

고분자 소재 3D 프린팅을 통한 미세구조 형성 기술과 활용

Recent Advances in Polymeric 3D Printing Technologies toward Microsystems Fabrication

장예린 · 박현지 · 황송연 · 위규리 · 박지철 · 야성현 · 한정연

| Yerin Jang · Hyun Ji Park · Song Yeon Hwang · Gyu Ri Wi · Ji Chul Park · Seong Hyun Ya · Jung Yeon Han

Department of Bionanotechnology, Gachon University,
1342 Seongnam-daero, Sujung-gu, Seongnam, Gyeonggi 13120, Korea
E-mail: jhan@gachon.ac.kr

1. 서론

3D 프린팅으로 대표되는 적층가공(additive manufacturing) 기법은 미세구조를 형성하는 새로운 전략으로써 실리콘 기반의 반도체 미세가공공정과 감광소재(photoresist)에 기반한 통상적인 형성법과 차별화된 기술로 많은 주목을 받고 있다. 특히, 반도체 미세가공공정이 2차원의 패턴을 특정한 높이로 형성함으로써 입체적인 구조를 구현하는 한계를 지니는 데 반해, 3D 프린팅은 디자인적 자유도를 높일 수 있을 것으로 기대되며 다양한 고분자 및 생체재료로 직접 미세구조를 형성할 수 있다는 장점을 지녀 현재 고분자 연구에서 미세유체역학, 생체재료, 의공학에 이르기까지 다양한 연구분야에 활발하게 도입되고 있다.¹⁻⁴

고분자 소재 3차원 미세구조의 활용분야는 대표적으로 랩온어칩(Lab-on-a-Chip)과 같은 원격진단 및 진단보조장치, 신체부착형(wearable) 센서, 소프트 로봇, 신체 손상부위 재생을 위한 생체활성 임플란트, 장기모사칩(Organ-on-a-Chip), 약물저항성 분석시스템 등으로, 3D 프린팅 기법의 정밀도와 범용성이 발전됨에 따라 그 활용가치 또한 성장할 것으로 많은 기대를 모으고 있다. 이러한 미세구조 시스템은 활용목적에 따라 소재의 화학적, 기계적 특성, 구현가능한 크기 규모, 생체적합성 및 안정성 등을 필수적으로 고려해야 한다. 예를 들어, 랩온어칩 활용을 위한 이상적인 조건은 반도체 미세가공공정에 준하는 정밀도, 유체의 흐름에 수반되는 압력과 전단응력을 견딜 수 있는 기계적 물성, 사용되는 생체시료의 비특이적 결합(non-specific binding)을 방지할 수 있는 표면특성 등이 있으며, 디자인의 측면에서는 유체의 흐름을 제어하기 위해 통상적으로 관(pipe)의 형태를 띠는 복잡한 닫힌 구조를 효과적으로 구현하는 전략이 수립되어야 한다.^{1,5-8} 반면에 임플란트나

Author



황송연
2018-현재 가천대학교
바이오테크놀로지학과 (학사)



박지철
2019-현재 가천대학교
바이오테크놀로지학과 (학사)



장예린
2018-현재 가천대학교 바이오테크놀로지학과
(학사)



박현지
2020-현재 가천대학교
바이오테크놀로지학과 (학사)



위규리
2020-현재 가천대학교
바이오테크놀로지학과 (학사)



야성현
2019-현재 가천대학교 바이오테크놀로지학과
(학사)



한정연
2010 서울대학교 화학생물공학부 (학사)
2012 서울대학교 화학생물공학부 (석사)
2018 University of Maryland 화학공학과 (박사)
2022 University of Maryland 기계공학과 (Post-Doc.)
2022-현재 가천대학교 바이오테크놀로지학과 조교수

장기모사칩과 같이 세포를 주입하거나 성장인자 등 주변환경의 직접적인 제어가 요구되는 경우에는 생체적합성은 물론 다양한 물질전달 원리에 적용 가능하고 안정적인 소재를 적용해야 하며, 디자인의 측면에서는 스캐폴드(scaffold) 형태와 같이 열린 구조를 원하는 소재로 구현하는 기술적 해결책이 필수적이다.^{9,10}

따라서, 본 특집에서는 먼저 고분자 및 생체고분자를 적용가능한 3D 프린팅 기술에 대해 개략적으로 소개하고, 이어서 활용목적에 따라 3D 프린팅이 적용된 사례들을 소개함으로써 미세구조 형성이라는 측면에서 기술적 가치와 잠재력을 함께 살펴보고자 한다.

