



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109852182 B

(45) 授权公告日 2021.06.11

(21) 申请号 201910140236.8

C09D 133/10 (2006.01)

(22) 申请日 2019.02.26

C09D 7/65 (2018.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109852182 A

(56) 对比文件
EP 0651034 A1, 1995.05.03

(43) 申请公布日 2019.06.07

审查员 胡晓培

(73) 专利权人 昆山市板明电子科技有限公司
地址 215300 江苏省苏州市昆山市千灯镇
秦峰北路195号

(72) 发明人 陈修宁 黄志齐 王立中 黄京华
王淑萍

(74) 专利代理机构 昆山中际国创知识产权代理
有限公司 32311
代理人 盛建德 陈宁

(51) Int. Cl.
C09D 133/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

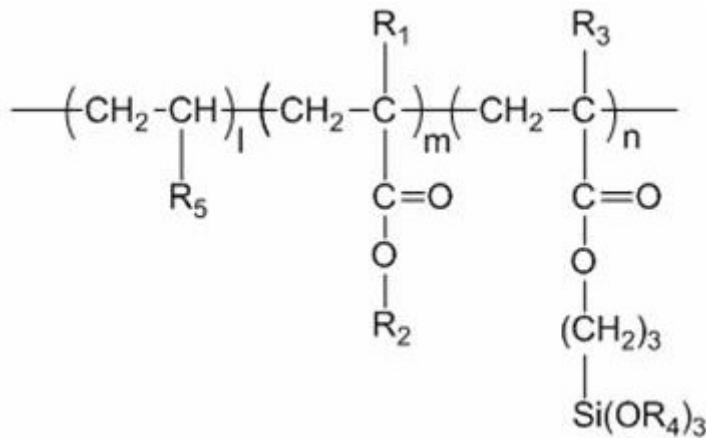
用于提高阻焊油墨附着力的组合物及其使用方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于提高阻焊油墨附着力的组合物及其使用方法,该组合物主要由占组合物总质量0.05-1.0wt.%的含硅聚合物、占组合物总质量的0.01-3.0wt.%的亲水性聚合物和余量混合溶剂组成,其中含硅聚合物由单体 $CH_2=CHR_5$ 、 $CH_2=C(R_1)COOR_2$ 和 $CH_2=C(R_3)COO(CH_2)_3Si(OR_4)_3$ 通过热引发式自由基溶液聚合共聚得到,且 R_5 为含氮杂环类基团;该组合物可显著提高阻焊油墨与铜表面间的附着力,且具有良好的耐酸和耐碱附着力,此外使用该组合物的工艺简单,无需将金属表面粗化,也无需在金属表面形成其它金属层提高附着力,特别适用于不利于刷磨或微蚀的超细电路、高频电路的制备。

1. 一种用于提高阻焊油墨附着力的组合物,其特征在於,该组合物主要由以下成分组成:

a) 含硅聚合物,该含硅聚合物占所述组合物总质量的0.05-1.0wt.%,且该含硅聚合物具有如式(I)所示通式



(1)

其中: $I+m+n=1$,且 $0<I\leq 0.75$ 、 $0<m\leq 0.50$ 、 $0<n\leq 0.20$;

R_1 和 R_3 为氢原子或甲基,且 R_1 和 R_3 为相同或不同;

R_2 为碳原子数为4-18的饱和烷基;

R_4 为碳原子数为1-4的饱和烷基;

R_5 为含氮杂环类基团,该含氮杂环类基团为三唑官能团、含三唑官能团的基团、含苯并三氮唑官能团的基团、咪唑官能团、含咪唑官能团的基团、苯并咪唑官能团的基团、吡啶官能团、含吡啶官能团的基团、吡咯官能团、含吡咯官能团的基团、噻唑官能团、含噻唑官能团的基团、嘌呤官能团和含嘌呤官能团的基团;

b) 亲水性聚合物,该亲水性聚合物占所述组合物总质量的0.01-3.0wt.%;

c) 混合溶剂,该混合溶剂占所述组合物总质量的余量,且按混合溶剂总质量计,该混合溶剂由占混合溶剂总质量15-95wt.%的水溶性醇和水溶性醇醚中的至少一种与占混合溶剂总质量5-85wt.%的水组成;

