

國立臺灣大學工學院化學工程學系



碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

以深度學習分析水溶液電漿光譜之研究

Analysis of Optical Emission Spectroscopy of Plasma in Solution
Using Deep Learning

柯淙舜

Tsung-Shun Ko

指導教授：徐振哲 博士

Advisor: Cheng-Che Hsu, Ph.D.

中華民國 110 年 7 月


July, 2021

誌謝



在台大化工電漿工程實驗室的碩班求學生涯不知不覺的就來到了終點，我依稀還能記得推甄放榜的當天就匆忙地訂了一張高鐵車票，帶著既忐忑又興奮的心情來台大找指導教授。初次與徐振哲老師見面時，老師聽完我的大學專題後，就拿出了實驗室學長姐自製的道具開始把玩起來，雖然我不是很懂其中的原理，但覺得老師給人一種親切和善的感覺，再加上聽對面實驗室的學長說有出國玩的機會，因此面談完離開不久又跑回來敲老師的門，然後就這樣加入了電漿實驗室，現在想起來算是挺正確的選擇。這兩年要感謝老師給我在研究及助教工作上的啟發，老師總是要求把實驗上遇到的問題弄清楚，在培養嚴謹的研究態度和方法的同時，又給予相當多的空間讓我去嘗試感興趣的研究，並且花許多時間不厭其煩地討論一些新發現與實驗結果，能夠找到願意指導且關心我的教授十分難得。另外，我要特別感謝老師讓我擔任系上的服學、計程及 CPI 助教，過程中學到了許多待人處事的方法又可以從課堂和演講中汲取新知，我相當慶幸有這個機會可以為大家服務。

我覺得電漿工程實驗室是一個相當溫暖且充滿人情味的地方，同學們在遇到實驗上的問題會互相討論、分享生活趣事並關心周遭的人、下班後一起去田徑場及球場揮灑汗水等，讓我可以渡過既充實又開心的兩年。首先，我想謝謝靖宇學長，雖然你平常酷酷的不太愛說話，不過你真的是天才級別的大神，在實驗上給了我許多幫助和建議，非常開心有你做為我學習的標竿，祝福你未來在讀博士的道路上能夠順利。接著我想謝謝婷婷學姐，妳真的沒有愧對實驗室之母的稱號，實驗室的大小事妳幾乎全都包辦了，處理事務總是有條不紊的，感謝妳熱心及真誠的幫助身邊的每一個人，助妳未來工作順利。接著我想感謝我的同屆實驗室夥伴偉丞及敏旭，偉丞與我經歷了上網球社課、找工作面試、畢業海報展、碩論口試等大小事情，最開心的莫過於可以跟你分享音樂、打網球、打傳說等休閒娛樂，我想憑著你對時事的敏感度及對於事情探究到底的精神，未來工作會很順利的，然後祝福你盡快找到另一伴，這樣就不需要來我家蹭飯了。接著是敏旭，感謝你在婷婷離開後接手實驗室的大小事，聽到你簽博後我確實蠻訝異的，不過還是恭喜你通過資格申請，未來你就是實驗室の博班大學長了，還要請你多照料實驗室の大夥兒，祝你能夠早日畢業，遇到什麼困難都可以順利的解決。接著我想謝謝輔恩學弟，感謝你花了許多時



間陪台灣特快車的成員打球跟打嘴砲，祝你未來的感情道路的道路能夠順利，這樣考察團或許就可以取消了。接著謝謝哲瑋學弟在出遊時擔任司機兼導遊，並且時常拿許多好吃的食物到實驗室分享，雖然有時會嘴砲你過往光榮的事蹟，不過那都是效果請你不要放在心上，祝你可以順利畢業。最後我想跟實驗室的學長姐及學弟們說，與大家一起做實驗、聽音樂、吃午餐、打網球、上健身房、參加電漿營等，都是非常好的回憶，我很珍惜能夠與大家一同求學的時光，祝福大家在未來的旅程上都可以順遂。

除了實驗室外，我想謝謝我的室友紹洋，在我初來台北時提供我住宿的地方，很高興我們高中時結下的緣分可以延續到現在，祝你可以順利完成學業。另外，我想感謝我的爸爸、媽媽、哥哥，每當我感到疲累時提供我一個避風港，當我最堅強的後盾，畢業的這份喜悅想與你們一起分享，祝福你們工作順利、身體健康。最後我想謝謝 Linko 及我們的寶貝狗狗妮基，很幸運我們可以有機會一起來台北唸碩班，有妳們在使我在台北念書的日子不至於感到孤單，非常懷念我們一起吃早餐、逛夜市及到處遛狗的日子，未來的日子也要一起努力，祝妳可以順利畢業！

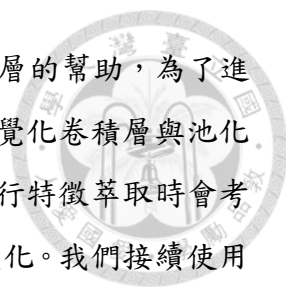
中文摘要



本研究利用直流高壓脈衝電源來連續驅動 pH 值範圍為 2.23~5.67 的水溶液電漿，並使用光譜儀收集 80.1k 的電漿放射光譜，以建立深度學習所需的資料庫。研究的主題包含三個部分，我們分別將人工神經網路(ANN)、卷積神經網路(CNN)、卷積自編碼機(CAE)等深度學習模型應用於電漿放射光譜之分析，並且對電漿放射光譜的收集、深度學習模型的建立、深度學習在水溶液電漿領域的應用加以探討，藉此提供一個新穎的檢測方法並且對水溶液電漿系統有更深入的了解。

在第一部分中，我們建立 ANN 的迴歸模型，並且比較使用不同的資料標記方式與加入常規化技術 Dropout，對於模型的訓練及普適性產生的影響。由於水溶液的酸度可以用 $[H^+]$ 或 pH 值來表示，我們分別使用 $[H^+]$ 或 pH 做為資料的標籤來訓練模型，結果顯示，兩個模型預測 6 種不同酸度的 9.6k 張光譜的平均絕對百分比誤差(Mean absolute percentage error, MAPE)的平均值為 788% 和 0.17%，因此當我們以均方誤差來評估迴歸模型的訓練情況時，採用相同數量級的標籤可以得到較準確的預測結果。此外，我們發現使用不適當的資料劃分方式會產生資料洩漏的情形，導致模型在預測相同資料庫的光譜的 MAPE 均小於 1%，然而在預測不同資料庫的光譜的 2 種不同 pH 值的光譜的 MAPE 卻上升至 2.58%、11.3%。為了解決資料洩漏所造成的過擬合問題，我們在模型中加入 Dropout，結果顯示，預測的 MAPE 降為原來的三分之一，因此 Dropout 可以有效地提升 ANN 的普適性。為了解釋此現象，我們比較隱含層中被激活的神經元比例，結果發現加入 Dropout 可以透過抑制神經元間的協同效應，來減緩過擬合的問題。

在第二部分中，我們建立 ANN 與 CNN 的迴歸模型，來測試兩種模型即時監測 pH 值變化的能力。我們利用模型預測混合不同種 pH 值的溶液收集到的 2.1k 張光譜，結果顯示，ANN 模型的預測值隨時間的變化呈階梯狀的趨勢，暗示模型無法適應光譜在不同 pH 值間的連續變化；CNN 模型的預測值隨時間的變化則是呈連續的圓滑曲線，與實際量測到的 pH 值的變化趨勢相符，因此 CNN 較適合用於監測 pH 值的即時變化。此外，我們發現在挑選合適的訓練光譜的 pH 值範圍下，預測 pH 值的標準差由可以從 0.18 降至 0.05，更加符合我們在實務上對於量測 pH



值的要求。我們將 CNN 有較好的預測表現歸功於卷積層與池化層的幫助，為了進一步的驗證並展示 CNN 模型的透明性與可解釋性，我們藉由視覺化卷積層與池化層輸出的特徵圖來理解模型的運作方式，結果顯示，卷積層在進行特徵萃取時會考慮緊鄰維度的放光強度的關係，因此能夠觀察到特徵峰形狀的變化。我們接續使用 CNN 的分類模型，解釋模型進行預測的依據並測試將遷移學習應用於電漿放射光譜的可能性。我們透過類別激活熱圖來判別模型是否存在偏差，並發現模型關注的區域會隨著溶液酸度提升而變化，由 $H\alpha$ 、 $O_{777\text{nm}}$ 、 $O_{814\text{nm}}$ 逐漸轉為 OH。最後我們透過遷移學習來訓練不同維度的電漿放射光譜，並在有限的資料量下，達到更快的收斂速度與更高的預測準確率。

在第三部分中，我們建立卷積自編碼器，進行光譜的異常偵測。為了評估光譜的還原情形，我們使用平均絕對誤差(Mean absolute error, MAE)做為衡量正常光譜與異常光譜的標準，並將 MAE 的閾值設為 0.0043，以觀在 200 秒內收集到的光譜是否出現異常。結果顯示，在 75~80 秒附近的 MAE 分布出現明顯的斷層，經過光譜的比對，模型確實能夠偵測到異常的光譜，且經過統計異常光譜佔該次實驗的 3.4%。未來我們可以將異常偵測應用於資料的篩選，透過自動且大量地過濾資料庫中的異常資料，來增進模型的預測能力與實用性。

關鍵字：水溶液電漿、放射光譜、機器學習、深度學習、人工神經網路、卷積神經網路、卷積自編碼機、資料洩漏、即時監測、類別激活熱圖、遷移學習、異常偵測

ABSTRACT



In this study, solution plasma was continuously driven by a DC high-voltage pulsed power source with a pH range of 2.23 to 5.67, and a total of 80.1k optical emission spectroscopy are collected by a spectrometer to establish the databases required for deep learning. The research topic consists of three parts. We apply deep learning models such as artificial neural networks (ANN), convolutional neural networks (CNN), and convolutional autoencoders (CAE) to the analysis of OES, and the collection of OES, the establishment of deep learning models, and the application of deep learning in the field of solution plasma are discussed, to provide a novel detection method and a better understanding of plasma-liquid interactions.

In the first part of this work, we build up the regression models of ANN and compare the effects of labeling the data differently and implementing regularization methods, such as dropout, on the training accuracy and generalization of the models. Since the acidity of the aqueous solution can be represented by either $[H^+]$ or pH, we train two models by both types of labels. The results show that the mean absolute percentage error (MAPE) of the two models predicting the 9.6k spectra with 6 different acidities is 788% and 0.17% respectively. Therefore, using labels in the same order of magnitude is more appropriate when using mean square error to evaluate the performance of regression models. In addition, we found that splitting the data improperly would cause data leakage, which results in the MAPE of the model predicting the spectra in the same database less than 1%, while the MAPE of the model predicting the spectra of two different acidities from the other database rises to 2.58% and 11.3%. To solve the overfitting caused by data leakage, we applied dropout to the hidden layer of the model. The results show that the

MAPE is reduced to one-third compared with the original model without dropout, which implies dropout can effectively improve the generalization of ANN models. To explain this phenomenon, we investigated the proportion of activated neurons in the first hidden layer and found that dropout can alleviate overfitting by inhibiting the synergistic effect between neurons.

In the second part of this work, we build up the regression models of ANN and CNN to test the ability of the two models to monitor pH changes in real-time. We use the model to predict 2.1k OES collected by mixing solutions with different pH values. The results show that the prediction of the ANN model has a stepped trend over time, which implies that the model cannot adapt to the continuous changes of the OES between different pH values. On the contrary, the prediction of the CNN model over time is a continuous smooth curve, which is consistent with the changing trend of the actual measured pH value. As a result, we conclude that CNN is more suitable for monitoring the instant change of pH value. In addition, we found that the standard deviation of the predicted pH value is reduced from 0.18 to 0.05 under the appropriate selection of the pH range of the training spectrum, which is more in line with our practical requirements for measuring pH. We attribute the better prediction performance of CNN to the help of the convolutional layer and the pooling layer. To verify the transparency and interpretability of the CNN model, we further visualize the feature maps of the convolutional layer and the pooling layer. The results show that the convolutional layer will consider the relationship of the intensity of the adjacent dimension when performing feature extraction, so the change in the shape of the feature peak is detected. We continue to use the CNN classification model to explain the basis of the model's prediction and test the possibility of applying transfer learning to the OES. We use the gradient-weighted class activation maps (Grad-CAM) to determine whether the model is biased and found that the area that

the model focuses on will change as the pH value decreases, from H_{α} , $O_{777\text{ nm}}$, and $O_{814\text{ nm}}$ to OH. Finally, we train OES of different dimensions through transfer learning and achieve faster convergence and higher prediction accuracy with the limited amount of data.

In the third part of this work, we build up a convolutional autoencoder to detect anomaly spectra in the database. To evaluate the similarities between the original input OES and the reconstruction OES decoded by latent vectors, mean absolute error (MAE) is adopted as the standard to distinguish the normal and abnormal OES. By setting the threshold value of MAE to 0.0043, we observe a discontinuous distribution of MAE around 75 to 80 seconds in the experiment. After carefully inspecting the OES, we found that the model can detect the abnormal spectra, which accounted for 3.4% of the total OES. In the future, we can apply this technique to the preprocessing processes, by automatically filtering a large number of data, to enhance the accuracy and practicability of the deep learning model.

Keywords: Solution plasma, optical emission spectroscopy, machine learning, deep learning, artificial neural network, convolutional neural network, convolutional autoencoder, data leakage, real-time monitoring, Grad-CAM, transfer learning, anomaly detection

目錄

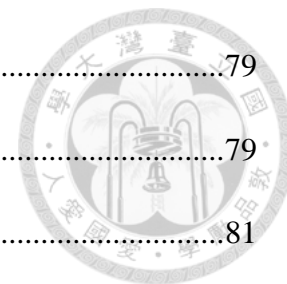


誌謝	I
中文摘要	III
ABSTRACT	V
目錄	VIII
圖目錄	XI
表目錄	XVII
第 1 章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機與目標	2
1.3 論文總覽	2
第 2 章 文獻回顧	3
2.1 電漿之簡介	3
2.2 水溶液電漿之簡介	6
2.2.1 水溶液電漿之系統	8
2.2.2 水溶液電漿之檢測方法	13
2.3 機器學習 (Machine Learning, ML)	18
2.3.1 機器學習之簡介	18
2.4 深度學習 (Deep Learning, DL)	22
2.4.1 深度學習之簡介	22
2.4.2 人工神經網路 (Artificial neural network, ANN)	26
2.4.3 卷積神經網路 (Convolutional neural network, CNN)	29

2.4.4	自編碼機 (AutoEncoder, AE)	32
2.4.5	過擬合 (Overfitting)	34
2.5	深度學習之應用	38
2.5.1	人工神經網路於非平衡電漿之應用	38
2.5.2	卷積神經網路於光譜之應用	43
2.5.3	可解釋人工智慧 (Explainable AI, XAI)	48
2.5.4	遷移學習 (Transfer Learning, TL)	52
第 3 章	實驗設備與深度學習模型	55
3.1	水溶液電漿光譜平台	55
3.1.1	水溶液電漿系統	55
3.2	實驗設備	58
3.2.1	電性檢測	58
3.2.2	光學檢測	58
3.2.3	水溶液檢測	58
3.2.4	電腦軟硬體設備	59
3.3	水溶液成分	60
3.4	水溶液電漿光譜資料庫	61
3.5	深度學習網路架構	64
3.5.1	人工神經網路	65
3.5.2	卷積神經網路	70
3.5.3	卷積自編碼器	75
第 4 章	實驗結果與討論	79



4.1	高壓直流脈衝電源驅動之水溶液電漿系統	79
4.1.1	水溶液電漿光譜	79
4.1.2	收光位置	81
4.1.3	單一特徵峰放光之分佈	83
4.2	人工神經網路 (Artificial Neural Network, ANN).....	85
4.2.1	合適的標籤	85
4.2.2	資料洩漏與過擬合	88
4.2.3	黑盒子	91
4.3	卷積神經網路 (Convolutional Neural Network, CNN)	94
4.3.1	即時監測	94
4.3.2	卷積層與池化層輸出的特徵圖	97
4.3.3	類別激活熱圖	101
4.3.4	遷移學習	106
4.4	卷積自編碼器 (Convolutional AutoEncoder, CAE).....	110
4.4.1	異常偵測	110
第 5 章	結論.....	115
第 6 章	未來展望	117
第 7 章	參考文獻	119



圖目錄



圖 2.1	不同氣體之 Paschen curve ¹⁰ 。.....	5
圖 2.2	在不同操作壓力下電子溫度(T_e)與氣體溫度(T_g)之曲線 ¹¹ 。.....	5
圖 2.3	水溶液電漿之反應機制與生成物 ²³ 。.....	7
圖 2.4	電漿與水溶液在交介面間的質傳與熱傳反應 ²⁴ 。.....	7
圖 2.5	水溶液電漿系統之分類 (a) 直接在液相放電；(b) 在與溶液接觸之氣相中放電；(c) 在氣泡中放電 ²³ 。.....	10
圖 2.6	在 10 微秒的高壓脈衝波內絲狀放電生成的過程 ²⁸ 。.....	10
圖 2.7	在不同電極極性下電漿之放電行為，右下角為 CCD 的曝光時間。(a)–(d) 針尖為陰極，水溶液為陽極；(e)–(h) 針尖為陽極，水溶液為陰極 ³² 。	11
圖 2.8	在溶液的氣泡中產生電漿之常見的實驗裝置圖。(a)–(b) 自主產生之氣體；(c) 外部提供之氣體 ¹⁷ 。.....	11
圖 2.9	在氣泡中產生電漿 ³⁴ 。.....	12
圖 2.10	不同氣氛下電漿之放光照片，(a) 氮氣；(b) 氫氣；(c) 氬氣 ²¹ 。.....	12
圖 2.11	蒸餾水之電漿放射光譜 ³³ 。.....	15
圖 2.12	電漿形成於氣泡的過程中，電壓與電流之變化圖 ⁴³ 。.....	15
圖 2.13	30 個高壓脈衝波疊加出隨時間變化的 LIF 影像，脈衝波週期為 50 μ s，ICCD 的曝光時間為 100 ns ⁴⁴ 。.....	16
圖 2.14	在 330 ppm 及 3790 ppm 水氣在氬氣中的濃度下，電漿生成之正電離子的相對產率圖 ⁴⁵ 。.....	17

圖 2.15	人工智慧、機器學習與深度學習之關係圖。	20
圖 2.16	機器學習常見之演算法。	20
圖 2.17	訓練與驗證深度學習模型之流程圖。	25
圖 2.18	VGG16 架構 ⁸⁴ 。	28
圖 2.19	GoogleLeNet 架構 ⁸⁵ 。	28
圖 2.20	(a) 前饋神經網路之架構 ⁸⁹ ；(b) 神經元運算示意圖。	28
圖 2.21	輸入資料經卷積層運算輸出特徵圖之示意圖。	31
圖 2.22	Zero padding 之示意圖。	31
圖 2.23	(a) 最大池化與平均池化；(b) 全局最大池化與全局平均池化。	31
圖 2.24	自編碼機之示意圖。	33
圖 2.25	變分自編碼機之微笑與張口向量 ⁹² 。	33
圖 2.26	Dropout 之示意圖 ⁸⁰ 。	36
圖 2.27	Early stopping 之示意圖 ⁹⁹ 。	37
圖 2.28	L1 常規化(左圖)與 L2 常規化(右圖) ¹⁰⁰ 。	37
圖 2.29	(a) 大氣電漿噴塗系統 ¹¹³ ；(b) 操作條件為輸入層之人工神經網路 ¹⁰⁸ 。	40
圖 2.30	(a) 人工神經網路輸出之鈦原子 EAD 預測及參考比較圖；(b) 不同入射 能量之濺射產率預測與參考曲線 ¹⁰⁹ 。	40
圖 2.31	(a) 光譜之 PC1 和 PC2 與殘餘氣體分析圖；(b) 時序性人工神經網路示 意圖；(c) 同時監測多種錯誤訊號之結果 ¹¹² 。	41
圖 2.32	(a) 經基線校正之 Raman 光譜；(b) 未經前處理之 Raman 光譜 ¹²⁶ 。	45
圖 2.33	(a) VGG16 五個卷積單元(上至下列依序為 Block1~Block5)中，第一個卷	



積層(conv1)中部分卷積核輸出之特徵圖；(b) VGG16 個卷積單元(上至下列依序為 Block1~Block5)中，最後一個卷積層中部分卷積核的響應圖¹⁴⁶。50

圖 2.34 CAM 示意圖¹³⁹。51

圖 2.35 Grad-CAM 示意圖¹⁴⁰。51

圖 2.36 (a) 以全口攝影圖片微調 VGG16 之流程示意圖；(b) 不同 CNN 模型之 ROC 曲線圖¹⁴²。53

圖 3.1 水溶液電漿光譜收集平台。57

圖 3.2 運算放大器與絕緣柵雙極電晶體的線路圖。57

圖 3.3 水溶液電漿之電壓、電流圖。(a) NaNO₃；(b) HNO₃。57

圖 3.4 導電度與 pH 隨溶液濃度變化關係。(a) 硝酸溶液；(b) 硝酸鈉溶液；(c) 硝酸與硝酸鈉混合溶液。60

圖 3.5 不同酸鹼度下正規化後的水溶液電漿光譜。(a) 2048 維；(b) 1000 維。63

圖 3.6 深度學習模型 M1~M11 之階層圖。64

圖 3.7 M1~M5：迴歸人工神經網路。67

圖 3.8 M6、M7：迴歸卷積神經網路。72

圖 3.9 M8~M10：分類卷積神經網路。72

圖 3.10 M11：卷積自編碼機之示意圖。76

圖 4.1 在不同酸度下之水溶液電漿光譜。(a) pH=5.67/ [H⁺]=2.14×10⁻⁶；(b) pH=3.76/ [H⁺]=1.74×10⁻⁴；(c) pH=3.04/ [H⁺]=9.12×10⁻⁴；(d) pH=2.78/ [H⁺]=1.66×10⁻³；(e) pH=2.49/ [H⁺]=3.24×10⁻³；(f) pH=2.23/ [H⁺]= 5.89×10⁻³

	3。80
圖 4.2	水溶液電漿在 pH 值分別為 5.83、4.89、3.65、2.77、2.24，光譜中不同的特徵峰強度與 z 方向聚焦位置的關係。(a) OH；(b) H α ；(c) H β ；(d) H γ ；(e) O $_{777}$ nm；(f) O $_{844}$ nm。82
圖 4.3	不同酸度溶液環境下之光譜特徵峰的相對強度，(a) H α /OH；(b) H β /OH。插圖為 pH 值 3.76 的溶液中，各張光譜 H α 、H β 相對強度的直方圖。	84
圖 4.4	資料庫 A 的訓練集與驗證集使用 M1 及 M2 之酸度預測值與酸度量測實際值之對等圖。(a) [H $^{+}$] 標籤；(b) pH 值標籤。87
圖 4.5	M2 與 M3 對資料庫 A 的訓練集、驗證集、測試集及資料庫 B 的測試集之 pH=2.23 及 pH=3.76 光譜進行預測之平均絕對百分比誤差。其中，M2 沒有使用 Dropout，M3 則是在第一個隱含層中加入丟棄率為 10% 的 Dropout。90
圖 4.6	M2 和 M3 輸入不同酸度資料集的光譜，第一個隱含層中各個神經元被激活的比例。(a) M2 使用 pH 值為 3.76 的資料集；(b) M2 使用 pH 值為 2.23 的資料集；(c) M3 使用 pH 值為 3.76 的資料集；(d) M3 使用 pH 值為 2.23 的資料集。93
圖 4.7	ANN 或 CNN 分別使用 6 種 pH 值光譜或 4 種 pH 值光譜進行訓練，以預測資料庫 C 溶液混合過程中 pH 值的變化。(a) M4: ANN 使用 6 種 pH 值光譜進行訓練；(b) M6: CNN 使用 6 種 pH 值光譜進行訓練；(c) M5: ANN 使用 4 種 pH 值光譜進行訓練；(d) M7: CNN 使用 4 種 pH 值光譜進行訓練。96
圖 4.8	最準的硝酸溶液光譜在卷積層或池化層輸出的特徵圖。(a) 硝酸光譜；	

	(b) Conv1(2 nd)輸出的特徵圖；(c) Pooling1 輸出的特徵圖；(d) Conv2(2 nd)輸出的特徵圖；(e) Pooling2 輸出的特徵圖。.....	99
圖 4.9	最準的硝酸溶液光譜在卷積層或池化層輸出的特徵圖。(a) 硝酸光譜；(b) Conv1(14 th)輸出的特徵圖；(c) Pooling1 輸出的特徵圖；(d) Conv2(14 th)輸出的特徵圖；(e) Pooling2 輸出的特徵圖。.....	100
圖 4.10	分類卷積神經網路之混淆矩陣。.....	103
圖 4.11	Grad-CAM 視覺化 VGG16 ¹⁴⁹ 和 VGG19 ¹⁴⁹ 的分類結果。(a) 斑馬原圖；(b) 無尾熊原圖；(c) VGG16 的斑馬類別激活熱圖；(d) VGG16 的無尾熊類別激活熱圖；(e) VGG19 的斑馬類別激活熱圖；(f) VGG19 的無尾熊類別激活熱圖。.....	104
圖 4.12	Grad-CAM 視覺化不同 pH 值溶液預測前 5 準確的測試光譜，由上而下分別為第 1~5 準確的測試光譜的類別激活熱圖，最下方為預測準確率最高的光譜。(a) pH=5.67；(b) pH=3.76；(c) pH=3.04；(d) pH=2.78；(e) pH=2.49；(f) pH=2.23。.....	105
圖 4.13	M8 與 M9、M10 使用的不同 pH 值的光譜。(a) M8 在源域使用的 1000 維光譜；(b) M9、M10 在目標域使用的 1940 維光譜。.....	108
圖 4.14	M9、M10 在不同資料量下使用遷移學習或隨機初始值進行參數訓練之準確率隨訓練週期變化之曲線。.....	109
圖 4.15	資料庫 A 各個 pH 值的 2.4k 張測試光譜的平均光譜與 2.4k 張還原光譜的平均光譜。(a) pH=5.67；(b) pH=3.76；(c) pH=3.04；(d) pH=2.78；(e) pH=2.49；(f) pH=2.23。.....	112
圖 4.16	資料庫 A 各個 pH 值 2.4k 張測試光譜與還原光譜之平均絕對誤差的直	

方圖。(a) pH=5.67 ; (b) pH=3.76 ; (c) pH=3.04 ; (d) pH=2.78 ; (e) pH=2.49 ;
(f) pH=2.23 。 113

圖 4.17 pH 為 3.76 的第四次實驗收集的 2k 張光譜於 200 秒內的平均絕對誤差。
..... 114

圖 4.18 pH 為 3.76 的第四次實驗收集的 2k 張光譜中的正常光譜與異常光譜的
比較。(a) 1932 張正常光譜的平均光譜 ; (b) 68 張異常光譜的平均光譜 ;
(c) 最低 MAE 的正常光譜 ; (d) 最高 MAE 值的異常光譜。 114

表目錄



表 2.1	電漿之重要反應機制	3
表 2.2	機器學習常見之演算法	21
表 2.3	利用神經網路進行電漿相關製程分析之文獻	42
表 2.4	CNN 之前處理組合 ¹²²	45
表 2.5	CNN 於 1D 光譜之分析應用	46
表 3.1	深度學習使用之套件名稱、版本與用途	59
表 3.2	資料庫 A、資料庫 B、資料庫 C	62
表 3.3	水溶液常見之特徵峰與對應之波長和光譜維度	63
表 3.4	模型依據任務類型選擇對應之激活函數與損失函式	67
表 3.5	M1、M2：迴歸人工神經網路以[H ⁺]或 pH 做為訓練標籤	68
表 3.6	M3：迴歸人工神經網路在第一個隱含層中加入丟棄法	68
表 3.7	M4：迴歸人工神經網路使用 6 種 pH 值光譜訓練以進行連續預測	69
表 3.8	M5：迴歸人工神經網路使用 4 種 pH 值光譜訓練以進行連續預測	69
表 3.9	M6：迴歸卷積神經網路使用 6 種 pH 值光譜訓練以進行連續預測	73
表 3.10	M7：迴歸卷積神經網路使用 4 種 pH 值光譜訓練以進行連續預測	73
表 3.11	M8：分類卷積神經網路用於 Grad-CAM	74
表 3.12	M9、M10：分類卷積神經網路以不同的資料量訓練進行遷移學習	74
表 3.13	M11：編碼器將 1000 維光譜壓縮至 3 維潛在空間	77
表 3.14	M11：解碼器將 3 維潛在向量解壓縮還原成 1000 維光譜	77
表 3.15	模型超參數整理 (M1~M11)	78

表 4.1	資料庫 A 的訓練集與驗證集在不同酸度下，分別以 $[H^+]$ 或 pH 值做為標 籤之平均絕對百分比誤差	87
-------	---	----



第 1 章 緒論



1.1 前言

電漿為物質之第四態，是由中性的原子或分子、電子、離子、激發態粒子、自由基所組成的電中性離子氣體，電子受到電場的作用被加速，與原子或分子產生離子化、激發鬆弛、分解等碰撞反應。由於電漿中充滿著大量高反應性、高能量的氣體團，可以使反應速率提升並提供有效的反應途徑，因此在許多製程都有其應用。近年來，電漿生成於溶液或與溶液接觸的環境中的水溶液電漿系統開始受到大家的關注，有別於一般操作在低壓環境的非熱平衡電漿，它具備低設備成本與高操作彈性等優勢。此系統的電漿生成於固、液、氣的三相介面上，反應的過程中會釋放出紫外線、高震波及大量的高反應物質，例如：氫氧自由基、氧原子、臭氧、過氧化氫，其高反應的特性被應用在許多領域，包含污染物降解、生醫滅菌、表面處理、奈米材料合成。目前大家對於水溶液電漿的生成機制尚未完全了解，原因是電漿粒子在液體中的碰撞頻率相當頻繁，使得物質與熱量在相與相之間的傳遞難以預測，且不同時間尺度的反應間複雜的交互作用關係，更加深了分析的困難程度。為了進一步探討水溶液電漿的基礎物理與化學性質，尋找合適的檢測與分析方法來進一步探討水溶液電漿複雜的行為是我們必須克服的挑戰。在眾多的檢測水溶液電漿的方法中，電漿放射光譜因為操作容易且機動性高，是目前使用最廣泛的非侵入式原位測量的方法。

近年來，隨著大量資料的積累、運算速度的提升、演算法的突破，人工智慧開始開始獲得大量的關注，而被廣泛應用於許多領域，例如：語音辨識、圖像辨識、醫療診斷、無人自駕車，其中又以 AlphaGo 在圍棋上取得的成功最廣為人知。AlphaGo 使用的神經網路為實踐人工智慧的深度學習的演算法，它可以從大量的資料中挖掘有意義的資訊，並藉由多變數分析與非線性轉換，來達到迴歸或分類的目的。我們期望將深度學習的模型應用於電漿光譜之分析，藉此處理光譜中特徵峰間複雜的協同效應，並建立光譜與電漿性質間的關係。



1.2 研究動機與目標

由於電漿的行為相當的不穩定，且放光強度會隨時間與空間變化，我們無法由線性迴歸單一特徵峰的強度得到水溶液電漿的性質。此外，由於光譜中的譜線來自於溶液中生成的原子或分子的躍遷，且容易受到溶液性質、氣體氛圍、金屬電極所影響，例如導電度、pH、氣氛種類、電極極性，我們的目標是利用放射光譜中的特徵峰來檢測電漿環境的變化。受限於模擬電漿行為需要符合許多嚴謹的假設，目前的研究僅利用單一特徵峰的寬度變化，來得到電子密度及氣體溫度等少數的電漿性質。我們期望從大量的資料中找出高維光譜與電漿性質間複雜的關係，因此將深度學習應用於電漿光譜之分析。

本論文透過高效率的電漿光譜平台來收集訓練模型的資料，並建立三種深度學習的模型，包括人工神經網路、卷積神經網路、卷積自編碼機。據我們所知，目前在電漿的領域中極少出現卷積神經網路、卷積自編碼機的研究，然而分析化學在 2017 年左右已經陸續發表相關的光譜研究，並展示出不錯的成果，因此我們的目標是將此新穎的分析方法應用於電漿光譜的分析，並探討訓練模型會遇到的問題與可能的潛在應用。

1.3 論文總覽

本論文的第一章為緒論，對水溶液電漿與檢測方法進行簡介，並闡述研究的動機與目標。第二章為文獻回顧，首先介紹水溶液電漿系統、檢測方法，接著簡介機器學習，並針對深度學習模型的訓練步驟、架構、防止過擬合的方法進行介紹，最後是整理 ANN 與 CNN 的相關文獻，並說明模型的解釋性與轉移性。第三章為實驗設備與深度學習使用的資料庫、模型。第四章為實驗結果與討論，首先利用 ANN 討論標籤的重要性、資料洩漏與防止過擬合的方法、黑盒子，接著利用 CNN 進行即時偵測、透過輸出的特徵圖及 Grad-CAM 進行視覺化、將遷移學習應用在 1D 光譜，最後利用 CAE 進行異常偵錯。第五章為結論與未來展望。第六章為參考文獻。

第 2 章 文獻回顧



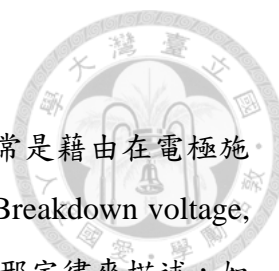
2.1 電漿之簡介

1. 電漿的生成機制

電漿為物質之第四態，是由中性的原子或分子、電子、離子、激發態粒子、自由基所組成的電中性離子氣體。電漿生成的機制是透過對系統施以高電壓，電子受到電場的作用被加速，與原子或分子產生碰撞反應，若是碰撞能量大於軌道的束縛能，就會有更多的電子與離子便會被游離出。此一連串的離子化(Ionization)反應又稱為電子雪崩效應(Electron avalanche)，電子雪崩效應在維持電漿的穩定性扮演關鍵的角色。除了離子化外，激發鬆弛(Excitation-Relaxation)及分解(Dissociation)也是相當重要的碰撞反應。激發鬆弛為中性的原子或分子吸收碰撞能量後，從基態躍遷到高能階，並在回到低能階或基態的過程中，將能量以光子的形式釋放出來。在半導體製程中，由於不同的反應物有其特定的放光波長，因此可以利用放光顏色的變化來偵測蝕刻終點。分解反應為中性分子的化學鍵被加速電子打斷，產生帶有不成對電子的自由基，自由基具有高反應性，可以提供蝕刻、化學氣相沉積等製程更高效率的反應途徑。離子化、激發、鬆弛、分解等碰撞反應列舉於表 2.1。在電漿環境中，充滿著大量高反應性、高能量的氣體團，可以使反應速率提升並提供有效的反應途徑，因此在許多領域都有其應用，如：汙染物降解^{1,2}、生醫滅菌³⁻⁵、奈米材料合成^{6,7}、分析化學^{8,9}。

表 2.1 電漿之重要反應機制

Reaction	Mechanism
離子化(Ionization)	$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$
激發(Excitation)	$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$
鬆弛(Relaxation)	$A^* \rightarrow A + h\nu$
分解(Dissociation)	$e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$



2. 帕邢定律 (Paschen's law)

游離反應為維持電漿之重要機制，加速電子所需的電場通常是藉由在電極施加電壓來提供，而能夠使氣體崩潰之最小電壓又稱為崩潰電壓(Breakdown voltage, V_b)。崩潰電壓與電極間距(d)、氣體壓力(p)之間的關係可以由帕邢定律來描述，如式 2-1。其中， A 、 B 為與氣體種類相關之常數， γ_{se} 為二次游離係數。

$$V_b = \frac{B(p \cdot d)}{\ln[A(p \cdot d)] - \ln[1 + 1/\gamma_{se}]} \quad \text{式 2-1}$$

圖 2.1 為不同氣體之 Paschen curve¹⁰，曲線的右端為高氣體壓力或電極間距大的情形：在高氣壓下，氣體的平均自由徑(Mean free path)較短，高碰撞頻率使電子無法累積足夠的游離能量，電極間距過大會降低電場強度，使崩潰電壓上升；曲線的左端為低氣體壓力或電極間距小的情形：在低氣壓或電極間距小時，電子在移動的過程中不易與氣體分子碰撞且加速距離不足，使崩潰電壓上升。

3. 電漿的分類

電漿依壓力的操作範圍可以分為非熱平衡電漿(Non-thermal plasma)及熱平衡電漿(Thermal plasma)¹¹，如圖 2.2。在低壓的操作條件下，氣體分子有較長的平均自由徑與較低的碰撞頻率，電子無法透過碰撞將能量轉移給氣體分子，使電子溫度(T_e)大於氣體分子溫度(T_g)，導致電漿不容易達到熱平衡，故非熱平衡電漿又稱為低溫電漿(Cold plasma)。低壓電漿的離子化程度通常遠小於 1%，具有高均勻性與穩定性，然而必須批次生產、固定的腔體大小及高設備成本限縮其應用的彈性；隨著操作壓力的提升，電子與氣體間碰撞的頻率增加，電漿逐漸趨於熱平衡的狀態($T_e \sim T_g$)，其溫度可達數千 K。常壓電漿相較於低壓電漿有更高的操作彈性，然而穩定性低及無法產生均勻且大面積的電漿是其面臨的挑戰。

雖然電漿在常壓下是處於熱平衡狀態，但還是可以透過改變操作條件¹²，如：電源模式、電極間距、氣體滯留時間、氣體種類與組成，使系統由熱平衡電漿轉變為非熱平衡電漿。常見之非熱平衡電漿系統包括：介電質放電(Dielectric barrier discharge, DBD)¹³、暈光放電(Corona discharge)¹⁴、輝光放電(Glow discharge)¹⁵、噴流式大氣電漿(Atmospheric pressure plasma jet, APPJ)¹⁶、水溶液電漿^{17, 18}。

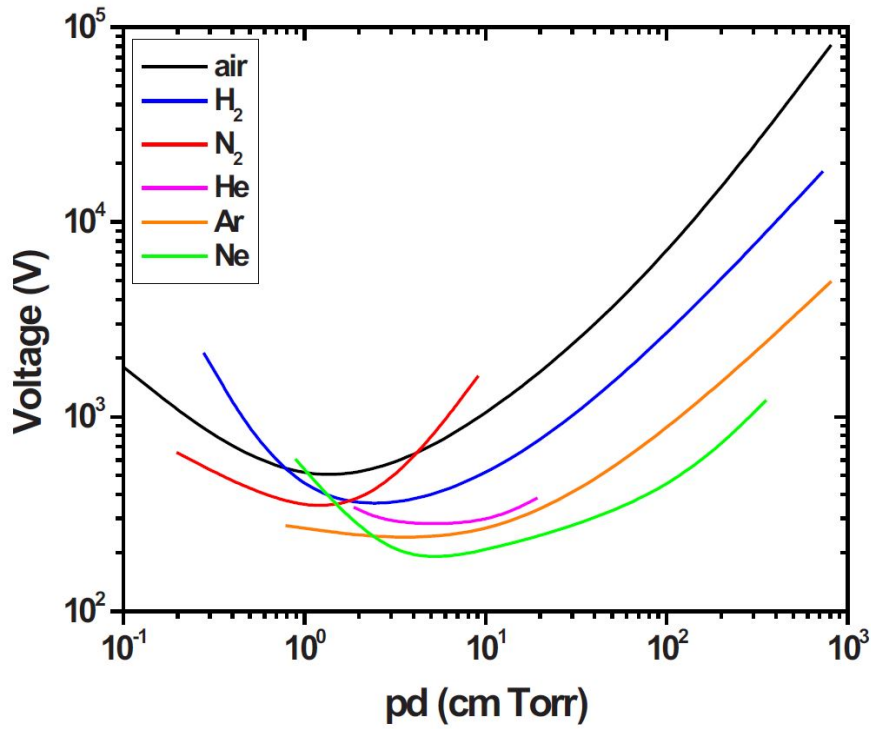
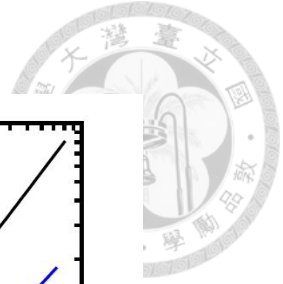


圖 2.1 不同氣體之 Paschen curve¹⁰。

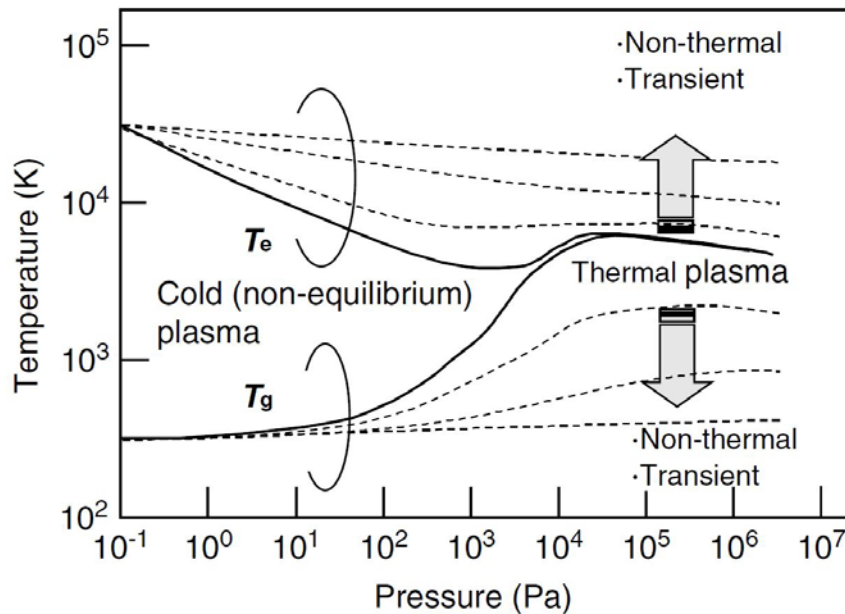


圖 2.2 在不同操作壓力下電子溫度(T_e)與氣體溫度(T_g)之曲線¹¹。

2.2 水溶液電漿之簡介



水溶液電漿為常壓之非熱平衡電漿系統，電漿生成於溶液或與溶液接觸的環境中，在反應的過程中會釋放出紫外線(UV radiation)、高震波(Shock wave)¹⁹及大量的高反應物質²⁰，如：氫氧自由基(OH·)、氧原子(O)、臭氧(O₃)、過氧化氫(H₂O₂)…等，如圖 2.3 所示。雖然水溶液電漿已經被廣泛應用於許多領域，如：有機汙染物分解、消毒殺菌、金屬表面處理、奈米材料合成、生物組織切除等，目前對於其生成之機制和多相介面上之物理與化學反應尚未完全了解，其原因如下：(1) 相較於氣相中的電漿而言，溶液的密度比氣體高 1000 倍，造成游離化的過程中產生更頻繁的碰撞(~ns)，而多個粒子間的碰撞使離子化的步驟變得更繁複；(2) 電漿生成於固相(金屬電極)、液相(水溶液)和氣相(氣泡或氣膜)的三相界面上²¹，使得物質與熱量在相與相之間的傳遞更加難以預測，如圖 2.4；(3) 水溶液電漿中包括許多不同時間尺度的反應(s~ps)²²，當中牽涉複雜的交互作用與耦合關係，使水溶液電漿系統仍存在許多不確定性。因此，穩定控制電漿的生成與尋找合適的檢測與分析方法，是進一步探討水溶液電漿之基礎性質所需克服的挑戰。

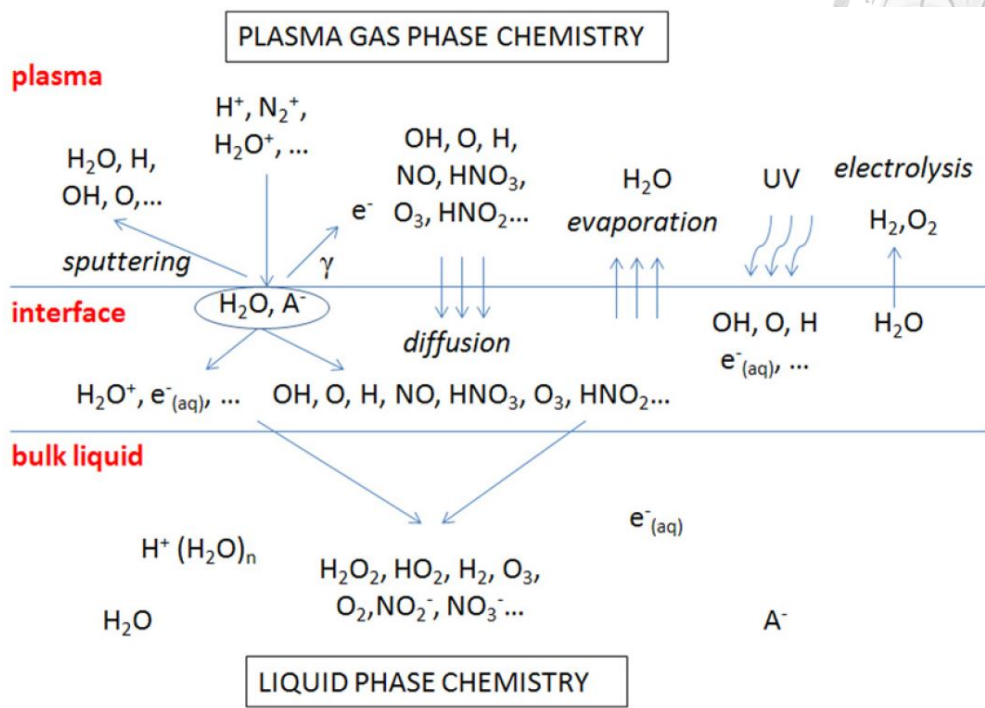
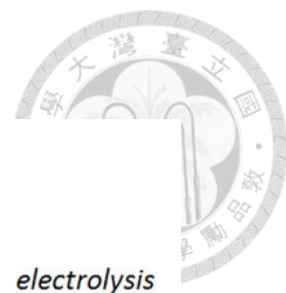


圖 2.3 水溶液電漿之反應機制與生成物²³。

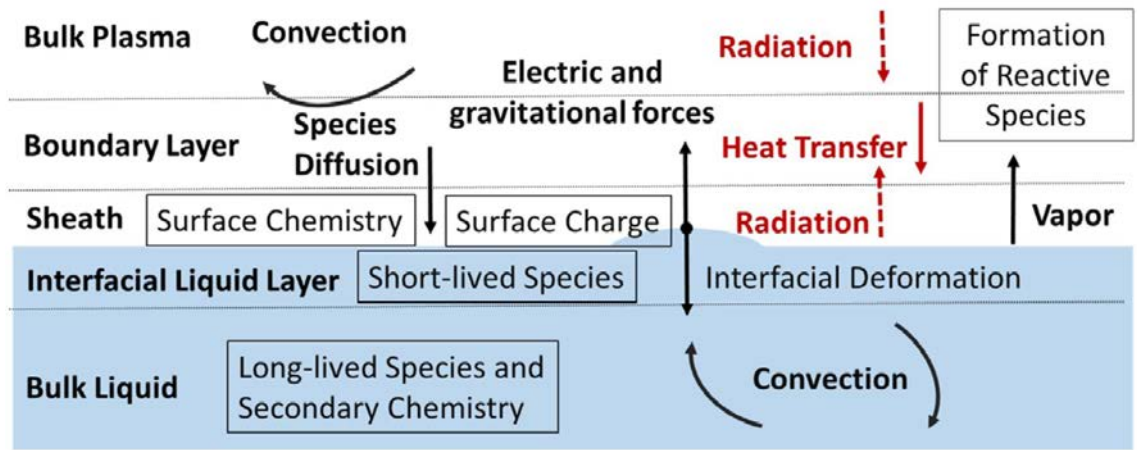


圖 2.4 電漿與水溶液在交介面間的質傳與熱傳反應²⁴。



2.2.1 水溶液電漿之系統

水溶液電漿依據電極與溶液的配置方式與電漿生成的機制，可以歸類成三種模式¹⁸，分別為：直接在液相中放電、在與溶液接觸之氣相中放電、在氣泡中放電，如圖 2.5(a)、(b)、(c)所示，下面就不同的水溶液電漿系統進行介紹。

1. 直接在液相中放電 (Direct liquid phase discharges)

