平板型感应耦合等离子体源的线圈配置 对功率耦合效率的影响*

狄小莲 辛 煜 宁兆元

(苏州大学物理科学与技术学院,薄膜材料江苏省重点实验室,苏州 215006) (2005年12月6日收到2006年1月24日收到修改稿)

基于感应耦合等离子体的变压器模型,分析了感应耦合等离子体的功率耦合效率与线圈配置(几何尺寸、电学 参量)及等离子体基本参量(等离子体电子密度、电子-中性粒子有效碰撞频率)之间的关系;然后,改变平板型线圈 的匝数从而改变了线圈的几何尺寸、电学参量,并且测量出了不同的线圈所对应的功率耦合效率.实验结果表明, 线圈的电感量是能否实现放电的决定性因素;而功率耦合效率则与感应线圈的 Q 值、放电参量(气压、功率)等密切 相关,射频输入功率的增加、放电气压的上升都会导致感应耦合等离子体耦合效率的提高,这与感应耦合等离子体 的变压器模型预测结果是符合的.然而,变压器模型给出的提高线圈 Q 值可导致耦合效率增强的预测结果仅适用 于同等电感量的线圈条件.本文对于单线圈的感应耦合等离子体源的研究为线圈的优化设计甚至大面积的多线 圈感应耦合等离子体源研制提供了理论依据.

关键词:感应耦合等离子体,功率耦合效率,变压器模型 PACC:5200,5270

1.引 言

在过去的十多年中,感应耦合等离子体源作为 高密度等离子体刻蚀和沉积工具受到人们的广泛关 注,并且目前正应用于半导体工业刻蚀工艺当 中^[1-3].这种源的一个典型特征是将射频功率施加 到感应线圈两端,并通过一介质窗口耦合给等离子 体,而不像电容耦合等离子体(CCPs)源将射频功率 直接耦合给导电极,因此这种非电容耦合式的功率 传输所产生的等离子体鞘层电压较低,因而产生的 等离子体密度较高.另外,感应耦合等离子体 (ICPs)源设计起来非常简单,无需如电子回旋共振 和螺旋波源中的多极磁场或外部磁场,就能够产生 相对均匀的等离子体.

随着半导体工业中 Si 基片尺寸从直径 200mm 增加到 300mm,刻蚀工艺中对刻蚀均匀性要求也更 高,研究者们展开了感应耦合等离子体源进一步优 化设计的研究^{4—71}. ICPs 源中的核心部件-线圈无疑 是优化设计研究的焦点,因为射频功率直接加在线 圈两端 等离子体吸收的功率是通过线圈与等离子 体之间的耦合来实现的. Singh 等人报道^[5],他们设 计的同心的 5 匝线圈的功率耦合效率要优于原先使 用的 3 匝线圈^[6]. Shindo 等人^[7]通过改变线圈中的 射频场的方位来达到改变等离子体中的电子能量的 目的. Fukasawa 及其合作者^[8]认为单匝线圈产生的 等离子体的径向均匀性分布优于多匝螺旋线圈 然 而, Schwabedissen 等人^[9]并没有观察到单匝线圈等 离子体密度的径向分布表现出比多匝线圈有更好的 均匀性. 以上的研究工作中从实验上得出了一些结 论 但是并没有针对线圈的几何尺寸及电学参量等 因素对等离子体的影响做进一步细致的研究。另 外 大面积感应耦合等离子体需要大面积感应线圈 的激发 然而由于大面积感应线圈所引起的射频电 流的驻波效应问题会使得等离子体的功率沉降变得 相当的不均匀 离应用尚有距离 虽然目前人们还在 努力地降低或利用这种驻波效应^{10]},以获得均匀的 等离子体.从另一个角度看,并联式多组多匝线圈 感应耦合等离子体是另一种可选择方案 ,德国学者 研制的圆筒式多组线圈方式实现感应放电[11],韩国

^{*}国家自然科学基金(批准号:10305008)资助的课题.

[†] E-mail:xylzf_1999@suda.edu.cn

学者采用了平板式多组线圈方式实现感应放电^[12], 但所获得的等离子体密度还偏低,因此,线圈的结构 及其优化是一个迫切需要解决的问题.