所述含硅聚合物为由单体 $\text{CH}_2=\text{CHR}_5$ 、单体 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_2$ 和单体 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR}_4)_3$ 的混合物通过热引发式自由基溶液聚合共聚制备得到的产物;

所述亲水性聚合物为聚乙二醇、聚丙二醇、环氧乙烷-环氧丙烷共聚物和聚乙烯醇中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的用于提高阻焊油墨附着力的组合物,其特征在於,所述单体 $\text{CH}_2=\text{CHR}_5$ 为N-乙烯基咪唑、4-乙烯基吡啶和4-甲基-5-乙烯基噻唑中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的用于提高阻焊油墨附着力的组合物,其特征在於,所述单体 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_2$ 为丙烯酸酯异辛酯、丙烯酸酯十六酯和甲基丙烯酸酯十八酯中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的用于提高阻焊油墨附着力的组合物,其特征在於,所述单体 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR}_4)_3$ 为 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的用于提高阻焊油墨附着力的组合物,其特征在於,所述水溶性

醇为甲醇、乙醇、异丙醇和乙二醇中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的用于提高阻焊油墨附着力的组合物,其特征在于,所述水溶性醇醚为乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇丙醚、乙二醇丁醚,二乙二醇甲醚、二乙二醇乙醚、二乙二醇丙醚和二乙二醇丁醚中的至少一种。

7. 一种权利要求1至6中任一权利要求所述组合物的使用方法,其特征在于,所述组合物通过浸泡或喷淋的方式施加到经酸洗预处理后的PCB铜层表面进行化学处理,进行化学处理时长为10s-6min,且组合物的化学处理温度为10-50℃;化学处理结束后对PCB铜层表面进行水洗烘干即可。

8. 根据权利要求7所述的使用方法,其特征在于,所述组合物的化学处理温度为25-35℃。

用于提高阻焊油墨附着力的组合物及其使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种改善附着力的助剂,尤其涉及一种用于提高阻焊油墨附着力的组合物及其使用方法,适用于改善PCB工艺制程中阻焊油墨与覆铜板铜层之间的附着力,属于PCB制程用试剂技术领域。

背景技术

[0002] 在印制线路板(PCB)生产过程中,为了提高焊接效率同时为了保护不需要焊接的部位,需要对这些部位用阻焊油墨进行保护。一般,阻焊油墨经过凹版印刷、丝网印刷或者喷墨打印的方法涂布在PCB表面,经固化处理即可形成阻焊膜。随着PCB生产工艺、焊接条件和线路要求的发展,阻焊油墨也经历了几个阶段:早期的干膜型、热固化型到现阶段的工业中大量使用的感光显影型阻焊油墨。

[0003] 多层PCB的关键性能和可靠性主要体现在介电材料与导体铜之间黏结的可靠性。现阶段工业中主要通过铜表面化学粗化来提高阻焊油墨与铜之间的附着力,通过化学粗化,可以显著增加导体铜和介电材料之间的接触面积,进而通过界间的物理作用力提高两者之间的附着力,常用的铜表面化学粗化剂为强酸作为单组分粗化剂或强酸与双氧水等强氧化剂组成的复合型粗化剂。但随着PCB的尺寸越来越小,信号传输频率的提高,导体表面的粗糙度对导体信号的传输影响越来越大,因此依靠表面粗化提高附着力方法,渐渐不能满足新型的PCB技术需要。

[0004] 针对上述问题,K.H.Dietz在Dry Film Photoresist Processing Technology, Electrochemical Publications Ltd.,2001中报告了一种使用化学键合力提高干膜与导体铜之间附着力的方法。该方法采用抗变色剂可以在导体铜表面自组装一层有机膜,这层有机膜和导体铜与干膜均有较好的化学结合力,然而抗变色剂一般采用苯并三氮唑或其衍生物作为主要成分,其耐酸性较差。

[0005] EP0260977公开了一种含有可与铜或者铜氧化物发生化学反应的附着力促进剂,该附着力促进剂采用偶联剂的醇水混合物溶液作为活性成分,该偶联剂为芳胺类、含氮杂环类、丙烯酸酯类、含硫醇或链硫基类,其中又以含氮杂环类偶联剂效果最佳,上述偶联剂可与铜发生络合反应,其促进效率高,在低添加量的情况下就可以达到较理想的效果,但这种促进剂的有效成分仍以小分子偶联剂为主,其容易在铜表面某些区域大量聚集,而另一些区域聚集量较少,导致铜表面的均匀性较差,其附着力的改进效果并不特别理想。