直接在水溶液中產生電漿為高動態且高暫態的放電行為，電漿的驅動方式是在針尖電極與針尖電極(Pin-to-pin)²⁵ 或針尖電極與平板電極(Pin-to-plate)²⁶ 間施以可調整頻率的高電壓脈衝波²⁷，藉此在針尖電極形成絲狀放電或電暈放電，其放電持續的時間通常在微秒至奈秒之間。直接在溶液中形成電漿的機制目前尚無確切的理論，An 等人²⁸發現在 10 微秒的高壓脈衝波週期內，可以觀察到兩階段的絲狀放電行為，如圖 2.6。首先在電極表面形成的氣泡內產生短暫的樹叢狀絲狀放電(Bushlike streamer)，接著電漿穿過氣泡直接在溶液中形成二次絲狀放電(Filamentary streamer)，推測電漿生成的機制與焦耳加熱(Joule heating)產生的氣泡有關。然而，Starikovskiy 等人²⁹在針尖電極與平板電極間以奈秒的高壓脈衝波來，在高速攝影系統下並沒有觀察到氣泡的生成，原因是放電時間太短使氣泡來不及在表面形成，推測強大的電場($\sim 220 \text{ MV cm}^{-1}$)才是電漿直接在液相中生成的原因。

2. 在與溶液接觸之氣相中放電 (Discharges in the gas phase with liquid electrode)

有別於另外兩種水溶液電漿系統的電極皆沒入水中，電極的配置通常是針尖電極在空氣中，水溶液的液面為接地電極，對兩個距離非常短的電極($\sim \text{mm}$)施加直流電，便可以觀察到在針尖與液面間形成上窄下寬的輝光放電(Glow discharge)或火花放電(Spark discharge)。在空氣中形成的電漿會擴散或對流至溶液表面，並在氣液介面引發複雜的反應³⁰，例如：加熱、濺射、電解與蒸發等。Shirai 等人³¹以銅金屬做為陰極、水溶液做為陽極，發現改變電流大小、電極間距、氣氛種類、溶液之溫度與電度等，都會對電漿的行為和外觀造成影響。Bruggeman 等人³²發現電

漿的放電行為會被電極極性所影響，當圓錐狀不銹鋼電極為陰極，水溶液為陽極，電漿為穩定的輝光放電，其放光較弱且在空間上分布較均勻，如圖 2.7(a)–(d)；當電極反置時，電漿為不穩定的絲狀放電，光譜上可以觀察到較強的 $\text{OH}(A-X)$ 及 H_α 特徵峰，推測其原因與陰極加熱(Cathode heating)有關，如圖 2.7(e)–(h)。

3. 在氣泡中放電 (Discharges in bubbles in liquids)

氣泡中放電為多相的電漿系統，藉由對水溶液施加直流或交流電壓，氣泡或氣膜內的氣體在強電場的作用下游離，並在氣液介面產生電漿。與液相放電相比較，由於氣體為低密度之介質，電子有足夠的距離加速產生碰撞反應，因此崩潰電壓較低，且與氣相中產生電漿相比，由於氣泡本身就散佈在溶液中，使電漿中的活性物質更容易在氣液相間擴散。此系統依據氣泡的來源可以分為兩種模式：(1) 溶液受電流加熱汽化而產生氣泡，如圖 2.8(a)–(b)；(2) 由外部通入之氣體至溶液中形成氣泡，如圖 2.8(c)，以下分別就兩種氣泡內生成電漿的模式進行介紹。

在第一種模式中，氣泡生成在與溶液接觸的電極尖端或毛細管內，其原理是透過限制電極或溶液通道的截面積大小，來提升局部的電流密度，使氣體因焦耳加熱(Joule heating)或電解等反應而產生(e.g., H_2O , H_2 , O_2)，當氣泡兩端之電壓差夠大時，電漿可以在電場的作用下產生。Bruggeman 等人³³ 使用石英毛細管包覆鎢線作為陽極，氯化鉀溶液為接地電極，並以直流電源供應器來施加電壓。結果顯示當溶液的導電度高於特定的臨界值時，可以觀察到電漿生成於電極表面的氣泡內，原因是溶液的導電度增加時，歐姆電流也會跟著提升，使鎢電極附近的局部加熱效應更顯著，有助於維持氣泡的生成。Bruggeman 等人³⁴ 亦嘗試將兩個鋁電極分別置於由毛細管連通的兩個溶液儲存槽中，並對氯化鈉溶液施加直流電壓，可以觀察到溶液在毛細管中被加熱而產生氣泡，並在氣泡中產生電漿，如圖 2.9。此模式較外部提供氣體方便，但是有氣體組成控制不易的缺點。

在第二種模式中，氣泡由外部供給，可為毫米的氣泡³⁵ 或 100 微米以下的氣泡細沫³⁶。Tachibana 等人²¹ 將氮氣、氫氣、氬氣通入溶液作為氣泡，結果顯示電漿的行為與氣體的種類有關，在氮氣中電漿沿著氣泡的表面生成，並呈絲狀放電，如圖 2.10(a)；在稀有氣體中，電漿則是均勻產生於氣泡的腔體中，如圖 2.10(b)–(c)。

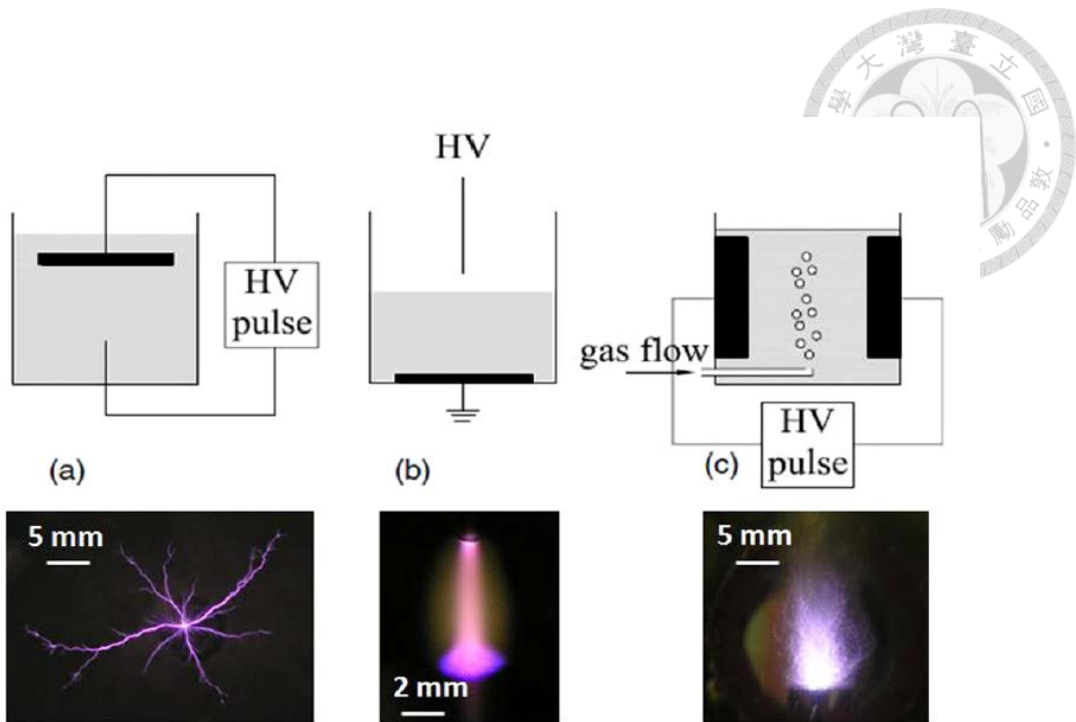


圖 2.5 水溶液電漿系統之分類 (a) 直接在液相放電；(b) 在與溶液接觸之氣相中放電；(c) 在氣泡中放電²³。

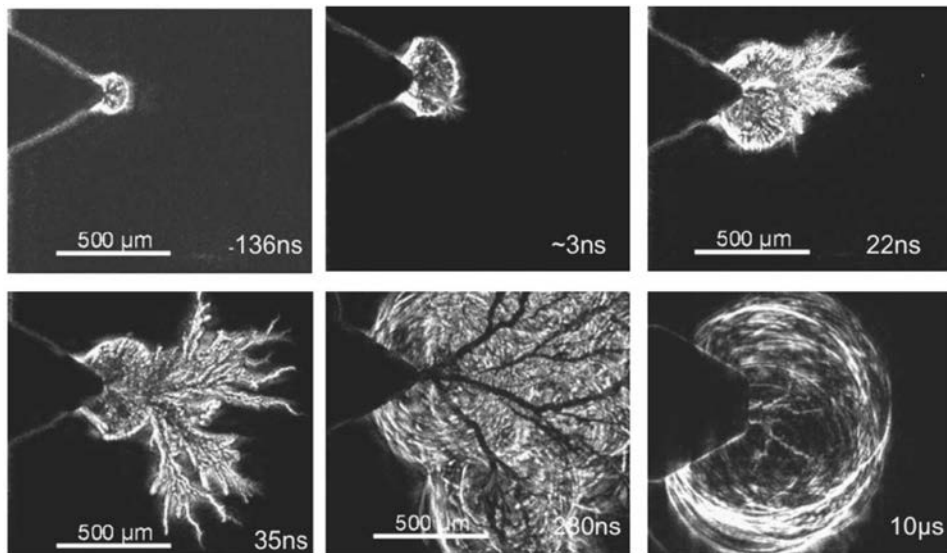


圖 2.6 在 10 微秒的高壓脈衝波內絲狀放電生成的過程²⁸。

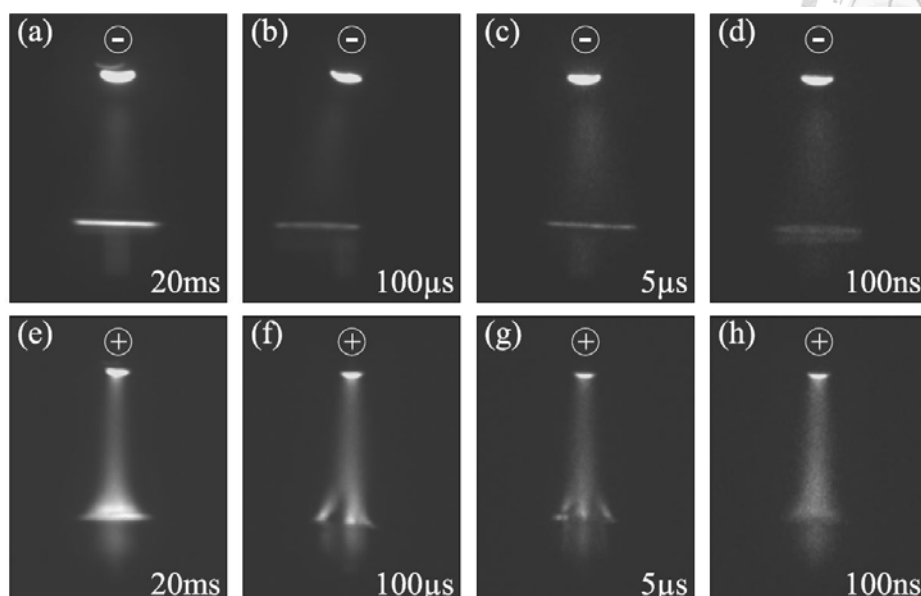


圖 2.7 在不同電極極性下電漿之放電行為，右下角為 CCD 的曝光時間。(a)-(d) 針尖為陰極，水溶液為陽極；(e)-(h) 針尖為陽極，水溶液為陰極³²。

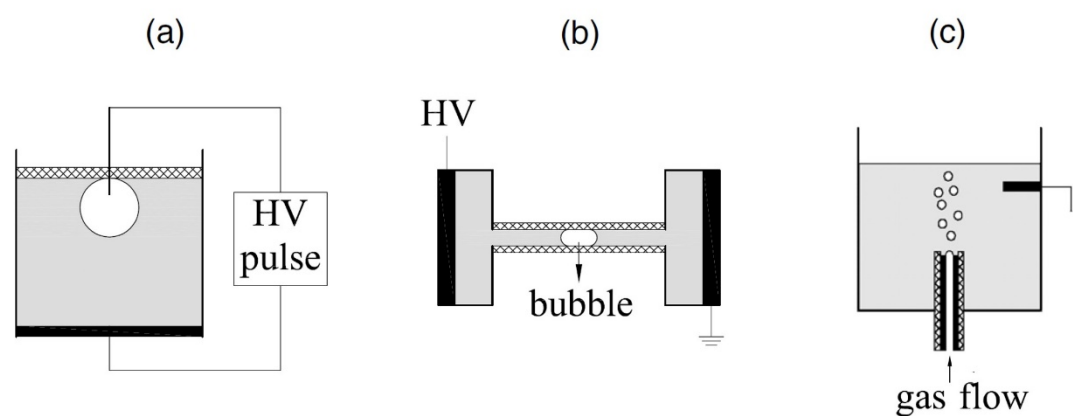


圖 2.8 在溶液的氣泡中產生電漿之常見的實驗裝置圖。(a)-(b) 自主產生之氣體；(c) 外部提供之氣體¹⁷。

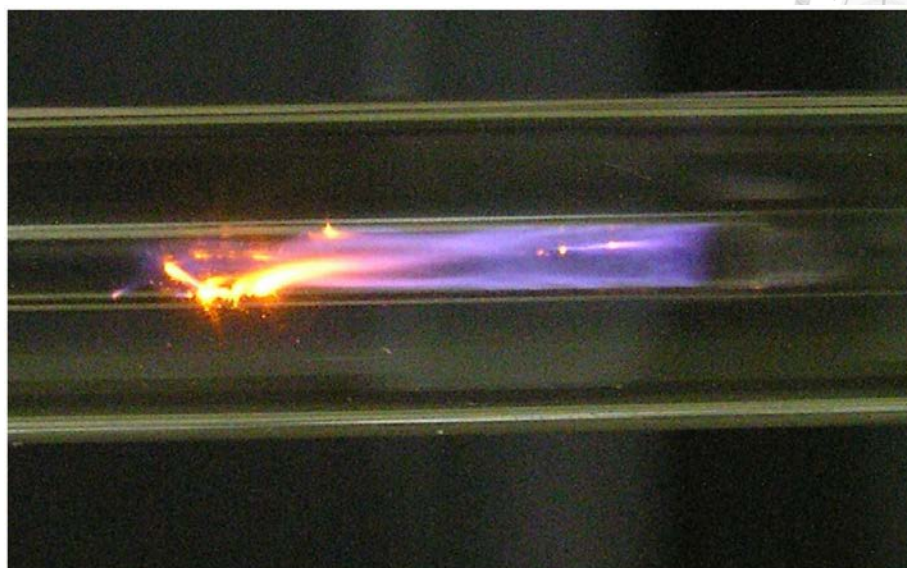


圖 2.9 在氣泡中產生電漿³⁴。

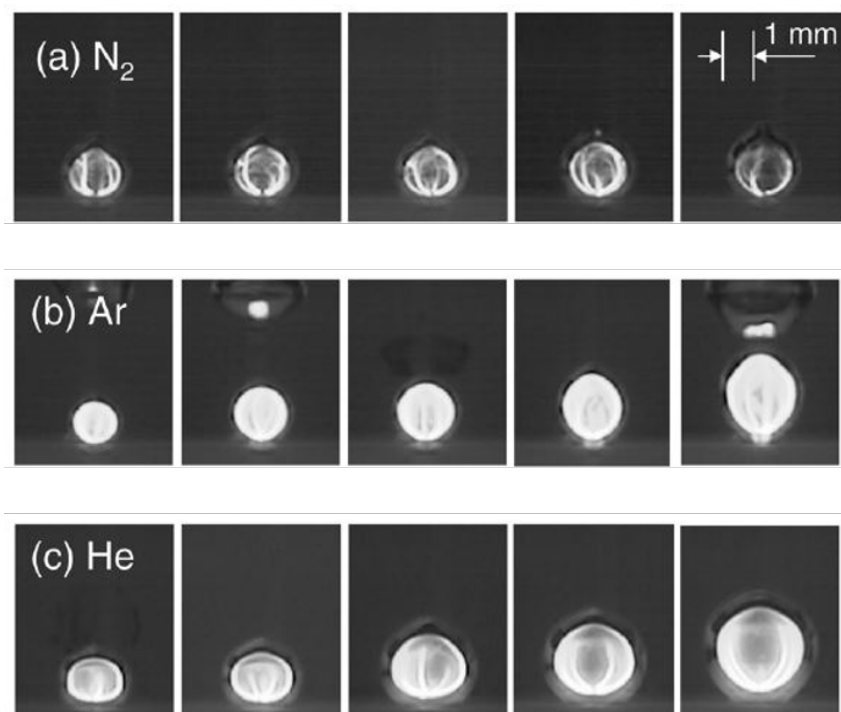


圖 2.10 不同氣氛下電漿之放光照片，(a) 氮氣；(b) 氬氣；(c) 氦氣²¹。



2.2.2 水溶液電漿之檢測方法

為了進一步探討水溶液電漿的基礎物理與化學性質，許多方法被用於檢測水溶液電漿的光學性質、電性、在氣相或液相中生成的物質，包括：放射光譜(Optical emission spectroscopy, OES)、電流電壓圖(Current-voltage curve)、雷射誘發螢光(Laser induced fluorescence, LIF)、質譜法(Mass spectrometry, MS)等。由於水溶液電漿具有高度暫態且對於環境高度敏感的特性，目前的檢測主要以非侵入式的原位測量(*in-situ*)方法，來即時即地檢測電漿的行為，下面就上述提到的方法進行介紹。

放射光譜

放射光譜為原子或分子由激態回到低能階時，釋放出的特徵放光所組成的譜線，由於在操作容易且機動性高，是目前使用最廣泛的電漿檢測方式。在定性上，我們可以利用放射光譜中的特徵峰的波長位置，來檢測電漿中形成的物質或引發的反應。圖 2.11 為蒸餾水的電漿放射光譜，可以觀察到 OH(A-X)、巴爾默系列(Balmer series: H_{α} , H_{β} , H_{γ} , ...)、O 等特徵峰，其放光的來源可能為汽化或電解生成之 H_2O 、 H_2 、 O_2 。在定量上，由於水溶液電漿生成於液氣固的三相介面，電漿之放光容易受到溶液性質、氣體氛圍、金屬電極所影響，如：導電度³⁷、pH³⁶、氣氛種類³⁸、電極極性³⁹等，且進行電漿參數的模擬時需要符合許多嚴謹的前提假設，因此目前水溶液電漿的研究⁴⁰大多是利用 H_{α} 或 H_{β} 的增寬(Broadening)來得到電子密度及氣體溫度。

電流電壓圖

在氣泡中放電的系統中，水溶液受到電極加熱而汽化，產生微小的氣泡附著於電極的表面，當電極表面完全被聚集的氣泡覆蓋住時，施加電壓於氣泡兩端，電漿便會在氣泡內生成。從氣泡成核到形成電漿的過程中，溶液的阻抗會隨氣泡的成長而變化，間接的影響系統的電流大小⁴¹。Chang 等人⁴²透過同步電流電壓圖與光電倍增管(PMT)，分析電漿生成的時間點及氣泡的動態行為。Fascio 等人⁴³發現在氣

泡生成的初期，電壓與電流呈線性的關係(A-B 區)；當氣泡逐漸累積並在電極表面形成氣膜時，因為電阻上升，電流增加幅度變緩(B-C 區)；超過崩潰電壓後，電漿在氣泡中形成，電流急遽下降，並隨電壓上升而趨於穩定(C-D-E 區)，如圖 2.12。

雷射誘發螢光

氫氧自由基為水溶液電漿中的高氧化電位(Oxidation potential)物質，具有相當高的化學活性與反應速率，在分解水中的汙有機染物及消毒滅菌等領域都備受重視。由於氫氧自由基的生命週期非常短($\sim 10^{-9}$ sec)，且傾向透過再結合(Recombination)產生過氧化氫分子，因此發展即時即地的氫氧自由基檢測技術相當關鍵。雷射誘發螢光法在偵測自由基的方面是相當成熟的技術，利用準分子雷射(Excimer laser)來激發電漿產生的氫氧自由基，並使用鏡面反射激發物質釋放出的螢光，在與雷射光垂直方向的位置以增強電荷耦合元件(ICCD)或 PMT 來收集螢光訊號。此方法的缺點是光線校準不容易，且經常只能激發單一能階的躍遷。Kanazawa 等人⁴⁴使用雷射薄片(Laser sheet)來激發水面上方形成的氫氧自由基，並由極短曝光時間的 ICCD 拍攝強度隨時間衰減的 LIF 影像，如圖 2.13。

質譜法

在水溶液電漿中，透過離子化及結合分解反應會形成許多正負離子，帶電粒子進入質譜儀會受到磁場的影響，產生與行進方向垂直的力而開始旋轉，由於不同荷質比(m/q)的帶電粒子有不同的旋轉半徑，因此可以藉由調整適當的磁場強度來篩選電漿中的離子。質譜法可以使用感應耦合電漿(Inductively coupled plasma, ICP)或電容耦合電漿(Capacitively coupled plasma, CCP)作為離子源，具有極佳的靈敏度與低偵測極限，缺點是價格昂貴且無法辨別相同荷質比的物質。Bruggeman 等人⁴⁵在常壓射頻電容耦合反應器中通入氬氣與水氣的混合氣體，並使用質譜儀來測量電漿中的離子通量。圖 2.14 中可以發現，在 330 ppm 的水氣濃度下，氬氣因為有較高的游離位能(Ionization potential)，因此幾乎沒有出現在質譜中，電漿主要產物為 H_3O^+ ；隨著水氣濃度提升至 3790 ppm，離子間的水合作用變得顯著，產物以高荷質比的 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ 為主。

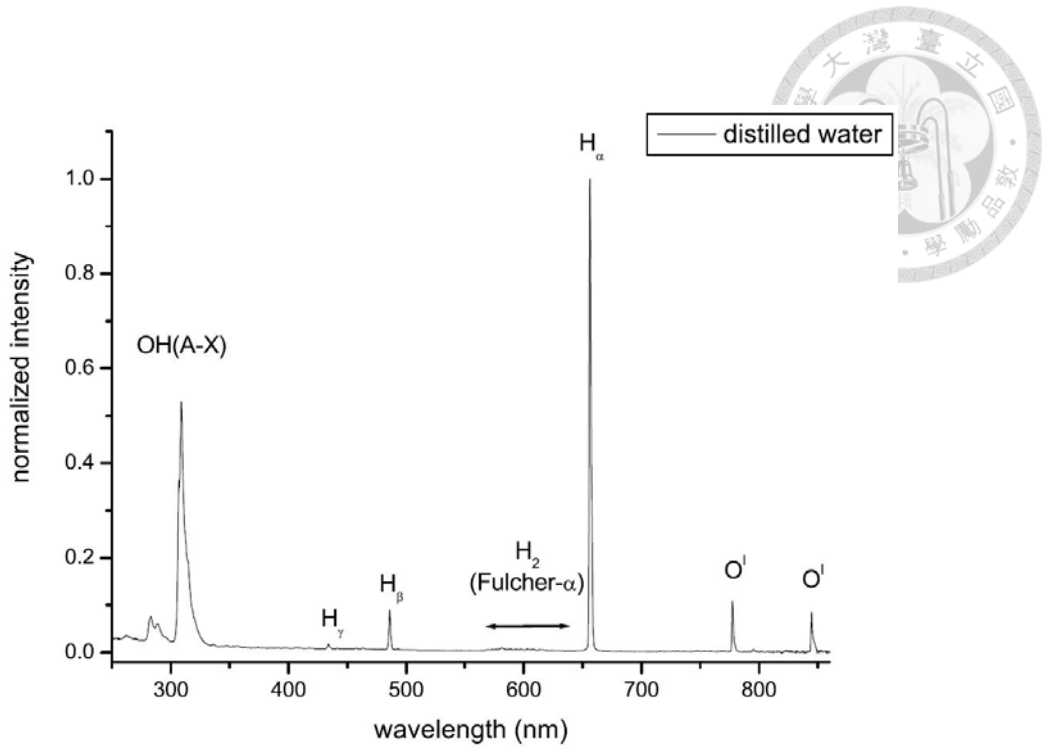


圖 2.11 蒸餾水之電漿放射光譜³³。

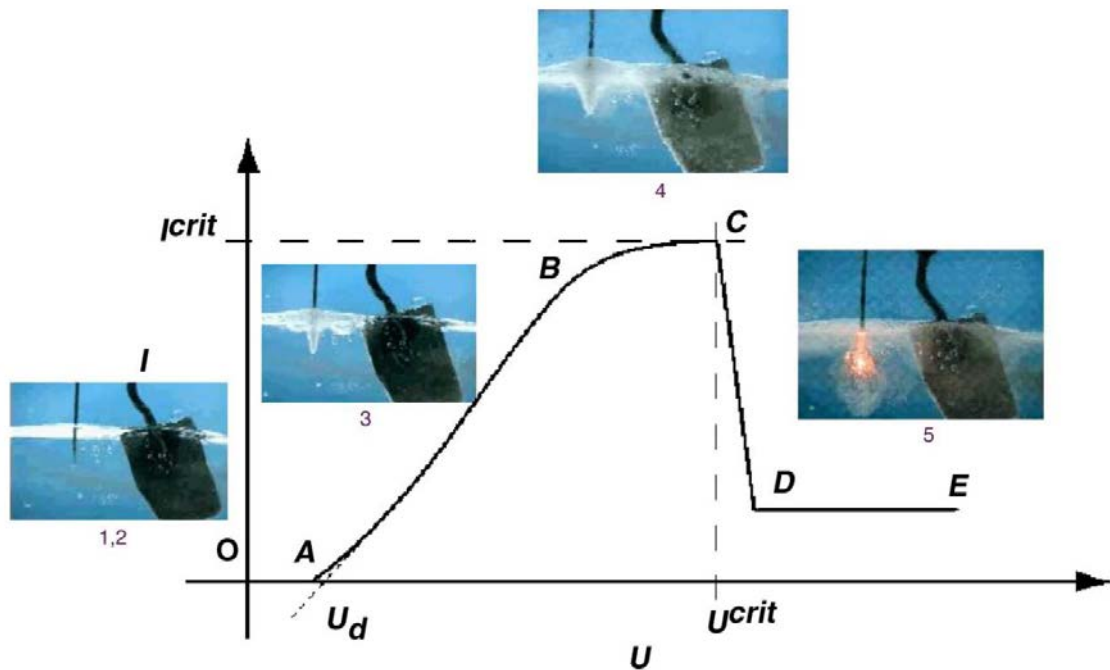


圖 2.12 電漿形成於氣泡的過程中，電壓與電流之變化圖⁴³。

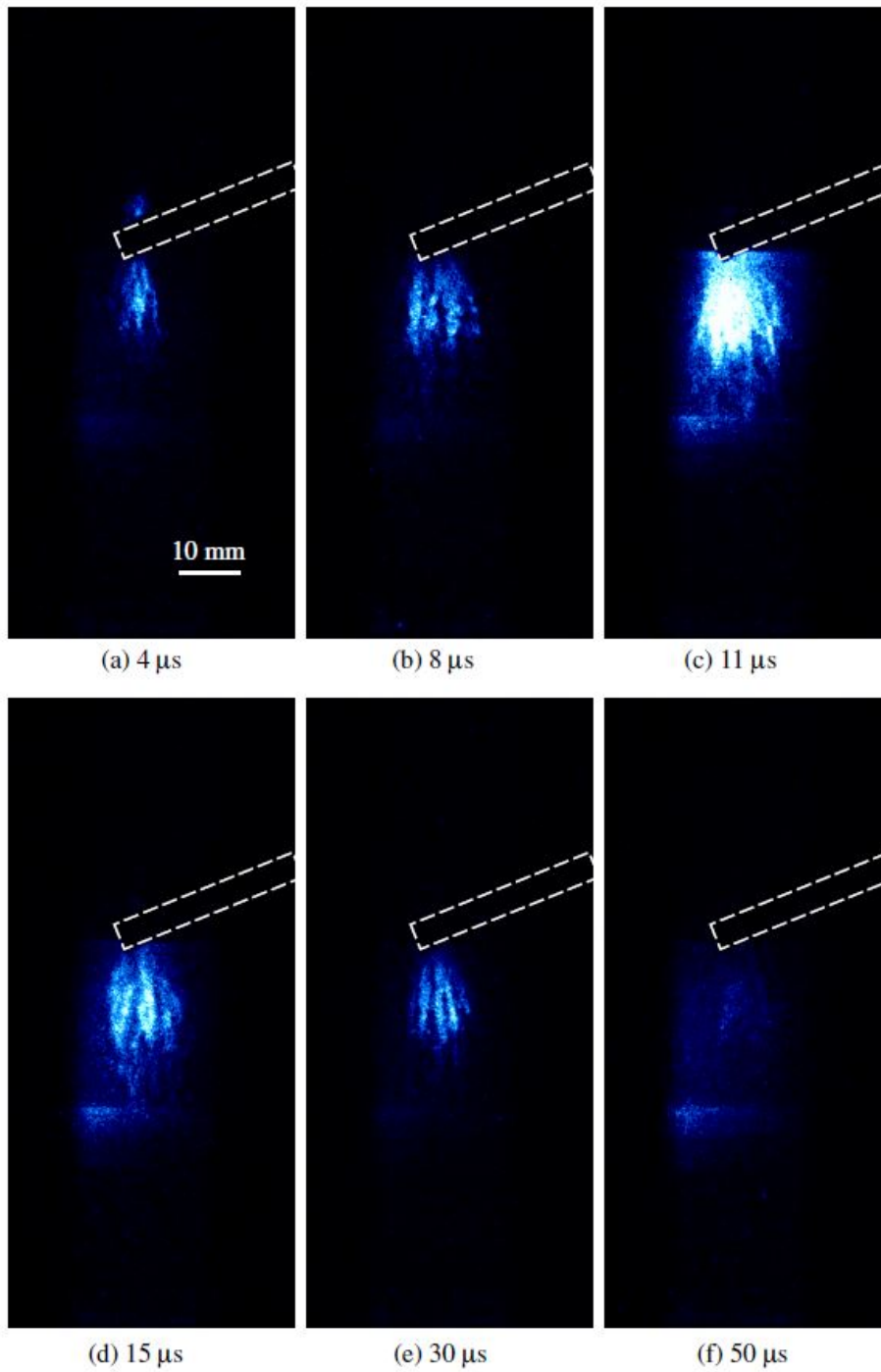


圖 2.13 30 個高壓脈衝波疊加出隨時間變化的 LIF 影像，脈衝波週期為 50 μs ，

ICCD 的曝光時間為 100 ns⁴⁴。

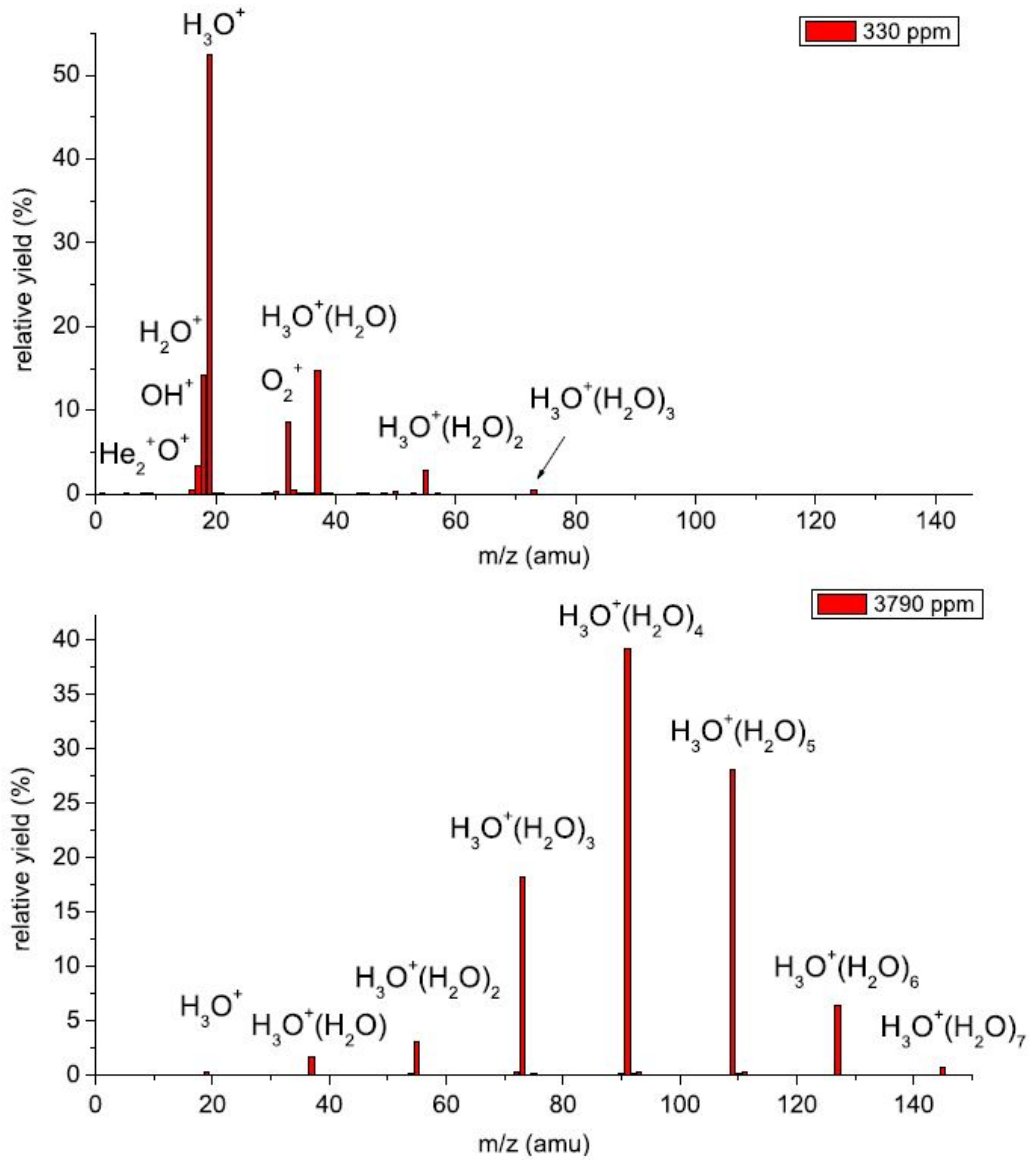


圖 2.14 在 330 ppm 及 3790 ppm 水氣在氮氣中的濃度下，電漿生成之正電離子的相對產率圖⁴⁵。

2.3 機器學習 (Machine Learning, ML)



2.3.1 機器學習之簡介

水溶液電漿之生成在固相(金屬電極)、液相(水溶液)和氣相(氣泡或氣膜)的三相界面上,其中牽涉的反應相當複雜且難以預測,目前為止沒有一套完整的理論可以包括電漿中所有的物理及化學現象。此外,電漿的行為相當的不穩定⁴⁶,且放光強度會隨時間與空間變化⁴⁷,因此我們無法由線性迴歸單一特徵峰的強度得到溶液的性質。我們希望透過機器學習來分析光譜上不同特徵峰間的協同效應,藉此解析光譜與電漿溶液性質間非線性⁴⁸的關係。

在過去幾年人工智慧(Artificial intelligence, AI)在許多領域取得巨大的突破,如:語音辨識⁴⁹、圖像辨識⁵⁰、醫療診斷⁵¹、分子模擬^{52,53}、無人自駕車⁵⁴等,其原因可以歸功於以下三點(1)網際網路與雲端平台的快速發展,使資料的儲存與取得更加便利,而在這數十年間積累了大量可以被用來分析的數據;(2)個人電腦(Personal Computer, PC)與圖形處理器(Graphics Processing Unit, GPU)的普及化,加速矩陣運算的速度,使訓練時間大幅縮短;(3)演算法不斷地創新與突破,且最新的論文、框架(e.g. Tensorflow)的程式碼在開放的平台供研究員瀏覽下載,縮短了開發的週期。與人工智慧有關的例子中,最廣為人知的是2016年3月由Google DeepMind開發的AlphaGo⁵⁵透過決策樹及卷積神經網路等演算法,從數十萬張棋譜挖掘可用知識,並輔以強化學習(Reinforcement learning, RL)⁵⁶尋找最佳的策略,最終以四比一擊敗職業九段棋王李世石,顯示出只要有足夠且具代表性的資料,機器就可以從中學習甚至超越專家。這提供我們無限的想像空間,以往認為遙不可及的事情在未來都有可能實現。

機器學習(Machine learning, ML)為人工智慧的一個子領域,如圖 2.15 所示。機器學習的主要目標是在一個複雜的系統中,透過觀察輸入資料($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$)和輸出資料(y)間的關係,自動開發出難以被人類定義的函式 f ,進而透過公式達到預測分析的目的,如式 2-2:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

式 2-2

以語音辨識為例，若存在一個語音辨識的函式，我們就可以透過一段聲音訊號，辨識出電話另一端說話者的身分，函式(f)扮演的角色就是將輸入之聲音(x)對應到代表說話者身分(y)的文字空間中。

機器學習依據訓練時資料是否被標記，分為監督式學習(Supervised learning)和非監督式學習(Unsupervised learning)。在監督式學習中，機器學習的目標是建立資料與標籤(Label)的關係，其中，依據標籤為連續值或離散值，可以將演算法分為迴歸問題(Regression)或分類問題(Classification)；在非監督式學習中，使用之資料沒有對應的標籤，主要透過降維(Dimension reduction)或集群(Clustering)等方法，將高維資料投影到低維空間中，藉此降低資料的複雜程度，以尋找資料間的差異與隱藏之特徵。其中，部分演算法(e.g., AutoEncoder)會進一步將擷取出的特徵還原產生新的資料，達到生成(Generation)之目的。常見的機器學習演算法依標籤方式與輸出目標，整理於圖 2.16、表 2.2。

本研究著重於深度學習(Deep Learning, DL)的演算法，其中包括：人工神經網路(Artificial neural network, ANN)、卷積神經網路(Convolutional neural network, CNN)、自編碼機(AutoEncoder, AE)等，並將神經網路應用在水溶液電漿光譜之分析，以下就神經網路的訓練方式進行介紹。

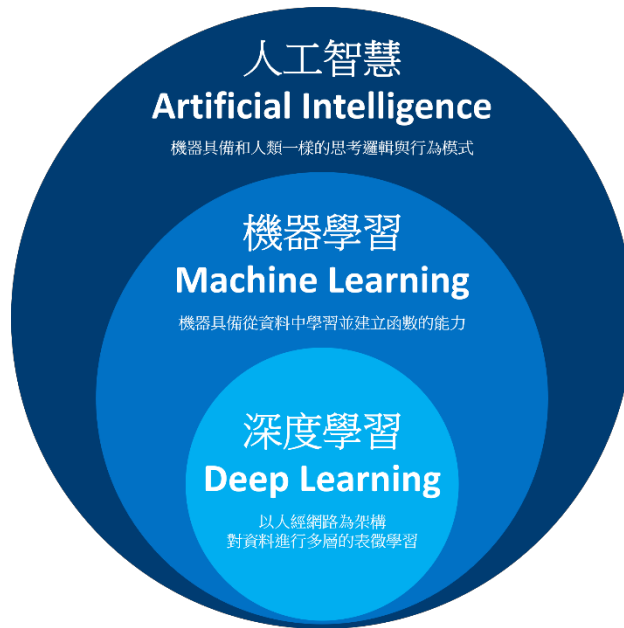


圖 2.15 人工智慧、機器學習與深度學習之關係圖。

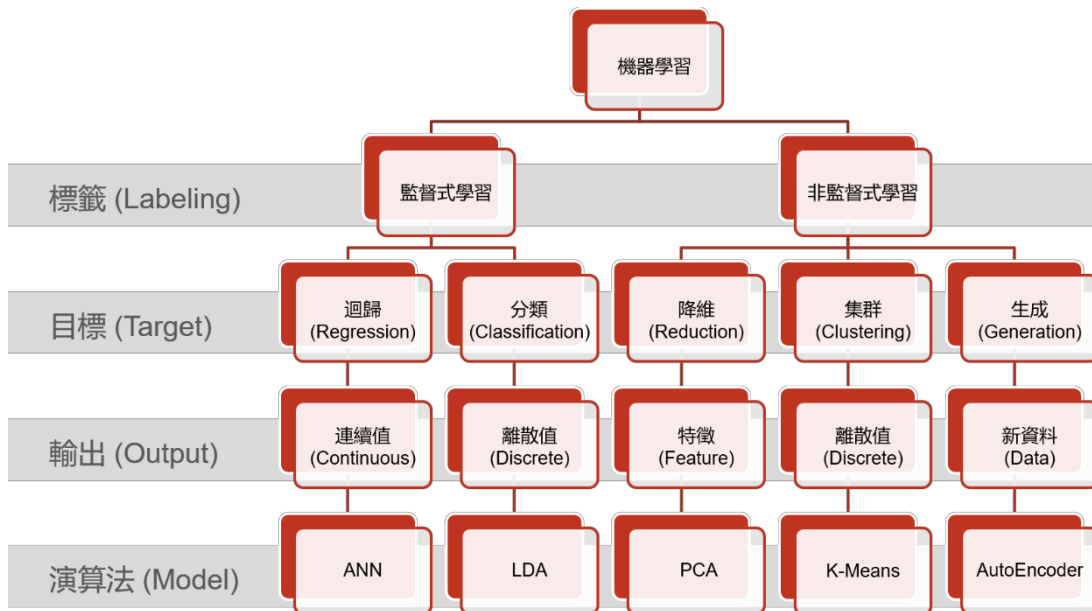


圖 2.16 機器學習常見之演算法。

表 2.2 機器學習常見之演算法



演算法 (Algorithm)	監督式/非監督式學習 (Supervised learning/ Unsupervised learning)	迴歸/分類/降維/集群/生成 (Regression/Classification/ Dimensional Reduction/ Clustering/Generation)
Principal component analysis (PCA) ⁵⁷	Unsupervised learning	Dimensional reduction
AutoEncoder (AE) ⁵⁸	Unsupervised learning	Dimensional Reduction /Generation
K-means clustering ⁵⁹	Unsupervised learning	Clustering
T-distributed stochastic neighbor embedding (t-SNE) ⁶⁰	Unsupervised learning	Clustering
Generative adversarial network (GAN) ⁶¹	Unsupervised learning	Generation
Long short-term memory (LSTM) ⁶²	Supervised learning/ Unsupervised learning	Regression/Classification/ Generation
Logistic regression (LogReg) ⁶³	Supervised learning	Classification
Linear discriminant analysis (LDA) ⁶⁴	Supervised learning	Classification
Partial least squares (PLS) ⁶⁵	Supervised learning	Regression/Classification
Support vector machine (SVM) ⁶⁶	Supervised learning	Regression/Classification
Artificial neural network (ANN) ⁶⁷	Supervised learning	Regression/Classification
Convolutional neural network (CNN) ⁶⁸	Supervised learning	Regression/Classification
K-nearest neighbors (KNN) ⁶⁹	Supervised learning	Regression/Classification
Random forest (RF) ⁷⁰	Supervised learning	Regression/Classification
Gradient boosting (GB) ⁷¹	Supervised learning	Regression/Classification



2.4 深度學習 (Deep Learning, DL)

2.4.1 深度學習之簡介

上一節提到，機器學習最終的目標為尋找一個函式 f ，透過函式 f 提供線性或非線性的轉換，對於任意的輸入資料 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ ，輸出其預測值或分類。以下說明訓練深度學習模型之函式 f 所需之步驟，訓練模型包括四個步驟，分別為資料的前處理、設定模型的架構與超參數、定義損失函數、最佳化參數，第五個步驟為驗證模型的預測能力，如圖 2.17 所示，以下依序介紹各個步驟的內容。

1. 資料的蒐集與前處理(Preprocessing)

在訓練神經網路的過程中，模型會根據提供的資料來調整內部的參數，因此清楚的定義出問題，並準備充足且具代表性的資料相當的重要。一般而言，我們會將資料向量化(Vectorization)，並以張量(Tensor)的形式來表示，舉例來說：光譜在不同波長的強度可用 1D 張量表示、影像資料在不同像素的亮度則可以用 2D 張量表示。常見的資料前處理方法包括：(1) 以手動或自動的標註方式，給予資料合適的標籤⁷²；(2) 移除離群值(Outlier)⁷³，避免模型擬合到異常或不相關的資料；(3) 對資料正規化(Normalization)⁷⁴ 或標準化(Standardization)⁷⁵，以加速模型的收斂速度和提升精確度；(4) 補上資料中的缺失資料(Missing data)。

2. 建立模型與設定超參數(Model and Hyperparameter)

準備好訓練資料後，依領域知識(Domain knowledge)和問題的複雜程度，決定帶有未知權重(Weights: $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_k$)和未知偏差(Bias: $b_1, b_2, b_3, \dots, b_m$)的神經網路的架構，其中權重和偏差即為此模型的參數。模型的架構取決於超參數的選擇，包含卷積層與池化層的層數和長度、隱藏層的層數和神經元數量等，如果模型過於簡單或的參數量遠小於訓練資料量，會使訓練誤差無法降低，此現象為擬合不足



(Underfitting)；相反的，如果使用過於複雜的模型或參數量遠大於訓練的資料量，訓練時模型可以準確的預測訓練資料，但在測試新資料的表現卻很差，此現象為過擬合(Overfitting)⁷⁶。為了避免上述情形發生，選擇適當的模型容量並搭配防止過擬合的方法相當重要。

3. 定義損失函數(Loss function)

一旦決定了模型的架構，輸入資料與初始參數運算後，可以得到模型的輸出值 \hat{y} ，由於模型尚未最佳化，模型之預測值 \hat{y} 與實際值 y 間存在誤差，因此我們需要定義損失函數做為衡量模型是否訓練完成的指標(Metrics)。在訓練過程中以損失分數做為回饋訊號，由優化器(Optimizer)微調參數使損失函數最小化。損失函數之選擇與輸入資料的標籤類型有關，迴歸問題常見之損失函數為可微分(Differentiable)之均方差(Mean square error, mse)和平均絕對誤差(Mean absolute error, mae)；分類問題的通常使用 One-hot 對資料進行編碼，依二元分類或多元分類分別使用二元交叉熵(Binary crossentropy)或分類交叉熵(Categorical crossentropy)等損失函數。

4. 最佳化參數(Optimization)

確定模型的架構後，在不同的 (ω, b) 組合下，根據上一步驟所定義的損失函數可以得到不同的誤差值(Loss)，訓練的目標即是在損失平面(Loss surface)上找到一組 (ω^*, b^*) ，使誤差值最小化，公式如下：

$$\omega^*, b^* = \arg \min_{\omega, b} L \quad \text{式 2-3}$$

一般使用梯度下降法(Gradient descent)⁶⁸ 來更新模型的參數，首先隨機選定一個 (ω_0, b_0) 的初始位置，如：依照常態分布(Gaussian distribution)生成權重的初始值，模型收斂的方向與速度與初始位置的選擇有關，要避免使用過大或過小的權重初始值，以避免梯度消失(Vanishing gradient)或梯度爆炸(Exploding gradient)等情形發生。接著，利用反向傳播法(Backpropagation)⁷⁷ 計算在初始位置上 L 對 ω 和 b 的微分值，也就是初始點在損失平面上的切線斜率，如果 $\frac{\partial L}{\partial \omega}$ 或 $\frac{\partial L}{\partial b}$ 是負值則增加 ω_0 或 b_0 ， $\frac{\partial L}{\partial \omega}$ 或 $\frac{\partial L}{\partial b}$ 是正值則減少 ω_0 或 b_0 ，透過反覆迭代(Iteration)來調整權重和偏差值，直到

無法再降低預測值與實際值間的誤差為止，公式如下：

$$\omega_1 = \omega_0 - \eta \frac{\partial L}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\omega_0, b=b_0}$$

式 2-4

$$b_1 = b_0 - \eta \frac{\partial L}{\partial b} \Big|_{\omega=\omega_0, b=b_0}$$

式 2-5

式 2-4、式 2-5 中的 η 為學習率(Learning rate)，為神經網路最重要的超參數之一，學習率會控制模型參數的更新速度，其值通常介於 0 和 1 之間。訓練神經網路時，可以用十倍為一個單位(e.g., 0.1, 0.01, ..., etc.)來嘗試合適的學習率，學習率大僅需較少的訓練週期(Epoch)，學習率小則需要在訓練週期中加入批次(Batch)的概念來增加迭代的次數。其中，小批梯度下降(Mini-batch gradient descent)結合了批梯度下降(Batch gradient descent, BGD)和隨機梯度下降法(Stochastic gradient descent, SGD)的優點，訓練所需的時間短且迭代之次數多、方向隨機。批次量為一個超參數，通常設定為 2 的幕次方(e.g., 2, 4, 8, ..., etc.)，以便在 GPU 上進行記憶體之配置。值得注意的是，若使用原始的梯度下降法可能會使訓練無法抵達終點，可以藉由自動調整學習速率或加入動量(Momentum)等方法，來得到更好的訓練結果，如 Adam⁷⁸ 優化器。