在这篇文章中,通过改变输入的射频功率、放电 气压等,针对不同匝数(1—4 匝)的同心线圈配置对 单组线圈的平板型感应耦合等离子体功率耦合效率 的影响进行了研究.

2. 实验装置

图 1(a)是平板型感应耦合等离子体装置示意 图 线圈放置在直径为 330mm、厚度为 19mm 的石英 介质窗口正上面,实验过程所使用的感应线圈的几 何尺寸及其他参数见表 1,其中, $Q = \omega L/R$, L 和 R 为线圈电感和电阻,ω 为射频频率.所有线圈的材 质均为线径为 6mm 的黄铜管.等离子体的放电腔 体的 直 径 为 350mm,高度 为 250mm.频率为 13.56MHz 的射频功率施加在感应线圈上,真空腔体 就会产生感应磁场 根据法拉第电磁感应定律,磁场 又会感应产生电场,此电场会加速等离子体中的电 子的运动,使之不断与原子或分子碰撞离化,从而将 射频能量耦合给等离子体,并维持其放电.线圈高 压端产生的寄生电容耦合效应增强了等离子体射频 电位,其存在不仅通过溅射窗口污染等离子体,而且 也严重的影响着等离子体诊断.在线圈和介质窗口 之间放置了厚度为 1.5μm 的敷铜印刷电路板做成 的法拉第屏蔽结构(如图 1(b)所示),可以有效地降 低等离子体射频电位.



图1 感应耦合等离子体装置示意图

线圈的放电电流通过一自制的 Rogowski 线 圈^[13]测量,线圈感应信号大小由 54641D 数字示波 器读出. Rogowski 线圈在感应线圈中的几何放置对 所测量的射频电流大小较为敏感,因此,Rogowski 线 圈在测量不同种类的感应线圈电流时存在一定的误 差. 另外,由于线圈没有经过校准,因而所测量得到 的电流值不能代表实际电流值,但这并不影响同种 感应线圈的功率耦合效率的计算,因为电流校正因 子在计算过程中会被消去.

表1 四种感应线圈的几何配置、电感量及其 Q 值

匝数	直径/mm				电感量	0
	Φ_{l}	Φ_2	Φ_3	Φ_4	/μΗ	Ų
1	250	-	-	-	0.45 ± 0.05	200 ± 5
2	250	200	-	-	0.84 ± 0.05	250 ± 5
3	250	200	100	-	1.19 ± 0.05	270 ± 5
4	280	250	200	100	1.94 ± 0.05	340 ± 5

实验过程使用纯度为 99.999%的 Ar 气,流量为 0.05SLM. 实验中,改变放电气压和功率,气压的变 化范围为 0.25Pa 到 10Pa;固定气压为 0.25Pa,射频 输入功率的变化范围为 20—500W. 这里的功率值 是功率表上的直读值(即输入功率与反射功率 的差).

3. 平板型感应耦合等离子体变压器 模型

Piejak 等人^[14]针对一圆筒型的感应耦合等离子 体源提出了一个空气芯的变压器模型 模型中 ,等离 子体源的线圈是变压器的初级线圈 ,等离子体看成 是变压器的次级线圈 ,这样就可以使用基本的电路 理论来研究等离子体的电学参量 ,避免了使用麦克 斯韦方程组带来的繁琐的数值计算.对于平板型的 感应耦合等离子体源,可以在文献 14 的基础上做一定的修正.图 2 是其平板型感应耦合等离子体变压器模型的等效电路,在初级回路中,初级线圈(天线)的自感为 L_e ,电阻为 R_e .线圈中的射频电流 I_e 通过互感 M 在次级回路中产生了感应电流 I_p .在次级回路中, L_g 为等离子体的几何结构电感; L_e 为电子惯量电感; R_p 为等离子体电阻.



图 2 变压器模型等效电路图

由朗之万方程得出等离子体电导为

$$\sigma_{\rm p} = \frac{e^2 n_{\rm e}}{m_{\rm e} (jw + v_{\rm en})}, \qquad (1)$$

其中 , n_e 为电子密度 , m_e 为电子质量 ,w 为射频频 率 , w_m 为电子与中性粒子的碰撞频率.