[0006] TW201806756A公开了一种被膜形成的组合物,该被膜组合物含有一个分子中含有胺基及芳香基芳香族硅烷偶联剂、具有两个以上羧基的多元酸以及卤化物离子,该组合物可以直接在金属表面形成一种金属转化膜,显著改善金属表面与上层树脂间的附着力,并且具有良好的耐酸性。

发明内容

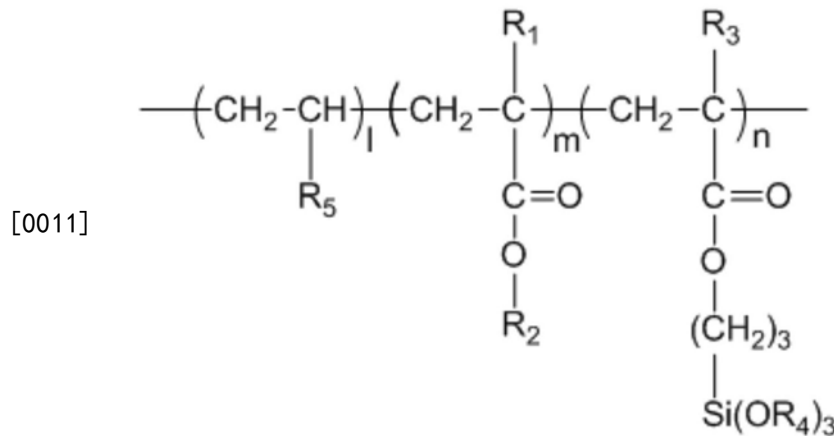
[0007] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种用于提高阻焊油墨附着力的组合物及其

使用方法,该组合物与铜层接触后会在铜层表面形成金属转化膜,通过该转化膜可显著改善阻焊油墨与铜之间的附着力,处理过程无需将金属表面粗化,也无需在金属表面形成其它金属层(闪镀锡)即可显著提高附着力,工艺流程简单。

[0008] 本发明的技术方案是:

[0009] 本发明公开了一种用于提高阻焊油墨附着力的组合物,该组合物主要由以下成分组成:

[0010] a) 含硅聚合物,该含硅聚合物占所述组合物总质量的0.05-1.0wt.%,且该含硅聚合物具有如式(I)所示通式



[0012] (I)

[0013] 其中: $1+m+n=1$,且 $0<1\leq 0.75$ 、 $0<m\leq 0.50$ 、 $0<n\leq 0.20$;

[0014] R_1 和 R_3 为氢原子或甲基,且 R_1 和 R_3 为相同或不同;

[0015] R_2 为碳原子数为4-18的饱和烷基;

[0016] R_4 为碳原子数为1-4的饱和烷基;

[0017] R_5 为含氮杂环类基团,该含氮杂环类基团为三唑官能团、含三唑官能团的基团、含苯并三氮唑官能团的基团、咪唑官能团、含咪唑官能团的基团、苯并咪唑官能团、含苯并咪唑官能团的基团、吡啶官能团、含吡啶官能团的基团、吡咯官能团、含吡咯官能团的基团、噻唑官能团、含噻唑官能团的基团、嘌呤官能团和含嘌呤官能团的基团。

[0018] 上述含硅聚合物为由单体 $\text{CH}_2=\text{CHR}_5$ 、单体 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_2$ 和单体 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR}_4)_3$ 的混合物通过热引发式自由基溶液聚合共聚制备得到的产物。其中单体 $\text{CH}_2=\text{CHR}_5$ 优选N-乙烯基咪唑、4-乙烯基吡啶和4-甲基-5-乙烯基噻唑中的至少一种;单体 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_2$ 优选丙烯酸酯异辛酯、丙烯酸酯十六酯和甲基丙烯酸酯十八酯中的至少一种;单体 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR}_4)_3$ 优选 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷中的至少一种。该热引发式自由基溶液聚合体系中的溶剂采用能够溶解三种单体和引发剂的溶剂,优选醇类溶剂,更优选异丙醇;该体系所采用的引发剂为常规热引发剂如偶氮二异丁腈;按照常规热引发自由基共聚的反应温度和反应时间进行共聚即可。该共聚反应的具体操作和工艺条件为本领域常规技术手段,本申请中不再赘述。