5. 驗證模型成效

模型的參數經過調整與最佳化後，若訓練誤差依然很大，可能存在模型偏差(Model bias)或尚未找到最佳化的方法，可以嘗試使用更複雜的模型或其他超參數的組合。訓練模型的最終目標不僅是獲得低的訓練誤差值，而是在測試階段也能準確的預測沒有參與訓練過程的資料。一般而言，測試誤差會略高於訓練誤差，但如果測試誤差遠大於訓練誤差，可嘗試用以下的方法來防止過擬合：(1) 檢視訓練資料與標籤間是否有資料不匹配(Data mismatch)的情形；(2) 驗證集(Validation dataset)和測試集(Testing dataset)不應該混雜到訓練資料(Training dataset)中，而產生資料洩漏(Data leakage)⁷⁹的情形；(3) 增加訓練資料或縮小模型容量；(4) 模型中加入權重常規化(Weight regularization)、丟棄法(Dropout)⁸⁰、Early Stopping⁸¹；(5) 以領域知識作為出發點，判斷使用之前處理方法是否合理。當訓練集及測試集的誤差均低於可接受之範圍，即代表訓練完成的模型具普適性(Generalizaiotn)。

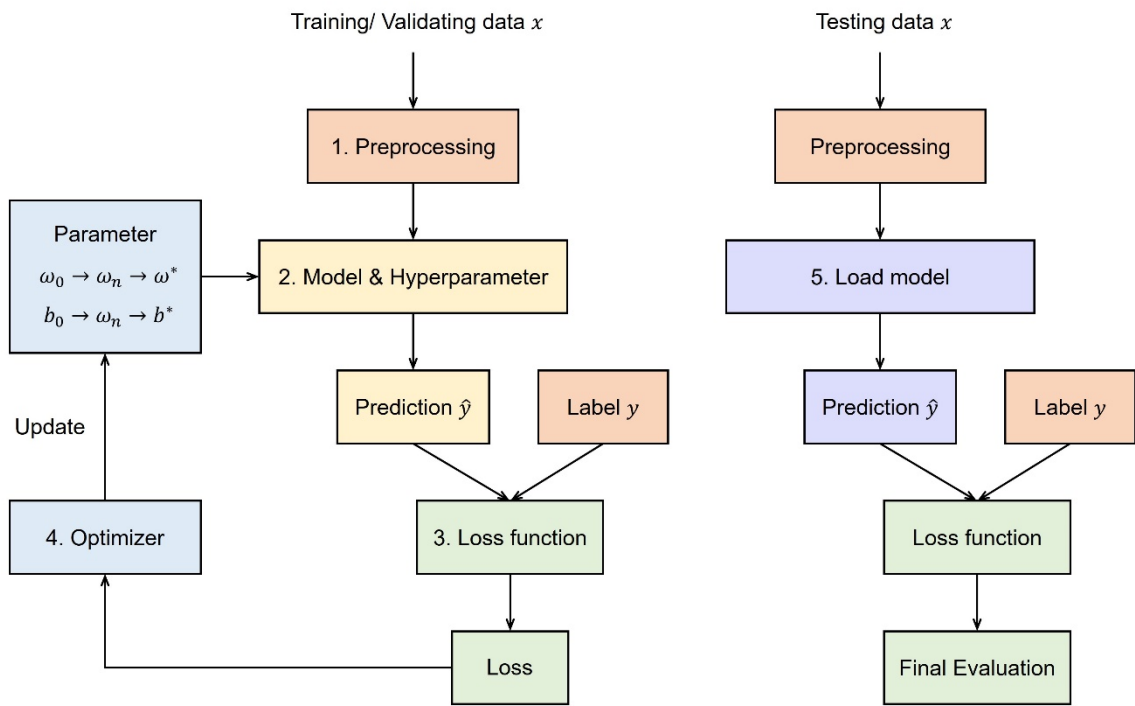


圖 2.17 訓練與驗證深度學習模型之流程圖。

2.4.2 人工神經網路 (Artificial neural network, ANN)



深度學習(Deep learning, DL)為機器學習的子領域，其「深度」的命名來自於常見的神經網路模型的架構，例如：人工神經網路(Artificial neural network, ANN)、卷積神經網路(Convolutional neural network, CNN)、殘差神經網路(Residual neural network, ResNet)⁸²等，上述的演算法強調透過層(Layers)的疊加與運算，輸入的資料經特徵提取可以逐步轉換成具意義的表示法。2014年 ImageNet 大規模視覺辨識挑戰賽(ILSVRC)⁸³中，脫穎而出的卷積神經網路 VGG16⁸⁴及 GoogleLeNet⁸⁵的層數更多達 16 與 22 層，如圖 2.18、圖 2.19 所示。以下用全連接前饋神經網路(Fully-connected feedforward neural network, FFNN)的架構，來說明資訊如何在各層間傳遞。

前饋神經網路為最簡單的人工神經網路，它是由互相平行的輸入層(Input layer)、隱藏層(Hidden layer)、輸出層(Output layer)組成的架構，各層是由神經元，或稱節點(Node)組成，每層神經元的輸出為下一層神經元的輸入，如圖 2.20(a)。一般而言，可以將神經網路拆解成三個部分：(1) 在輸入層中，資料會以張量的形式進入神經網路，而資料的維度大小即為輸入層神經元的數目；(2) 在隱藏層中，神經元會對接收到的訊號進行線性或非線性的轉換，並將透過激勵函數(Activation function)來過濾資訊。其中，隱藏層的層數與隱藏層中的神經元數均為超參數，可藉由疊加多層的隱藏層來描述複雜的函數；(3) 在輸出層中，整合隱藏層之輸出值，提供迴歸或分類的預測結果，而標籤的維度大小即為輸出層神經元的數目。

神經網路中訊息的傳遞是透過神經元來進行，神經元的連接方式僅在層與層之間，同一層內的神經元互不相連，因此訊息是由單向傳遞至輸出層，若前後層的神經元完全連接在一起，則可稱為全連接層(Fully-connected layer)或密集層(Dense layer)。資訊的轉換及過濾是透過權重、偏差和激活函數來進行，如式 2-6：

$$y_k = \varphi\left(\sum_{i=0}^p x_i \omega_{ik} + b_k\right) \quad \text{式 2-6}$$

其中， x_i 為第 N 層中的第 i 個神經元之輸出值， y_k 為第 N+1 層中的第 k 個神經元之輸出值， ω_{ik} 為第 N 層中的第 i 個神經元和第 N+1 層中的第 k 個神經元間的權重

值， b_k 為第 $N+1$ 層中的第 k 個神經元的偏差值， ϕ 為第 $N+1$ 層中的第 k 個神經元之激活函數，如圖 2.20(b)所示。神經元間連接的線段可視為神經元間的權重(ω)，在初始化的步驟會給予一個正或負的隨機值，其值會影響訓練過程及最佳化的結果，可以根據問題給定合適的初始值。接著，將連接到某一層中的第 k 個神經元的所有權重值(ω_{ik})和對應的輸入值(x_i)相乘的總和，再加上偏差值(b_k)，通過激活函數的轉換，便可以得到第 k 個神經元的輸出值(y_k)。其中，偏差值的初始值通常會設定為常數，可以是零或極小的正值來避免訓練初期神經元的輸出為零。激勵函數的選擇與神經元的位置和預測類型有關，常見的激活函數包括：Linear、Sigmoid、ReLU⁸⁶、Softmax 等。在隱藏層中，ReLU 為目前常用的激活函數，在迭代的過程中當神經元的輸出小於零時，ReLU 會停止神經元的運作，使神經元間的連接稀疏化(Sparsity)。此外，ReLU 還可以避免梯度消失，並加快模型的收斂速度⁸⁷，如式 2-7。在輸出層中，迴歸問題使用 Linear 來迴歸預測值，如式 2-8；二元分類問題使用 Sigmoid 來得到 0 到 1 的機率預測值，如式 2-9；多分類問題則是使用 Softmax 輸出介於 0 和 1 間的機率，且所有神經元輸出之機率總和為 1，如式 2-10。值得注意的是，迴歸問題和二元分類問題之輸出層由 1 個神經元組成，而多分類問題之輸出層由多個神經元組成，其數目等於類別數量的總和。

$$ReLU(x) = \max(x, 0) \quad \text{式 2-7}$$

$$Linear(x) = x \quad \text{式 2-8}$$

$$Sigmoid(x) = \frac{1}{1+e^{-x}} \quad \text{式 2-9}$$

$$Softmax(x_j) = \frac{e^{x_j}}{\sum_{j=1}^N e^{x_j}} \quad \text{for } j = 1, 2, \dots, N \quad \text{式 2-10}$$

人工神經網路中大量的參數使其在複雜系統中，透過激活函數的組合來擬合輸入與輸出資料間的關係，然而在資料不足的情況下會產生過擬合的情形，可透過參數共享(Parameter sharing)或特徵選擇(Feature selection)來減少參數量，亦可在模型中加入 L1 或 L2 常規化(Regularization)⁸⁸、Dropout、Early stopping 來減緩過度配適的問題，此部分在章節 2.4.5 會進一步做說明。此外，由於人工神經網路之計算過程相當的繁雜且透明度低，因此也被稱做「黑盒子」，尋找具解釋力的方法或模型對於理解神經網路的運作機制相當關鍵。

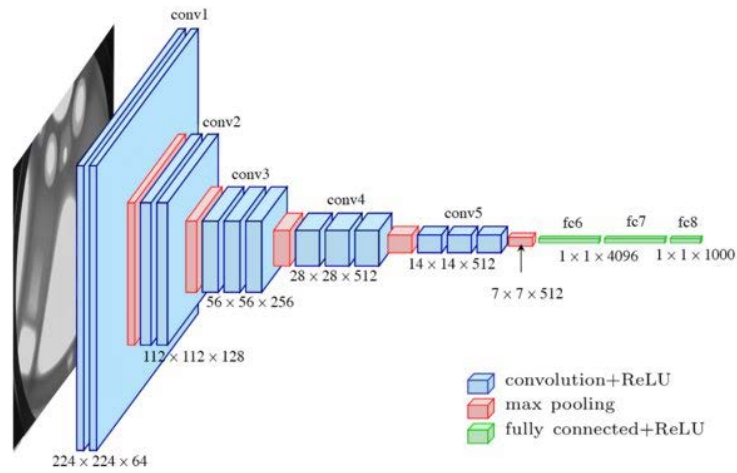


圖 2.18 VGG16 架構⁸⁴。

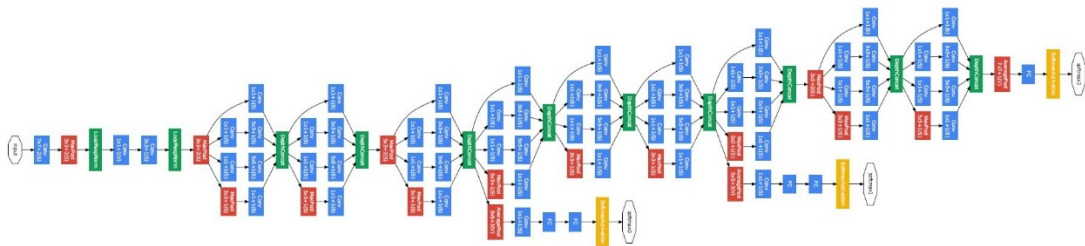


圖 2.19 GoogleLeNet 架構⁸⁵。

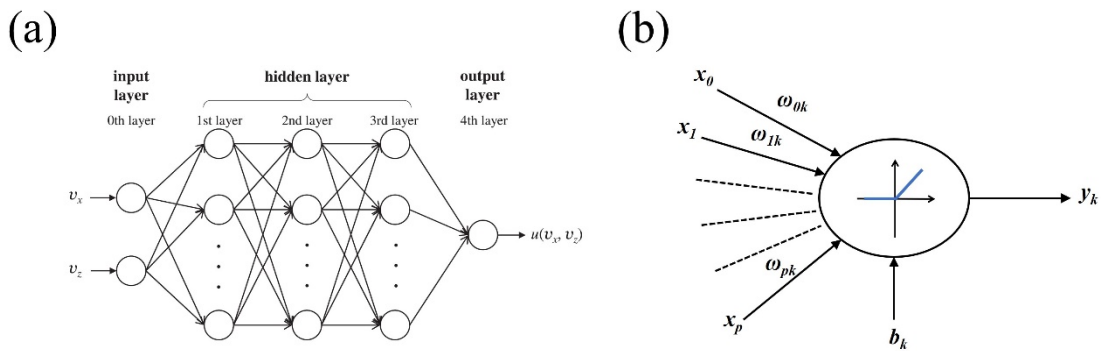


圖 2.20 (a) 前饋神經網路之架構⁸⁹；(b) 神經元運算示意圖。



2.4.3 卷積神經網路 (Convolutional neural network, CNN)

卷積神經網路為感知(Perception)任務中，使用最普遍的深度學習模型，其架構如圖 2.18、圖 2.19。人工神經網路與卷積神經網路最大的區別在於，前者使用全連接密集層來學習輸入資料的「全域」特徵，後者在人工神經網路前方加入卷積層(Convolutional layer)與池化層(Pooling layer)，以加強「局部」重要特徵的萃取，接著將特徵圖(Feature map)攤平(Flatten)進入全連接層完成迴歸或分類的任務。全連接層已在上一節中說明，以下就卷積層與池化層做介紹。

卷積層是由多個卷積核(Kernel)，又稱過濾器(Filter)所組成，每個卷積核負責一種基本特徵(e.g., 顏色, 紋理, 邊緣, 質地, ..., etc.)的擷取，可以只對輸入資料中重要的特徵進行萃取，過濾掉不重要的資訊。舉例來說，在第 N 層卷積層中，第一個卷積核負責擷取眼睛的特徵、第二個卷積核負責擷取鼻子的特徵、第三個卷積核負責擷取耳朵的特徵，接著將擷取到器官的特徵圖輸出到第 N+1 層卷積層做進一步的萃取。隨著卷積層越來越高，輸入的資料會變得越來越模糊、抽象，而卷積核學習的特徵圖案則是越來越複雜(e.g., 邊緣→眼睛)，以階層式(Hierarchical)的學習方式將所有的局部特徵拼湊成高階的概念(e.g., 貓或狗)。

特徵擷取是由卷積核在輸入資料的各個位置上，垂直或水平地滑動指定之步伐(Stride)，並計算卷積核之權重與感受野(Receptive field)內數字的內積值。特徵圖即是由卷積核的輸出值所構成，其維度大小被卷積核之超參數所決定，如：高度、寬度、數量、步伐、填補(Padding)。如圖 2.21 中，6x6 的像素圖在步伐為 1、沒有填補的情況下，經過 3 個核大小(Kernel size)為 3 的卷積核，輸出高和寬為 4、深度為 3 的特徵圖。值得注意的是特徵圖的深度，又稱通道(Channel)數，是由卷積核數來決定，且當感受野與卷積核特徵一致時，特徵圖會得到最大的響應值。圖 2.21 也充分展現卷積神經網路的兩大性質：(1) 學習到的特徵具平移不變性(Translation invariant)，不論斜線的特徵出現在左上角和右下角，都可以得到相同的辨識結果；(2) 卷積核的參數具共享性(Weight sharing)，可以在不同感受野被重複共用，相反地，人工神經網路的參數只在局部神經元做連接。卷積核的參數量計算方式如式 2-11：

$$Parameter = Kernel's\ Depth \times (1 + Kernel's\ Height \times Width) \text{ 式 2-11}$$

舉例來說，圖 2.21 中三個卷積核的總參數量為 $3 \times (1+3 \times 3)$ ，共 30 個參數。一般而言，資料經卷積層運算後會逐漸縮小，若要使輸出之特徵圖大小維持不變，可以使用填補(Padding)。以 Zero padding 為例，若使用核大小為 N 的卷積核，填補大小應設為 $\frac{N-1}{2}$ ，也就是在 6x6 像素圖的外圍多加一圈零，經核大小為 3 的卷積核可以得到與原圖相同尺寸的特徵圖，如圖 2.22。我們依據是否使用填補法列出等輸出之特徵圖的長寬公式，若未使用填補法，參考式 2-12；若使用填補法，則參考式 2-13。

$$Height' = Width' = \frac{Height - (Kernel\ size - 1)}{Stride} \text{ 式 2-12}$$

$$Height' = Width' = \frac{Height}{Stride} \text{ 式 2-13}$$

池化層主要的功能是保留卷積層擷取到的特徵，並透過子採樣(Subsampling)來縮小特徵圖，常用的池化方法包含最大池化(Max pooling)及平均池化(Average pooling)，其中，最大池化輸出選定範圍內數值的最大值，而平均池化則是輸出範圍內數值的平均值，若選定的窗格的池化窗格大小恰好等於輸出特徵圖之大小，則最大池化會等同於全局最大池化(Global max pooling, GMP)、而平均池化會等同於全局平均池化(Global average pooling, GAP)。GAP 的概念由 Lin 等人⁹⁰提出，在最後一層卷積層後使用 GAP 可以省去 Flatten 和全連接層的需求，減輕過多參數可能的過擬及擷取之特徵在全連接層消失等問題。池化層與卷積層最大的不同在於，池化層不含參數且窗格普遍不會重疊。圖 2.23(a)、(b)為池化之示意圖，輸入 4x4 大小的特徵圖，經 2x2 池化層以步伐為 2 的方式滑動，輸出之特徵圖的面積被壓縮為原圖的四分之一；經全局最大池化或全局平均池化，輸出 1x1 之特徵圖。

從上述圖像辨識的例子，我們可以發現卷積神經網路在擷取局部特徵時，會考慮相鄰像素間的影響，且透過卷積層共享參數與池化層降維的特性可降低模型的參數量，因此較人工神經網路不易產生過擬合的情形。總結來說，當我們關心的特徵僅占輸入資料的一小部分，且其出現的位置可能在不同區域時，可以考慮使用卷積神經網路來做深度學習。

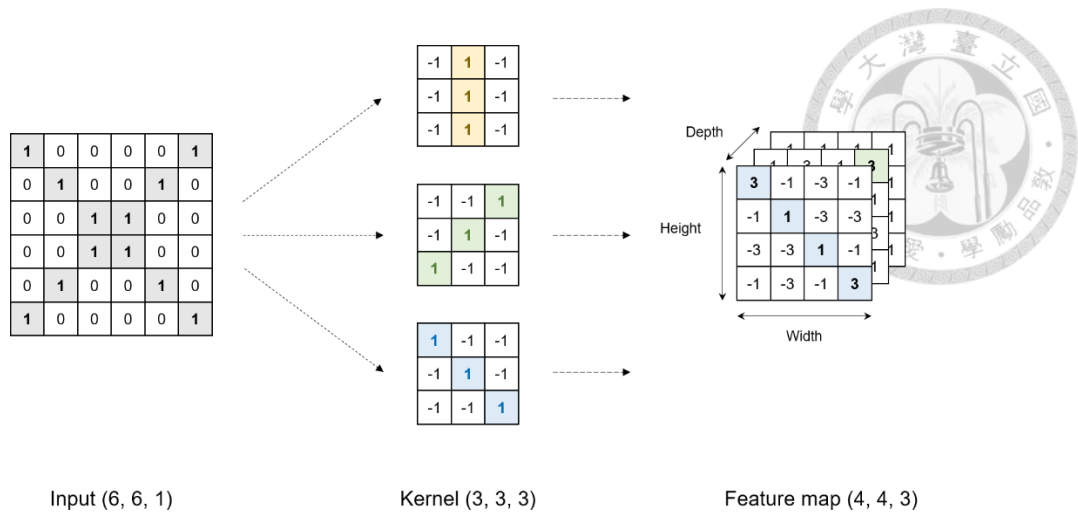


圖 2.21 輸入資料經卷積層運算輸出特徵圖之示意圖。

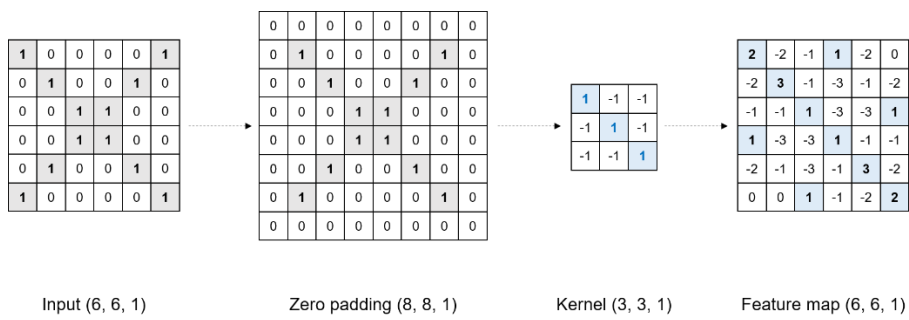


圖 2.22 Zero padding 之示意圖。

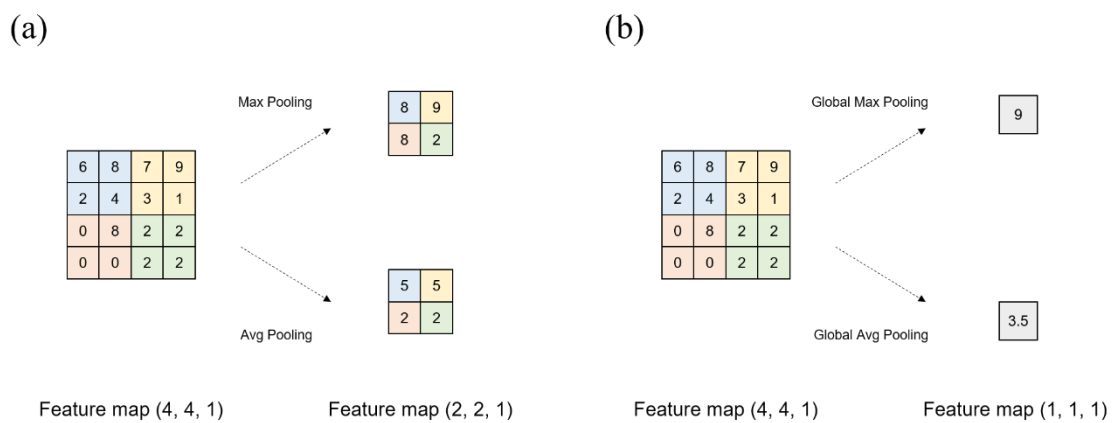


圖 2.23 (a) 最大池化與平均池化；(b) 全局最大池化與全局平均池化。



2.4.4 自編碼機 (AutoEncoder, AE)

自編碼機是一種不需要標記的非監督式演算法，有時也會被歸類在自監督式學習 (Self-supervised learning)。自編碼機與人工神經網路都是透過反向傳播來更新參數，但是不同於迴歸或分類任務的目標是建立輸入資料與標籤的關係，自編碼機透過編碼器 (Encoder) 與解碼器 (Decoder) 來找出輸入資料對應的特徵向量，並以提高輸入資料的還原度為目標。如圖 2.24 所示，輸入的照片會先轉換成高維的向量並進入編碼器中，編碼器會逐漸減少隱含層的神經元數來限制資訊量，其目的是透過非線性降維找出一個低維的潛在空間 (Latent space)，空間中的投影點由解碼器還原後可得到重建之資料。受限於較窄的瓶頸層 (Bottleneck)，自編碼機會盡可能地尋找最具代表性的向量組合，使潛在向量能重建 (Reconstruction) 出原始資料。圖 2.24 中灰色隱含層的神經元數等於潛在空間的維度，可以依據問題來決定此超參數，有時會將空間中 2 至 3 個向量當作操作變數，以觀察輸出資料在平面或空間隨向量的變化。

自編碼機在潛在空間中的點通常具連續性，且空間的軸向為特定意義的向量概念，因此我們可以從空間中隨機取點作為輸入，透過解碼器生成從未看過的資料。基於潛在空間強大的創造能力，生成模型 (Generative model)，包括自編碼機、變分自編碼機 (Variational AutoEncoder, VAE)、生成對抗網路 (Generative Adversarial Network, GAN)，常被用於圖像、文字、音樂等領域。變分自編碼機為一種改良版的自編碼機，兩種演算法皆會將資料壓縮至潛在空間，差別在於前者引入了均值 (μ)、變異數 (σ)、隨機高斯向量 (ε) 等統計方法，使欲解碼之潛在向量 (z) 呈常態分佈而不是一個點，如式 2-14。為了降低空間中不同種類輸入資料的分佈差異，需要將相對熵 (Kullback-Leibler divergence) 加入自定義的損失函數中⁹¹。

$$z = \mu_z + e^{\sigma_z} \times \varepsilon \quad \text{式 2-14}$$

White 等人⁹² 利用 CelebA 作為訓練集，透過變分自編碼機將資料壓縮至二維平面上，搭配球面線性插值法 (Slerp)，內插點經還原就可以得到人臉隨微笑向量、張嘴向量移動之變化，如圖 2.25。總結來說，自編碼機主要的用途是提供資料生成、降維⁹³、去噪⁹⁴ 等功能，它被廣泛應用在許多領域，舉例來說，Griffiths 等人⁹⁵ 將



變分自編碼機用於設計新的分子結構，Mall 等人⁹⁶ 透過從光學訊號壓縮出電漿子超介面(Plasmonic metasurface)在潛在空間的四個結構參數，Eraslan 等人⁹⁷ 使用去噪自編碼器降低單細胞測序(scRNA-seq)量測結果的雜訊。

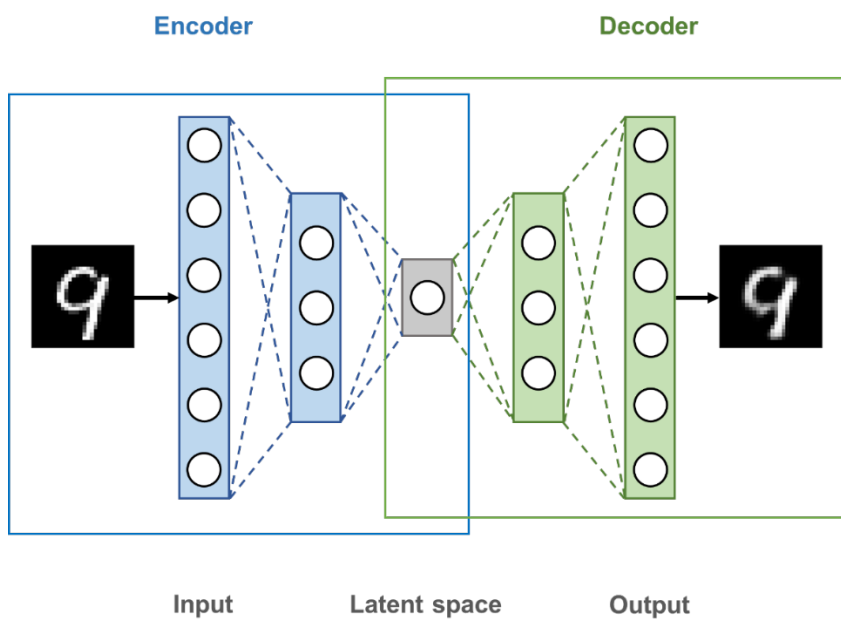


圖 2.24 自編碼機之示意圖。

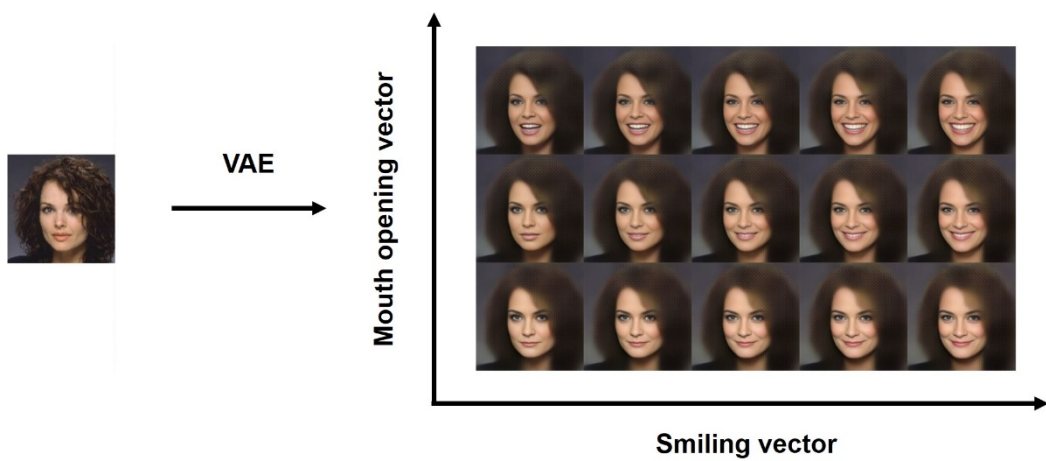


圖 2.25 變分自編碼機之微笑與張口向量⁹²。



2.4.5 過擬合 (Overfitting)

訓練神經網路的過程中，遇到的挑戰往往是在最佳化(Optimization)和普適性(Generalization)間尋找一個平衡點，其中，最佳化指的是我們希望訓練誤差越小越好，而普適性是描述訓練的模型在其它測試資料上的表現。若是模型只限於訓練資料的預測，卻無法適用於其它的測試資料，表示模型可能發生過擬合的情形。解決過擬合最有效的辦法就是增加訓練的資料量或降低模型的容量(Capacity)，然而在實務上，可能會遇到資料取得不易或參數量少導致擬合不足等問題。因此，在資料量與模型容量不變的前提下，可以嘗試在訓練過程中加入常規化技術，或減少迭代的次數，以下介紹三種常用來防止神經網路過擬合的方法。

1. 丟棄法(Dropout)

Dropout 是由 Hinton 等人⁸⁰提出的常規化方法，主要是在訓練期間隨機丟棄神經網路中的部分神經元，使其輸入與輸出值為零，如圖 2.26 (a)。其中，丟棄率(Dropout rate)指的是被丟棄的神經元數佔該層神經元數的比例，其值通常介於 0.1 到 0.5 之間，丟棄率太大可能會影響模型的收斂。Dropout 透過一邊進行訓練，一邊隨機消除部分神經元的方法，來降低神經元間互相依賴的程度(Co-adaptation)⁷⁶，在每個神經元都發揮其作用萃取特徵的同時，神經網路的效能也得以最大化。值得注意的是，如圖 2.26 (b)所示，由於在訓練時神經元的丟棄率為 $1-p$ ，在測試時所有神經元都會參與預測，這會使測試結果較訓練時大 $\frac{1}{p}$ ，因此得在測試時將權重乘上 p 來平衡訓練和測試輸出的差異。在實務上，最常使用的是逆丟棄法(Inverted dropout)，為了在測試階段不對權重進行調整，訓練時直接將神經元之輸出放大 $\frac{1}{p}$ ，以降低輸出總和的偏差。目前 Keras 和 PyTorch 均採用逆丟棄法，且將輸出同比率放大(Rescale)的過程寫進函式內，不需要另行做調整。

2. 提前停止(Early Stopping)

在訓練神經網路時，我們通常會將資料分為三個部分，分別為訓練資料

(Training dataset)、驗證資料集(Validating dataset)、測試資料集(Testing dataset)，常見的比例為 80:10:10、70:15:15、60:20:20，可依自身經驗做判斷。要注意的是，資料集間不應該存在交集的情形，以免調整超參數時，部分驗證資料的資訊被洩漏至模型中，影響模型的公正性與普適性。k 折交叉驗證(K-fold cross validation)⁹⁸ 為劃分訓練和驗證資料集之技術，其中，驗證誤差可以用來判斷是否出現過擬合，且能夠以其平均分數尋找最佳的超參數。圖 2.27 中虛線左方為訓練的初期，由於訓練週期(Epoch)、迭代次數不夠，此時模型處於擬合不足的狀態；過了虛線後，雖然訓練誤差仍持續下降，但是驗證誤差開始變差，也就是模型已出現過擬合的現象，因此訓練週期最好可以停在虛線的位置。Early stopping⁹⁹ 可以用來監測訓練過程中的驗證誤差，透過 patience 來調整容忍度，若是驗證誤差在容忍的訓練週期內都沒有降低，則停止訓練，模型最終的參數可選擇最後一步或驗證誤差最低時的權重。

3. 常規化(Regularization)

常見的常規化方法¹⁰⁰ 包括 L1 常規化(Lasso)及 L2 常規化(Ridge)，其目的是降低權重值以限制模型的複雜性。權重常規化的具體做法是在損失函數加上懲罰項，其中，L1 常規化之懲罰項與權重絕對值成正比，而 L2 常規化之懲罰項與權重平方成正比， λ 為超參數，如式 2-15、式 2-16。

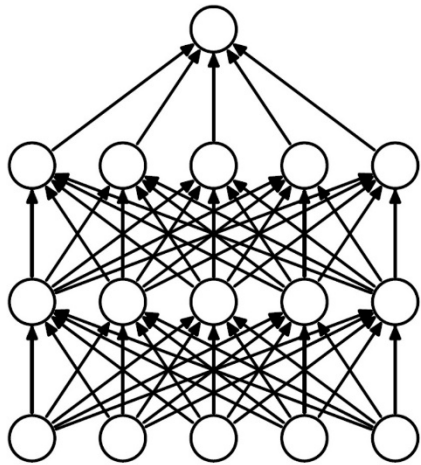
$$L1 \text{ regularization} = L(\omega) + \lambda \sum_i |\omega_i| \quad \text{式 2-15}$$

$$L2 \text{ regularization} = L(\omega) + \lambda \sum_i \omega_i^2 \quad \text{式 2-16}$$

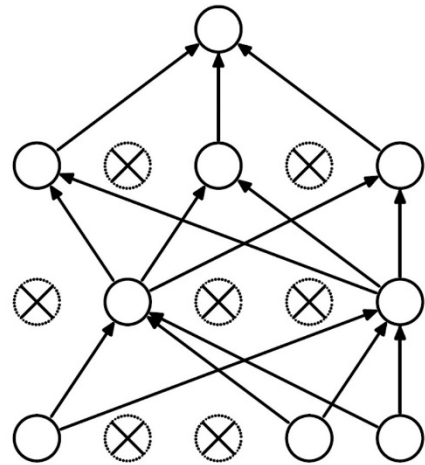
在加入限制條件下，損失函數最大極小值的求法可參攷拉格朗日乘數(Lagrange multiplier)的計算方式，這邊以圖 2.28 做簡單的解釋，圖 2.28 損失函數與權重限制項在平面的投影，紅色的圓弧代表損失函數，越靠近中心位置誤差值越小，青色的圖案分別代表 L1 及 L2 常規化的限制項，弧線與圖案之交點同時滿足最小誤差值與權重之限制，由圖可知，L1 常規化的交點較容易碰到 x 或 y 軸，使權重為零而變得稀疏(Sparse)，適合用來降低模型的複雜性及進行特徵篩選(Feature selection)的任務；L2 常規化不容易得到權重為零的解，但由於平方項給予大的權重的更多的懲罰，許多權重都會衰減到非常趨近零(Weight decay)，且權重之間的差異較小。



(a)

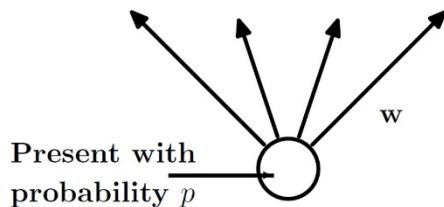


(a) Standard Neural Net

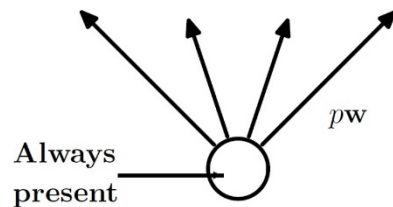


(b) After applying dropout.

(b)



(a) At training time



(b) At test time

圖 2.26 Dropout 之示意圖⁸⁰。

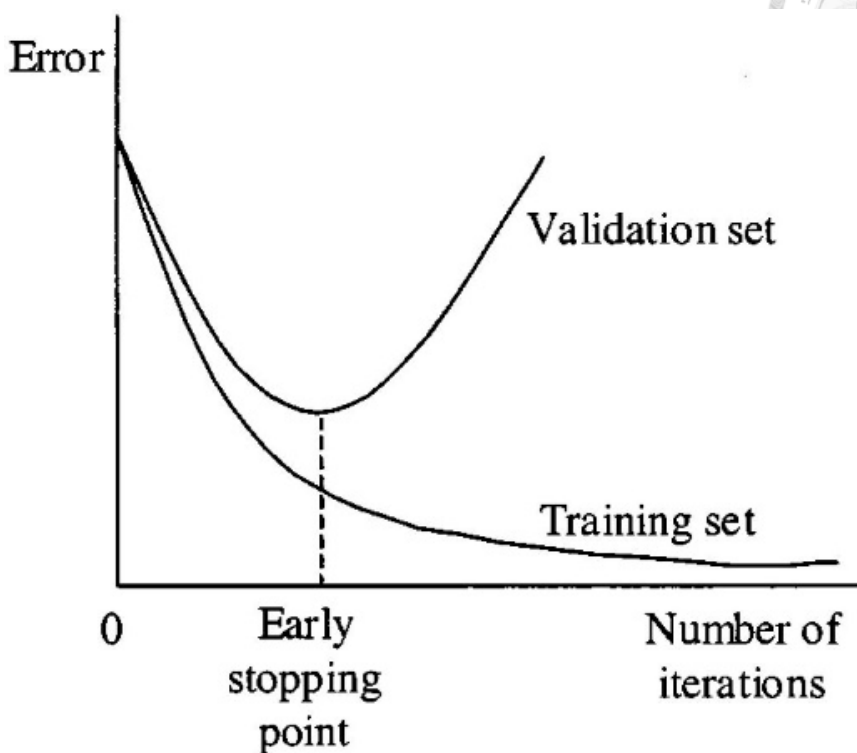


圖 2.27 Early stopping 之示意圖⁹⁹。

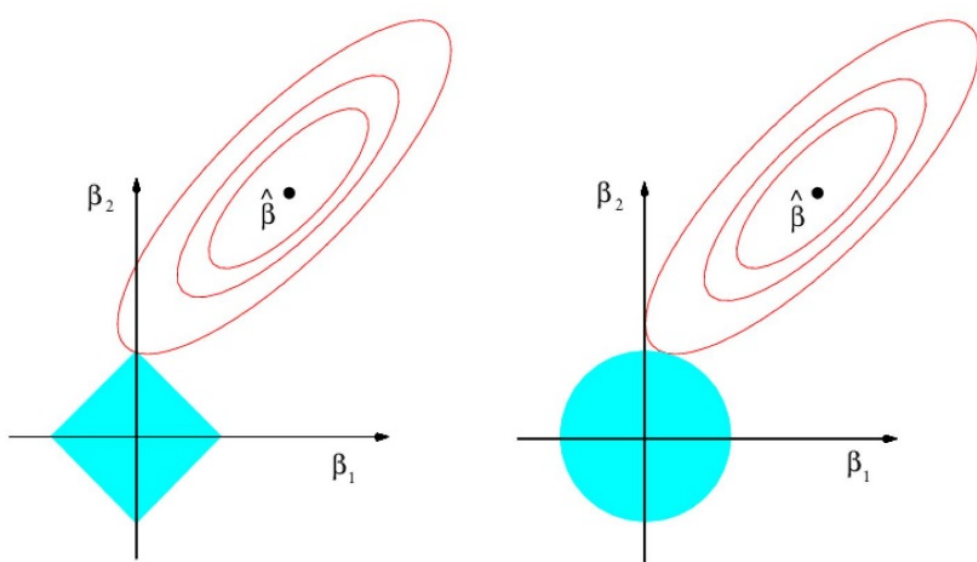


圖 2.28 L1 常規化(左圖)與 L2 常規化(右圖)¹⁰⁰。



2.5 深度學習之應用

2.5.1 人工神經網路於非平衡電漿之應用

近年來，機器學習在非平衡電漿(Non-equilibrium plasma, NEP)領域中出現許多的應用¹⁰¹，包括診斷分析^{102, 103}、即時監測^{104, 105}、程序控制^{106, 107}等，其原因是電漿牽涉複雜的反應且對於實驗的操作條件和環境相當敏感，因此加深了製程控制的難度。在眾多機器學習的方法中，深度學習因為可以提供多變量分析和非線性的轉換，因此非常適合用在電漿參數與光譜之分析，其相關應用整理於表 2.3，以下介紹三個神經網路於電漿製程之應用。

1. 大氣電漿噴塗 (Atmospheric plasma spray, APS)

在電漿領域中，大氣電漿噴塗為常用之熱熔射噴塗技術，透過噴灑霧化之電漿粒子至材料表面反應來進行大面積的薄膜沉積或表面改質，如圖 2.29(a)。APS 為非均勻的系統，電漿粒子在飛行到材料表面的過程中，溫度和速度的變化都相當劇烈，且受到眾多關係複雜的操作條件影響，如：電弧之電流大小、通入氣體之流量、噴霧嘴之直徑等。Choudhury 等人¹⁰⁸以人工神經網路進行操作條件的多變量分析，藉此預測及調控電漿粒子的性質，來提升覆蓋膜的表現與穩定度。結果顯示使用維度較低之操作條件做為輸入層，如圖 2.29 (b)中輸入單元數為 8，應使用較簡單或淺層的神經網路架構，降低模型的複雜度及參數量有助於提升模型的普適性。

2. 濺鍍 (Sputtering)

濺鍍為物理氣相沉積之方法，兩個金屬電極平板間的氬氣電漿受到電場作用，加速轟擊位於陰極的靶材，金屬以蒸氣的形式脫離靶材，最後擴散至基材表面形成金屬薄膜。目前尚無理論可以完整描述入射離子與被濺鍍之金屬的能量與角度分佈(Energetic and angular distribution, EAD)間的關係，因此得在不同參數條件下，針

對入射和濺射粒子各別進行模擬分析。Kruger 等人¹⁰⁹利用入射粒子之能量分佈做為輸入層，以人工神經網路同時輸出鋁、鈦、氫的三維 EAD 圖，結果顯示超參數的挑選相當的關鍵，如：隱含層層數、隱含層神經元數、激活函數等，最佳模型之決定係數(R^2)為 99.85%，次佳模型之決定係數僅為 77.43%。鋁原子之預測與參考 EAD 比較圖如圖 2.30(a)，入射能量與濺射產率(Sputtering yield)預測與參考曲線如圖 2.30(b)。

3. 反應離子蝕刻 (Reactive ion etching, RIE)

RIE 為一種介於物理與化學蝕刻的蝕刻技術，透過惰性離子(e.g., Ar^+)轟擊晶圓表面來形成矽的懸浮鍵，使自由基(e.g., $F\cdot$)更容易與矽反應生成易揮發的氣體(SiF_4)，由於 RIE 結合了非等向蝕刻與高蝕刻選擇性等優點，矽的蝕刻速率明顯提升許多。蝕刻反應通常在低壓的密閉系統中操作，所以會由光學或質譜等非侵入的方法來判定蝕刻終點¹¹⁰或進行故障偵測¹¹¹。Hong 等人¹¹²使用 PCA 將光譜投影至 PC1 和 PC2 並找出造成最大光譜差異的 7 個波長，並結合殘餘氣體分析儀(Residual gas analyzer, RGA)量測之氣體壓力做為輸入層，透過時序性人工神經網路分別預測射頻功率、氣體壓力、氣體流量，如圖 2.31 (a)–(b)。結果顯示，人工神經網路可以同時考慮不同量測結果(e.g., OES, RGA)的影響，並輸出多種。圖 2.31(c)中可以看到，人工神經網路對於氧氣流量 5% 的變異並不敏感(Sample count : 30, 60)，但是可以成功偵測到氧氣流量 10% 的變異(Sample count : 90)。雖然 10% 變異敏感度仍有進步的空間，但神經網路展現出普適性，也就是僅由改變一種錯誤訊號來訓練，卻能監測同時發生的多種錯誤訊號，提供真空系統非侵入式的漏氣即時檢測。

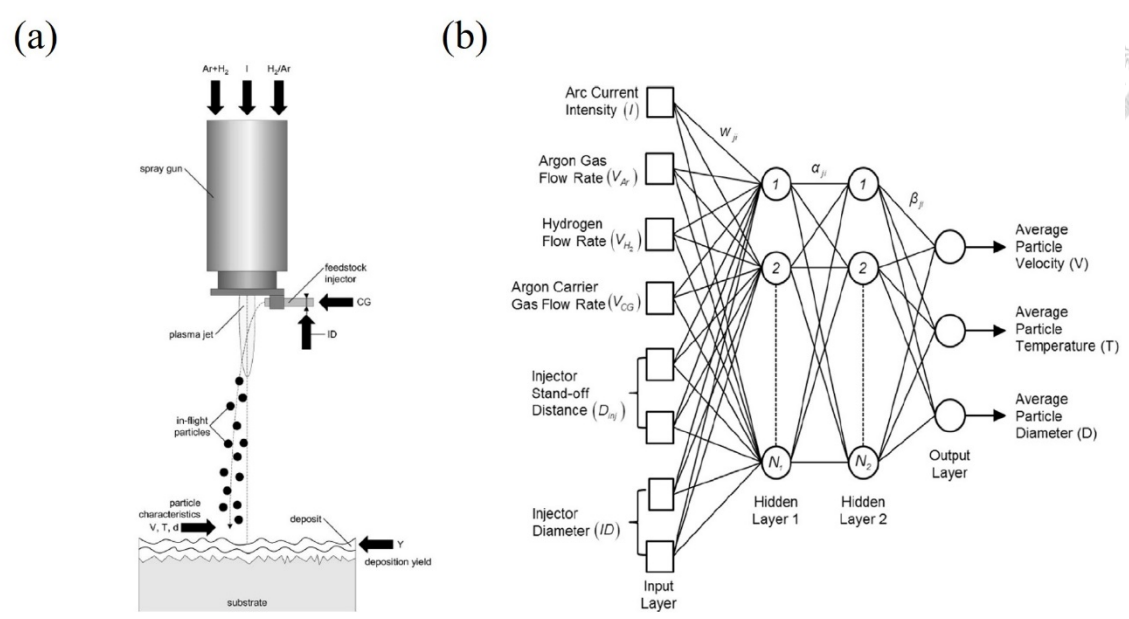


圖 2.29 (a) 大氣電漿噴塗系統¹¹³；(b) 操作條件為輸入層之人工神經網路¹⁰⁸。

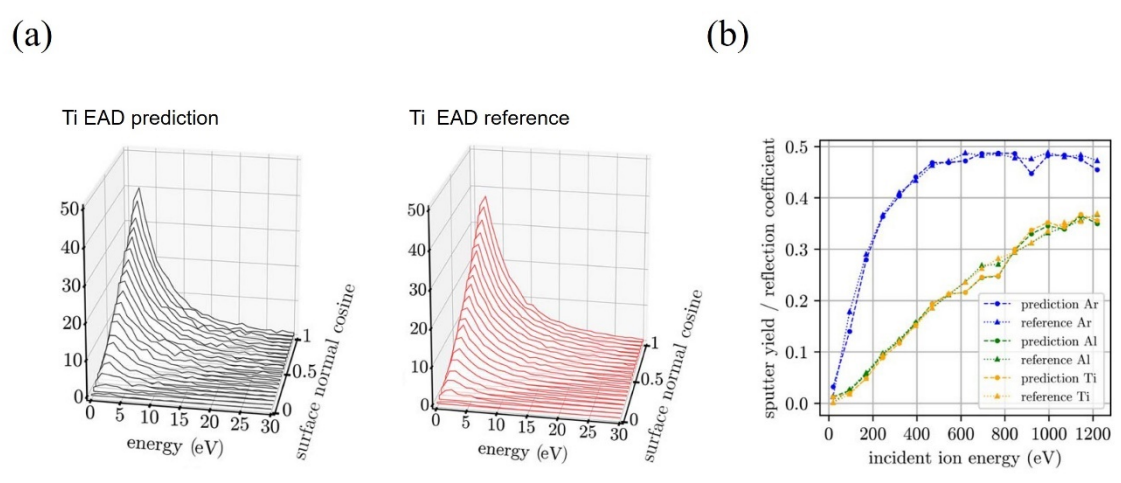


圖 2.30 (a) 人工神經網路輸出之鈦原子 EAD 預測及參考比較圖；(b) 不同入射能量之濺射產率預測與參考曲線¹⁰⁹。

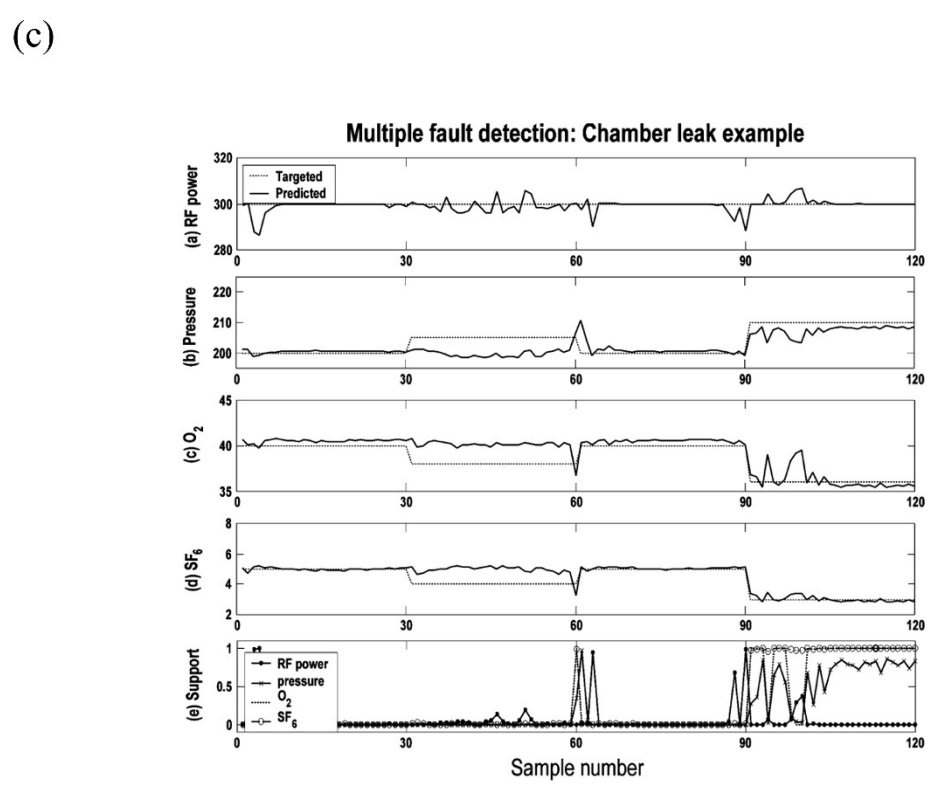
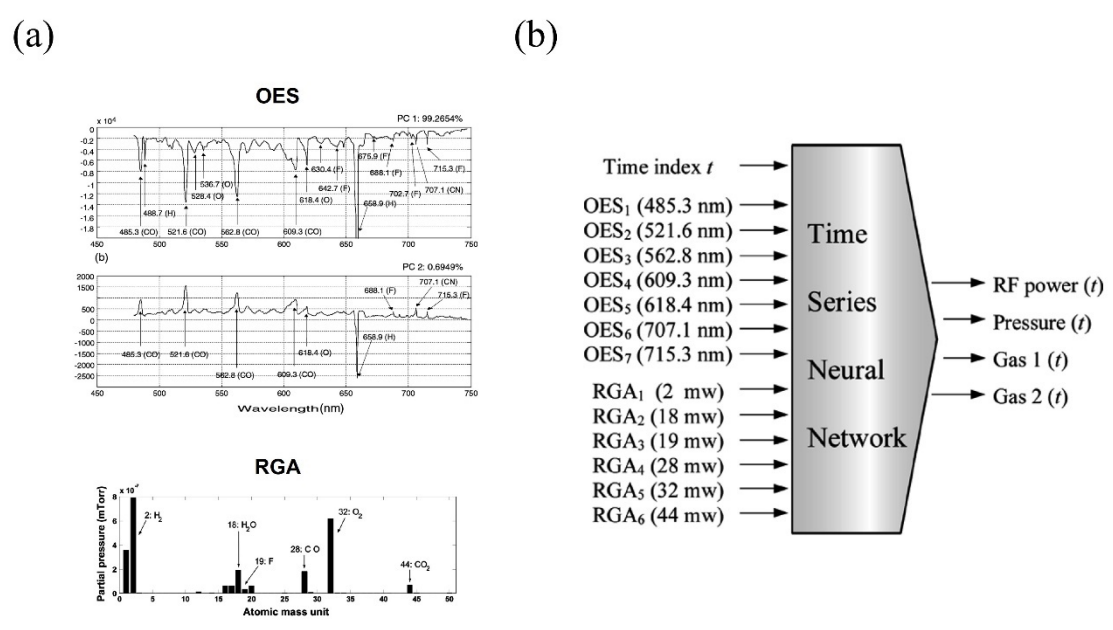