2. 본론

2.1 고분자 소재 3D 프린팅

일반적인 3D 프린팅 과정은 1차원 혹은 2차원 단위의 패턴을 순차적으로 구현하며 3차원의 구조를 형성하는, 명칭 그대로 “적층가공” 방식으로 이뤄진다. 소재로 사용되는 고분자 혹은 올리고머(oligomer)의 유리전이온도, 연화점, 혹은 중합방식에 따라 적용가능한 프린팅 기술의 종류가 결정되며, 이는 구현가능한 미세구조의 복잡도 및 해상도와 밀접하게 연관된다.

2.1.1 잉크젯 3D 프린팅

잉크젯 프린팅은 소량의 액체 잉크를 특정한 위치에 분사하는 방식을 기본으로 한다. 우리가 일상적으로 사용하는 문서용 프린터와 유사한 작동방식으로 구동되며, 압전소자(piezoelectric) 방식의 경우 분사되는 부피가 약 4–180 pL 수준으로 방울의 크기로는 약 20–70 μm 에 해당하며, 열분사 방식의 경우 약 수 밀리초 내에 국소적인 기화로 인한 부피 팽창으로 잉크를 분사한다(그림 1a).¹¹

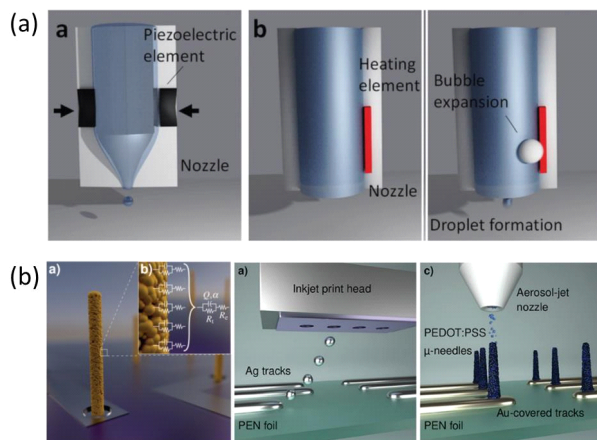


그림 1. (a) 잉크젯 3D 프린팅의 분사 메커니즘,¹¹ (b) 잉크젯 3D 프린팅을 통해 구현한 기능성 미세구조체.¹²

잉크젯 3D 프린팅은 정밀한 해상도와 유기 복합소재 등 폭넓은 잉크를 적용할 수 있다는 장점을 지닌다. 금나노입자 용액을 수 마이크로미터 규모의 기둥 형태로 도포한 후 소결(sintering) 과정을 통해 3차원 전극을 구현하거나(그림 1b), poly(3,4-ethylene-dioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)와 탄소나노튜브를 혼합한 전도성 잉크를 10 μm 크기의 마이크로나선 형태로 구현할 수 있으며,¹² 용매의 점성과 표면장력의 제약이 있지만 다양한 조성의 잉크에 적용 가능하다. 다만, 이러한 방식은 한 번에 한 층의 패턴만을 구현할 수 있는 제한으로 인해 전통적인 적층방식(layer-by-layer)으로 입체적인 미세구조를 구현한다.

2.1.2 용융 적층 모델링

용융 적층 모델링(fused deposition modeling, FDM)은 가장 보편적으로 보급된 3D 프린팅 기술로, 열가소성 고분자 필라멘트를 유리전이온도 이상으로 가열된 노즐에 통과시켜 기계적으로 압출함으로써 한 층씩 패턴을 구현하며 자연적으로 낮아진 온도에서 열가소성 고분자가 경화되는 방식으로 입체구조를 형성하는 방식이다(그림 2a).⁷ FDM 방식은 녹은 소재를 기관 혹은 앞서 구현된 패턴 위에 쌓으며 형태를 구성하기 때문에 압출된 패턴 사이의 융합이 불완전한 경향을 보이며(그림 2b),⁶ 노즐의 온도와 소재의 물성이 구조적 안정성을 갖추기 위한 핵심 변수로 작용한다.