考虑到在低气压条件下,感应耦合等离子体能 量吸收机理为无碰撞随机加热机理^[14],因此用有效 碰撞频率 v_{eff}代替上式中的 v_{en},从而得出

$$\sigma_{\rm eff} = \frac{e^2 n_{\rm e}}{m_{\rm e}(jw + v_{\rm eff})}, \qquad (2)$$

其中 v_{eff} = v_{en} + v_{stoc}, v_{stoc}为随机碰撞频率,计算公式 参考文献 15—18].

由(2)式的虚部和实部可得出,等离子体电阻和 电子惯量电感分别为

$$R_{\rm P} = {\rm Re}\left(\frac{1}{\sigma_{\rm eff}}\right)$$
, (3)

$$L_{\rm e} = {\rm Im} \left(\frac{1}{\sigma_{\rm eff}} \right)$$
 , (4)

因而等离子体阻抗可表示为

$$Z_{\rm p} = R_{\rm p} + jwL_{\rm p} , \qquad (5)$$

其中 $L_p = L_g + L_e$,当射频功率 P(指入射功率与反射功率之差)加在线圈两端时,由于线圈会消耗一部分入射功率 P_{loss} ,其余的功率 P_d 就通过耦合传输到次级线圈中.

$$P_{\rm loss} = I_{\rm c}^2 R_{\rm c} , \qquad (6)$$

其中, I_c 和 R_c 分别是线圈中的射频电流和电阻.

功率耦合效率定义为

$$\eta = 1 - \frac{P_{\text{loss}}}{P} , \qquad (7)$$

将次级回路等效到初级回路中(如图2所示),可以 得出

$$R'_{\rm p} = \frac{w^2 M^2 R_{\rm p}}{Z_{\rm p}^2} , \qquad (8)$$

其中 $M^2 = k^2 L_e L_g$, *k* 为磁耦合系数, L_g 的大小取决于模型中所假设的'次级线圈'的形状.

(7) 武又可以写成如下的形式:

$$\eta = \frac{P_{\rm d}}{P_{\rm d} + P_{\rm loss}} = \frac{R'_{\rm p}}{R'_{\rm p} + R_{\rm c}} , \qquad (9)$$

将(5)和(8)式代入(9)式,可得出功率耦合效率的另 一形式:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{R_c}{k^2 L_c} \frac{L_P^2}{R_p L_g}}.$$
 (10)

分析(10)式可以看出,感应耦合等离子体功率 耦合效率取决于等离子体源线圈的电学参量和等离 子体内部电学参量两大因素.单从等离子体源的角 度分析, η 取决于 $k^2 Q/w$,也就是说对于确定频率的 射频源来说,感应线圈的 Q 值越大,磁耦合系数 k 越大,等离子体源的磁耦合性能越好 功率耦合效率 越大,对于同一等离子体源而言,R(2)-(4)式代入 (10)式,可以得出,功率耦合效率 η 则取决于 ($n_e v_{eff}$) $e^2 L_g/m_e w^2$ (一般放电条件下可估算 L_g 约为 0.05 μ H 而 L_e 在 1—5 μ H 之间,所以 L_g 基本忽略); 由于 $e^2 L_g/m_e w^2$ 随外部放电条件(功率、气压)变化 基本保持不变,因此功率耦合效率取决于等离子电 子密度和电子-中性粒子有效碰撞频率的变化.

4. 实验结果与讨论

感应线圈的电感量、电阻值及其 Q 值是感应放 电的关键外部因素,对于同心线圈而言,线圈匝数、 半径值是感应耦合等离子体源的重要的几何量,要 获得高密度均匀的感应耦合等离子体,需要对这些 量进行优化.而功率耦合效率、等离子体均匀性和 等离子体基本参量(等离子体密度、电子温度)是衡 量感应线圈优化与否的主要标准.以下仅讨论线圈 配置对功率耦合效率的影响,对等离子体基本参量 的影响我们将另文报道.

从功率耦合效率的定义 $\eta = 1 - \frac{I_e^2 R_e}{P}$ 可知,要通 过实验方法得到 η ,除了需要确定线圈中的射频电 流 I_e ,还需要确定射频条件下线圈及其邻接电路的 实际内阻 R_e .内阻的确定方法如下^[15]:真空腔中在 没有等离子体存在的情况下,在线圈两端施加较低 的射频功率,调整匹配器的网络参数 C_1 和 C_2 ,使回 路获得最佳匹配,并记录输入功率 P和线圈中的电 流 I_e ,将几组 $P-I^2$ 值拟合成一条直线,直线斜率就 为实际内阻 R_e .图 3 是 2 匝线圈对应的低功率与射 频电流之间的关系曲线.