圖 2.31 (a) 光譜之 PC1 和 PC2 與殘餘氣體分析圖；(b) 時序性人工神經網路示意圖；(c) 同時監測多種錯誤訊號之結果¹¹²。



表 2.3 利用神經網路進行電漿相關製程分析之文獻

Authors/ Year	Scheme	Input (dim)/ Output (dim)	Application
Hong et al. ¹¹⁴ (2003)	Reactive Ion Etching	OES (5 or 7)/ Process Parameter (1)	Predictive Modeling
Hong et al. ¹¹² (2005)	Reactive Ion Etching	OES (7) + RGA (6)/ Process Parameter (4)	Fault Detection
Kim et al. ¹¹⁵ (2009)	Reactive Ion Etching	OES (5 or 7 or 16)/ Process Parameter (1)	Predictive Modeling
Guessasma et al. ¹¹³ (2004)	Atmospheric Plasma Spray	Process Parameter (6)/ Performance (1)	Predictive Modeling
Choudhury et al. ¹¹⁶ (2011)	Atmospheric Plasma Spray	Process Parameter (8)/ Particle Characteristic (3)	Process Control
Choudhury et al. ¹⁰⁸ (2015)	Atmospheric Plasma Spray	Process Parameter (8)/ Particle Characteristic (1 or 3)	Predictive Modeling
Sarita et al. ¹¹⁷ (2018)	Atmospheric Plasma Spray	OES (17)/ Process Parameter (1)	Predictive Modeling
Jelil et al. ¹¹⁸ (2013)	Dielectric Barrier Discharge	Process Parameter (7)/ Surface Property (2)	Predictive Modeling
Dalvand et al. ¹¹⁹ (2018)	Dielectric Barrier Discharge	Process Parameter (5)/ Discharge Property (1)	Process Control
Kim et al. ¹¹¹ (2012)	PECVD	OES (2854)/ Process Parameter (1)	Fault Detection
Kruger et al. ¹⁰⁹ (2019)	Sputtering	Energy Distribution (151)/ EAD (1800)	Predictive Modeling
Wang et al. ¹²⁰ (2019)	Solution Plasma	OES (1909)/ Solution Property (1)	Predictive Modeling




2.5.2 卷積神經網路於光譜之應用

由表 2.3 發現，在缺乏訓練資料下，為了防止過擬合的情形發生，訓練人工神經網路時，會對輸入資料進行降維的前處理或縮小模型架構以減少參數量，如：(1) 以線性(e.g., PCA)¹¹² 或非線性(e.g., AutoEncoder)¹¹⁴ 的演算法減少資料維度；(2) 由特徵選擇篩選出光譜中最重要特徵波長¹¹⁷；(3) 以少量的操作參數($N < 10$)做為輸入層¹¹⁶；(4) 使用淺層的人工神經網路¹⁰⁸。雖然上述的方法可以減輕模型的負擔，不過仍有以下缺點：(1) 人為特徵處理往往過於繁複且耗時；(2) 不同的前處理方法和組合會得到不同的結果；(3) 資料可能因實驗的環境或條件有些微差異，而無法使用統一的前處理步驟，降低預測結果的再現性¹²¹。因此，我們希望演算法能對原始光譜進行自動的前處理，且在不增加神經網路的參數量下，對全譜而不僅是單一波長進行特徵萃取。

卷積神經網路為一種深度學習的方法，對於電腦運算效能的需求較高，近幾年受益於遊戲市場的需求，高性能硬體設備(e.g., GPU, TPU)或平行編程架構(e.g., NVIDIA 推出的 CUDA)的推陳出新，開始受到人們的關注。卷積神經網路的獨特之處在於卷積層與池化層的結構，其參數量的計算方式與卷積層、池化層大小和步伐的設定有關，而不像人工神經網路與輸入資料的大小直接相關，利用權重共享降低參數量和訓練模型所需的資料數，大大提升了全譜分析的可能性。此外，卷積層與池化層本身自帶有前處理的功能，可以降低資料對於特徵工程(Feature engineering)流程的需求，如：(1) 多層之卷積運算可以找出資料中不同的局部重要特徵，且其平移不變的特性也可以加強不同位置上相似特徵的感知；(2) 池化層有平滑化及去噪降維的功能且使結果不易被微小的偏移或變形所影響。最後，卷積神經網路相較人工神經網路最大的優勢在於架構的透明性和不同領域知識間的遷移性，此部分會在章節 2.5.3 及章節 2.5.4 做介紹。

基於特徵萃取和降維去噪等優點，卷積神經網路非常適合用來處理視覺領域相關的資料，而這些特性在處理序列資料也是一樣適用的，可以將譜線的橫軸視為照片的像素位置，縱軸視為照片的像素值，因此 1D 光譜等同於僅有一個維度方向的照片，可以使用 1D 卷積神經網路進行多變量分析。目前我們從文獻中尚未有卷



積神經網路於電漿光譜之應用，其它振動光譜相關的文獻則是在 2017 起開始出現，包括：FTIR^{122, 123}、NIR¹²²⁻¹²⁵、Raman^{122, 126-131}、SERS^{132, 133}、MRS^{134, 135} 等，近四年利用振動光譜進行卷積神經網路之迴歸或預測之相關文獻理於表 2.5。Lui 等人¹²⁶ 比較使用 CNN 與 SVM、kNN、Gradient Boosting、Random Forest、Correlation 等演算法將 5168 張 Raman 光譜分類至 1671 種礦物的準確率。結果顯示，在使用不對稱最小平方方法(Asymmetric least squares)進行基線校正(Baseline correction)之 Raman 光譜上，如圖 2.32 (a)所示，最高的模型準確率為 CNN 之 92.7%，次高的為 SVM 的 82.1%，其餘四種演算法之平均的準確率為 77.5%；在未經前處理之 Raman 光譜上，如圖 2.32(b)所示，最高的準確率為 CNN 之 93.3%，次高的 SVM 僅剩 52.2%，其餘四種演算法之平均的準確率為 37.7%。這顯示 CNN 結合了前處理、特徵擷取、分類等功能於一個架構中，且不需要對原始資料進行過多的前處理，分類原始 Raman 光譜的表現就可以超越其它依賴前處理的演算法。Acquarelli 等人¹²² 比較使用 CNN 與 PLS-LDA、kNN、Logistic Regression 等演算法在分類 Raman、NIR、FTIR 資料集的準確率。由表 2.4 可知，不同資料集適用之前處理流程之組合、順序均不同，需要反覆嘗試找到最佳的方法。不僅如此，對於同一組資料集而言，前處理方法會根據使用之演算法不同而有差異，因此，降低前處理的依賴可以減少化學劑量分析所需的時間、提升資料集間預測結果之再現性。實驗發現，CNN 在預測未經處理的十組資料的平均準確率為 86%，PLS-LDA 為 62%；CNN 在預測經前處理的十組資料的平均準確率為 96%，PLS-LDA 為 89%。由結果可推論，適當的前處理方法可以得到較原始資料更好的結果，而 CNN 不需使用前處理方法就可以得到與 PLS-LDA 使用前處理接近之準確率。

總結來說，卷基神經網路之卷積層與池化層具有前處理和特徵擷取的效果，非常適合應用於 1D 光譜之分析，原始光譜不需要過多的特徵工程，如：基線校正、散射校正(Scatter correction)、去除雜訊、比例縮放(Scaling)等，就可以得到不錯的預測結果。我們希望將 CNN 模型應用於電漿光譜之全譜分析，CNN 與 ANN 都能透過激活函數進行非線性的轉換，特徵擷取的能力也可以用來捕捉特徵峰細微的變化，最重要的改善在於模型的透明和遷移性，在得到準確預測的同時還能提供合理的預測理由，並將訓練好的模型使用在其他同為電漿或光譜之應用分析，減少從頭訓練所需的大量資料。

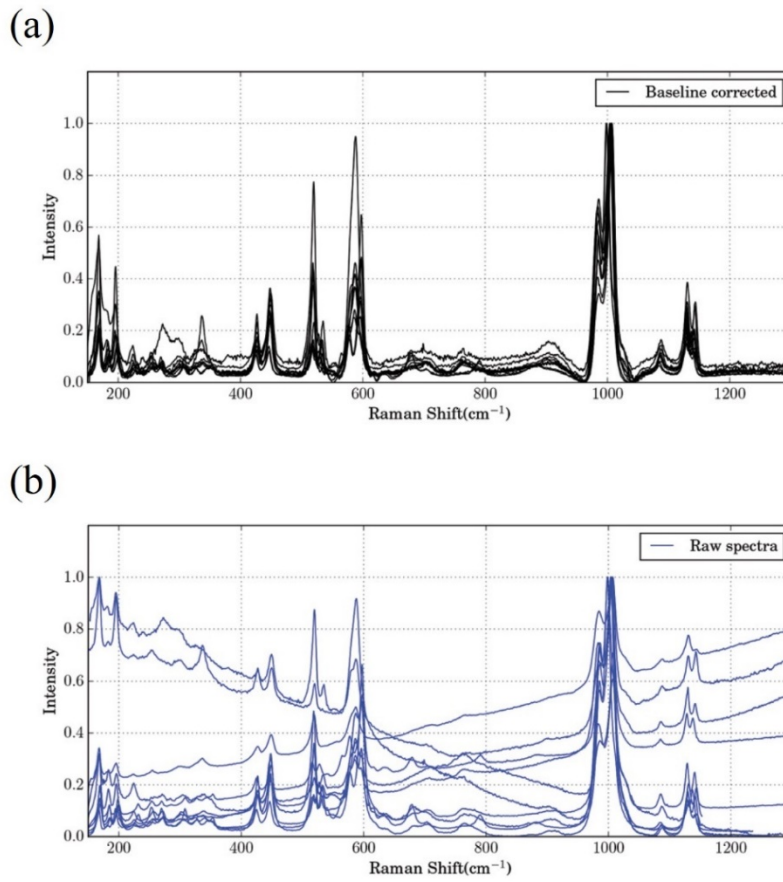
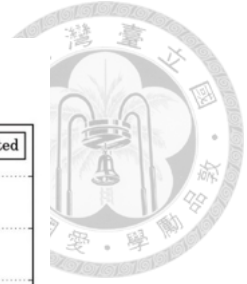


圖 2.32 (a) 經基線校正之 Raman 光譜；(b) 未經前處理之 Raman 光譜¹²⁶。

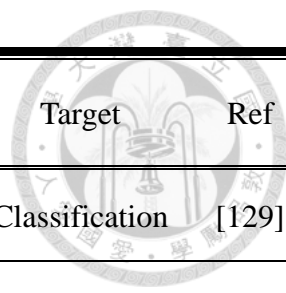
表 2.4 CNN 之前處理組合¹²²

Dataset	Scan	Preprocessing pipeline
Beers	FTIR	raw→PolDetr→RNV→SavGol→PoissonScaling
Beers	NIR	raw→PolDetr→RNV→AutoScaling→SavGol
Beers	Raman	raw→MaxScaling→LevelScaling
Tablets	NIR	raw→SavGol→RangeScaling
Tablets	Raman	raw→Asls→RNV→SavGol→ParetoScaling
Wines	FTIR	raw→deriv2→RNV→SavGol→PoissonScaling
Coffees	FTIR	raw
Oils	FTIR	raw
Juices	FTIR	raw→SNV→SavGol→RangeScaling
Meats	FTIR	raw

表 2.5 CNN 於 1D 光譜之分析應用



Domain	Spectral type/ Data size	Data preparation	Algorithm	Target	Ref
Beers	FTIR(74)	Raw/ Preprocessed	CNN, PLS-LDA, LogReg, kNN	Classification	[122]
Beers	NIR(44)	Raw/ Preprocessed	CNN, PLS-LDA, LogReg, kNN	Classification	[122]
Beers	Raman(45)	Raw/ Preprocessed	CNN, PLS-LDA, LogReg, kNN	Classification	[122]
Tablets	NIR(310)	Raw/ Preprocessed	CNN, PLS-LDA, LogReg, kNN	Classification	[122]
Tablets	Raman(120)	Raw/ Preprocessed	CNN, PLS-LDA, LogReg, kNN	Classification	[122]
Wines	FTIR(44)	Raw/ Preprocessed	CNN, PLS-LDA, LogReg, kNN	Classification	[122]
Coffees	FTIR(56)	Raw	CNN, PLS-LDA, LogReg, kNN	Classification	[122]
Oils	FTIR(120)	Raw	CNN, PLS-LDA, LogReg, kNN	Classification	[122]
Juices	FTIR(983)	Raw/ Preprocessed	CNN, PLS-LDA, LogReg, kNN	Classification	[122]
Meats	FTIR(120)	Raw	CNN, PLS-LDA, LogReg, kNN	Classification	[122]
Minerals	Raman(5168)	Preprocessed	CNN, SVM, kNN, GB, RF, Correlation	Classification	[126]
Minerals	Raman(1676)	Raw/ Preprocessed	CNN, SVM, kNN, GB, RF, Correlation	Classification	[126]
Minerals	Raman(163)	Raw/ Preprocessed	CNN, SVM, kNN, GB, RF, Correlation	Classification	[126]
Pharmacy	Raman(167)	Raw	CNN, ANN, kNN, RF, LogReg	Classification	[127]
Bacteria	Raman(679)	Raw/ Preprocessed	CNN, SVM, kNN, PCA, LDA	Classification	[128]



Domain	Spectral type/ Data size	Data preparation	Algorithm	Target	Ref
Bacteria	Raman(60000)	Preprocessed	CNN, SVM, LogReg	Classification	[129]
Bacteria	Raman(4200)	Preprocessed	CNN	Classification	[130]
ATP	SERS(1000)	Preprocessed	CNN	Classification	[132]
Pathology	MRS(8467)	Preprocessed	CNN	Classification	[134]
Mayo score	Raman(225)	Preprocessed	CNN	Classification/ Regression	[131]
Corn	NIR(80)	Raw/ Preprocessed	CNN, PLS, PCA-ANN, SVR	Regression	[123]
Tablet	FTIR(228)	Raw/ Preprocessed	CNN, PLS, PCA-ANN, SVR	Regression	[123]
Wheat	NIR(882)	Raw/ Preprocessed	CNN, PLS, PCA-ANN, SVR	Regression	[123]
Soil	NIR(3793)	Raw/ Preprocessed	CNN, PLS, PCA-ANN, SVR	Regression	[123]
Pine	NIR(219)	Preprocessed	CNN, SVR, ANN, PLS	Regression	[124]
Corn	NIR(80)	Preprocessed	CNN, SVR, ANN, PLS	Regression	[124]
Tablet	NIR(641)	Preprocessed	CNN, PLS	Regression	[125]
Rhodamine	SERS(531)	Preprocessed	CNN	Regression	[133]
Metabolite	MRS(45000)	Preprocessed	CNN	Regression	[135]

[Note]: FTIR, Fourier-transform infrared spectroscopy; NIR, Near-infrared spectroscopy; SERS, Surface-enhanced Raman spectroscopy; MRS, Magnetic resonance spectroscopy; CNN, Convolutional neural network; PLS, Partial least squares; LDA, Linear discriminant analysis; LogReg, Logistic regression; kNN, k-nearest neighbors; SVM, Support vector machine; GB, Gradient boosting; RF, Random forest; PCA, Principal component analysis; ANN, Artificial neural network; SVR, Support vector regression.



2.5.3 可解釋人工智慧 (Explainable AI, XAI)

人工神經網路為一個端對端(End-to-end)的學習方法，我們只需要將資料輸入到模型中，利用梯度下降法自動尋找最佳的參數組合，並透過神經元的激活函數進行一連串線性與非性線轉換，便可以得到準確的迴歸或分類結果。雖然深度學習目前已經在許多領域上展示出不錯的成果，然而強大非線性轉換相對應的代價是人類無法完全理解其內部運作的情況，因此將深度模型稱做「黑盒子(Black box)」。卷積神經網路相較於人工神經網路為更透明的架構，其卷積層的運作原與人類的眼睛有許多相似之處，因此非常適合以視覺化的方式來呈現各層萃取到的特徵。目前已經開發出數十種技術¹³⁶來解釋深度神經網路模型，如：LIME¹³⁷、LRP¹³⁸、CAM¹³⁹等，以下僅介紹三種卷積神經網路最實用、最容易執行的視覺化方式。

1. 視覺化卷積層輸出之特徵圖

在卷積神經網路中，若是將輸入資料對應到的輸出位置設定在卷積層後，就可以得到該卷積層的激活函數之輸出特徵圖。舉例來說，輸入一張貓咪影像到已訓練的VGG16模型中，資料經卷積層過濾後會輸出深度等於卷積核數的3D特徵圖。圖2.33(a)為VGG16五個卷積單元(Block1~Block5)中，第一個卷積層之部分卷積核輸出的特徵圖，可以看到輸入資料經層層萃取的變化情形，隨著層數越高，輸出的內容就越抽象，呈現出較少關於影像視覺內容的資訊，而是關於影像屬於何種類別的資訊。

2. 視覺化卷積核的最大響應圖

一般來說，卷積核視覺化的方法不是直接以內部的參數繪圖，而是給予卷積核不同的圖案，尋找可以讓卷積核響應最大化的特徵，即是以最大化過濾器輸出張量的均值為目標。圖2.33(b)為VGG16五個卷積單元(Block1~Block5)中，最後一個卷積層之部分卷積核的響應圖，可以看到不同層、不同卷積核負責過濾的特徵都不同。第一個卷積單元中的卷積層的主要負責顏色的區分；第二個到第四個卷積單元的



卷積層則是負責線條、紋理的區分；最後一個卷積單元的卷積層則是負責更複雜抽象的概念，如圖 2.33(b)中，最下列左三的響應圖可以看到整隻鳥的輪廓。

3. 視覺化類別激活熱圖

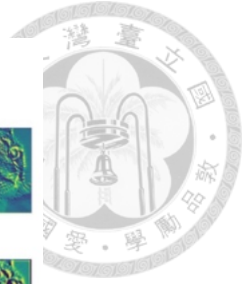
類別激活熱圖是 CNN 圖像分類任務的解釋方法，透過顯著圖(Saliency map)上顏色的對比，我們可以了解原圖中各個位置對於最後分類結果的重要性。類別激活熱圖主要包括 Zhou 等人¹³⁹所提出的 CAM 及 Selvaraju 等人¹⁴⁰所提出的 Grad-CAM，而 CAM 可以視為 Grad-CAM 的前身，下面就兩種方法分別做介紹。在 CAM 的這篇論文中提到，最後一層卷積層所擷取的特徵最複雜、也最貼近最後分類的結果，因此希望藉由其輸出的特徵圖來理解 CNN 進行分類所關注的地方，而擷取到的空間特徵在全連接層會消失。因此，CAM 具體的做法是捨棄全部的全連接層，並在最後的卷積層後使用 GAP，卷積層輸出之特徵圖經 GAP 壓縮成單一個神經元，每個神經元可以直接與輸出層的神經元相連，並透過 Softmax 進行分類，如圖 2.34。CAM 之類別激活熱圖是將特徵圖與其對應之權重進行加權所得，如式 2-17。其中， $f_k(x, y)$ 為特徵圖(f_k)上(x, y)位置的像素值； ω_k^c 為類別 c 神經元的權重，代表該像素之重要程度； M_c 為 Class activation map。

$$M_c(x, y) = \sum_k \omega_k^c f_k(x, y) \quad \text{式 2-17}$$

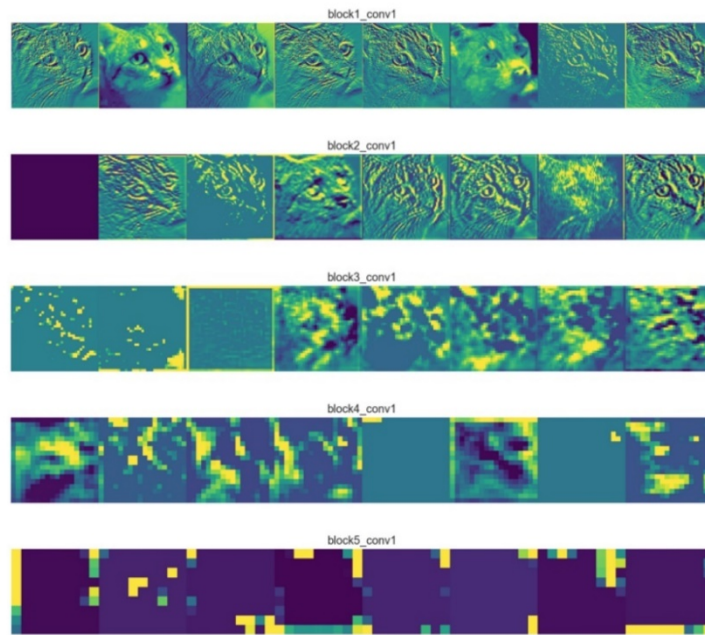
Grad-CAM 減少了對於模型架構的限制條件，不需要捨棄全連接層或使用 GAP 等，因此不必重新訓練模型。由於 Grad-CAM 保留 CNN 中的全連接層，因此不存在特徵圖與輸出層間直接連結的權重(ω_k^c)，權重的替代方式是利用反向傳播法計算類別對特徵圖之梯度平均值(α_k^c)，特徵圖以 α_k^c 進行加權後，通過 ReLU 尋找有正向影響的地方即可得到類別激活熱圖，如式 2-18、2-19。由圖 2.35 下方之(c)、(i)可以看到，透過 Grad-CAM 可以正確指出將照片分類為貓或狗的依據。目前 CAM 和 Grad-CAM 多應用於 2D 影像之處裡¹⁴¹⁻¹⁴³，1D 光譜之文獻相對較少^{134, 144}，除了 CAM 及 Grad-CAM 的原始論文外，可參考其它相關資料¹⁴⁵了解更多的細節。

$$\alpha_k^c = \frac{1}{Z} \sum_i \sum_j \frac{\partial y^c}{\partial A_{ij}^k} \quad \text{式 2-18}$$

$$L_{Grad-CAM}^c = ReLU(\sum_k \alpha_k^c A^k) \quad \text{式 2-19}$$



(a)



(b)

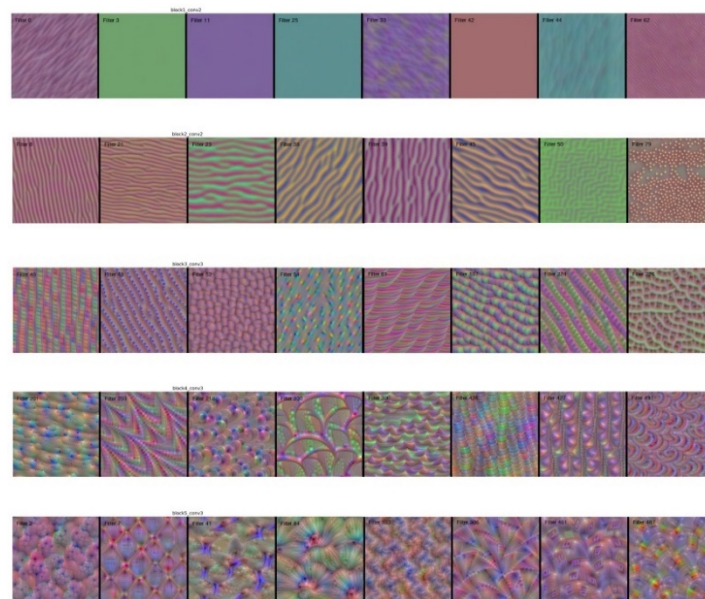


圖 2.33 (a) VGG16 五個卷積單元(上至下列依序為 Block1~Block5)中，第一個卷積層(conv1)中部分卷積核輸出之特徵圖；(b) VGG16 個卷積單元(上至下列依序為 Block1~Block5)中，最後一個卷積層中部分卷積核的響應圖¹⁴⁶。

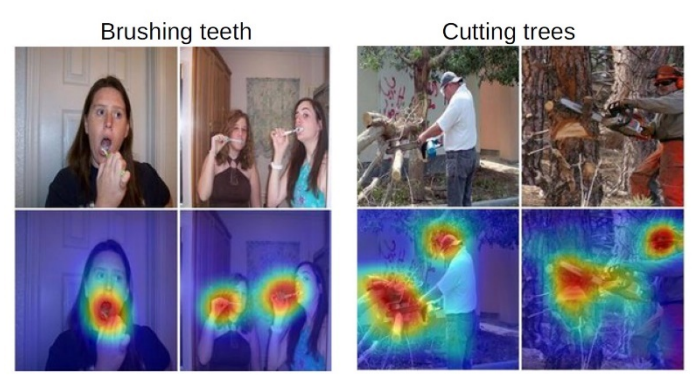
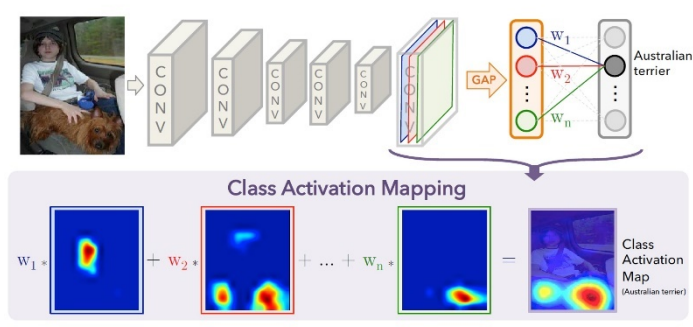


圖 2.34 CAM 示意圖 139。

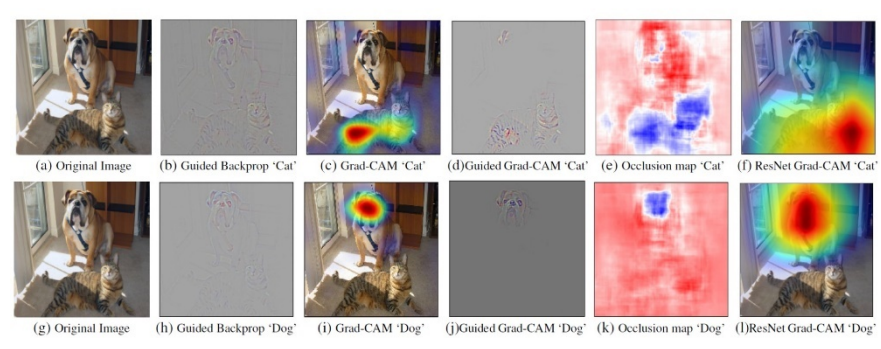
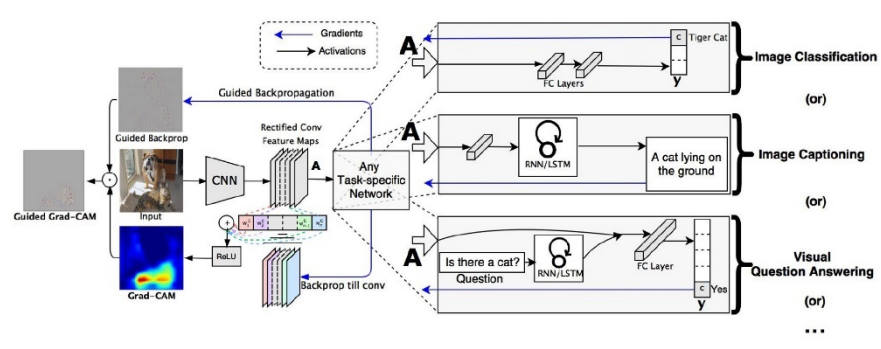


圖 2.35 Grad-CAM 示意圖 140。

2.5.4 遷移學習 (Transfer Learning, TL)



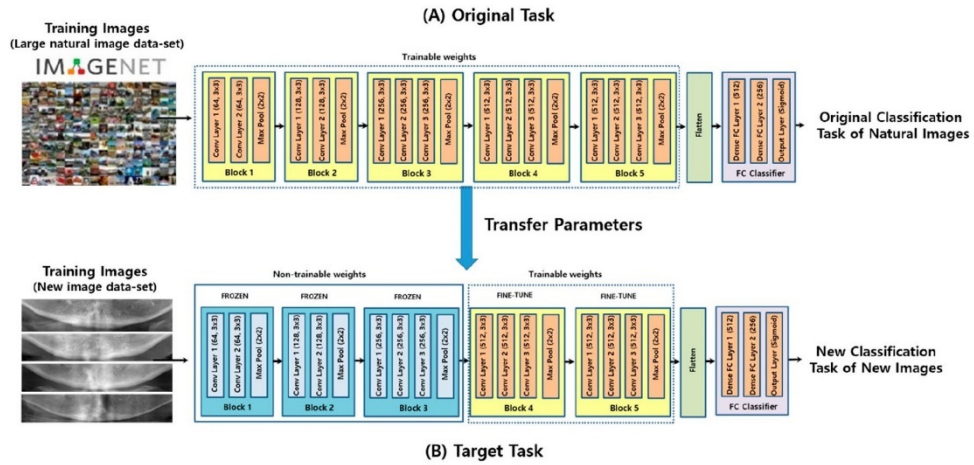
對於初探深度學習的人而言，通常會面臨到具代表性的訓練資料不足的問題，其可能的原因有：(1) 領域為高門檻、高專業性，公開的研究資料少；(2) 實驗數據透過大量的時間、人力和金錢來取得；(3) 樣本發生的機率相當低，且無法以人為方式生成(e.g., 特殊罕見疾病, 自然災害)；(4) 標籤的過程相當的昂貴。若準備之訓練資料集遠小於神經網路之參數量，又想要避免模型出現過擬合的情形，可以嘗試使用遷移學習的技術來解決資料稀少的問題。

顧名思義，遷移學習的目標是將源域(Source domain)學習到的知識轉移到目標域(Target domain)，來提升任務在目標域中的表現。其中，源域與目標域為沒有直接相關的資料，兩者關係的可能情形有兩種：(1) 相同的領域(Domain)、不同的任務(Task)；(2) 不同的領域、相同的任務。舉例來說，Lee 等人¹⁴²利用 ImageNet 中 1400 萬張圖片預先訓練(Pre-trained)一個 VGG16 的架構，並使用 680 張全口攝影的照片來微調(Fine-tuning)¹⁴⁷模型第四、第五個卷積單元(Convolutional block)，分析照片中下顎骨頭的位置來判斷病人是否患有骨質疏鬆症，流程如圖 2.36(a)。值得注意的是，在做影像辨識的遷移學習時，通常會將前幾層卷積層的參數凍結(Frozen)，使參數無法更新(Non-trainable)，理由是其學習到的是影像之局步基本概念(e.g., 顏色, 紋理)，在分辨其它圖片也一樣適用，因此只需要對後面的卷積單元進行微調即可。實驗結果顯示，以預先訓練好的參數做為 VGG16 的參數初始值，並微調部分卷積單元的參數，可以得到 0.858 的 ROC 曲線的線下面積(AUC)，優於從頭訓練(From scratch)三層卷積層模型之 0.667 線下面積值，如圖 2.36(b)。

目前遷移學習的文獻大多應用於 2D 的資料^{143, 148}，原因是深度學習中經典的分類模型，如：AlexNet⁵⁰、VGG16¹⁴⁹、GoogleLeNet⁸⁵等，都是為了影像辨識比賽所設計的 2D 卷積神經網路，無法適用於 1D 資料的分析，且公開的大資料庫(e.g., MNIST, CIFAR10, ImageNet)也是以影像資料居多。在電漿領域內，尚未出現足夠且具代表性的資料集或已完成訓練之模型供我們做遷移學習，因此，我們希望以電漿光譜做為共通出發點，借助遷移學習僅需少量的資料，就可以達到訓練速度快、高準確率等優勢¹⁵⁰，將學習到的知識移植到其它電漿相關的任務。



(a)



(b)

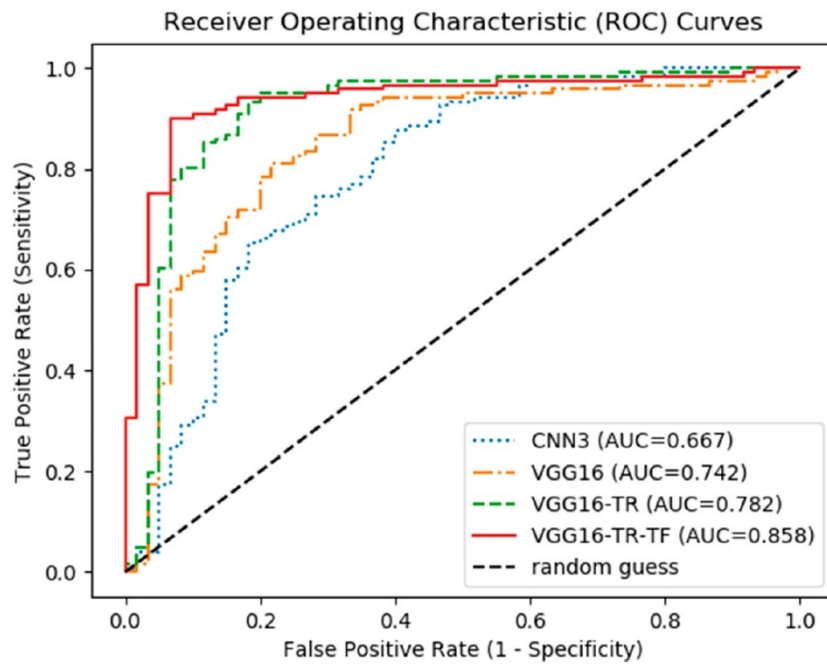


圖 2.36 (a) 以全口攝影圖片微調 VGG16 之流程示意圖；(b) 不同 CNN 模型之

ROC 曲線圖¹⁴²。



第 3 章 實驗設備與深度學習模型



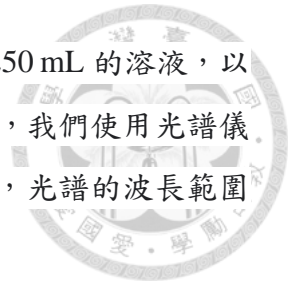
3.1 水溶液電漿光譜平台

3.1.1 水溶液電漿系統

水溶液電漿裝置如圖 3.1 所示，電漿生成的裝置包括邊長為 3.5 cm 的方形石英容器、驅動電極(Driving electrode)與接地電極(Ground electrode)、直流電源供應器(DC power supply)、可調控式的電源開關、蠕動泵浦(Peristaltic pump)、光譜儀(Optical emission spectrometer, OES)、固定在 xyz 三軸精密微調台的透鏡組。

本實驗使用的驅動電極與接地電極均為直徑 0.63 mm 的白金線，其中，驅動電極由圓柱狀的玻璃管包覆住，僅露出白金線的尖端，藉此限制驅動電極與溶液的接觸面積，接地電極則是直接插入溶液中，約在液面下 1 cm 的位置。電極的驅動主要是透過直流電源供應器(GW Instek, GPR-100H05D)與絕緣柵雙極電晶體(Insulated Gate Bipolar Transistor, IGBT, IXYS, IXYP20N120C3)，控制電晶體開關的時間寬度與頻率的訊號源來自於微型控制器(Arduino, UNO)，我們將 Arduino 的數位輸出腳位設定為開啟 4 ms、關閉 16 ms，並透過非反相運算放大器(STMicroelectronics, LM324N)對 Arduino 輸出的 5 V 電壓(V_{in})進行增益，其放大倍率為 $1 + \frac{R_2}{R_1}$ ，實驗中使用的 R_1 、 R_2 的電阻值分別為 18 k Ω 、12 k Ω ，最後由運算放大器輸出 8.33 V 電壓(V_{out})來控制 IGBT 的柵極(Gate)，如圖 3.2 所示。直流電源供應器在與其串聯的 IGBT 的控制下，輸出電壓、放電時間寬度與開關頻率分別為 800 V、4 ms 與 50 Hz 的脈衝直流電。圖 3.3(a)、(b)分別為硝酸鈉與硝酸的脈衝電壓與電流的波形，當施以 800 V 的電壓時，電流會瞬間上升至 0.3 A 左右，隨著氣泡在驅動電極表面生成，溶液電阻值上升使電流值下降，當驅動電極完全被氣泡包覆住，電漿便會在電場的作用下在氣泡中生成，而電流值也會跟著上升，直到電晶體關閉形成斷路。電漿即是以上述的機制，週期性的生成於溶液中驅動電極的表面。

為了維持方形容器內的溶液溫度，我們使用蠕動泵浦將室溫下 250 mL 的溶液，以 50 mL/min 的流量置換方型容器內升溫的液體。除了電性檢測外，我們使用光譜儀與透鏡組收集電漿發出的點光源，光譜儀的積分時間為 100 ms，光譜的波長範圍為 191 至 889 nm，共 2048 個像素。



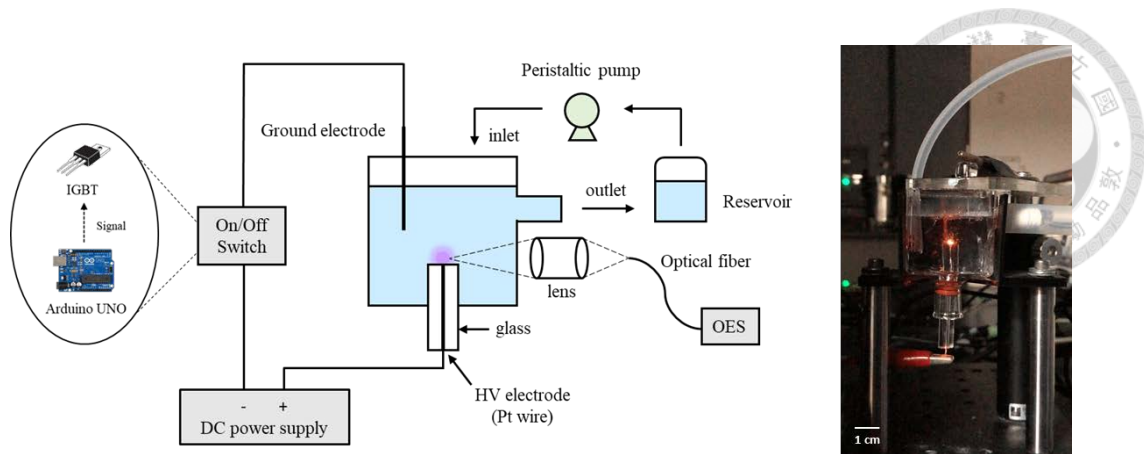


圖 3.1 水溶液電漿光譜收集平台。

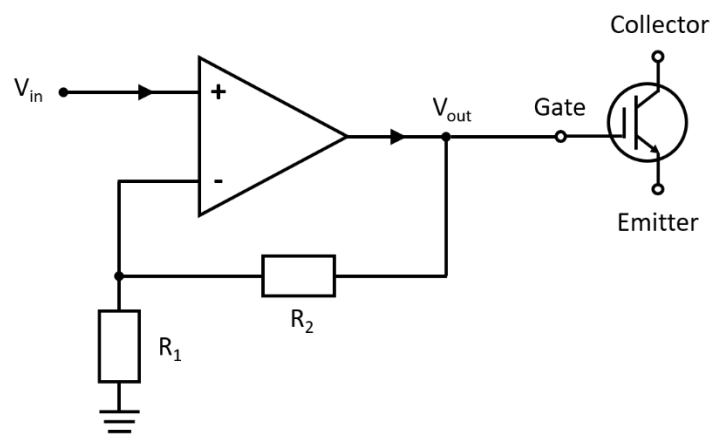


圖 3.2 運算放大器與絕緣柵雙極電晶體的線路圖。

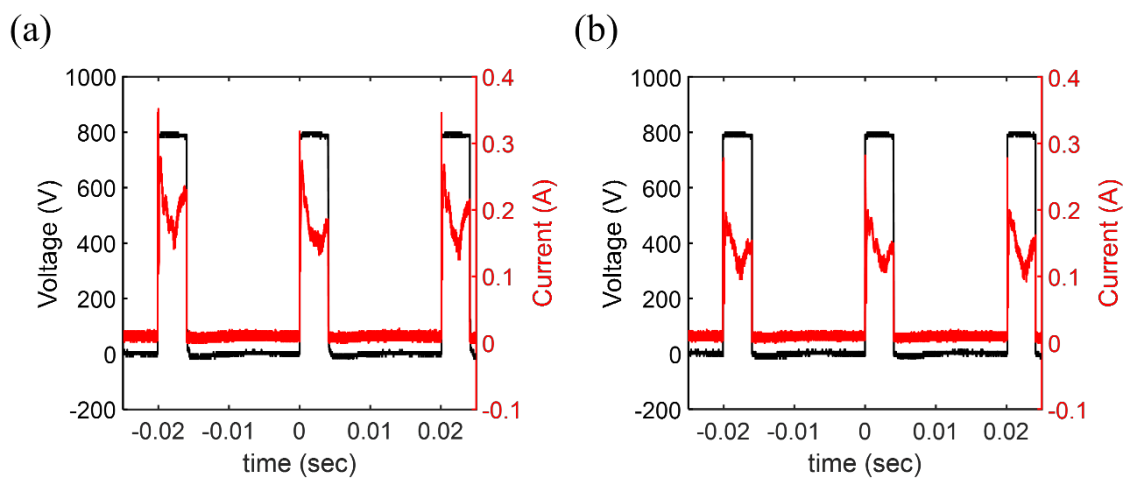


圖 3.3 水溶液電漿之電壓、電流圖。(a) NaNO_3 ; (b) HNO_3 。



3.2 實驗設備

3.2.1 電性檢測

水溶液電漿之電性檢測方法為量測系統的電流與兩個電極間的電位差，本實驗使用電流探棒放大器(Tektronix, TCPA300)搭配電流探棒(Tektronix, TCP312A)來量測電流值，電壓則是由差動電壓探棒(Pintek, DP-8V)進行量測，電流與電壓訊號利用示波器(Gw Instek, GDS-2104E)進行記錄。

3.2.2 光學檢測

電漿的放光是透過兩個平凸透鏡來進行對焦，點光源經過直徑為 2.54 cm、焦距為 4.01 cm 的平凸透鏡(Thorlabs, LA4306)後轉變為平行光，再透過直徑為 2.54 cm、焦距為 7.53 cm 的平凸透鏡(Thorlabs, LA4725)將平行光匯聚於焦點上，接著使用光纖(Ocean optics, optical fibers)將焦點上的光傳遞至光譜儀(Ocean Optics, USB2000)，並使用電腦軟體(SpectraSuite)進行記錄。此光譜儀的波長範圍為 191-889 nm，共 2048 個像素，光譜在積分時間為 100 ms 下收集。

3.2.3 水溶液檢測

水溶液的 pH 值與導電度分別利用酸鹼度計(Eutech Instruments, pH 510)及導電度計(Eutech Instruments, Con 150)進行量測。4.3.1 小節中，我們結合神經網路和電漿光譜來監測溶液的 pH 值變化，並與酸鹼度計量測到的實際值進行比較。在實驗的過程中，為了量測溶液 pH 值在溶液混合過程中的變化，我們每隔 15 秒會暫停光譜儀收光、關閉蠕動泵浦及直流電源供應系統、移除暗室的遮罩，接著將酸鹼度計插入方形容器內量測溶液的實際 pH 值，待量測完畢後再啟動系統繼續收集電漿光譜。由預測電漿光譜得到的 pH 預測值的時間間隔與光譜儀的積分時間相等，皆為 100 ms。酸鹼度計在使用後會使用去離子水潤洗乾淨，避免溶液間交互污染的情形發生。



3.2.4 電腦軟硬體設備

本實驗使用 Jupyter notebook 來編譯 Python，並使用深度學習框架 Keras 來建構模型，矩陣運算則是由後端引擎 Tensorflow 來完成。為了加快程式碼的運行速度，我們在電腦上搭載記憶體為 6 GB 的 GPU 顯示卡 NVIDIA GeForce GTX 1660 Ti。深度學習所需的套件由 Anaconda 進行安裝，對照的版本與用途整理於表 3.1。

表 3.1 深度學習使用之套件名稱、版本與用途

名稱	版本	用途
Python	3.6.10	Programming language
Tensorflow	1.12.0	Machine learning library
Keras	2.2.4	Deep learning library for Tensorflow
Numpy	1.16.1	Array processing library
Matplotlib	3.3.2	Graphical plotting library
Scipy	1.5.2	Scientific computing library (e.g., Loading files)
Scikit-learn	0.23.2	Machine learning and data mining modules
Pandas	1.1.3	Data structures and analysis tools library
Seaborn	0.11.0	Data visualization library
OpenCV	3.3.1	Computer vision library