FDM에 사용되는 필라멘트소재는 주로 acrylonitrile butadiene styrene(ABS)와 polylactic acid(PLA)가 사용되지만, 최근에는 탄소나노입자나 금속입자 등을 포함한 복합 소재를 적용하고

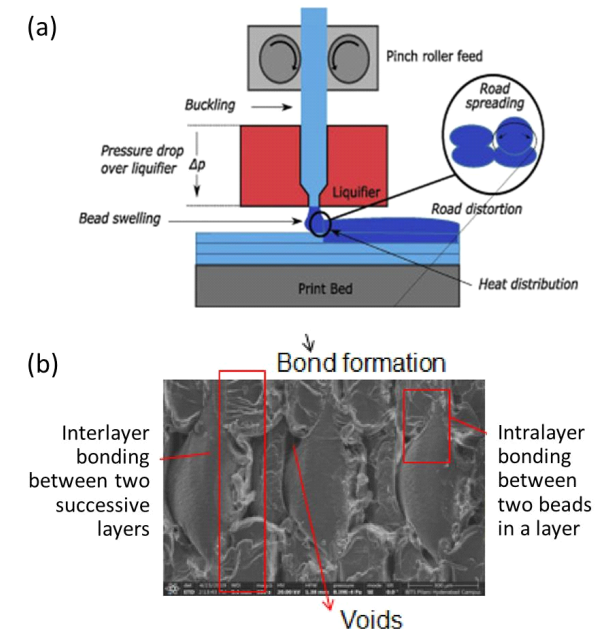


그림 2. (a) FDM 3D 프린팅 방식,⁷ (b) FDM 방식으로 구현된 구조체의 불완전한 융합형태.⁶

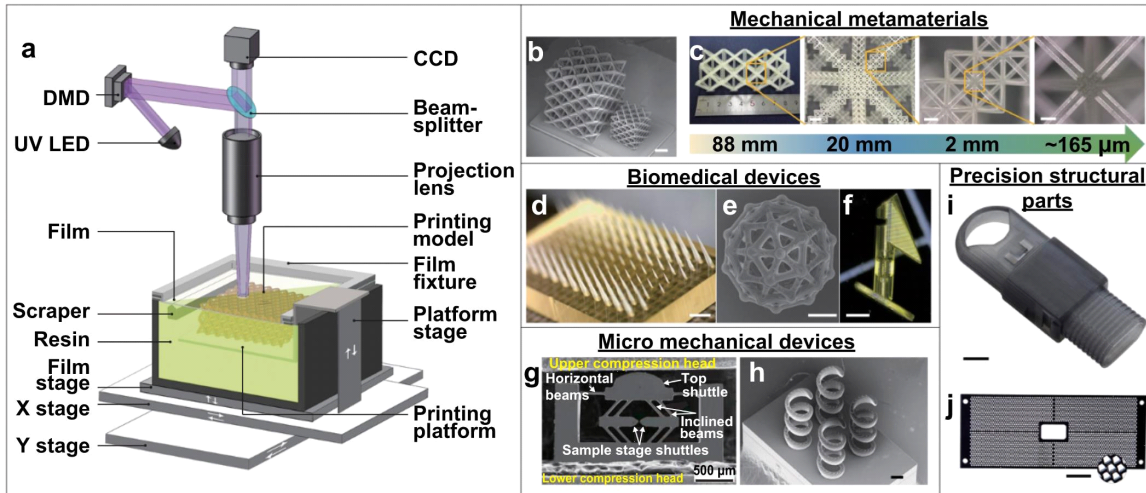


그림 3. 기본적인 SLA 프린팅 방식과 다양한 목적에 따라 구현된 3차원 미세구조 시스템.¹³

있으며, 더 나아가 하이드로젤 류의 물질을 직접 적층하는 바이오프린팅(3D bioplotter) 기술로 발전되었다.

2.1.3 스테레오리소그래피 3D 프린팅

스테레오리소그래피(stereolithography, SLA)는 광중합을 이용해 3차원 개체를 생성하는 기술로, 고분자 구조체의 기반이 되는 올리고머와 중합반응 제어를 위한 광개시제, 흡광 효율을 개선하는 흡광제 등이 혼합된 액체 레진에 특정 파장의 빛을 점 혹은 2차원 패턴으로 조사해 선택적인 광중합 반응을 유도함으로써 3차원 구조를 구현한다(그림 3).^{8,13} SLA 기반의 3D 프린팅 기술은 집중한 빛의 크기에 따라 선택적 중합반응이 일어나는 부피가 결정되므로, 일반적으로 구현가능한 해상도가 우수하며, 액체 내부에 고체를 형성하기 때문에 앞서 소개한 기법들에 비해 안정적으로 닫힌 구조를 형성할 수 있어 랩온어칩 분야에서 많이 활용되고 있다.^{1,2,5,14,15}

빛을 패턴화하는 방식에 따라 SLA 프린팅 기법을 분류할 수 있으며, 한 점으로 집중한 레이저가 선을 그리며 3차원의 디자인을 구현하는 경우를 일반적인 SLA, 디지털 마이크로미러 디바이스를 이용해 3차원 디자인의 단면을 2차원 패턴화해 한 층씩 광중합 반응으로 구조를 형성하는 방식을 digital light processing-stereolithography(DLP-SLA), 그리고

컴퓨터 모니터와 같이 픽셀화 된 마스크를 활용해 DLP-SLA 방식과 유사하게 2차원 패턴을 구현하는 방식을 masked stereolithography(MSLA)라고 한다.