[0019] b) 亲水性聚合物,该亲水性聚合物占所述组合物总质量的0.01-3.0wt.%,且该亲水性聚合物为聚乙二醇、聚丙二醇、环氧乙烷-环氧丙烷共聚物和聚乙烯醇中的至少一种,其中环氧乙烷-环氧丙烷共聚物优选蓖麻油基聚氧乙烯醚和硬酯氨基聚氧乙烯醚中的至少

一种。

[0020] c) 混合溶剂,该混合溶剂占所述组合物总质量的余量,且按混合溶剂总质量计,该混合溶剂由占混合溶剂总质量15-95wt.%的水溶性醇和水溶性醇醚中的至少一种与占混合溶剂总质量5-85wt.%的水组成。其中水溶性醇为甲醇、乙醇、异丙醇和乙二醇中的至少一种,水溶性醇醚为乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇丙醚、乙二醇丁醚,二乙二醇甲醚、二乙二醇乙醚、二乙二醇丙醚和二乙二醇丁醚中的至少一种。采用上述水溶性醇或水溶性醇醚与水按照一定比例混合后形成的混合溶剂可有效提高前述含硅聚合物的储存稳定性,且不会影响铜层表面与阻焊油墨之间的附着力。

[0021] 此外,在本申请所述用于提高阻焊油墨附着力的组合物中,除了上述必要组分外还包括其他根据应用场合和实际情况使用的其他组分,如消泡剂、润湿剂等,其用量可按照常规建议用量使用。

[0022] 本发明还公开了一种上述组合物的使用方法,该使用方法为首先采用酸洗的方式对PCB铜层表面进行预处理,通过预处理将铜层表面的污物去除,如有机残留物、指纹油脂和氧化层等,以便本申请所述组合物能够更好的起作用。然后将本申请所述组合物通过浸泡或喷淋的方式(具体根据现场生产工艺需要)施加到上述经酸洗预处理后的PCB铜层表面进行化学处理,进行化学处理时长为10s-6min,且组合物的化学处理温度为10-50℃,更优选为25-35℃;化学处理结束后对PCB铜层表面进行水洗烘干即可,完成整个处理过程。

[0023] 本发明的有益技术效果是:该组合物主要由占组合物总质量0.05-1.0wt.%的含硅聚合物、占组合物总质量的0.01-3.0wt.%的亲水性聚合物和余量的混合溶剂组成,其中含硅聚合物由单体 $\text{CH}_2=\text{CHR}_5$ 、单体 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_2$ 和单体 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR}_4)_3$ 通过热引发式自由基溶液聚合共聚得到,且 R_5 为含氮杂环类基团;该组合物可显著提高阻焊油墨与铜表面之间的附着力,并且具有良好的耐酸附着力和耐碱附着力,此外使用该组合物的方法工艺简单,无需将金属表面粗化,也无需在金属表面形成其它金属层(闪镀锡)提高附着力,特别适用于不利于刷磨或微蚀的超细电路、高频电路的制备中。

具体实施方式

[0024] 为了能够更清楚了解本发明的技术手段,并可依照说明书的内容予以实施,下面结合具体实施例,对本发明的具体实施方式作进一步详细描述,以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。下述实施例中未提及的工艺参数、操作方式和检测方法,均为本领域技术人员使用的常规方法,或通过有限次试验可以得到的常规参数。

[0025] 附着力促进剂A的制备:

[0026] 将4.8g N-乙烯基咪唑、18.5g丙烯酸酯异辛酯、2.0g γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷加入到100ml无水异丙醇中,搅拌状态下加入偶氮二异丁腈,边搅拌边在70℃下反应半小时,然后升温到85℃反应2个小时后得到含硅聚合物溶液I。得到的含硅聚合物溶液I用乙二醇丁醚和水(质量比为15:85)混合形成的混合溶剂将制备所得含硅聚合物的质量浓度调整到0.5wt.%后,加入0.5wt.%的聚乙二醇1000,然后使用乙酸调整pH=5-6得到附着力促进剂A。