3.3 水溶液成分

本實驗使用之水溶液以硝酸鈉與硝酸進行調配，水溶液的 pH 值與導電度是藉由混合不同比例的硝酸與硝酸鈉來控制。圖 3.4(a)與圖 3.4(b)分別為 pH 值與導電度隨硝酸與硝酸鈉濃度之變化關係，由圖 3.4(a)可以觀察到隨著溶液中硝酸濃度的上升，pH 值會急遽下降並趨於平緩、導電度則是與濃度呈線性的關係；由圖 3.4(b)可以觀察到隨著溶液中硝酸鈉濃度的上升，pH 值不變、導電度則是與濃度呈線性的關係。我們透過在去離子水中加入不同體積的硝酸來改變溶液的 pH 值，並使用硝酸鈉將溶液的導電度調整到相同大小，結果如圖 3.4(c)所示，pH 值範圍為 2.23~5.67，導電度則是在 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 左右，溶液配置的總體積為 250 mL。

以下條列實驗所使用的化學藥品：

1. 硝酸(Nitric acid, HNO_3 , CAS No.: 7697-37-2, 69.0-70.0%, J.T.Baker)
2. 硝酸鈉(Sodium nitrate, NaNO_3 , CAS No.: 7631-99-4, >99.5%, Honeywell)
3. 去離子水(Deionized water, DI water)

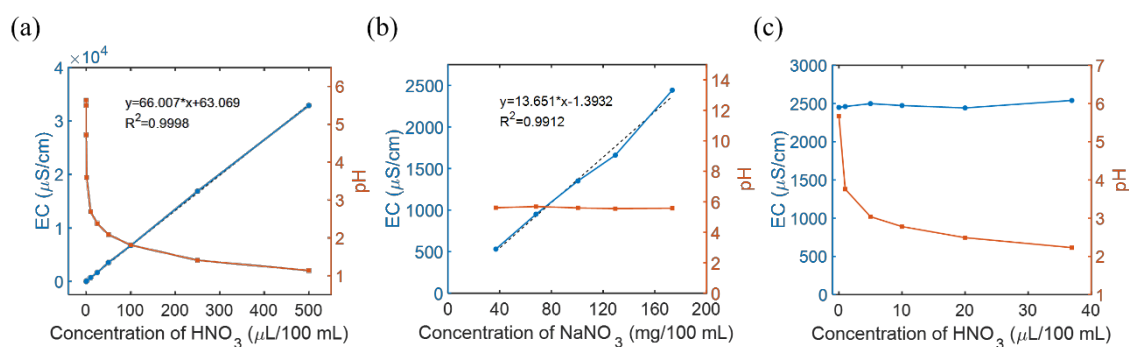


圖 3.4 導電度與 pH 隨溶液濃度變化關係。(a) 硝酸溶液；(b) 硝酸鈉溶液；(c)

硝酸與硝酸鈉混合溶液。



3.4 水溶液電漿光譜資料庫

我們使用水溶液電漿平台連續激發不同酸度下的水溶液電漿，並建立深度學習的光譜資料庫。本實驗包含 3 個資料庫，分別為資料庫 A、B、C。資料庫 A 包含六種不同 pH 值的水溶液電漿光譜，分別為 5.67、3.76、3.04、2.78、2.49、2.23，藉此我們可以觀察電漿在不同酸度溶液中的放光行為。資料庫 A 共有 72k 張光譜，這些光譜是由 Exp1~Exp6 所收集的，重複 6 次的目的是使資料含括到電漿本身的變異量，其光譜數量與對應的 pH 值、導電度整理於表 3.2。每次的實驗中，我們會配置 6 種 pH 值的溶液，並使用水溶液電漿平台接續收集不同 pH 值下的光譜，溶液置換的過程會使用去離子水潤洗容器，並放置一段時間待容器回到室溫，以此避免溶液間互相汙染或電漿激發的順序影響光譜差異。收光的過程中，積分時間設定為 0.1 秒，因此 2k 張光譜可以於 200 秒內收集完成。在進行深度學習時，我們將資料隨機分為訓練集、驗證集、測試集，並使各個資料集保有相同比例的 pH 光譜。其中，訓練集負責更新模型的參數，驗證集負責在訓練的過程中提供誤差評估以調整模型的超參數，測試集則是在訓練完後進行無偏見之評價。由於訓練集、驗證集、測試集是由同一個資料庫劃分出來的，驗證集和測試集可會混雜到訓練資料，而產生資料洩漏⁷⁹的情形，因此我們又隨機選取 pH 值 3.76 及 2.23 兩種溶液，分別收集 3k 張光譜建立資料庫 B，以公正地評估模型的普適性。為了進一步測試模型是否能預測溶液混合過程中的 pH 值變化，我們以 50 mL/min 的流量將 pH 值為 5.80 的溶液注入 pH 值為 2.28 的溶液中，建立含有 2.1k 光譜的資料庫 C。

我們在進行深度學習前需要對光譜進行前處理，低訊號雜訊比的波長範圍與位於 589.6 和 819.5 nm 的 Na 從光譜中被移除，藉由減少神經網路輸入層的維度來降低過擬合的情形，且可以避免過飽和的 Na 所引起的偏差。光譜經過特徵波長篩選後，像素由 2048 維降至 1000 維，如圖 3.5。光譜中包含水溶液常見之特徵峰⁴¹，其波長對應的維度列於表 3.3。此外，光譜強度對 OH 於 310.1 nm 的放光強度進行正規化，使光譜強度範圍在 [0,1] 之間，以加速模型訓練時的收斂速度，公式如下：

$$I_{\text{Normalized relative intensity}} = \frac{I_{\text{Absolute intensity}}}{I_{\text{OH Absolute intensity at 310.1 nm}}} \quad \text{式 3-1}$$



表 3.2 質量庫 A、質量庫 B、資料庫 C

Database	pH	[H ⁺]	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Exp1	Exp2	Exp3	Exp4	Exp5	Exp6	Exp7	Exp8
A	5.67	2.14×10^{-6}	2449	2k	2k	2k	2k	2k	2k	-	-
	3.76	1.74×10^{-4}	2460	2k	2k	2k	2k	2k	2k	-	-
	3.04	9.12×10^{-4}	2498	2k	2k	2k	2k	2k	2k	-	-
	2.78	1.66×10^{-3}	2473	2k	2k	2k	2k	2k	2k	-	-
	2.49	3.24×10^{-3}	2442	2k	2k	2k	2k	2k	2k	-	-
	2.23	5.89×10^{-3}	2540	2k	2k	2k	2k	2k	2k	-	-
B	3.76	1.74×10^{-4}	2557	-	-	-	-	-	-	3k	-
	2.23	5.89×10^{-3}	2540	-	-	-	-	-	-	3k	-
C	5.80	1.58×10^{-6}	2350	-	-	-	-	-	-	-	2.1k
	2.28	5.25×10^{-3}	2320	-	-	-	-	-	-	-	

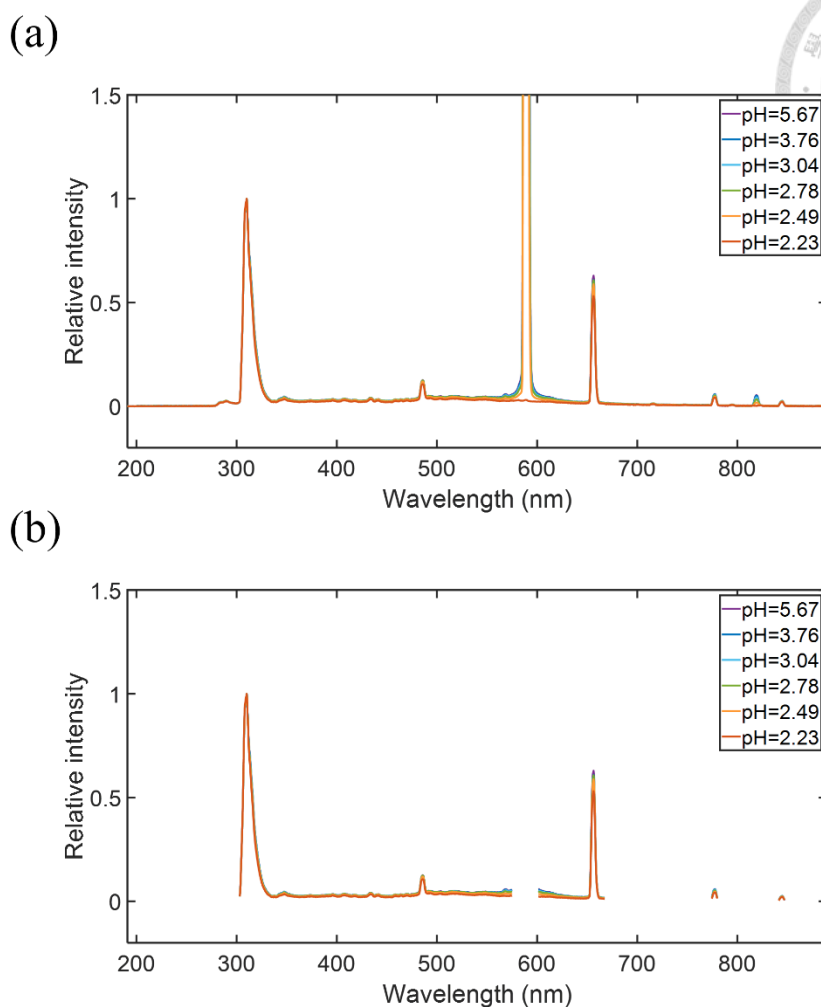
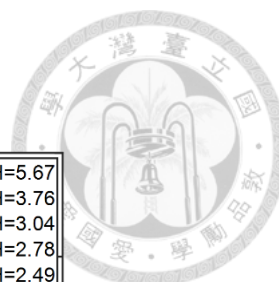


圖 3.5 不同酸鹼度下正規化後的水溶液電漿光譜。(a) 2048 維；(b) 1000 維。

表 3.3 水溶液常見之特徵峰與對應之波長和光譜維度

Species	Wavelength (nm)	2048 Dimension (Raw)	1000 Dimension (Preprocessed)
OH	303.1~331.3	304~381	1~78
H _γ	430.4~437.9	655~676	352~373
H _β	481.5~489.6	799~822	496~519
H _α	651.1~661.4	1292~1323	913~944
O _{777 nm}	774.5~779.8	1672~1689	963~980
O _{844 nm}	841.3~847.0	1888~1907	981~1000



3.5 深度學習網路架構

本實驗使用三種深度學習模型進行電漿光譜之分析，包括人工神經網路、卷積神經網路、卷機自編碼機(Convolutional Autoencoder, CAE)，並且訓練 11 隻神經網路分別應用於不同的主題，為了避免產生混淆的問題，我們將 11 個模型分別取名為 M1~M11，並將 M1~M11 對應之演算法、類別、主題整理於圖 3.6。我們總共訓練 5 個人工神經網路 M1~M5，並藉由改變 M1~M3 模型的訓練條件來探討標籤形式、常規化技術對於模型的訓練及普適性的影響，M4、M5 則是用來測試模型是否能用來監測溶液混合時 pH 值的變化情形；為了提升模型的可解釋與可轉移性，我們總共訓練 5 個卷積神經網路 M6~M10，其中包含 2 個迴歸模型及 3 個分類模型，M6、M7 用來測試模型是否能用來監測溶液混合時 pH 值的變化情形，並且與 M4、M5 進行比較，觀察不同演算法的預測表現。為了解決 ANN 黑盒子的問題，我們分別以 M7、M8 輸出特徵圖及類別激活熱圖。最後我們透過 M8~M10 來展示 CNN 的可轉移性。除了監督式學習的演算法，我們訓練 1 個非監督式的卷機自編碼機 M11，來偵測資料庫中異常的電漿光譜。接下來的章節中，我們會更詳細地介紹各個演算法、模型與進行的主題。

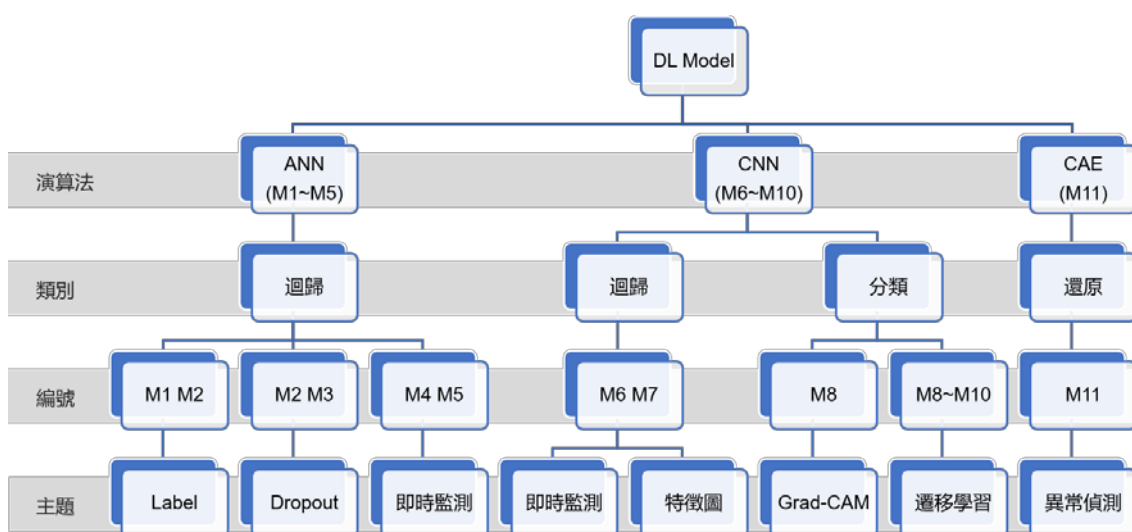


圖 3.6 深度學習模型 M1~M11 之階層圖。



3.5.1 人工神經網路

人工神經網路為監督式學習的演算法，架構包含輸入層、隱含層、輸出層，各層均由不同數量的神經元所組成，其中隱含層的層數與各層的神經元數均為超參數，如圖 3.7 所示。輸入資料會以張量的形式在全連接的神經網路中傳遞，並透過隱含層的激活函數進行非線性的轉換，最後由輸出層的神經元提供迴歸或分類的預測結果。本實驗共訓練 5 個人工神經網路(M1~M5)進行水溶液電漿光譜 pH 值或 $[H^+]$ 的迴歸預測，訓練資料使用資料庫 A 中的光譜，為了減少模型的參數量，我們將光譜進行前處理，使輸入層光譜的維度由 2048 維降至 1000 維。模型的隱含層數量設定為 3 層，各層含有的神經元數隨層數而遞減，分別為 64、16、4 個神經元，隱含層中使用非線性的 ReLU 為激活函數。值得注意的是，隱含層神經元的數量會與模型的參數量有關，參數量的計算方式舉 M1 為例： $65177 = (1000 \times 64 + 64) + (64 \times 16 + 16) + (16 \times 4 + 4) + (4 \times 1 + 1)$ ，因此我們得挑選合適的神經元數來匹配資料量。輸出層由單個神經元組成，並使用線性的 Linear 為激活函數，負責迴歸預測溶液的酸度。ANN 參數包含權重(Weight)與偏差(Bias)，權重的初始值設為隨機常態分布，偏差的初始值設為 1。參數的更新是透過優化器 Adam 進行，評價模型是否訓練完成的損失函數與輸出層的激活函數和任務類型有關，可參考表 3.4。由於我們進行的是迴歸任務，損失函數選擇平均平方誤差(Mean squared error, MSE)，公式如下：

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{式 3-2}$$

其中， y_i 為實際值、 \hat{y}_i 為迴歸預測值、 N 為資料維度。為了比較使用不同標籤的訓練差異，我們亦使用平均絕對百分比誤差(Mean absolute percentage error, MAPE)進行評估，公式如下：

$$MAPE = \frac{100\%}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\hat{y}_i - y_i}{y_i} \right| \quad \text{式 3-3}$$

本實驗使用 5 個人工神經網路 M1~M5 進行迴歸預測，每個模型所需之訓練時間約為 15 分鐘。舉 M1 為例，當我們使用 43200 筆訓練資料對 65177 個參數進行更新，跑完每個 Epoch 中 600 個 Batch 所需的時間為 1 秒，因此 1000 個 Epoch 所

需之訓練時間約為 15 分鐘。我們分別使用 5 個模型進行以下三個項目：

(i) 在第一部分中，我們想要比較標籤的形式對於訓練模型的影響，我們使用兩個相同架構的 M1 和 M2 模型進行測試，如表 3.5。由於溶液酸度可分別由 $[H]^+$ 及 pH 值表示，我們將資料庫 A 的 72k 光譜以 60:20:20 的比例劃分為訓練集、驗證集、測試集，並以 $[H]^+$ 及 pH 分別做為 M1 和 M2 資料的標籤，藉由比較 MAPE 值挑選適合做為迴歸酸度的標籤，其它訓練模型 M1 和 M2 的超參數列於表 3.15。

(ii) 在第二部分中，我們想要比較常規化技術對於模型普適性的影響，我們使用兩個相同架構、相同標籤的 M2 和 M3 模型進行測試。兩個模型的差別在於 M3 的第一個隱含層中加入常規化技術 Dropout，且訓練時的丟棄率設為 10%，如表 3.5、表 3.6。我們將資料庫 A 的 72k 光譜以 60:20:20 的比例劃分為訓練集、驗證集、測試集，並使用資料庫 B 的 6k 光譜做為第二個測試集，以觀察模型是否存在資料洩漏的情形和模型的普適性，其它訓練模型 M2 和 M3 的超參數列於表 3.15。

(iii) 在第三部分中，我們利用訓練好的模型 M4 和 M5 來預測資料庫 C 中的光譜，藉此觀察模型是否能用來監測多種溶液混合時的酸度變化。由於我們已經在前兩個部分中得到超參數的調整方向，資料庫 A 的光譜僅以 80:20 的比例分為訓練集與測試集，而不再劃分出驗證集，以增加能夠訓練參數的資料。訓練時我們在第一個隱含層中加入常規化技術 Dropout，丟棄率則是設為 50%。M4 和 M5 的差別在於訓練資料包含的類別與數量，M4 的訓練資料包含所有 pH 值的光譜，而 M5 的訓練資料則是捨去 pH 為 5.67 和 3.76 的光譜，我們想比較去除靠近中性 pH 值光譜是否能提升預測酸性溶液的表現。由於訓練資料由 57600 減少為 38400，為了避免模型過擬合，且使參數量與資料量相匹配，我們對 M5 進行架構的調整，第一個隱含層的神經元數由 64 個改為 32 個，如表 3.7、表 3.8，其它訓練模型 M4 和 M5 的超參數列於表 3.15。

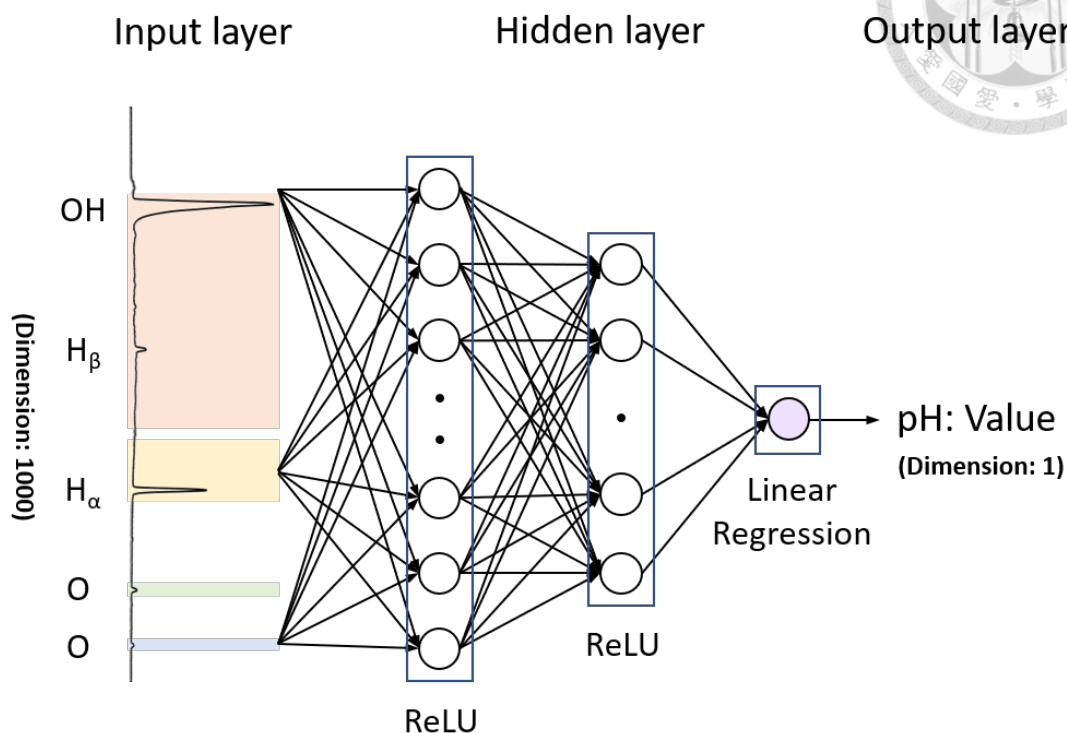


圖 3.7 M1~M5：迴歸人工神經網路。

表 3.4 模型依據任務類型選擇對應之激活函數與損失函式

Target	Output layer Activation function	Loss function
Regression to arbitrary values	Linear	MSE
Regression to values between 0 and 1	Sigmoid	MSE or Binary_crossentropy
Binary classification	Sigmoid	Binary_crossentropy
Multi-class classification	Softmax	Categorical_crossentropy



表 3.5 M1、M2：迴歸人工神經網路以[H⁺]或 pH 做為訓練標籤

Layer	Hyperparameter	Output shape	Parameters
Input	None	(None, 1000)	0
dense_1	Units=64, Activation=ReLU	(None, 64)	64,064
dense_2	Units=16, Activation=ReLU	(None, 16)	1,040
dense_3	Units=4, Activation=ReLU	(None, 4)	68
dense_4	Units=1, Activation=Linear	(None, 1)	5
			Total: 65,177

表 3.6 M3：迴歸人工神經網路在第一個隱含層中加入丟棄法

Layer	Hyperparameter	Output shape	Parameters
Input	None	(None, 1000)	0
dense_1	Units=64, Activation=ReLU	(None, 64)	64,064
Dropout	Rate=0.1	(None, 64)	0
dense_2	Units=16, Activation=ReLU	(None, 16)	1,040
dense_3	Units=4, Activation=ReLU	(None, 4)	68
dense_4	Units=1, Activation=Linear	(None, 1)	5
			Total: 65,177



表 3.7 M4：迴歸人工神經網路使用 6 種 pH 值光譜訓練以進行連續預測

Layer	Hyperparameter	Output shape	Parameters
Input	None	(None, 1000)	0
dense_1	Units=64, Activation=ReLU	(None, 64)	64,064
Dropout	Rate=0.5	(None, 64)	0
dense_2	Units=16, Activation=ReLU	(None, 16)	1,040
dense_3	Units=4, Activation=ReLU	(None, 4)	68
dense_4	Units=1, Activation=Linear	(None, 1)	5
			Total: 65,177

表 3.8 M5：迴歸人工神經網路使用 4 種 pH 值光譜訓練以進行連續預測

Layer	Hyperparameter	Output shape	Parameters
Input	None	(None, 1000)	0
dense_1	Units=32, Activation=ReLU	(None, 32)	32,032
Dropout	Rate=0.5	(None, 32)	0
dense_2	Units=16, Activation=ReLU	(None, 16)	528
dense_3	Units=4, Activation=ReLU	(None, 4)	68
dense_4	Units=1, Activation=Linear	(None, 1)	5
			Total: 32,633




3.5.2 卷積神經網路

卷積神經網路為監督式學習的演算法，架構包含輸入層、卷積層、池化層、隱含層、輸出層。輸入層由 1000 維的光譜所組成，卷積層與池化層負責對輸入資料進行特徵擷取與降維，特徵圖在攤平後進入全連接層進行非線性轉換，最後由輸出層提供迴歸或分類的預測。其中，卷積層與池化層的層數、卷積核與池化層的长度、卷積核的數量(深度)、隱含層的層數與神經元數均為超參數，輸出層在迴歸模型的神經元數為 1，在分類模型的神經元數為 pH 值的類別數 6，如圖 3.8、圖 3.9 所示。本實驗共訓練 3 個卷積神經網路(M6~M8)模型進行水溶液電漿光譜 pH 值的迴歸或分類預測，訓練資料使用資料庫 A 中的光譜。模型的卷積層、池化層的數量均設為 2 層，卷積層的长度與深度與池化層的长度均與模型的參數量有關，由於卷積神經使用權重共享來減緩過擬合情形，參數量的計算方式與人工神經網路不同，除了全連接層的權重外，還需考慮卷積核的长度與深度，計算方式舉 M6 為例： $55401 = (49 \times 32 + 32) + (49 \times 32 \times 32 + 32) + (896 \times 4 + 4) + (4 \times 1 + 1)$ ，其中卷積核的數量在決定模型的參數量扮演關鍵的角色。CNN 權重與偏差的初始值設定與 ANN 相同，並透過優化器 Adam 進行更新。我們在卷積層與全連接層中使用非線性的 ReLU 為激活函數，輸出層的激活函數及損失函數的選擇則是參考表 3.4。迴歸任務使用線性的 Linear 做為激活函數，負責迴歸溶液的酸度，損失函數搭配平均平方誤差(Mean squared error, MSE)；多元分類任務使用非線性的 Softmax 做為激活函數，負責提供總和為 1 的機率預測值，損失函數搭配分類交叉熵(Categorical crossentropy, CCE)，公式如下：

$$CCE = -\sum_{i=1}^N y_i \cdot \ln(\hat{y}_i) \quad \text{式 3-4}$$

其中， y_i 為 0 或 1 的分類標籤、 \hat{y}_i 為機率預測值、N 為類別數。

本實驗使用 5 個卷積神經網路 M6~M10 進行迴歸或分類預測，每個模型所需之訓練時間約為 1.5 分鐘。舉 M6 為例，當我們使用 57600 筆訓練資料對 55401 個參數進行更新，跑完每個 Epoch 中 100 個 Batch 所需的時間為 1 秒，因此 100 個 Epoch 所需之訓練時間約為 1.5 分鐘。我們分別使用 5 個模型進行以下三個項目：



(i) 在第一部分中，我們利用 M6 和 M7 模型來預測資料庫 C 中的光譜，藉此觀察模型監測多種溶液混合時的酸度變化的能力，並且與 M4 和 M5 的 ANN 模型進行比較。由於我們已經得到超參數調整方向，資料庫 A 的光譜僅以 80:20 的比例分為訓練集與測試集，而不再劃分出驗證集，以增加能夠訓練參數的資料。訓練時我們在第一個隱含層中加入常規化技術 Dropout，丟棄率則為 50%。M6 和 M7 的差別在於訓練資料包含的類別與數量，M6 的訓練資料包含所有 pH 值的光譜，M7 的訓練資料則是捨去 pH 為 5.67 和 3.76 的光譜，我們想比較去除靠近中性 pH 值光譜是否能提升預測酸性溶液的表現。由於訓練資料由 57600 減少為 38400，為了避免模型過擬合，我們對 M7 進行架構的調整，卷積核的長度由 49 調整至 33，如表 3.9、表 3.10，其它訓練模型 M6 和 M7 的超參數列於表 3.15。

(ii) 在第二部分中，我們想透過迴歸模型 M7 各層輸出的特徵圖與分類模型 M8 搭配 Grad-CAM 來展示 CNN 模型的可解釋性，也就是在進行迴歸或分類任務時，預測的依據是光譜中的特徵峰而不是雜訊。由於 Grad-CAM 需要以分類機率值對最後一層特徵圖進行微分，以計算特徵圖的權重值，我們又另外訓練了分類卷積神經網路 M8。M8 與迴歸神經網路 M6、M7 的差別在於卷積核的長度縮短為 25、丟棄率設為 10%、最後兩層全連接層的神經元數皆為 6，如表 3.11。我們將資料庫 A 的 72k 光譜以 60:20:20 的比例劃分為訓練集、驗證集、測試集，並以 One-hot 做為 M8 資料的標籤，其它訓練模型 M8 的超參數列於表 3.15。

(ii) 在第三部分中，我們使用 M8 來測試遷移學習應用於 1D 光譜的可能性，我們以 M8 的模型與參數做為 M9 和 M10 的架構和參數初始值，並將 72k 的 2048 維光譜切割至 1940 維做為輸入資料，重新訓練輸入層為 1940 維的分類卷積神經網路。我們發現輸入資料的維度與攤平後的向量長度有關，對照表 3.11、表 3.12 可以發現 M8 的特徵圖經 Flatten 後的輸出長度為 1088 維，M9、M10 的特徵圖經 Flatten 後的輸出長度為 2272 維，由於與 Flatten 相連的 Dense_1 參數量不一致，因此 M8 模型中可轉移到 M9 和 M10 只有 Conv1D_1、Conv1D_2、Dense_2 的參數。實驗中我們嘗試比較轉移不同層的效果，並比較使用 Fine-tuning 或將參數凍結的效果。此外，我們分別使用 43200 與 1350 張光譜來訓練 M9 和 M10，藉此比較在訓練資料缺乏的情況下，我們是否能借助遷移學習達到較沒有遷移學習的 M9 更快收斂且更準確的結果，其它訓練模型 M9 和 M10 的超參數列於表 3.15。

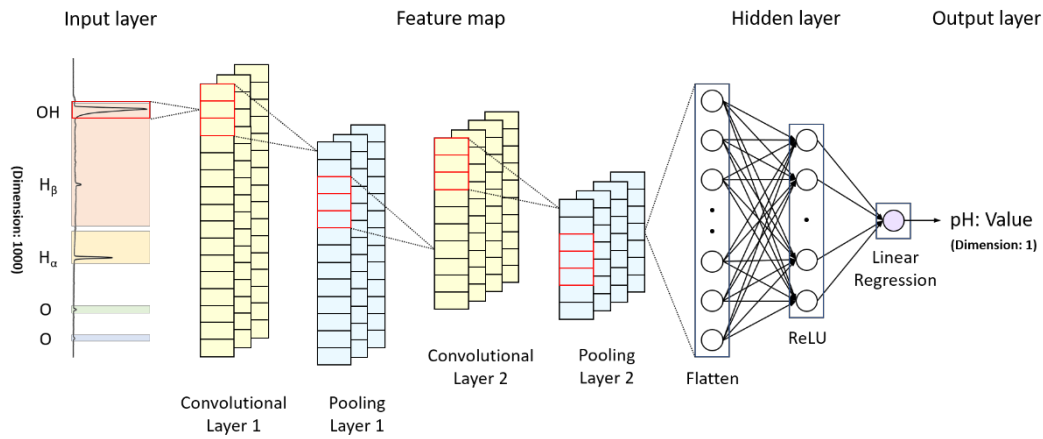


圖 3.8 M6、M7：迴歸卷積神經網路。

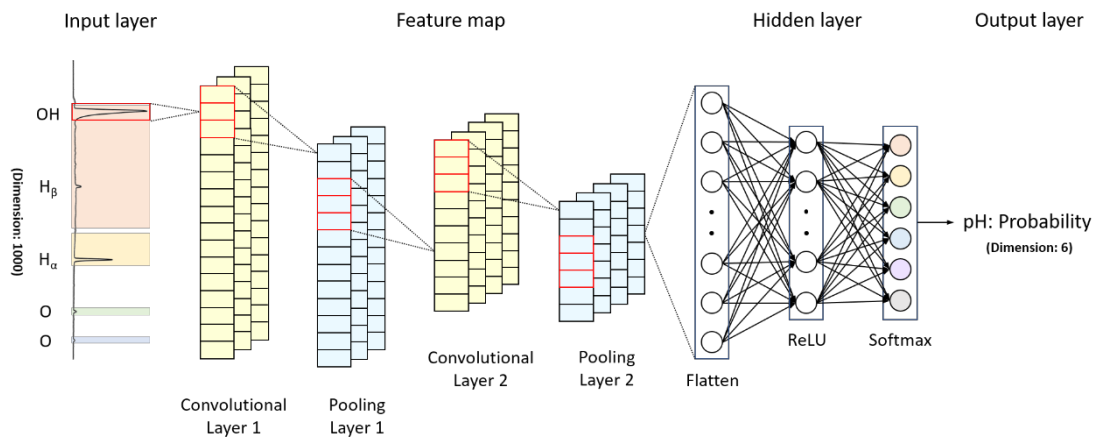


圖 3.9 M8~M10：分類卷積神經網路。

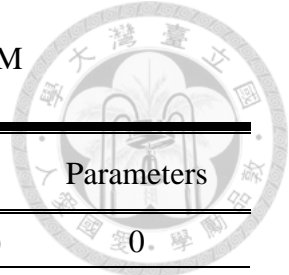
表 3.9 M6：迴歸卷積神經網路使用 6 種 pH 值光譜訓練以進行連續預測

Layer	Hyperparameter	Output shape	Parameters
Input	None	(None, 1000, 1)	
Conv1D_1	Kernel size=49, Channel=32 Stride=1, Activation=ReLU	(None, 952, 32)	1,600
MaxPooling_1	Pool size=5, Stride=5	(None, 190, 32)	0
Conv1D_2	Kernel size=49, Channel=32 Stride=1, Activation=ReLU	(None, 142, 32)	50,208
MaxPooling_2	Pool size=5, Stride=5	(None, 28, 32)	0
Flatten	None	(None, 896)	0
Dropout	Rate=0.5	(None, 896)	0
Dense_1	Units=4, Activation=ReLU	(None, 4)	3,588
Dense_2	Units=1, Activation=Linear	(None, 1)	5
			Total: 55,401

表 3.10 M7：迴歸卷積神經網路使用 4 種 pH 值光譜訓練以進行連續預測

Layer	Hyperparameter	Output shape	Parameters
Input	None	(None, 1000, 1)	0
Conv1D_1	Kernel size=33, Channel=32, Stride=1, Activation=ReLU	(None, 968, 32)	1,088
MaxPooling_1	Pool size=5, Stride=5	(None, 193, 32)	0
Conv1D_2	Kernel size=33, Channel=32, Stride=1, Activation=ReLU	(None, 161, 32)	33,824
MaxPooling_2	Pool size=5, Stride=5	(None, 32, 32)	0
Flatten	None	(None, 1024)	0
Dropout	Rate=0.5	(None, 1024)	0
Dense_1	Units=4, Activation=ReLU	(None, 4)	4,100
Dense_2	Units=1, Activation=Linear	(None, 1)	5
			Total: 39,017

表 3.11 M8：分類卷積神經網路用於 Grad-CAM



Layer	Hyperparameter	Output shape	Parameters
Input	None	(None, 1000, 1)	
Conv1D_1	Kernel size=25, Channel=32 Stride=1, Activation=ReLU	(None, 976, 32)	832
MaxPooling_1	Pool size=5, Stride=5	(None, 195, 32)	0
Conv1D_2	Kernel size=25, Channel=32, Stride=1, Activation=ReLU	(None, 171, 32)	25,632
MaxPooling_2	Pool size=5, Stride=5	(None, 34, 32)	0
Flatten	None	(None, 1088)	0
Dropout	Rate=0.1	(None, 1088)	0
Dense_1	Units=6, Activation=ReLU	(None, 6)	6,534
Dense_2	Units=6, Activation=Softmax	(None, 6)	42
			Total: 33,040

表 3.12 M9、M10：分類卷積神經網路以不同的資料量訓練進行遷移學習

Layer	Hyperparameter	Output shape	Parameters
Input	None	(None, 1940, 1)	0
Conv1D_1	Kernel size=25, Channel=32 Stride=1, Activation=ReLU	(None, 1916, 32)	832
MaxPooling_1	Pool size=5, Stride=5	(None, 383, 32)	0
Conv1D_2	Kernel size=25, Channel=32, Stride=1, Activation=ReLU	(None, 359, 32)	25,632
MaxPooling_2	Pool size=5, Stride=5	(None, 71, 32)	0
Flatten	None	(None, 2272)	0
Dropout	Rate=0.1	(None, 2272)	0
Dense_1	Units=6, Activation=ReLU	(None, 6)	13,638
Dense_2	Units=6, Activation=Softmax	(None, 6)	42
			Total: 40,144



3.5.3 卷積自編碼器

自編碼機(AutoEncoder, AE)為一種非監督式學習的神經網路，其架構可以拆解為編碼器(Encoder)和解碼器(Decoder)兩部分，編碼器是由神經元數量逐漸遞減的全連接層所組成，其功能是将原始資料壓縮至低維的潛在空間(Latent space)，接著由解碼器將潛在向量還原成與輸入資料維度相同的輸出資料。自編碼機的訓練目標是降低輸入資料與還原資料的差異，由於輸入資料為正規化的光譜，輸出的還原光譜也應在[0,1]之間，因此我們參考表 3.4 使用 Sigmoid 為輸出層的激活函數，二元交叉熵(Binary crossentropy, BCE)為損失函數¹⁵¹，其公式如下：

$$BCE = -\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [y_i \cdot \ln(\hat{y}_i) + (1 - y_i) \cdot \ln(1 - \hat{y}_i)] \quad \text{式 3-5}$$

其中， y_i 為實際值、 \hat{y}_i 為迴歸預測值、 N 為資料維度。為了估算原始資料與還原資料的差異，我們亦使用平均絕對誤差(Mean absolute error, MAE)，其公式如下：

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i - \hat{y}_i| \quad \text{式 3-6}$$

有別於一般的自編碼機是由全連接層組成，我們使用的是卷積自編碼機，示意圖如圖 3.10，編碼器的部分是由 3 層卷積層(Conv1D)與 3 層最大池化層(MaxPooling)組成，目標是將輸入的 1000 維光譜壓縮至 3 維的潛在空間中；解碼器的部分則是由 3 層卷積層與 3 層上取樣層(UpSampling)構成，目標是將 3 維的潛在向量還原成 1000 維的光譜。其中，卷積層負責特徵的擷取，我們為了維持卷積層輸出特徵圖的維度不變，在卷積層中加入填補法，並利用卷積核的數量來調整特徵圖的深度與模型的參數量；最大池化層與上取樣層，分別負責資料的降維與還原，兩者長度設定為 10，目的是使特徵圖長的度以十倍為單位縮放，因此編碼器輸出的特徵圖長度為 1000、100、10、1，深度則是由卷積核數量決定，最後我們將輸出長度為 1、深度為 3 的特徵圖攤平，即可得到 3 維的潛在向量，解碼器則是以對稱的方式還原潛在向量。實驗中，我們使用卷積自編碼器進行光譜的還原，並以 MAE 值做為異常偵測的標準，編碼器與解碼器可由 M11 進行拆解，其架構分別整理於表 3.13、表 3.14，其它與訓練卷積自編碼器的超參數列於表 3.15。

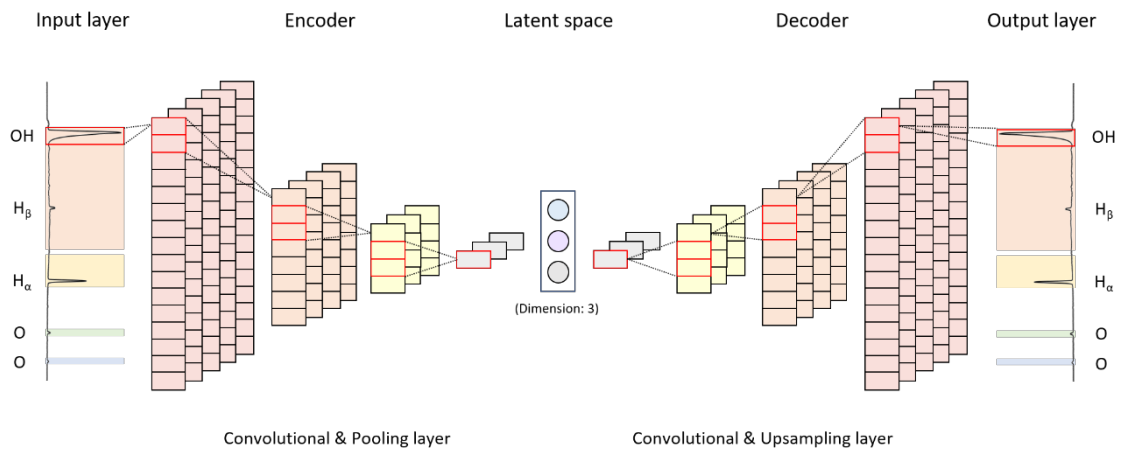


圖 3.10 M11：卷積自編碼機之示意圖。

表 3.13 M11：編碼器將 1000 維光譜壓縮至 3 維潛在空間

Layer	Hyperparameter	Output shape	Parameters
Input	None	(None, 1000, 1)	
Conv1D_1	Kernel size=25, Channel=32 Stride=1, Padding="same" Activation=ReLU	(None, 1000, 32)	832
MaxPooling_1	Pool size=10, Stride=10	(None, 100, 32)	0
Conv1D_2	Kernel size=25, Channel=32 Stride=1, Padding="same" Activation=ReLU	(None, 100, 32)	25,632
MaxPooling_2	Pool size=10, Stride=10	(None, 10, 32)	0
Conv1D_3	Kernel size=25, Channel=3 Stride=1, Padding="same" Activation=ReLU	(None, 10, 3)	2,403
MaxPooling_3	Pool size=10, Stride=10	(None, 1, 3)	0
Flatten	None	(None, 3)	0
			Total: 28,867

表 3.14 M11：解碼器將 3 維潛在向量解壓縮還原成 1000 維光譜

Layer	Hyperparameter	Output shape	Parameters
Flatten	None	(None, 3)	0
Reshape	None	(None, 1, 3)	0
UpSampling_1	Pool size=10, Stride=10	(None, 10, 3)	0
Conv1D_4	Kernel size=25, Channel=32 Stride=1, Padding="same" Activation=ReLU	(None, 10, 32)	2,432
UpSampling_2	Pool size=10, Stride=10	(None, 100, 32)	0
Conv1D_5	Kernel size=25, Channel=32 Stride=1, Padding="same" Activation=ReLU	(None, 100, 32)	25,632
UpSampling_3	Pool size=10, Stride=10	(None, 1000, 32)	0
Conv1D_6	Kernel size=25, Channel=1 Stride=1, Padding="same" Activation=Sigmoid	(None, 1000, 1)	801
			Total: 28,865

表 3.15 模型超參數整理 (M1~M11)

模型	演算法	Train/Val/Test Train/Test	框架	參數量	丟棄率	學習率	批次量	訓練週期	標籤	主題
M1	ANN	43200:14400:14400	[1000/64/16/4/1]	65,177	None	0.0002	72	1000	[H ⁺]	[H ⁺] label
M2	ANN	43200:14400:14400	[1000/64/16/4/1]	65,177	None	0.0002	72	1000	pH	pH label w/o dropout
M3	ANN	43200:14400:14400	[1000/64/16/4/1]	65,177	0.1	0.0002	72	1000	pH	pH w/ dropout
M4	ANN	57600:14400	[1000/64/16/4/1]	65,177	0.5	0.0002	576	1000	pH	即時監測
M5	ANN	38400:9600	[1000/32/16/4/1]	32,633	0.5	0.0002	384	1000	pH	即時監測
M6	CNN	57600:14400	(32,49)(5)(32,49)(5)[4/1]	55,401	0.5	0.002	576	100	pH	即時監測
M7	CNN	38400:9600	(32,33)(5)(32,33)(5)[4/1]	39,017	0.5	0.002	384	100	pH	即時監測
M8	CNN	43200:14400:14400	(32,25)(5)(32,25)(5)[6/6]	33,040	0.1	0.002	576	100	pH	Grad-CAM
M9	CNN	43200:14400:14400	(32,25)(5)(32,25)(5)[6/6]	40,144	0.1	0.002	576	100	pH	遷移學習
M10	CNN	1350:450:450	(32,25)(5)(32,25)(5)[6/6]	40,144	0.1	0.002	18	100	pH	遷移學習
M11	CAE	57600:14400	[1000/100/10/3/10/100/1000]	57,732	None	0.00002	256	100	pH	異常偵測

第 4 章 實驗結果與討論



4.1 高壓直流脈衝電源驅動之水溶液電漿系統

4.1.1 水溶液電漿光譜

圖 4.1 為水溶液電漿在不同酸度環境之放射光譜，溶液的配置方法是藉由混合不同比例之硝酸與硝酸鈉溶液，使溶液在 pH 值為 2.23~5.67 的酸度範圍中，有相同的導電度 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。我們使用高壓直流脈衝電源來驅動水溶液電漿系統，操作條件為電壓 800V、電晶體開啟的時間寬度 4 ms、關閉的時間寬度 16 ms，使系統置在暗室中以 50 Hz 的頻率連續激發電漿。當我們施加電壓於電極尖端時，高電流密度會伴隨焦耳加熱或電解等反應，而在電極附近產生 H_2O 、 H_2 、 O_2 的氣泡，當電場足夠高時，電漿便會在氣泡中被激發游離，並同時引發多種複雜的碰撞反應，如：離子化、激發鬆弛、分解等，分子或原子在鬆弛回到基態的過程中會放出特定波長的光，因此我們可以透過光譜來了解電漿在三相介面的反應機制。

我們使用透鏡組與光譜儀來收集電漿放出的點光源，在 100 ms 的積分時間下，可以於 200 秒內取得 2k 張光譜，並建立光譜資料庫如表 3.2。圖 4.1(a)-(f) 分別為資料庫 A 各個 pH 值 12k 張光譜的平均光譜，光譜的波長範圍為 191~889 nm，共 2048 個像素，每張光譜的強度均以 OH 的強度進行正規化，如式 3-1。其中，圖 4.1(a) 為純硝酸鈉溶液的放射光譜、圖 4.1(f) 為純硝酸溶液的放射光譜，圖 4.1(b)-(e) 則是不同混合不同比例的硝酸與硝酸鈉溶液的放射光譜。我們在 6 張圖中都可以觀察到 OH(310.1 nm)、 $\text{H}\beta$ (486.1 nm)、 $\text{H}\alpha$ (656.3 nm)、O(777.4 nm 與 844.6 nm) 等譜線。Na 的譜線(589.6 nm 與 819.5 nm) 則是來自於硝酸鈉中的金屬離子，因此在圖 4.1(f) 中並沒有出現。由於 Na 的游離能僅有 2.1 eV，因此可以在 589.6 nm 觀察到過飽和的 Na 放光強度，其生成的機制尚未有完整的定論，可能的路徑為帶有 Na 原子或離子的溶液被汽化，並由電子碰撞引發激發反應。

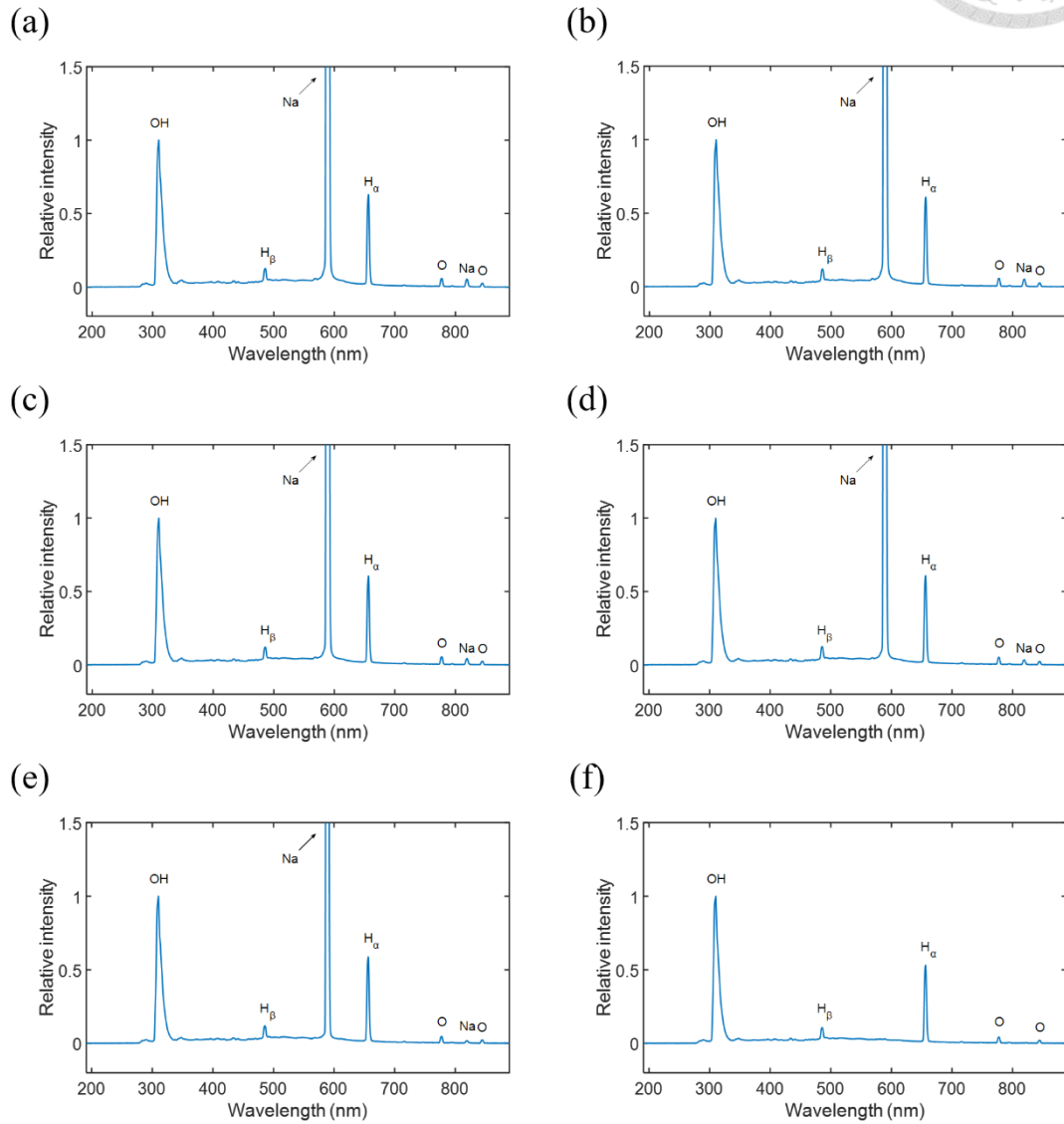


圖 4.1 在不同酸度下之水溶液電漿光譜。(a) pH=5.67/ $[H^+]=2.14 \times 10^{-6}$; (b) pH=3.76/ $[H^+]=1.74 \times 10^{-4}$; (c) pH=3.04/ $[H^+]=9.12 \times 10^{-4}$; (d) pH=2.78/ $[H^+]=1.66 \times 10^{-3}$; (e) pH=2.49/ $[H^+]=3.24 \times 10^{-3}$; (f) pH=2.23/ $[H^+]=5.89 \times 10^{-3}$ 。



