(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 011 800**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift : **03.02.82**

(51) Int. Cl.³ : **C 23 F 1/00**

(21) Anmeldenummer : **79104575.0**

(22) Anmeldetag : **19.11.79**

(54) **Verfahren zum Ätzen von Oberflächen aus Kupfer oder Kupferlegierungen.**

(30) Priorität : **22.11.78 DE 2850542**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : **11.06.80 (Patentblatt 80/12)**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **03.02.82 Patentblatt 82/05**

(84) Benannte Vertragsstaaten : **AT BE CH FR GB IT NL SE**

(56) Entgegenhaltungen :
DE - A - 2 641 905
US - A - 3 033 793
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 82, 1975 Zusammenfassung Nr. 49269b, Seite 415, Columbus, Ohio, US.
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 87, 1977, Zusammenfassung Nr. 42938p, Seite 228, Columbus, Ohio, US, V. P. STEPANOVA : « Improvement in the composition of a solution used for etching gravure printin forms »

(73) Patentinhaber : **Kernforschungsanlage Jülich Gesellschaft mit beschränkter Haftung**
Postfach 1913
D-5170 Jülich (DE)
CH FR GB
Faul, Wolfgang
Kopernikusstrasse 20
D-5170 Jülich (DE)
BE IT NL SE AT
Fürst, Leander
Gutenbergstrasse 22
D-5170 Jülich (DE)
BE IT NL SE AT
Kastening, Bertel, Prof. Dr.
Lofotenstrasse 21
D-2000 Hamburg 73 (DE)
BE IT NL SE AT

(72) Erfinder : **Faul, Wolfgang**
Kopernikusstrasse 20
D-5170 Jülich (DE)
Erfinder : **Fürst, Leander**
Gutenbergstrasse 22
D-5170 Jülich (DE)
Erfinder : **Kastening, Bertel, Prof. Dr.**
Lofotenstrasse 21
D-2000 Hamburg 73 (DE)

(74) Vertreter : **Garbeck, Hans, Dr.-Ing.**
Artilleriestrasse 14
D-5170 Jülich (DE)

EP 0 011 800 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Imprimerie Jouve, 18, rue St-Denis, 75001 Paris, France

Verfahren zum Ätzen von Oberflächen aus Kupfer oder Kupferlegierungen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Ätzen von Oberflächen aus Kupfer oder Kupferlegierungen mittels einer sauren, ein Oxidationsmittel enthaltenden Ätzlösung, die nach Abtragen der Kupferoberfläche zur Regeneration des Oxidationsmittels ein Anode und Kathode enthaltende Elektrolysezelle durchströmt, wobei das abgeätzte Kupfer an der Kathode abgeschieden wird.

Das Abtragen von aus Kupfer bestehenden oder Kupfer enthaltenden Oberflächen mittels einer Ätzlösung ist für die Herstellung gedruckter Schaltungen bekannt, wobei von Kunststoffplatten, die ein- oder doppeltseitig kupferkaschiert sind, nach Abdecken der die Schaltung bildenden Flächen mit einer Schutzschicht der übrige Teil der Kupferkaschierung abzuätzen ist. Die Ätzlösungen werden jedoch auch zur Ausbildung der Oberfläche von Druckereiwalzen eingesetzt. Um die Verfahren wirtschaftlich zu gestalten, werden die verbrauchten Ätzlösungen regeneriert und wieder aufgearbeitet. Dabei wird das in der Ätzlösung enthaltene abgeätzte Kupfer zurückgewonnen.

Für eine kontinuierliche Wiederaufarbeitung der Ätzlösung sind elektrochemische Verfahren geeignet, wobei die Ätzlösung in eine Elektrolysezelle eingeführt wird, an deren Anode das zur Ätzung dienende Oxidationsmittel regeneriert wird. Wird Eisen(III)-Chlorid als Ätzmittel verwendet, so wird das beim Ätzen gebildete Eisen(II)-Chlorid zu Eisen(III)-Chlorid oxidiert. In gleicher Weise lassen sich Ätzlösungen die Kupfer(II)-Chlorid als Oxidationsmittel enthalten, regenerieren. Das nach Abtragen der Kupferoberfläche in der Elektrolytlösung enthaltene Kupfer(I)-Chlorid wird an der Anode der Elektrolysezelle wieder in Kupfer(II)-Chlorid überführt. Nachteilig ist dabei jedoch die Chlorentwicklung an der Anode, die zu erheblicher Belastung der Umwelt und zum Verbrauch des Oxidationsmittels führt. Zur Verhinderung der Chlorentwicklung ist es aus DE-A 2 537 757 bekannt, eine Kupferchlorid als Oxidationsmittel enthaltende Ätzlösung durch Einleiten in einen Kathodenraum einer Elektrolysezelle unter Zugabe von Salzsäure und Wasserstoffperoxid zu regenerieren, wobei der Anodenraum der Elektrolysezelle durch ein Diaphragma vom Kathodenraum getrennt ist. Der Anodenraum enthält eine Natriumhydroxidlösung. Das Natriumhydroxid dient zur Aufnahme des sich an der Anode bei der Regeneration der Ätzlösung entwickelnden Chlors. Es reagiert mit dem Natriumhydroxid unter Bildung von Natriumhypochlorit. Nachteilig ist bei diesem Verfahren der hohe Verbrauch an Chemikalien. Neben Natriumhydroxid muß auch Salzsäure und Wasserstoffperoxid zugesetzt werden, um die Ätzbedingungen in der Ätzkammer konstant zu halten. Nachteilig ist darüber hinaus die toxische Wirkung des im Anodenraum gebildeten Natriumhypochlorits, dessen Verarbeitung aufwendig ist.