SLA 프린팅에서 레진은 미세구조의 기계적 특성, 생체적 합성, 정밀도 등을 결정하는 핵심요소로써 다양한 분야에서 연구가 시도되고 있다. Gregory Nordin 연구팀은 면역원성(immunogenicity)이 낮고 생체적합성이 우수한 poly(ethylene glycol) diacrylate(PEGDA)를 기반으로 igracure, avobenzene 등 광개시제를 조합해 DLP-SLA 프린터로 초점크기인 수 마이크로미터 수준으로 정밀한 미세구조를 성공적으로 제작하고, 이를 바탕으로 마이크로 웰(microwell array)과 미세유체 믹서가 결합된 형태의 세포배양 플랫폼을 구현한 바 있다.¹⁶

2.1.4 레이저 직접 프린팅

레이저 직접 프린팅(direct laser writing, DLW) 기법은 액체 레진과 광중합 반응을 통해 입체구조를 구현한다는 점에서 SLA와 매우 유사하나, 이광자 현미경(two-photon excitation microscopy)의 원리로 700 nm 이상의 장파장 레이저를 이용해 수백 나노미터 수준으로 패턴 해상도를 개선한 대표적인 고해상도 3D 프린팅 기술이다.

DLW는 SU-8과 같이 상용화된 포토레지스트를 적용할 수 있으며, 특정 파장의 광자 2개가 광감응성 물질과 동시에 상호작용 함으로써 광중합 반응에 요구되는 에너지를 공급하는 영역의 부피를 대폭 축소시킴으로써 수백 나노미터 수준으로 3차원 구조물을 구현할 수 있다.¹⁷ 또한, 유리, PDMS, 플라스틱 소재의 광투과성 장파장대 빛 투과성이 우수한 특징을 바탕으로 먼저 구현된 닫힌 미세구조 안에 더 정밀한 구조를 구현하는 등 다양한 형태의 시스템을 제작할 수 있어 미세유체역학, 마이크로 니들 및 마이크로 로봇 분야에서 높은 관심을

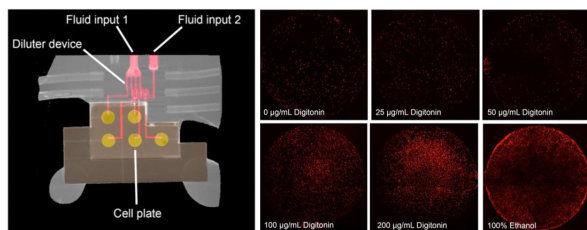


그림 4. PEGDA 소재로 구현된 세포배양 마이크로 웰과 digitonin, propidium iodide를 조절해 공급하는 미세유체 믹서가 혼합된 시스템.¹⁶