图 3 2 匝线圈对应的实际内阻 R 的拟合曲线

实现感应放电有两个前提:其一是匹配器中电 容与线圈电感能否满足谐振条件,其二是感应线圈 能否产生电容耦合式的放电点火所需的高压.因 此 线圈的电感量是决定能否实现感应放电的一个 重要电学参量.实验过程中我们注意到使用单匝线 圈难以实现等离子体放电,其根本原因在于过低的 电感量产生的射频电压过低,无法实现容式点火. 使用 2 3 A 匝的线圈在网络参数 C₁ 和 C₂ 可调范围 内满足共振条件,均能实现感应耦合放电.

图 4 是放电气压为 0.25Pa 时,使用三种线圈(2

匝、3 匝和 4 匝)感应耦合等离子体的功率耦合效率 随射频输入功率的变化趋势.不难发现 2 匝和 3 匝 线圈的变化趋势相似,即耦合效率随着功率增加而 增加并且逐渐呈饱和趋势.图4的插图是根据变压 器模型计算的功率耦合效率与电子密度的变化关 系.在使用变压器模型计算功率耦合效率中,所取 的放电条件与实验条件相当,即 Ar 的放电气压 P = 0.25Pa、电子温度 $T_e = 3$ eV,并假设磁耦合系数 k 为 0.5、电子密度的变化范围为 1 × 10¹⁰—5 × 10¹¹ cm⁻³, 该范围是 Langmuir 探针测量 2 匝线圈的感应放电中 功率从 20W 变化到 500W 的电子密度范围.可以看 出,实验中测量得到的功率耦合效率随输入功率的 变化与模型预测结果基本符合,理论预测值略高于 实验测量值.

在实验中我们注意到,4 匝线圈在功率高于 200W 放电时,反射功率和驻波比很大,放电也变得 非常不稳定 ,无法获得准确的功率耦合效率值 ,其可 能的原因是 4 匝线圈具有过高的电感量,很难在 C_1 和 C_2 的调节范围内实现阻抗的最佳共轭匹配.另 外 在低功率下 2 匝线圈的耦合效率要明显高于 3 匝线圈,例如功率为150W时,2匝、3匝线圈的功率 耦合效率分别为 77%和 65%,随着功率的增大,两 种线圈的耦合效率的差值越来越小,在功率高于 300W 时两者几乎相等. 从前面提到的变压器模型 分析可以看出 感应线圈的 0 值是关系到功率耦合 效率高低的一个重要因素, 0 值越高, 耦合效率越 高 然而实验结果似乎与模型预测结果是矛盾的. 值得注意的是,不同匝数的线圈几何量 0 值在变化 时 线圈内阻也在发生相应的变化 实验与模型结果 相矛盾的根源可能在于线圈的内阻的变化.对上述 的 2 种感应线圈(2 匝和 3 匝)电镀了约 15μm 厚的



图 4 气压为 0.25Pa 时 不同匝数线圈的耦合效率随射频输入功率的变化关系 (a) 洞线圈 其中插图为使用变压器模型计算的耦合效率与电子密度的关系 (b)相同结构的镀银线圈

银层,使用阻抗仪测量后发现两种线圈的电感量几 乎维持不变,而 Q 值却增强了约 20%,这意味着线 圈内阻下降了约 20%.使用镀银线圈的放电实验表 明,在放电气压为 0.25Pa 条件下,感应放电的匹配 性能显著改善,驻波比以及射频反射功率均很小,几 乎可以忽略,在同等功率的条件下,2 匝和 3 匝线圈 对应的感应耦合等离子体耦合效率与与未镀银的铜 线圈相比提高了约8%,如图5所示.由此,我们认 为,为提高等离子体的耦合效率,除了提高感应线圈 的Q值之外,还应设法降低线圈内阻,如表面镀银 等电导率更高的金属涂层.