Ein weiterers Verfahren zur Regeneration einer Kupfer(II)-Chlorid als Oxidationsmittel enthaltenden Ätzlösung in einer Elektrolysezelle wird in der DE-A 2 650 912 beschrieben. Um die Chlorgasbildung an der Anode zu vermeiden, werden sowohl der Kupfergehalt der zu regenerierenden Ätzlösung als auch das Verhältnis von Kupfer(I)- zu Kupfer(II)-Ionen auf enge Bereiche begrenzt. Auch sind hohe Stromdichten in der Elektrolysezelle erforderlich. Neben einer aufwendigen Regelung zur Einstellung der vorgegebenen Konzentrationsgrenzen ist infolgedessen auch das Abscheiden des abgeätzten Kupfers an der Kathode der Elektrolysezelle erschwert. Es bilden sich im wesentlichen schlammige Niederschläge. Nachteilig ist bei Verwendung von Eisen(III)-Chlorid oder Kupfer(II)-Chlorid als Oxidationsmittel enthaltenden Ätzlösung darüber hinaus der durch diese Oxidationsmittel erfolgende Angriff der für den Bau der Ätzanlagen verwendeten Werkstoffe, soweit diese nicht aus säurefesten Materialien, wie beispielsweise Kunststoffen bestehen, die jedoch nicht temperaturbeständig sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum chemischen Ätzen metallischer Oberflächen anzugeben, bei dem eine Chlorentwicklung an der Anode in einfacher Weise verhindert wird und bei dem zugleich die Bauteile der Apparaturen auch bei höheren Temperaturen chemisch nicht mehr angegriffen werden. Auch soll das Kupfer bei Regeneration der Ätzlösung in fester Form abscheidbar sein.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der oben genannten Art gemäß der Erfindung durch die im Patentanspruch 1 angegebenen Maßnahmen gelöst. Durch Verwendung einer chlorionenfreien, Eisen(III)-Sulfat enthaltenden Ätzlösung entsteht auch nach vollständiger Oxidation des in der verbrauchten Ätzlösung enthaltenden Eisen(II)-Sulfats kein Chlor an der Anode. Es wird vielmehr Sauerstoff entwickelt, der in die Umgebung abgeblasen werden kann. Die erreichbare Ätzgeschwindigkeit ist abhängig vom Eisengehalt der Ätzlösung. Gemäß der Erfindung wird dieser auf maximal 140 g Eisen pro Liter Ätzlösung beschränkt, da sich gezeigt hat, daß bei Überschreiten dieser Konzentration die Ätzgeschwindigkeit wieder abnimmt. In der Elektrolysezelle wird eine Mindeststromdichte aufrechterhalten, damit ausreichende Werte bei der Ausbeute des sich an der Kathode abscheidendem Kupfers gewährleistet sind. Um die Kupferabscheidung zu fördern, wird eine untere Konzentrationsgrenze für den Gehalt an Kupfer in der Ätzlösung aufrechterhalten.

In weiterer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, der Ätzlösung Eisenverbindungen zuzugeben, die beim Durchströmen der Ätzlösung durch die Elektrolysezelle an der Anode Eisen(III)-Sulfat bilden.

Geeignet sind Eisenoxid, Eisenkarbonat oder

Eisenammoniumalaun. Bevorzugt wird der Ätzlösung Eisen(II)-Sulfat zugegeben.

Maßnahmen, um die Ätzgeschwindigkeit zu steigern, sind in Patentanspruch 4 angegeben. Der Ätzlösung werden elektrisch leitfähige Kohlepartikel zugegeben. Besonders geeignet sind in Patentansprüchen 4 bis 7 gekennzeichnete Kohleteilchen. Die Kohlepartikel werden in der Ätzlösung suspendiert. Bei Durchströmen der Elektrolysezelle laden sich die Kohlepartikel an der Anode auf und übertragen elektrische Ladung auf die zu bearbeitende Kupferoberfläche. Bei Berührung der Teilchen an der Kupferschicht gehen Metallionen in Lösung, so daß die Oberfläche zusätzlich zur chemischen Ätzung mit Eisen(III)-Sulfat elektrochemisch abgetragen wird. Die in Lösung gegangenen Kupferionen scheiden sich an der Kathode der Elektrolysezelle wieder ab.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht daher eine Abtragung der Kupferschichten mit einer im Kreislauf geführten Ätzlösung unter unmittelbarer Wiedergewinnung des abgeschiedenen Kupfers an der Kathode ohne die Entwicklung von Chlor*. Die Eisen(III)-Sulfat enthaltende Ätzlösung ermöglicht darüberhinaus die Verwendung von Edelstahl für den Bau der Apparate.