모으고 있다(그림 5).^{4,12,18}

2.2 활용분야에 따른 3D 프린팅 적용 사례

2.2.1 랩온어칩과 미세유체역학 장치

작은 규모에서 발생하는 유체현상, 즉 미세유체역학적

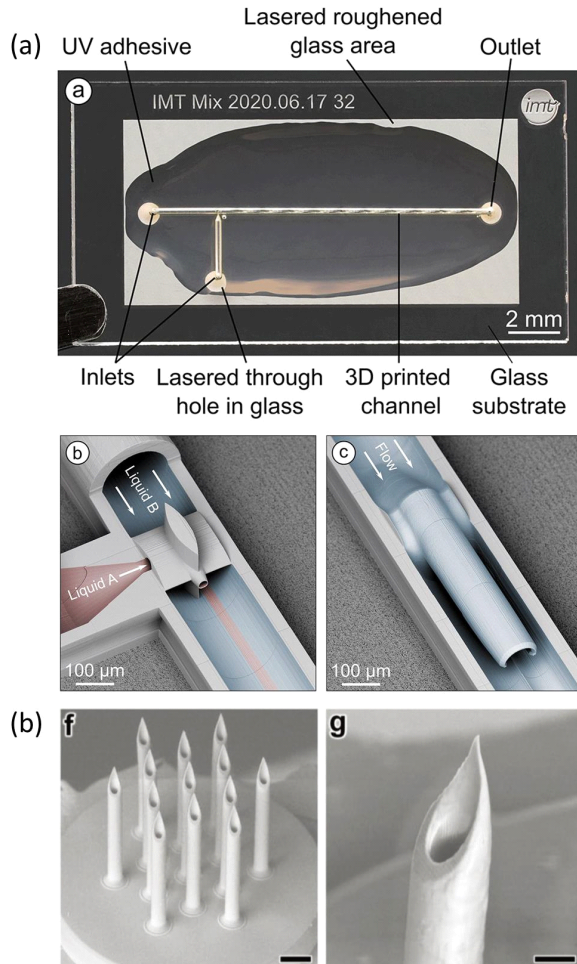


그림 5. (a) DLW로 제작된 지질나노입자 합성장치. 3차원의 복잡한 다중관 구조를 10 μm 수준으로 구현해 castor oil, cannabidiol, Span 80를 기본구성요소로 하는 지질나노입자를 약 70 nm의 크기로 합성함을 보였다.¹⁸ (b) DLW로 제작된 마이크로 니들 패치.¹²

기능은 일반적인 유체의 거동과 달리 Navier-Stokes 방정식과 연속방정식을 기반으로 한 수학적 해석이 용이하며, 따라서 특정한 구조에서 발생하는 유체역학적 특징을 산술적으로 예측할 수 있다. 특히, 채널과 챔버 같이 작은 규모의 유체통로는 열 및 질량 전달이 효율적으로 가능하며, 균일한 혼합과 우수한 반응속도를 구현하기에 적합하다.^{1,2,5,8} 또한, 작은 규모의 특성상 동일한 면적에 다양한 기능을 통합할 수 있어 진단이나 분석 목적으로 활용할 경우 손쉽게 병렬화, 고처리량 스크리닝 등을 실현할 수 있다.

정밀하게 구현된 미세구조는 이론적으로 예측한 유체현상을 구현하기 위해 필수적인 요소로, 3차원 디자인이 적용된 랩온어칩은 고해상도 프린팅 기법을 위주로 구현되고 있다. SLA-DLP 기법은 SLA 혹은 DLW 기법과 다르게 2차원 패턴을 쌓으며 구조를 형성해 생산성이 우수하며, 센티미터 수준의 영역 이상에서 프린팅이 가능해 가장 대표적으로 활용되는 3D 프린팅 기술이며, 흐름 집중(flow focusing) 현상 기반의 리포좀 합성장치,¹ 압력에 따라 조절가능한 Quake 밸브가 내장된 마이크로칩,^{5,8} 별도의 장치없이 혈액으로부터 혈장을 분리하는 전처리 장치¹⁹ 등 다양한 시스템을 개발하는데 적용된 바 있다(그림 6a).

2.2.2 소프트 로봇

소프트 로봇의 경우, 유체 등을 이용한 구동제어를 위해 탄성소재와 열가소성 고분자를 결합하거나, 디지털 제어를 위한 전도성 패턴링 등 다양한 구성요소를 하나의 시스템으로 구현해야 한다. 탄성소재 내부의 압력이 증가함에 따라 수반되는 변형으로 움직임을 유도하는 방식은 기계적 특성이 크게 다른 소재를 동시에 적용하는 프린팅 기법이 요구된다. 잉크젯 및 FDM 방식의 3D 프린팅은 위치에 따라 다른 소재를 적용하기 용이할 뿐만 아니라, 수용성 소재를 적용해 선택적으로 제거하는 방식 등을 통해 복잡한 구조체를 효과적으로 구현할 수 있다. 최근 탄성소재를 적용한 손가락 형태의 소프트 로봇으로 사람 손과 유사한 조작을 구현한 연구를 포함해(그림 6b) 보행형 소형로봇, 체내 삽입형 카테터(catheter)