感应耦合等离子体的放电气压对功率耦合效率



图 5 线圈电流(a)和功率耦合效率(b)随气压的变化关系

也会产生影响 ,图 ƒ(a)是 3 匝镀银线圈对应不同气 压和不同功率条件下功率耦合效率 ,图 ƒ(b)则描述 了线圈中的射频电流随气压和输入功率的变化情 况.可以看出 ,功率为 60W 时 ,随着气压增加线圈 中电流大幅度减小 ,功率耦合效率增加趋势明显 ,但 随着功率逐步降低 ,气压对于线圈中电流及功率耦 合效率的影响逐渐减小.表 2 是感应耦合等离子体 的不同放电气压条件下所计算的电子-中性粒子碰 撞平均自由程、碰撞频率以及随机碰撞频率.可以 看出 ,气压的增加极大地增强了电子与中性粒子 有效碰撞频率 ,也就是说 ,气压增加所导致的电子与 中性粒子的有效碰撞频率是线圈功率耦合效率增加 的一个重要原因.

表 2 不同气压 P下的电子与中性粒子的碰撞自由程 λ_{ea} 、电子与中性粒子的碰撞频率 v_{et} 和随机碰撞频率 v_{stoc} (假设气体温度

T _g = 400K,电子密度 n _e = 10 ¹¹ cm ⁻³ ,趋肤深度 d	$\delta = 1 \text{ cm}$)	
---	---------------------------	--

<i>p</i> /0.133Pa	$\lambda_{\rm en}/{\rm cm}$	$v_{\rm en}/10^6{\rm Hz}$	$v_{\rm stoc}/10^6{\rm Hz}$
1	32.90	4.13	120
10	3.29	17.49	117
50	0.65	83.96	112
100	0.33	156.20	104

在极低功率(如输入功率为 20W)条件下,线圈 电流与功率耦合效率几乎不随气压的变化而变化, 这似乎与模型的预测结果不符合.事实上,感应耦 合等离子体放电初期需要经过电容耦合放电的点火 这一过程,也就是说,较低功率条件下的放电主要是 电容耦合放电模式(E-模式)而不是电感耦合放电模 式(H-模式). Song Xu 等人^[16]采用发光光谱技术研 究了 E-模式向 H-模式转变的过程;Edamura 等 人^[17]采用脉冲方法研究了 E-模式向 H-模式转变的 过程.研究表明,只有当电子浓度达到某一域值时, E-模式才能向 H-模式转变,即 E-模式下等离子体的 电子密度很低.在 20W 放电功率不同气压的条件 下,Langmuir探针测量等离子体电子密度大约在 1— 2×10⁹ cm⁻³之间.即在该放电条件下,气压的变化 对等离子体的阻抗特性不会产生明显的影响,这可 能是耦合效率随气压几乎不变的一个原因.

不同匝数的线圈配置也对等离子体的刻蚀性能 影响较大,图6是射频输入功率为150W、气压为 0.25Pa条件下,三种镀银线圈的感应放电对AZ306 光刻胶的刻蚀情况,刻蚀气体为Ar和O₂,流量分别 为50cm³/min和8cm³/min刻蚀时间为3min.从图中 可以看出,使用2匝线圈光刻胶的平均刻蚀速率 330nm/min,而使用3匝线圈为300nm/min,也就是说 使用2匝线圈所产生的等离子体浓度更高一些,这 也间接的验证了2匝线圈的功率耦合效率高于3匝 线圈的实验现象,有意思的是,3匝线圈对应的光刻 胶刻蚀均匀性却好于2匝线圈.4匝线圈产生的等 离子体对光刻胶的刻蚀表现出了极大的径向不均匀 性,其根本原因在于该线圈的长度超过了射频波长 十分之一,从而引起了不均匀等离子体的功率 沉降^[18].

以上基于感应耦合等离子体的变压器模型分析,讨论了影响功率耦合效率的内在因素,并从实验 角度上阐明了线圈电学参量与功率耦合效率之间的 关联.这些实验依据已经应用到了我们最近开展的 四组并联式浮置线圈的大面积感应耦合等离子体源 的设计当中,并已经成功实现了高密度等离子体感 应放电,更进一步的工作正在进行当中.