* an der Anode der Elektrolysezelle.

Die Erfindung wird anhand einer in Figur 1 der Zeichnung schematisch dargestellten Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens näher erläutert. Ausführungsbeispiele werden nachfolgend beschrieben. Der Kupferabtrag in Abhängigkeit vom Eisengehalt der Ätzlösung ist in Figur 2 wiedergegeben. Figur 3 zeigt die erreichte Stromausbeute in Abhängigkeit von Kupfer- und Eisengehalt in der Lösung, Figur 4 die Ladungsübertragung in der Elektrolysezelle.

Wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, weist die Vorrichtung eine Ätzkammer 1 und eine Elektrolysezelle 2 auf, zwischen denen eine Ätzlösung 3 im Kreislauf geführt wird. In der Ätzkammer 1 wird die Ätzlösung mittels einer Sprühdüse 4 auf die zu bearbeitende Oberfläche eines Werkstücks 5 aufgebracht. Die verbrauchte Ätzlösung fließt zum Boden der Ätzkammer 1 ab. Von dort wird sie über eine Saugleitung 6 von einer Lösungsmittelpumpe 7 abgesaugt und in die Elektrolysezelle 2 gepumpt. In der Elektrolysezelle ist zwischen Anode 8 und Kathode 9 ein Diaphragma oder eine Ionenaustauschermembran 10 eingesetzt, die den Kathodenraum 11 der Elektrolysezelle vom Anodenraum 12 trennt. Am Kathodenraum 11 ist für die im Kathodenraum enthaltene Lösung ein Überlauf 13 vorgesehen, der in die Ätzkammer 1 mündet. Im Ausführungsbeispiel besteht die Anode 8 aus Graphit und ist als Rohr ausgebildet, durch das die Ätzlösung hindurchfließt. Die Wandung des Graphitrohrs weist Durchbrüche 14 auf, um die Ätzlösung an das Diaphragma oder die Ionenaustauschermembran heranzuführen und den Ionenaustausch zwischen Anodenraum 12 und Kathodenraum 11 zu ermöglichen. An der Kathode 9 scheidet sich Kupfer ab, an der Anode wird das Oxidationsmittel der Ätzlösung regeneriert. Die wiederaufbereitete Ätzlösung strömt aus dem Anodenraum 12 über eine Druckleitung 15 zur Ätzkammer 1 zurück.

Als Ätzlösung wird eine wässrige, schwefelsaure, Eisen(III)-Sulfatlösung verwendet. In die im Kreislauf geführte Ätzlösung lassen sich elektrisch leitfähige Kohlepartikel in einer Konzentration im Bereich zwischen 50 und 250 g/l Ätzlösung suspendieren. Für die Kohlepartikel ist das in der Elektrolysezelle eingesetzte Diaphragma oder die Ionenaustauschermembran 10 undurchlässig. Die Kohlepartikel werden an der Anode 8 der Elektrolysezelle positiv aufgeladen und transportieren elektrische Ladung auf die zu bearbeitende Kupferoberfläche des Werkstücks 5. Neben der chemischen Ätzung wird dann Kupfer auch elektrochemisch abgetragen, wobei die Kohlepartikel ihre mitgeführte Ladung abgeben.

Ausführungsbeispiel 1

In die beschriebene Vorrichtung wurden jeweils 1,4 l einer 1 molaren schwefelsauren, Eisen(III)-Sulfat enthaltenden Ätzlösung eingegeben. Dabei wurde der Eisengehalt der Lösung von 5 bis auf 150 g Eisen pro Liter Ätzlösung gesteigert. Geätzt wurden aus Kupfer bestehende Werkstücke, auf die die Ätzlösung mit einer Temperatur von 45 °C bei einem Druck von 1,5 bar mittels der Sprühdüse 4 aufgesprüht wurde. Der Durchsatz betrug 1,9 l/min. In der Elektrolysezelle war eine gleichbleibende Potentialdifferenz von circa + 340 mV gegenüber einer Referenzelektrode aus Quecksilber/Quecksilbersulfat eingestellt. Es wurde die Geschwindigkeit, mit der das Kupfer von der Werkstückoberfläche abgetragen wird, gemessen. Die ermittelten Werte in mg Kupfer pro Minute (mg Cu/min) sind in Figur 2 über dem Eisengehalt pro Liter Lösung (g Fe/l) aufgetragen, Kurve I.

Aus Kurve I ist ersichtlich, daß mit steigendem Eisengehalt die abgetragene Kupfermenge zunimmt, daß jedoch bei etwa 80 g Eisen pro Liter Ätzlösung ein Maximum erreicht wird. Die Abtragungsgeschwindigkeit nimmt dann mit zunehmendem Eisengehalt wieder ab. Optimale Werte für das Abtragen der Kupferschichten lassen sich also bei Eisengehalten zwischen 30 bis 140 g Eisen pro Liter Ätzlösung erzielen.

