Si alguna vez te viste en la necesidad de configurar un servidor Web con Apache, probablemente te hayas preguntado que diferencia hay entre esos dos conceptos. En realidad es bastante sencillo:

ServerName: Es el nombre del host o el puerto que el servidor usa para identificarse a si mismo.
ServerAlias: Son nombres alternativos para un host usados para coincidir con requests para hosts virtuales.

Quitando esa diferenciación y yendo al campo técnico, existen algunas diferencias entre los dos:

ServerName puede aceptar también número de puerto mientras que ServerAlias no puede.
ServerAlias puede aceptar comodines (por ejemplo: *.miweb.com) mientras que ServerName no puede.

La mayoría de los webmasters sólo usa ServerName para configurar la dirección principal de su web (por ejemplo: miweb.com) y ServerAlias para agregar direcciones adicionales por las cuales la web pueda ser encontrada o accedida (por ejemplo: www.miweb.com).