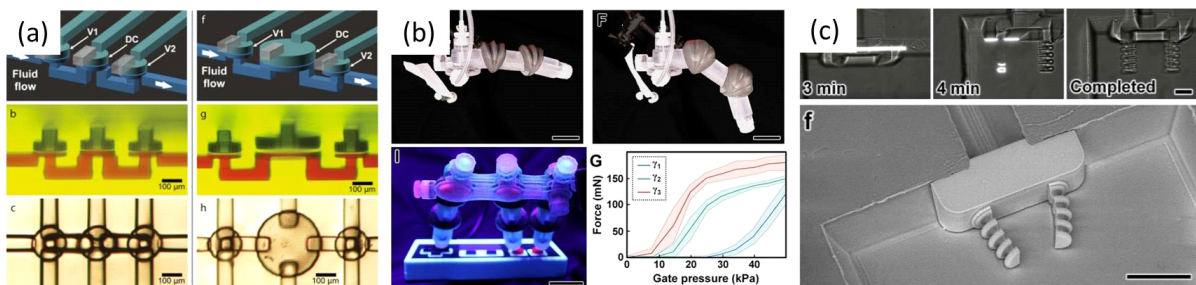


그림 6. (a) SLA-DLP 기법으로 구현된 Quake valve 기반의 미세유체 시스템,⁵ (b) 잉크젯 프린팅으로 제작된 탄성소재-열가소성 고분자 소재의 손가락 로봇. 탄성소재에 연결된 부위에 압력이 가해짐에 따라 손가락 움직임을 모사하는 구동을 시연,²⁰ (c) DLW 프린팅으로 미세채널 내부에 구현된 집게형태의 소프트 로봇과 프린팅 과정.⁴

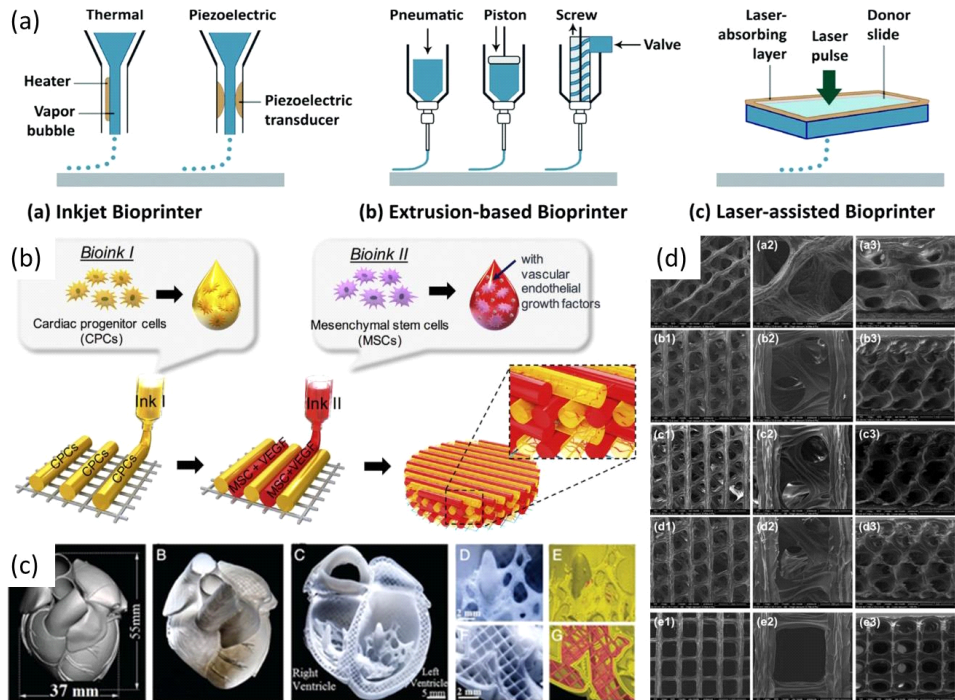


그림 7. (a) 바이오잉크를 분사하는 메커니즘에 따른 바이오프린팅 분류,²³ (b) 줄기세포를 주입한 소형 임플란트 패치의 제작과정,²⁴ (c) 콜라겐으로 제작된 심장모델,¹⁰ (d) 하이드로젤 기반의 3차원 미세구조를 지닌 스캐폴드.²⁵

장치 등에 적용되는 사례가 증가하고 있다.²⁰

다만, 통상적인 FDM 장비로 구현가능한 패턴의 해상도는 100 μm 이상으로 마이크로 로봇 분야로의 적용은 제한적이며 이를 극복하기 위해 고해상도 DLW 기법을 적용해 공기압으로 구부릴 수 있는 집계를 미세채널 내부에 구현하는 방법 등으로 미세구조의 정밀도와 해상도를 개선하려는 노력이 보고되고 있다(그림 6c).⁴