Ausführungsbeispiel 2

Der schwefelsauren, Eisen(III)-Sulfat enthaltenden Ätzlösung werden 15 Gew.-% Aktivkohlepulverteilchen zugesetzt. Alle übrigen Parameter werden wie im Ausführungsbeispiel 1 eingestellt. Die erzielten Ätzgeschwindigkeiten sind in Figur 2, Kurve II aufgetragen.

Wie aus Kurve II ersichtlich ist, wird die Ätzgeschwindigkeit durch Zugabe von Aktivkohlepulverteilchen erheblich erhöht. Dabei nimmt die

Ätzgeschwindigkeit in gleicher Weise, wie im ersten Ausführungsbeispiel mit wachsendem Eisengehalt in der Lösung zu. Das Optimum wird bei einem Gehalt von 120 g Eisen pro Liter Ätzlösung erreicht.

Ausführungsbeispiel 3

In einer schwefelsauren, Eisen(III)-Sulfat enthaltenden Ätzlösung wurden bei verschiedenen Eisengehalten in der Ätzlösung unterschiedliche Kupferkonzentrationen eingestellt. Es wurde die Stromausbeute bezogen auf die Abscheidung von Kupfer an der Kathode bei verschiedenen Stromdichten in der Elektrolysezelle gemessen.

Wie aus Figur 3 ersichtlich ist, nimmt die Stromausbeute mit steigendem Eisengehalt in der Ätzlösung, gemessen in g Fe/l, ab. Dem wirken der Kupfergehalt in der Ätzlösung, gemessen in g Cu/l, und die in der Elektrolysezelle aufrechterhaltene Stromdichte, gemessen in A/dm^2, entgegen. Je höher der Kupfergehalt und je höher die Stromdichte eingestellt sind, um so höhere Stromausbeuten werden erzielt. Die in Figur 3 eingezeichneten Funktionen, die die Abhängigkeit der Stromausbeute von Eisengehalt in der Ätzlösung zeigen, gelten jeweils für konstante Werte Kupfergehalt und Stromdichte. Erreicht die Stromausbeute den Wert O, findet an der Kathode keine Kupferabscheidung mehr statt.

Ausführungsbeispiel 4

In einer schwefelsauren, Eisen(III)-Sulfat enthaltenden Ätzlösung mit einer Konzentration entsprechend 10 g Fe/l wurden 15 Gew.-% Aktivkohlepulver suspendiert. An der Anode der Elektrolysezelle wurde eine Potentialdifferenz von + 0,6 V gegenüber einer Referenzelektrode aus Quecksilber/Quecksilbersulfat eingestellt. Es wurde die Ladungsübertragung zwischen Anode der Elektrolysezelle und Ätzlösung in Abhängigkeit vom gesondert gemessenen Potential der Ätzlösung ermittelt. Das Ergebnis ist aus Figur 4 ersichtlich. Zum Vergleich sind im Diagramm auch die erreichbare Ladungsübertragung für Ätzlösungen eingetragen, die entweder nur Eisen(III)-Sulfat als Oxidationsmittel oder nur Aktivkohlepulverteilchen enthalten. Im Diagramm ist die Ladungsübertragung i in Ampere (A) auf der Ordinate, das Potential der Ätzlösung Es in Volt (V) auf der Abszisse aufgetragen.

Kurve I im Diagramm zeigt die Ladungsübertragung für eine schwefelsaure, jedoch eisenfreie Ätzlösung, die in suspendierter Form 15 Gew.-% Aktivkohlepulver enthält. Kurve II zeigt die Ladungsübertragung für eine schwefelsaure Ätzlösung mit Eisen(III)-Sulfat in einer Konzentration entsprechend 10 g Fe/l Ätzlösung. Die Ladungsübertragung für die Ätzlösung mit 15 Gew.-% suspendiertem Aktivkohlepulver und Eisen(III)-Sulfat in einer Konzentration entsprechend 10 g Fe/l zeigt schließlich Kurve III. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daß mit einer schwefelsauren, Eisen(III)-Sulfat enthaltenden Ätzlösung, in der Aktivkohlepulverteilchen suspendiert sind, überraschend hohe Werte für die Ladungsübertragung in der Elektrolysezelle erreicht werden.

Ansprüche

1. Verfahren zum Ätzen von Oberflächen aus Kupfer oder Kupferlegierungen mittels einer sauren, ein Oxidationsmittel enthaltenden Ätzlösung, die nach Abtragen der Kupferoberfläche zur Regeneration des Oxidationsmittels eine Anode und Kathode enthaltende Elektrolysezelle durchströmt, wobei das abgeätzte Kupfer an der Kathode abgeschieden wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Ätzlösung Chlorionen frei gehalten ist und als Oxidationsmittel Eisen(III)-Sulfat bis zu einer Konzentration von maximal 140 g Fe/l Ätzlösung enthält, wobei in der Ätzlösung ein Kupfergehalt von zumindest 10 g Kupfer pro Liter Ätzlösung eingestellt und in der Elektrolysezelle eine Stromdichte von wenigstens 2 A/dm^2 aufrechterhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der Ätzlösung vor Eintritt in den Anodenraum eine solche Menge einer an der Anode Eisen(III)-Sulfat bildenden Eisenverbindung zugegeben wird, daß die Ätzlösung nach Durchströmen der Elektrolysezelle zwischen 10 und 140 g Eisen pro Liter als Eisen(III)-Sulfat enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Ätzlösung Eisen(II)-Sulfat zugegeben wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Ätzlösung zur Übertragung elektrischer Ladung auf die zu ätzende Kupferoberfläche dienende, elektrisch leitfähige Kohlepartikel suspendiert sind, die zeitweilig an der Anode der Elektrolysezelle aufgeladen werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Ätzlösung Grafit- oder Aktivkohlepulver suspendiert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß je Liter Ätzlösung zwischen 50 und 250 g Grafit- oder Aktivkohlepulver suspendiert werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß Aktivkohlepulver suspendiert wird, das zuvor in Vakuum, inerter oder reduzierende Atmosphäre bei einer Temperatur zwischen 900 und 1 200 °C über eine Stunde lang geglüht wurde.