4.1.2 收光位置

我們在分析分析收集到的水溶液光譜時，發現光譜中特徵峰的強度不僅會隨時間不規律的變化，若是改變透鏡的對焦位置，所得到的光譜平均強度也會有所差異。為了利用水溶液電漿光譜平台收集大量的光譜，建立溶液酸度的深度學習模型，我們得設法最小化光譜在相同溶液環境、不同組實驗的差異，以呈現出電漿在不同溶液環境下的放光行為差異。在進行收集電漿的放光前，我們會將透鏡組固定在xyz三軸的精密微調台上，並藉由轉動輪軸的刻度來調整透鏡組與驅動電極在空間上的相對位置，其最小刻度為0.01 mm。我們對焦使用的原理是光徑的可逆性，首先將雷射筆與光譜儀端的光纖接合在一起，接著利用光纖的全反射將雷射光傳遞至透鏡的焦點上，焦點上的光經過平凸透鏡後轉為平行光，並由第二個平凸透鏡再次聚焦為點光源。為了使驅動電極與透鏡的距離恰好為透鏡的焦聚，我們將匯聚的雷射光源打在驅動電極正上方的屏幕，藉由前後移動透鏡直到我們肉眼看到面積最小的光點。接著我們左右移動透鏡，直到雷射光恰好聚焦於驅動電極包覆的白金線尖端。完成上述的校準步驟後，我們已經固定住透鏡在xy平面的位置，然而在z方向的最佳收光位置得透過實驗數據來歸納，因為電漿生成於三相介面，因此和下列條件均有關，如：白金線直徑、溶液酸度與導電度、氣泡生成的大小與速率。

圖 4.2 為水溶液電漿在 pH 值分別為 5.83、4.89、3.65、2.77、2.24，導電度為 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的溶液環境中，OH、 $\text{H}\alpha$ 、 $\text{H}\beta$ 、 $\text{H}\gamma$ 、 $\text{O}_{777\text{nm}}$ 、 $\text{O}_{844\text{nm}}$ 等特徵峰強度與 z 方向聚焦位置的關係。我們先使用 pH 值為 5.83 的溶液做為待測液，將驅動電極表面做為開始基準點，以 100 ms 的積分時間收集 200 張光譜，接著以 0.2 mm 為向上移動的單位，接續收集不同位置上的光譜，直到距電極表面 1 mm 為止。取得 pH 值為 5.83 在每個位置的 200 張光譜後，我們接續測試其它溶液，溶液置換的過程會使用去離子水潤洗容器，並放置一段時間待容器回到室溫。特徵峰強度的平均值與標準差已標示於圖 4.2(a)-(f)內，我們可以觀察到在原點的強度都比較弱，原因是光徑被包覆白金線的玻璃阻礙，使數值孔徑(Numerical aperture, NA)降低所致。此外，我們觀察到在 0.6 mm 的位置可以收到較強的光源，因此後續建立資料庫 A、B、C 都是固定在此位置進行實驗，以提升收光的再現性。

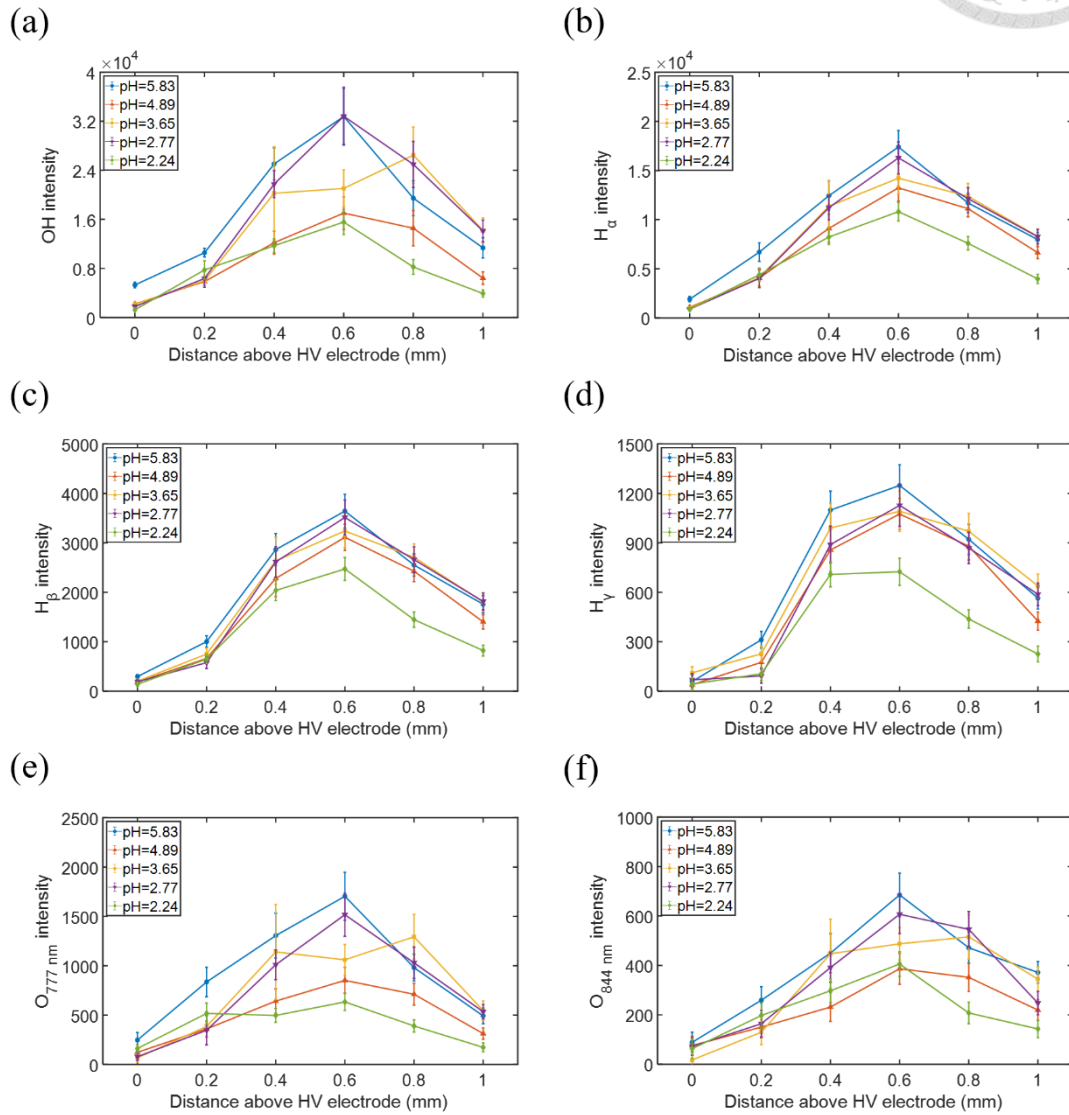


圖 4.2 水溶液電漿在 pH 值分別為 5.83、4.89、3.65、2.77、2.24，光譜中不同的特徵峰強度與 z 方向聚焦位置的關係。(a) OH；(b) H_{α} ；(c) H_{β} ；(d) H_{γ} ；(e) $O_{777 \text{ nm}}$ ；(f) $O_{844 \text{ nm}}$ 。



4.1.3 單一特徵峰放光之分佈

我們將光源對準方法應用於收集 6 種酸度下的水溶液電漿光譜，配置溶液的 pH 值包含 5.67、3.76、3.04、2.78、2.49、2.23，溶液的導電度則是控制在 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。每一種酸度的溶液我們會以水溶液電漿平台進行連續的激發，並以 100 ms 的積分時間在 200 sec 內收集 2k 張光譜，重複 6 次實驗後便可以得到各種 pH 值的 12k 光譜，如表 3.2 中的資料庫 A 所示。由於水溶液電漿生成於氣泡與溶液的介面上，物質或能量在相與相之間的傳遞對於溶液的組成(e.g. pH 值或導電度)相當的敏感，不同溶液環境下之氣泡動態與電流波形都存在差異，如圖 3.3，因此我們的目標是找到電漿與溶液環境之間複雜的耦合關係。由於電漿在放電時會伴隨著強大的電流與電場，pH 計或導電度計等侵入式的量測方式會導致儀器的損壞，因此我們希望以非侵入式方式收取電漿光譜，並由特徵峰的強度進行溶液環境的定量分析。

我們以水溶液光譜中常見的特徵峰進行強度與 pH 值的定量分析，圖 4.3(a)與 (b)分別為資料庫 A 的 72k 光譜在不同酸度下， H_{α} 、 H_{β} 的放光強度對 OH 強度進行正規化的 H_{α}/OH 、 H_{β}/OH 相對強度散布圖。每種 pH 值都包含 12k 張光譜，圖 4.3(a)中的綠點代表每張光譜的 H_{α}/OH 值，圖 4.3(b)中的黃點代表每張光譜的 H_{β}/OH 值，平均和標準差以黑色方塊與誤差線表示，插圖為 pH 值 3.76 下，各張光譜 H_{α} 、 H_{β} 相對強度的直方圖。結果顯示 H_{α}/OH 、 H_{β}/OH 值在 pH 值 2.23~5.67 的酸度範圍中，觀察到特徵峰的平均強度隨 pH 值增加而略為上升接著趨於平緩，沒有明確的變化趨勢，且特徵峰強度在相同 pH 值的組內變異大於不同 pH 值的組間變異。此外，我們對光譜特徵峰的平均強度進行線性迴歸， H_{α}/OH 與 H_{β}/OH 對 pH 的 R^2 值分別為 0.505 和 0.416，顯示我們無法透過線性迴歸特徵峰強度準確地定量 pH 值。由於電漿在不同 pH 值的水溶液中牽涉複雜的物理與化學反應，且放光在時間與空間呈現不均勻性，因此無法依靠單一或少數的特徵峰進行 pH 值的定量分析。我們接續使用深度學習的演算法，利用其可以同時處理大量資量、考慮不同特徵峰間的耦合關係的多變量分析、提供線性與非線性的轉換等性質，進行電漿光譜之定量分析。

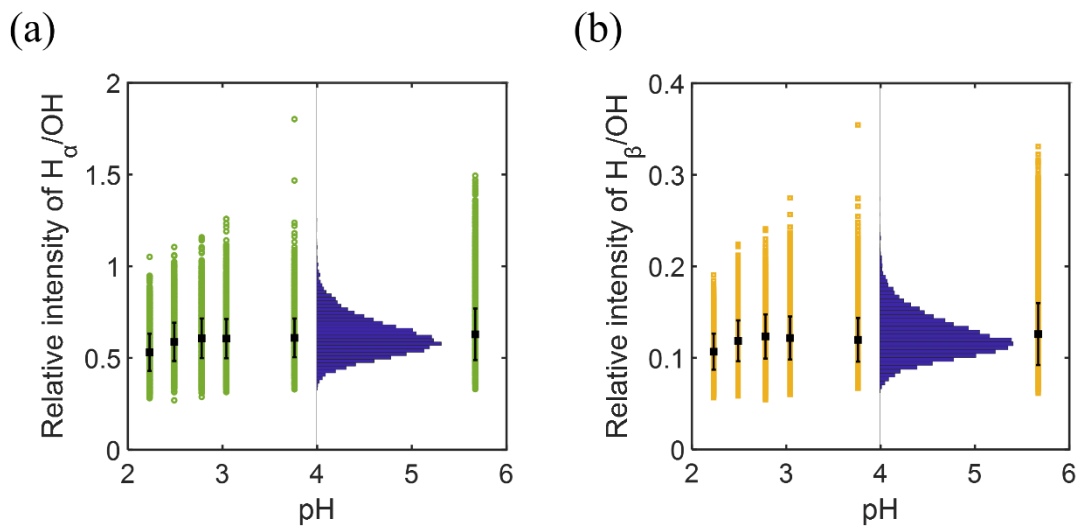


圖 4.3 不同酸度溶液環境下之光譜特徵峰的相對強度，(a) H α /OH；(b) H β /OH。

插圖為 pH 值 3.76 的溶液中，各張光譜 H α 、H β 相對強度的直方圖。

4.2 人工神經網路 (Artificial Neural Network, ANN)



4.2.1 合適的標籤

我們使用監督式學習的人工神經網路進行水溶液電漿光譜的迴歸預測，輸入層的光譜來自於資料庫 A 的 72k 張光譜，為了加速模型收斂的速度，對 OH 於 310.1 nm 的放光強度進行正規化，使光譜強度範圍在[0,1]之間，光譜的維度則是利用特徵選擇將 2048 維的光譜降至 1000 維，以減少 ANN 的參數量，避免過擬合的情形發生。1000 維的輸入資料會經由 3 層的隱含層進行非線性的轉換，隱含層中神經元使用的激活函數為 ReLU，負責擬合高次方的多項式並過濾模型中傳遞的負值。輸出層由單一個神經元組成，激活函數為 Linear，以線性組合的放式提供最後的預測結果。迭代的過程中，我們使用優化器 Adam 來更新模型中共 65,177 個參數，評價預測值與量測實際值的損失函數為 MSE，模型會不斷地更新權重與偏差值，來最小化預測值與標籤之間的差異。我們將 72k 的資料庫 A 以 60:20:20 的比例分為 43.2k 的訓練集、14.4k 的驗證集、14.4k 的測試集，並使用訓練集與驗證集進行模型的訓練與調整超參數組合。進行模型訓練前，我們得給予資料合適的標籤，因為模型是根據預測值與標籤間的誤差進行迭代。由於溶液的酸度同時可以用[H⁺]及 pH 值來表示，因此我們各別以[H⁺]及 pH 值做為標籤，訓練 ANN 模型 M1 及 M2，比較不同的標記方式是否會對模型的訓練產生影響。M1 和 M2 的架構與使用的超參數可參考表 3.5、表 3.15。

圖 4.4(a)與(b)分別為 M1 及 M2 的訓練結果，圖中的圓點為訓練集與測試集在不同酸度下的預測值。結果顯示，使用 pH 值為標籤的預測數據點更較[H⁺]更接近對角線，表示在模型的訓練與預測上有更準確的結果。由於[H⁺]與 pH 值的絕對值不在同一個數量級，我們使用平均絕對百分比誤差來提供較方均差合理的誤差估計值，各個酸度的訓練集與驗證集對應之 MAPE 值列於表 4.1。我們可以觀察到不論在何種酸度下，使用 pH 值做為標籤的 M2 模型，其預測的 MAPE 值都遠小於使用[H⁺]做為標籤的 M1 模型，M1 和 M2 的平均 MAPE 值分別為 788%和 0.17%，且

在 $[H^+]=2.14 \times 10^{-6}$ 或 $pH=5.67$ 時有最大的差異，使用 $[H^+]$ 做為標籤的 MAPE 值為使用 pH 值的 150,000 倍。另外，我們也觀察到 MAPE 值會隨著兩種標籤類別的數值變小而增加。

我們觀察到的結果與訓練模型使用的損失函數有關，在迴歸任務中最常在最後一層隱含層使用 Linear 並搭配損失函數 MSE 來評價誤差。模型透過 Adam 進行參數更新時，高數值的標籤較低數值的標籤有更大的 MSE，因此優化器會傾向優先處理調高數值的標籤並調整相應的參數。舉例來說，模型進行小批次梯度下降時，若是同一批中同時含有 $[H^+]=5.89 \times 10^{-3}$ 及 $[H^+]=2.14 \times 10^{-6}$ 標籤的資料，迭代方向會朝著可以降低 $[H^+]=5.89 \times 10^{-3}$ 誤差的方向前進，因為可以得到朝著降低 $[H^+]=2.14 \times 10^{-6}$ 誤差的方向前進更小的誤差，經過多次迭代使低數值的 $[H^+]$ 標籤的 MAPE 高達 4643.92%。相反地，由於 pH 值標籤的數值在同一個數量級內，模型可以顧及到所有不同 pH 值標籤的誤差值並提供更準確的預測。總結來說，當我們進行酸度迴歸預測時，基於模型評價誤差的 MSE，選用處在相同數量級的標籤可以得到較公平且準確的結果，因此後續訓練深度學習模型我們都使用 pH 值標籤。

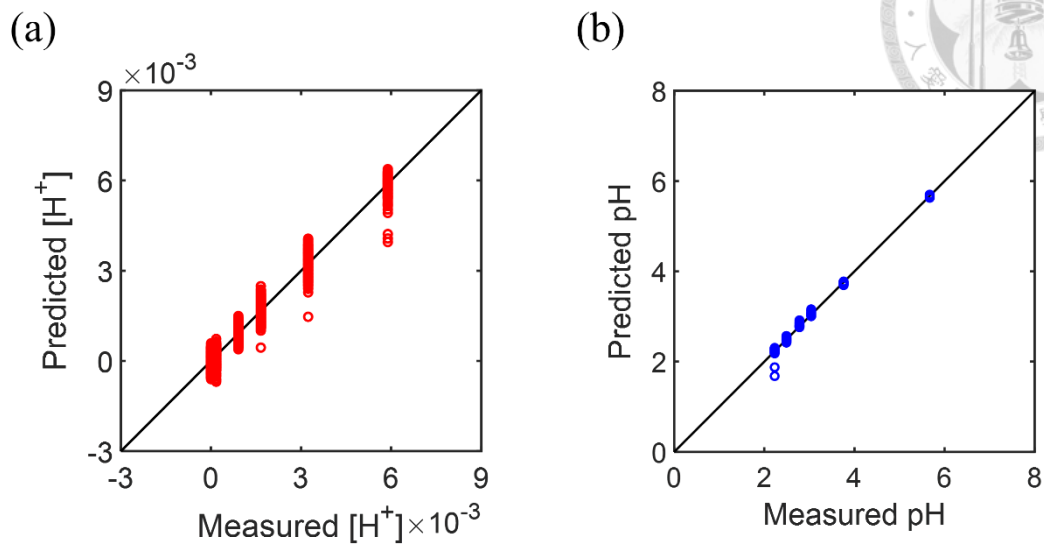


圖 4.4 資料庫 A 的訓練集與驗證集使用 M1 及 M2 之酸度預測值與酸度量測實際值之對等圖。(a) $[H^+]$ 標籤；(b) pH 值標籤。

表 4.1 資料庫 A 的訓練集與驗證集在不同酸度下，分別以 $[H^+]$ 或 pH 值做為標籤之平均絕對百分比誤差

	$[H^+]$	5.89×10^{-3}	3.24×10^{-3}	1.66×10^{-3}	9.12×10^{-4}	1.74×10^{-4}	2.14×10^{-6}
Label	pH	2.23	2.49	2.78	3.04	3.76	5.67
MAPE (%)	$[H^+]$	1.52	4.45	8.80	11.22	55.45	4643.92
	pH	0.37	0.20	0.19	0.15	0.06	0.03



4.2.2 資料洩漏與過擬合

我們接續使用以 pH 值做為訓練 M2 和 M3 模型的標籤，並將資料庫 A 以 60:20:20 的比例隨機分為 43.2k 的訓練集、14.4k 的驗證集、14.4k 的測試集，對模型進行訓練與測試，模型架構與超參數組合可參考表 3.5、表 3.6、表 3.15。我們另外使用資料庫 B 的 6k 張光譜做為 M2 和 M3 的第二個測試集，其中包含 3k 張 pH 值為 2.23 及 3k 張 pH 值為 3.76 的光譜。我們使用 2 個測試集的原因是 14.4k 的測試集與訓練 M1 和 M2 使用的訓練集、驗證集是由同一個資料庫劃分出來的，因此訓練集與驗證集會將部分資訊洩漏至測試集，或是說彼此共享相似的資訊，導致模型在自身的測試集有極好的預測表現，然而模型在預測完全沒看過的測試集的表現卻很差。為了公正地評估模型的普適性，我們使用獨立於資料庫 A 的資料庫 B 進行測試，並且在 M3 的第一個隱含層中加入常規化技術 Dropout，觀察 Dropout 是否能處理資料洩漏所造成的過擬合問題，並提高人工神經網路的普適性。

圖 4.5 的左半部分為 M2 對資料庫 A 的訓練集、驗證集、測試集及資料庫 B 的測試集之 pH=2.23 及 pH=3.76 光譜的預測之平均絕對百分比誤差。兩種 pH 值光譜進行預測時使用的資料量分別為訓練集與驗證集合併計算的 9.6k(資料庫 A)，第一個測試集的 2.4k(資料庫 A)，第二個測試集的 3k(資料庫 B)。結果顯示，M2 能夠準確地預測資料庫 A 中的訓練集、驗證集、測試集，其 MAPE 皆小於 1%。然而當我們使用資料庫 B 的測試集進行預測時，pH 值為 2.23 和 3.76 光譜的誤差遠高於資料庫 A 得到的結果，MAPE 值分別為 2.58% 和 11.3%。雖然兩個測試集符合廣義上對於測試集的要求，也就是測試資料沒有參與模型的訓練過程，但是為了避免電漿光譜可能的資料洩漏的情形，使用完全獨立於訓練資料的資料庫 B 進行測試可以提供模型較為公正的評估。為了提升模型的普適性，我們使用與 M2 相同架構、超參數的 M3 模型，並在第一個隱含層中加入 Dropout。圖 4.5 的右半部分為 M3 對資料庫 A 的訓練集、驗證集、測試集及資料庫 B 的測試集之 pH=2.23 及 pH=3.76 光譜的預測之平均絕對百分比誤差。結果顯示，以資料庫 A 而言，M3 對於不同 pH 值溶液進行預測的誤差變異較 M2 小，且 MAPE 值均小於 1%；以資料庫 B 的測試集進行預測時，MAPE 值分別為 0.84% 和 3.72%，誤差大小約為 M2 的

三分之一，說明 Dropout 可以有效地提升模型的普適性。

我們在使用時序性的資料建立深度學習的模型時，要避免使用單一個資料集進行訓練集、驗證集、測試集的劃分，藉此降低資料洩漏的情形。舉例來說，若是我們收集了一組 1~10 秒的電漿光譜，並將光譜順序打亂隨機分為訓練集、驗證集、測試集，其中訓練集與驗證集包含第 1、2、3、4、6、7、9、10 秒的光譜，測試集為第 5、8 秒的光譜，我們可以推測測試集與訓練集存在關聯性，因而導致實驗中發現的模型偏差的情形，較為合理的資料劃分方式應該是訓練集與驗證集包含第 1~8 秒，測試集為第 9~10 秒的光譜，使資料集間沒有交錯的情形。然而上述的方式較適合 LSTM 等時序性的模型，以目前資料的變化趨勢來預測未來可能的行為，較少用於 ANN 模型，因此我們使用獨立的資料庫 B，等同於另外一組獨立的 1~10 秒的電漿光譜，提供的預測結果較為公正且可以反應實際情況。此外，我們發現加入常規化技術 Dropout 雖然可能會犧牲部分訓練時的準確率，但是可以大幅提升模型預測沒看過的資料的準確率，為容易實踐又有效的常規化技術。

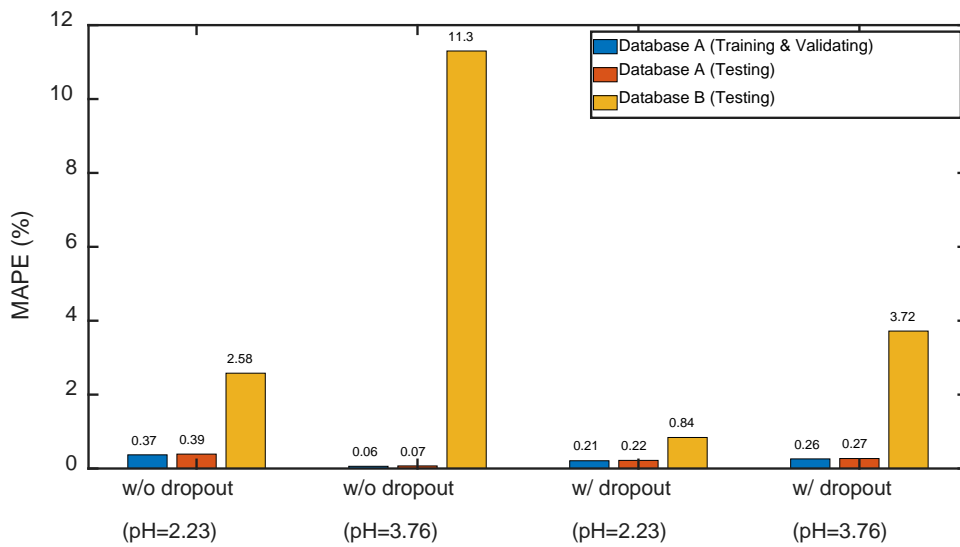


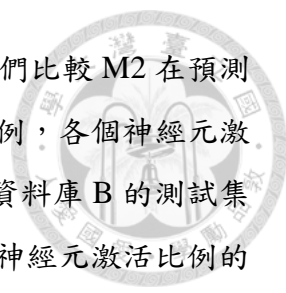
圖 4.5 M2 與 M3 對資料庫 A 的訓練集、驗證集、測試集及資料庫 B 的測試集之 pH=2.23 及 pH=3.76 光譜進行預測之平均絕對百分比誤差。其中，M2 沒有使用 Dropout，M3 則是在第一個隱含層中加入丟棄率為 10% 的 Dropout。



4.2.3 黑盒子

我們在 M3 的第一個隱含層中加入 Dropout 後，有效地提升模型的普適性，預測資料庫 A 的測試組的 MAPE 小於 1%，且預測資料庫 B 的測試組的 MAPE 也都小於 5%。雖然人工神經網路在光譜的 pH 值預測上展示出不錯的成果，我們只需要將不同酸度的光譜輸入模型中，並透過大量的資料尋找最小化損失函數的權重與偏差的組合，便可由神經元的激活函數進行一連串的非線性轉換，在輸出層得到準確的迴歸值。然而為了找出輸入資料與標籤間複雜的非線性關係，我們在架構中堆疊多層的隱含層及使用大量參數進行擬合，導致模型的透明性與可解釋性降低，由於人類無法完全理解 ANN 內部運作的情況，因此將其模型稱做「黑盒子」。我們藉由 M2 和 M3 第一個隱含層中神經元被激活的數量與比例，來探討在 M3 加入 Dropout 可以減緩過擬合的原因，以及解釋 M2 在預測資料庫 A 和資料庫 B 的測試集有不一致的表現。

圖 4.6(a)-(d)分別為 M2 和 M3 使用 pH 值為 3.76、2.23 的資料庫 A 與資料庫 B 的訓練集、驗證集、測試集進行測試時，第一個隱含層中各個神經元被激活的比例。我們選擇以第一個隱含層進行分析的原因是 M3 在該層加入常規化技術 Dropout。圖中的 x 軸代表第一個隱含層中的 64 個神經元，y 軸為將資料集中的光譜輸入 M2 和 M3，神經元被激活的次數佔資料集的光譜數量的比例。舉 4.6(c)第 52 個神經元為例，我們將資料庫 B 的 3k 張測試集的光譜分別輸入 M3 模型中，經統計第 52 個神經元被激活的次數為 1873 次，因此對應的 y 值約為 0.62。由於隱含層中使用的 ReLU 會過濾負值，使神經元的輸出為零，因此我們定義當輸出大於零時，神經元被激活；輸出等於零時，神經元未被激活。結果顯示，圖(a)-(b)中被激活的神經元個數明顯高於圖(c)-(d)，pH 值為 3.76、2.23 的訓練集與驗證集在 M2 被激活比例大於 0.9 的神經元數分別為 44 個、51 個；在 M3 被激活比例大於 0.9 的神經元數分別為 5 個、9 個。由於 M3 僅使用較少的神經元進行光譜的運算，因此可以抑制神經元間的協同效應(co-adaptation)，也就是說有用的特徵可以透過少數的神經元進行萃取並傳遞，不需要在神經元間建立複雜的依賴關係，以防止過擬合的情形發生。此外，我們還觀察到 M2 中的神經元在預測資料庫 A 與資料庫 B



的光譜時，神經元出現不一致的激活比例。舉圖 4.6(a)為例，我們比較 M2 在預測 pH 值為 3.76 的資料庫 A 的訓練集與驗證集、訓練集的激活比例，各個神經元激活比例的差異均小於 0.1；然而當我們比較資料庫 A 的測試集、資料庫 B 的測試集時，激活比例的差異均大於 0.1 的神經元共有 10 個。我們認為神經元激活比例的不一致性與導致 M2 在預測資料庫 A 和資料庫 B 的測試集有不同的 MAPE 表現有關，因此預測資料庫 A 的訓練集、驗證集、訓練集的 MAPE 分別為 0.06%、0.07%、11.3%。對於 M3 而言，第 52、47 個神經分別在 pH 值為 3.76、2.23 的激活比例差異，可能對於測試集間的 MAPE 差異有部分貢獻。

值得注意的是，M3 減少的神經元比例遠大等於我們設定的丟棄率 10%，原因是 Dropout 僅在訓練時隨機移除 10% 的神經元來避免神經元間的協同效應，測試時 Dropout 是沒有作用的，因此我們觀察到的現象是加入 Dropout 對於參數迭代的影響，測試時神經元是否被激活則是透過訓練好的參數與 ReLU 共同決定。此外，由於光譜在經過人工神經網路多層隱含層的疊加運算後，輸出的數值變得更抽象複雜且難以解釋，因此我們沒有繼續探討加入 Dropout 對第二和第三層隱含層輸出的影響。為了更好的理解深度學習如何提供迴歸或分類的預測結果，我們在以下的章節使用透明度、解釋性更高的卷積神經網路進行光譜的分析。

。

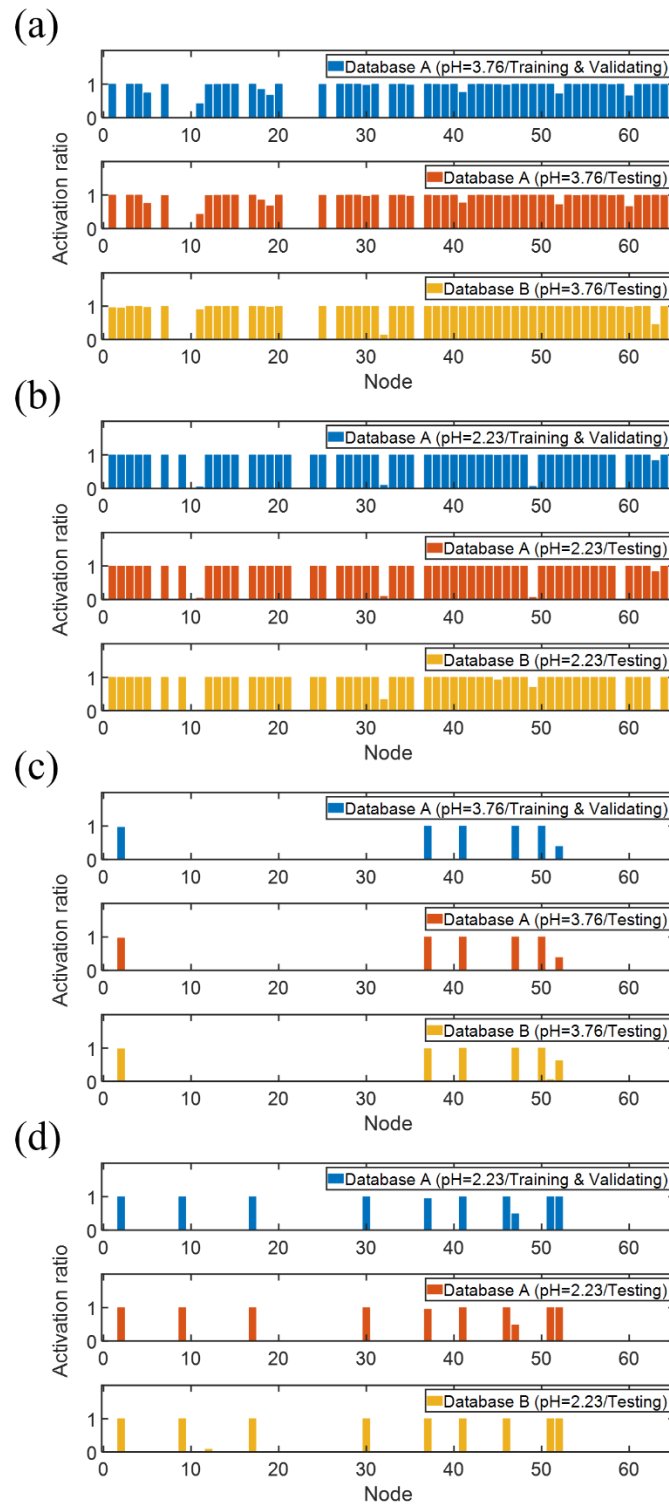


圖 4.6 M2 和 M3 輸入不同酸度資料集的光譜，第一個隱含層中各個神經元被激活的比例。(a) M2 使用 pH 值為 3.76 的資料集；(b) M2 使用 pH 值為 2.23 的資料集；(c) M3 使用 pH 值為 3.76 的資料集；(d) M3 使用 pH 值為 2.23 的資料集。

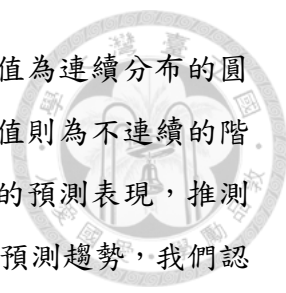
4.3 卷積神經網路 (Convolutional Neural Network, CNN)



4.3.1 即時監測

我們在評估人工神經網路 M1、M2、M3 的預測能力時，使用的測試資料為資料庫 A 的測試集、資料庫 B 的測試集，測試集中的光譜均是在溶液環境不變的情形下收集的，因此資料只有單一種標籤。我們想要進一步測試使用資料庫 A 訓練出來的人工神經網路 M4、M5 或卷積神經網路 M6、M7 模型，是否能夠用於預測資料庫 C 中 pH 值隨時間變化的水溶液電漿光譜。由於我們在訓練 M1~M3 時已大致掌握超參數調整的方向，以資料庫 A 進行訓練 M4~M7 的訓練時僅以 80:20 的比例分為訓練集與測試集，而不再劃分出驗證集，以增加能夠更新參數的資料量。由於資料庫 C 光譜的 pH 值為散布在訓練標籤之間的連續值，為了增強模型對於從未見過 pH 值光譜的適應性，我們將丟棄率由 10% 上調至 50%。M4~M7 之間的差異在於訓練資料包含的類別，M4、M6 的訓練資料包含所有 pH 值的 57.6k 光譜；M5、M7 的訓練資料不包含 pH 值為 5.67、3.76 的 38.4k 光譜，我們想比較捨去 pH 值較為中性的光譜是否能提升預測酸性溶液的表現。此外，由於 M5、M7 的訓練資料較 M4、M6 少，我們對模型架構進行調整，使參數量與資料量能夠相匹配，四個模型架構與超參數可參考表 3.7、表 3.8、表 3.9、表 3.10、表 3.15。資料庫 C 的 2.1k 光譜的收集方法是先驅動 pH 值為 2.28 的硝酸 30 秒，接著在 30 秒的時候，以 50 mL/min 的流量將 pH 值為 5.80 的硝酸鈉注入方型容器中進行溶液的置換，過程中我們以 100 ms 的積分時間收集 210 秒內的 2.1k 水溶液電漿光譜。為了將模型對 2.1k 張光譜的預測值與實際值做比較，我們每隔 15 秒會關閉直流電源供應系統，並使用 pH 計量測溶液的 pH 值。

圖 4.7(a)-(d)分別為 M4、M6、M5、M7 對資料庫 C 的 2.1k 張光譜的預測值與實際值的比較結果，橘色的點為模型對資料庫 C 的 2.1k 張光譜的預測值，點與點之間的間隔為 0.1 秒；藍色的點為我們使用 pH 計量測到的 pH 值，點與點之間的間隔為 15 秒。圖 4.7(a)與(b)分別為使用 6 種 pH 值光譜進行訓練的 M4 與 M6 的



pH 預測值與實際 pH 值比較圖，我們可以觀察到 M6 的預測 pH 值為連續分布的圓滑曲線，較貼近混合過程中 pH 值的變化趨勢，M4 的預測 pH 值則為不連續的階梯狀曲線，pH 預測值明顯高於實際 pH 值。我們比較兩種模型的預測表現，推測 CNN 較適合用 pH 值的即時監測。雖然 CNN 已經展示出不錯的預測趨勢，我們認為 M6 預測值的變異仍然偏大，經過計算第 180~210 秒的 300 張光譜的預測標準差為 0.18，距離 pH 計的準確度還有一段差距。我們接續使用 M5 與 M7 進行預測，如圖 4.7(c)-(d)所示，CNN 在預測的表現上優於 ANN 模型，且預測的趨勢與 M4、M6 一致，分別為階梯狀與圓滑的曲線。圖 4.7(c)-(d)與圖 4.7(a)-(b)的差別在於較少出現預測值零星散布的情況，且預測值與實際值間的誤差更小。我們計算 M7 第 180~210 秒的 300 張光譜的預測標準差，結果發現 CNN 模型的標準差由 0.18 降至 0.05，預測的準確度已達小數點後第二位，符合我們在實務上對於量測 pH 值的要求。總結來說，我們在挑選合適的訓練資料下，使用 CNN 模型可以捕捉到溶液混合時 pH 值變化的趨勢，過程中使用電漿的放光進行非侵入式的檢測，且量測間隔的時間由傳統 pH 計所需的 15 秒降至 0.1 秒。

我們藉由比較 M4~M7 的預測結果發現 CNN 較適合用於 pH 值的即時監測，原因是 ANN 的全連接架構容易產生過擬合的情形，因此即便我們將丟棄率調高至 50%，模型依舊無法適應從未看過的資料，階梯狀的平面對應的 y 值非常接近資料庫 A 的 pH 值標籤 2.23、2.49、2.78、3.04，也就是 ANN 將光譜的 pH 值預測為附近的標籤值，導致我們可以觀察到階梯之間斷層的現象。CNN 的優勢在於模型中含有卷積層與池化層，透過卷積層擷取光譜中的重要特徵及池化層降維過濾不重要的雜訊，CNN 可以使用重要特徵形狀隨時間的變化做為迴歸 pH 值的依據。此外，我們發現選擇合適的訓練資料類別相當的重要，我們捨去 pH 值為 5.67、3.76 的訓練光譜是因為中性溶液的 pH 值較不穩定，溶液會吸收空氣中的 CO₂ 而酸化，造成我們 pH 值量測的困難，因此捨棄中性光譜對於模型迴歸酸性 pH 值有正向的幫助。我們已經展示出 CNN 迴歸預測 pH 值的能力，接著我們會以卷積層與池化層輸出的特徵圖來視覺化光譜進入 CNN 後特徵峰形狀的變化。

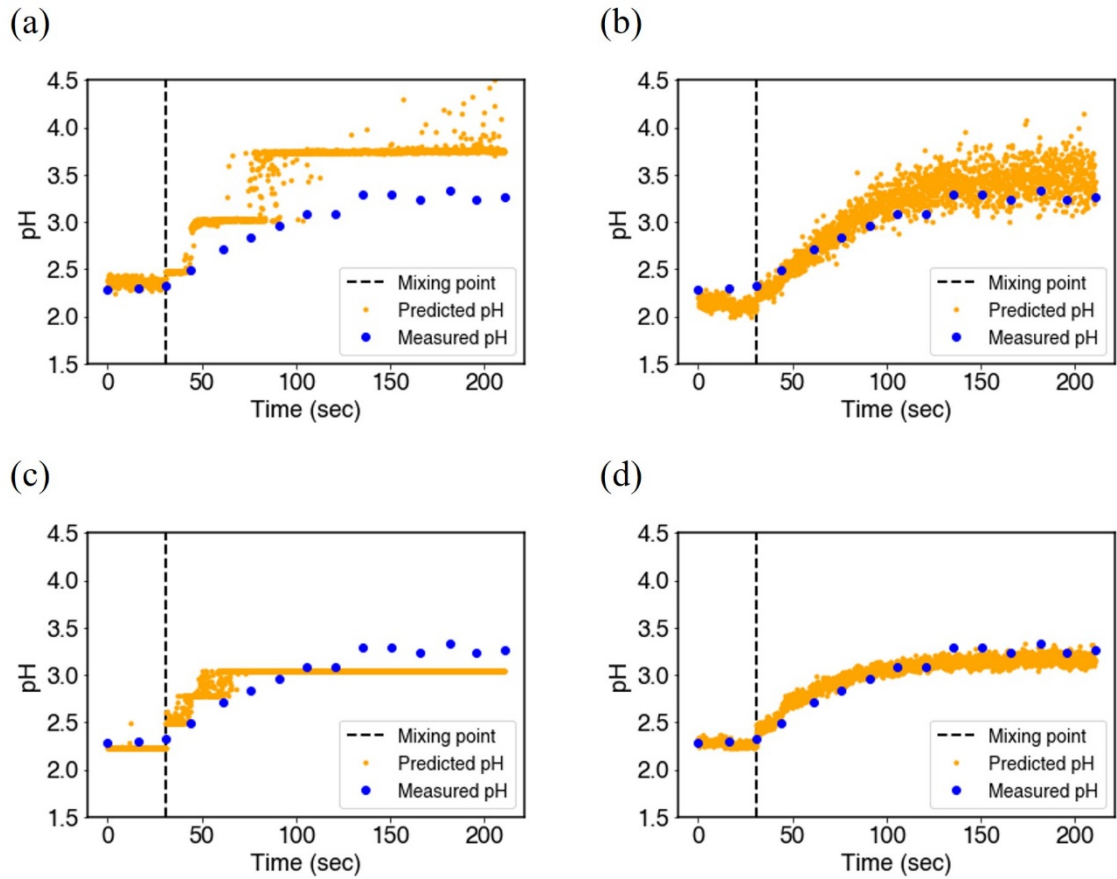


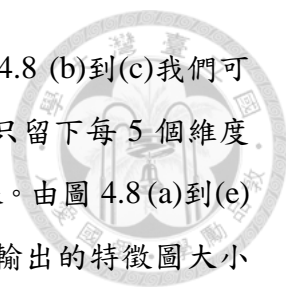
圖 4.7 ANN 或 CNN 分別使用 6 種 pH 值光譜或 4 種 pH 值光譜進行訓練，以預測資料庫 C 溶液混合過程中 pH 值的變化。(a) M4: ANN 使用 6 種 pH 值光譜進行訓練；(b) M6: CNN 使用 6 種 pH 值光譜進行訓練；(c) M5: ANN 使用 4 種 pH 值光譜進行訓練；(d) M7: CNN 使用 4 種 pH 值光譜進行訓練。



4.3.2 卷積層與池化層輸出的特徵圖

卷積神經網路相較人工神經網路為更透明的演算法，我們可以藉由視覺化全連接層前方的卷積層與池化層輸出的特徵圖來理解卷積核與最大池化層的運作方式。為了解釋 CNN 模型如何透過特徵萃取與資料降維來達到較 ANN 更好的 pH 值即時監測的表現，我們接續使用 M7 架構來觀察電漿光譜輸入模型後在特徵圖在各層變化的情形。我們挑選 pH 值為 2.23 的硝酸溶液的光譜進行分析，由於將 12k 張光譜取平均會使局部特徵平滑化而消失，我們使用 12k 張光譜中 M7 預測最準的 1 張光譜做為輸入資料，其預測值為 2.2299995。輸入的光譜依序會通過第一層卷積層(Conv1)、第一層池化層(Pooling1)、第二層卷積層(Conv2)、第二層池化層(Pooling2)，由於 Conv1、Conv2 分別有 32 個通道，我們使用第 2、14 個通道的輸出來呈現長度為 33 的卷積核與特徵圖進行內積時，會考慮緊鄰維度之間的強度關係，因此能夠觀察到特徵峰形狀的變化。此外，池化層使用的是長度為 5 的最大池化層，因此特徵圖會以 5 倍為單位縮小維度。

圖 4.8(a)-(e)為硝酸光譜在卷積層或池化層輸出的特徵圖的變化情形，由圖 4.8 (a)到(b)我們可以觀察到 H_{β} 與 H_{α} 於第 508 和 929 維度的兩個特徵峰經過第一個卷積層中第 2 個卷積核萃取後，分別在第 475、509 和第 894、928 維度產生四個特徵峰。由於我們使用的卷積核長度為 33，因此第 475 維度的峰值來自於卷積核 Conv1(2nd)的參數與硝酸光譜中第 475~507 維度的放光強度的內積值，其範圍包含 H_{β} 的左半峰與部分譜帶；第 509 的特徵峰值來自於卷積核 Conv1(2nd)的參數與硝酸光譜中第 509~541 維度的放光強度的內積值，其範圍包含 H_{β} 的右半峰與部分譜帶，由上述結果我們可以推測卷積核在進行 pH 值迴歸時會將特徵峰拆成左半峰與右半峰進行計算，若是以 H_{α} 進行分析亦可得到相同的結論。值得注意的是內積時的半峰位置有偏移的情形，舉 H_{α} 為例，我們在第 894 得到的最大峰值來自於與硝酸光譜中第 894~926 維度的放光強度的內積值，然而硝酸光譜上 H_{α} 最大峰值的位置是第 929 維度，因此偏離了 3 個維度。我們探討其原因是 H_{α} 最大峰值的維度並不固定，受到光譜儀解析度的影響， H_{α} 波峰可能的位置在第 926~929 維度，而卷積核中的 33 個參數是由訓練時的 57.6k 張光譜共同決定，因此不可能符合每一張



光譜的特殊情況。我們接續觀察池化層對特徵圖的影響，由圖 4.8 (b)到(c)我們可以觀察到特徵峰的維度由 968 維降至 193 維，由於最大池化層只留下每 5 個維度中的最大值，因此池化層除了降維外也附帶了平滑化曲線的效果。由圖 4.8(a)到(e)我們可以觀察到光譜隨著卷積層的萃取與池化層的降維處理，輸出的特徵圖大小越來越小，且內容變得越來越抽象，呈現出較少關於光譜特徵峰的資訊，而是光譜 pH 值大小的資訊。由圖 4.9 (a)到(b)我們可以觀察到 H_{β} 與 H_{α} 於第 508 和 929 維度的兩個特徵峰經過第一個卷積層中第 14 個卷積核萃取後，分別在第 506 和第 927 維度產生二個特徵峰。圖 4.9 中也有發現半峰位置偏移的情形， H_{β} 與 H_{α} 均偏移了 2 個維度，然而與圖 4.8 最大的差別在於第 14 個卷積核只關注 H_{β} 與 H_{α} 的右半峰，而沒有出現內積左半峰而產生的特徵峰。我們透過比較圖 4.8 與圖 4.9 來說明卷積層中的 32 個卷積核都分別代表某種特徵的擷取器，所關心的特徵也不盡相同，CNN 則是集合所有卷積核與最大池化層輸出的特徵圖的結果，並透過全連接層提供迴歸或分類的結果。目前我們已經使用各層輸出的特徵圖來說明 CNN 中卷積層與池化層的功能，並發現進行迴歸任務時 CNN 會萃取光譜中的特徵峰，接下來以類別激活熱圖來顯示特徵圖對最後預測結果的貢獻程度。

