥を、その後の熱処理により消滅させてしまうと電荷安定性は低下する。

参考文献

- 1) 中山佳子、尾藤唯之、池崎和男：静電気学会講演論文集'89, p. 21, 静電気学会(1989)
- 2) 貫井正健、坪井正昭、池崎和男：静電気学会講演論文集'89, p. 静電気学会(1989)
- 3) A. Baba and K. Ikezaki : J. Appl. Phys., 57 (1985) 359
- 4) K. Ikezaki, T. Ishii and T. Miura : Phys. Stat. Sol. (a), 85 (1984) 615
- 5) M.M. Perlman and S. Unger : J. Phys. D, 5 (1972) 2115
- 6) T. Takamatu and E. Fukada : Kobunshi no Kagaku, 29 (1972) 505
- 7) G. Sawa, M. Kawade and M. Ieda : J. Appl. Phys., 44 (1973) 5394
- 8) K. Amakawa and Y. Inuishi : Trans. J.E.E.J., 93A (1973) 533
- 9) T. Hashimoto, M. Shiraki and T. Sakai : J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 13 (1975) 2401
- 10) Y. Suzuki, K. Yasuda, T. Mizutani and M. Ieda : J. Phys. D, 10 (1977) 1985
- 11) T. Mizutani, T. Oomura and M. Ieda : Jpn. J. Appl. Phys., 21 (1982) 1195
- 12) S. Haridoss and M.M. Perlman : J. Appl. Phys., 55 (1984) 21
- 13) J.P. Reboul and A. Toureille : J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 22 (1984) 21
- 14) K. Ikezaki : Phys. Stat. Sol. (a), 90 (1985) 383
- 15) K. Oka and K. Ikezaki : Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992) 1097
- 16) 遊部雅生、池崎和男：第 51 回応用物理学会講演予稿集第 1 分冊, p. 61, 応用物理学会(1990)
- 17) H. von Seggern : J. Appl. Phys., 50 (1979) 2817
- 18) E.W. Fischer, H. Goddar and G.F. Schmidt : J. Polym. Sci. A2, 7 (1969) 37
- 19) W.O. Statton : J. Appl. Phys., 32 (1961) 2332
- 20) D.R. Rueda, J. Martirez-Salazar and F.J. Balta-Calleja : J. Mater. Sci., 20 (1985) 834
- 21) F.J. Balta-Calleja and A. Peterlin : Makromol. Chem., 141 (1971) 91
- 22) S. Babajko and J.M. Schultz : J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 20 (1982) 497