Claims

1. Process for etching copper or copper alloy surfaces by means of an acid etching solution which contains an oxidising agent and which, after removal from the copper surface, flows through an electrolytic cell, containing an anode and a cathode, in order to regenerate the oxidis-

ing agent, the copper which has been etched off being deposited on the cathode, characterised in that the etching solution is kept free from chlorine ions and, as the oxidising agent, contains iron-III sulphate in a concentration of up to a maximum of 140 g of Fe/l of etching solution, the copper content in the etching solution being adjusted to at least 10 g of copper per litre of etching solution and a current density of at least 2 A/dm^2 being maintained in the electrolytic cell.

2. Process according to Claim 1, characterised in that an iron compound which forms iron-III sulphate on the anode is added to the etching solution, before the latter enters the anode space, in such a quantity that, after flowing through the electrolytic cell, the etching solution contains between 10 and 140 g of iron per litre, as iron-III sulphate.

3. Process according to Claim 2, characterised in that iron-II sulphate is added to the etching solution.

4. Process according to Claim 1, 2 or 3, characterised in that electrically conductive carbon particles which serve to transfer an electric charge to the copper surface to be etched and which are temporarily charged on the anode of the electrolytic cell, are suspended in the etching solution.

5. Process according to Claim 4, characterised in that graphite powder or activated carbon powder is suspended in the etching solution.

6. Process according to Claim 5, characterised in that between 50 and 250 g of graphite powder or activated carbon powder are suspended per litre or etching solution.

7. Process according to Claim 5 or 6, characterised in that an activated carbon powder is suspended which was previously heated in vacuo, an inert atmosphere or a reducing atmosphere at a temperature of between 900 and 1 200 °C for a period of one hour.

Revendications

1. Procédé de décapage de surfaces en cuivre ou en alliages de cuivre à l'aide d'une solution de décapage acide contenant un agent oxydant qui, après enlèvement de la surface de cuivre, passe, en vue de régénérer l'agent oxydant, dans une cellule d'électrolyse contenant une anode et une cathode, le cuivre enlevé par décapage se déposant à la cathode, caractérisé en ce que la solution de décapage est maintenue exempte d'ions chlore et contient, comme agent d'oxydation, du sulfate de fer(III) jusqu'à une concentration d'au plus 140 g de Fe/litre de solution de décapage, la teneur en cuivre de la solution de décapage étant réglée à au moins 10 g de cuivre par litre de solution de décapage et la densité de courant dans la cellule d'électrolyse étant maintenue à au moins 2 ampères/dm^2.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à la solution de décapage, avant qu'elle n'entre dans le compartiment anodique, une quantité d'un composé de fer formant du sulfate de fer(III) à l'anode telle que la solution de décapage contienne, après avoir passé dans la cellule d'électrolyse, entre 10 et 140 g de fer par litre sous forme de sulfate de fer(III).

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à la solution de décapage du sulfate de fer(II).

4. Procédé suivant la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en suspension dans la solution de décapage, en vue du transfert de la charge électrique sur les surfaces de cuivre à décaper, des particules de charbon conductrices de l'électricité qui sont chargées provisoirement à l'anode de la cellule d'électrolyse.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en suspension dans la solution de décapage de la poudre de graphite ou de charbon actif.

6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre entre 50 et 250 g de poudre de graphite ou de charbon actif par litre de solution de décapage.

7. Procédé suivant la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en suspension de la poudre de charbon actif, qui a été d'abord passée au four sous vide, en atmosphère inerte ou réductrice, à une température comprise entre 900 et 1 200 °C, pendant une heure.