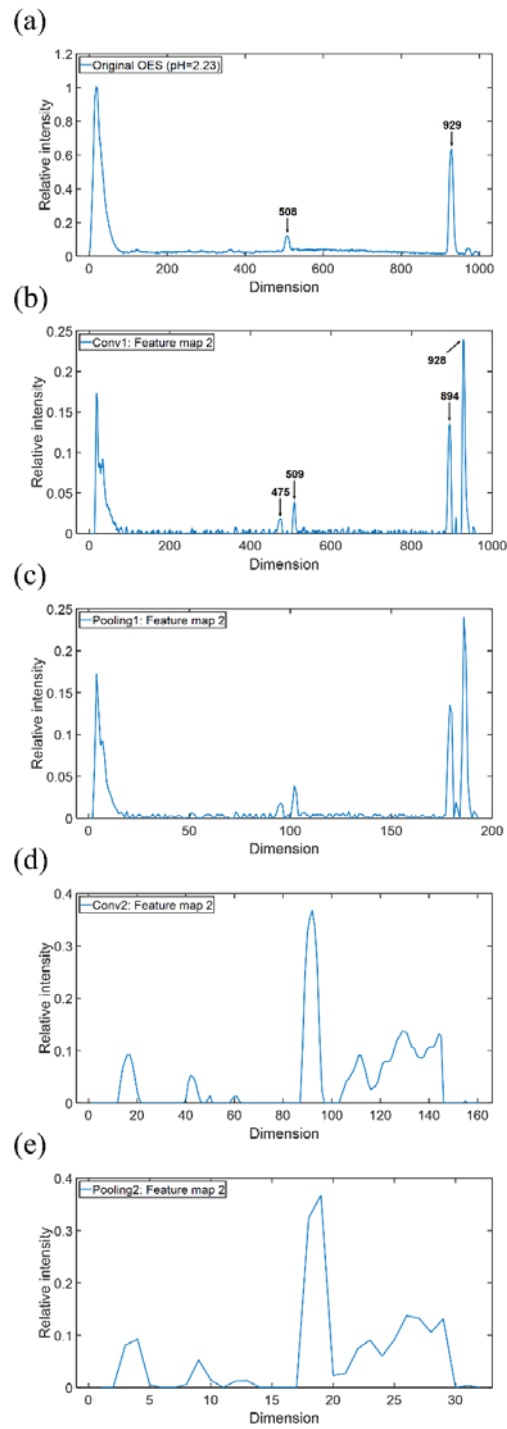


圖 4.8 最準的硝酸溶液光譜在卷積層或池化層輸出的特徵圖。(a) 硝酸光譜；(b) Conv1(2nd)輸出的特徵圖；(c) Pooling1 輸出的特徵圖；(d) Conv2(2nd)輸出的特徵圖；(e) Pooling2 輸出的特徵圖。

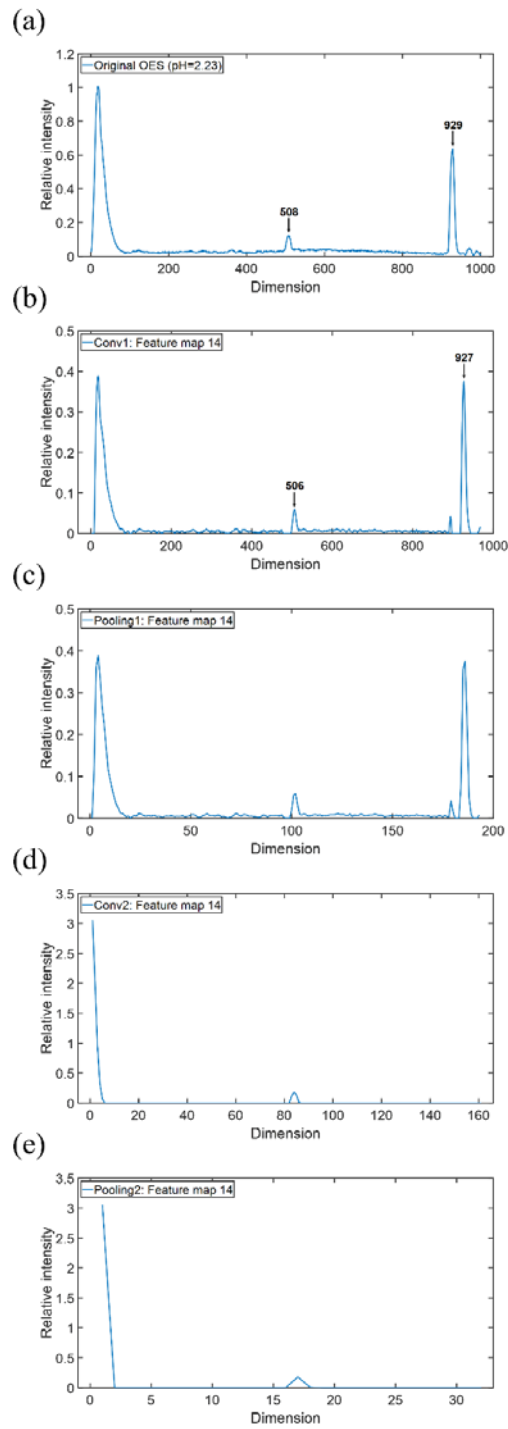


圖 4.9 最準的硝酸溶液光譜在卷積層或池化層輸出的特徵圖。(a) 硝酸光譜；(b) Conv1(14th)輸出的特徵圖；(c) Pooling1 輸出的特徵圖；(d) Conv2(14th)輸出的特徵圖；(e) Pooling2 輸出的特徵圖。



4.3.3 類別激活熱圖

類別激活熱圖為卷積神經網路圖譜視覺化的方法，我們可以將最後一張特徵圖與對應之權重進行加權，來呈現圖譜中各個區域對於分類結果的貢獻。常見的類別激活熱圖包括 CAM 與 Grad-CAM，由於 Grad-CAM 對於模型架構的限制條件較少，不需要將最後一層池化層改為 GAP 並捨棄全連接層後重新訓練參數，因此我們採用 Grad-CAM 做為視覺化電漿光譜中重要特徵的方法。由於 Grad-CAM 需要以最高分類機率值對最後一層特徵圖進行微分，以計算特徵圖的權重，我們將資料庫 A 的 72k 光譜以 60:20:20 的比例劃分為訓練集、驗證集、測試集，並以 One-hot 做為資料的標籤，訓練了分類卷積神經網路 M8。值得注意的是光譜的標籤由迴歸模型使用的 pH 值換成以 0 或 1 來表示，因此可以將 6 種 pH 值的溶液視為 6 個分類類別。M8 架構的輸出層由 6 個神經元組成，分別提供不同 pH 值的預測機率，並使用 Softmax 做為激活函數，負責提供總和為 1 的機率預測值，我們將預測機率的最高值對應的 pH 值做為光譜的分類結果。我們以資料庫 A 的 14.4k 張光譜做為測試資料，並以混淆矩陣來呈現 M8 的訓練情形，如圖 4.10 所示，橫軸為 pH 值的實際分類，縱軸為 pH 值的預測分類，縱向的每一個數值均除上 2400 進行正規化，因此數值皆在 [0,1] 之間，且數值總和為 1。結果顯示，M8 分辨光光譜別的平均準確率為 97.5%，我們接續使用 M8 繪製各個 pH 值光譜的類別激活熱圖。

在使用 M8 進行光譜分析前，我們以 VGG16¹⁴⁹ 和 VGG19¹⁴⁹ 測試將 Grad-CAM 應用在圖片分類的效果，VGG16 和 VGG19 為 2014 年 ImageNet 大規模視覺辨識挑戰賽 (ILSVRC) 中脫穎而出的分類卷積神經網路，VGG16 和 VGG19 的架構中包含 13、16 層卷積層與 3 層全連接層，輸入的圖片需前處理為 224×224 ，輸出層的維度為 1000 維，使用的激活函數為非線性的 Softmax。我們從 1000 種分類類別中隨機挑選 2 種並從網路上下載相關的圖片，分別為圖 4.11(a) 與 (b) 的斑馬與無尾熊。圖 4.11(c)-(f) 上方的英文字為模型預測的分類結果，下方為我們利用反向傳播法計算該類別對 512 張特徵圖的梯度平均值 (α_k^c)，每張特徵圖與對應的 α_k^c 進行加權後，通過 ReLU 過濾負值即可得到類別激活熱圖，熱圖中顏色越紅的區域表示對於分類結果有越大的貢獻。結果顯示，VGG16 和 VGG19 均可從 1000 個類別中給出正

確的分類，且模型關注的區域均為動物的重要特徵(e.g., 斑馬的條紋或無尾熊的眼睛，而不是背景的草原或樹葉)，因此我們不僅可以透過 Grad-CAM 來尋找輸入資料中的重要特徵，也可以將 Grad-CAM 視為檢視模型訓練情形的方法。舉例來說，若是模型的準確率很高，然而在類別激活熱圖中顯示的都是與該類別無關的區域，則暗示模型可能出現偏差的問題。此外，藉由比較圖 4.11(c)與(e)，我們發現對於相同的輸入資料而言，雖然使用不同模型得到的類別激活熱圖不盡相同，但還是能夠明確指出輸入資料中重要的特徵，因此我們嘗試將 Grad-CAM 應用於水溶液電漿光譜分析，以尋找各個 pH 值下的重要特徵，並檢視 M8 是否有訓練偏差的問題。

我們使用 M8 來預測資料庫 A 的 14.4k 張測試光譜，並找出各個 pH 值下預測前 5 準確的光譜，這 30 張光譜的準確率均高於 99.99%。我們接著利用反向傳播法計算每張光譜 6 個預測機率的最高值對 32 張特徵圖的梯度平均值(α_k^c)，每張特徵圖與對應的 α_k^c 進行加權後，通過 ReLU 過濾負值即可得到類別激活熱圖。由於我們關注的是重要特徵與其他不重要區域的相對強度，類別激活熱圖的強度均正規化到[0,1]之間。圖 4.12(a)-(f)的上方為各個 pH 值下，預測準確率第 1~5 張光譜的類別激活熱圖，類別激活熱圖的下方則為最準確第 1 張光譜，用來與顯色區域對照維度。結果顯示，圖 4.12(a)中對於分類 pH 為 5.67 溶液最重要的特徵峰為 H_α 或 $O_{777\text{ nm}}$ ，且 $O_{777\text{ nm}}$ 佔了其中的四張；圖 4.12(b)中對於分類 pH 為 3.76 溶液最重要的特徵峰為 H_α 或 $O_{777\text{ nm}}$ 或 $O_{814\text{ nm}}$ ，我們發現在第 3、4 張類別激活熱圖中，最重要的特徵峰為光譜中相對強度較弱的 $O_{814\text{ nm}}$ ，由此推測模型不只以絕對強度做為分類的依據；圖 4.12(c)中我們可以觀察到，分類 pH 值為 3.04 溶液時會同時考慮 H_α 和 $O_{777\text{ nm}}$ 之間的交互作用，由此推測模型無法都以單一特徵峰進行分類預測；圖 4.12(d)中我們可以觀察到，在 pH 值為 2.78 的溶液中，隨著溶液的酸度的上升，關注的特徵峰位置開始出現在 $O_{777\text{ nm}}$ 或 OH 之間，因此推測為 pH 值的過渡帶；在圖 4.12(e)-(f)中，對於分類 pH 為 2.49、2.23 等酸性溶液重要的特徵皆為 OH，而不是 H、O 等特徵峰。總結來說，由於 Grad-CAM 呈現的熱圖皆與光譜中的特徵峰重疊，因此我們能預期 M8 並非偏差的模型。此外，Grad-CAM 關注的區域會隨溶液酸度的提升而變化，由一開始的 H_α 、 $O_{777\text{ nm}}$ 、 $O_{814\text{ nm}}$ 逐漸轉為 OH，我們或許可以將此發現做為未來研究電漿在酸性溶液下放光行為的參考。

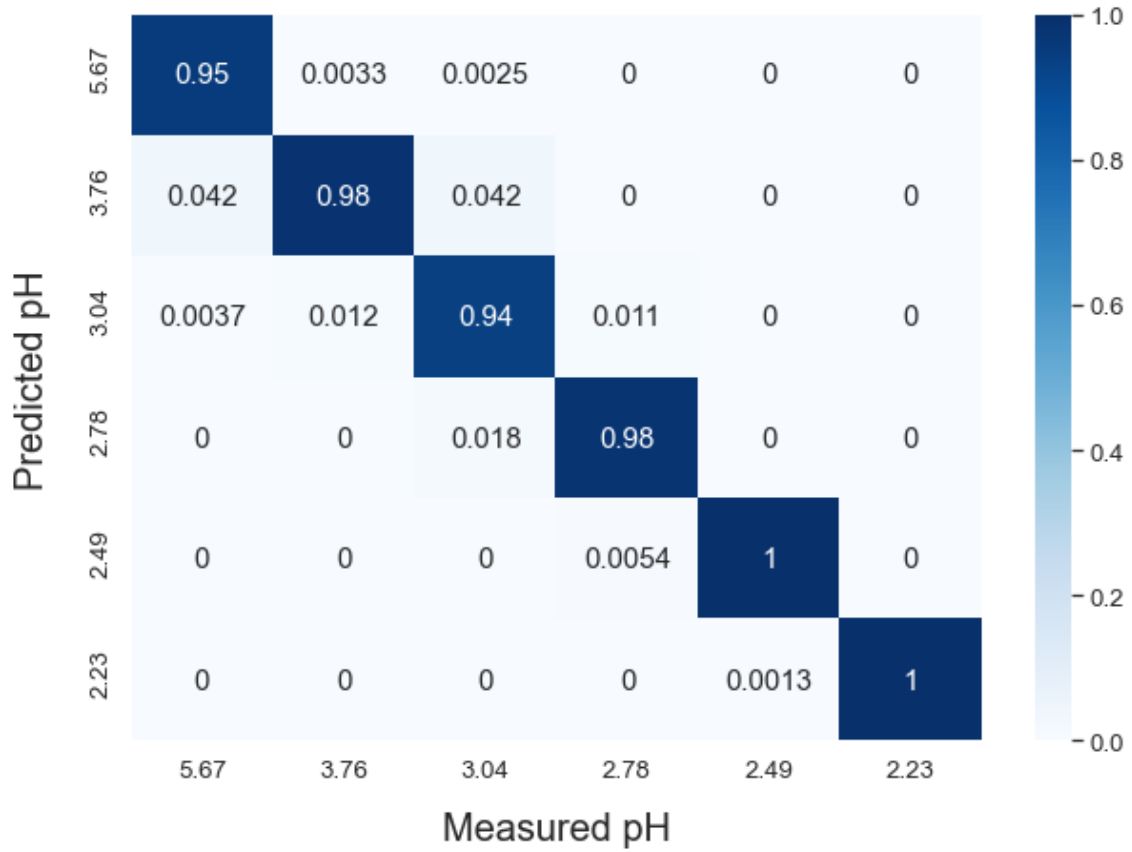


圖 4.10 分類卷積神經網路之混淆矩陣。

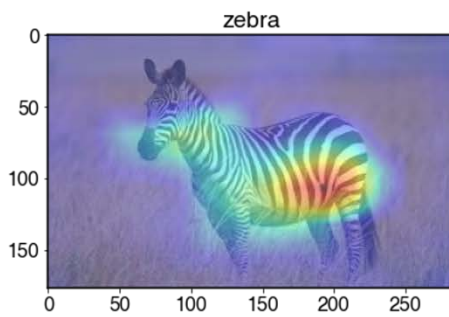
(a)



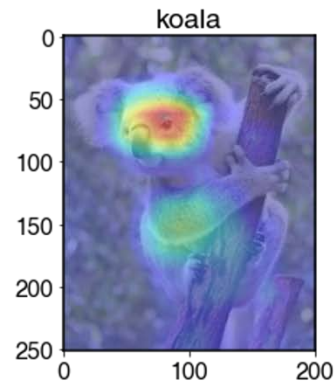
(b)



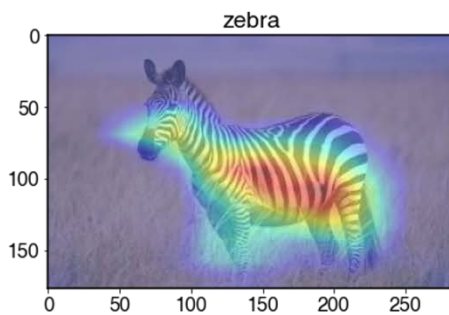
(c)



(d)



(e)



(f)

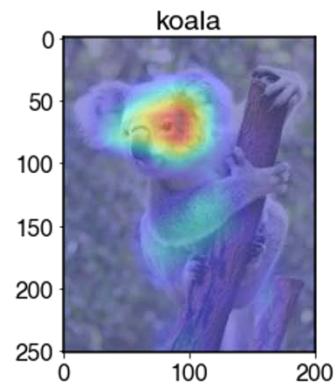


圖 4.11 Grad-CAM 視覺化 VGG16¹⁴⁹ 和 VGG19¹⁴⁹ 的分類結果。(a) 斑馬原圖；
(b) 無尾熊原圖；(c) VGG16 的斑馬類別激活熱圖；(d) VGG16 的無尾熊類別激活
熱圖；(e) VGG19 的斑馬類別激活熱圖；(f) VGG19 的無尾熊類別激活熱圖。

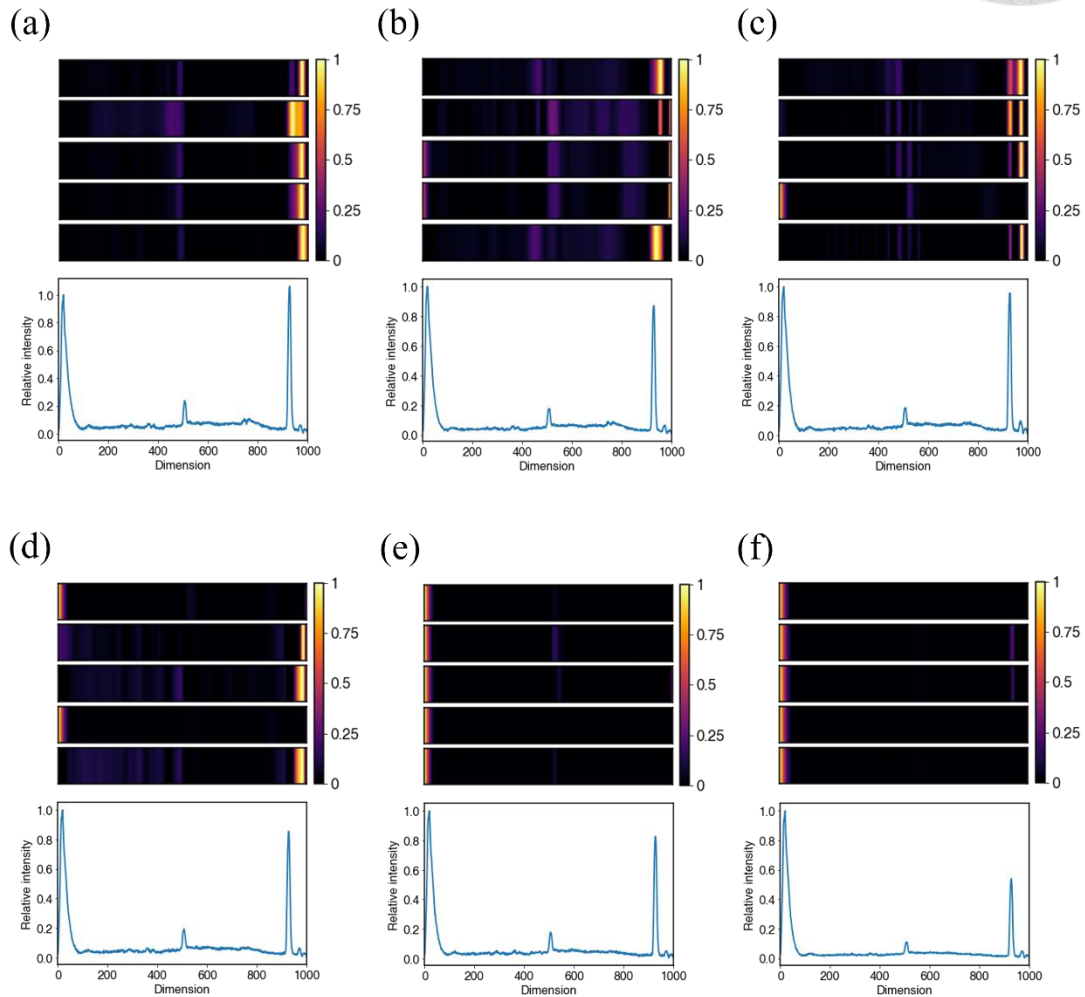


圖 4.12 Grad-CAM 視覺化不同 pH 值溶液預測前 5 準確的測試光譜，由上而下分別為第 1~5 準確的測試光譜的類別激活熱圖，最下方為預測準確率最高的光譜。(a) pH=5.67；(b) pH=3.76；(c) pH=3.04；(d) pH=2.78；(e) pH=2.49；(f) pH=2.23。




4.3.4 遷移學習

我們在進行水溶液電漿光譜的深度學習時，經常會遇到模型的參數量大於訓練資料量的情形，為了避免模型產生過擬合，除了降低模型的容量或加入常規化的方法外，最有效的解決辦法就是收集更多的資料，即便如此在調整超參數及收集光譜的過程中我們還是得付出大量的時間與人力成本。我們嘗試引入遷移學習的技術，觀察是否能夠在有限的時間與資料量下，達到較使用大量資料訓練隨機初始參數更快的收斂速度與更高的準確率。由於目前公開且已經過大量資料訓練的模型多用於處理 2D 的影像資料而無法適用於 1D 的電漿光譜，且電漿對實驗環境的敏感度高，領域內較少公開且具代表性的資料集，因此我們接續使用 M8 及資料庫 A 的光譜進行不同維度光譜間的遷移學習。

我們以 M8 為源域，M9、M10 為目標域，測試將遷移學習應用於不同維度的光譜是否能提升模型訓練時的表現，其中，M8 使用的輸入資料為 1000 維的光譜；M9、M10 則是保留除了 Na 以外的所有波長範圍，使用的輸入資料為 1940 維的光譜，如圖 4.13(a)、(b)所示。藉由對照表 3.11 和 3.12 可以發現 M9 和 M10 使用的卷積神經網路架構的超參數均與 M8 相同，M9 和 M10 的差別在於使用的訓練資料量，分別使用 43200 與 1350 張光譜來進行訓練。我們想要比較 M10 在訓練資料缺乏、使用遷移學習的情況下，與訓練資料充足、使用隨機的參數初始值的 M9 之間的差別。此外，由於 M9、M10 輸入資料的維度較 M8 高，使最後一層最大池化層輸出特徵圖攤平後有較高的維度，導致 M8 與 M9、M10 的 Dense_1 因為參數量不同而無法轉移，因此 M8 中可轉移的包括 Conv1D_1、Conv1D_2、Dense_2 的參數。最後我們選擇轉移 Conv1D_2、Dense_2 的參數並使用訓練資料進行微調，M9、M10 的 Conv1D_1、Dense_1 的參數則是設定為隨機的初始值，總共轉移的參數量為 25,674 個，佔 M9、M10 模型參數量的 64%。

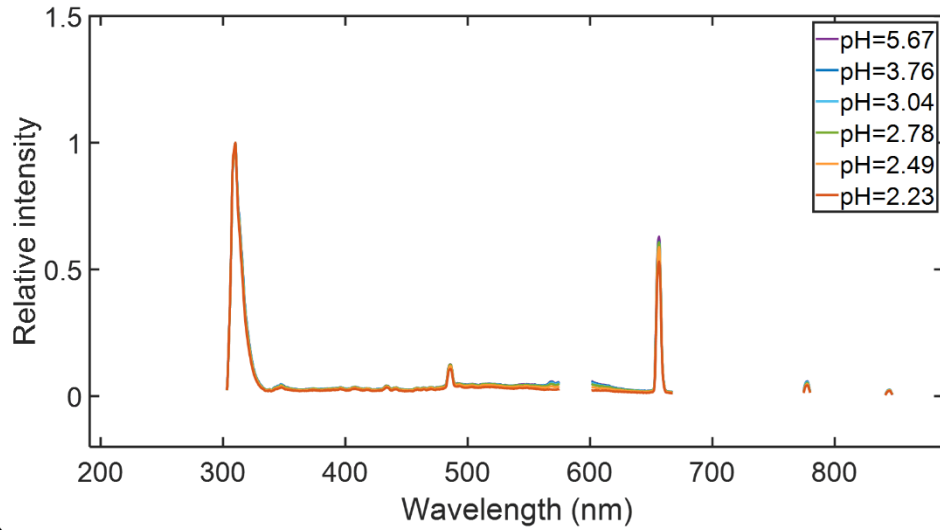
圖 4.14 為 M9、M10 在不同資料量下使用遷移學習或隨機初始值進行參數訓練之準確率隨訓練週期變化之曲線，其中，橫軸為訓練經過的週期，縱軸為訓練的準確率，藍色實線為 43200 張訓練光譜使用隨機初始值；紅色實線為 1350 張訓練光譜使用隨機初始值；藍色虛線為 43200 張訓練光譜使用遷移學習；紅色虛線為



1350 張訓練光譜使用隨機初始值。結果顯示，在每一個訓練週期藍色的虛線與實線的準確率分別高於紅色的虛線與實線的準確率，也就是當我們使用的訓練資料量越多，訓練的準確率也會越高。由於我們分別將 M9、M10 的批次量設為 576、18，M9、M10 在一個訓練週期內的參數更新次數皆為 75 次，也就是由 576 筆訓練資料共同決定參數更新的方向較 18 筆訓練資料來得好。此外，我們可以觀察到藍色與紅色虛線的準確率分別高於藍色與紅色實線的準確率，因此在相同的訓練資料下，遷移學習的訓練效果明顯優於使用隨機的參數初始值，且由觀察藍色的虛線與實線可以發現，在使用隨機的參數初始值的情形下，經過 100 個訓練週期後的準確率約為 95%，而使用遷移學習僅需 25 個訓練週期就可以達到相同的準確率，所需的時間為原來的四分之一，也就是使用遷移學習可以加快模型的收斂速度。最後我們比較藍色實線與紅色虛線，1350 筆訓練資料在使用遷移學習的情形下，可以達到 43200 筆訓練資料使用隨機參數初始值的準確率，因此若是找到合適的源域，我們可以用遷移學習來解決訓練資料不足的問題。總結來說，遷移學習能夠讓我們以有限的訓練資料，達到更快的收斂速度與更高的準確率，且透過實驗我們發現不同維度的光譜間是可以進行遷移學習的，因此可以用來解決不同光譜儀間像素的差異。



(a)



(b)

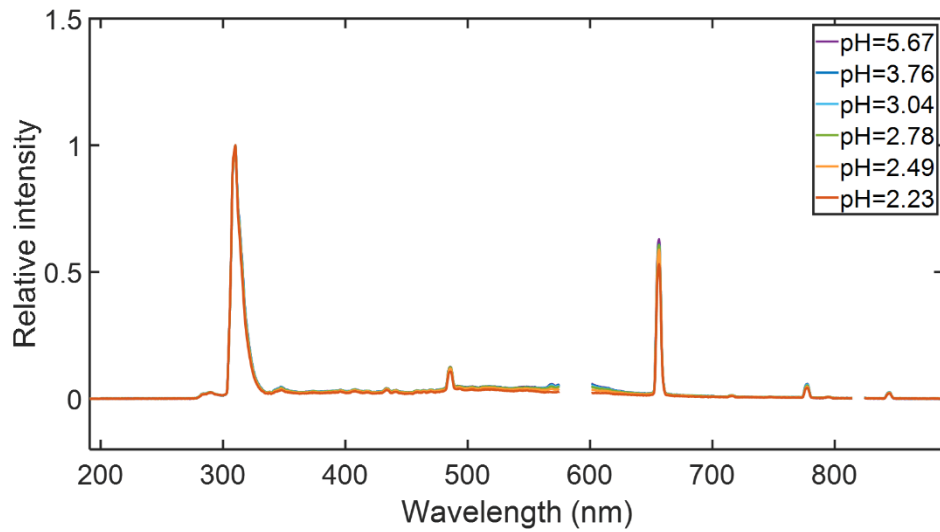


圖 4.13 M8 與 M9、M10 使用的不同 pH 值的光譜。(a) M8 在源域使用的 1000

維光譜；(b) M9、M10 在目標域使用的 1940 維光譜。

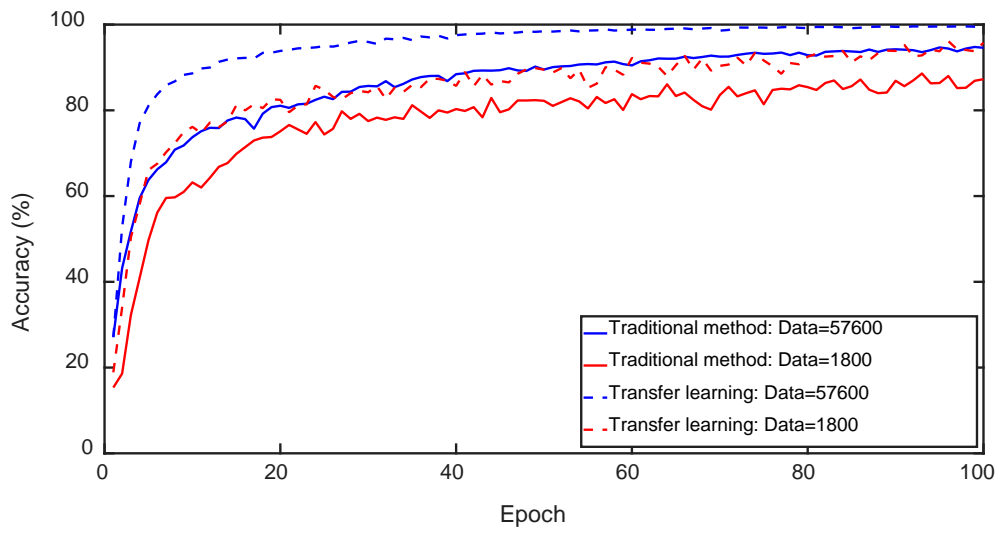


圖 4.14 M9、M10 在不同資料量下使用遷移學習或隨機初始值進行參數訓練之準確率隨訓練週期變化之曲線。




4.4 卷積自編碼器 (Convolutional AutoEncoder, CAE)

4.4.1 異常偵測

我們在使用電漿平台連續收集大量的水溶液電漿光譜的過程中，電漿的放光會受到氣泡動態或電極磨損等因素的影響，而在短暫的時間內出現異常的放光。若是訓練模型使用的資料包含離群的光譜，可能會導致我們訓練出偏差的模型，因此我們嘗試以卷積自編碼器 M11 進行光譜之異常偵測。卷積自編碼器偵測異常光譜的方法是計算輸入光譜與還原光譜的平均絕對誤差，藉由編碼器中的卷積層與最大池化層分別對輸入的光譜進行特徵萃取與降維，將 1000 維的原始光譜壓縮到 3 維的潛在空間，再透過解碼器中的卷積層與上取樣層分別對潛在向量進行特徵萃取與維度重建，將 3 維的潛在向量還原至 1000 維的光譜，接著取每個維度輸入與還原光譜強度的絕對誤差的平均值，做為衡量光譜為正常或異常的指標。卷積自編碼機相較於使用單一特徵峰的強度變化進行偵錯的優勢在於多維的分析，也就是模型會考慮光譜中不同特徵峰間互相消長的情形，此外，由於我們在自編碼機中加入卷積層來萃取特徵，因此模型不僅會偵測各個波長的強度變化，特徵峰的形狀變化(e.g., 半高寬)也會是評估的對象。值得注意的是，為了使解碼器能夠將 M11 模型的潛在向量還原成恰好為 1000 維的光譜，並且讓編碼器與解碼器的參數量大致相等，我們在卷積層中使用填補法，並透過卷積核的數量來控制特徵圖的深度。我們將資料庫 A 的 72k 張光譜以 80:20 的比例隨機分為訓練集、測試集，並利用測試集 14.4k 張光譜的 MAE 值決定正常與異常光譜的閾值，最後使用資料庫 A 一次實驗收集的 2k 張光譜進行異常偵測的測試。

圖 4.15(a)-(f)為資料庫 A 各個 pH 值的 2.4k 張測試光譜的平均光譜與 2.4k 張還原光譜的平均光譜，我們可以觀察到原始的測試光譜大致上都與使用 M11 還原的光譜的平均光譜重疊，也就是 M11 已經完成訓練，可以用來還原佔資料庫 A 中多數的正常光譜。圖 4.16(a)-(f)為資料庫 A 各個 pH 值 2.4k 張測試光譜與還原光譜之平均絕對誤差的直方圖，經計算 14.4k 張測試光譜的 MAE 平均值為 0.0032、



MAE 的標準差為 0.0011，雖然 MAE 的直方圖並非完美的常態分佈，我們將評估正常與異常光譜的閾值暫定為 0.0043，若是光譜由 M11 還原後的 MAE 值大於閾值則為異常的光譜，MAE 值小於閾值則為正常的光譜。圖 4.17 為 pH 為 3.76 的第四次實驗收集的 2k 張光譜於 200 秒內的平均絕對誤差，我們分別計算 2k 張光譜的 MAE 值，並以綠色的點標記正常的光譜，紅色的點標記異常的光譜，佔比分別為 96.6% 和 3.4%。我們可以觀察到在 75~80 秒附近綠點的分佈出現明顯的斷層，也就是 M11 有偵測到異常光譜的出現。為了進一步確認此結果，我們將分別繪製正常與異常的光譜，圖 4.18(a)-(d) 分別為正常光譜的平均光譜、異常光譜的平均光譜、最低 MAE 值的正常光譜、最高 MAE 值的異常光譜。由圖 4.18(a) 與 (b) 可以發現，異常光譜在第 200~800 維的譜帶上有些許雜訊的出現，且 H_{α} 的強度明顯較正常光譜強，由於平均多張光譜可能會使存在的雜訊互相抵銷，我們進一步比較最佳與最差的還原結果，如圖 4.18(c) 與 (d)。結果顯示，圖 4.18(d) 的譜帶起伏相當的大，且 H_{α} 的強度約為 OH 強度的 1.8 倍，我們更深入觀察這張光譜在正規化前的原始強度，發現全譜的強度都明顯變弱，其中，OH 的絕對強度由 2k 張平均的 32500 掉到 2650 左右、 H_{α} 的絕對強度 2k 張平均的 17100 掉到 4800 左右，因此使 H_{α} 的相對強度提升至 1.8 左右。此外，我們以第 700 維度做為代表觀察譜帶的強度變化，其絕對強度由 2k 張平均的 1800 掉到 700 左右，因此使雜訊的相對強度提升至 0.26 左右。

總結來說，我們透過卷積自編碼機輸出的還原光譜來計算 MAE 值，並將閾值設為 0.0043 來偵測實驗過程中的異常情形。結果顯示，卷積自編碼機找出的異常光譜與正常光譜有明顯的區別，且我們還發現光譜出現異常時，各個特徵峰與譜帶會以不同的比例消長，因此使用多維、非線性的分析方法為合理的選擇。未來我們可以將異常偵測的方法應用於訓練資料的篩選，在不需要花費人力與時間給予模型標籤的情形下，自動且大量地過濾資料庫中的異常資料，有助於減少離群的資料並提升模型的預測能力與實用性。

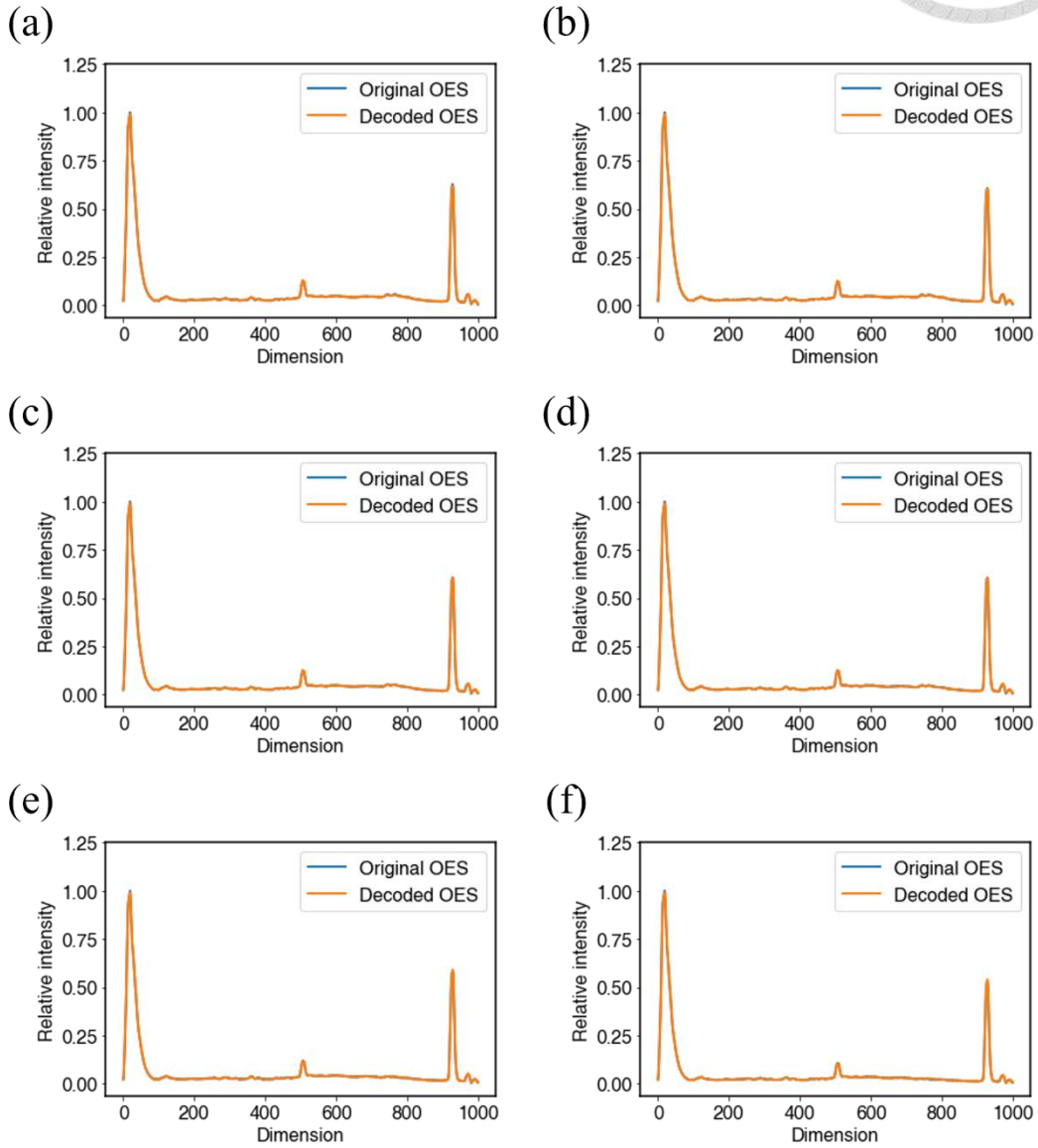


圖 4.15 資料庫 A 各個 pH 值的 2.4k 張測試光譜的平均光譜與 2.4k 張還原光譜的平均光譜。(a) pH=5.67；(b) pH=3.76；(c) pH=3.04；(d) pH=2.78；(e) pH=2.49；(f) pH=2.23。

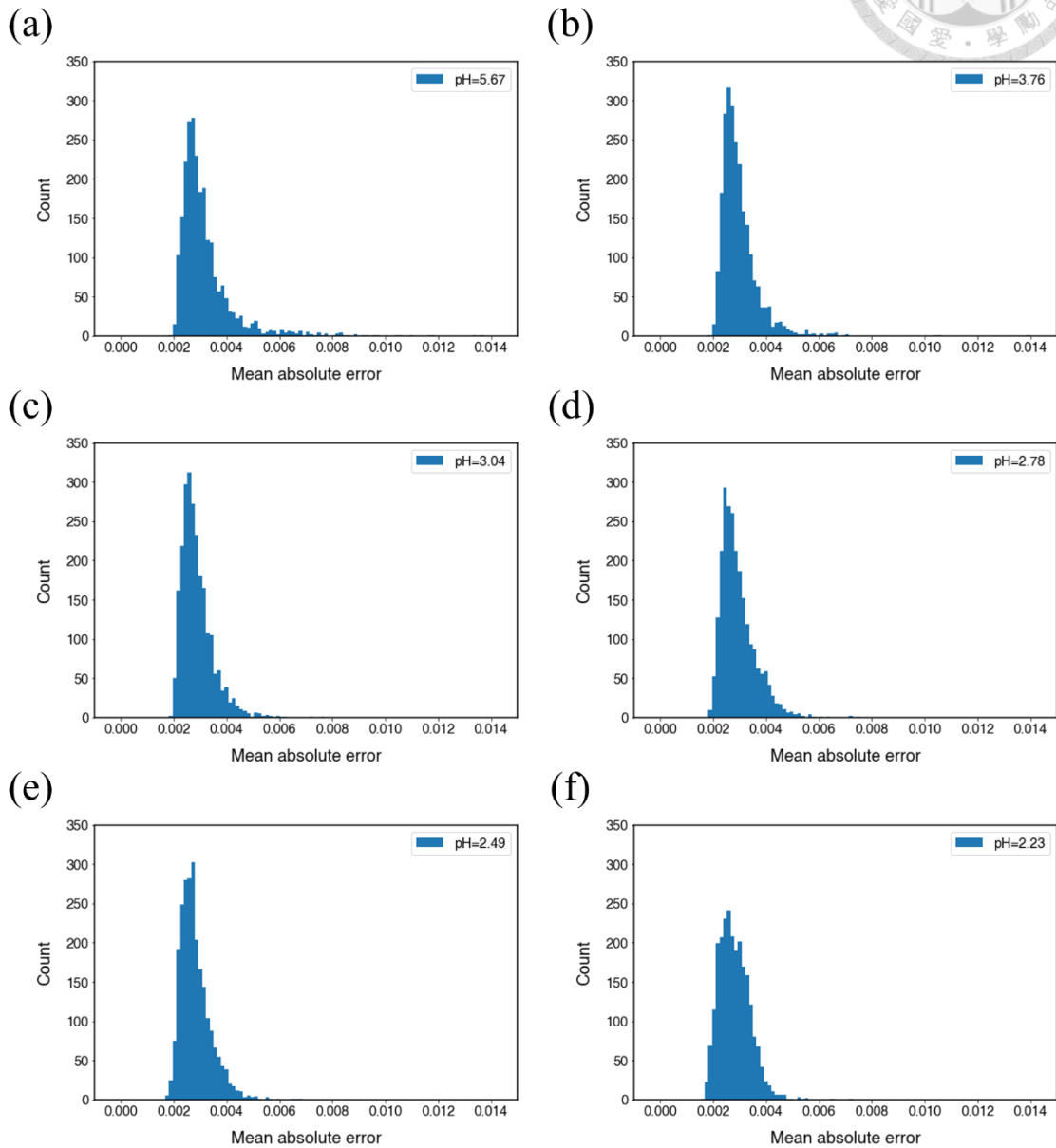


圖 4.16 資料庫 A 各個 pH 值 2.4k 張測試光譜與還原光譜之平均絕對誤差的直方圖。 (a) pH=5.67；(b) pH=3.76；(c) pH=3.04；(d) pH=2.78；(e) pH=2.49；(f) pH=2.23。

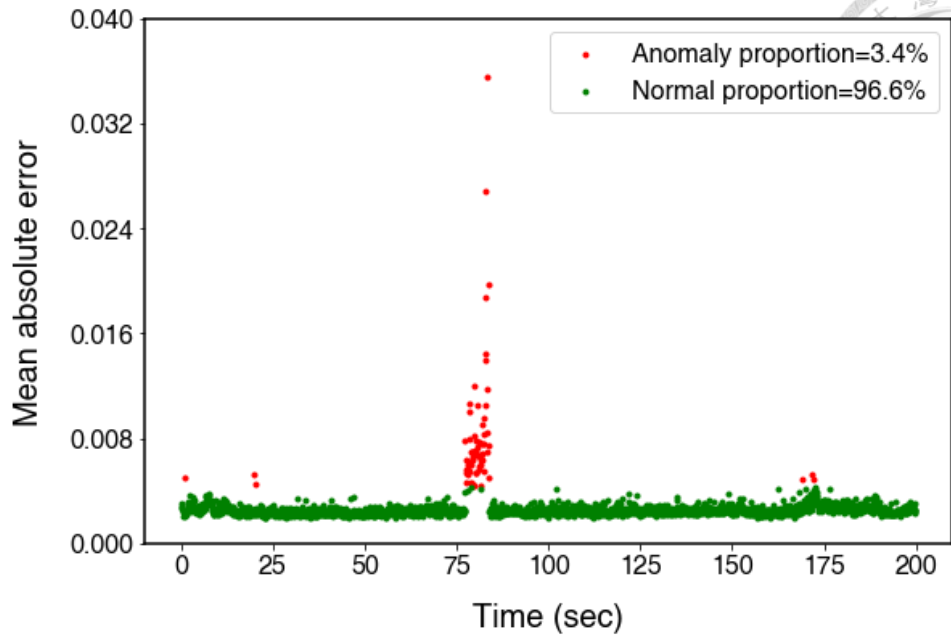


圖 4.17 pH 為 3.76 的第四次實驗收集的 2k 張光譜於 200 秒內的平均絕對誤差。

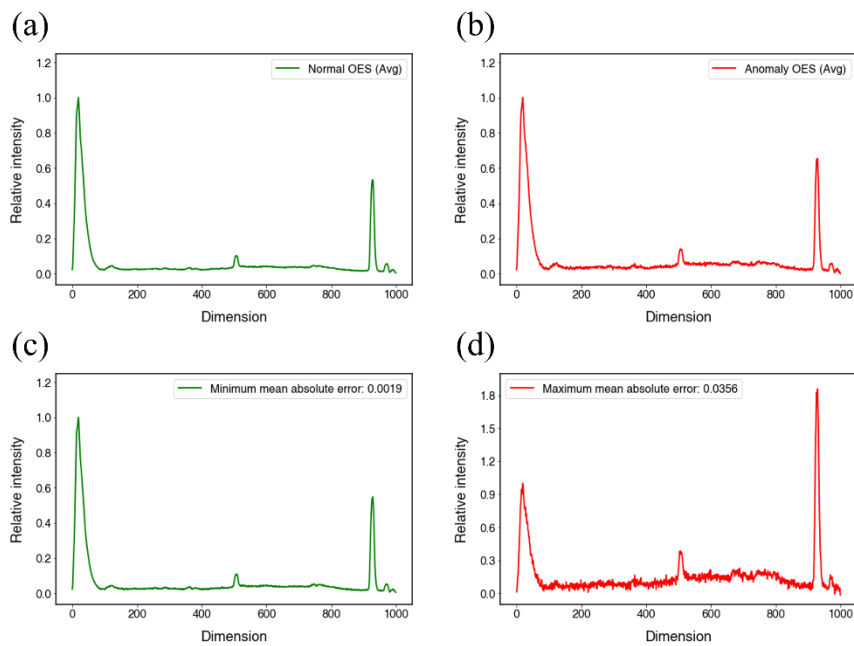


圖 4.18 pH 為 3.76 的第四次實驗收集的 2k 張光譜中的正常光譜與異常光譜的比較。(a) 1932 張正常光譜的平均光譜；(b) 68 張異常光譜的平均光譜；(c) 最低 MAE 的正常光譜；(d) 最高 MAE 值的異常光譜。


第 5 章 結論



本研究利用水溶液電漿光譜平台來驅動 pH 值範圍為 2.23~5.67 的六種酸性溶液，並透過 Exp1~Exp8 收集大量的電漿光譜，其中 72k 張光譜的資料庫 A 用於深度學習模型的訓練、驗證及測試，6k 張光譜的資料庫 B 用於測試資料洩漏造成的過擬合問題，2.1k 張光譜的資料庫 C 用於測試模擬溶液混合的過程中 pH 值變化的情形。實驗可分為三個部份，分別建立人工神經網路(ANN)、卷積神經網路(CNN)、卷積自編碼機(CAE)對電漿光譜進行分析。