图 6 三种线圈的刻蚀速率的径向分布

5.结 论

本文从感应耦合等离子体的变压器模型出发, 分析了感应耦合等离子体的功率耦合效率与线圈 O 值、等离子体电子密度和电子-中性粒子有效碰撞 频率的关联,着重研究了感应耦合等离子体的线圈 几何配置(1-4 匝同心线圈)对射频功率耦合效率 的影响. 实验结果表明 ,具有较低电感量的感应线 圈难以实现感应放电,功率耦合效率因射频功率和 气压导致的等离子体密度或电子与中性粒子的碰撞 频率的增加而增大,这些实验结果与感应耦合等离 子体的变压器模型预测结果是一致的. 另外,实验 中观察到了不同匝线圈的 0 值增大导致功率耦合 效率下降的现象表明了 () 值与耦合效率之间模型 预测结果的失效,该预测结果仅适用于相同电感量 的线圈条件,极低射频功率下的 E-模式放电是功率 耦合效率不随气压而变化的根源. 多匝单组线圈对 功率耦合效率的研究为并联多组线圈的大面积高密 度感应放电提供了非常有用的理论与实验依据.

- Sato N, Jizuka S, Nakagawa Y, Tsukada T 1993 Appl. Phys. Lett.
 62 1469
- [2] Tynan G R, Bailey A D, Campbell G C et al 1997 J. Vac. Sci. Technol. A 15 2885
- [3] Beale D F , Wendt A E , Mahoney L J 1994 J. Vac. Sci. Technol. A 12 461
- [4] Mahoney L J, Wendt A E, Barrios E, Richards C J, Shohet J L 1994 J. Appl. Phys. 76 2041
- [5] Singh H , Graves D B 2000 J. Appl. Phys. 88 3889
- [6] Singh H , Graves D B 2000 J. Appl. Phys. 87 4098
- [7] Shindo H , Urayama T , Fujii T , Horiike Y , Fujii S 2000 Appl. Phys. Lett. 76 1246
- [8] Fukasawa T , Nouda T , Nakamura A , Shindo H , Y Horiike 1993 Jpn. J. Appl. Phys. Part I 32 6076
- [9] Schwabedissen A, Benck E C, Roberts J R 1997 Phys. Rev. E 56

6866

- [10] Khate M H , Overzet L J 2000 Plasma Sources Sci. Technol. 9 545
- [11] Heinrich F, Bannziger U, Jentzsch A, Neumann G, Huth C 1996 J. Vac. Sci. Technol. B 14 2000
- [12] Park S G , Kim C , Beom-hoan O 1999 Thin Solid Films 355 252
- [13] Major of high-volt technology in electric power department in Tsinghua Uniersity 1978 large shock current technology (Beijing : Science Press) p136
- [14] Piejak R B, Godyak V A, Alexandrovich B M 1992 Plasma Sources Sci. Tech. 1 179
- [15] Hopwood J 1994 Plasma Sources Sci. Tech. 3 460
- [16] Tsakadze E L, Ostrikov K, Tsakadze Z L, Xu S 2005 J. Appl. Phys. 97 13301
- [17] Edamura M, Benck E C 2003 J. Vac. Sci. Technol. A 21 470
- [18] Lamm A 1997 J. Vac. Sci. Technol. A 15 2615

Effect of antenna configuration on power transfer efficiency for planar inductively coupled plasmas *

Di Xiao-Lian Xin Yu[†] Ning Zhao-Yuan

(School of Physical Sicience and Technology, Provincial Key Lab of Thin Films, Suzhou University, Suzhou 215006, China)
 (Received 6 December 2005; revised manuscript received 24 January 2006)

Abstract

Based on a transformer model for inductively cowpled plasmas (ICPs), the dependence of power coupling efficiency on Q value, plasma electron density and effective electron-atom collision frequency is analyzed. The effect of coil configuration on power coupling efficiency is studied using four types of coils (one-turn, two-turn, three-turn and four-turn planar concentric coils) experimentally. The results indicate that the inductive discharge depends on coil inductance while the coupling efficiency varies with the Q value and discharge conditions such as pressure and input power. The coupling efficiency increases with the increase of pressure and input power, which is in accordance with the transformer model. However, the prediction given in the model that an increase in coil Q value improves power coupling efficiency is only applicable for coils with the same inductance. The study on power coupling efficiency for single multi-turn coil has been applied as an experimental reference for a large-area, high density inductive discharge source using four parallel multi-turn coils.

Keywords: inductively coupled plasmas, power coupling efficiency, transformer model **PACC**: 5200, 5270

 $[\]ast$ Project supported by the National Science Foundation of China (Grant No. 10305008).