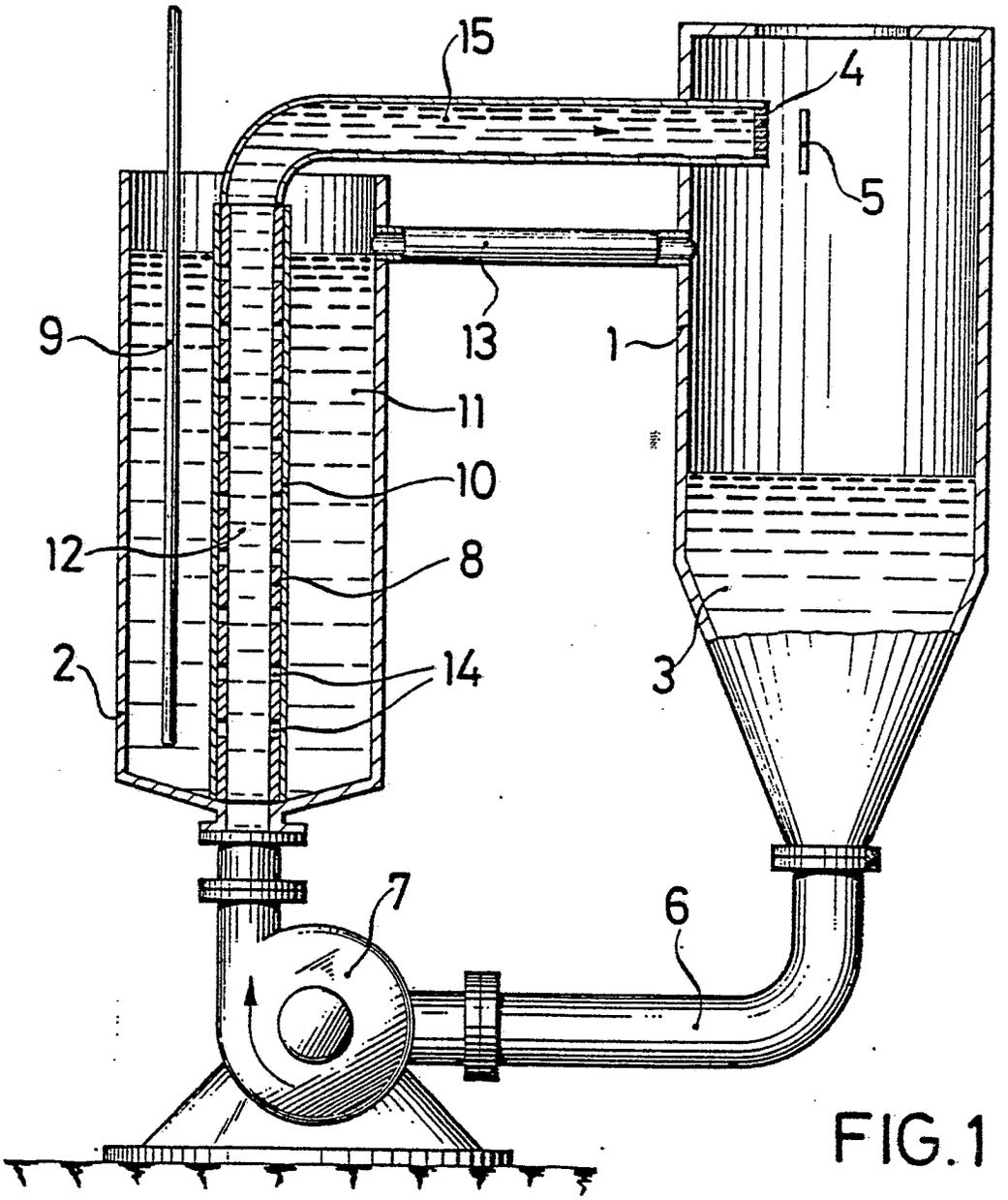


FIG.1