[0027] 附着力促进剂B的制备:

[0028] 将4.8g 4-乙烯基吡啶、20g丙烯酸酯十六酯、2.5g γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧

基硅烷加入到100ml无水异丙醇中,搅拌状态下加入偶氮二异丁腈,边搅拌边在70℃下反应半小时,然后升温到85℃反应2个小时后得到含硅聚合物溶液II。得到的含硅聚合物溶液II用异丙醇和水(质量比为1:1)混合形成的混合溶剂将制备所得含硅聚合物的质量浓度调整到0.8wt.%后,加入2wt.%的蓖麻油基聚氧乙烯醚(江苏省海安石化生产的EL-40),然后用乙酸调整pH=5-6得到附着力促进剂B。

[0029] 附着力促进剂C的制备:

[0030] 将5.0g 4-甲基-5-乙炔基噻唑、20g丙烯酸酯十六酯、1.5g γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷加入到100ml无水异丙醇中,搅拌状态下加入偶氮二异丁腈,边搅拌边在70℃下反应半小时,然后升温到85℃反应2个小时得到含硅聚合物溶液III。得到的含硅聚合物溶液III用二乙二醇丁醚和水(质量比为20:80)混合形成的混合溶剂将制备所得含硅聚合物的质量浓度调整到0.8wt.%后,加入2wt.%聚乙烯醇,然后用乙酸调整pH=5-6得到附着力促进剂C。

[0031] 附着力促进剂D的制备:

[0032] 将4.8g N-乙炔基咪唑、18.5g甲基丙烯酸酯十八酯、2.0g γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷加入到100ml无水异丙醇中,搅拌状态下加入偶氮二异丁腈,边搅拌边在70℃下反应半小时,然后升温到85℃反应2个小时得到含硅聚合物溶液IV。得到的含硅聚合物溶液IV用乙二醇丁醚和水(质量比为20:80)混合形成的混合溶剂将制备所得含硅聚合物的质量浓度调整到1.0wt.%后,加入3.0wt.%硬酯氨基聚氧乙烯醚,然后用乙酸调整pH=5-6得到附着力促进剂D。

[0033] 将上述制备得到的附着力促进剂应用于覆铜板的铜层表面上,同时采用不使用附着力促进剂处理覆铜板铜层表面和使用现有铜表面化学粗化剂处理覆铜板铜层表面的方式作为对比,考察成膜均匀性、耐酸性和耐碱性能。

[0034] 具体实施例1-4

[0035] 电镀覆铜板预处理:将电解铜箔(使用建滔覆铜板生产的HTG电解铜箔,厚度35 μ m)裁剪成5 \times 5cm的方形,用5wt.%的硫酸水溶液进行除油后,水洗烘干待用;

[0036] 将四块经预处理的铜箔分别在上述附着力促进剂A、B、C和D(温度均为25℃)中浸泡1min后进行水洗,然后置于80℃的烘箱中烘烤2min,测试铜箔表面的成膜均匀性;

[0037] 在经附着力促进剂处理后的铜箔上,分别涂覆厚度为25 μ m的阻焊油墨层,涂覆结束后先在80℃预烤3h,然后在155℃烘烤1h完成固化,形成固化的阻焊油墨层,并对其进行耐酸测试和耐碱测试。

[0038] 对比例1

[0039] 将电解铜箔(使用建滔覆铜板生产的HTG电解铜箔,厚度35 μ m)裁剪成5 \times 5cm的方形,用5wt.%的硫酸水溶液进行除油后,水洗烘干待用;测试铜箔表面的成膜均匀性;然后按照丝网漏印的方式在覆铜板铜箔表面印刷厚度为25 μ m的阻焊油墨层,印刷结束后先在80℃预烤3h,然后在155℃烘烤1h完成固化,形成固化的阻焊油墨层,并对其进行耐酸测试和耐碱测试。

[0040] 对比例2

[0041] 将电解铜箔(使用建滔覆铜板生产的HTG电解铜箔,厚度35 μ m)裁剪成5 \times 5cm的方形,用5wt.%的硫酸水溶液进行除油后,水洗烘干待用;采用板明科技公司的中粗化铜表面