2.2.3 체내 임플란트 및 생체재료 구조체

바이오프린팅 혹은 바이오플로팅(bioplotting)은 열가소성 고분자 대신 생체재료, 세포, 하이드로젤 등을 소재로 사용하는 3D 프린팅 기법을 의미한다. 생체재료와 세포를 교차해서 배치하거나, 특정한 표면특성을 부여한 미세구조를 구현하는 연구는 조직 재생 및 장기분화를 위한 새로운 연구전략으로 잠재성을 주목받고 있으며, 인체 장기의 생리학적 기능 및 구조를 모방하고자 하는 장기모사칩 분야에 적극적으로 적용되고 있다. 또한, 3D 프린팅을 통해 물질조성과 방출 특성을 제어할 수 있는 구조물을 환자 개개인의 해부학적 특성에 맞춰 디자인함으로써 화상, 골절 등으로 생긴 외상적 변화를 효과적으로 재생할 수 있는 치료법을 개발할 수 있을 것으로 기대된다.^{3,9,21,22}

바이오플로팅은 보편적으로 분산액 혹은 액체상의 바이오잉크를 잉크젯 방식으로 3D 프린팅하며, 레이저 혹은 전기장을 매개로 드롭렛 프린팅 방식으로 이뤄진다.²³ 바이오잉크는

일반적으로 전단감소(shear-thinning)를 보이며, 세포의 생존을 위해 점도 등 유연학적 특성에 따라 정밀한 프린팅 제어가 요구된다. 바이오잉크의 구성요소는 젤라틴, 콜라겐, 알지네이트와 같은 생체고분자를 기본으로 polyvinyl pyrrolidone과 같은 합성고분자, 기능성 나노입자, 분화와 성장 등에 필요한 인자들이 포함된다.

바이오플로팅 기법은 마이크로 미터 규모에서 실제 장치 크기에 이르기까지 다양한 해상도로 구현된 3차원 구조체를 활용하는 연구에 폭넓게 적용되고 있다. 대표적으로 심장세포에서 유래된 세포외기질 분해물을 기반으로 2가지 바이오잉크를 조합해 줄기세포를 주입한 심혈관계 재생용 임플란트,²⁴ 젤라틴/알지네이트 기반으로 미세구조를 구현한 스캐폴드 하이드로젤²⁵ 등 직접적 활용을 위한 연구는 물론 콜라겐만으로 실제크기의 장기모델을 구현하는 등 바이오플로팅 기술의 지속적인 개선도 보고되고 있다.¹⁰

3. 결론

본 특집에서는 고분자 소재가 적용된 3D 프린팅 기술의 종류와 기본적인 원리에 대해 소개하고, 특정한 미세구조를 활용한 연구분야에 적층가공 기법이 적용되는 사례들을 살펴보았다. 적층가공 기법은 아직 정밀도의 측면에서는 반도체 미세가공 공정에 크게 부족한 수준이며, 해상도와 생산성의 반비례적 관계 또한 3D 프린팅 기술이 넘어야 할

큰 장벽으로 남아있다.

하지만, 미세유체역학, 소프트 로봇, 생체재료 등 다양한 연구성과로 확인한 바와 같이 고분자 3D 프린팅 기술은 전통적인 방법으로 구현가능했던 미세구조가 지닌 디자인적, 기능적 한계를 자유롭게 극복할 수 있는 연구해결수단으로 그 잠재력이 매우 기대된다. 특히, 미세유체역학 측면에서는 새로운 유체역학 원리를 구현할 수 있는 다양한 입체구조를 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 랩온어칩 류의 플랫폼 기술에 대한 접근성을 넓힐 것으로 예상된다. 소프트 로봇의 경우, 유기적 구조체를 구현하고 적용가능한 소재가 확장됨에 따라 로봇의 소형화, 다기능화가 효율적으로 가능할 것으로 기대된다. 또한, 바이오프로그래밍 관련 연구에서는 기존의 프린팅 기법을 생체 고분자와 세포에 적용함으로써 새로운 잠재력을 지닌 다양한 연구분야들을 확인할 수 있었다. 마지막으로, 고분자 소재 3D 프린팅은 새로운 미세가공법으로써 다양한 연구에 적용되고 있으며, 기술적 접근성이 개선됨에 따라 고분자, 생체재료, 유체역학, 기계공학 등 다양한 분야의 융합연구의 장벽을 낮추는 기회가 될 것이라 기대한다.