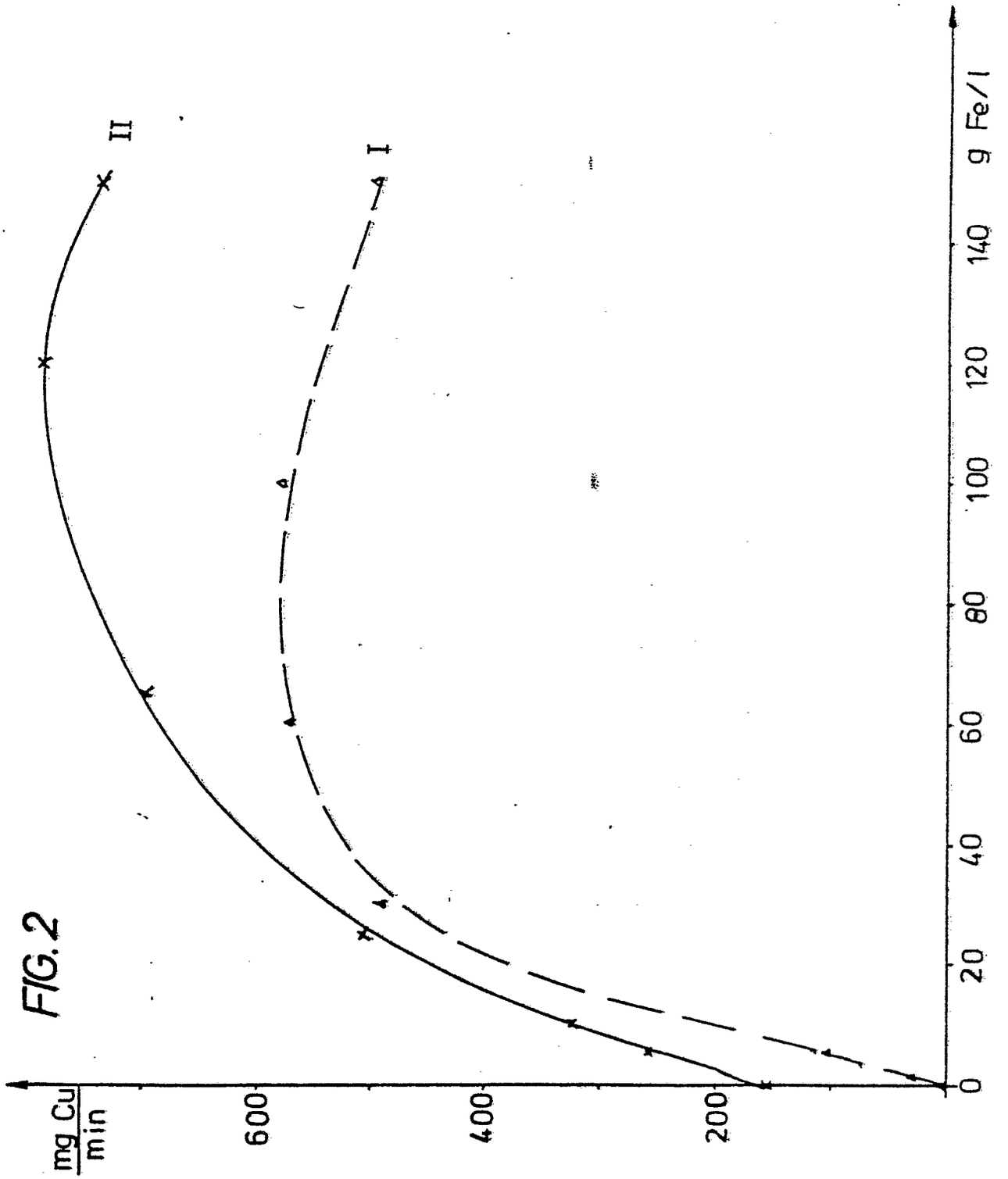
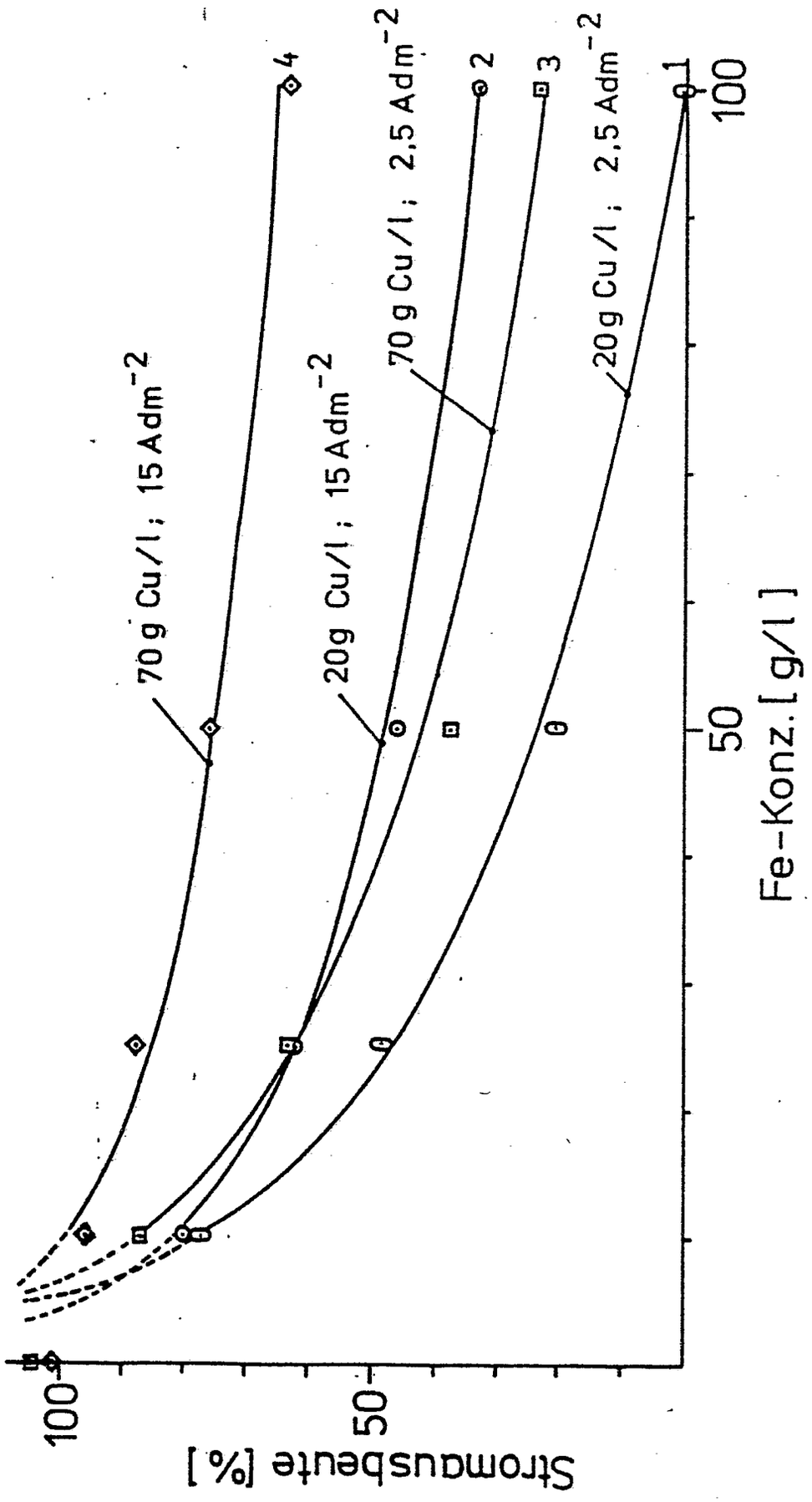