化学粗化剂BTH-2063(硫酸-双氧水体系的铜表面处理剂)对铜箔表面进行处理,处理后测试铜箔表面的成膜均匀性;然后按照丝网漏印的方式在覆铜板铜箔表面印刷厚度为25 μ m的阻焊油墨层,印刷结束后先在80 $^{\circ}$ C预烤3h,然后在155 $^{\circ}$ C烘烤1h完成固化,形成固化的阻焊油墨层,并对其进行耐酸测试和耐碱测试。

[0042] 上述涉及的性能测试方法如下:

[0043] 1、成膜均匀性测试:按照具体实施例1-4和对比例1-2中所述,选取经附着力促进剂处理或未处理的电解铜箔作为测试片,在测试片的表面随机选取三个点用去离子水测定表面接触角,用来考察组合物在铜箔表面的成膜情况。成膜情况评判标准如下:三个点接触角均大于90度,均匀性标记为良好;三个点接触角等于90度或者均小于90度,均匀性标记为不良。

[0044] 2、耐酸附着力测试:参照专利文献TW201806756A进行,具体为在固化后的阻焊油墨表面以1cm间隔切出切口后,用6N的盐酸浸泡10分钟,再经过水洗干燥后,用3M600系列胶带贴合在阻焊油墨胶膜的表面,进行剥离,根据阻焊油墨胶膜剥离情况评判耐酸附着性。

[0045] 3、耐碱附着力测试:在固化后的阻焊油墨表面以1cm间隔切出切口后,用10wt.%的氢氧化钠溶液于25 $^{\circ}$ C下浸泡30min,再经水洗干燥以后,用3M600系列胶带贴合在阻焊油墨胶膜的表面,进行剥离,根据阻焊油墨胶膜剥离情况评判耐碱附着性。

[0046] 上述耐酸附着性和耐碱附着性的具体评价标准如下:

[0047] 4:阻焊油墨胶膜维持与铜表面的粘附状态;

[0048] 3:阻焊油墨胶膜沿切口部分自铜层剥离;

[0049] 2:阻焊油墨胶膜沿切口部分及切口周边部分自铜层剥离;

[0050] 1:阻焊油墨胶膜沿切口部分、切口周边部分、切口周边以外部分均从铜层剥离。

[0051] 上述性能的测试结果如表1中所示。

[0052] 表1具体实施例1-4和对比例1-2性能对比

[0053] 测试性能	具体实施例				对比例	
	1	2	3	4	1	2
成膜均匀性	良好	良好	良好	良好	不良	良好
[0054] 耐酸附着力	4	4	4	4	3	4
耐碱附着力	4	4	4	4	3	4

[0055] 从上述表1中性能对比结果可以看出,具体实施例1-4中使用本申请所述组合物对铜箔表面进行处理后其成膜均匀性优异;再涂覆阻焊油墨后,该组合物可显著提高阻焊油墨与铜表面之间的附着力,且经过耐酸测试和耐碱测试后,仍然具有非常好的附着力。对比例1中未使用本申请所述组合物对铜箔表面进行处理,直接测量经酸洗-水洗-烘干后覆铜板铜层表面的成膜均匀性,可以看到其成膜性不良;而在其上直接涂覆阻焊油墨后,该阻焊油墨经过酸性溶液和碱性溶液浸泡后的附着力远远低于使用本申请组合物处理后的附着力。对比例2中将覆铜板表面经酸洗-水洗-烘干后,使用现有技术中常用的中粗化铜表面化学粗化剂BTH-2063(硫酸-双氧水体系的铜表面处理剂)对铜箔表面进行处理,其同样能达

到非常优异的成膜均匀性、耐酸后的附着力测试及耐碱后的附着力测试,但对比例2中所使用的体系会损害铜箔表面,大大提高铜箔表面的粗化度,而铜箔作为导体,其表面的粗糙度越高则对导体信号的传输影响越大,因此不适用于超细电路、高频电路制作中的阻焊,本申请技术方案与对比例2技术方案相比,在保证能够达到同等的成膜均匀性、耐酸附着力和耐碱附着力的性能基础上,还能够保证铜层表面没有明显的粗糙度变高的情况,适用于超细、高频电路板制备。

[0056] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,并不用于限制本发明,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明技术原理的前提下,还可以做出若干改进和变型,这些改进和变型也应视为本发明的保护范围。