在第一部分中，我們將資料庫 A 的 72k 光譜以 60:20:20 的比例劃分為訓練集、驗證集、測試集，並建立人工神經網路 M1~M3。我們首先以 $[H^+]$ 或 pH 值分別做為 M1、M2 資料的標籤，比較不同的標記方式是否會對模型的訓練產生影響，結果顯示，M1 和 M2 預測六種酸度溶液的平均 MAPE 分別為 788%和 0.17%，因此當我們進行酸度的迴歸分析並使用 MSE 來評估模型的訓練情況時，選用相同數量級的 pH 值標籤可以得到較公平且準確的預測結果。由於評價模型預測能力的測試集與訓練模型使用的訓練集、驗證集均是由資料庫 A 劃分出來的，因此在訓練模型時出現了資料洩漏的情形，M2 在預測資料庫 A 的訓練集、驗證集、測試集的 MAPE 均小於 1%，然而在預測資料庫 B 的 3k 張 pH 值為 2.23、3.76 光譜的 MAPE 卻上升至 2.58%、11.3%。為了處理資料洩漏所造成的過擬合問題，我們在 M3 的第一個隱含層中加入常規化技術 Dropout，結果預測資料庫 B 光譜的 MAPE 下降為 0.84%和 3.72%，誤差值僅剩 M2 的三分之一，說明 Dropout 可以有效地提升 ANN 的普適性。此外，我們透過 M2 和 M3 第一個隱含層中被激活的神經元比例，來探討加入 Dropout 可以減緩過擬合的原因，結果顯示，由於 M3 僅使用較 M2 少的神經元進行光譜 pH 值的迴歸，因此可以抑制神經元間的協同效應(co-adaptation)。

在第二部分中，我們將資料庫 A 的 72k 光譜以 80:20 的比例劃分為訓練集、測試集，並建立人工神經網路 M4、M5、卷積神經網路 M6、M7，藉由預測資料庫 C 溶液混合的過程中收集到的 2.1k 張光譜，比較 ANN 與 CNN 的預測能力。結果顯示，ANN 模型的預測值隨時間的變化呈階梯狀的趨勢，暗示在 50%的丟棄率下，



模型仍然無法適應從未見過的連續標籤的光譜；CNN 模型的預測值隨時間的變化則是呈連續不間斷的圓滑曲線，與實際量測到的 pH 值的變化趨勢相符，因此 CNN 較適合用於監測 pH 值的即時變化。此外，我們比較 M6、M7 的預測結果發現，當我們捨去 pH 值為 5.67、3.76 的光譜進行模型的訓練時，第 180~210 秒的 300 張光譜的標準差由 0.18 降至 0.05，更加符合我們在實務上對於量測 pH 值的要求，因此我們透過結合電漿光譜與 CNN 的演算法對電漿的放光進行非侵入式的檢測，且量測間隔的時間由 pH 計所需的 15 秒降至 0.1 秒。我們接續使用 M7 輸出的特徵圖與將 Grad-CAM 應用於 M8 的預測分類結果，來展示 CNN 模型的透明性與可解釋性。我們可以藉由視覺化 M7 的卷積層與池化層輸出的特徵圖來理解卷積核與最大池化層的運作方式，結果發現卷積層在進行特徵萃取時會考慮緊鄰維度的放光強度關係，因此能夠觀察到特徵峰形狀的變化。我們接續使用 Grad-CAM 來視覺化光譜中的重要分類依據，由於熱區皆與光譜中的重要特徵峰重疊，因此可以做為 M8 並非偏差的模型的證明。此外，我們發現 Grad-CAM 關注的區域會隨溶液酸度提升而變化，由一開始的 H_{α} 、 $O_{777\text{nm}}$ 、 $O_{814\text{nm}}$ 逐漸轉為 OH。最後我們以 M9、M10 測試將遷移學習應用於不同維度光譜的訓練是否能提升模型的表現，結果顯示，使用遷移學習僅需 25 個訓練週期就可以達到與使用隨機初始值的 100 個訓練週期相同的準確率，且在訓練資料只有使用隨機初始值 $\frac{1}{32}$ 的情況下達到相同的訓練效果，因此遷移學習能夠讓我們在有限的訓練資料下，達到更快的收斂速度與更高的預測準確率。


在第三部分中，我們將資料庫 A 的 72k 光譜以 80:20 的比例劃分為訓練集、測試集，建立卷積自編碼器 M11 進行光譜之異常偵測。我們將評估正常與異常光譜的 MAE 閾值暫定為 0.0043，並計算 pH 為 3.76 的第四次實驗收集的 2k 張原始光譜與還原光譜的 MAE 值在 200 秒內的變化情形，結果顯示，在 75~80 秒附近 MAE 的分布出現明顯的斷層，也就是 M11 偵測到異常光譜的出現，經過統計異常光譜佔該次實驗的 3.4%。未來我們可以將異常偵測應用於資料的篩選，透過自動且大量地過濾資料庫中的異常資料，來增進模型的預測能力與實用性。

第 6 章 未來展望



本研究使用 ANN、CNN 及 CAE 進行水溶液電漿光譜 pH 值之迴歸、分類及異常偵錯的任務，為了進一步解析電漿光譜並提升模型的準確率及解釋力，因此綜合水溶液電漿光譜之性質、訓練模型之經驗、文獻中常見之機器學習演算法，提出以下幾個欲達成之目標：

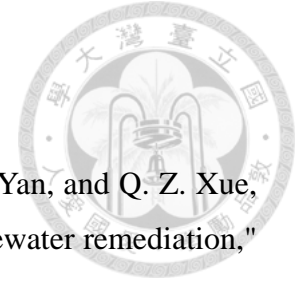
1. 本研究中使用 CNN 進行 pH 值的即時監測，由於輸入的光譜具有時間上的關聯性，因此推論循環神經網路可以提供更好的預測結果。為了保留 CNN 特徵擷取的優點並觀察擷取到的特徵隨時間的變化，可以結合卷積神經網路及對序列敏感的長短期記憶神經網路(CNN+LSTM)，藉由 CNN 將高維的光譜透過卷積層與池化層轉換成維度較低的特徵圖，接著將萃取的特徵序列輸入 LSTM 進行處理。
2. 本研究設定之超參數是建立在反覆嘗試所獲取的經驗上，由於目前對於不同的超參數組合與模型泛性間的關係尚未探究清楚，因此可以借助文獻中常見的 Bayesian、Random Search、Grid Search 等技巧，有系統地找尋最適合的超參數。此外，為了搭配學習框架 Keras 進行模型的訓練，可以使用 Hyperas 的函式庫，它整合了 Python 超參數優化的函式庫並且提供有效的超參數組合。
3. 本研究中使用特徵圖及類別激活熱圖來視覺化卷積神經網路的預測結果，除了上述的方法外，也可以利用梯度上升法尋找卷積層過濾器(Filter)的最大響應值，藉此視覺化各個過濾器關注的特徵，有助於理解卷積神經網路的預測依據。
4. 本研究建立神經網路使用的是 Sequential 模型，此模型假設只有一組輸入和輸出資料(e.g., 輸入 OES，輸出 pH 值)，如果輸入或輸出為多組資料(e.g., 輸入 OES+電流圖+照片，輸出某項數值)就得使用函數式 API 來建構模型，此方法可以更彈性地堆疊及串接神經網路，藉此設計出領域中所需的特定網路架構。
5. 在水溶液電漿光譜之分析中，目前嘗試過的降維演算法包括線性的 PCA、非線性的 t-SNE 及 AutoEncoder，上述的方法均無法在 2 維平面或 3 維空間中將



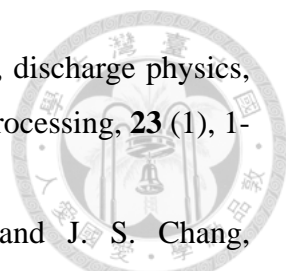
光譜資料分群，推測其原因來自於水溶液電漿的不穩定性導致組內差異大於組間的差異。由於不同 VOC 光譜的組間差距較明顯，因此推測降維的演算法在 VOC 之分類任務有較大的發揮空間，除了測試 PCA、t-SNE、AutoEncoder 的可行性外，也可以嘗試與 t-SNE 同屬 Manifold learning 的 LLE、Isomap、MDS 等演算法。

6. 本研究中使用的 ANN、CNN、CAE 均為較複雜且含有大量參數的神經網路模型，為了釐清相對淺層的隨機森林演算法是否能用於水溶液電漿光譜之迴歸或分類預測，因此進行以下訓練與測試。隨機森林在使用 10 棵決策樹進行分類任務時，測試資料的準確率為 91%，高於使用 PLS 演算法的 83%，因此推測線性的演算法不適合用於水溶液電漿光譜之分析。當決策樹由 10 棵提升至 100 棵時，測試資料的準確率由 91% 提升至 97%，相當於使用 CNN 進行分類任務的 97.5%，顯示淺層的隨機森林便具備良好的分類能。由於使用隨機森林進行光譜的迴歸任務所花費的訓練時間遠大於分類任務，因此在預測 pH 值時將決策樹由 100 棵降至 4 棵，結果顯示，隨機森林在預測 pH 值為 5.67、3.76、3.04、2.78、2.49、2.23 的光譜的 MAPE 分別為 4.58%、5.80%、6.16%、3.35%、0.85%、0.18%。雖然隨機森林看似有不錯的預測表現，然而在預測資料庫 B 的 pH 值為 3.76、2.23 的 3k 張光譜時，MAPE 分別為 13.50%、5.07%，暗示隨機森林與神經網路一樣存在過擬合的問題，因此在隨機森林能使用之常規化技術成熟前，神經網路會是較合適的迴歸或分類演算法。

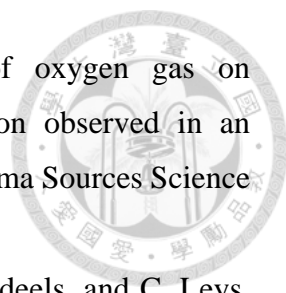
第 7 章 參考文獻



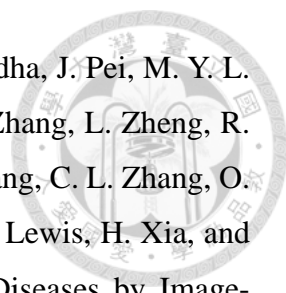
1. B. Jiang, J. T. Zheng, S. Qiu, M. B. Wu, Q. H. Zhang, Z. F. Yan, and Q. Z. Xue, "Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation," *Chem. Eng. J.*, **236**, 348-368 (2014).
2. M. A. Malik, A. Ghaffar, and S. A. Malik, "Water purification by electrical discharges," *Plasma Sources Science & Technology*, **10** (1), 82 (2001).
3. N. K. Kaushik, B. Ghimire, Y. Li, M. Adhikari, M. Veerana, N. Kaushik, N. Jha, B. Adhikari, S. J. Lee, K. Masur, T. von Woedtke, K. D. Weltmann, and E. H. Choi, "Biological and medical applications of plasma-activated media, water and solutions," *Biol. Chem.*, **400** (1), 39-62 (2019).
4. J. Ehlbeck, U. Schnabel, M. Polak, J. Winter, T. von Woedtke, R. Brandenburg, T. von dem Hagen, and K. D. Weltmann, "Low temperature atmospheric pressure plasma sources for microbial decontamination," *Journal of Physics D-Applied Physics*, **44** (1), 18 (2011).
5. E. Stoffels, Y. Sakiyama, and D. B. Graves, "Cold atmospheric plasma: Charged species and their interactions with cells and tissues," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **36** (4), 1441-1457 (2008).
6. D. Mariotti and R. M. Sankaran, "Microplasmas for nanomaterials synthesis," *Journal of Physics D-Applied Physics*, **43** (32), 21 (2010).
7. Q. Chen, J. Li, and Y. Li, "A review of plasma-liquid interactions for nanomaterial synthesis," *Journal of Physics D: Applied Physics*, **48** (42), 424005 (2015).
8. M. R. Webb and G. M. Hieftje, "Spectrochemical Analysis by Using Discharge Devices with Solution Electrodes," *Anal. Chem.*, **81** (3), 862-867 (2009).
9. M. Smoluch, P. Mielczarek, and J. Silberring, "Plasma-based ambient ionization mass spectrometry in bioanalytical sciences," *Mass spectrometry reviews*, **35** (1), 22-34 (2016).
10. D. Pappas, "Status and potential of atmospheric plasma processing of materials," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **29** (2), 17 (2011).
11. K. Tachibana, "Current status of microplasma research," *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, **1** (2), 145-155 (2006).
12. D. Mariotti, "Nonequilibrium and effect of gas mixtures in an atmospheric microplasma," *Appl. Phys. Lett.*, **92** (15), 3 (2008).

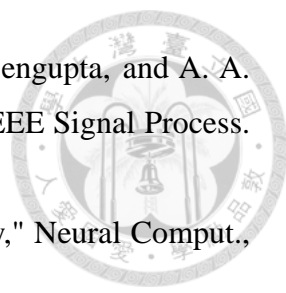
- 
13. U. Kogelschatz, "Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **23** (1), 1-46 (2003).
 14. B. R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. R. Hoffmann, and J. S. Chang, "Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45** (3), 882-905 (2006).
 15. D. Staack, B. Farouk, A. Gutsol, and A. Fridman, "Characterization of a dc atmospheric pressure normal glow discharge," *Plasma Sources Science & Technology*, **14** (4), 700-711 (2005).
 16. N. Jiang, A. L. Ji, and Z. X. Cao, "Atmospheric pressure plasma jet: Effect of electrode configuration, discharge behavior, and its formation mechanism," *J. Appl. Phys.*, **106** (1), 7 (2009).
 17. P. Bruggeman and C. Leys, "Non-thermal plasmas in and in contact with liquids," *Journal of Physics D-Applied Physics*, **42** (5)(2009).
 18. P. J. Bruggeman, M. J. Kushner, B. R. Locke, J. G. E. Gardeniers, W. G. Graham, D. B. Graves, R. C. H. M. Hofman-Caris, D. Maric, J. P. Reid, E. Ceriani, D. F. Rivas, J. E. Foster, S. C. Garrick, Y. Gorbanev, S. Hamaguchi, F. Iza, H. Jablonowski, E. Klimova, J. Kolb, F. Kréma, P. Lukes, Z. Machala, I. Marinov, D. Mariotti, S. M. Thagard, D. Minakata, E. C. Neyts, J. Pawlat, Z. L. Petrovic, R. Pflieger, S. Reuter, D. C. Schram, S. Schroter, M. Shiraiwa, B. Tarabova, P. A. Tsai, J. R. R. Verlet, T. von Woedtke, K. R. Wilson, K. Yasui, and G. Zvereva, "Plasma-liquid interactions: a review and roadmap," *Plasma Sources Science & Technology*, **25** (5), 59 (2016).
 19. P. Šunka, "Pulse electrical discharges in water and their applications," *Phys. Plasmas*, **8** (5), 2587-2594 (2001).
 20. N. Takeuchi, Y. Ishii, and K. Yasuoka, "Modelling chemical reactions in dc plasma inside oxygen bubbles in water," *Plasma Sources Science & Technology*, **21** (1), 8 (2012).
 21. K. Tachibana, Y. Takekata, Y. Mizumoto, H. Motomura, and M. Jinno, "Analysis of a pulsed discharge within single bubbles in water under synchronized conditions," *Plasma Sources Science & Technology*, **20** (3), 12 (2011).
 22. P. Bruggeman and R. Brandenburg, "Atmospheric pressure discharge filaments and microplasmas: physics, chemistry and diagnostics," *Journal of Physics D:*

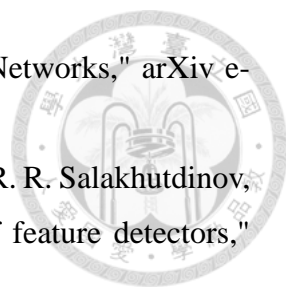
- Applied Physics, **46** (46), 464001 (2013).
23. S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen, J. C. Whitehead, A. B. Murphy, A. F. Gutsol, S. Starikovskaia, U. Kortshagen, J. P. Boeuf, T. J. Sommerer, M. J. Kushner, U. Czarnetzki, and N. Mason, "The 2012 Plasma Roadmap," *Journal of Physics D-Applied Physics*, **45** (25), 37 (2012).
 24. I. Adamovich, S. D. Baalrud, A. Bogaerts, P. J. Bruggeman, M. Cappelli, V. Colombo, U. Czarnetzki, U. Ebert, J. G. Eden, P. Favia, D. B. Graves, S. Hamaguchi, G. Hieftje, M. Hori, I. D. Kaganovich, U. Kortshagen, M. J. Kushner, N. J. Mason, S. Mazouffre, S. M. Thagard, H. R. Metelmann, A. Mizuno, E. Moreau, A. B. Murphy, B. A. Niemira, G. S. Oehrlein, Z. L. Petrovic, L. C. Pitchford, Y. K. Pu, S. Rauf, O. Sakai, S. Samukawa, S. Starikovskaia, J. Tennyson, K. Terashima, M. M. Turner, M. C. M. van de Sanden, and A. Vardelle, "The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology," *Journal of Physics D-Applied Physics*, **50** (32), 46 (2017).
 25. P. Baroch, S. Potocky, and N. Saito, "Generation of plasmas in water: utilization of a high-frequency, low-voltage bipolar pulse power supply with impedance control," *Plasma Sources Science & Technology*, **20** (3), 6 (2011).
 26. M. Simek, M. Clupek, V. Babicky, P. Lukes, and P. Sunka, "Emission spectra of a pulse needle-to-plane corona-like discharge in conductive aqueous solutions," *Plasma Sources Science & Technology*, **21** (5), 055031 (2012).
 27. Ruma, P. Lukes, N. Aoki, E. Spetlikova, S. H. R. Hosseini, T. Sakugawa, and H. Akiyama, "Effects of pulse frequency of input power on the physical and chemical properties of pulsed streamer discharge plasmas in water," *Journal of Physics D-Applied Physics*, **46** (12)(2013).
 28. W. An, K. Baumung, and H. Bluhm, "Underwater streamer propagation analyzed from detailed measurements of pressure release," *J. Appl. Phys.*, **101** (5)(2007).
 29. A. Starikovskiy, Y. Yang, Y. I. Cho, and A. Fridman, "Non-equilibrium plasma in liquid water: dynamics of generation and quenching," *Plasma Sources Science and Technology*, **20** (2), 024003 (2011).
 30. N. Shirai, K. Ichinose, S. Uchida, and F. Tochikubo, "Influence of liquid temperature on the characteristics of an atmospheric dc glow discharge using a liquid electrode with a miniature helium flow," *Plasma Sources Science & Technology*, **20** (3), 034013 (2011).

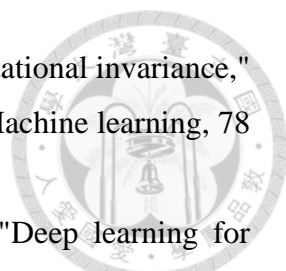
- 
31. N. Shirai, S. Uchida, and F. Tochikubo, "Influence of oxygen gas on characteristics of self-organized luminous pattern formation observed in an atmospheric dc glow discharge using a liquid electrode," *Plasma Sources Science & Technology*, **23** (5), 10 (2014).
32. P. Bruggeman, J. J. Liu, J. Degroote, M. G. Kong, J. Vierendeels, and C. Leys, "Dc excited glow discharges in atmospheric pressure air in pin-to-water electrode systems," *Journal of Physics D-Applied Physics*, **41** (21)(2008).
33. P. Bruggeman, D. Schram, M. A. Gonzalez, R. Rego, M. G. Kong, and C. Leys, "Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy," *Plasma Sources Science & Technology*, **18** (2), 025017 (2009).
34. P. Bruggeman, J. Degroote, J. Vierendeels, and C. Leys, "DC-excited discharges in vapour bubbles in capillaries," *Plasma Sources Science & Technology*, **17** (2), 7 (2008).
35. P. Bruggeman, T. Verreycken, M. A. Gonzalez, J. L. Walsh, M. G. Kong, C. Leys, and D. C. Schram, "Optical emission spectroscopy as a diagnostic for plasmas in liquids: opportunities and pitfalls," *Journal of Physics D-Applied Physics*, **43** (12)(2010).
36. Y. Hayashi, N. Takada, H. Kanda, and M. Goto, "Effect of fine bubbles on electric discharge in water," *Plasma Sources Science & Technology*, **24** (5), 055023 (2015).
37. K. Y. Shih and B. R. Locke, "Optical and Electrical Diagnostics of the Effects of Conductivity on Liquid Phase Electrical Discharge," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **39** (3), 883-892 (2011).
38. A. Y. Nikiforov, C. Leys, L. Li, L. Nemcova, and F. Krcma, "Physical properties and chemical efficiency of an underwater dc discharge generated in He, Ar, N-2 and air bubbles," *Plasma Sources Science & Technology*, **20** (3), 10 (2011).
39. H. W. Chang and C. C. Hsu, "Plasmas in saline solutions sustained using rectified ac voltages: polarity and frequency effects on the discharge behaviour," *Journal of Physics D-Applied Physics*, **45** (25), 7 (2012).
40. P. Bruggeman, E. Ribezl, A. Maslani, J. Degroote, A. Malesevic, R. Rego, J. Vierendeels, and C. Leys, "Characteristics of atmospheric pressure air discharges with a liquid cathode and a metal anode," *Plasma Sources Science & Technology*, **17** (2)(2008).
41. H. W. Chang and C. C. Hsu, "Diagnostic studies of ac-driven plasmas in saline

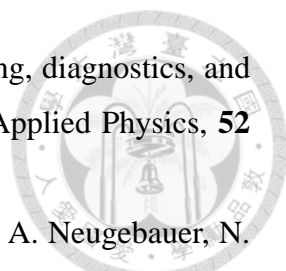
- solutions: the effect of frequency on the plasma behavior," *Plasma Sources Science & Technology*, **20** (4), 9 (2011).
42. H. W. Chang and C. C. Hsu, "Plasmas in Saline Solution Sustained Using Bipolar Pulsed Power Source: Tailoring the Discharge Behavior Using the Negative Pulses," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **33** (3), 581-591 (2013).
 43. V. Fascio, R. Wüthrich, and H. Bleuler, "Spark assisted chemical engraving in the light of electrochemistry," *Electrochimica Acta*, **49** (22-23), 3997-4003 (2004).
 44. S. Kanazawa, H. Kawano, S. Watanabe, T. Furuki, S. Akamine, R. Ichiki, T. Ohkubo, M. Kocik, and J. Mizeraczyk, "Observation of OH radicals produced by pulsed discharges on the surface of a liquid," *Plasma Sources Science & Technology*, **20** (3), 8 (2011).
 45. P. Bruggeman, F. Iza, D. Lauwers, and Y. A. Gonzalvo, "Mass spectrometry study of positive and negative ions in a capacitively coupled atmospheric pressure RF excited glow discharge in He–water mixtures," *Journal of Physics D: Applied Physics*, **43** (1), 012003 (2009).
 46. L. Schaper, W. G. Graham, and K. R. Stalder, "Vapour layer formation by electrical discharges through electrically conducting liquids-modelling and experiment," *Plasma Sources Science & Technology*, **20** (3), 11 (2011).
 47. P. Bruggeman, J. L. Walsh, D. C. Schram, C. Leys, and M. G. Kong, "Time dependent optical emission spectroscopy of sub-microsecond pulsed plasmas in air with water cathode," *Plasma Sources Science & Technology*, **18** (4), 045023 (2009).
 48. P. Sunka, V. Babicky, M. Clupek, P. Lukes, M. Simek, J. Schmidt, and M. Cernak, "Generation of chemically active species by electrical discharges in water," *Plasma Sources Science & Technology*, **8** (2), 258 (1999).
 49. G. Hinton, L. Deng, D. Yu, G. E. Dahl, A. R. Mohamed, N. Jaitly, A. Senior, V. Vanhoucke, P. Nguyen, T. N. Sainath, and B. Kingsbury, "Deep Neural Networks for Acoustic Modeling in Speech Recognition," *IEEE Signal Process. Mag.*, **29** (6), 82-97 (2012).
 50. A. Krizhevsky, I. Sutskever, and G. E. Hinton, "ImageNet classification with deep convolutional neural networks," *Proceedings of the 25th International Conference on Neural Information Processing Systems - Volume 1*, 1097-1105 (2012).
 51. D. S. Kermany, M. Goldbaum, W. Cai, C. C. S. Valentim, H. Liang, S. L. Baxter,

- 
- A. McKeown, G. Yang, X. Wu, F. Yan, J. Dong, M. K. Prasadha, J. Pei, M. Y. L. Ting, J. Zhu, C. Li, S. Hewett, J. Dong, I. Ziyar, A. Shi, R. Zhang, L. Zheng, R. Hou, W. Shi, X. Fu, Y. Duan, V. A. N. Huu, C. Wen, E. D. Zhang, C. L. Zhang, O. Li, X. Wang, M. A. Singer, X. Sun, J. Xu, A. Tafreshi, M. A. Lewis, H. Xia, and K. Zhang, "Identifying Medical Diagnoses and Treatable Diseases by Image-Based Deep Learning," *Cell*, **172** (5), 1122-1131 e1129 (2018).
52. T. Xie and J. C. Grossman, "Crystal Graph Convolutional Neural Networks for an Accurate and Interpretable Prediction of Material Properties," *Phys. Rev. Lett.*, **120** (14), 6 (2018).
53. K. Ghosh, A. Stuke, M. Todorovic, P. B. Jorgensen, M. N. Schmidt, A. Vehtari, and P. Rinke, "Deep Learning Spectroscopy: Neural Networks for Molecular Excitation Spectra," *Adv. Sci.*, **6** (9), 1801367 (2019).
54. N. A. Spielberg, M. Brown, N. R. Kapania, J. C. Kegelmann, and J. C. Gerdes, "Neural network vehicle models for high-performance automated driving," *Science Robotics*, **4** (28), 13 (2019).
55. D. Silver, A. Huang, C. J. Maddison, A. Guez, L. Sifre, G. van den Driessche, J. Schrittwieser, I. Antonoglou, V. Panneershelvam, M. Lanctot, S. Dieleman, D. Grewe, J. Nham, N. Kalchbrenner, I. Sutskever, T. Lillicrap, M. Leach, K. Kavukcuoglu, T. Graepel, and D. Hassabis, "Mastering the game of Go with deep neural networks and tree search," *Nature*, **529** (7587), 484-489 (2016).
56. V. Mnih, K. Kavukcuoglu, D. Silver, A. A. Rusu, J. Veness, M. G. Bellemare, A. Graves, M. Riedmiller, A. K. Fidjeland, G. Ostrovski, S. Petersen, C. Beattie, A. Sadik, I. Antonoglou, H. King, D. Kumaran, D. Wierstra, S. Legg, and D. Hassabis, "Human-level control through deep reinforcement learning," *Nature*, **518** (7540), 529-533 (2015).
57. J. Lever, M. Krzywinski, and N. Atman, "POINTS OF SIGNIFICANCE Principal component analysis," *Nat. Methods*, **14** (7), 641-642 (2017).
58. D. P. Kingma and M. Welling, "Auto-Encoding Variational Bayes," arXiv e-prints, arXiv:1312.6114 (2013).
59. A. Likas, N. Vlassis, and J. J. Verbeek, "The global k-means clustering algorithm," *Pattern Recognition*, **36** (2), 451-461 (2003).
60. L. van der Maaten and G. Hinton, "Visualizing Data using t-SNE," *J. Mach. Learn. Res.*, **9**, 2579-2605 (2008).

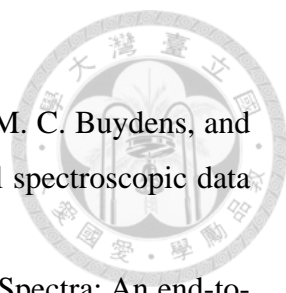
- 
61. A. Creswell, T. White, V. Dumoulin, K. Arulkumaran, B. Sengupta, and A. A. Bharath, "Generative Adversarial Networks An overview," *IEEE Signal Process. Mag.*, **35** (1), 53-65 (2018).
62. S. Hochreiter and J. Schmidhuber, "Long short-term memory," *Neural Comput.*, **9** (8), 1735-1780 (1997).
63. J. Friedman, T. Hastie, and R. Tibshirani, "Regularization Paths for Generalized Linear Models via Coordinate Descent," *J. Stat. Softw.*, **33** (1), 1-22 (2010).
64. A. M. Martinez and A. C. Kak, "PCA versus LDA," *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.*, **23** (2), 228-233 (2001).
65. J. Vincent, H. Wang, O. Nibouche, and P. Maguire, "Detecting trace methane levels with plasma optical emission spectroscopy and supervised machine learning," *Plasma Sources Science & Technology*, **29** (8), 085018 (2020).
66. C. C. Chang and C. J. Lin, "LIBSVM: A Library for Support Vector Machines," *ACM Trans. Intell. Syst. Technol.*, **2** (3), 27 (2011).
67. Y. LeCun, Y. Bengio, and G. Hinton, "Deep learning," *Nature*, **521** (7553), 436-444 (2015).
68. Y. Lecun, L. Bottou, Y. Bengio, and P. Haffner, "Gradient-based learning applied to document recognition," *Proc. IEEE*, **86** (11), 2278-2324 (1998).
69. N. S. Altman, "AN INTRODUCTION TO KERNEL AND NEAREST-NEIGHBOR NONPARAMETRIC REGRESSION," *Am. Stat.*, **46** (3), 175-185 (1992).
70. L. Breiman, "Random forests," *Mach. Learn.*, **45** (1), 5-32 (2001).
71. J. H. Friedman, "Greedy function approximation: A gradient boosting machine," *Ann. Stat.*, **29** (5), 1189-1232 (2001).
72. Y. Roh, G. Heo, and S. Euijong Whang, "A Survey on Data Collection for Machine Learning: a Big Data -- AI Integration Perspective," *arXiv e-prints*, arXiv:1811.03402 (2018).
73. W. Viechtbauer and M. W. L. Cheung, "Outlier and influence diagnostics for meta-analysis," *Res. Synth. Methods*, **1** (2), 112-125 (2010).
74. S. Ioffe and C. Szegedy, "Batch Normalization: Accelerating Deep Network Training by Reducing Internal Covariate Shift," *arXiv e-prints*, arXiv:1502.03167 (2015).
75. T. Salimans and D. P. Kingma, "Weight Normalization: A Simple

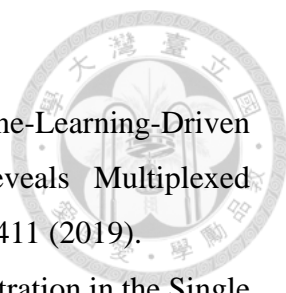
- 
- Reparameterization to Accelerate Training of Deep Neural Networks," arXiv e-prints, arXiv:1602.07868 (2016).
76. G. E. Hinton, N. Srivastava, A. Krizhevsky, I. Sutskever, and R. R. Salakhutdinov, "Improving neural networks by preventing co-adaptation of feature detectors," arXiv e-prints, arXiv:1207.0580 (2012).
 77. D. E. Rumelhart, G. E. Hinton, and R. J. Williams, "Learning Representations by Back-Propagating Errors," *Nature*, **323** (6088), 533-536 (1986).
 78. D. P. Kingma and J. Ba, "Adam: A Method for Stochastic Optimization," arXiv e-prints, arXiv:1412.6980 (2014).
 79. S. Kaufman, S. Rosset, and C. Perlich, "Leakage in data mining: formulation, detection, and avoidance," *Proceedings of the 17th ACM SIGKDD international conference on Knowledge discovery and data mining*, 556–563 (2011).
 80. N. Srivastava, G. Hinton, A. Krizhevsky, I. Sutskever, and R. Salakhutdinov, "Dropout: A Simple Way to Prevent Neural Networks from Overfitting," *J. Mach. Learn. Res.*, **15**, 1929-1958 (2014).
 81. L. Prechelt, "Early Stopping — But When?," *Neural Networks: Tricks of the Trade: Second Edition*, 53-67 (2012).
 82. K. He, X. Zhang, S. Ren, and J. Sun, "Deep Residual Learning for Image Recognition," arXiv e-prints, arXiv:1512.03385 (2015).
 83. O. Russakovsky, J. Deng, H. Su, J. Krause, S. Satheesh, S. Ma, Z. H. Huang, A. Karpathy, A. Khosla, M. Bernstein, A. C. Berg, and L. Fei-Fei, "ImageNet Large Scale Visual Recognition Challenge," *International Journal of Computer Vision*, **115** (3), 211-252 (2015).
 84. M. Ferguson, R. Ak, Y.-T. T. Lee, and K. H. Law, "Automatic localization of casting defects with convolutional neural networks," *2017 IEEE international conference on big data*, 1726-1735 (2017).
 85. C. Szegedy, W. Liu, Y. Jia, P. Sermanet, S. Reed, D. Anguelov, D. Erhan, V. Vanhoucke, and A. Rabinovich, "Going Deeper with Convolutions," arXiv e-prints, arXiv:1409.4842 (2014).
 86. B. Xu, N. Wang, T. Chen, and M. Li, "Empirical Evaluation of Rectified Activations in Convolutional Network," arXiv e-prints, arXiv:1505.00853 (2015).
 87. A. L. Maas, A. Y. Hannun, and A. Y. Ng, "Rectifier nonlinearities improve neural network acoustic models," *Proc. icml*, **30** (1), 3 (2013).

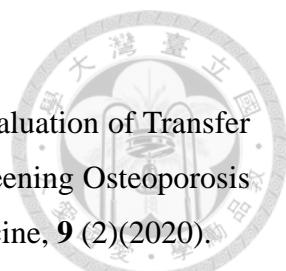
- 
88. A. Y. Ng, "Feature selection, L1 vs. L2 regularization, and rotational invariance," Proceedings of the twenty-first international conference on Machine learning, 78 (2004).
89. S. Kawaguchi, K. Takahashi, H. Ohkama, and K. Satoh, "Deep learning for solving the Boltzmann equation of electrons in weakly ionized plasma," Plasma Sources Science & Technology, **29** (2), 025021 (2020).
90. M. Lin, Q. Chen, and S. Yan, "Network In Network," arXiv e-prints, arXiv:1312.4400 (2013).
91. I. Shafkat, "Intuitively Understanding Variational Autoencoders," towards data science, (2018).
92. T. White, "Sampling Generative Networks," arXiv e-prints, arXiv:1609.04468 (2016).
93. G. E. Hinton and R. R. Salakhutdinov, "Reducing the dimensionality of data with neural networks," Science, **313** (5786), 504-507 (2006).
94. P. Vincent, H. Larochelle, Y. Bengio, and P.-A. Manzagol, "Extracting and composing robust features with denoising autoencoders," Proceedings of the 25th international conference on Machine learning, 1096–1103 (2008).
95. R. R. Griffiths and J. M. Hernandez-Lobato, "Constrained Bayesian optimization for automatic chemical design using variational autoencoders," Chem. Sci., **11** (2), 577-586 (2020).
96. A. Mall, A. Patil, D. Tamboli, A. Sethi, and A. Kumar, "Fast design of plasmonic metasurfaces enabled by deep learning," Journal of Physics D-Applied Physics, **53** (49), 10 (2020).
97. G. Eraslan, L. M. Simon, M. Mircea, N. S. Mueller, and F. J. Theis, "Single-cell RNA-seq denoising using a deep count autoencoder," Nat. Commun., **10**(2019).
98. J. D. Rodriguez, A. Perez, and J. A. Lozano, "Sensitivity Analysis of k-Fold Cross Validation in Prediction Error Estimation," IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell., **32** (3), 569-575 (2010).
99. R. Gencay and M. Qi, "Pricing and hedging derivative securities with neural networks: Bayesian regularization, early stopping, and bagging," IEEE Trans. Neural Netw., **12** (4), 726-734 (2001).
100. G. James, D. Witten, T. Hastie, and R. Tibshirani, "An introduction to statistical learning," Springer, **112**(2013).

- 
101. A. Mesbah and D. B. Graves, "Machine learning for modeling, diagnostics, and control of non-equilibrium plasmas," *Journal of Physics D-Applied Physics*, **52** (30), 9 (2019).
102. I. Bürger, M. Scharpf, J. Hennenlotter, D. Nüßle, D. Spether, A. Neugebauer, N. Bibinov, A. Stenzl, F. Fend, M. Enderle, and P. Awakowicz, "Tissue differentiation by means of high resolution optical emission spectroscopy during electrosurgical intervention," *Journal of Physics D-Applied Physics*, **50** (3), 035401 (2016).
103. D. Spether, M. Scharpf, J. Hennenlotter, C. Schwentner, A. Neugebauer, D. Nüßle, K. Fischer, H. Zappe, A. Stenzl, F. Fend, A. Seifert, and M. Enderle, "Real-time tissue differentiation based on optical emission spectroscopy for guided electrosurgical tumor resection," *Biomed. Opt. Express*, **6** (4), 1419-1428 (2015).
104. D. Gidon, X. K. Pei, A. D. Bonzanini, D. B. Graves, and A. Mesbah, "Machine Learning for Real-Time Diagnostics of Cold Atmospheric Plasma Sources," *Ieee Transactions on Radiation and Plasma Medical Sciences*, **3** (5), 597-605 (2019).
105. J. Vincent, H. Wang, O. Nibouche, and P. Maguire, "Detecting trace methane levels with plasma optical emission spectroscopy and supervised machine learning," *Plasma Sources Science and Technology*, **29** (8), 085018 (2020).
106. M. Witman, D. Gidon, D. B. Graves, B. Smit, and A. Mesbah, "Sim-to-real transfer reinforcement learning for control of thermal effects of an atmospheric pressure plasma jet," *Plasma Sources Science & Technology*, **28** (9)(2019).
107. D. Gidon, B. Curtis, J. A. Paulson, D. B. Graves, and A. Mesbah, "Model-Based Feedback Control of a kHz-Excited Atmospheric Pressure Plasma Jet," *Ieee Transactions on Radiation and Plasma Medical Sciences*, **2** (2), 129-137 (2018).
108. T. A. Choudhury, C. C. Berndt, and Z. H. Man, "Modular implementation of artificial neural network in predicting in-flight particle characteristics of an atmospheric plasma spray process," *Eng. Appl. Artif. Intell.*, **45**, 57-70 (2015).
109. F. Kruger, T. Gergs, and J. Trieschmann, "Machine learning plasma-surface interface for coupling sputtering and gas-phase transport simulations," *Plasma Sources Science & Technology*, **28** (3), 12 (2019).
110. K. Han, E. S. Yoon, J. Lee, H. Chae, K. H. Han, and K. J. Park, "Real-time end-point detection using modified principal component analysis for small open area SiO₂ plasma etching," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47** (11), 3907-3911 (2008).
111. B. Kim and D. Kim, "Use of neural network to in situ conditioning of

- semiconductor plasma processing equipment," *Applied Soft Computing*, **12** (2), 826-831 (2012).
112. S. J. Hong and G. S. May, "Neural-network-based sensor fusion of optical emission and mass spectroscopy data for real-time fault detection in reactive ion etching," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, **52** (4), 1063-1072 (2005).
113. S. Guessasma, G. Montavon, and C. Coddet, "Modeling of the APS plasma spray process using artificial neural networks: basis, requirements and an example," *Comput. Mater. Sci.*, **29** (3), 315-333 (2004).
114. S. J. Hong, G. S. May, and D. C. Park, "Neural network modeling of reactive ion etching using optical emission spectroscopy data," *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, **16** (4), 598-608 (2003).
115. B. Kim and M. Kwon, "Prediction of plasma etch process by using actinometry-based optical emission spectroscopy data and neural network," *J. Mater. Process. Technol.*, **209** (5), 2620-2626 (2009).
116. T. A. Choudhury, N. Hosseinzadeh, and C. C. Berndt, "Artificial Neural Network application for predicting in-flight particle characteristics of an atmospheric plasma spray process," *Surf. Coat. Technol.*, **205** (21), 4886-4895 (2011).
117. S. Das, D. P. Das, C. K. Sarangi, and B. Bhoi, "Estimation of hydrogen flow rate in atmospheric Ar:H₂ plasma by using artificial neural network," *Neural Computing and Applications*, **32** (5), 1357-1365 (2020).
118. R. A. Jelil, X. Zeng, L. Koehl, and A. Perwuelz, "Modeling plasma surface modification of textile fabrics using artificial neural networks," *Eng. Appl. Artif. Intell.*, **26** (8), 1854-1864 (2013).
119. E. S. Dalvand, M. Ebrahimi, and S. G. Pouryoussefi, "Experimental investigation, modeling and prediction of transition from uniform discharge to filamentary discharge in DBD plasma actuators using artificial neural network," *Appl. Therm. Eng.*, **129**, 50-61 (2018).
120. C. Y. Wang and C. C. Hsu, "Development and testing of an efficient data acquisition platform for machine learning of optical emission spectroscopy of plasmas in aqueous solution," *Plasma Sources Science & Technology*, **28** (10), 105013 (2019).
121. J. Yang, J. F. Xu, X. L. Zhang, C. Y. Wu, T. Lin, and Y. B. Ying, "Deep learning for vibrational spectral analysis: Recent progress and a practical guide," *Anal.*

- 
- Chim. Acta, **1081**, 6-17 (2019).
122. J. Acquarelli, T. van Laarhoven, J. Gerretzen, T. N. Tran, L. M. C. Buydens, and E. Marchiori, "Convolutional neural networks for vibrational spectroscopic data analysis," *Anal. Chim. Acta*, **954**, 22-31 (2017).
123. X. L. Zhang, T. Lin, J. F. Xu, X. Luo, and Y. B. Ying, "DeepSpectra: An end-to-end deep learning approach for quantitative spectral analysis," *Anal. Chim. Acta*, **1058**, 48-57 (2019).
124. C. Ni, D. Y. Wang, and Y. Tao, "Variable weighted convolutional neural network for the nitrogen content quantization of Masson pine seedling leaves with near-infrared spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **209**, 32-39 (2019).
125. E. Jannik Bjerrum, M. Glahder, and T. Skov, "Data Augmentation of Spectral Data for Convolutional Neural Network (CNN) Based Deep Chemometrics," arXiv e-prints, arXiv:1710.01927 (2017).
126. J. Liu, M. Osadchy, L. Ashton, M. Foster, C. J. Solomon, and S. J. Gibson, "Deep convolutional neural networks for Raman spectrum recognition: a unified solution," *Analyst*, **142** (21), 4067-4074 (2017).
127. X. Fan, W. Ming, H. Zeng, Z. Zhang, and H. Lu, "Deep learning-based component identification for the Raman spectra of mixtures," *Analyst*, **144** (5), 1789-1798 (2019).
128. Y. Y. Liu, J. J. Xu, Y. Tao, T. Fang, W. B. Du, and A. P. Ye, "Rapid and accurate identification of marine microbes with single-cell Raman spectroscopy," *Analyst*, **145** (9), 3297-3305 (2020).
129. C. S. Ho, N. Jean, C. A. Hogan, L. Blackmon, S. S. Jeffrey, M. Holodniy, N. Banaei, A. A. E. Saleh, S. Ermon, and J. Dionne, "Rapid identification of pathogenic bacteria using Raman spectroscopy and deep learning," *Nat. Commun.*, **10**, 8 (2019).
130. W. Lu, X. Chen, L. Wang, H. Li, and Y. V. Fu, "Combination of an Artificial Intelligence Approach and Laser Tweezers Raman Spectroscopy for Microbial Identification," *Anal Chem*, **92** (9), 6288-6296 (2020).
131. T. Kirchberger-Tolstik, P. Pradhan, M. Vieth, P. Grunert, J. Popp, T. W. Bocklitz, and A. Stallmach, "Towards an Interpretable Classifier for Characterization of Endoscopic Mayo Scores in Ulcerative Colitis Using Raman Spectroscopy," *Anal*

- 
- Chem, **92** (20), 13776-13784 (2020).
132. F. Lussier, D. Missirlis, J. P. Spatz, and J. F. Masson, "Machine-Learning-Driven Surface-Enhanced Raman Scattering Optophysiology Reveals Multiplexed Metabolite Gradients Near Cells," *ACS Nano*, **13** (2), 1403-1411 (2019).
 133. W. J. Thrift and R. Ragan, "Quantification of Analyte Concentration in the Single Molecule Regime Using Convolutional Neural Networks," *Anal Chem*, **91** (21), 13337-13342 (2019).
 134. S. S. Gurbani, E. Schreibmann, A. A. Maudsley, J. S. Cordova, B. J. Soher, H. Poptani, G. Verma, P. B. Barker, H. Shim, and L. A. D. Cooper, "A convolutional neural network to filter artifacts in spectroscopic MRI," *Magnetic Resonance in Medicine*, **80** (5), 1765-1775 (2018).
 135. H. H. Lee and H. Kim, "Intact metabolite spectrum mining by deep learning in proton magnetic resonance spectroscopy of the brain," *Magnetic Resonance in Medicine*, **82** (1), 33-48 (2019).
 136. V. B. D. M. M. Arens, "Analysis of Explainers of Black Box Deep Neural Networks for Computer Vision: A Survey," *arXiv e-prints*, (2019).
 137. M. T. Ribeiro, S. Singh, and C. Guestrin, ""Why Should I Trust You?": Explaining the Predictions of Any Classifier," *Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining*, 1135-1144 (2016).
 138. S. Bach, A. Binder, G. Montavon, F. Klauschen, K.-R. Müller, and W. Samek, "On pixel-wise explanations for non-linear classifier decisions by layer-wise relevance propagation," *PloS one*, **10** (7), e0130140 (2015).
 139. B. Zhou, A. Khosla, A. Lapedriza, A. Oliva, and A. Torralba, presented at the 2016 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), 2016 (unpublished).
 140. R. R. Selvaraju, M. Cogswell, A. Das, R. Vedantam, D. Parikh, and D. Batra, "Grad-CAM: Visual Explanations from Deep Networks via Gradient-Based Localization," *International Journal of Computer Vision*, **128** (2), 336-359 (2020).
 141. H. Lee, S. Yune, M. Mansouri, M. Kim, S. H. Tajmir, C. E. Guerrier, S. A. Ebert, S. R. Pomerantz, J. M. Romero, S. Kamalian, R. G. Gonzalez, M. H. Lev, and S. Do, "An explainable deep-learning algorithm for the detection of acute intracranial haemorrhage from small datasets," *Nat Biomed Eng*, **3** (3), 173-182

- 
- (2019).
142. K. S. Lee, S. K. Jung, J. J. Ryu, S. W. Shin, and J. Choi, "Evaluation of Transfer Learning with Deep Convolutional Neural Networks for Screening Osteoporosis in Dental Panoramic Radiographs," *Journal of Clinical Medicine*, **9** (2)(2020).
 143. Y. Gao and K. M. Mosalam, "Deep Transfer Learning for Image-Based Structural Damage Recognition," *Computer-Aided Civil and Infrastructure Engineering*, **33** (9), 748-768 (2018).
 144. X. L. Zhang, J. F. Xu, J. Yang, L. Chen, H. B. Zhou, X. J. Liu, H. F. Li, T. Lin, and Y. B. Ying, "Understanding the learning mechanism of convolutional neural networks in spectral analysis," *Anal. Chim. Acta*, **1119**, 41-51 (2020).
 145. D. Mishra, "Demystifying Convolutional Neural Networks using GradCam," towards data science, (2019).
 146. A. Dertat, "Applied Deep Learning - Part 4: Convolutional Neural Networks," towards data science, (2017).
 147. N. Tajbakhsh, J. Y. Shin, S. R. Gurudu, R. T. Hurst, C. B. Kendall, M. B. Gotway, and L. Jianming, "Convolutional Neural Networks for Medical Image Analysis: Full Training or Fine Tuning?," *IEEE Trans Med Imaging*, **35** (5), 1299-1312 (2016).
 148. A. Naseer, M. Rani, S. Naz, M. I. Razzak, M. Imran, and G. Xu, "Refining Parkinson's neurological disorder identification through deep transfer learning," *Neural Computing and Applications*, **32** (3), 839-854 (2019).
 149. K. Simonyan and A. Zisserman, "Very Deep Convolutional Networks for Large-Scale Image Recognition," arXiv e-prints, arXiv:1409.1556 (2014).
 150. S. Shao, S. McAleer, R. Yan, and P. Baldi, "Highly Accurate Machine Fault Diagnosis Using Deep Transfer Learning," *Expert Syst. Appl.*, **15** (4), 2446-2455 (2019).
 151. A. Creswell, K. Arulkumaran, and A. A. Bharath, "On denoising autoencoders trained to minimise binary cross-entropy," arXiv e-prints, arXiv:1708.08487 (2017).