FIG. 2

Fig. 3


Stromausbeute [%]
100
50
Fe-Konz. [g/l]
50
100
70 g Cu/l ; 15 Adm^{-2}
20g Cu/l ; 15 Adm^{-2}
70 g Cu/l ; 2,5 Adm^{-2}
20 g Cu/l ; 2,5 Adm^{-2}
4
2
3
1
0

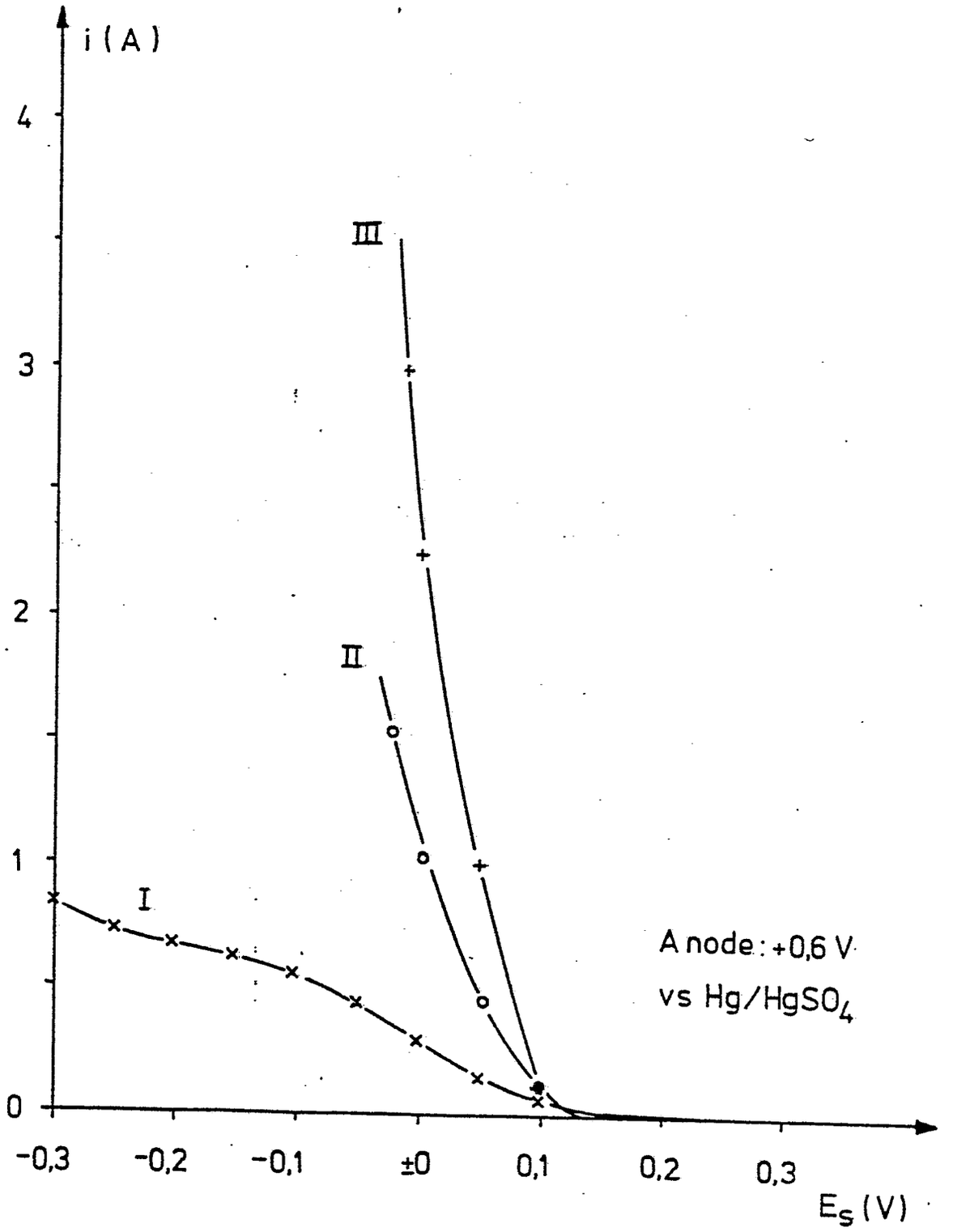



Fig. 4