참고문헌

1. Z. Chen, J. Y. Han, L. Shumate, R. Fedak, and D. L. DeVoe, *Adv. Mater. Technol.*, **4**, 1800511 (2019).
2. J. Y. Han, J. N. La Fiandra, and D. L. DeVoe, *Nat. Commun.*, **13**, 6997 (2022).
3. H. Cui, S. Miao, T. Esworthy, X. Zhou, S. -J. Lee, C. Liu, Z. -X. Yu, J. P. Fisher, M. Mohiuddin, and L. G. Zhang, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **132**, 252 (2018).
4. A. T. M. Alsharhan, O. Young, X. Xu, A. J. Stair, and R. D. Sochol, *J. Micromech. Microeng.*, **31**, 044001 (2021).
5. H. Gong, A. T. Woolley, and G. P. Nordin, *Lab Chip*, **16**, 2450 (2016).
6. P. K. Penumakala, J. Santo, and A. Thomas, *Compos. B: Eng.*, **201**, 108336 (2020).
7. S. C. Daminabo, S. Goel, S. A. Grammatikos, H. Y. Nezhad, and V. K. Thakur, *Mater. Today Chem.*, **16**, 100248 (2020).
8. H. Gong, B. P. Bickham, A. T. Woolley, and G. P. Nordin, *Lab Chip*, **17**, 2899 (2017).
9. S. V. Murphy and A. Atala, *Nat. Biotechnol.*, **32**, 773 (2014).
10. R. Khoeini, H. Nosrati, A. Akbarzadeh, A. Eftekhari, T. Kavetsky, R. Khalilov, E. Ahmadian, A. Nasibova, P. Datta, L. Roshangar, D. C. Deluca, S. Davaran, M. Cucchiari, and I. T. Ozbolat, *Adv. Nanobiomed Res.*, **1**, 2000097 (2021).
11. K. Zub, S. Hoeppener, and U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, **34**, 2105015 (2022).
12. S. Zips, L. Grob, P. Rinklin, K. Terkan, N. Y. Adly, L. J. K. Weiß, D. Mayer, and B. Wolfrum, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 32778 (2019).
13. Q. Ge, Z. Li, Z. Wang, K. Kowsari, W. Zhang, X. He, J. Zhou, and N. X. Fang, *Int. J. Extrem. Manuf.*, **2**, 022004 (2020).
14. J. Z. Manapat, Q. Chen, P. Ye, and R. C. Advincula, *Macromol. Mater. Eng.*, **302**, 1600553 (2017).
15. S. Sarker, A. Colton, Z. Wen, X. Xu, M. Erdi, A. Jones, P. Kofinas, E. Tubaldi, P. Walczak, M. Janowski, Y. Liang, and R. D. Sochol, *Adv. Mater. Technol.*, **8**, 2201641 (2023).
16. J. L. Sanchez Noriega, N. A. Chartrand, J. C. Valdez, C. G. Cribbs, D. A. Jacobs, D. I. Poulson, M. S. Viglione, A. T. Woolley, P. M. Van Ry, K. A. Christensen, and G. P. Nordin, *Nat. Commun.*, **12**, 5509 (2021).
17. J. Y. Han, S. Warshawsky, and D. L. DeVoe, *Sci. Rep.*, **11**, 10980 (2021).
18. P. Erfle, J. Riewe, H. Bunjes, and A. Dietzel, *Lab Chip*, **21**, 2178 (2021).
19. S. Garcia-Rey, J. B. Nielsen, G. P. Nordin, A. T. Woolley, L. Basabe-Desmonts, and F. Benito-Lopez, *Polymers (Basel)*, **14**, 2537 (2022).
20. J. D. Hubbard, R. Acevedo, K. M. Edwards, A. T. Alsharhan, Z. Wen, J. Landry, K. Wang, S. Schaffer, and R. D. Sochol, *Sci. Adv.*, **7**, eabe5257 (2023).
21. L. K. Narayanan, P. Huebner, M. B. Fisher, J. T. Spang, B. Starly, and R. A. Shirwaiker, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **2**, 1732 (2016).
22. T. Guo, C. G. Lim, M. Noshin, J. P. Ringel, and J. P. Fisher, *Bioprinting*, **10**, e00038 (2018).
23. P. S. Gungor-Ozkerim, I. Inci, Y. S. Zhang, A. Khademhosseini, and M. R. Dokmeci, *Biomater. Sci.*, **6**, 915 (2018).
24. J. Jang, H. -J. Park, S. -W. Kim, H. Kim, J. Y. Park, S. J. Na, H. J. Kim, M. N. Park, S. H. Choi, S. H. Park, S. W. Kim, S. -M. Kwon, P. -J. Kim, and D. -W. Cho, *Biomaterials*, **112**, 264 (2017).
25. T. Pan, W. Song, X. Cao, and Y. Wang, *J. Mater. Sci. Technol.*, **32**, 889 (2016).